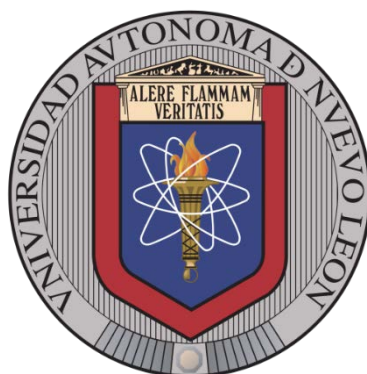


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**  
**SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



**ESTUDIO COMPARATIVO SOBRE LOS EFECTOS EN LAS PROPIEDADES  
MICROESTRUCTURALES DE LA MAGNESIA SINTERIZADA CON  
ADICIONES DE NANOPARTÍCULAS DE TITANIA PARTIENDO DE  
PRECURSORES DE  $Mg(OH)_2$  Y  $MgO$  CÁUSTICO DE ORIGEN SINTÉTICO EN  
MÉXICO.**

**Por:**

**MARINA HERNÁNDEZ RESÉNDIZ**

**EN OPCIÓN AL GRADO DE  
MAestrÍA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA CON ORIENTACIÓN EN  
MATERIALES**

**Julio, 2021**



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

**Universidad Autónoma de Nuevo León**  
**Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica**  
**Subdirección de Estudios de Posgrado**

Los miembros del Comité de Tesis recomendamos que la Tesis “Estudio comparativo sobre propiedades microestructurales de la magnesia sinterizada con adiciones de nanopartículas de Titania con precursores de  $Mg(OH)_2$  y  $MgO$  cáustico de origen sintético en México”, realizada por el alumno Marina Hernández Reséndiz, con número de matrícula 2032356, sea aceptada para su defensa como requisito para obtener el grado de Maestría en Ciencias de la Ingeniería con orientación en Materiales.

El Comité de Tesis

Dr. Guadalupe Alan Castillo Rodríguez  
Director

Dr. Cristian Gómez Rodríguez  
Co-Director

Dra. Ana María Guzmán Hernández  
Revisor

Dra. Linda Viviana García Quiñones  
Revisor

Vo. Bo.

Dr. Simón Martínez Martínez  
Subdirector de Estudios de Posgrado

San Nicolás de los Garza, Nuevo León, julio de 2021



EDUCACIÓN DE CALIDAD PARA TRANSFORMAR Y TRASCENDER EN BENEFICIO DE LA HUMANIDAD

Ciudad Universitaria Pedro de Alba s/n, C.P. 66455. A.P. 076 Suc. "F"  
San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México. Tels: (81) 8332 0903 /  
Conm.: 8329 4020 / Fax: (81) 8332 0904

## **Dedicatoria**

A:

Dedico este proyecto a Dios por que toda la honra y la gloria es para él, debido a que todo lo que soy, todos mis logros y todo en cuanto tengo es de él. Dios ha permitido que yo llegue hasta este momento, por darme salud, amor, vida y su misericordia es que he podido ser parte de este proyecto.

## **Agradecimientos**

Primeramente, agradezco a Dios por darme un día mas de vida, porque cada día que me da es una oportunidad de cambiar mis pensamientos, mi conducta, mis hábitos, y así, poder cambiar mi ser, para servir a Dios. Todos mis logros son gracias a Dios y todos mis fracasos Dios lo permitió para mi bendición. En todo fracaso hay un aprendizaje y en todo aprendizaje hay un cambio.

No hay palabras para describir lo tan agradecida que estoy con las personas que Dios puso en mi camino para ayudarme e instruirme. Dios ha sido muy bueno conmigo que ha puesto en mi camino a personas maravillosas: a mis padres, a mis hermanos y hermanas, al Dr. Guadalupe Alan Castillo Rodríguez, al Dr. Cristian Gómez Rodríguez, a la Dra. Linda Viviana García Quiñones, a la Dra. Ana María Guzmán Hernández y al Dr. Edén Amaral Rodríguez Castellanos. Yo nunca olvidare el gran apoyo que me han brindado y sé que Dios los recompensara por ello. Quiero testificar que para Dios no hay imposibles y si Dios dijo que se hará, así será y ningún hombre de la tierra podrá parar su obra. He presenciado las maravillas de Dios, él ha hecho aquello que creía imposible, ha hecho milagros en mi vida.

Agradezco a mis padres Genaro Hernández Martínez y Eugenia Reséndiz Hernández por haberme amado, cuidado y guiado durante toda mi vida, sus consejos y sus enseñanzas de la vida han sido muy importantes para mí.

Agradezco a mis hermanas y hermanos porque sin ellos yo no podría haber seguido la maestría. A ellos por todo el apoyo que me han brindado en toda mi vida.

Agradezco al Dr. Guadalupe Alan Castillo Rodríguez por haber creído en mí, por darme la oportunidad de seguir con la maestría, por enseñarme cuán importante es ayudar al prójimo, por ayudarme a entender mis áreas de oportunidad, por sus consejos y enseñanzas.

Agradezco al Dr. Cristian Gómez Rodríguez quien ha creído en mí, quien me ha impulsado a seguir creciendo en el área profesional y me ha apoyado durante todo el transcurso de la maestría. Quien me guio, me instruyo y capacito antes y durante la realización de este proyecto.

Agradezco a la Dra. Linda Viviana García Quiñones por asesorarme en como utilizar OriginPro y así mismo, por el apoyo que me brindo durante este proyecto de tesis.

Agradezco a la Dra. Ana María Guzmán Hernández por sus enseñanzas y sus consejos. Agradezco, por apoyarme y escucharme en mis momentos más difíciles de mi vida. además, por el apoyo que me brindo, proporcionándome los equipos y los materiales que necesite durante este proyecto de tesis.

Agradezco al Dr. Edén Amaral Rodríguez por sus enseñanzas y sus consejos. Agradezco por el apoyo que me brindo, proporcionándome los equipos, los materiales que yo necesitara en mi proyecto.

Así mismo, estoy agradecida con la FIME y sus docentes quienes a través de estos dos años han compartido sus conocimientos para mi crecimiento profesional y personal.

Los profesores que antes mencione tienen mi respeto y admiración, ellos me brindaron los materiales y me proporcionaron y consiguieron los equipos que necesitaba. Pero lo más importante fue su apoyo incondicional en todo momento y en todas las etapas de este proyecto de tesis.

*No niegues un favor a quien te lo pida si en tus manos está en otorgarle. (Proverbios 3:27)*

## TABLA DE CONTENIDO

Página de aprobación.....	A
Dedicatoria.....	B
Agradecimientos.....	C
Tabla de contenido.....	E
Lista de figuras .....	H
Lista de tablas.....	L
Capítulo 1 Introducción.....	1
1.1 Hipótesis .....	4
1.2 Objetivos: .....	4
1.3 Justificación.....	5
1.4 Contribución científica .....	5
Capítulo 2 Antecedentes .....	6
2.1 Introducción.....	6
2.2 Estudio comparativo de magnesia cáustica a partir de diferentes precursores.....	6
2.3 Aditivos en magnesia .....	7
2.4 Estudio del efecto de la adición de nanopartículas en la matriz de magnesia sinterizada.....	8
Capítulo 3 Generalidades de los refractarios .....	10
3.1 Introducción.....	10
3.2 Refractarios.....	10
3.3 Clasificación de refractarios:.....	12
3.4 Procedimiento básico para la obtención de materiales refractarios.....	14
3.4.1 Molienda .....	14
3.4.2 Mezclado.....	14
3.4.3 Moldeado o conformado:.....	15

3.4.4 Secado:.....	16
3.4.5 Sinterizado: .....	16
3.4.6 Empaquetado. ....	17
3.5 Mecanismos de transferencia de masa en el proceso de sinterizado .....	18
3.6 Propiedades de los refractario .....	18
3.6.1 Propiedades físicas:.....	19
3.6.2 Propiedades mecánicas .....	20
3.6.3 Propiedades químicas.....	21
3.6.4 Propiedades térmicas: .....	22
3.7 Refractarios de magnesia, utilizada para revestimiento de hornos.....	24
3.7.1 Refractario de magnesia-carbono (MgO-C).....	24
3.7.2 Refractario magnesia-cromo .....	25
3.7.3 Refractario magnesia-aluminio .....	26
Refractario magnesia-circonia .....	26
3.8 Obtención de hidróxido de magnesio (Mg(OH) <sub>2</sub> ) y óxido de magnesio (MgO) cáustico a partir de diferentes fuentes naturales y sintéticos. ....	27
3.9 Diferentes series de óxido de magnesio en relación con la temperatura de calcinación y su correspondiente aplicación. ....	30
3.10 Hidratación del óxido de magnesio .....	32
Capítulo 4 Procedimiento experimental.....	33
4.1 Introducción.....	33
4.2 Materia prima .....	33
4.2.1 Análisis químico y térmico del hidróxido de magnesio (Mg(OH) <sub>2</sub> ) .....	34
4.2.2 Análisis químico y térmico de óxido de magnesio cáustico (MgO) .....	38
4.2.3 Nanopartículas de TiO <sub>2</sub> .....	40
4.2.4 Dispersante.....	41
4.3 Formulaciones para la elaboración de probetas de magnesia sinterizada a partir de precursores de brucita y magnesia cáustica con adición de nanopartículas de TiO <sub>2</sub> ....	42
4.4 Elaboración de probetas de magnesia sinterizada a partir de precursores de brucita y magnesia caustica con adición de nanopartículas de TiO <sub>2</sub> .....	45
4.4.1 Elaboración de compuestos de Brucita con adición de nanopartículas de TiO <sub>2</sub> .....	47

4.4.2 Elaboración de compuestos de MgO caustico con adición de nanopartículas de TiO <sub>2</sub> .....	48
4.5 Pruebas y caracterización de probetas sinterizadas a partir de precursores de brucita y MgO cáustico con nanopartículas de TiO <sub>2</sub> . .....	52
4.5.1 DRX.....	53
4.5.2 MEB/EDX .....	54
4.5.3 Densidad y Porosidad .....	55
4.5.4 Resistencia en compresión en frio de probetas de magnesia sinterizada a partir de precursores de brucita y MgO con adición de nano-TiO <sub>2</sub> .....	58
Capítulo 5 Resultados y discusiones .....	60
5.1 Introducción: .....	60
5.2 Difracción de rayos X para probetas de magnesia sinterizada con adiciones de diferentes porcentajes en peso de nanopartículas de Titania partiendo de precursores de Mg(OH) <sub>2</sub> y MgO cáustico.....	60
5.3 Análisis morfológico de probetas de magnesia sinterizada a partir de precursor de Mg(OH) <sub>2</sub> y MgO cáustico sin y con adición del 1, 3 y 5 % de nanopartículas de TiO <sub>2</sub> , sinterizada a 1600 °C durante 4 horas. ....	63
5.3.1 Análisis morfológico de probetas de magnesia sinterizada a partir del precursor de Mg(OH) <sub>2</sub> con adición del 1, 3 y 5 % de nanopartículas de TiO <sub>2</sub> , sinterizada a 1600 °C durante 4 horas.....	63
5.3.2 Análisis morfológico las muestras de probetas de magnesia sinterizada a partir de precursor de MgO cáustico sinterizada a 1600 °C durante 4 horas. ....	71
.....	77
5.4 Densidad y porosidad aparente de probetas de magnesia sinterizada con diferentes adiciones de nanopartículas de Titania partiendo de precursores de Mg(OH) <sub>2</sub> y MgO cáustico sinterizadas a 1600 °C durante 4 horas. ....	83
5.5 Resistencia a la compresión en frio de probetas de magnesia sinterizada con adiciones de nanopartículas de Titania partiendo de precursores de Mg(OH) <sub>2</sub> Y MgO cáustico sinterizadas a 1600 °C durante 4 hrs. ....	85
5.6 Conclusiones .....	87



## Lista de figuras:

Figura 3.1 Representación de 4 elementos que conforma la estructura de un material refractario: 1- grano o agregado, 2- matriz o materiales de relleno, 3- aglutinante y 4- poros o huecos. ....	11
Figura 3.2 Procedimiento básico para la obtención de refractarios con forma. ....	14
Figura 3.3 Etapas del sinterizado a) punto de contacto entre partículas, b) formación de cuello, c) encogimiento del compacto, reducción y aislamiento de poros. ....	17
Figura 3.4 Ladrillos de magnesia carbono. ....	24
Figura 3.5 Ladrillos de magnesia cromo. ....	25
Figura 3.6 Refractario magnesia aluminio. ....	26
Figura 3.7 Ladrillos de magnesia circonia. ....	26
Figura 3.8 Muestra de la estructura cristalina a) brucita y b) MgO. ....	27
Figura 3.9 Diagrama de obtención de magnesia a partir de salmueras con adición de dolomita. ....	29
Figura 3.10 Magnesia cáustico. ....	30
Figura 3.11 Magnesia quemada a muerte. ....	30
Figura 3.12 Magnesia electrofundida. ....	31
Figura 4.1 Materia prima a) brucita, b) MgO cáustico y c) nanopartículas de TiO <sub>2</sub> . ....	34
Figura 4.2 TGA vs DTG de la muestra de brucita. ....	36
Figura 4.3 Análisis térmico-diferencial (DTA) de brucita. ....	36
Figura 4.4 TGA vs DTG, DTA de brucita. ....	37
Figura 4.5 TGA vs DTG de MgO cáustico. ....	39
Figura 4.6 Análisis térmico-diferencial (DTA) de MgO cáustico. ....	39
Figura 4.7 TGA vs DTG, DTA de MgO cáustico. ....	40
Figura 4.8 Crodafos 03A IQ (MH). ....	41
Figura 4.9 Material de laboratorio necesario para la elaboración de probetas, a) dado metálico, b) mortero de porcelana y c) crisol de alúmina. ....	45
Figura 4.10 Metodología para la obtención de a) probetas de Mg(OH) <sub>2</sub> con adición de nanopartículas de TiO <sub>2</sub> , b) probetas de MgO cáustico de grado industrial con adición de nanopartículas de TiO <sub>2</sub> y c) caracterización de probetas sinterizadas a partir de brucita y a partir de MgO cáustico. ....	46

Figura 4.11 Etapas del proceso de elaboración de probetas de magnesia sinterizada a partir del precursor brucita con adición de nanopartículas de TiO <sub>2</sub> . .....	50
Figura 4.12 Etapas del proceso de elaboración de probetas de magnesia sinterizada a partir del precursor magnesia cáustica con adición de nanopartículas de TiO <sub>2</sub> .....	51
Figura 4.14 Difractómetro de Rayos X modelo Panalytical Empyrean, con una radiación de Co. ....	53
Figura 4.13 Muestra a) una probeta que se está triturando con la ayuda de la manija del mortero y b) muestra la probeta molida. ....	53
Figura 4.15 Muestra en a) modelo TIMA (TESCAN Integrated Mineral Analyzer) de la marca TESCAN y en b) rectificadora struers Labopol-1.....	54
Figura 4.16 Probetas magnesia sinterizadas a) a partir de brucita con 1, 3 y 5 % de nanopartículas de TiO <sub>2</sub> , b) a partir de MgO con 0, 1, 3 y 5 % de nanopartículas de TiO <sub>2</sub> . ....	56
Figura 4.17 pasos para la prueba de densidad y porosidad donde a) paso 1, b) paso 2 y c) paso 3 descritos anteriormente. ....	57
Figura 4.18 Probeta de magnesia sinterizada a partir de brucita con 1 % de nanopartículas de TiO <sub>2</sub> . ....	58
Figura 4.19 Máquina de ensayo universal marca ELE- International, modelo ADR Auto V2.0, con capacidad máxima de 250 KN.....	59
Figura 5.1 Difracción de rayos x de probetas de magnesia sinterizadas a 1600 °C, a) sin nanopartículas. A partir de brucita con adición de: b)1%, c) 3% y d)5 % de nanopartículas de dióxido de titanio.....	61
Figura 5.2 Difracción de rayos x de probetas de magnesia sinterizadas a 1600 °C, a) sin nanopartículas. A partir de magnesia cáustica con adición de: b)1%, c) 3% y d)5 % de nanopartículas de dióxido de titanio. ....	62
Figura 5.3 Análisis microestructural y semicuantitativo de probeta de magnesia sinterizada a partir de brucita con adición de 1 % de nano-TiO <sub>2</sub> sinterizada a 1600 °C durante 4 horas. ....	66
Figura 5.4 Mapeo elemental por EDS de probeta de magnesia sinterizada a partir de brucita con adición de 1 % de TiO <sub>2</sub> sinterizada a 1600 °C durante 4 horas.....	66

Figura 5.5 Análisis microestructural y semicuantitativo de probeta de magnesia sinterizada a partir de brucita con adición de 3 % de nano-TiO <sub>2</sub> sinterizada a 1600 °C durante 4 horas.....	67
Figura 5.6 Mapeo elemental por EDS de probeta de magnesia sinterizada a partir de brucita con adición de 3 % de TiO <sub>2</sub> sinterizadas a 1600°C durante 4 horas.....	68
Figura 5.7 Análisis microestructural y semicuantitativo de probeta de magnesia sinterizada a partir de brucita con adición de 5 % de nano-TiO <sub>2</sub> sinterizada a 1600 °C durante 4 horas.....	69
Figura 5.8 Mapeo elemental por EDS de probeta de magnesia sinterizada a partir de brucita con adición de 5 % de TiO <sub>2</sub> sinterizadas a 1600°C durante 4 horas.....	70
Figura 5.9 Análisis microestructural y semicuantitativo de probeta de magnesia sinterizada a partir de MgO con sinterizada a 1600 °C durante 4 horas.....	75
Figura 5.10 Mapeo elemental por EDS de probeta de magnesia sinterizada a partir de MgO sinterizadas a 1600°C durante 4 horas.....	76
Figura 5.11 Análisis microestructural y semicuantitativo de probeta de magnesia sinterizada a partir MgO cáustico sinterizada con 1 % TiO <sub>2</sub> a 1600°C durante 4 horas.....	77
Figura 5.12 Mapeo elemental por EDS Análisis de probeta de magnesia sinterizada a partir MgO cáustico sinterizada con 1 % TiO <sub>2</sub> a 1600°C durante 4 horas.....	78
Figura 5.13 Análisis microestructural y semicuantitativo de probeta de magnesia sinterizada a partir MgO cáustico sinterizada con 3 % TiO <sub>2</sub> a 1600°C durante 4 horas.....	79
Figura 5.14 Mapeo elemental por EDS de probeta de magnesia sinterizada a partir MgO cáustico sinterizada con 3 % TiO <sub>2</sub> a 1600°C durante 4 horas.....	80
Figura 5.15 Análisis microestructural y semicuantitativo de probeta de magnesia sinterizada a partir MgO cáustico sinterizada con 5 % TiO <sub>2</sub> a 1600°C durante 4 horas.....	81
Figura 5.16 Mapeo elemental por EDS de probeta de magnesia sinterizada a partir MgO cáustico sinterizada con 5 % TiO <sub>2</sub> a 1600°C durante 4 horas.....	82
Figura 5.17 Resultados de densidad aparente de probetas de magnesia sinterizada con adición de nano-TiO <sub>2</sub> (0,1, 3 y 5 %) a partir del precursor de brucita y MgO cáustico sinterizada a 1600°C durante 4 horas.....	84

Figura 5.18 Resultados de Porosidad aparente de probetas de magnesita sinterizada con adición de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  (0,1, 3 y 5 %) a partir del precursor de brucita y  $\text{MgO}$  cáustico sinterizada a  $1600^\circ\text{C}$  durante 4 horas.....85

Figura 5.19 Resultados de Resistencia de compresión en frío de probetas de magnesita sinterizada con adición de nano- $\text{TiO}_2$  (0,1, 3 y 5 %) a partir del precursor de brucita y  $\text{MgO}$  cáustico sinterizada a  $1600^\circ\text{C}$  durante 4 horas. ....86

## Lista de tablas:

Tabla 4.1 Resultados de análisis químico de brucita. ....	34
Tabla 4.2 Resultados de análisis químico de MgO cáustico. ....	38
Tabla 4.3 Especificaciones de nanopartículas de TiO <sub>2</sub> . ....	40
Tabla 4.4 Muestra el porcentaje de pérdida de masa de la brucita pre-calcinadas a 960 °C. .....	44
Tabla 4.5 Formulación de probetas a partir de brucita con adición de 1,3 y 5 % de nanopartículas de TiO <sub>2</sub> . ....	44
Tabla 4.6 Formulación de probetas a partir de MgO cáustico con adición de 0, 1, 3 y 5 % de nanopartículas de TiO <sub>2</sub> . ....	44
Tabla 4.7 Cantidad de probetas por tipo de prueba y formulación (a partir de brucita). .	52
Tabla 4.8 Cantidad de muestras por tipo de prueba y formulación (a partir de MgO cáustico). ....	52
Tabla 4.9 Dimensiones de probetas de magnesia sinterizada a partir de brucita y MgO cáustico con diferentes porcentajes de nanopartículas de TiO <sub>2</sub> . ....	58

# Capítulo 1 Introducción

Desde que el hombre pudo controlar el fuego a través del uso de los materiales refractarios, la lucha incesante por el desarrollo e innovación de estos materiales aplicados a procesos donde se involucra las altas temperaturas y ambientes corrosivos, entre otras exigencias, no ha parado. Una vasta cantidad de procesos industriales y equipos tecnológicos se auxilian durante servicio de revestimientos refractarios para su protección. Industrias como la cerámica, metalúrgica, cementera, vidrio, petroquímica, entre otras, utilizan revestimientos refractarios en hornos, reactores, calderas y muflas, entre otros equipos.

Es innegable que los materiales refractarios tienden a deteriorarse, y como producto de esto, disminuyen o pierden sus propiedades al paso del tiempo, lo cual no podemos evitarlo; sin embargo, si está en nuestras manos poder prolongar su tiempo de vida útil a través de modificaciones microestructurales, que aseguren sus propiedades en un tiempo económicamente rentable.

Las ventajas al desarrollar productos refractarios totalmente confiables y duraderos al estar expuestos a altas temperaturas y a severas exigencias químicas, físicas y mecánicas, repercuten trascendentalmente en la seguridad, eficiencia y productividad de los procesos. Actualmente, el reto del desarrollo de materiales refractarios con alta eficiencia en servicio es grande, por lo cual se requiere especial atención.

Por otra parte, a principio de 1860, la magnesia ya había sido sugerida en Europa como revestimiento refractario para los hornos de la producción del acero; sin embargo, estos se volvieron populares en uso a finales de 1880. Para 1888 el uso de la magnesia se incrementó rápidamente, ya que había ventajas muy remarcados del proceso básico de producción del acero con respecto al proceso ácido. Durante la década de los 50's, los ladrillos básicos de enlace-directo con bajo contenidos de impurezas fueron desarrollados. Mientras que a principio de los 60's, las exigencias en el proceso siderúrgico demandaban una calidad superior mediante materiales de magnesia con alta pureza y densidad. Esto último, fue alcanzado mediante el desarrollo de magnesia quemada a muerte haciendo uso

de temperaturas por encima de los 1800°C en donde el  $B_2O_3$  se volatiliza y granos de alta densidad son producidos. En la década de los 50's y 60's la mayor aplicación de los refractarios de magnesia fue en los hornos de corazón abierto. En la década de los 70's las grandes cantidades de refractarios de magnesia utilizadas en el Reino Unido, Estados Unidos y Japón provenían de las plantas de magnesia de agua de mar.

Actualmente, sabemos que las propiedades de la magnesia varían dependiendo de la relación  $CaO/SiO_2$ , la cantidad de impurezas presentes tales como,  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$  o  $B_2O_3$  y la temperatura a la cual es sinterizado el ladrillo.

Hoy en día, es claro que la mayor cantidad de refractarios de magnesia son usados en la industria del acero. El éxito de la magnesia en dicha industria se deriva de su alto punto de fusión (2800°C), así como una excelente resistencia al ataque por hierro a través de la formación de fases en solución sólida y fundentes con alta concentración de cal. Su principal limitación es su alta expansión térmica.

Por otra parte, desde hace dos décadas, la nanotecnología ha ayudado a alcanzar propiedades mejoradas y funcionales en los materiales, mediante las modificaciones a escala atómico y molecular. Actualmente, ha habido una gran variedad de materiales a nanoescala que ya están siendo usados o tienen potencial de ser usados en productos refractarios. Carbón negro, nanotubos de carbón, materiales metálicos, coloidales, silica, son algunos ejemplos de materiales usados a nanoescala y formar refractarios nanoestructurados. La tecnología ha podido producir casi cualquier óxido a nanoescala ( $MgO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $Cr_2O_3$  y espinel). Algunos beneficios logrados mediante la Nanotecnología son: bajar la temperatura de sinterización de sistemas refractarios 100-400°C, mejorar la resistencia mecánica (módulo de ruptura y a la compresión), mejora en choque térmico, resistencia a la oxidación y corrosión, reducción del módulo de elasticidad, entre otros reportados.

El uso de nanopartículas altamente reactivas abre un vasto rango de posibilidades como agentes de sinterización y como participantes en la formación de fases en la matriz a través de reacciones in. Situ.

A través de un minucioso estudio de la literatura llevado a cabo sobre materiales refractarios base óxido de magnesio o magnesia (MgO), nos hemos percatado que diversos estudios realizados se enfocan en el análisis del efecto de la adición de nanopartículas en el refractario base óxido de magnesio sinterizada. Sin embargo, no se ha reportado estudios que hablen del estudio de adiciones de nanopartículas a la brucita y MgO cáustico, es decir, partiendo desde la etapa principal, que corresponde a la obtención de brucita y óxido de magnesio cáustico (sabiendo que partiendo desde MgO cáustico podemos obtener magnesia sinterizada y después magnesia electrofundida). Por lo tanto, en este estudio, se decidió modificar la obtención de la materia prima de la magnesia sinterizada, mediante la adición de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> en la brucita y en magnesia cáustica de grado industrial.



## 1.1 Hipótesis

La adición a alta temperatura de iones de  $\text{Ti}^{4+}$  en forma de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  aunado a la actividad de la magnesia cáustica y la brucita, incrementará la fuerza motriz en el proceso de sinterización como efecto de la sustitución de iones en la red cristalina del  $\text{MgO}$ , con lo que se modificará el proceso de obtención de materia prima para obtener un  $\text{MgO}$  sinterizado denso.

## 1.2 Objetivos:

### Objetivo General:

Analizar los efectos morfológicos, microestructurales, propiedades mecánicas, físicos y químicos de un compuesto formado por brucita de grado industrial con aditivos de nanopartículas de Titania ( $\text{TiO}_2$ ) y un compuesto de magnesia cáustico con adición de nanopartículas de Titania ( $\text{TiO}_2$ ).

### Objetivos específicos:

- Analizar la composición química y la deshidroxilación de la magnesia cáustica y la brucita.
- Obtener compuestos de brucita sinterizados con adiciones de nanopartículas de Titania.
- Obtener compuestos de óxido de magnesio cáustico sinterizados con adiciones de nanopartículas de Titania.
- Realizar caracterización microestructural y morfológica de los compuestos sinterizados.
- Realizar prueba física mediante prueba de densidad y porosidad de los compuestos sinterizados.
- Realizar pruebas mecánicas en frío de los compuestos sinterizados.

### **1.3 Justificación**

Si bien existen muchos estudios documentados en publicaciones técnicas y científicas sobre sinterización de magnesia desde hace 100 años o tal vez más, la motivación para desarrollar este estudio basado en previos conocimientos conceptuales y experimentales surge de la necesidad industrial de mejorar la densidad de materias primas de MgO sinterizado en la industria nacional. Los resultados del presente estudio podrían dar pie a encaminar los esfuerzos para encontrar una solución a dicha necesidad industrial con gran impacto en aplicaciones de revestimiento en hornos industriales, en especial para hornos en la producción de aceros.

### **1.4 Contribución científica**

Los resultados obtenidos contribuirán satisfactoriamente en el ámbito académico y científico para generar nuevo conocimiento y entender el mejoramiento de propiedades físicas, químicas y mecánicas de compósitos sinterizados atribuidos a enlaces químicos en estructuras cristalinas modificadas por la sustitución de iones de  $Ti^{4+}$  en la red cristalina del MgO mediante tratamientos térmicos de sinterización, obteniendo nuevas fases con altos puntos de fusión, las cuales contribuyen al desarrollo de un compuesto cerámico con excelentes propiedades refractarias.

# Capítulo 2 Antecedentes

## 2.1 Introducción

No se tiene ningún reporte acerca de las propiedades microestructurales, físicas, mecánicas y químicas en la adición de diferentes porcentajes de nanopartículas de dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) partiendo de la materia prima brucita ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) y la magnesia cáustica, como se presenta en este trabajo.

En este capítulo se describe algunos estudios realizados por investigadores que han buscado la manera de mejorar las propiedades de los refractarios mediante experimentos a nivel laboratorio. Estudios en el que se tratan diferentes materias primas obtenidas de diversas fuentes; de la influencia de la adición de impureza y nanopartículas en la matriz refractaria; de la hidratación de la materia prima y del refractario; de la temperatura de sinterización, entre otros. El fin buscado es mejorar las propiedades de los refractarios y conocer los eventos perjudiciales y favorables, y así, tener una idea más clara de donde utilizar cada tipo de refractarios.

## 2.2 Estudio comparativo de magnesia cáustica a partir de diferentes precursores

En la investigación realizada por Alvarado [1] en el que comparó propiedades físicas y químicas de  $\text{MgO}$  cáustico obtenido de diferentes precursores de sales hidratadas de magnesio: sulfato de magnesio ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), Nitrato de magnesio hexahidratado ( $\text{MgNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), acetato de magnesio tetrahidrato ( $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) y del mineral dolomita ( $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ ), obtenidos por el método de precipitación química. En dicha investigación reporta que la temperatura y el tiempo de estancia de los polvos de magnesia cáustica en el horno, modifican los valores de área superficial, y destaca que las condiciones óptimas de obtener magnesia cáustica son a una temperatura de  $960^\circ\text{C}$  durante 40 min. Además, menciona que el polvo de magnesia cáustica provenientes del sulfato, a temperatura de  $960^\circ\text{C}$  durante 40 min, solo forman aglomerados más dispersos

y el valor del área superficial es más alta y, por lo tanto, presenta mayor actividad química en el sinterizado.

Por otro lado, Jin y et al [2] realizaron una comparación de magnesia reactivas procedentes de diferentes fuentes y procesos de acuerdo a datos proporcionados de cada proveedor, en el cual, reportaron que la magnesia sintética tenía una mayor pureza, con un contenido de magnesia de más del 94% en peso y el contenido de magnesia natural osciló entre el 80% y el 99,2% en peso. Además, reportaron que las principales impurezas son el óxido de calcio (CaO) y el dióxido de silicio (SiO<sub>2</sub>), que son minerales comunes de las rocas, mientras que las principales impurezas de la magnesia sintética son el óxido de calcio, el cloro y el trióxido de azufre procedentes de agua de mar y reactivos químicos.

### **2.3 Aditivos en magnesia**

Se han reportado que el uso de aditivos con pequeñas adiciones de otro material en compuestos cerámicos modifica el proceso de sinterización para mejorar o perjudicar las propiedades. Así mismo, se ha observado que la mayoría de los aditivos mejoran la densificación y el crecimiento de grano [3].

G.K Layden y et al [4] estudiaron la influencia de 14 aditivos (iones metálicos) en la sinterización de magnesia, obtenido a partir de añadir iones metálicos (alguno como sal soluble y algunos como óxido) en cantidades de 0.1, 0.5 y 1.0 % mol dentro de carbonato básico de magnesio (MgCO<sub>3</sub>), luego de ser calcinado para obtener magnesia. Ellos mencionan que los aditivos que favorecieron la sinterización fueron el Si, Ti, Zr, Li, Al, Cr, Fe, Mn y V, este último promovió la sinterización por formación de líquido y ellos hipotetizaron que los demás aditamentos entraron en la red de magnesia y crearon defectos que ayudaron en la sinterización. Además, comentan que el Li a concentraciones mayores dificulta la sinterización y que el Cr, inhibió drásticamente la sinterización en ciertos porcentajes. Así mismo, los autores comentan que la adición en exceso de la Al, Cr y Fe en MgO forman la fase espinela lo que impide la sinterización. También reportan que el Na inhibió la sinterización de MgO en todos los porcentajes añadidos y mencionan que el

Ba y Ca obtuvieron resultados erráticos. Así mismo, relatan que el Ta y W no tuvieron efecto en la densificación.

## **2.4 Estudio del efecto de la adición de nanopartículas en la matriz de magnesia sinterizada**

En un estudio realizado por H.R. Zargar y et al [5], reportaron el efecto que tiene el tamaño de partículas sobre la densificación de los refractarios de magnesia, en el cual, prepararon pastillas de MgO (menor a 45  $\mu\text{m}$ ) con adición de 2 % P/P de micro- $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (2  $\mu\text{m}$ ) y nanopartículas de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (10-20 nm) que fueron sinterizadas a 850 y 1450  $^\circ\text{C}$ , durante 5 h en aire. Mencionan que la reducción de tamaño de partícula de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , condujo a un aumento de disolución del  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  en el refractario MgO a temperatura bajas (tan bajas como 850  $^\circ\text{C}$ ) dando como resultado una mejor densificación de la magnesia.

En un estudio realizado por Gómez y et al [6], en el cual investigaron el efecto de adicionar nanopartículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , a la magnesia sinterizada. Mencionan que obtuvieron mayor densidad con las adiciones de 5% P/P de nanopartículas de óxido de hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) en comparación con adiciones de nanopartículas de alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Con respecto a la morfología de las probetas de magnesia con nanopartículas de óxido de hierro, comentaron que se obtuvieron probetas más densas con morfologías en cual se observaron en los límites de grano la formación de la fase magnesio ferrita, estos límites de grano rodeaban a los granos de magnesia. La alta densidad obtenida fue debido a que las nanopartículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ayudaron al proceso de sinterizado y que la nueva fase generada (magnesio ferrita) tenía una mayor densidad en comparación que la de la magnesia. Así mismo la probeta que soportó un mayor esfuerzo a la compresión fue la de magnesia con 5 % en peso de nanopartículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Con respecto a probetas de magnesia con nanopartículas de alúmina, obtuvieron probetas con menor densidad, altamente porosas y con generación de grietas. Los autores comentaron que esto fue debido a que la nueva fase generada (Magnesio-alúmina), tiene diferente coeficiente de expansión térmica en comparación con la base de MgO, esto se vio reflejado en la aparición de grietas durante el enfriamiento de la muestra.

Rodríguez y et al [7] estudiaron el efecto en las propiedades mecánicas y físicas al adicionar nanopartículas de dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) con un contenido de 0.5, 1, 3, 5 y 8 % P/P en un refractario de magnesia. Ellos reportaron que al adicionar nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  en el refractario de magnesia produjo alta densidad y baja porosidad, alta resistencia a la compresión en frío y alta dureza en comparación al refractario de magnesia. Así mismo, reportaron la formación de titanatos ( $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$  y  $\text{CaTiO}_3$ ) estimuladas por la adición de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  y además produjo una microestructura de grano fino con partículas intergranulares de segunda fase, que permanecen en el límite y ejercen un efecto de fijación cuyo mecanismo de fijación también sería interesante dilucidar. Mencionan que la muestra con adición del 5% P/P de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  alcanzo un incremento máximo tanto en propiedades físicas y mecánicas.

Así mismo, Jin y et al [8] prepararon cerámicas de  $\text{MgO-ZrO}_2$  con polvo de  $\text{MgO}$  con diferentes porcentajes de  $\text{ZrO}_2$  (5, 10, 15 y 20 % P/P ) y nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  (1 y 2 % P/P) que fueron sinterizadas a  $1600^\circ\text{C}$  durante 2 horas. En el cual reportaron, que al adicionar  $\text{ZrO}_2$  y nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  indujeron a mejorar la resistencia a la compresión en frío, resistencia al choque térmico, la densidad aparente y disminución de la porosidad aparente del compuesto  $\text{MgO-ZrO}_2$ . Mencionan que la adición  $\text{ZrO}_2$  mejoró las propiedades antes mencionadas, pero se vieron más favorecidos por nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  en el compuesto  $\text{MgO-ZrO}_2$ . Además, mencionan que con la adición de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  promovió la reacción en solución sólida de  $\text{MgO-ZrO}_2$  y reportaron que se forman nuevas fases, el  $\text{TiO}_2$  y  $\text{CaO}$  forman  $\text{CaTiO}_3$ , y que el  $\text{MgO}$  y  $\text{SiO}_2$  forman forsterita ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ), y que, esto da origen a una expansión de volumen. Además, mencionan que las fases que se formar, se incorporan entre los granos de  $\text{MgO}$  y  $\text{ZrO}_2$ , lo que promovió la densificación y mejoro el grado de unión entre granos, y, por ende, mejoró la resistencia a la compresión en frío y la resistencia al choque térmico.

# Capítulo 3 Generalidades de los refractarios

## 3.1 Introducción

Una de las características más conocidas de un refractario es su capacidad de resistir altas temperaturas y debido a ello, son utilizadas en grandes industrias que manipulen procesos sometidos a altas temperaturas. En este capítulo se dará una breve descripción de los refractarios, concepto, en cuanto a su procesamiento básico, a sus propiedades, algunos materiales refractarios. Además, se describirá en breve la obtención de las diferentes presentaciones de la magnesia de acuerdo, con el tratamiento térmico.

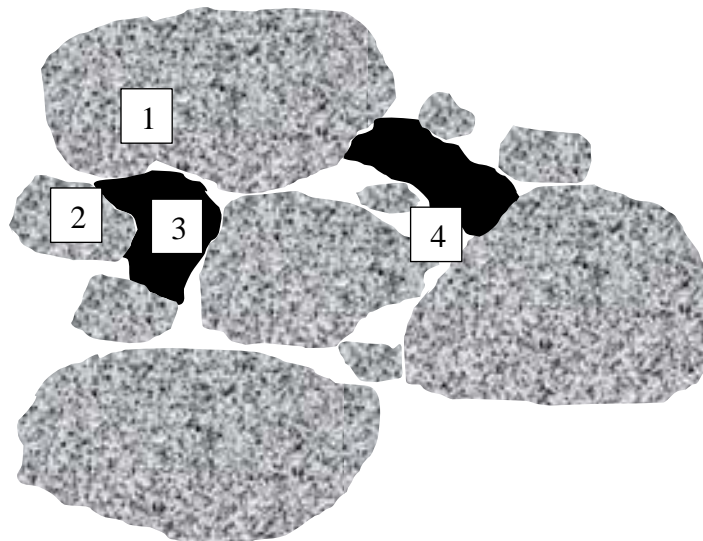
## 3.2 Refractarios

El término refractario se deriva del latín *refractarius*, cuyo significado es persistente, de ahí que un material refractario es aquel que conserva sus propiedades físicas, químicas y mecánicas a elevadas temperaturas igual o superior a 1500°C sin deformarse, soportando ataques físicos, esfuerzos mecánicos y ataques químicos en el medio al que están expuestos. Estos materiales con alta refractariedad se utilizan para revestimiento de todo tipo de hornos (de fusión, de sinterizado, desgasificadores, intercambiadores de calor, etc.), cucharas, convertidores, mezcladores de arrabio, carros torpedo, etc. Los refractarios son muy útiles en diversos procesos industriales como el sector siderúrgico, metalúrgica, vidrio, cemento, petroquímica etc., ya que sin los materiales refractarios sería imposible obtener la mayoría de los productos que usamos cotidianamente y otros que no utilizamos frecuentemente, tales como el acero, los metales no férricos, el cemento, la gasolina, el vidrio, utensilios, productos químicos, aparatos electrodomésticos, entre otros.

Estos refractarios son seleccionadas de acuerdo con los requerimientos de cada industria; si tenemos la información de algunas características del material refractario como propiedades requeridas, temperatura de trabajo, tipo de ambiente al que estará expuesto, entre otras, será posible seleccionar el refractario adecuado para el tipo de proceso requerido.

Cabe mencionar que los refractarios están compuesto por 4 elementos que conforman su estructura [9] representada en la figura 3.1, los cuales son:

1. Grano o agregado: constituyen el 70 P/P del producto refractario. Se utiliza diferentes tamaños de grano para elaborar refractarios más denso.
2. Matriz o materiales de relleno: son de tamaño menor a  $150\ \mu\text{m}$  y son utilizados para rellenar las zonas vacíos entre los agregados.
3. Aglutinante o enlazante: se usa para unir los agregados y la matriz para formar un producto que tenga resistencia en verde o resistencia en seco.
4. Poros: Son los espacios abiertos en un producto refractario. Cabe destacar que en un producto refractario siempre existirán huecos.



**Figura 3.1 Representación de 4 elementos que conforma la estructura de un material refractario: 1- grano o agregado, 2- matriz o materiales de relleno, 3- aglutinante y 4- poros o huecos.**



### **3.3 Clasificación de refractarios:**

Los materiales refractarios se clasifican según su carácter químico y por su conformado.

#### **a) Por su carácter químico:**

Esta clasificación indica el carácter reactivo del material, indica con que escoria reaccionara y con qué tipo de materia sufren reacción. Se dividen en ácidos, básicos y neutros; los primeros dos reaccionan entre si ocasionando simultáneamente la destrucción de ambos. Los neutros sirven como separación entre ácidos y básicos, debido a que no reacciona con estos materiales.

#### **Refractarios ácidos:**

Los refractarios ácidos están compuestos principalmente de sílice. Algunos refractarios comúnmente comercializados son los ladrillos de sílice y arcilla, son materiales con alta refractariedad, escasa resistencia al choque térmico, resistentes a la erosión causada por los ácidos y son perjudicadas por sustancias alcalinas.

#### **Refractario básicos:**

Los refractarios básicos están compuestos principalmente de magnesia, estos pueden tener concentraciones minoritarias de compuestos de calcio, cromo, hierro, entre otras. Algunos sistemas de materiales básicos son magnesia-cromo, cromo-magnesia, cromita, forsterita, dolomía. Estos materiales se ven afectadas en presencia de sílice, cuando están expuestos a altas temperaturas. Los materiales dentro de esta clasificación son resistentes al ataque por escorias, presentan buena resistencia a la compresión y tienen alta refractariedad. Se utiliza principalmente hornos eléctricos, convertidores, entre otros.

**Refractario neutros:**

Los refractarios neutros están compuestos principalmente por alúmina, óxido de Cromo y carbón. Un ejemplo de estos materiales es el corundum. Estos materiales presentan excelente resistencia al choque térmico y buena resistencia a la corrosión, no reaccionan entre ácidos y bases. Son utilizados en hornos de alta temperatura, procesos químicos y petroquímicos.

**b) Por su conformado:**

Se dividen en Conformados y no conformados. En el caso de los conformados son refractarios con forma, por ejemplo, los diferentes tipos de ladrillos y los no conformados, por ejemplo, los hormigones, fibras cerámicas, morteros, concretos y otros que no tengan forma.

### 3.4 Procedimiento básico para la obtención de materiales refractarios

Existe dos maneras de obtener los materiales refractarios las que tienen forma (conformados) y las que no tienen forma (no conformados). En esta ocasión hablaremos del procedimiento básico para la obtención de refractarios con forma, cuyas etapas principales se representan en la figura 3.2.

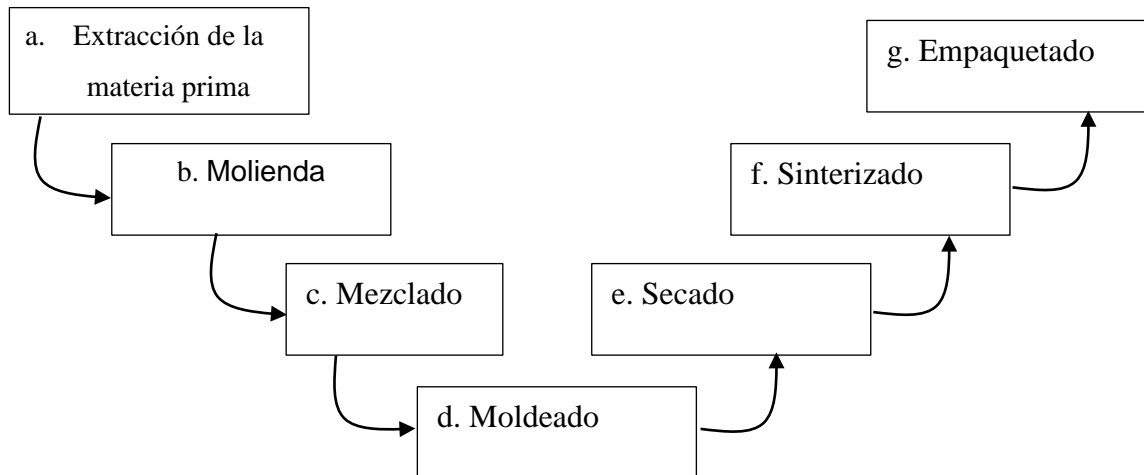


Figura 3.2 Procedimiento básico para la obtención de refractarios con forma.

#### 3.4.1 Molienda

La molienda puede ser por vía seca o por vía húmeda. Se procede a moler la materia prima ya sea en un molino de bolas o en una trituradora de mandíbulas para reducir el tamaño de los granos. Después, pasa por un tamiz con la finalidad de obtener el tamaño de partículas requerido.

#### 3.4.2 Mezclado

Las materias primas se mezclan con algún aglomerante (ya sea agua) en mezclador mecánico con la finalidad de obtener una pasta moldeable. Para la mezcla de los componentes (materia prima seleccionada) se considera la fórmula de granulometría establecida, esta fórmula determina la cantidad de polvos con el tamaño de partícula que

se necesita para realizar la mezcla. El tamaño de las partículas está dividido entre partículas gruesos (puede ser entre 1 y 5 mm), medio, fino e impalpable. La finalidad de incorporar diferentes tamaños de partículas con porcentajes determinados es obtener una distribución granulométrica y menor cantidad de huecos entre ellos después de haber prensado el material. En cuanto a la composición del material dependerá del tipo de producto que se necesite obtener considerando las condiciones de trabajo al que estará expuesto.

### **3.4.3 Moldeado o conformado:**

Existen técnicas que permiten conformar productos de arcilla entre ellas se encuentran el conformado hidro plástico y moldeo en barbotina. Además, se encuentra la técnica de prensado en polvo el cual se puede conformar los polvos mediante presión. Los polvos pueden ser de composiciones con o sin arcilla, para fabricar ladrillos refractarios, cerámicas electrónicas y magnéticas, entre otras. La pasta que se moldea en la técnica de prensado en seco tiene que contener menor de 10 % de humedad, ya que el prensado no se puede realizar en pastas húmedas de mayor a 10 %. Existen tres medios de prensado en polvo, por medio de prensado uniaxial, isostático y prensado en caliente [10]

- a) El prensado uniaxial, en esta técnica la presión se aplicada en una sola dirección para el compactado de los polvos, y es usado para moldear formas sencillas. Una manera de operar es llenando el molde metálico de una mezcla de polvos, luego, compactar los polvos por medio de una presión aplicada en la parte superior y por último expulsar la pieza compactado. La pieza obtenida se conoce como pieza en verde, la cual, no es tan resistente pero lo suficiente para seguir con el proceso de secado y sinterizado sin deformarse.
- b) Prensado isostático, en esta técnica se compacta los polvos dentro de un molde de goma gracias a la propagación homogénea de la presión en todas las direcciones del espacio. En este tipo de técnica se puede conformar formas más complicadas, esta técnica es mucho más lenta y cara en comparación con el prensado uniaxial.

- c) Prensado en caliente, el compactado de polvos se realiza en la combinación de presión y temperatura elevadas con un tiempo de duración determinado. Este tipo de técnica es más caro que las demás técnicas, puesto que utiliza un tratamiento térmico y además el molde es caro y tiene una utilidad de vida corta.

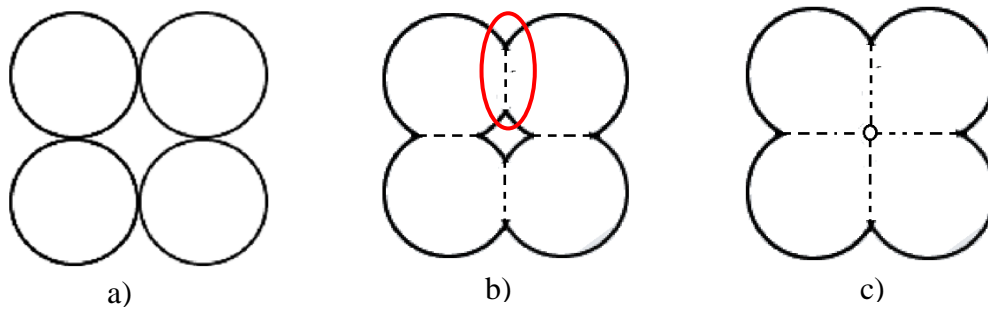
### **3.4.4 Secado:**

En esta etapa de secado, las piezas en verde son puestas en vagonetas y estas son dirigidas a un horno túnel que tiene programada una temperatura que puede ser de 100 °C en adelante. La finalidad de secar el producto en verde es eliminar el agua no ligada o bien el agua que se le agregó a la mezcla de materias primas en la etapa de conformado o modelado. Se elimina el agua no ligada a la pieza en verde para evitar grietas y roturas en la etapa de sinterizado, ya que si pasa directo a la etapa de sinterizado el agua intentara escapar a una alta velocidad provocando grietas y roturas del cuerpo en verde, siendo inservible el producto final.

### **3.4.5 Sinterizado:**

La finalidad del sinterizado es unir los granos individuales, incrementar la densidad, reducir o eliminar la porosidad y así obtener una pieza sólida resistente. El sinterizado o cocción de refractarios se realiza en hornos túnel a una temperatura de 1/2 o 2/3 de la temperatura de fusión de la materia utilizada. Las etapas de sinterización se representan en la figura 3.3 y se alista a continuación:

- a) Partículas en contacto después del prensado,
- b) formación de cuello en puntos de contacto de las partículas,
- c) reducción y aislamiento de poros, y encogimiento del compacto [10].



**Figura 3.3 Etapas del sinterizado a) punto de contacto entre partículas, b) formación de cuello, c) encogimiento del compacto, reducción y aislamiento de poros.**

### **3.4.6 Empaquetado.**

Los productos refractarios son empaquetados e identificados y así mismo almacenados en un espacio especializado, para después distribuirlos a las industrias que utilicen procesos de alta temperatura.

### **3.5 Mecanismos de transferencia de masa en el proceso de sinterizado**

El crecimiento del cuello entre las partículas (puente de unión) es gracias al mecanismo de difusión de masa que ocurre a través de las superficies de las partículas adyacentes (juntas de grano) dentro de un mismo cuerpo. La difusión de masa puede ocurrir a través de las juntas de grano, a través de la red cristalina; y la fuerza motriz que lo hace posible es el exceso de vacantes, el exceso de energía superficial [11]. Otros mecanismos de transferencia de materia son por la evaporación y condensación y es impulsada por el exceso de presión; el flujo viscoso y es impulsada por el exceso de energía superficial, este último tipo de mecanismo se presentan en la sinterización de vidrios y en algunos metales. La masa que es transferida por estos tipos de mecanismo es depositada en el puente de unión.

### **3.6 Propiedades de los refractario**

Las propiedades de un material son las que determinan su uso y a qué clasificación corresponden. Los materiales refractarios deben tener buenas propiedades físicas, mecánicas, químicas y térmicas, pero como es bien sabido, las características y propiedades varían para cada tipo de refractario y que su aplicación depende de ellas, es necesario someter a los refractarios a ensayos de escala laboratorio. Aunque, en estos tipos de ensayos no se pueden imitar todas las variables que ocurren sobre el refractario al estar en servicio, se ha establecido llevar a cabo ensayos que determinan algunas propiedades fundamentales que pronostican el comportamiento del material en servicio. A continuación, se mencionan algunos de las propiedades fundamentales y algunos ensayos para determinarlos.

### 3.6.1 Propiedades físicas:

Entre las propiedades físicas fundamentales podemos encontrar la densidad y la porosidad.

#### **Densidad:**

La densidad es la relación entre la masa y el volumen de un sólido. La densidad indica que tan compactado está un material y hay dos formas de densidad: la densidad real y la densidad aparente.

- **La densidad real ( $\rho_r$ ):** se define como la relación del peso de un sólido entre su volumen sin incluir el volumen de los poros

$$\rho_r = \frac{P}{V}$$

- **La densidad aparente ( $\rho_a$ ):** se define como el peso del sólido entre el volumen de este en el cual incluye el volumen de los poros

$$\rho_a = \frac{P}{V_T}$$

Donde:  $P$ = peso del sólido,  $V$ = Volumen del sólido,  $V_T$ =volumen total (se refiere a la suma del volumen del sólido, poros abiertos ( $V_{PA}$ =volumen de porosidad abierta) y de los poros cerrados ( $V_{PC}$ = volumen de porosidad cerrada)).

Cuando el valor de la densidad aparente es mayor, entonces de manera proporcional disminuye la porosidad, esto es debido a que en el cálculo de la densidad aparente se toma en cuenta la porosidad. La densidad y porosidad aparente de un refractario quemado se puede calcular siguiendo las especificaciones de la norma ASTM D-20.

#### **Porosidad:**

Son los espacios vacíos que siempre se presentan en los materiales sólidos, no hay manera de eliminarlos por completo, solo reducir o aumentar dependiendo de la aplicación que se le dará. La porosidad se muestra en forma de porosidad abierta y porosidad cerrada. La porosidad abierta surge a partir del procesamiento de fabricación del sólido y no



proporciona ninguna ventaja al material. La porosidad cerrada aporta propiedades de aislamiento térmico, a mayor porosidad y pequeño tamaño de los poros es mejor el aislamiento térmico del material a temperaturas elevadas.

### **3.6.2 Propiedades mecánicas**

Las propiedades mecánicas de los refractarios se pueden medir mediante ensayos de resistencia de compresión en frío y ensayo de resistencia de compresión en caliente [12] por mencionar algunos.

**Ensayo de resistencia de compresión en frío /cold crushing strength (CCS):** Este tipo de prueba determina la resistencia máxima que puede soportar un material bajo una carga de compresión. La unidad de medida comúnmente utilizada, para expresar la CCS es el MPa. Con este tipo de prueba no podemos pronosticar el comportamiento en servicio del refractario, pero si nos permite relacionarla con el grado de unión del material. Además, la CCS nos indica o da una idea de la resistencia a la abrasión del refractario, así como decir si un material es muy poroso o menos poroso, esto lo podemos determinar con las siguientes condiciones: si los resultados de CCS son altos significa que hay poca porosidad y en caso contrario significa que hay mucha porosidad en la muestra. Algunos factores que disminuyen la resistencia a la compresión en frío en los materiales son: las grietas, las porosidades, las inclusiones y el tamaño de grano (al disminuir el tamaño de grano aumenta la resistencia a la compresión). Este tipo de prueba se lleva a cabo a temperatura ambiente y se rige por la norma ASTM C-133.

**Ensayos de resistencia de compresión en caliente:** en este tipo de prueba se determina la resistencia máxima a la contracción que experimenta el refractario cuando es sometido a una carga de compresión a una temperatura constante.

### **3.6.3 Propiedades químicas**

De ahí surge la clasificación según su carácter y composición químicos de los materiales refractarios, entre los cuales se encuentran los básicos, ácidos y neutros, explicados más adelante. El comportamiento del material refractario frente al ataque químico es muy importante ya que de ello depende la estabilidad química del material, ya que esta debe resistir a escorias, al metal fundido, a gases, a los vapores, a los ácidos y a la hidratación. Algunas de las propiedades se mencionan a continuación:

#### **Resistencia al ataque químico**

El material refractario debe ser resistente a los ataques químicos ya sea por escoria, por contacto de metal fundido, por la presencia de gases y vapores. La resistencia a este tipo de ataques se puede evaluar mediante el ensayo de resistencia al ataque estático por escorias, la cual consiste en perforar al refractario, con la ayuda de una punta de diamante y agregar en ella escoria molida. Enseguida, colocar el refractario en un horno a la temperatura de fusión de la escoria por un tiempo determinado y una vez pasada el tiempo requerido, se procede a retirar la pieza (a temperatura ambiente). Después el material refractario es cortado transversalmente y luego se analiza en un microscopio electrónico de barrido en el que determinamos si el material ha penetrado en el refractario. La corrosión de los materiales refractarios se puede determinar siguiendo las normas ASTM C874 (es un método para determinar el comportamiento de los refractarios con la acción de la escoria fundida en un horno de prueba rotativo) y ASTM C621 (que es una norma estandarizada para determinar la resistencia a la corrosión isotérmica de refractarios al vidrio fundido) según sea el caso.

#### **Resistencia a la hidratación**

La hidratación es la reacción química en la que el agua (líquida o vapor) se incorpora a un compuesto. Por ejemplo, cuando el agua reacciona con la magnesia forma hidróxido de magnesia a una temperatura baja en un rango de 40 a 120 °C, este incrementa su volumen,

se agrieta y pierde poca o toda la resistencia mecánica, es por eso por lo que es importante determinar la resistencia a la hidratación. La resistencia a la hidratación de ladrillos se puede determinar siguiendo la norma ASTM C456.

### **3.6.4 Propiedades térmicas:**

Una de las propiedades térmicas de los refractarios más mencionadas es su alto punto de fusión, debido a ello, un material es considerado dentro del grupo de materiales refractarios. La refractariedad, dilatación térmica, choque térmico y calor específico son algunas de las propiedades térmicas principales, y estas se mencionan a continuación:

#### **Refractariedad (resistencia pirosópica):**

Se refiere a aquel material que soporte temperaturas superiores a 1500°C sin reblandecer. Este tipo de propiedad puede evaluarse a partir de crear una serie de conos pirométricos (el material a analizar se moldea en forma de conos), estos conos se colocan en una base cerámica inerte y se unen con un cemento refractario y con velocidad de calentamiento controlada. A medida que va aumentando la temperatura se puede observar que algunos conos comienzan a reblandecer, doblando su punta máxima hasta palpar la base cerámica. La temperatura justo cuando la punta del cono toca la base cerámica, determina la temperatura de refractariedad o resistencia pirosópica del material evaluado.

Hay que tener en cuenta que el material refractario debe estar sometido a una temperatura de trabajo menor que su temperatura refractaria, en caso contrario el material puede distorsionarse y colapsar.

#### **Dilatación térmica**

Se le llama dilatación o expansión térmica al incremento de volumen de un material al ser calentado y al experimentar contracción térmica al disminuir la temperatura del material. Cuando el material es calentado, los átomos que están acomodados en la red cristalina comienzan a vibrar y a separarse entre ellas, incrementando su distancia interatómica y por ende incrementa el volumen del material. Y al reducir la temperatura los átomos

vuelven a acomodarse en sus posiciones, siendo esto un proceso reversible. El valor de dilatación térmica es específico para cada tipo de material y nos aporta información acerca de la estabilidad lineal del refractario.

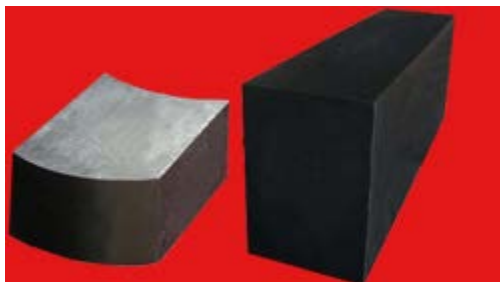
### **Resistencia al choque térmico**

Los materiales refractarios al estar en servicio sufren de cambios bruscos de temperatura, estos cambian repentinamente de caliente a frío y frío a caliente, a estos cambios se le llama choque térmico. Estos cambios se pueden evaluar mediante ensayos de resistencia a choque térmico el cual determinan la capacidad de un refractario para resistir a la tensión generada por los cambios repentinos de temperatura, es decir que tanto puede soportar un material a los cambios bruscos. Esta resistencia está determinada por la norma ASTM C1171 que es un Método de prueba estándar para medir cuantitativamente el efecto del choque y los ciclos térmicos en los refractarios. Uno de los factores de que los materiales refractarios presenten poca resistencia al choque térmica es debido a que son materiales con pequeña conductividad térmica.

## 3.7 Refractarios de magnesia, utilizada para revestimiento de hornos.

### 3.7.1 Refractario de magnesia-carbono (MgO-C)

En la figura 3-4 se observa ladrillos de **magnesia-carbón (MgO-C)**, este tipo de ladrillos están compuesta por MgO 50-90 % P/P, 5-30 % P/P de carbón (normalmente presente como grafito) y antioxidantes metalúrgicos (los más utilizados son el Al, Si, Mg y algunas aleaciones). Para unir los componentes del refractario MgO-C se utiliza ligantes orgánicos de 3 a 7 % P/P, en un principio se utilizaba alquitrán, luego se utilizó resinas fenólicas, estos ligantes orgánicos forman carbono residual ya que al momento de elevar la temperatura del refractario se forma el enlace carbono-carbono (C-C) que es ocasionado por la pirolisis. Cada constituyente del refractario MgO-C aporta buenas propiedades al compuesto, como el MgO: aporta propiedades de resistencia térmica, resistencia mecánica, resistencia a la oxidación; el grafito: resistencia al choque térmico, resistencia al ataque por escoria (impide que la escoria penetre en los ladrillos MgO-C), incrementa la tenacidad; Antioxidantes (polvos metálicos Al, Si, Mg o aleaciones): estos se oxidan formando fases como  $Al_4C_3$ ,  $AlN$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiC$  entre otros, y de esta forma protege la oxidación del carbono, estos aditivos incrementa las propiedades mecánica principalmente a altas temperaturas; ligantes orgánicos: unir a los componentes del compuesto MgO-C, ayuda a que exista más carbono, [13].



**Figura 3.4 Ladrillos de magnesia carbono.**

Un inconveniente en estos tipos de refractarios es la oxidación del carbono y ocurre de dos maneras: oxidación directa, ocurre cuando el carbono y el oxígeno forman CO (gas) a una temperatura de  $1400^{\circ}C$ ; y oxidación indirecta, el Carbono se Oxida a temperaturas elevadas de  $1500^{\circ}C$ , cuando el MgO reacciona con el Carbono formando Mg (gas) y CO

(gas). EL Mg (gas) se oxida nuevamente y forma MgO denominada como capa densa. El carbono se oxida con oxígeno en fase líquida o en fase gaseosa, [14]. Es muy importante examinar su resistencia a la oxidación ya que cuando el carbón se oxida, ya no protege a la estructura refractaria y por ende la escoria penetra en ella y disocia al agregado MgO. Ocasionando un desprendimiento de la primera capa refractaria.

Estos refractarios son utilizados como revestimiento de ollas utilizadas en procesos de metalurgia secundaria, en la zona de línea de escoria y zona de impacto, además en convertidor de oxígeno de fabricación de acero, convertidores, revestimiento para horno de arco eléctrico, etc.

Mecanismo de desgaste de un magnesio- carbono: La escoria (sal, sílice, óxido de hierro) al estar en contacto con el ladrillo forma silicatos Montcellita ( $\text{CaMgSiO}_4$ ) y Brownmillerita ( $\text{Ca}_2(\text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}) \text{O}_5$ ) que podrían fundir y penetrar a la estructura del ladrillo si no existiera carbón (el carbón dificulta la penetración de la escoria y mientras exista carbón los silicatos no funden) en MgO-C. Sin embargo, el óxido de hierro y el sílice secundaria van oxidando el carbón (según reacciones  $\text{C} + \text{FeO}$ ,  $\text{Fe} + \text{CO}_2$ ,  $\text{C} + \text{SiO}_2$  y  $\text{SiO} + \text{CO}$ ), los granos se desprenden por cualquier abrasión o choque térmico dejando al descubierto una nueva capa y el proceso de desgaste comienza, [15].

### 3.7.2 Refractario magnesia-cromo

Los ladrillos de magnesia-cromo representada en la figura 3-5, son elaborados a partir de magnesia sinterizada, cromita de mina, magnesia electrofundida y magnesio-cromita electrofundida. Con contenidos de aproximadamente de 55 a 80 % en el caso de magnesia sinterizada y de 8 a 20 % de óxido de Cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). Estos materiales tienen alta densidad aparente, resistente a la corrosión de escorias básicas, resistentes a la carga a altas temperaturas, resistentes al choque térmico, a la hidratación, etc. Son utilizadas en los procesos de la industria siderurgia, del acero, del cemento, del vidrio, en procesos pirometalúrgicos no



**Figura 3.5 Ladrillos de magnesia cromo.**

ferrosos, en la industria del cobre; entre otros. Alguno de los usos más comunes, se encuentra en revestimiento de hornos de acero, revestimiento de cucharones de refinado, en Hornos rotativos de cemento, regeneradores de hornos de vidrio, entre otras, pero debido al grado de contaminación del cromo hexavalente, estos refractarios han sido reemplazados por otros menos contaminantes. En el caso de la industria de cobre aún no se ha encontrado un material que los remplace y aun se ha estado utilizando en convertidores y hornos de fusión flash por mencionar algunas.

### 3.7.3 Refractario magnesia-aluminio

Son compuestas por magnesia y bauxita de alúmina mostrada en la figura 3-6, estos refractarios son resistentes a altas temperatura, resistencia a choques térmicos, resistencia a la escoria. Estos refractarios son utilizados en cucharas de acero, revestimiento permanente de horno de acero, mezclador de hierro.



**Figura 3.6 Refractario magnesia aluminio.**

ladrillos que se muestra en la

**Refractario magnesia-circonia.** Este tipo de figura 3.7 están compuestas por magnesia fundida de alta pureza y circonia. Estos materiales presentan resistencia al álcali, al choque térmico, a la corrosión de la escoria, a la rotura, tienen alta refractariedad, buena conductividad térmica, entre otros, y son utilizados principalmente para revestimiento de hornos eléctricos de fabricación de acero, hornos de hierro, regeneradores de hornos de vidrio, hornos de cemento, hornos de solera abierta, entre otros.



### 3.8 Obtención de hidróxido de magnesio (Mg(OH)<sub>2</sub>) y óxido de magnesio (MgO) cáustico a partir de diferentes fuentes naturales y sintéticos.

El hidróxido de magnesio o brucita (Mg(OH)<sub>2</sub>) es una pasta húmeda de color blanco, de estructura hexagonal mostrada en la figura 3-8 inciso a, con parámetros de red de A=0.324 nm, C=0.478 nm. Las propiedades más resaltantes de la brucita es su baja toxicidad, anticorrosivo y baja emisión de humos ante su procesamiento.

El óxido de magnesio (MgO) es un polvo de color blanco, tiene una estructura cúbica centrada en las caras representada en la figura 3-8 inciso b, una densidad de 3.5 g/cm<sup>3</sup>, puntos de fusión de 2800 °C [16]. Las principales fuentes de obtención de MgO son a partir de fuentes naturales como la magnesita, la dolomita, la brucita y de fuentes sintéticas como agua de mar y salmueras.

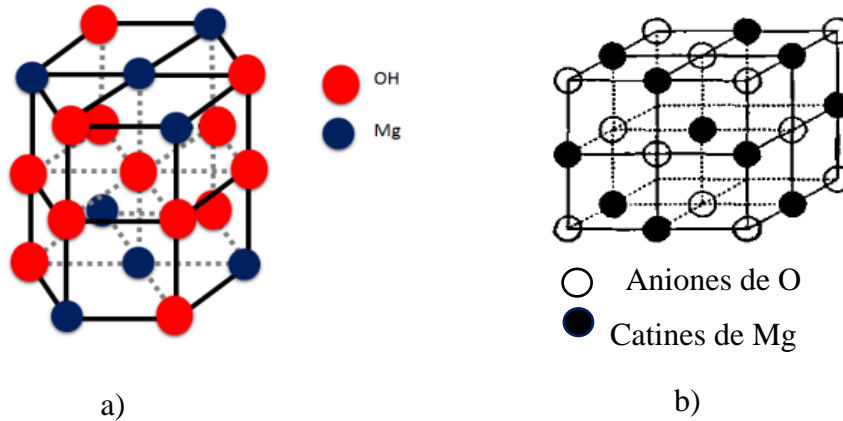
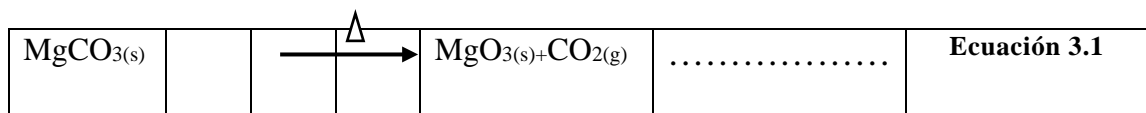


Figura 3.8 Muestra de la estructura cristalina a) brucita y b) MgO.

#### Cómo obtener MgO cáustico a partir de las fuentes naturales:

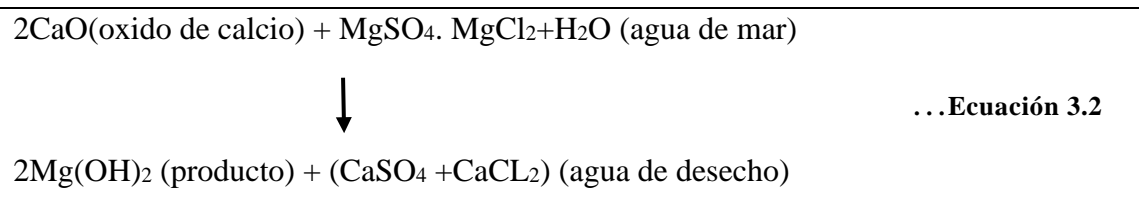
Para obtener el MgO a partir de las fuentes naturales, se tienen que calcinar los minerales. En el caso de magnesita (MgCO<sub>3</sub>), esta se calcina a una temperatura comprendida entre 700 a 1000 °C para obtener el Óxido de magnesia cáustica, cuya reacción es la siguiente:





### **Obtención de MgO cáustico a partir de fuentes sintéticas:**

Para obtener magnesita a partir de fuentes sintéticas, se puede utilizar el método de precipitación química. Mediante este método es posible obtener precipitados de hidróxido de magnesita mediante la preparación de soluciones de cada sal de magnesio haciéndolo reaccionar con una base fuerte para mantener el PH elevado. La obtención del hidróxido de magnesio se puede obtener mediante soluciones acuosas de cloruro o sulfato de magnesio e hidróxido de sodio [17]. Por lo tanto, el procedimiento es el siguiente, el agua de mar se le adicionan óxido de calcio (CaO) y obtenemos precipitados de hidróxido de magnesio y desechos de sulfatos y Cloruro de calcio. Esto sucede porque el CaO reacciona con los sulfatos y cloruros de magnesio, separándolos del magnesio y este reaccionando con agua formando el hidróxido de magnesio. Las reacciones se muestran en la ecuación 3.2.

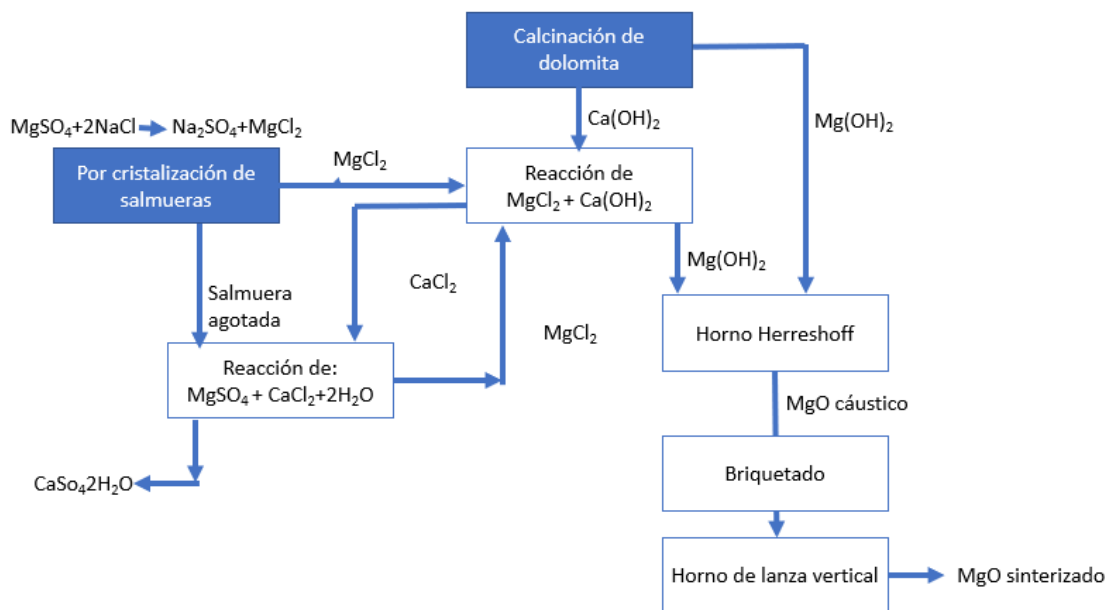


Enseguida, calcinamos el hidróxido de magnesio a temperaturas entre 700 a 1000°C y así obtenemos magnesita Cáustica.

### **A partir de salmueras con adición de dolomita:**

La obtención de magnesita en México es mediante salmueras con adición de dolomita y a partir de agua de mar con adición de cal [16].

**Mediante el proceso de obtención de magnesia a partir de salmueras con adición de dolomita**, se realiza de la siguiente manera: la dolomita se calcinada en un horno rotatorio de gas para obtener  $\text{Ca(OH)}$  (material reactivo) e  $\text{Mg(OH)}_2$ . Desde salmuera natural, por el método de cristalización se obtiene  $\text{MgCl}_2$ , el cual se hace reaccionar con  $\text{Ca(OH)}$  obtenido de la calcinación de dolomita de esta reacción obtenemos  $\text{CaCl}$  e hidróxido de magnesio. El hidróxido de magnesio obtenido por medio de la cristalización de salmueras ( $\text{MgCl}_2$  y  $\text{Ca(OH)}=\text{Mg(OH)}_2$ ) y a partir de la dolomita se envían a un horno a temperaturas que van de 600 a 1000°C (la temperatura puede estar en ese rango) y se obtiene  $\text{MgO}$  cáustico. Después, se briqueta los polvos de  $\text{MgO}$  y se envían a un horno de lanza vertical a temperaturas que van de 1500°C a 2000° C (la temperatura puede estar en ese rango). Cabe mencionar que haciendo reaccionar la salmuera agotada con  $\text{CaCl}_2$  obtenemos o recatamos  $\text{MgCl}_2$  el cual lo incorporamos nuevamente en el proceso, este proceso se observa en la figura 3.9.



**Figura 3.9 Diagrama de obtención de magnesia a partir de salmueras con adición de dolomita.**

### 3.9 Diferentes series de óxido de magnesio en relación con la temperatura de calcinación y su correspondiente aplicación.

Las propiedades fisicoquímicas del MgO dependen de su origen, de la temperatura y tiempo de calcinación, y las impurezas. El MgO se presentan en magnesia cáustica, magnesia sinterizada y magnesia electrofundida.

**La magnesia cáustica (MC)**, es un polvo blanco más poroso [18], con altos valores de área superficial específica y es más activa químicamente, que la Magnesia sinterizada y la magnesia electrofundida, para que estas propiedades sean favorecidas, los polvos deben de estar libres de impurezas [1]. La MC no es apta para producir piezas densas, se usa como materia prima para producir magnesia sinterizada (MS) Y electrofundida (ME). Además, se puede utilizar para la nutrición humana y animal, producción de fertilizantes, medicamentos, tratamiento de aguas (precipita metales pesados y neutraliza el flujo ácido), aplicaciones medioambientales, en la industria de polímeros (como cargas ignífugas o retardadores de llama) [19], fabricación de cementos especiales [18], entre otros.



**Figura 3.10** Magnesia cáustico.

**La magnesia sinterizada (MS) o magnesia quemada a muerte** tienen un tamaño de cristal grande y un bajo contenido de poros interno, con baja porosidad, baja reactividad química [20], son buenos aislantes, resistentes al calor. Se obtiene a través de la calcinación de MC a temperaturas que van desde los 1500 a 2000°C. La MS se usa para la fabricación de ladrillos refractarios, morteros para aplicación, productos que se utilizan en procesos de producción que requieran temperaturas altas de servicio (como en la producción de acero y cemento), entre otras.



**Figura 3.11** Magnesia quemada a muerte.

La magnesita quemada muerta está hecha de mineral de magnesita cruda a través de procesos de concentración de flotación, briquetas, calcinación y sinterización en hornos de eje a alta temperatura. Destacado por un buen nivel de sinterización y una estructura densa. Es una materia prima ideal para material refractario sin forma, los productos finales se utilizan en la fabricación de acero horno de corazón abierto, la parte inferior del horno eléctrico y el revestimiento del horno.

**La magnesia electrofundida (ME)** tiene un contenido de MgO entre el 87 a 98 % en peso y es obtenida por fusión de la MC en un horno de arco eléctrico. La ME es incolora, pero puede presentarse ligeramente amarillenta o verdosa, de cristal grande, estructura densa, y además, poseen mayor resistencia al ataque químico por escoria que los refractarios de MS, esta propiedad se debe porque no presentan fases de bajo punto de fusión que son formadas por silicatos, ferritas, aluminatos, etc. [16]. La ME se utiliza como materia prima para la elaboración de refractarios básicos utilizadas en procesos que trabajan a alta temperatura como crisoles, revestimiento de hornos, entre otras.



**Figura 3.12 Magnesia electrofundida.**

### 3.10 Hidratación del óxido de magnesio

Algunos factores que afectan el rendimiento de la magnesia cáustica y sinterizada son la velocidad y el grado de hidratación. La hidratación de MgO se efectúa por contacto con agua líquida o vapor de agua. La MC reacciona fácilmente con el agua, en tan solo unos minutos pasa a formar hidróxido de magnesio [20]. La hidroxilación de MC puede ser favorable o no, dependiendo de su aplicación, por ejemplo, en el caso de los medicamentos la hidratación debe ser eficiente para que adquiera las características deseadas. Sin embargo, en aplicaciones de materiales refractarios, dispositivos electrónicos, etc. se debe evitar o al menos reducir la hidroxilación.

La reacción de la hidratación de MgO pasa por etapas de disolución de magnesia y agua, en el cual, forma hidróxido de magnesio como se muestra en la ecuación 3.3.



En caso de la magnesia sinterizada no reacciona fácilmente con el agua, su hidroxilación puede tardar horas e incluso días para reaccionar completamente con el agua [20]. La MS es el principal componente de los bloques refractarios básicos, por ello es importante evitar su hidratación, ya que tienden a expandir su volumen y por ende la degradación del ladrillo. EL proceso de hidratación se puede describir de la siguiente manera, a medida que el agua o vapor de agua entra en contacto con MgO, incrementa su peso, su superficie se rompe y su volumen se expande.

Fei Jin y Abir Al-Tabbaa en el estudio que realizaron a diferentes magnesias reactivas, en el que evaluaron el grado de hidratación de magnesia durante 90 días, mencionan que la hidratación corresponde a un 80% y que la magnesia aún se hidrataba después de esos días. También reportan que la magnesia sintética casi alcanzó su límite de hidratación dentro del primer día y que se debió a que el material tenía mayor porosidad [2].

# Capítulo 4 Procedimiento experimental

## 4.1 Introducción

En este capítulo se menciona algunas características de las materias primas utilizadas en este proyecto. Así mismo, se describe el análisis químico y térmico realizado al hidróxido de magnesio y al óxido de magnesio cáustico. Además, se describe la formulación y la metodología del proceso realizado para la obtención de probetas de magnesia sinterizada a partir de brucita ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) y óxido de magnesio cáustico ( $\text{MgO}$ ) con diferentes porcentajes de nanopartículas de dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ). Por otra parte, explicamos los tipos de prueba realizadas a las probetas sinterizadas, como densidad y porosidad (prueba física) y resistencia en compresión en frío (prueba mecánica). Así mismo, se explica cómo se preparó las probetas para analizar las fases cristalinas mediante un difractómetro de rayos X (DRX) y para analizar la morfología y las fases presentes mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), así como, realizar el análisis semicuantitativo de las fases con energía dispersiva de rayos X (EDX).

## 4.2 Materia prima

La materia prima que se utilizó para la preparación de las probetas de magnesia sinterizada a partir de precursores de brucita y  $\text{MgO}$  cáustico de grado industrial con adiciones de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  fueron los siguientes: brucita y magnesia cáustica de grado industrial de origen sintético (mostrada en la figura 4.1 inciso a y b) proporcionado por el grupo Peñoles, cuya planta está ubicada en Torreón, Coahuila; nanopartículas de dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) (mostrada en la figura 5.1 inciso c) obtenida por la distribuidora de reactivos químicos Sigma Aldrich. Cabe destacar que se utilizó etilenglicol y acetona como aglutinante y crodafos 03A IQ como dispersante de las nanopartículas.



a)



b)



c)

**Figura 4.1** Materia prima a) brucita, b) MgO cáustico y c) nanopartículas de TiO<sub>2</sub>.

#### 4.2.1 Análisis químico y térmico del hidróxido de magnesio (Mg(OH)<sub>2</sub>)

Para fines de análisis de datos de las características de la brucita y el MgO cáustico utilizados en este estudio, se ha realizado un análisis químico mediante Espectrometría de Plasma (ICP-OES) marca Thermo modelo iCAP 6500 Series y un análisis térmico, mediante análisis termogravimétrico (TGA) y análisis térmico diferencial (DTA) en un Analizador termogravimétrico (TGA) con DCS simultáneo de la marca TA Instruments, modelo SDT Q600.

La tabla 4.1 muestra los resultados obtenidos del análisis químico de la brucita, en el cual se puede apreciar que solo contiene el 46 % P/P de MgO, 0.41% P/P de algunos óxidos metálicos y el 53.59 % P/P correspondiente a pérdidas por ignición (LOI por sus siglas en inglés Loss on ignition), se debe a la humedad y al proceso de deshidroxilación de la brucita.

**Tabla 4.1** Resultados de análisis químico de brucita.

% WT	% WT	% WT	% WT	% WT	% WT
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>CaO</b>	<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>MgO</b>	<b>LOI</b>
0.04	0.31	0.04	0.02	46	53.59

La figura 4.2 muestra un análisis termogravimétrico correspondiente a la materia prima de brucita ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) en la cual se observa principalmente tres etapas con diferentes pérdidas de masa con las temperaturas correspondientes a las cuales se llevan a cabo este proceso. Lo anterior se puede explicar de la siguiente manera:

Etapa 1: Corresponde a una pérdida en peso del  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  la cual abarca desde la temperatura ambiente de  $25^\circ\text{C}$  hasta  $105^\circ\text{C}$ , con una pérdida en peso de 31.44 % correspondiente a la eliminación de agua física.

Etapa 2: Esta etapa abarca desde los  $105^\circ\text{C}$  hasta los  $450^\circ\text{C}$ , donde se observa que ocurre una pérdida en peso del 18.73 %, entre los  $365^\circ\text{C}$  a  $450^\circ\text{C}$  correspondiente a la deshidroxilación de iones ( $\text{H}^+$  y  $\text{OH}^-$ ) de la brucita, que se encontraban ligados químicamente a iones de Mg.

Etapa 3: Esta etapa abarca desde  $450^\circ\text{C}$  a  $756^\circ\text{C}$ , y corresponde a una pérdida de masa de un 2.404 %, atribuida a una difusión de vapor de agua atrapado en el óxido, de acuerdo a literatura [1]. Así mismo, también pudiera tratarse del desprendimiento de iones de Cl- (que ocurre alrededor de  $714^\circ\text{C}$ ) los cuales se sabe que se encuentran en la materia prima (en bajas concentraciones), debido al proceso de manufactura para la obtención de la brucita.

La figura 4.3 muestra el análisis térmico diferencial (DTA), correspondiente a dos procesos endotérmico relacionadas con la deshidratación de la brucita. El primer proceso endotérmico ocurre por debajo de  $105^\circ\text{C}$  que corresponde a la pérdida de peso por evaporación de agua. El segundo pico endotérmico se encuentra en un intervalo entre  $365^\circ\text{C}$  a  $450^\circ\text{C}$  asignada a la pérdida en peso por des hidroxilación de la brucita detectada por TGA.

La figura 4.4 podemos apreciar la relación de concordancia en los resultados del análisis termogravimétrico (TGA) y el análisis térmico diferencial (DTA).



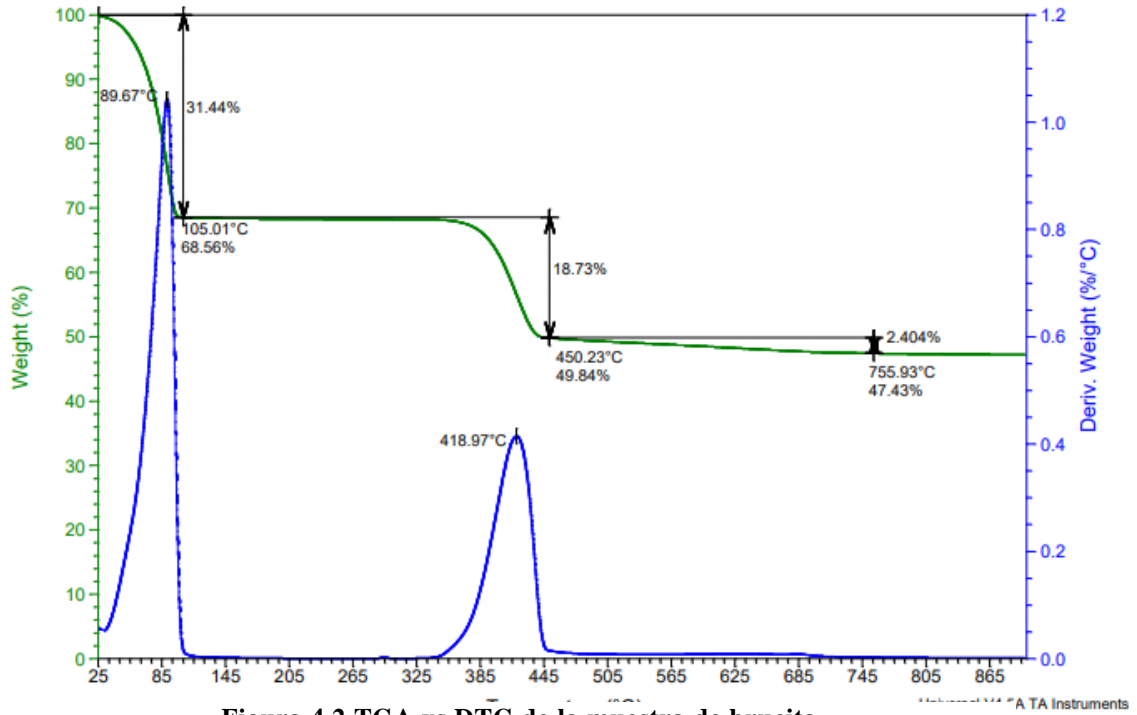


Figura 4.2 TGA vs DTG de la muestra de brucita.

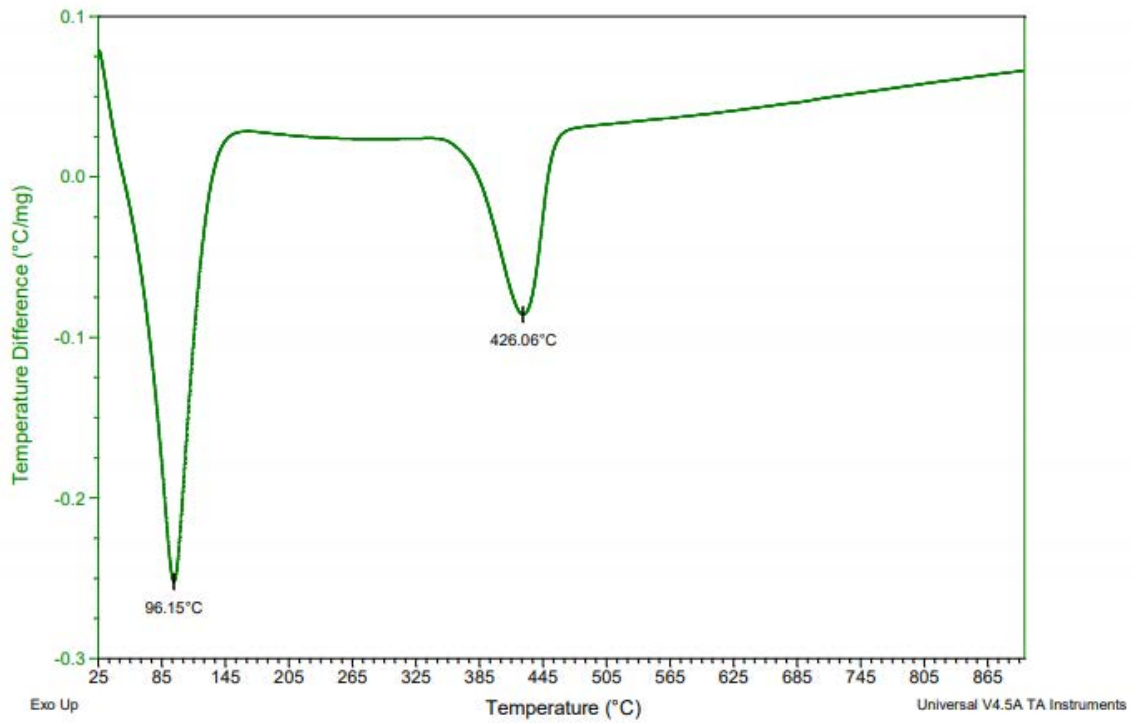
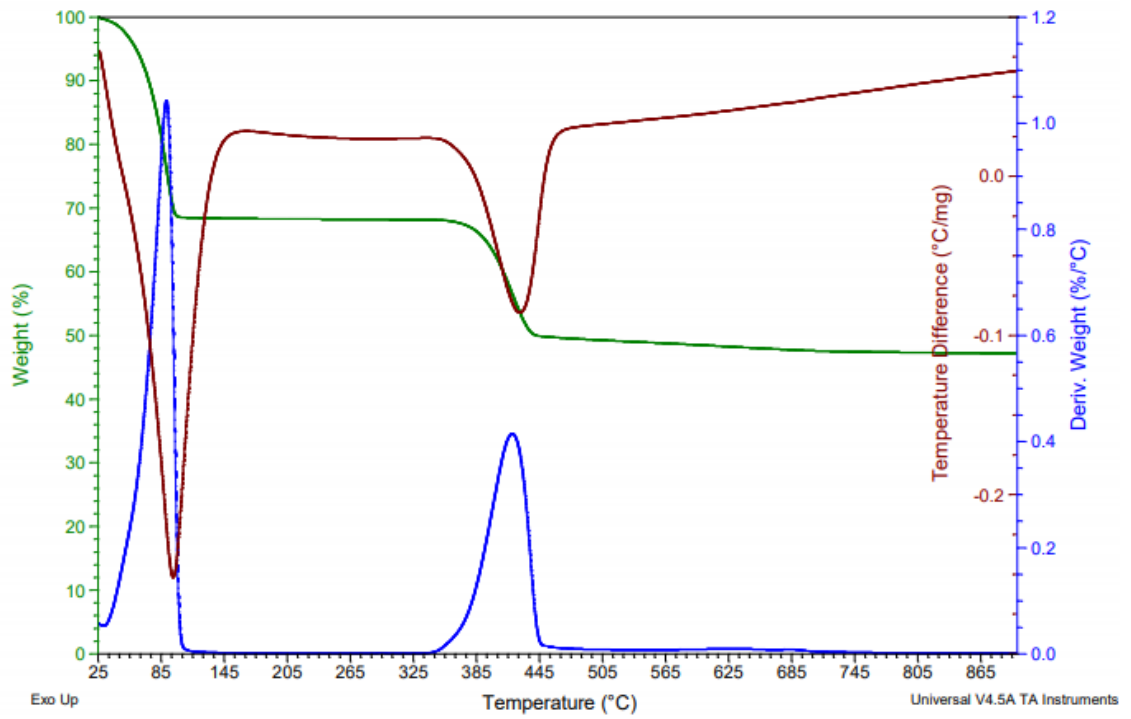


Figura 4.3 Análisis térmico-diferencial (DTA) de brucita.



**Figura 4.4 TGA vs DTG, DTA de brucita.**

#### 4.2.2 Análisis químico y térmico de óxido de magnesio cáustico (MgO)

La tabla 4.2 muestra un análisis químico del óxido de magnesio cáustico, en el cual, se puede apreciar que es de alta pureza, con un contenido de MgO cáustico de 98.70% P/P, 1.05 % P/P de algunas impurezas de óxidos metálicos y 0.25 % P/P por pérdida por ignición.

**Tabla 4.2 Resultados de análisis químico de MgO cáustico.**

% WT	% WT	% WT	% WT	% WT	% WT
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>CaO</b>	<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>MgO</b>	<b>LOI</b>
0.10	0.70	0.21	0.04	98.70	0.25

La figura 4.5 muestra el análisis termogravimétrico de MgO cáustico en el cual podemos apreciar pérdidas de peso de 3.3239. que corresponde a la humedad, o bien el agua absorbida por los polvos. Se puede apreciar tres etapas:

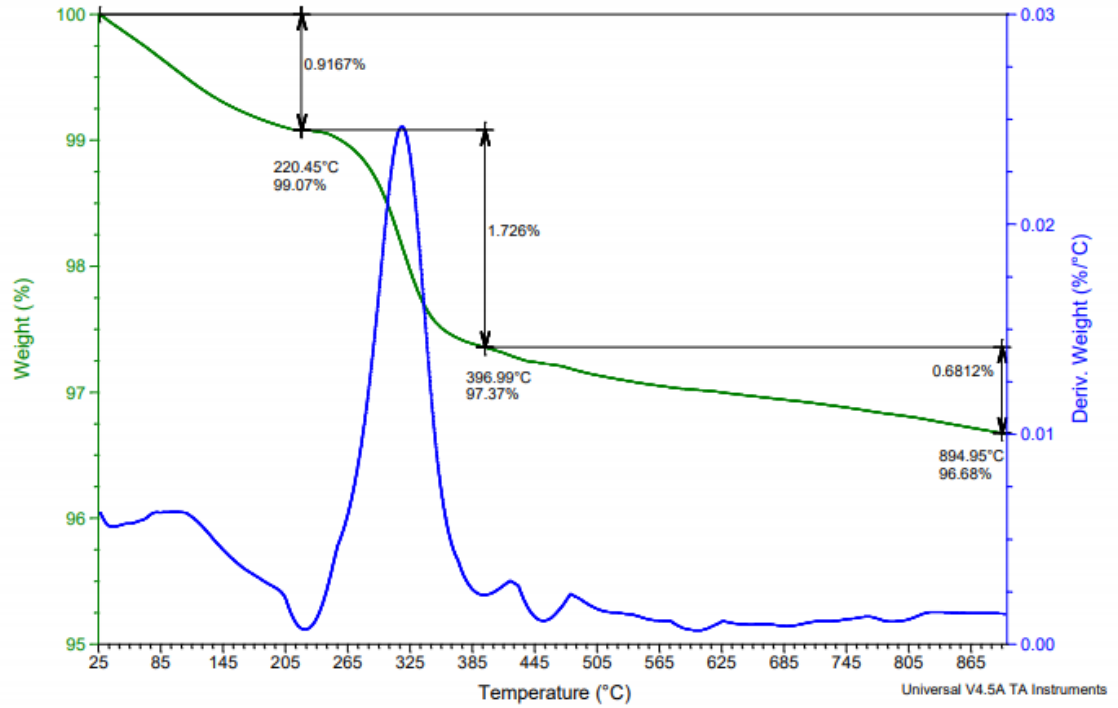
Primera etapa: se observa una pérdida de masa de 0.916 % P/P que se detecta entre temperatura ambiente y 220.45 °C

Segunda etapa: se aprecia una pérdida de peso de 1.726% P/P mayor que el anterior, en un intervalo de 220.45 y 396.99 °C.

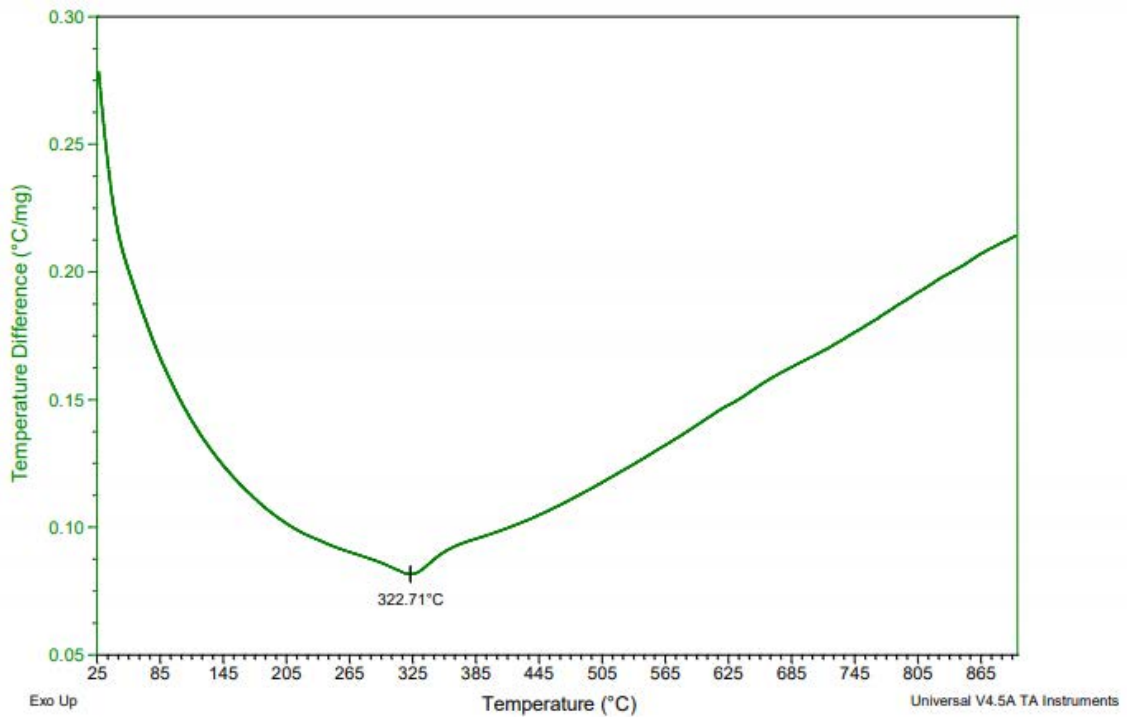
Tercera etapa: en esta etapa registra una pérdida de peso de 0.68 % P/P, en un intervalo de temperatura de 396.99 y 894.95 °C.

En la figura 4.6 muestra el análisis térmico diferencial (DTA) en el cual podemos apreciar un proceso endotérmico relacionadas con la pérdida de humedad de los polvos de MgO.

En la figura 4.7 podemos apreciar la relación de concordancia en los resultados del análisis termogravimétrico (TGA) y análisis térmico diferencial (DTA).



**Figura 4.5 TGA vs DTG de MgO cáustico.**



**Figura 4.6 Análisis térmico-diferencial (DTA) de MgO cáustico.**

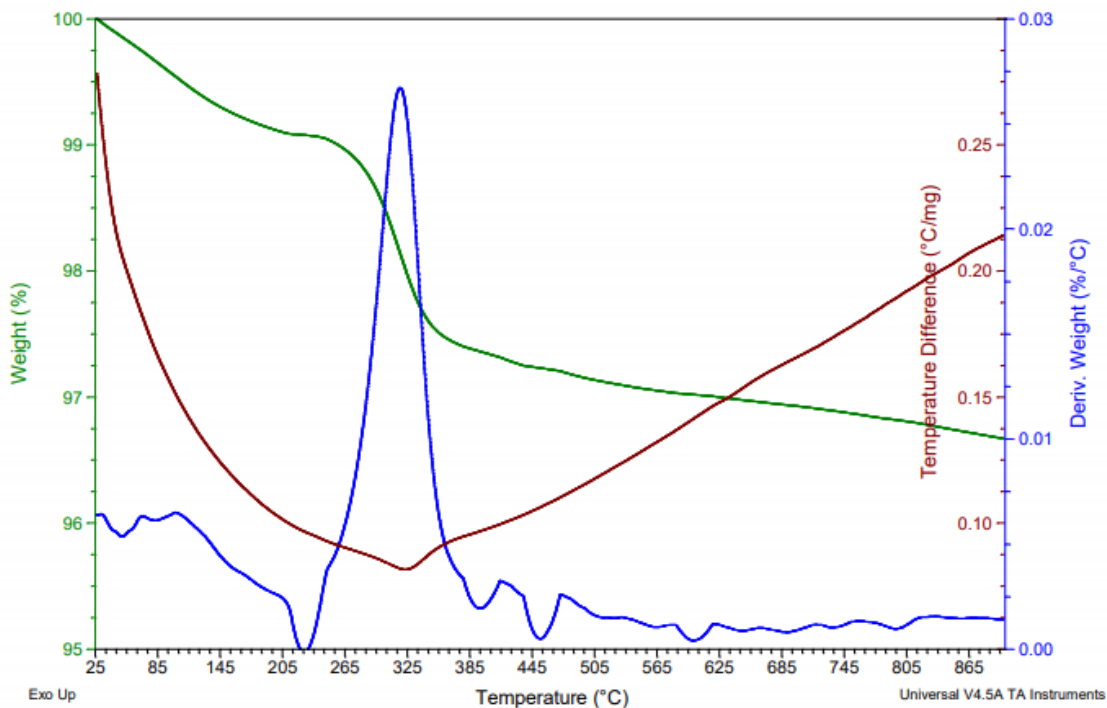


Figura 4.7 TGA vs DTG, DTA de MgO cáustico.

### 4.2.3 Nanopartículas de TiO<sub>2</sub>

Se utilizó nanopartículas de dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) de estructura de rutilo, con tamaño de partícula de 21 nm, que fue proporcionado por la distribuidora de reactivos químicos Sigma Aldrich, las especificaciones del TiO<sub>2</sub> se puede apreciar en la tabla 4.3.

Tabla 4.3 Especificaciones de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>.

Óxido de titanio IV	
Fórmula	TiO <sub>2</sub>
Peso molecular	79.87
Color	blanco
Forma	nanopolvo
Tamaño de Partícula	21 nm
Área superficial	35-65 m <sup>2</sup> /g
Densidad	4.26 g/ml
Tempeatura de fusion	1850 °C

Cabe mencionar que el dióxido de titanio se presenta de forma natural cuando el titanio reacciona con el oxígeno que está presente en el aire, este compuesto se encuentra en

estado sólido como anatasa, brookita y rutilo. El dióxido de titanio tiene la capacidad de dispersar la luz y absorber los rayos ultravioletas, no se disuelve en agua, es insoluble en ácidos, es químicamente estable y, además, no es tóxico. El  $\text{TiO}_2$  se extrae de rocas ígneas, metamórficas y en sedimentos de minerales, es triturado y procesado para eliminar las impurezas (sus principales impurezas son el hierro, estaño, vanadio y niobio), es convertido en polvo blanco brillante. También se puede obtener  $\text{TiO}_2$  sintético por el método sol-gel. El  $\text{TiO}_2$  se utiliza en casi todos los productos que utilizamos en nuestra vida cotidiana debido a las propiedades antes mencionadas, se usa en la industria cosmética (maquillaje, sombras, polvos, etc.), alimentos (queso, leche en polvo, glaseado, etc.), en medicina, plásticos, papeles, en pinturas, cementos, ventanas, textil (en fibras sintéticas), tejas, y mucho más. Debido al uso del  $\text{TiO}_2$ , los alimentos reflejan una apariencia brillante y atractivo, los productos que están expuestos por los rayos ultravioleta están protegidos.

Por otra parte, cabe resaltar que las nanopartículas se pueden obtener de distintas técnicas sintetizadas como métodos físicos como por ejemplo la ablación con láser, métodos mecánicos como la molienda y síntesis química en fase vapor, sol-gel, precipitación controlada, entre otros (21).

#### 4.2.4 Dispersante

Un dispersante es aquella sustancia que ayuda al soluto a dispersarse en una solución. Para dispersar las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  se utilizó el CRODAFOS 03A IQ (MH) (mostrada en la figura 4.8) es un éster de fosfato a base de alcohol oleílico, es derivado de plantas y derivado de petroquímicos, es soluble en agua cuando se neutraliza con alcanolaminas y se presenta en forma líquida. Sus principales usos son como dispersante, inhibidor corrosivo, antidesgastante, emulsionantes, agentes gelificantes, agente antiestático y agente humectante. Son



**Figura 4.8** Crodafos 03A IQ (MH).

excelentes protectores de la corrosión de los componentes de máquina, buenos lubricantes y se utilizan para limpieza de superficies duras, limpieza de industrial e institucional, cuidado del vehículo, en aplicaciones de jabones, Cuidado del cuerpo, Cuidado de la piel de cara / cuello, Champús, estilismo, entre otras, de acuerdo con descripción del proveedor CRODA.

### **4.3 Formulaciones para la elaboración de probetas de magnesia sinterizada a partir de precursores de brucita y magnesia cáustica con adición de nanopartículas de $\text{TiO}_2$ .**

Como el objetivo principal de este estudio es comparar los efectos en las propiedades microestructurales de la magnesia sinterizada con adición de nanopartícula de Titania partiendo de precursores de brucita y magnesia cáustica de origen sintético, entonces necesitamos que las cantidades a trabajar sea el mismo. Por lo tanto, para el caso de la brucita, se calculó el porcentaje en peso requerido para para obtener 1, 3 y 5 % P/P de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  en la formulación final (mismo porcentaje que se utilizó a partir de  $\text{MgO}$  cáustico), es decir, después de calcinar la brucita adicionando diferentes porcentajes de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  para transformarla en  $\text{MgO}$ . De modo que, conociendo que la brucita pierde peso del 53.59 % P/P registrada en un termo grama TGA realizada en este estudio y explicada anteriormente, debido a ello, por ejemplo: no se puede trabajar con 14.85 g (cantidad que se trabajó a partir de  $\text{MgO}$  cáustico con adición del 1 % P/P de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ ) de brucita y añadirle 1 % de  $\text{TiO}_2$  (1% de la relación de 14.85 g), ya que si realizamos este proceso y lo sometemos a la etapa de pre calcinación a 960 °C tendremos una pérdida de 53.59 % P/P. Por consiguiente, obtendremos 6.89 g de  $\text{MgO}$  cáustico y un porcentaje superior del 1% de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  en la matriz, cuyos resultados difieren con la cantidad utilizada a partir de  $\text{MgO}$  cáustica y por ende no se puede hacer una comparación. Por esta razón se determinó el porcentaje en peso de brucita a trabajar, para ello se realizó una prueba de cinco muestras, en el cual se colocó 15 g de brucita en cada crisol de alúmina (se ocuparon 5 crisoles), enseguida los crisoles se colocaron en una mufla a 150° C durante dos horas (etapa de secado). Posteriormente los crisoles se ubicaron dentro de una mufla (marca Felisa modelo

Fe-340 con una temperatura máxima 1100 °C) a una temperatura de 960 °C por 22.8 °C por minuto durante una hora (etapa pre calcinada) y por último se dejó enfriar. El polvo de MgO caustico que se obtuvo en cada crisol se pesaron en una balanza analítica marca Ohaus Explorer con capacidad máxima de 210 g y los resultados obtenidos se muestran en la tabla 4.4. En la tabla 4.4 se observa el porcentaje de pérdida de peso de las 5 muestras de brucita, la cantidad en gramos de MgO caustico como resultado de la pre-calcinación de la brucita a la temperatura de 960 °C y el porcentaje de pérdida de peso del promedio de 5 muestras. En dicha prueba realizada se determinó que la pérdida de peso promedio de la brucita es de 53.24 %, esto quiere decir, que hay un 46.76 % P/P de MgO como resultado después de pre calcinar la brucita. Con los resultados obtenidos, se concluyó que para obtener 14.85, 14.55 y 14.25 g (cantidades utilizadas en la preparación de probetas a partir de MgO cáustico) de magnesia caustica se necesita 31.75, 31.11 y 30.47 g de brucita. Teniendo en cuenta lo anterior se muestra la formulación con el que se trabajó para la obtención de probetas a partir de brucita con adición del 1, 3 y 5 % de TiO<sub>2</sub>, dicha formulación se muestra en la tabla 4.5, en el cual se observa la cantidad requerida de brucita, nanopartículas, dispersante y aglutinante con el cual se trabajó. Cabe mencionar, que, aunque se tenía el análisis TGA de la brucita que abarca desde temperaturas de 25 a 900 °C con una pérdida de peso del 53.59 %, se decidió hacer la prueba de 5 muestras de brucita pre-calcinadas a 960 °C, que es la temperatura que utilizamos para obtener MgO cáustico.

Para la elaboración de probetas a partir del precursor de MgO cáustico con adición del 0, 1, 3 y 5 % de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> se utilizó la formulación que se muestra en la tabla 4.6. En dicha tabla se observa que el 100 % P/P corresponda a 15 g, el 99% P/P sea 14.85 g, el 97% P/P sea 14.55 g y el 95% P/P sea el 14.25 g de MgO caustico. Además, se observa la cantidad de aglutinante, dispersante y nanopartículas que se requieren para dichas probetas.



**Tabla 4.4 Muestra el porcentaje de pérdida de masa de la brucita pre-calcinadas a 960 °C.**

Serie	Mg(OH) <sub>2</sub> (g)	% de pérdida de peso	MgO (g)
1	15	52.67	7.1
2	15	53.14	7.03
3	15	53.34	7
4	15	53.87	6.92
5	15	53.2	7.02
	<b>Promedio</b>	53.24	

**Tabla 4.5 Formulación de probetas a partir de brucita con adición de 1,3 y 5 % de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>.**

Serie	Mg(OH) <sub>2</sub> (g)	TiO <sub>2</sub> (g)	10 % Crodafos 03A IQ (g)	5 % acetona (g)	5 % etilenglicol (g)
<b>A1</b>	31.75 g	0.15 g	1.485 g	0.7425 g	0.7425 g
<b>A3</b>	31.11 g	0.45 g	1.455 g	0.7275 g	0.7275 g
<b>A5</b>	30.47 g	0.75 g	1.425 g	0.7125 g	0.7125 g

**Tabla 4.6 Formulación de probetas a partir de MgO cáustico con adición de 0, 1, 3 y 5 % de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>.**

Serie	MgO caustico		TiO <sub>2</sub> (g)		10 % Crodafos 03A IQ (g)	5 % acetona (g)	5 % Etilenglicol (g)
	%	G	%	g			
<b>B0</b>	100	15	0	0	0	0.75	0
<b>B1</b>	99	14.85	1	0.15	1.485	0.7425	0.7425
<b>B3</b>	97	14.55	3	0.45	1.455	0.7275	0.7275
<b>B5</b>	95	14.25	5	0.75	1.425	0.7125	0.7125

#### 4.4 Elaboración de probetas de magnesia sinterizada a partir de precursores de brucita y magnesia caustica con adición de nanopartículas de $\text{TiO}_2$

En la figura 4.10 se muestra la metodología que se utilizó para obtención de las probetas de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  con adiciones de 1,3 y 5 % P/P de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{MgO}$  con adiciones de 0,1,3, y 5 % P/P de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , en el cual se muestra los pasos para la obtención de las piezas, los ensayos al cual se sometieron las probetas y las técnicas de caracterización. Cabe mencionar que se utilizó hidróxido de magnesia, magnesia cáustica, nanopartículas de dióxido de titanio, acetona y etilenglicol como aglutinantes y crodafos 03A IQ como dispersante. Además, en la figura 4.9 muestra algunas herramientas básicas y necesarias que se utilizó para la elaboración de las probetas.

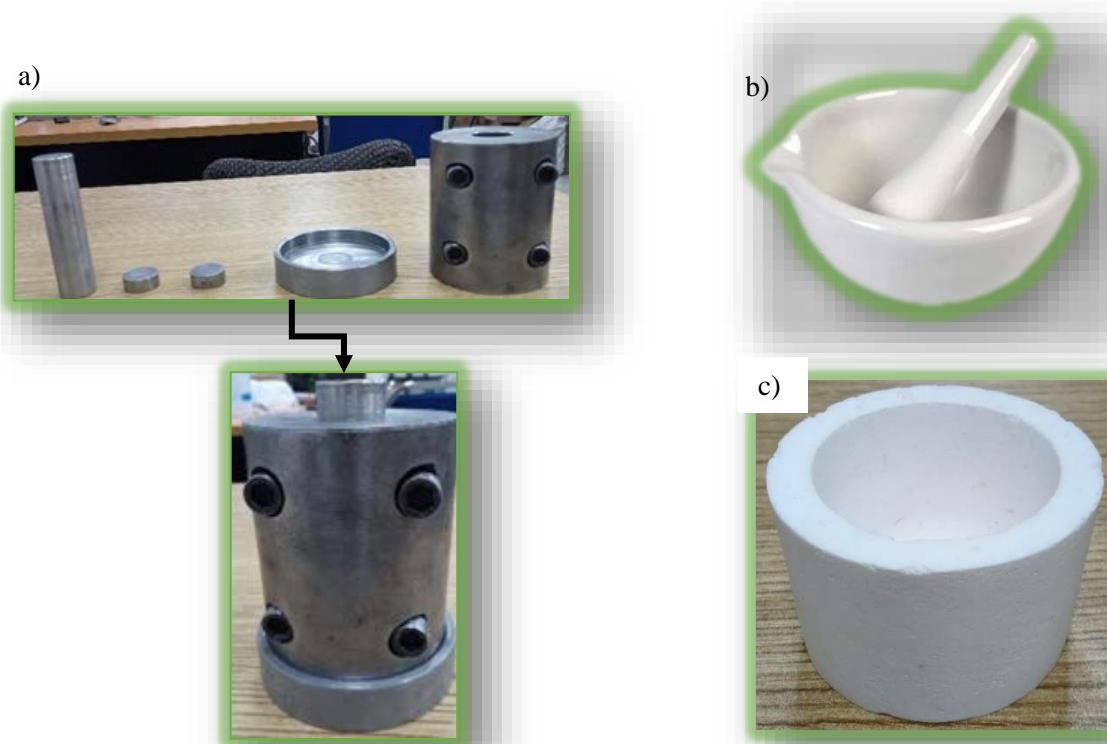
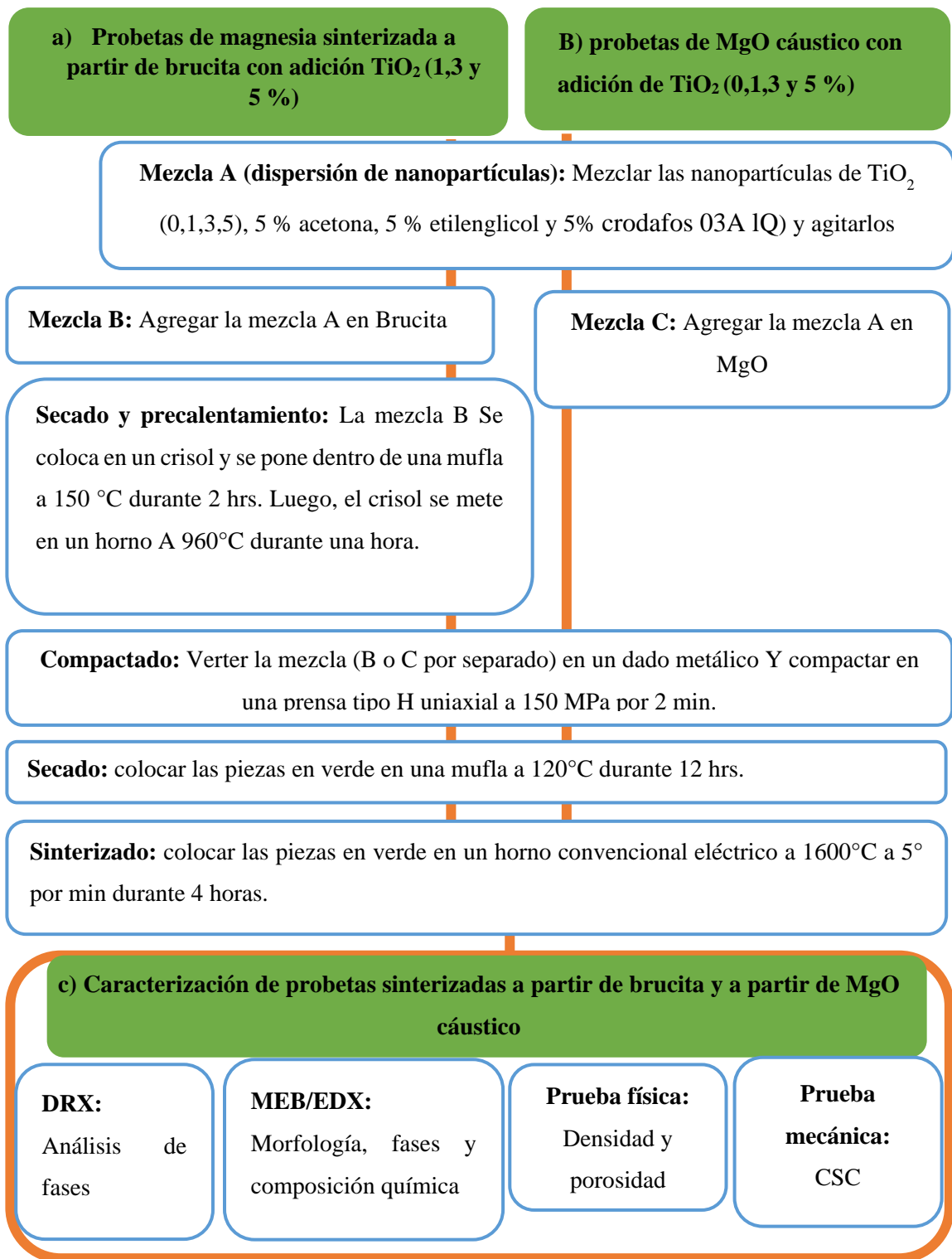


Figura 4.9 Material de laboratorio necesario para la elaboración de probetas, a) dado metálico, b) mortero de porcelana y c) crisol de alúmina.



**Figura 4.10 Metodología para la obtención de a) probetas de Mg(OH)<sub>2</sub> con adición de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, b) probetas de MgO cáustico de grado industrial con adición de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> y c) caracterización de probetas sinterizadas a partir de brucita y a partir de MgO cáustico**

#### **4.4.1 Elaboración de compuestos de Brucita con adición de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>**

Para la elaboración de probetas a partir del precursor Mg(OH)<sub>2</sub> con adición de 1,3 y 5 % de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> se siguió los pasos del inciso a, mostrada en la figura 4.10 y este procedimiento se puede observar en la figura 4.11 y se explica a continuación:

##### **a) Mezcla A, mezcla B, secado y precalentamiento**

Utilizando la formulación de la tabla 4.5 se procedió a colocar de TiO<sub>2</sub>, acetona, etilenglicol y crodafos 03A IQ (dispersante) en viales de vidrio, después estos viales se colocaron en un vaso de precipitado (con contenido de agua) y este vaso se puso en un equipo de ultrasonido durante 20 min para homogenizar la mezcla. En total se realizaron 13 viales con las mezclas establecidas de cada serie A1, A3 y A5. Una vez teniendo las soluciones homogenizadas de la serie A1 se procedió a verter en 31.75 g de brucita contenida en un mortero de porcelana y se procedió a homogenizarlo manualmente con la ayuda de la manija. Posteriormente, la pasta se colocó en crisoles de alúmina y enseguida, se ubicó en una mufla a 150 °C durante dos horas para secar la pasta. Después, se retiraron los crisoles con pinzas de metal y se colocan en un horno, enseguida, se programa a una temperatura de 960 °C a 22.8 °C por min durante una hora (etapa de precalentamiento). Por último, se retiraron los polvos (MgO cáustico ya con las nanopartículas integradas) resultantes a temperatura ambiente. Para obtener las probetas de la serie A3 y A5 se realizó el mismo procedimiento antes descrito y de utilizando la formulación mostrada en la tabla 5.5.

##### **b) Compactado, secado y sinterizado**

Después de la etapa de precalentamiento se obtuvo 39 paquetes, cada paquete contenía 15 g de polvo que corresponde a la calcinación de las mezclas correspondiente a cada serie A1, A3 y A5, es decir cada serie le correspondía 13 paquetes. Enseguida, se mezcló en un mortero el polvo resultante de la pre-calcinación (de acuerdo a cada serie) y se agregó 5 % de acetona como aglutinante, posteriormente se colocó en un dado metálico y se compactó los polvos a una presión de 150 MPa utilizando una prensa hidráulica marca OTMT con capacidad de 20 toneladas. Se repitió el proceso de compactado hasta obtener

39 probetas en verde (13 por cada formulación). Estas probetas en verde, se les puso una numeración para identificarlo y saber qué serie pertenece.

Luego, se metieron en una mufla (mufla Felisa modelo 291, temperatura máxima 220 °C) a 120 °C durante 12 horas para eliminar la humedad. Por último, se metió en un horno eléctrico (KSL-1700X con una temperatura máxima de 1700°C) a 1600°C a 5°C/min durante 4 horas para sinterizarlo.

#### **4.4.2 Elaboración de compuestos de MgO caustico con adición de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>**

Para la elaboración de compuestos de MgO cáustico con adición de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> se siguió los pasos del inciso b, mostrada en la figura 4.10 y este procedimiento se puede observar en la figura 4.12 y se explica a continuación:

##### **a) Mezcla 1, mezclado 2 A y compactado**

Se procedió a la elaboración de 52 probetas en total, siendo 13 muestras por cada serie, especificadas en la tabla 4.6, en el cual muestra las proporciones requeridas para cada tipo de formulación representadas por:

B0=MgO cáustico sin nanopartículas de TiO<sub>2</sub>,

B1= MgO cáustico con 1% de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>,

B3= MgO cáustico con 3% de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> y

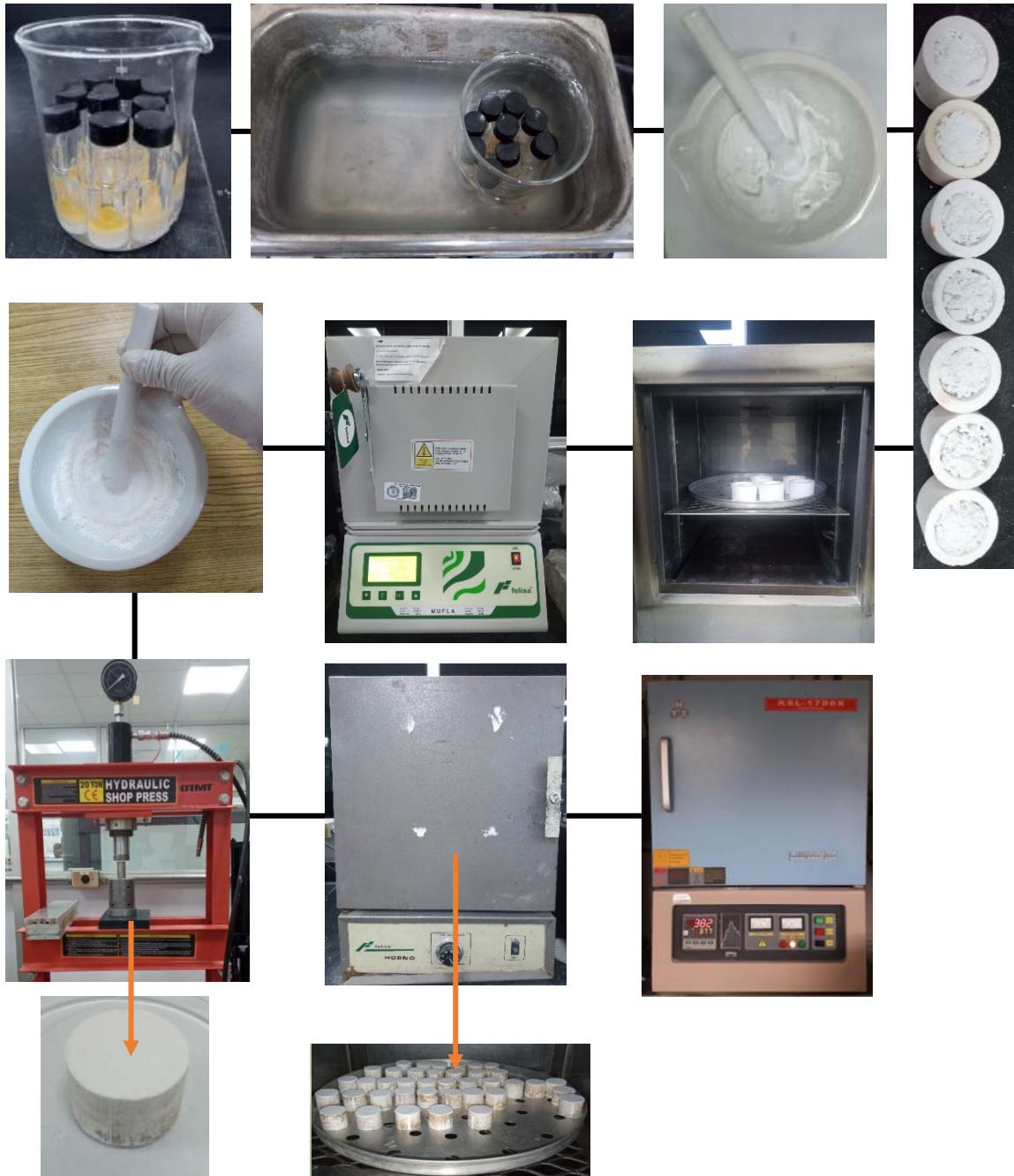
B5= MgO cáustico con 5% de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>.

Utilizando la formulación mostrada en la tabla 4.6 procedimos a verter el polvo de MgO cáustico en un mortero y agregarle el 5 % de acetona y enseguida la prensamos a 150 MPa, repetimos los mismos procesos hasta obtener 13 probetas en verde de la serie BO. Proseguimos a preparar las probetas de la serie B1, comenzamos en preparar la mezcla A, primeramente utilizando viales de vidrio se le introdujo acetona, etilenglicol y crodafos 03A IQ (dispersante) y 1% de nanopartículas de dióxido de titanio. Posteriormente, estos viales de vidrio con el contenido de la mezcla se pusieron en un vaso de precipitado y luego, se colocó en un equipo de ultrasonido durante 20 min para homogenizar la mezcla.

Una vez teniendo las soluciones homogenizadas, se tomó uno de los viales y se vertió en 14.85 g de MgO cáustico contenida en un mortero de porcelana y se procedió a homogenizarlo la mezcla manualmente con la ayuda de una manija. Una vez obtenida la mezcla C, esta se colocó en un dado metálico y se procedió a compactarlas en una prensa hidráulica a una presión de 150 MPa y se mantuvo esa presión durante 2 min, se siguió el mismo procedimiento hasta obtener las 13 piezas en verde de la serie B1. Y para la obtención de las probetas de la serie B3 y B5 se siguió los mismos pasos de preparación para la obtención de probetas de la serie B1, pero con diferentes cantidades de MgO cáustico, nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, aglutinante y dispersante, de acuerdo con la tabla 4.6, hasta obtener la cantidad de probetas requeridas.

### **b) Secado y Sinterización**

A continuación, metimos las 52 piezas en verde (de la formulación B0, B1, B3 y B5) en una mufla a 120 °C durante 12 horas para eliminar la humedad y así evitar posibles grietas durante el proceso de sinterización. Después de la etapa de secado, se colocó todas las formulaciones en un horno convencional eléctrico a 1600°C durante 4 horas.



**Figura 4.11** Etapas del proceso de elaboración de probetas de magnesita sinterizada a partir del precursor brucita con adición de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>.

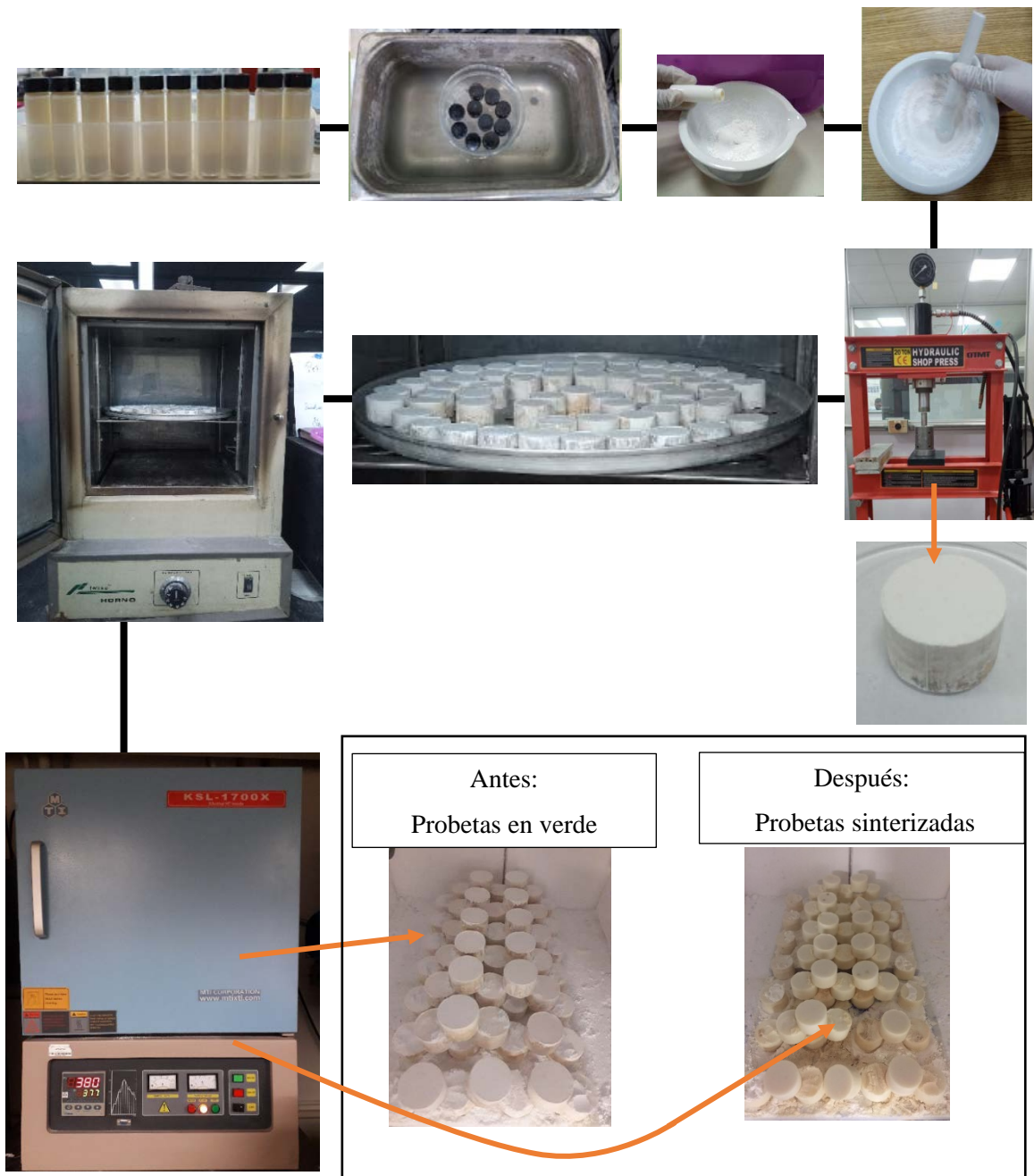


Figura 4.12 Etapas del proceso de elaboración de probetas de magnesia sinterizada a partir del precursor magnesia cáustica con adición de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ .



#### 4.5 Pruebas y caracterización de probetas sinterizadas a partir de precursores de brucita y MgO cáustico con nanopartículas de TiO<sub>2</sub>.

Teniendo las muestras de magnesia sinterizado, a partir de precursores de Mg(OH)<sub>2</sub> y MgO cáustico con adición de diferentes porcentajes de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, proseguimos a someter las probetas a prueba física y mecánica, las cantidades para cada tipo de prueba y formulación se muestran en la tabla 5.7 y 5.8. Estas tablas también muestran la cantidad de muestras que serán analizadas para determinar las fases presentes (DRX), morfología (MEB) y análisis semicuantitativo con la técnica EDS.

**Tabla 4.7 Cantidad de probetas por tipo de prueba y formulación (a partir de brucita).**

Serie	Prueba física	Prueba mecánica	DRX	MEB	Extra	Total, de muestras
<b>A1</b>	5	5	1	1	1	13
<b>A3</b>	5	5	1	1	1	13
<b>A5</b>	5	5	1	1	1	13

**Tabla 4.8 Cantidad de muestras por tipo de prueba y formulación (a partir de MgO cáustico).**

Serie	Prueba física	Prueba mecánica	DRX	MEB	Extra	Total, de muestras
<b>B0</b>	5	5	1	1	1	13
<b>B1</b>	5	5	1	1	1	13
<b>B3</b>	5	5	1	1	1	13
<b>B5</b>	5	5	1	1	1	13

### 4.5.1 DRX

Utilizando un molino de porcelana se pulverizó una probeta por cada serie A1, A3, A5, B0, B1, B3 Y B5, como se observa en la figura 4.13, el polvo resultante se colocó en bolsitas (un total de 7 bolsitas) y se identificó. Posteriormente, se analizó cada serie de polvo (para detectar las fases presentes) mediante un difractómetro de Rayos X modelo Panalytical Empyrean, con una radiación de Co cuya longitud de onda es de 1.79 Å mostrada en la figura 4.14. Las muestras de polvo se analizaron con un rango de escaneo de 11 a 144°, un voltaje de 40 Kv y una corriente de 40 mA.



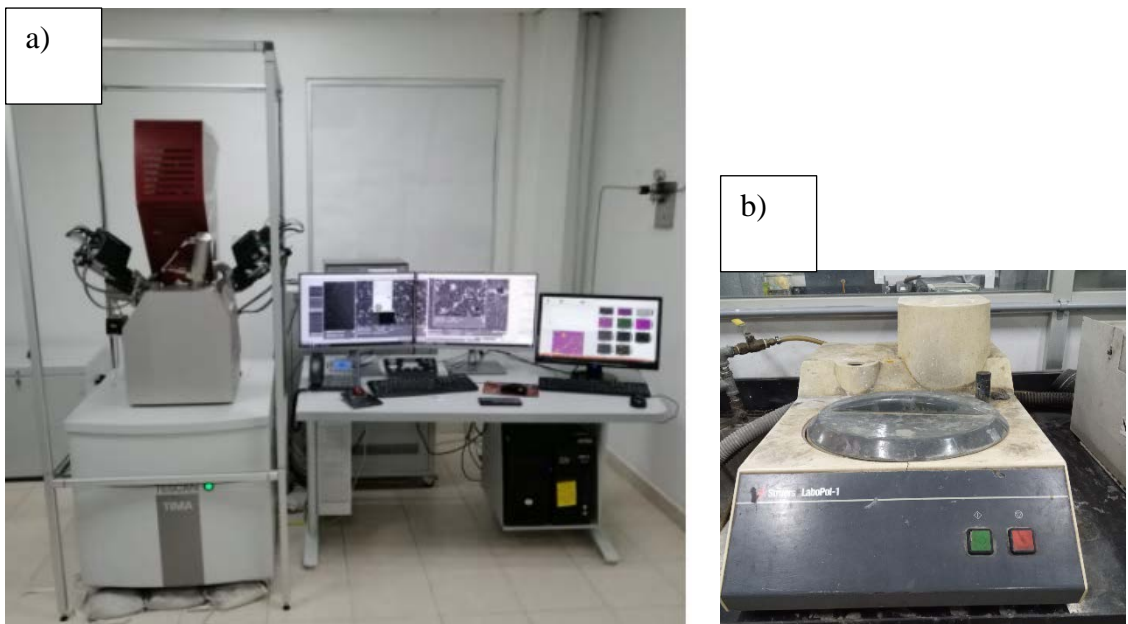
**Figura 4.14** Muestra a) una probeta que se está triturando con la ayuda de la manija del mortero y b) muestra la probeta molida.

**Figura 4.13** Difractómetro de Rayos X modelo Panalytical Empyrean, con una radiación de Co.



## 4.5.2 MEB/EDX

Para realizar el análisis de microscopía electrónica de barrido (MEB) primero se lijaron 7 probetas (una por cada formulación A1, A3, A5, B0, B1, B3 Y B5) con lijas de 120, 320, 400, 600, 800 y 1200, para ello se utilizó una pulidora struers Labopol-1 (se muestra en la figura 4.15), muy utilizada en metalurgia, pero muy útil para fines de este trabajo. Ya que la probeta estaba bien lijada se procedió a lavarlo de la siguiente manera: se introdujo la probeta en un vaso de precipitado con contenido de acetona y se colocó en un ultrasonido por 15 min. EL proceso de pulverizar y lavar las probetas fue similar en todas las muestras. Posteriormente, se colocaron las muestras en una mufla a 120 ° C durante 2 horas. Para realizar el análisis de las muestras en MEB-DRX, el equipo utilizado fue un MEB modelo TIMA (TESCAN Integrated Mineral Analyzer) de la marca TESCAN, este es un FE-SEM con resolución lateral de 1 nm y 4 detectores EDS, diseñado específicamente para la industria, este equipo se puede observar en la figura 4.15 a.



**Figura 4.15** Muestra en a) modelo TIMA (TESCAN Integrated Mineral Analyzer) de la marca TESCAN y en b) rectificadora struers Labopol-1.

### 4.5.3 Densidad y Porosidad

Las probetas mostradas en la figura 4.16 se sometieron a la prueba de densidad y porosidad mediante el método de Arquímedes siguiendo el proceso mostrado en la figura 4.17 explicada a continuación:

Paso 1: colocamos 5 probetas sinterizadas de la serie A1, A3 y A5 (dando un total de 15 probetas) en una mufla a 120 °C durante 12 hrs. Ya que tenemos las probetas en seco procedemos a pesarlos en una báscula analítica de laboratorio.

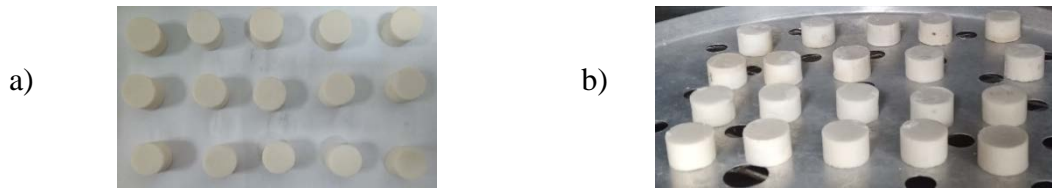
Paso 2: colocamos una base (para las probetas) dentro de una olla y luego agregamos agua en la olla. A continuación, colocamos las probetas (en la base) dentro de una olla, considerando las siguientes condiciones:

- Un espacio de 2 cm entre la olla y la probeta
- Un espacio de 2.5 cm entre la superficie de la probeta y la superficie del agua.
- Que el agua fluya libre por toda la superficie de la probeta

Enseguida la olla se colocó en una estufa y una vez hervida el agua, se deja hirviendo durante 2 hrs. y como el agua evapora entonces se monitorea y se agregó más agua procurando mantener la misma cantidad de agua inicial. Después de las 2 hrs. se dejó reposar y una vez que las probetas estaban a temperatura ambiente, entonces, mediante una pinza se sacaron las probetas y se limpiaron con tela de lino para eliminar las gotas de agua que tenían en la superficie. Posteriormente se pesaron las probetas en una báscula analítica de laboratorio. La finalidad de sumergirlas en agua y hervirlas es para que las moléculas de agua se posicionen en los poros, grietas o cualquier espacio vacío de la probeta.

Paso 3: En una báscula analítica se realizó el peso suspendido, el procedimiento es la siguiente: en la báscula analítica colocamos una base compuesta de madera y tiras de alambre de acero y sobre ella un vaso de precipitado de 400 ml con contenido de 400 ml de agua. Enseguida se coloca sobre el plato o base de la báscula analítica un soporte de

alambre de hierro con base circular y en un extremo del soporte un nodo en el cual es colgada un gancho cuya punta final tiene una rejilla circular para retener las probetas. Dicho gancho es acomodado en el interior del vaso de precipitado y se reinicia la báscula analítica, ya que al poner el soporte de alambre hierro y sobre ella colgar el gancho, la báscula marca el peso en gramos de esta estructura. Enseguida con la ayuda de una pinza agarramos la probeta y la colocamos en la rejilla suspendido y así obtenemos el dato del peso suspendido.



**Figura 4.16** Probetas magnesia sinterizadas a) a partir de brucita con 1, 3 y 5 % de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, b) a partir de MgO con 0, 1, 3 y 5 % de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>.

Una vez obtenido los correspondientes datos de peso en gramos de las probetas, se procedió a obtener los valores de densidad y porosidad aparente utilizando las siguientes ecuaciones:

$$Da = \frac{P1}{(P2 - P3) * P} \dots\dots\dots \text{Ecuación 4.1}$$

$$Pa = \frac{(P2 - P1)}{P2 - P3} * 100\% \dots\dots\dots \text{Ecuación 4.2}$$

Donde:

Da= Densidad aparente

P1=es el peso en seco

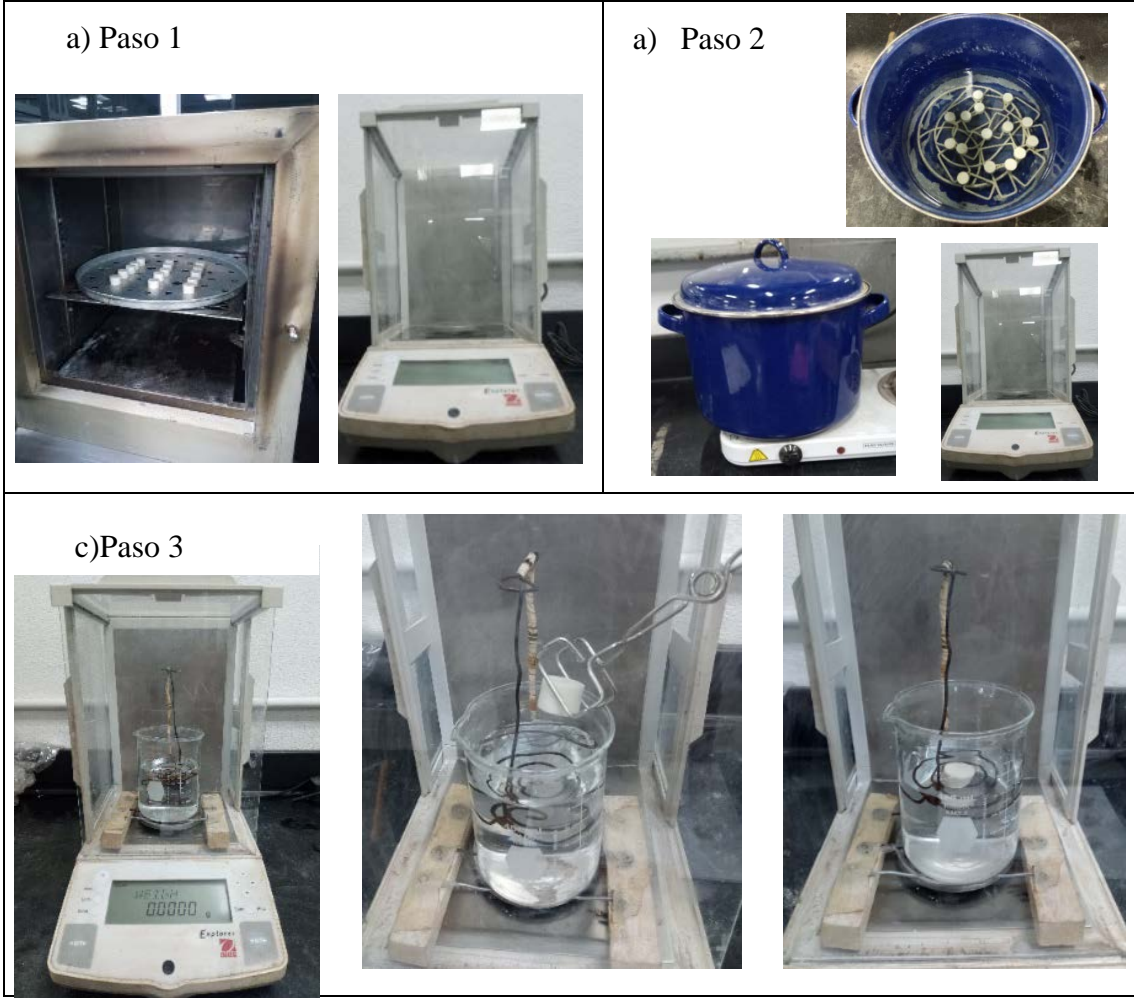
Pa=Porosidad aparente

P2= peso de la muestra en agua

P= densidad del agua

P3= peso de la muestra suspendida en agua

Posteriormente se realizó el mismo procedimiento para las formulaciones B0, B1, B3 y B5, en este caso fueron 20 probetas en total.



**Figura 4.17** pasos para la prueba de densidad y porosidad donde a) paso 1, b) paso 2 y c) paso 3 descritos anteriormente.

#### 4.5.4 Resistencia en compresión en frío de probetas de magnesita sinterizada a partir de precursores de brucita y MgO con adición de nano-TiO<sub>2</sub>

Para determinar la resistencia a la compresión en frío (CCS, cold crushing strength) se utilizó la máquina de ensayo universal marca ELE-InternationalL, modelo ADR Auto V2.0, con capacidad máxima de 250 KN, mostrada en figura 4.19. Se programó una carga de compresión de 0.50 KN y se trabajó a temperatura ambiente. La finalidad de este ensayo es evaluar las cargas máximas que pueden



**Figura 4.18** Probeta de magnesita sinterizada a partir de brucita con 1 % de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>.

soportar cada probeta. En este estudio, se ensayaron 15 (5 por cada formulación) probetas de magnesita sinterizada a partir de brucita con 1, 3 y 5 % de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> y 20 (5 por cada formulación) probetas de magnesita sinterizada a partir de MgO cáustico con 0, 1, 3 y 5 % de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>. Las probetas que se ensayaron fueron cilíndricas mostrada en la figura 4.18 y las dimensiones se encuentran especificadas en la tabla 4.9, cabe mencionar que el ensayo se llevó a cabo hasta que las probetas se rompieron.

Ya que obtuvimos los resultados de la carga máxima soportada (datos de cada probeta por formulación) obtenida en KN, se procedió a convertirlo a N y el área de la probeta a mm<sup>2</sup> y para obtener la CCS se utilizó la ecuación 4.3 (para hacer la conversión de unidades a N/mm<sup>2</sup>).

**Tabla 4.9** Dimensiones de probetas de magnesita sinterizada a partir de brucita y MgO cáustico con diferentes porcentajes de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>.

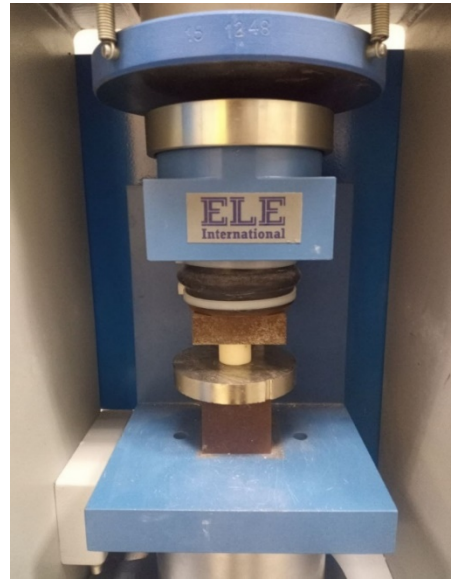
Precursor	Peso (g)	Altura (cm)	Diámetro (cm)
Brucita	14.21	1.38	1.95
MgO cáustico	13.6	1.28	2.01

$$CCS = \frac{C(N)}{A(mm^2)} \dots\dots\dots \text{ ECUACIÓN 4.3}$$

Donde:

C= carga máxima expresada en Newton

A=área de la probeta expresada en mm<sup>2</sup>



**Figura 4.19 Máquina de ensayo universal marca ELE- International, modelo ADR Auto V2.0, con capacidad máxima de 250 KN.**



# Capítulo 5 Resultados y discusiones

## 5.1 Introducción:

En este apartado se presenta los resultados de las pruebas de caracterización realizadas a las probetas de magnesia sinterizada con adiciones de 1, 3 y 5 % P/P de nanopartículas de Titania partiendo del precursores de  $Mg(OH)_2$  y  $MgO$  cáustico. Las probetas se caracterizaron mediante análisis DRX, análisis MEB, densidad y porosidad aparente y resistencia a la compresión en frío. Cabe mencionar que las diferentes pruebas mencionadas anteriormente se realizaron a probetas sinterizadas a  $1600^{\circ}C$  por 4 hrs.

## 5.2 Difracción de rayos X para probetas de magnesia sinterizada con adiciones de diferentes porcentajes en peso de nanopartículas de Titania partiendo de precursores de $Mg(OH)_2$ y $MgO$ cáustico.

En la figura 5.1 muestra un patrón de difracción de magnesia sinterizada sin nanopartículas. Así mismo, en el inciso b, c y d muestra tres patrones de Difracción de Rayos X de probetas de magnesia sinterizada a partir de brucita con adición de 1,3 y 5% P/P de nanopartículas de  $TiO_2$  sinterizadas a  $1600^{\circ}C$  durante 4 horas.

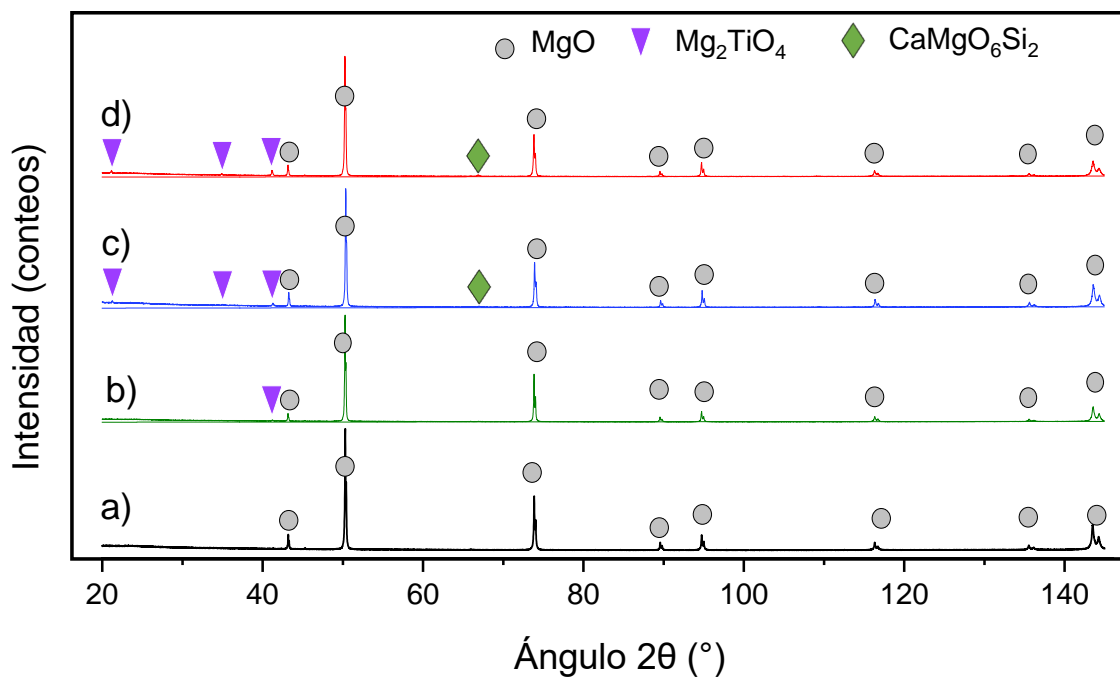
En el difractograma de magnesia sinterizada sin nanopartículas se observa picos característicos de  $MgO$ . En el caso del difractograma de magnesia sinterizada a partir de brucita con adición de 1 % de nanopartículas de  $TiO_2$ , se puede observar la formación de la fase de titanato de magnesio. Para el caso del difractograma de magnesia sinterizada a partir de brucita con adición de 3 y 5 % de nanopartículas  $TiO_2$ , se puede apreciar picos de  $MgO$ , la aparición de más picos de titanato de magnesio y la formación de la fase de silicato de calcio y magnesio.

En la figura 5.2 inciso a, muestra un patrón de difracción de magnesia sinterizada sin nanopartículas. Así mismo, en el inciso b, c y d muestra tres patrones de difracción de rayos X de probetas de magnesia sinterizada a partir de  $MgO$  cáustico con adición de 1,3 y 5% P/P de nanopartículas de  $TiO_2$  sinterizadas a  $1600^{\circ}C$  durante 4 horas.

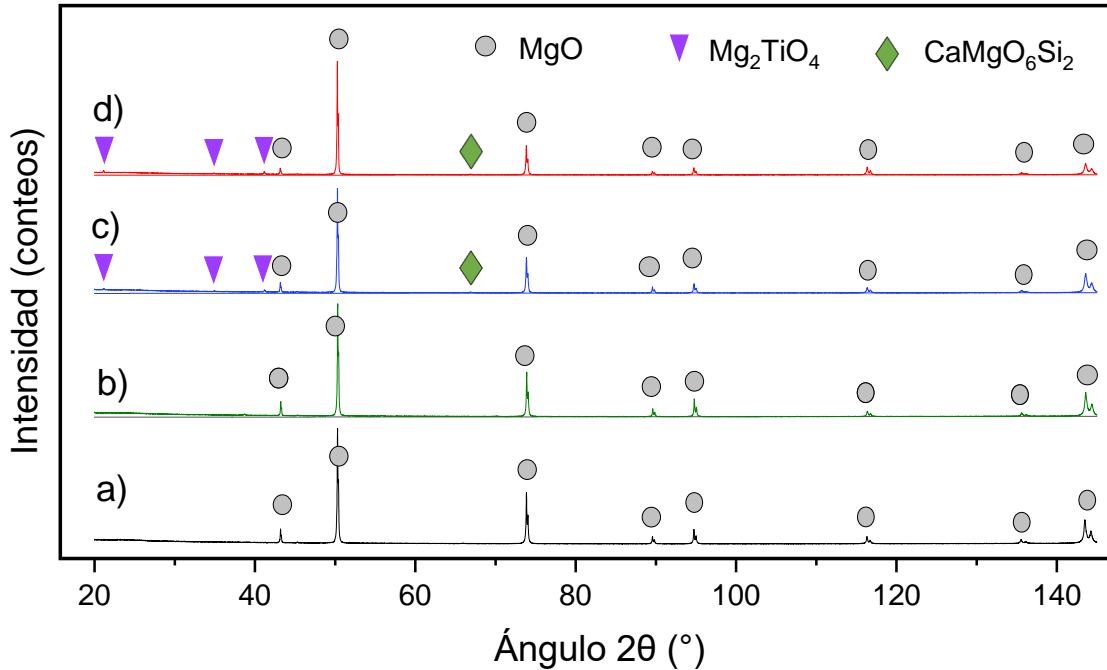
En el difractograma de magnesia sinterizada sin nanopartículas se observa picos característicos de  $MgO$ . En el caso del difractograma de magnesia sinterizada a partir de

MgO cáustico con adición de 1 % de nano-TiO<sub>2</sub>, no se alcanzó a detectar la formación de una nueva fase. Para el caso del difractograma de magnesia sinterizada a partir de MgO cáustico con adición de 3 y 5 % de nano-TiO<sub>2</sub>, se puede apreciar picos de MgO y la formación de picos de titanato de magnesio y en menor intensidad la fase de silicato de calcio y magnesio.

Cabe mencionar, que en todas los difractogramas de magnesia sinterizada a partir del precursor de brucita y MgO cáustico, la fase principal es MgO y que a medida que aumentaba el porcentaje de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, aumenta la intensidad de las fases formadas que en este caso fue titanato de magnesio, silicato de calcio y magnesio.



**Figura 5.1** Difracción de rayos x de probetas de magnesia sinterizadas a 1600 °C, a) sin nanopartículas. A partir de brucita con adición de: b)1%, c) 3% y d)5 % de nanopartículas de dióxido de titanio.



**Figura 5.2 Difracción de rayos x de probetas de magnesia sinterizadas a 1600 °C, a) sin nanopartículas. A partir de magnesia cáustica con adición de: b)1%, c) 3% y d)5 % de nanopartículas de dióxido de titanio.**

A continuación, se muestra algunas características de las fases encontradas en el análisis DRX:

- $\text{CaMgO}_6\text{Si}_2$  tiene una estructura monoclinica, densidad  $3.28 \text{ g/cm}^3$  [22], con un punto de fusión de  $1391 \text{ °C}$ .
- Titanato de magnesio: Qandilita, sistema cúbico de tipo espinela inversa, densidad  $3.45 \text{ g/cm}^3$ , con un punto de fusión de  $1840 \text{ °C}$ , formado por encima de  $1150 \text{ °C}$

La relación  $\text{MgO-TiO}_2$  incluye tres fases de titanato de magnesio:  $\text{MgTiO}_3$  (geikielita),  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$  (qandilita) y  $\text{MgTi}_2\text{O}_5$  (karrooita) [23].

- La geikielita: estructura romboédrica de tipo ilmenita, presentado a temperaturas superiores a  $600 \text{ °C}$  y estable desde la temperatura ambiente hasta su punto de fusión.
- Qandilita: sistema cúbico de tipo espinela inversa, densidad  $3.45 \text{ g/cm}^3$ , con un punto de fusión de  $1840 \text{ °C}$ , formado por encima de  $1150 \text{ °C}$
- Karrooite: sistema ortorrómbico de tipo pseudo-brookita, formado por encima de  $500 \text{ °C}$ .

### **5.3 Análisis morfológico de probetas de magnesia sinterizada a partir de precursor de Mg(OH)<sub>2</sub> y MgO cáustico sin y con adición del 1, 3 y 5 % de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, sinterizada a 1600 °C durante 4 horas.**

Se realizó un análisis morfológico, análisis semicuantitativo y un mapeo elemental a probetas de magnesia sinterizada a partir de precursor de Mg(OH)<sub>2</sub> y MgO cáustico con adición de 1, 3 y 5% de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, sinterizada a 1600 °C durante 4 horas. Se requirió de tres probetas a partir del precursor de brucita, una con 1 %, otra con 3% y otra con 5% de adición de nanopartículas de dióxido de titanio y lo mismo se requirió para las probetas a partir del precursor de magnesio cáustico. Cabe mencionar que los mismos análisis se realizó para una probeta de magnesia elaborada a partir de magnesia cáustica sin adición de nanopartículas, esto se realizó como una muestra base. Las micrografías fueron tomadas a escala de 1 mm, 200, 100, 50 y 20 μm, esta escala fue la misma para todas las muestras. La zona analizada del mapeo elemental fue de 50 μm para la probeta que se le adicione el 1 % de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> y de 20 μm para el resto de las probetas. En el caso del análisis elemental se analizó en tres zonas una sobre el grano y dos sobre el límite de grano considerando las tonalidades.

#### **5.3.1 Análisis morfológico de probetas de magnesia sinterizada a partir del precursor de Mg(OH)<sub>2</sub> con adición del 1, 3 y 5 % de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, sinterizada a 1600 °C durante 4 horas.**

La figura 5.3 muestra un análisis morfológico y semicuantitativo de una probeta de magnesia sinterizada a partir del precursor brucita con adición del 1% de nano-TiO<sub>2</sub>, sinterizada a 1600 °C durante 4 horas. En la micrografía a escala de 1 mm se alcanza a observar porosidad y a escala menores de 200 μm se alcanza a observar los límites de grano alrededor de los granos de magnesia que tienen forma ovalada. Además, se alcanza a distinguir que la porosidad se encuentra por los límites de grano y tiene forma irregular, ovalada y circular, estas dos últimas en cantidades mayores.

El análisis elemental semi cuantitativo que se realizó en diferentes zonas de la probeta con morfología a escala de 20 μm, en el cual se observa que en la zona 1 correspondiente al tono gris oscuro, se detectó elementos de O y Mg; en la zona 2 de tono blanco grisáceo,

se detectó elementos como C, O, Mg, Al, Si, P, Ca y Ti y la zona 3 de tono blanco grisáceo se detectó elementos de O, Mg, Al, Si y Ti.

La figura 5.4 muestra un mapeo realizado en un área a escala de 50  $\mu\text{m}$ , en dicha figura se puede observar la distribución de elementos de O, Mg, Al, Si, P, Ca y Ti. El O y el Mg en cantidades mayores ya que forman óxido de magnesio, la fase principal en este análisis. En cuanto al Al, Si, P, Ca y Ti muestran una distribución en los límites de grano, siendo el Ca con mayor presencia en la distribución. En cuanto al P, no corresponde a alguna impureza del magnesio o del  $\text{TiO}_2$ , esto podría corresponder a alguna contaminación en la preparación de la muestra para ser sometido a MEB.

La figura 5.5 muestra un análisis morfológico y semicuantitativo de una probeta de magnesia sinterizada a partir del precursor brucita con adición del 3% de nano- $\text{TiO}_2$ , sinterizada a 1600  $^{\circ}\text{C}$  durante 4 horas. En la micrografía a escala de 1 mm se alcanza a observar porosidad y a escala menores de 200  $\mu\text{m}$  se alcanza a observar los límites de grano alrededor de los granos de magnesia que tienen forma ovalada. Además, se alcanza a distinguir que la porosidad se encuentra por los límites de grano y tiene forma irregular, ovalada y circular, estas dos últimas en cantidades mayores.

El análisis elemental semi cuantitativo que se realizó en diferentes zonas de la probeta con morfología a escala de 20  $\mu\text{m}$ , en el cual se observa que en la zona 1 correspondiente al tono gris oscuro, se detectó elementos de O y Mg; en la zona 2 de tono blanco grisáceo, se detectó elementos como O, Mg, Al, Si, P, Ca y Ti y la zona 3 de tono blanco se detectó elementos de O, Mg, Al, Si, Ca y Ti, en este caso, el Ti de mayor porcentaje en peso.

La figura 5.6 muestra un mapeo realizado en un área a escala de 20  $\mu\text{m}$ , en dicha figura se puede observar la distribución de elementos de O, Mg, Al, Si, P, Ca y Ti. El O y el Mg en cantidades mayores ya que forman óxido de magnesio, la fase principal en este análisis. En cuanto al Al, Si, P, Ca y Ti muestran una distribución en los límites de grano, siendo el Ti con mayor presencia en la distribución. En cuanto al P, no corresponde a alguna impureza del magnesio o de  $\text{TiO}_2$ , esto podría corresponder a alguna contaminación en la preparación de la muestra para ser sometido a MEB.

La figura 5.7 muestra un análisis morfológico y semicuantitativo de una probeta de magnesia sinterizada a partir del precursor brucita con adición del 5% de nano-TiO<sub>2</sub>, sinterizada a 1600 °C durante 4 horas. En la micrografía a escala de 1 mm se alcanza a observar porosidad y a escala menores de 200 μm se alcanza a observar los límites de grano alrededor de los granos de magnesia que tienen forma ovalada. Además, se alcanza a distinguir que la porosidad se encuentra por los límites de grano y tiene forma irregular, ovalada y circular, estas dos últimas en cantidades mayores. Así mismo, se puede observar pequeñas concentraciones de aglomerados.

El análisis elemental semi cuantitativo que se realizó en diferentes zonas de la probeta con morfología a escala de 20 μm, en el cual se observa que en la zona 1 correspondiente al tono gris oscuro, se detectó elementos de O y Mg; en la zona 2 de tono blanco grisáceo, se detectó elementos como O, Mg, Al, Si, Ca y Ti y la zona 3 de tono más claro de blanco grisáceo se detectó elementos de O, Mg, Al, Si y Ti.

La figura 5.8 muestra un mapeo realizado en un área a escala de 20 μm, en dicha figura se puede observar la distribución de elementos de O, Mg, Al, Si, P, Ca y Ti. El O y el Mg en cantidades mayores ya que forman óxido de magnesio, la fase principal en este análisis. En cuanto al Al, Si, P, Ca y Ti muestran una distribución en los límites de grano, siendo el Ti con mayor presencia en la distribución. En cuanto al P, no corresponde a alguna impureza del magnesio o del TiO<sub>2</sub>, esto podría corresponder a alguna contaminación en la preparación de la muestra para ser sometido a MEB.

Cabe destacar que en las probetas a partir de brucita con adición del 1 % P/P de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> sinterizada a 1600 °C, con una micrografía de 1 mm se alcanza a observar pequeñas porosidades y con la adición del 3 % y 5 % a la misma escala se alcanza a observar porosidades más grandes, siendo el último de mayor tamaño. Es decir, a mayor adición de nanopartículas en el precursor de brucita se observó mayor porosidad y además la formación aglomerados, este último se observó al añadir 5 % P/P de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> mostrada en la micrografía a 100 μm. Así mismo, se puede observar que los aglomerados ensancharon los límites de grano. Por otro lado, las tonalidades blanco a blanco grisáceo presentadas en la morfología, se debió al contenido de Ti, porque entre menos contenido de Ti más intenso es el blanco grisáceo y viceversa, ya que los que

contenían más Ti su tono era más blanco. Para el caso de la zona gris oscuro, no contenía el elemento Ti.

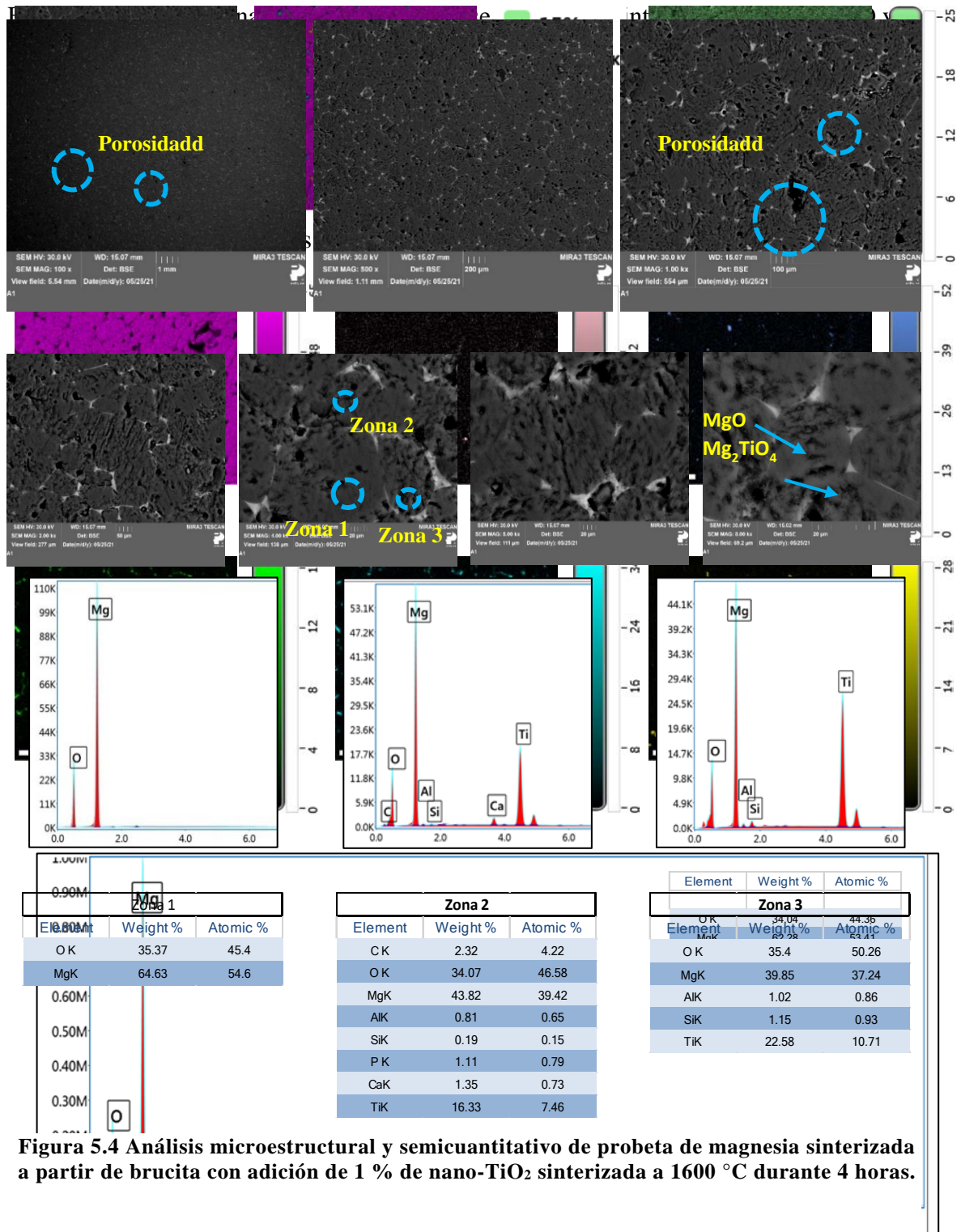
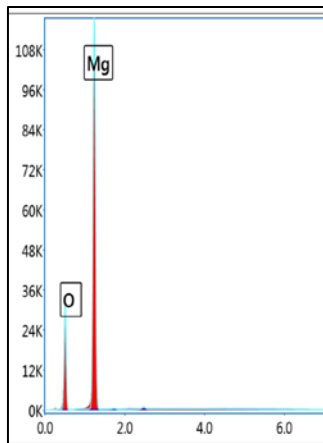
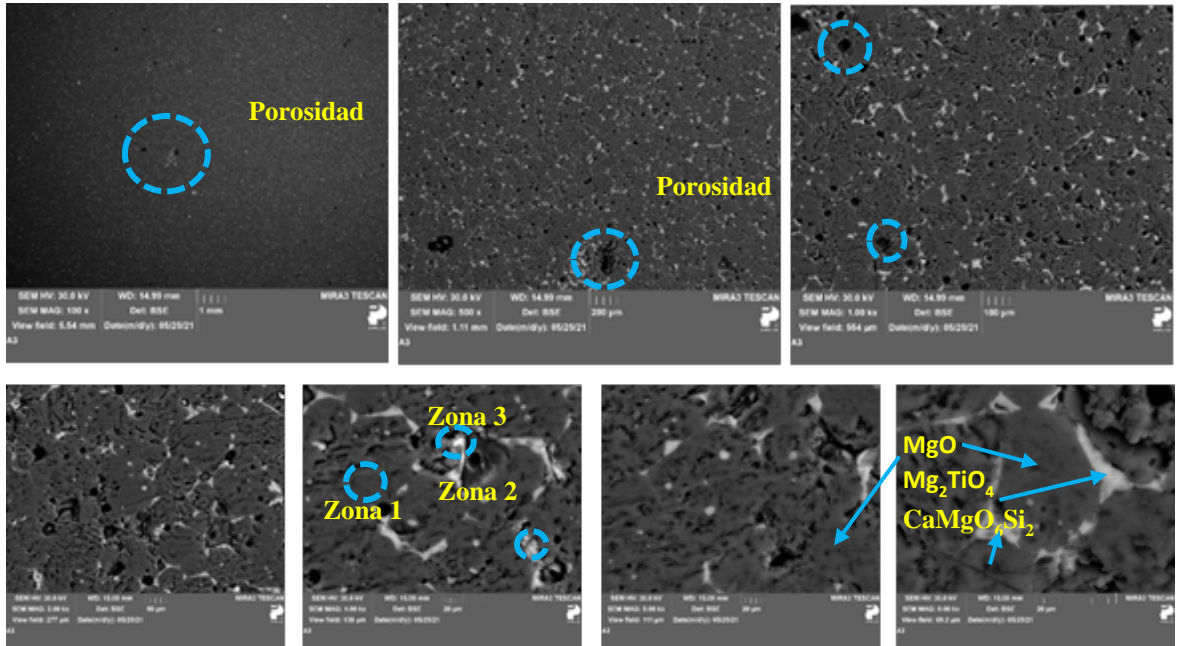
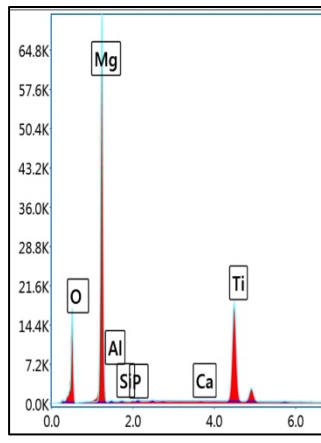


Figura 5.4 Análisis microestructural y semicuantitativo de probeta de magnesia sinterizada a partir de brucita con adición de 1 % de nano-TiO<sub>2</sub> sinterizada a 1600 °C durante 4 horas.

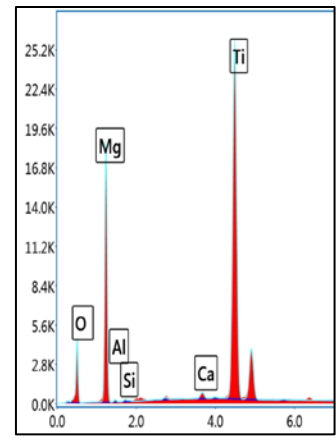
Figura 5.3 Mapeo elemental por EDS de probeta de magnesia sinterizada a partir de brucita con adición de 1 % de TiO<sub>2</sub> sinterizada a 1600 °C durante 4 horas.



Zona 1		
Element	Weight%	Atomic %
O K	35.37	45.4
MgK	64.63	54.6



Zona 3		
Element	Weight %	Atomic %
O K	34.81	47.84
MgK	49.2	44.49
AlK	0.55	0.45
SiK	0.21	0.17
P K	0.22	0.16
CaK	0.08	0.04
TiK	14.92	6.85



Zona 2		
Element	Weight %	Atomic %
O K	30.02	47.18
MgK	30.99	32.05
AlK	0.39	0.36
SiK	0.22	0.19
CaK	0.56	0.35
TiK	37.82	19.85

Figura 5.5 Análisis microestructural y semicuantitativo de probeta de magnesia sinterizada a partir de brucita con adición de 3 % de nano-TiO<sub>2</sub> sinterizada a 1600 °C durante 4 horas.



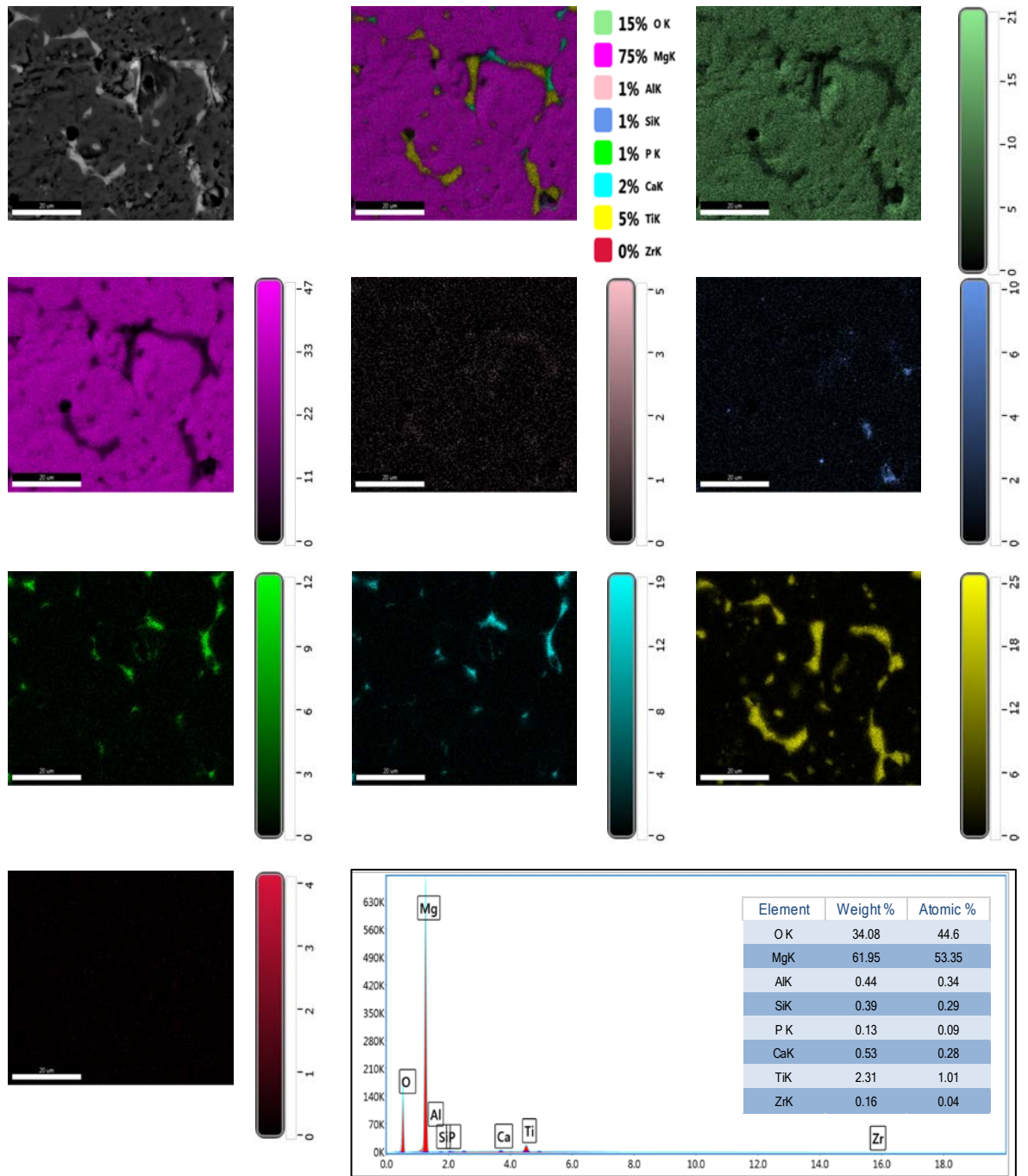
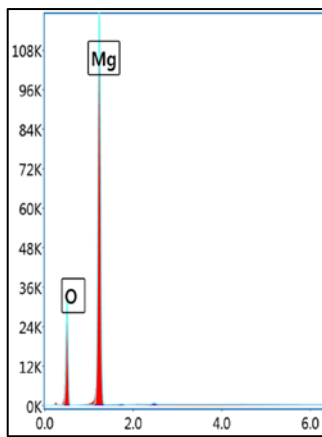
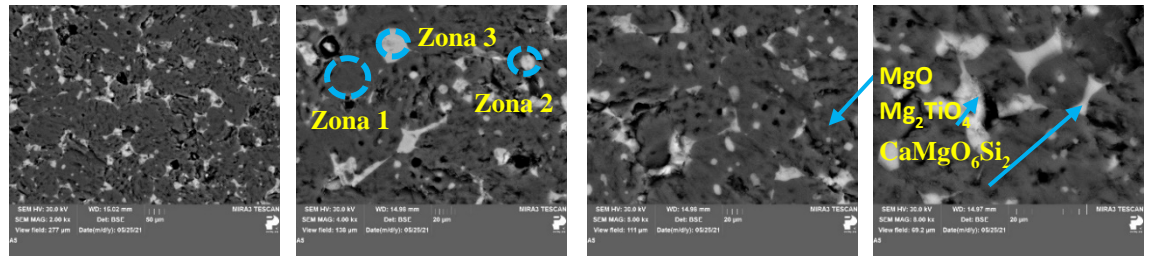
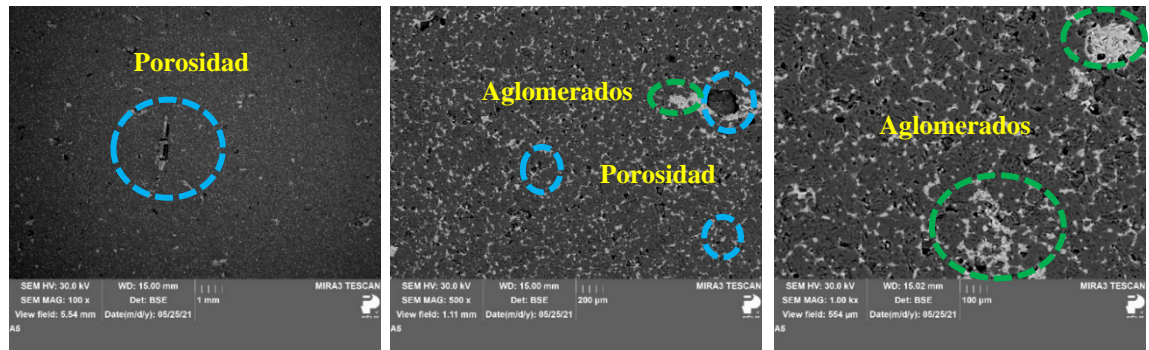
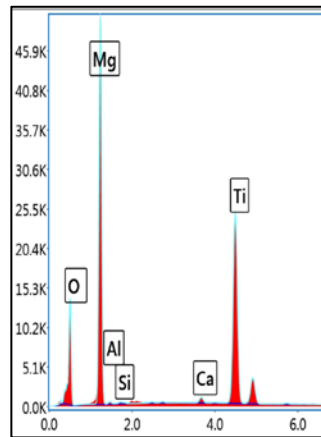


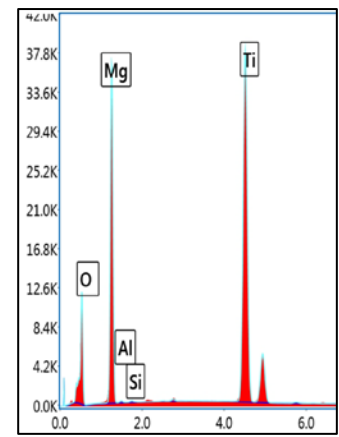
Figura 5.6 Mapeo elemental por EDS de probeta de magnesio sinterizada a partir de brucita con adición de 3 % de  $\text{TiO}_2$  sinterizadas a  $1600^\circ\text{C}$  durante 4 horas.



Zona 1		
Element	Weight %	Atomic %
O K	35.13	45.14
MgK	64.87	54.86



Zona 2		
Element	Weight %	Atomic %
O K	35.68	50.32
MgK	41.71	38.7
AlK	0.53	0.44
SiK	0.26	0.21
CaK	0.54	0.3
TiK	21.28	10.02



Zona 3		
Element	Weight %	Atomic %
O K	36.3	53.18
MgK	32.62	31.44
AlK	0.32	0.27
SiK	0.16	0.13
TiK	30.61	14.98

Figura 5.7 Análisis microestructural y semicuantitativo de probeta de magnesia sinterizada a partir de brucita con adición de 5 % de nano-TiO<sub>2</sub> sinterizada a 1600 °C durante 4 horas.

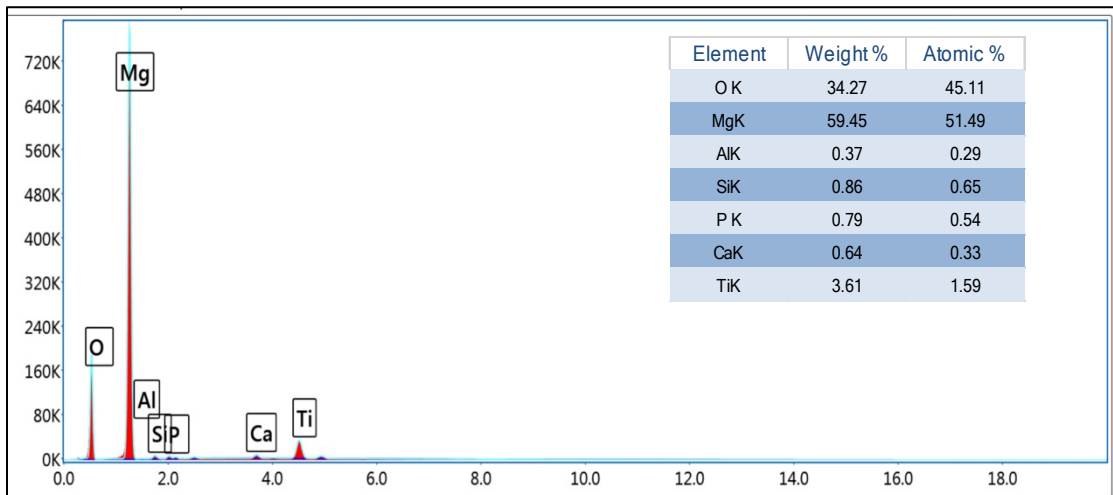
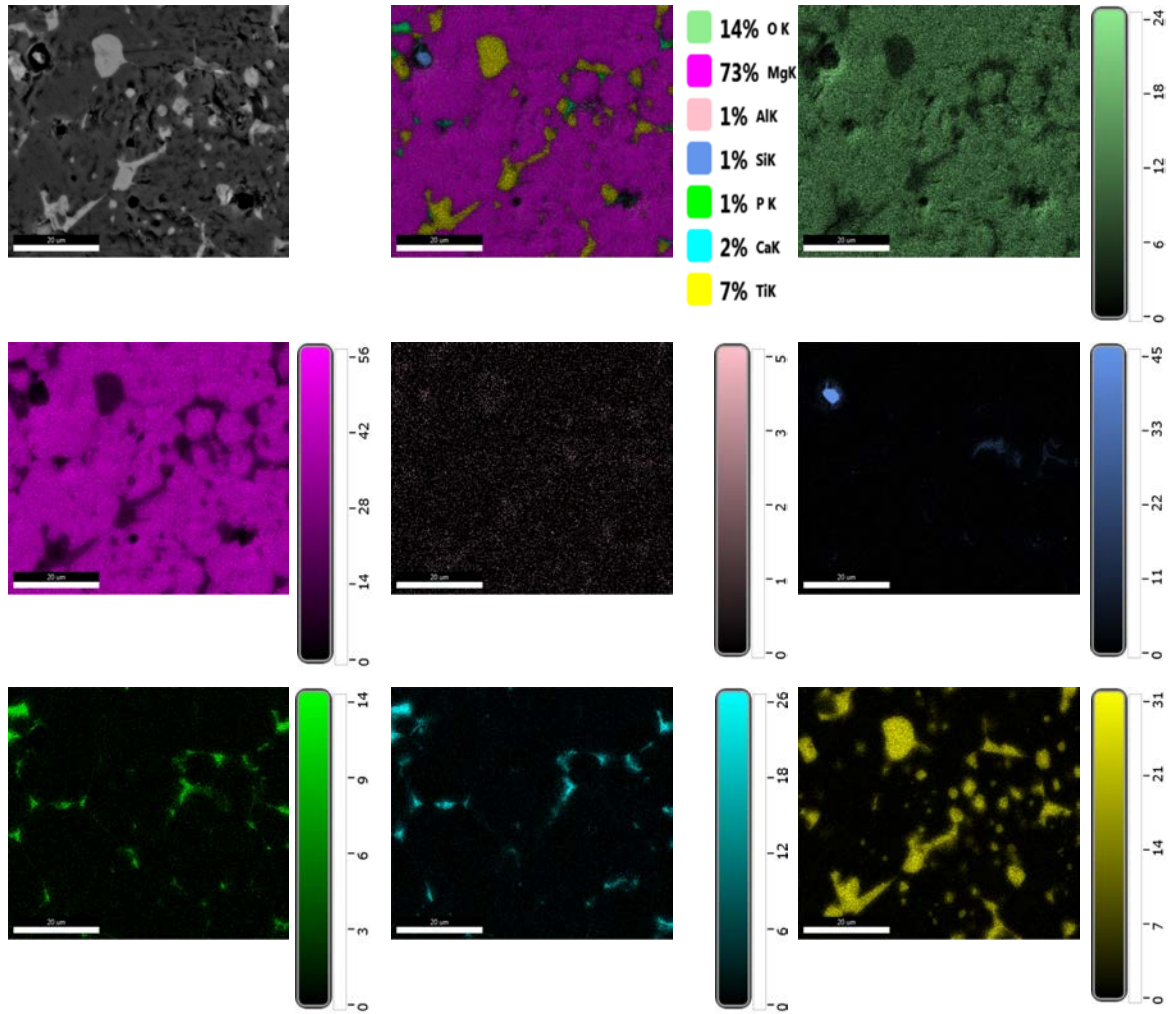


Figura 5.8 Mapeo elemental por EDS de probeta de magnesita sinterizada a partir de brucita con adición de 5 % de  $\text{TiO}_2$  sinterizadas a  $1600^\circ\text{C}$  durante 4 horas.

### **5.3.2 Análisis morfológico las muestras de probetas de magnesia sinterizada a partir de precursor de MgO cáustico sinterizada a 1600 °C durante 4 horas.**

Todas las micrografías fueron tomadas a escala de 1 mm, 200, 100, 50 y 20  $\mu\text{m}$  y para la zona analizada del mapeo elemental fue de 20  $\mu\text{m}$  para todas las muestras. En el caso del análisis elemental se analizó en tres zonas una sobre el grano y dos sobre el límite de grano considerando las tonalidades gris oscuro, blanco y blanco grisáceo.

La figura 5.9 muestra un análisis morfológico y semicuantitativo de una probeta de magnesia sinterizada a partir del precursor MgO cáustico sinterizada a 1600 °C durante 4 horas. En las micrografías a distintas escalas se puede observar algunos granos de magnesia de forma ovalada y porosidad de forma irregular.

El análisis elemental semi cuantitativo que se realizó en diferentes zonas de la probeta con morfología a escala de 20  $\mu\text{m}$ , en el cual se observa que en la zona 1 correspondiente al tono gris oscuro, se detectó elementos de O y Mg; en la zona 2 de tono blanco grisáceo, se detectó elementos como O, Mg, Al, Si, P y Ca. Además, se realizó otro análisis en otra zona de tono blanco grisáceo identificado por zona 3, en el cual, se detectó los mismos elementos antes mencionados, en ambos análisis con un alto contenido en porcentaje en peso de Ca pero menor que el O y Mg.

La figura 5.10 muestra un mapeo realizado en un área a escala de 20  $\mu\text{m}$ , en dicha figura se puede observar la distribución de elementos de O, Mg, Al, Si y Ca. El O y el Mg en cantidades mayores que forman la fase óxido de magnesio.

La figura 5.11 muestra un análisis morfológico y semicuantitativo de una probeta de magnesia sinterizada a partir del precursor MgO cáustico con adición del 1% de nano-TiO<sub>2</sub>, sinterizada a 1600 °C durante 4 horas. En la micrografía a escala de 1 mm se alcanza a observar porosidad y microgrietas y a escala menores de 200  $\mu\text{m}$  se alcanza a observar los límites de grano alrededor de los granos de magnesia que tienen forma ovalada. Además, se alcanza a distinguir que la porosidad se encuentra por los límites de grano y

tiene forma irregular, ovalada y circular, estas dos últimas en cantidades mayores. Así mismo, se puede observar microgrietas y una pequeña concentración de aglomerado. El análisis elemental semi cuantitativo que se realizó en diferentes zonas de la probeta con morfología a escala de 20  $\mu\text{m}$ , en el cual se observa que en la zona 1 correspondiente al tono gris oscuro, se detectó elementos de C, O, Mg y Si; en la zona 2 de tono blanco grisáceo, se detectó elementos como O, Mg, Al, Si, Ca y Ti y la zona 3 de tono blanco grisáceo se detectó elementos de O, Mg, Al, Si, Ca y Ti.

La figura 5.12 muestra un mapeo realizado en un área a escala de 20  $\mu\text{m}$ , en dicha figura se puede observar la distribución de elementos de O, Mg, Al, Si, P, Ca y Ti. El O y el Mg en cantidades mayores ya que forman óxido de magnesio, la fase principal en este análisis. En cuanto al Si, P, Ca y Ti muestran una distribución en los límites de grano, siendo el Si, P y Ca en menor presencia y el Ti con mayor presencia en la distribución. Así mismo, se observa que la zona aglomerada de partículas que ensancharon el límite de grano corresponde al elemento Ti. En cuanto al P, no corresponde a alguna impureza del magnesio o del  $\text{TiO}_2$ , esto podría corresponder a alguna contaminación en la preparación de la muestra para ser sometido a MEB.

La figura 5.13 muestra un análisis morfológico y semicuantitativo de una probeta de magnesia sinterizada a partir del precursor  $\text{MgO}$  cáustico con adición del 3% de nano- $\text{TiO}_2$ , sinterizada a 1600  $^\circ\text{C}$  durante 4 horas. En la micrografía a escala de 1 mm se alcanza a observar porosidad, microgrietas y pequeñas concentraciones de aglomerados. Y a escala menores de 200  $\mu\text{m}$  se alcanza a observar los límites de grano alrededor de los granos de magnesia que tienen forma ovalada. Además, se alcanza a distinguir que la porosidad se encuentra por los límites de grano y tiene forma irregular, ovalada y circular, estas dos últimas en cantidades mayores. Así mismo, se puede observar microgrietas y una concentración de aglomerados.

El análisis elemental semi cuantitativo que se realizó en diferentes zonas de la probeta con morfología a escala de 20  $\mu\text{m}$ , en el cual se observa que en la zona 1 correspondiente al tono gris oscuro, se detectó elementos de C, O, Mg y Si; en la zona 2 de tono blanco

grisáceo, se detectó elementos como O, Mg, Al, Si, Ca y Ti y la zona 3 de tono blanco grisáceo se detectó elementos de O, Mg, Al, Si, Ca y Ti.

La figura 5.14 muestra un mapeo realizado en un área a escala de 20  $\mu\text{m}$ , en dicha figura se puede observar la distribución de elementos de O, Mg, Si, P, Ca y Ti. El O y el Mg presentes en mayor porcentaje en peso ya que forman óxido de magnesio, la fase principal en este análisis. En cuanto al Si, P, Ca y Ti muestran una distribución en los límites de grano, siendo el Si, P y Ca en menor presencia y el Ti con mayor presencia en la distribución. Así mismo, se observa que la zona aglomerada de partículas que ensancharon el límite de grano corresponde al elemento Ti. En cuanto al P, no corresponde a alguna impureza del magnesio o del  $\text{TiO}_2$ , esto podría corresponder a alguna contaminación en la preparación de la muestra para ser sometido a MEB.

La figura 5.15 muestra un análisis morfológico y semicuantitativo de una probeta de magnesia sinterizada a partir del precursor  $\text{MgO}$  cáustico con adición del 3% de nano- $\text{TiO}_2$ , sinterizada a 1600  $^{\circ}\text{C}$  durante 4 horas. En la micrografía a escala de 1 mm se alcanza a observar porosidad y microgrietas y a escala menores de 200  $\mu\text{m}$  se alcanza a observar los límites de grano alrededor de los granos de magnesia que tienen forma ovalada. Además, se alcanza a distinguir que la porosidad se encuentra por los límites de grano y tiene forma irregular, ovalada y circular, estas dos últimas en cantidades mayores. Así mismo, se puede observar microgrietas y una pequeña concentración de aglomerados.

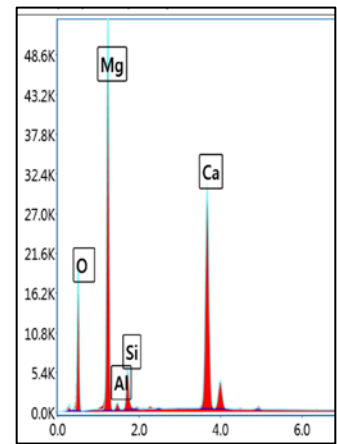
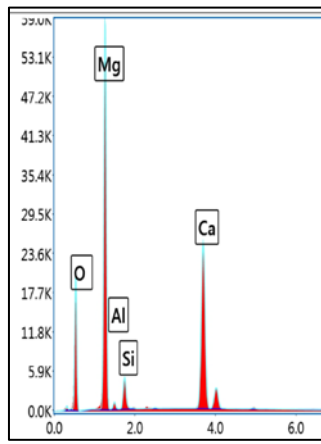
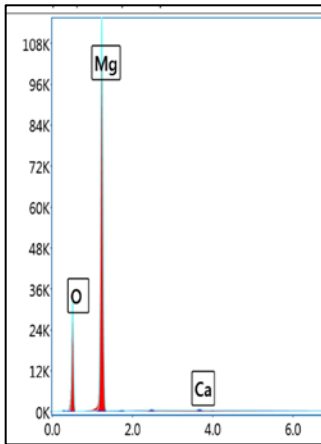
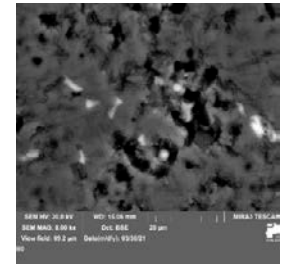
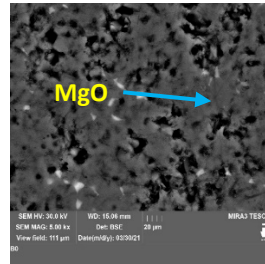
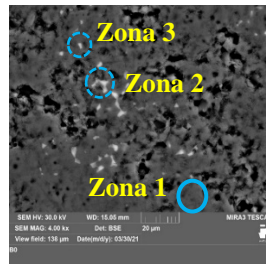
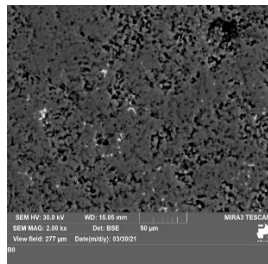
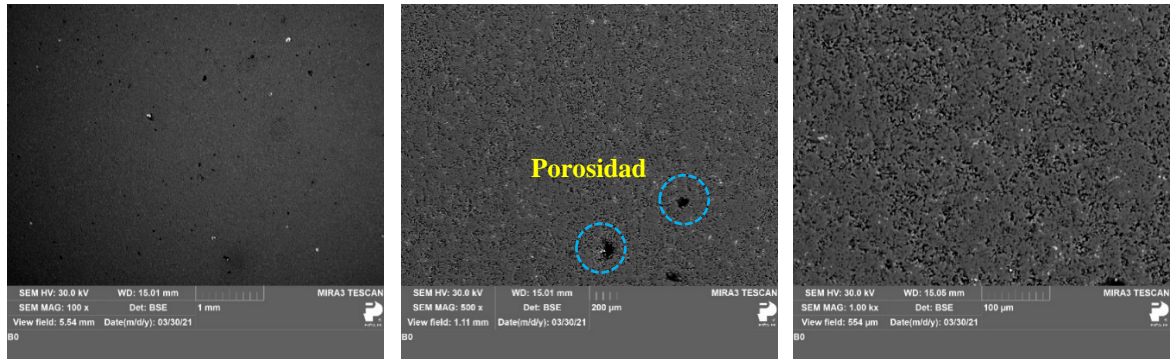
El análisis elemental semi cuantitativo que se realizó en diferentes zonas de la probeta con morfología a escala de 20  $\mu\text{m}$ , en el cual se observa que en la zona 1 correspondiente al tono gris oscuro, se detectó elementos de O, Mg y Si; en la zona 2 de tono blanco grisáceo, se detectó elementos como O, Mg, Al, Si, Ca y Ti y la zona 3 de tono blanco grisáceo se detectó elementos de O, Mg, Al, Si y Ti.

La figura 5.16 muestra un mapeo realizado en un área a escala de 20  $\mu\text{m}$ , en dicha figura se puede observar la distribución de elementos de O, Mg, Si, P, Ca y Ti. El O y el Mg presentes en mayor porcentaje en peso ya que forman óxido de magnesio, la fase principal

en este análisis. En cuanto al Si, P, Ca y Ti muestran una distribución en los límites de grano, siendo el Si, P y Ca en menor presencia y el Ti con mayor presencia en la distribución. Así mismo, se observa que la zona aglomerada de partículas que ensancharon el límite de grano corresponde al elemento Ti. En cuanto al P, no corresponde a alguna impureza del magnesio o del  $\text{TiO}_2$ , esto podría corresponder a alguna contaminación en la preparación de la muestra para ser sometido a MEB.

Cabe destacar que en las probetas a partir de MgO cáustico con adición del 1 % P/P de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  sinterizada a  $1600\text{ }^\circ\text{C}$ , con una micrografía de 1 mm se alcanza a observar pequeñas porosidades y pequeñas concentraciones de aglomerados, y con la adición del 3 % y 5 % a la misma escala se alcanza a observar porosidades más grandes, siendo el ultimo de mayor tamaño. Es decir, a mayor adición de nanopartículas en el precursor de MgO cáustico se observó mayor porosidad y formación de aglomerados. Así mismo, se puede observar que los aglomerados ensancharon los límites de grano. Por otro lado, las tonalidades de blanco a blanco grisáceo presentadas en la morfología, se debió al contenido de Ti, explicada anteriormente.

Es importante mencionar, que la principal fase es el MgO sinterizado y que el MgO y las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  formaron la fase de  $\text{MgO}_2\text{TiO}_4$ , así como también, el MgO, Si y Ca formaron la fase de  $\text{CaMgOSi}_2$ . Fases que se presentaron por los límites de grado, considerando el análisis MEB.



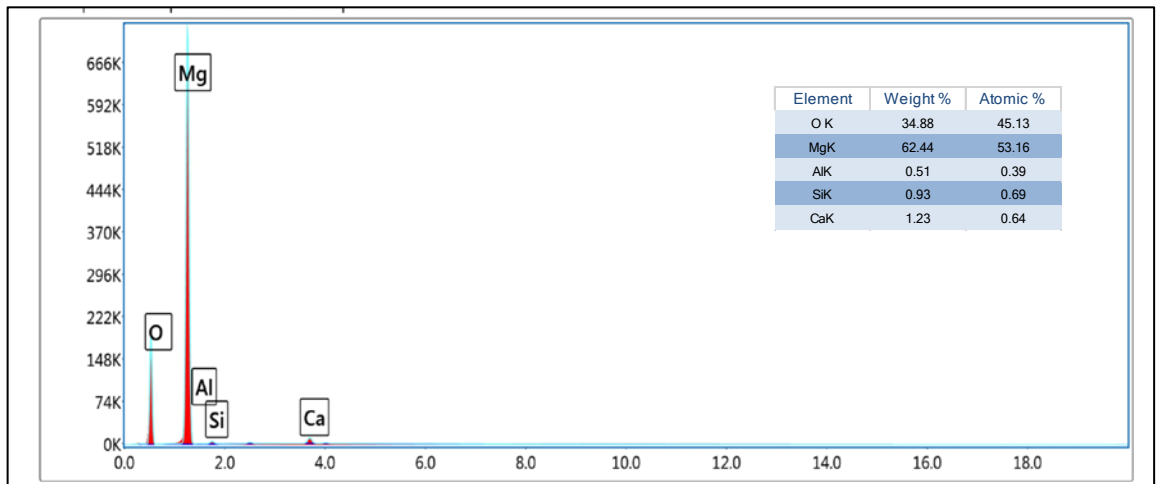
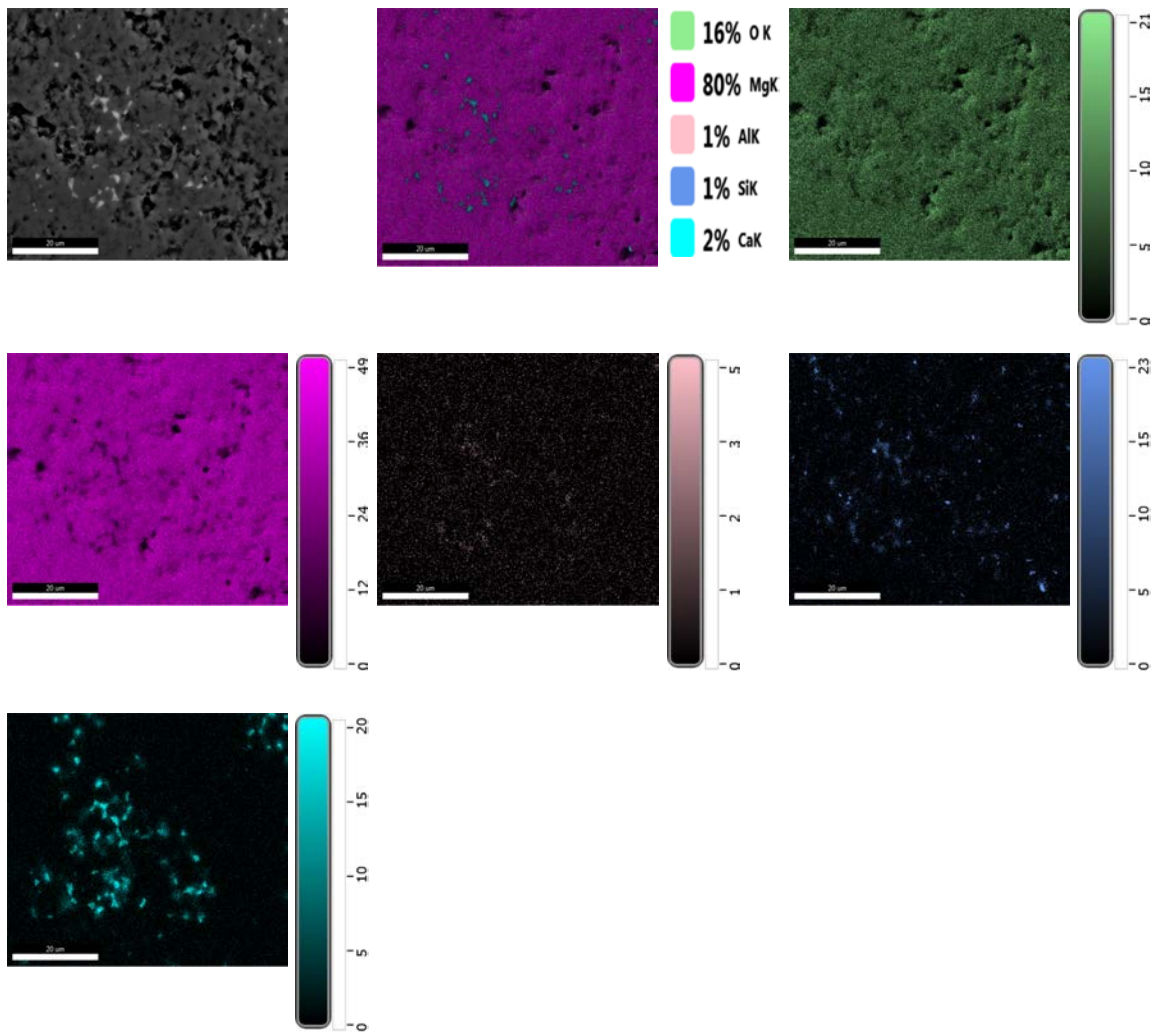
Zona 1		
Element	Weight %	Atomic %
O K	36.12	46.28
MgK	63.44	53.49
CaK	0.44	0.23

Zona 2		
Element	Weight %	Atomic %
O K	40.32	53.86
MgK	38.05	33.45
AlK	1.28	1.01
SiK	3.61	2.74
CaK	16.74	8.93

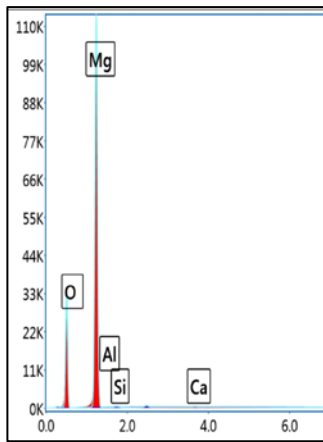
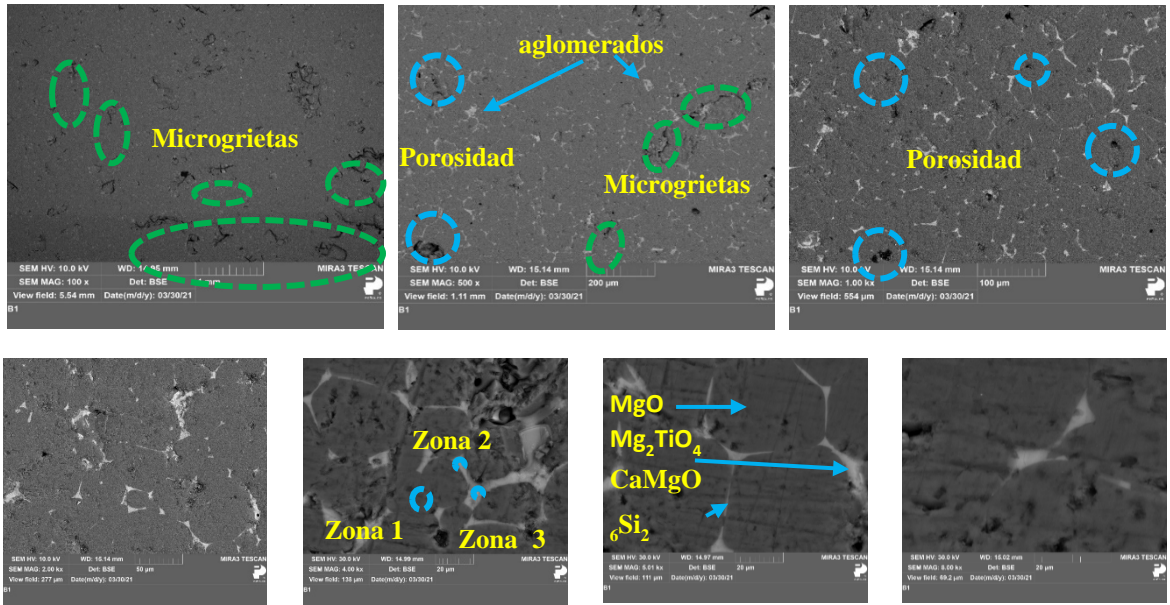
Zona 3		
Element	Weight %	Atomic %
O K	40.73	54.82
MgK	35.03	31.03
AlK	1.04	0.83
SiK	3.74	2.87
CaK	19.46	10.45

**Figura 5.9** Análisis microestructural y semicuantitativo de probeta de magnesia sinterizada a partir de MgO con sinterizada a 1600 °C durante 4 horas.

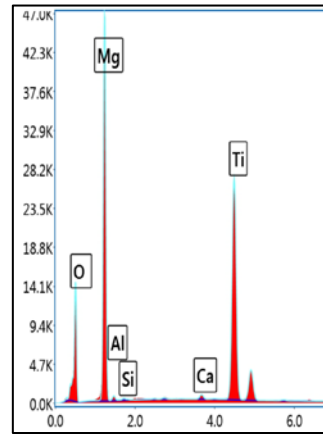




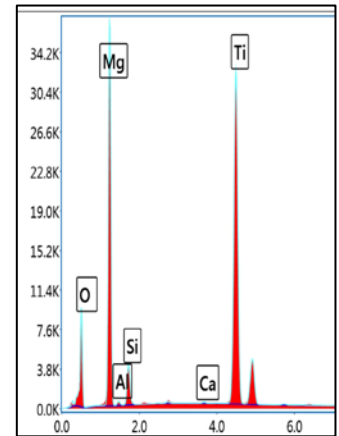
**Figura 5.10** Mapeo elemental por EDS de probeta de magnesita sinterizada a partir de MgO sinterizadas a 1600°C durante 4 horas.



Zona 1		
Element	Weight %	Atomic %
O K	35.93	46.08
MgK	62.84	53.03
AlK	0.62	0.47
SiK	0.47	0.34
CaK	0.14	0.07

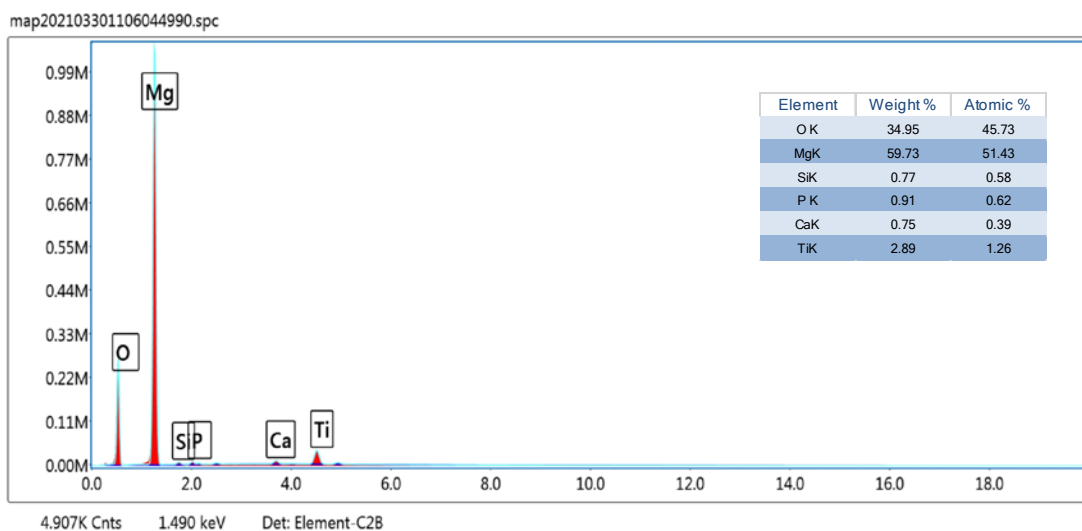
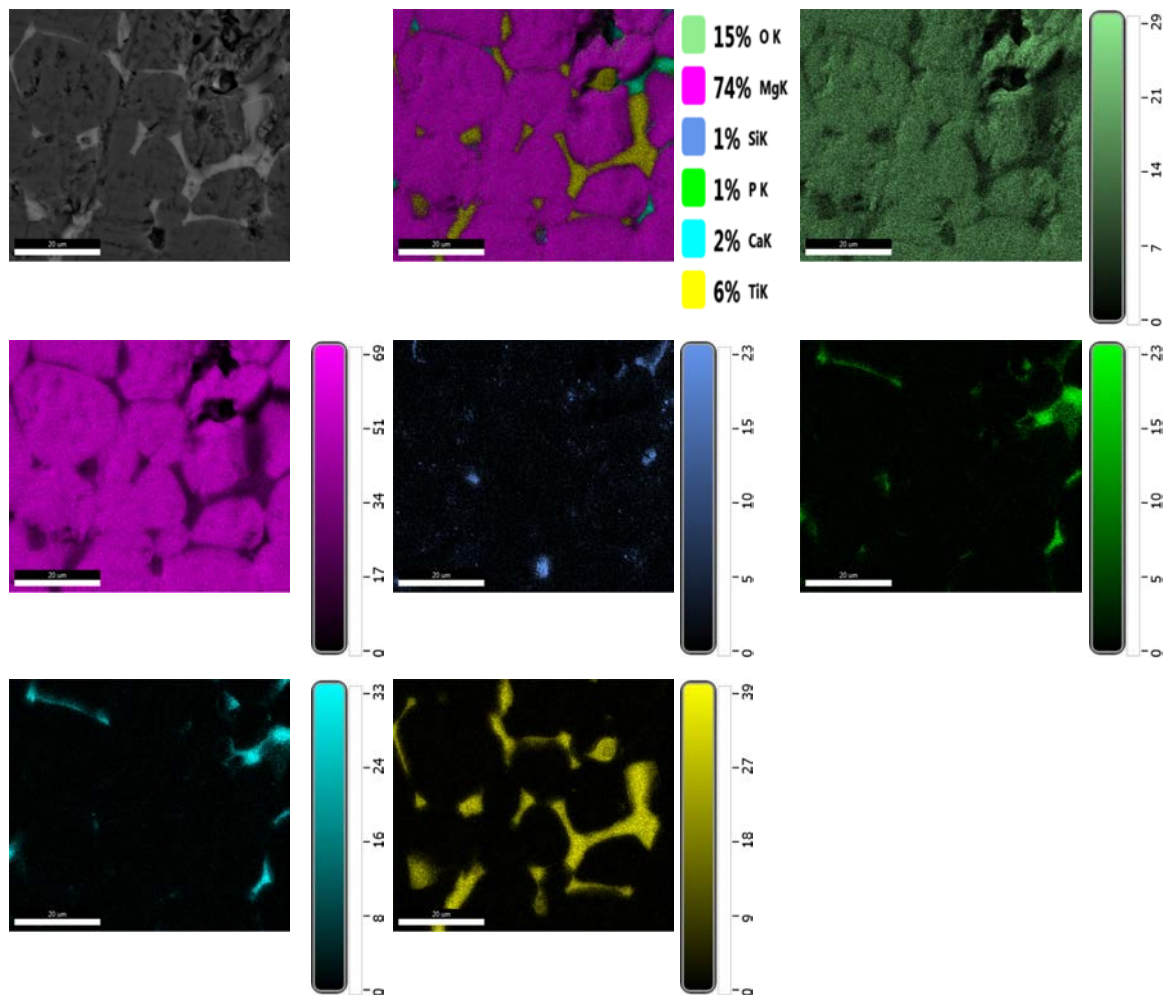


Zona 2		
Element	Weight %	Atomic %
O K	37.13	52.26
MgK	39.05	36.17
AlK	0.75	0.63
SiK	0.2	0.16
CaK	0.38	0.21
TiK	22.48	10.57

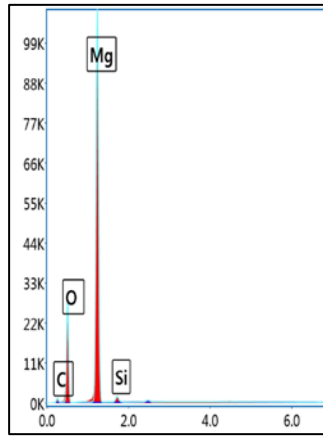
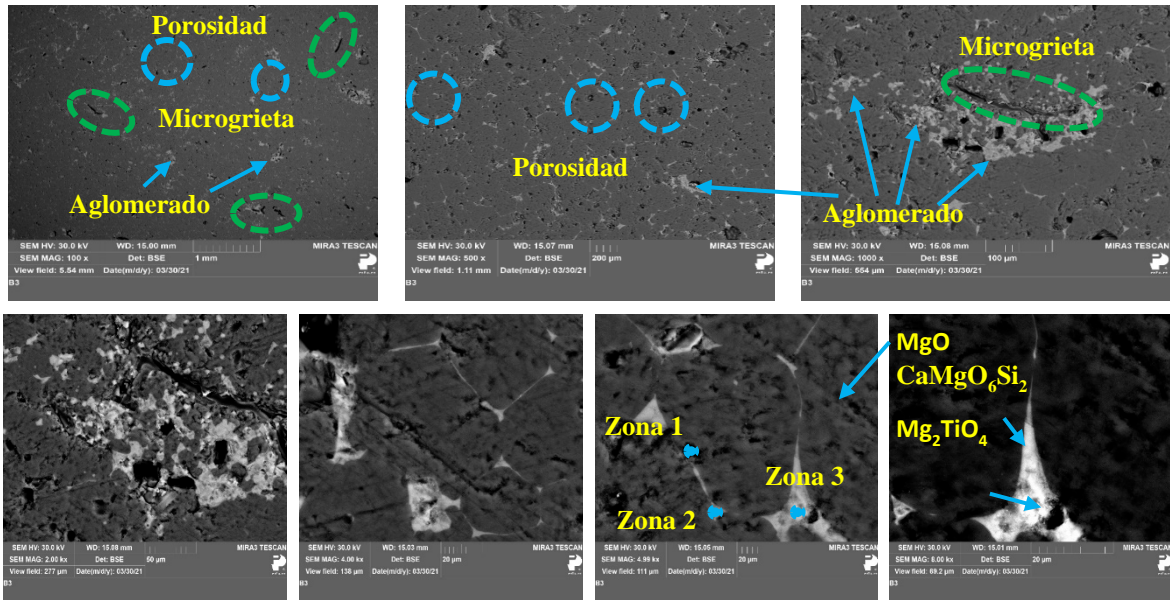


Zona 3		
Element	Weight %	Atomic %
O K	31.96	47.78
MgK	34.44	33.89
AlK	0.62	0.55
SiK	3.66	3.12
CaK	0.12	0.07
TiK	29.2	14.58

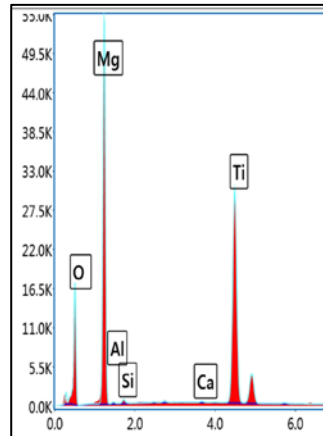
Figura 5.11 Análisis microestructural y semicuantitativo de probeta de magnesia sinterizada a partir MgO cáustico sinterizada con 1 % TiO<sub>2</sub> a 1600°C durante 4 horas.



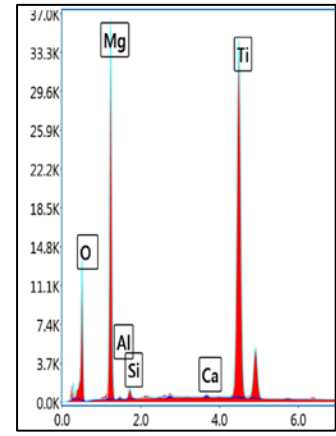
**Figura 5.12** Mapeo elemental por EDS Análisis de probeta de magnesia sinterizada a partir MgO cáustico sinterizada con 1 % TiO<sub>2</sub> a 1600°C durante 4 horas.



Zona 2		
Element	Weight %	Atomic %
C K	5.47	8.96
O K	34.79	42.82
MgK	58.15	47.1
SiK	1.6	1.12

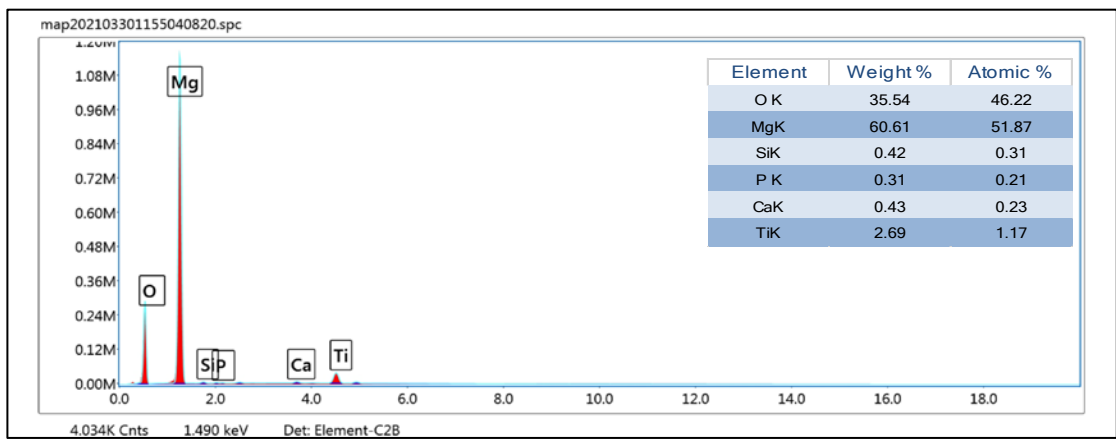
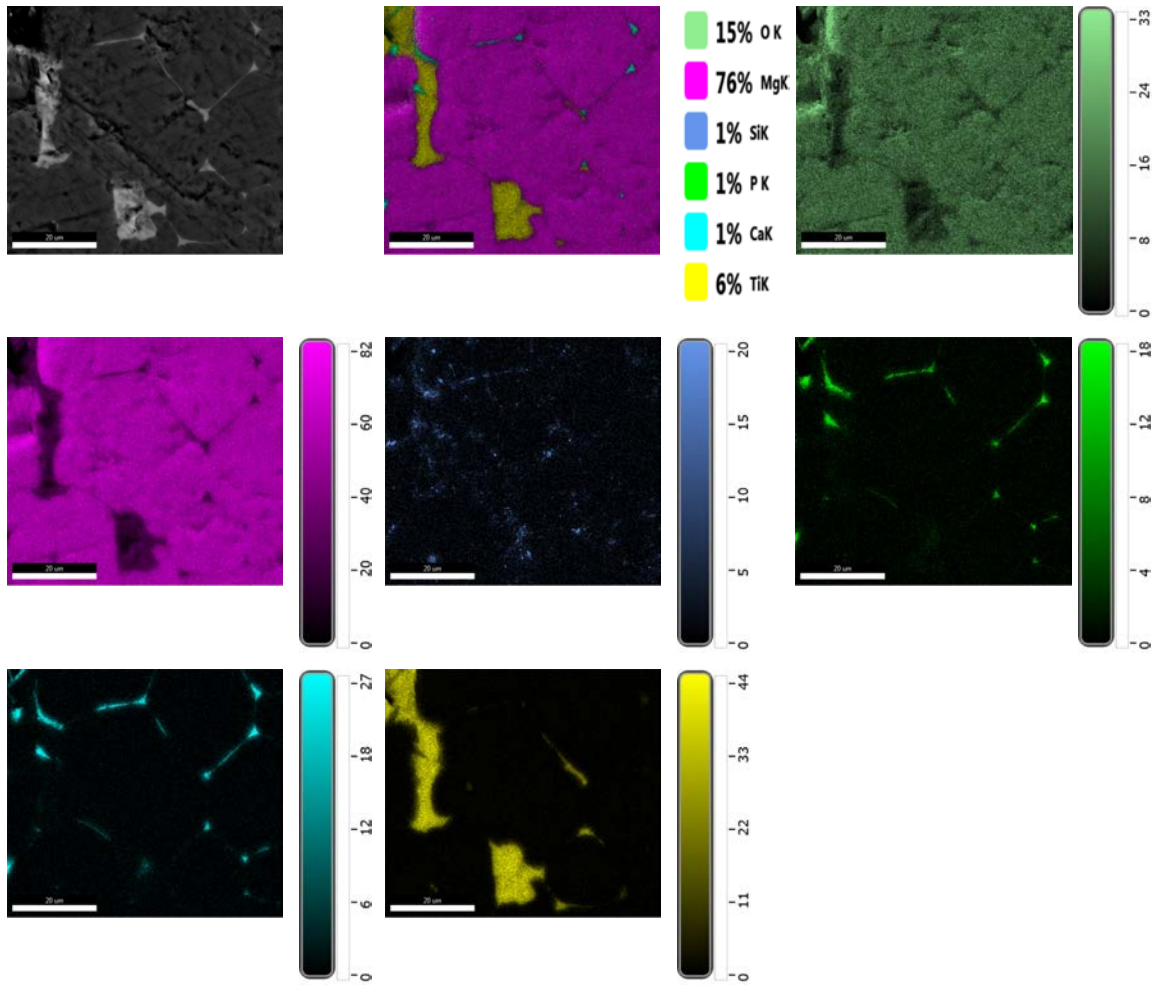


Zona 2		
Element	Weight %	Atomic %
O K	37.72	52.78
MgK	39.31	36.19
AlK	0.38	0.32
SiK	0.44	0.35
CaK	0.11	0.06
TiK	22.04	10.3

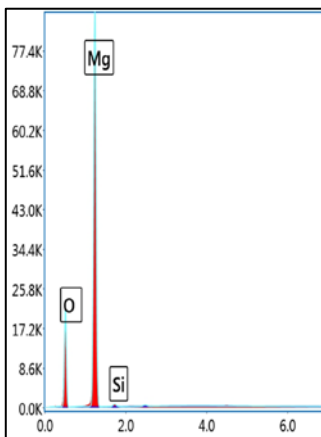
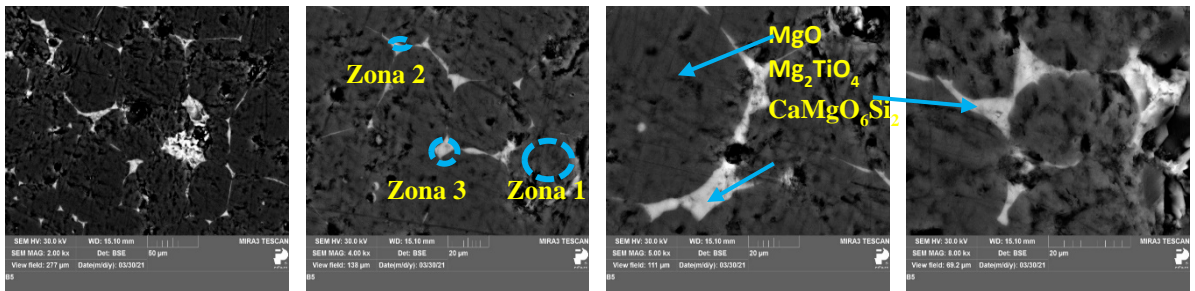
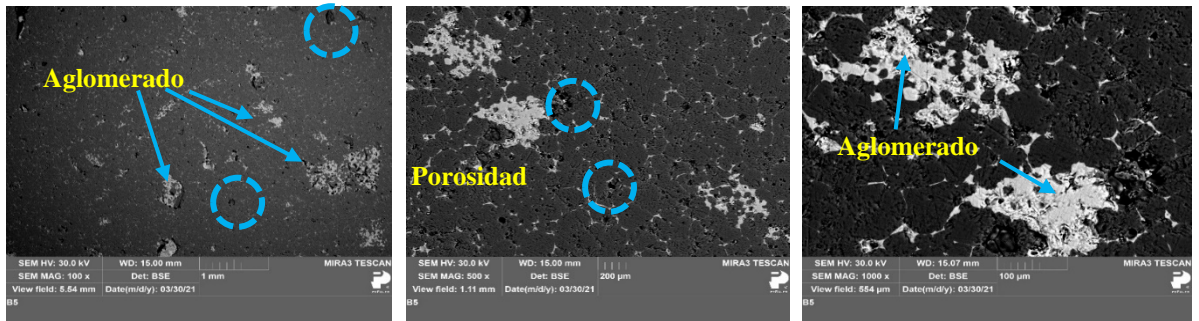


Zona 2		
Element	Weight %	Atomic %
O K	38.46	55.15
MgK	32.14	30.33
AlK	0.39	0.33
SiK	0.82	0.67
CaK	0.15	0.09
TiK	28.04	13.43

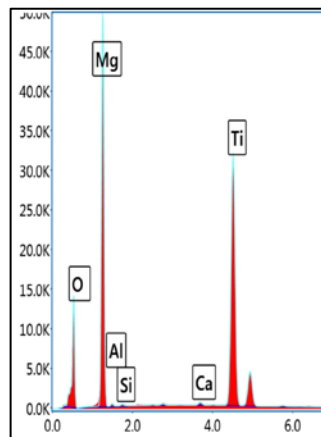
Figura 5.13 Análisis microestructural y semicuantitativo de probeta de magnesia sinterizada a partir MgO cáustico sinterizada con 3 % TiO<sub>2</sub> a 1600°C durante 4 horas.



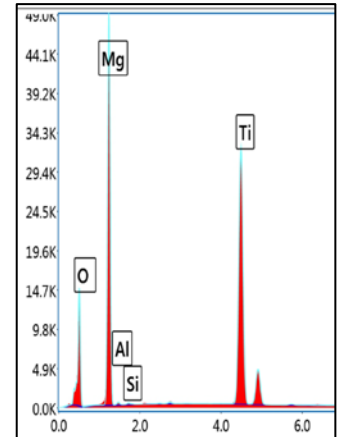
**Figura 5.14** Mapeo elemental por EDS de probeta de magnesia sinterizada a partir MgO cáustico sinterizada con 3 % TiO<sub>2</sub> a 1600°C durante 4 horas.



Zona 2		
Element	Weight %	Atomic %
O K	33.69	43.63
MgK	65.17	55.54
SiK	1.13	0.83

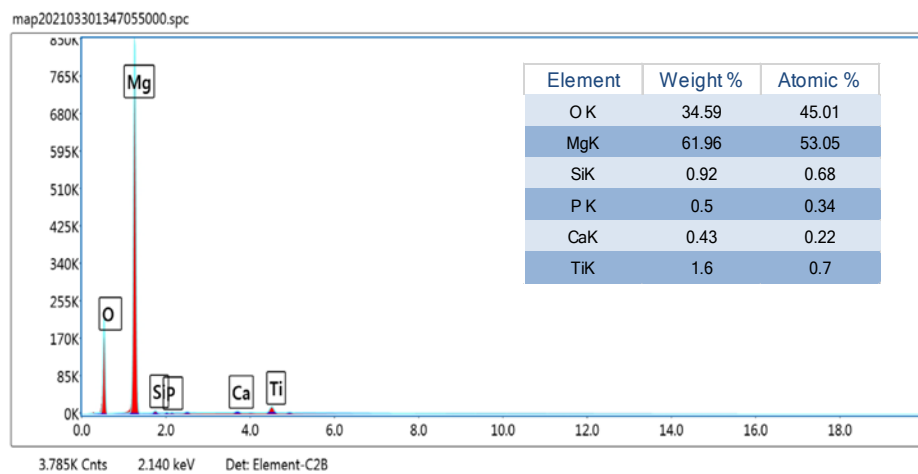
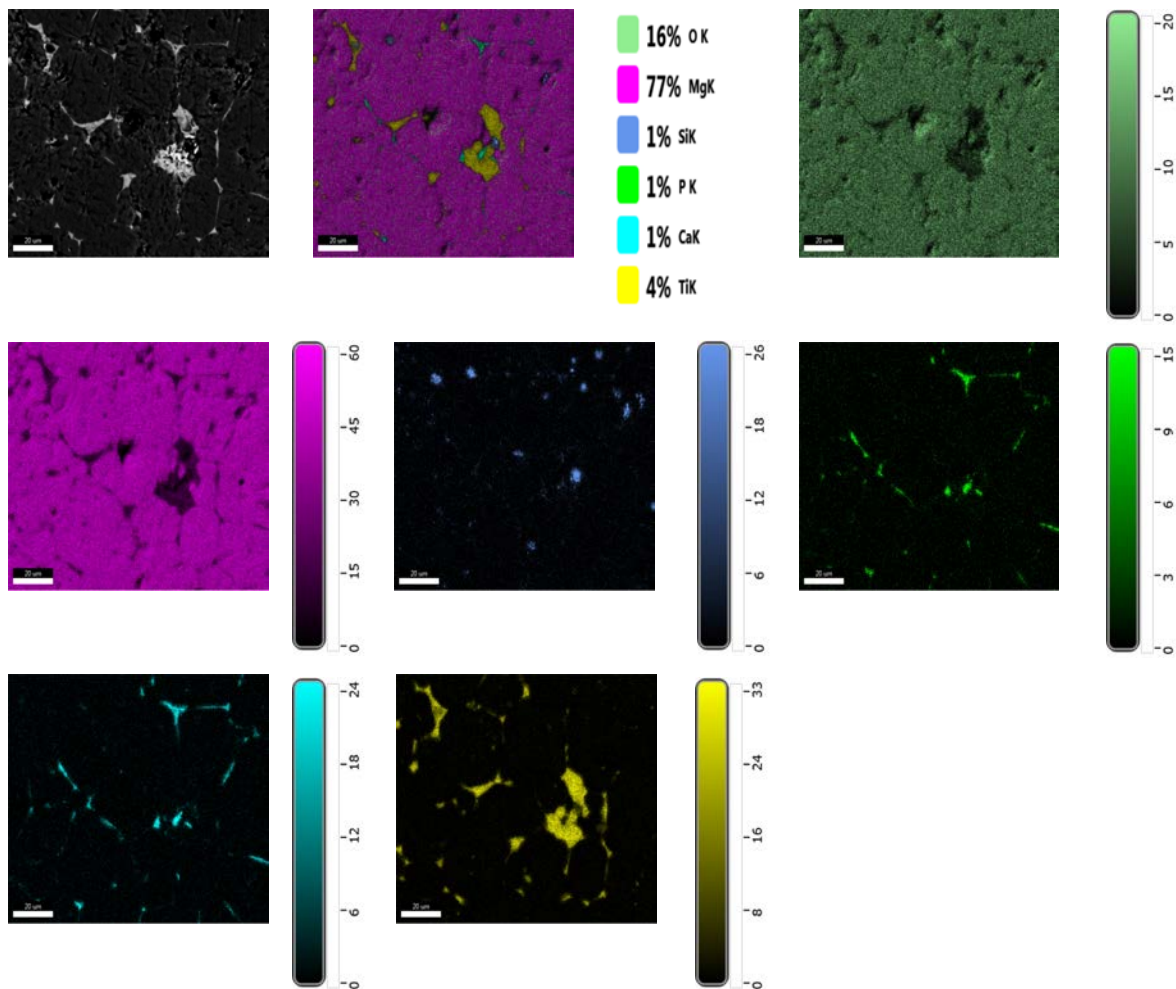


Zona 2		
Element	Weight %	Atomic %
O K	35.75	51.12
MgK	38.59	36.31
AlK	0.54	0.46
SiK	0.24	0.2
CaK	0.25	0.14
TiK	24.63	11.76



Zona 2		
Element	Weight %	Atomic %
O K	36.51	51.99
MgK	37.99	35.6
AlK	0.54	0.46
SiK	0.23	0.18
TiK	24.73	11.77

Figura 5.15 Análisis microestructural y semicuantitativo de probeta de magnesia sinterizada a partir MgO cáustico sinterizada con 5 % TiO<sub>2</sub> a 1600°C durante 4 horas.



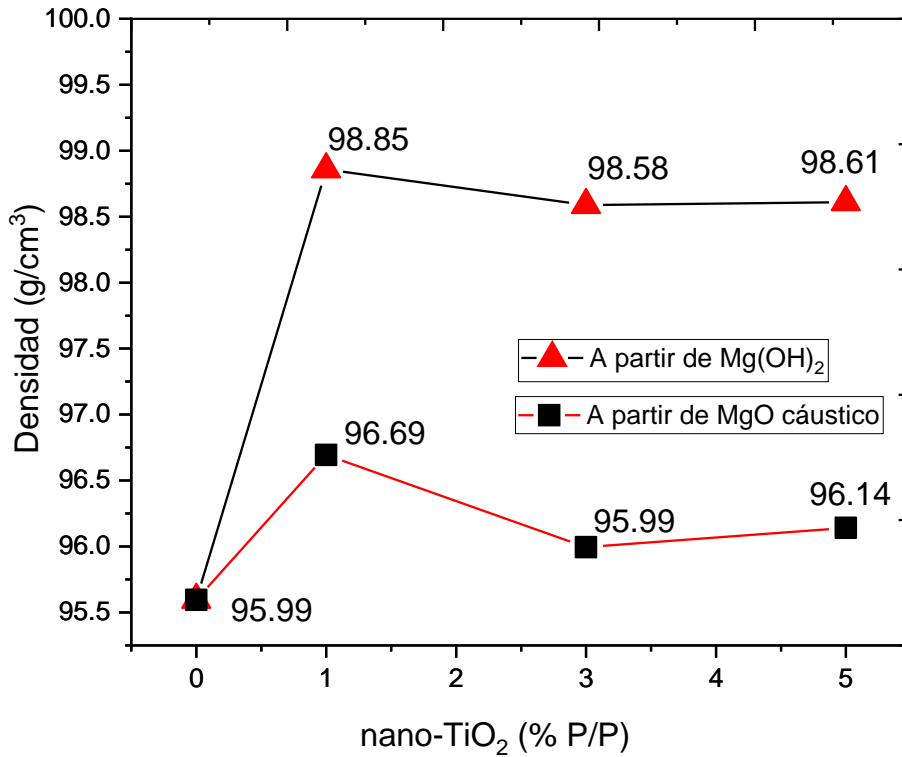
**Figura 5.16** Mapeo elemental por EDS de probeta de magnesia sinterizada a partir MgO cáustico sinterizada con 5 % TiO<sub>2</sub> a 1600°C durante 4 horas.

#### **5.4 Densidad y porosidad aparente de probetas de magnesia sinterizada con diferentes adiciones de nanopartículas de Titania partiendo de precursores de Mg(OH)<sub>2</sub> y MgO cáustico sinterizadas a 1600 °C durante 4 horas.**

A continuación, se muestra los resultados de análisis de densidad y porosidad aparente de las probetas de magnesia sinterizada con adiciones de nanopartículas de Titania partiendo de precursores de Mg(OH)<sub>2</sub> y MgO cáustico sinterizadas a 1600 °C durante 4 horas. Los valores obtenidos de densidad y porosidad aparente son el promedio de 5 probetas por cada formulación (A1, A3, A5, B0, B1, B3 y B5), es decir, 5 probetas de magnesia sinterizada, 5 probetas a partir de Mg(OH)<sub>2</sub> con 1% P/P (porcentaje en peso) de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, 5 probetas a partir de Mg(OH)<sub>2</sub> con 3% P/P nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, 5 probetas de Mg(OH)<sub>2</sub> con 5% P/P de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, 5 probetas a partir de MgO con 1% P/P de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, 5 probetas a partir de MgO con 3% P/P de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> y 5 probetas de MgO con 5% P/P de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>.

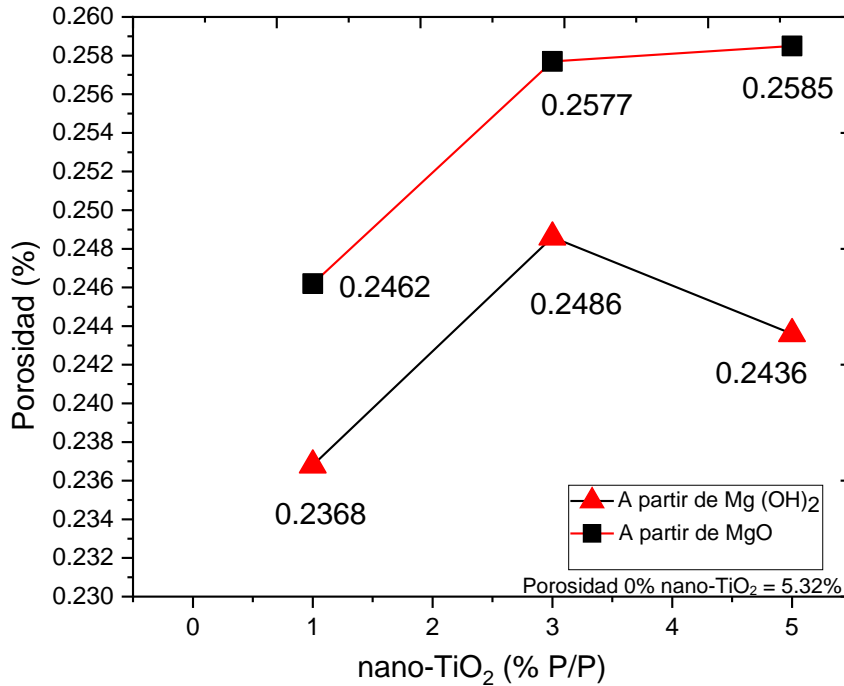
LA figura 5.17 Muestra los resultados de densidad aparente en relación a la densidad teórica (3.5 g/cm<sup>3</sup>) de magnesia, de probetas de magnesia sinterizada con adiciones de nanopartículas de Titania partiendo de precursores de Mg (OH)<sub>2</sub> y MgO cáustico. El gráfico de línea a partir de brucita se observa un decremento de la densidad a medida que aumenta la adición de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> y al añadir el 5% de TiO<sub>2</sub> aumenta ligeramente, lo mismo ocurre en el gráfico de línea a partir del precursor MgO cáustico. Además, se puede observar los valores más altos obtenidos a partir de brucita en comparación con los valores a partir de MgO cáustico. Todos los valores obtenidos muestran incremento de densidad con respecto al valor obtenido de las probetas de magnesia sinterizada sin nanopartículas de TiO<sub>2</sub>.





**Figura 5.17** Resultados de densidad aparente de probetas de magnesia sinterizada con adición de nano-TiO<sub>2</sub> (0,1, 3 y 5 %) a partir del precursor de brucita y MgO cáustico sinterizada a 1600°C durante 4 horas.

La figura 5.18 muestra los resultados de porosidad aparente de probetas de magnesia sinterizada con adiciones de nanopartículas de Titania partiendo de precursores de Mg(OH)<sub>2</sub> y MgO cáustico. El gráfico de línea a partir de brucita y el gráfico de línea a partir del MgO cáustico muestran valores coherentes con los valores de densidad y porosidad, ya que, a mayor densidad menor porosidad y viceversa, menor densidad mayor porosidad.



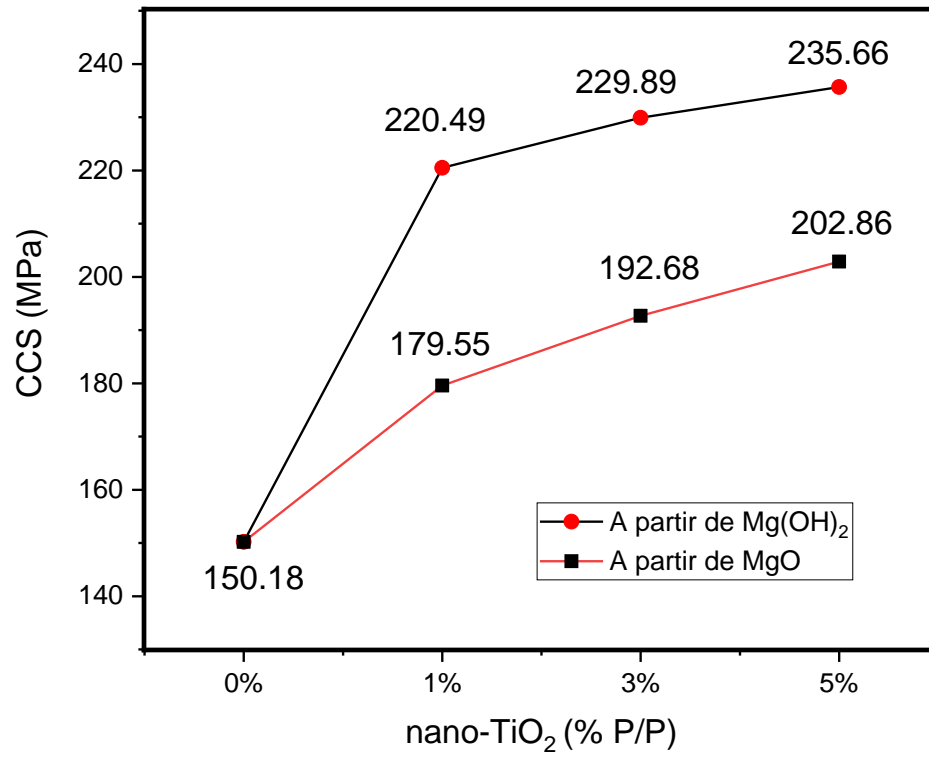
**Figura 5.18 Resultados de Porosidad aparente de probetas de magnesia sinterizada con adición de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> (0,1, 3 y 5 %) a partir del precursor de brucita y MgO cáustico sinterizada a 1600 °C durante 4 horas.**

### **5.5 Resistencia a la compresión en frío de probetas de magnesia sinterizada con adiciones de nanopartículas de Titania partiendo de precursores de Mg(OH)<sub>2</sub> Y MgO cáustico sinterizadas a 1600 °C durante 4 hrs.**

A continuación, se muestra los resultados de análisis de resistencia a la compresión en frío de las probetas de magnesia sinterizada con adiciones de nanopartículas de Titania partiendo de precursores de Mg(OH)<sub>2</sub> y MgO cáustico sinterizadas a 1600 °C durante 4 horas. Los valores obtenidos de resistencia a la compresión en frío son el promedio de 5 probetas por cada formulación (A1, A3, A5, B0, B1, B3 y B5).

La figura 5.19 muestra los resultados de resistencia de compresión en frío (RCF) de probetas de magnesia sinterizada con adiciones de nanopartículas de Titania partiendo de precursores de Mg(OH)<sub>2</sub> y MgO cáustico. Los gráficos de línea a partir de brucita y a partir de MgO cáustico se puede observar un incremento de RCF a medida que aumenta la adición de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>. Sin embargo, si comparamos ambos resultados

observamos mayores valores a partir de brucita, siendo el valor más alto al añadir el 5% de  $\text{TiO}_2$  a la matriz de brucita.



**Figura 5.19** Resultados de Resistencia de compresión en frío de probetas de magnesia sinterizada con adición de nano-TiO<sub>2</sub> (0,1, 3 y 5 %) a partir del precursor de brucita y MgO cáustico sinterizada a 1600°C durante 4 horas.

## 5.6 Conclusiones

Mediante este estudio llegamos a las siguientes conclusiones:

- Mediante la sinterización de MgO de origen sintético a 1600°C por 4 horas adicionando nanopartículas de TiO<sub>2</sub> desde la brucita se obtiene mayor densidad que adicionando las nanopartículas al MgO cáustico.
- Mediante la sinterización de MgO de origen sintético a 1600°C por 4 horas adicionando nanopartículas de TiO<sub>2</sub> desde la brucita se obtiene menor porosidad que adicionando las nanopartículas al MgO cáustico.
- Mediante la sinterización de MgO de origen sintético a 1600°C por 4 horas adicionando nanopartículas de TiO<sub>2</sub> desde la brucita se obtiene mayor resistencia mecánica que adicionando las nanopartículas al MgO cáustico. Siendo el valor más alto a partir de brucita con adición del 1 % de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>.
- La fase titanato de magnesio y silicato de calcio y magnesio ayudaron en la sinterización debido a su bajo punto de fusión que permito la accesibilidad de transporte de masa durante la sinterización. Dichas fases, mejoraron la densificación de la magnesia sinterizada, cuyo valor más alto se obtuvo a partir de brucita con adición del 1 % de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>.

Se demuestra que la hipótesis es verdadera, la densificación del MgO sinterizado se promueve con la adición de iones de Ti<sup>4+</sup> tanto en el paso previo a la calcinación de la brucita como en el paso de mezcla y prensado del MgO cáustico.

## Referencias

1. Alvarado Barrera E. Producción De Polvos De Óxido De Magnesio a Partir De Diferentes Precursores. Universidad Autónoma de Nuevo León; 1998.
2. Jin F, Al-Tabbaa A. Characterisation of different commercial reactive magnesia. *Adv Cem Res.* 2014;26(2):101–13.
3. Huang QZ, Lu GM, Sun Z, Song XF, Yu JG. Effect of TiO<sub>2</sub> on sintering and grain growth kinetics of MgO from MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O. *Metall Mater Trans B Process Metall Mater Process Sci.* 2013;44(2):344–53.
4. LAYDEN GK, McQUARRIE MC. Effect of Minor Additions on Sintering of MgO. *J Am Ceram Soc.* 1959;42(2):89–92.
5. Zargar HR, Oprea C, Oprea G, Troczynski T. The effect of nano-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on solid-solution assisted sintering of MgO refractories. *Ceram Int* [Internet]. 2012;38(8):6235–41. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.04.077>
6. Gómez Rodríguez C, Das Roy TK, Shaji S, Castillo Rodríguez GA, García Quiñonez L, Rodríguez E, et al. Effect of addition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles on the microstructural and physico-chemical evolution of dense magnesia composite. *Ceram Int* [Internet]. 2015;41(6):7751–8. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.02.107>
7. Rodríguez E, Moreno FH, Aguilar-Martínez JA, Montes-Mejía AE, Ruiz-Valdés JJ, Puente-Ornelas R, et al. Effect of nano-Titania (η-TiO<sub>2</sub>) content on the mechano-physical properties of a magnesia refractory composite. *Ceram Int* [Internet]. 2016;42(7):8445–52. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.02.064>
8. Jin E, Yin Z, Yuan L, Wen T, Tian C, Yu J. Effect of titanium oxide addition on sintering performance of magnesia-rich magnesia-zirconia ceramics. *Ceram Int* [Internet]. 2020;46(14):22262–9. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.304>
9. Cristian Gómez Rodríguez. “ESTUDIO DE PROPIEDADES DE MAGNESIA SINTERIZADA ADICIONANDO NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE HIERRO (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), ÓXIDO DE ALUMINIO (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) Y ÓXIDO DE SILICIO

- (SiO<sub>2</sub>) PARA USO EN OLLAS METALÚRGICAS SECUNDARIAS.” Universidad Autónoma de Nuevo León; 2013.
10. D. Callister W. Ciencia e ingeniería de los materiales. 2002. 449–450 p.
  11. G. Guy A. Fundamentos de Ciencia de Materiales. 1980. 153–155 p.
  12. Verdeja LF, Sancho JP, Ballester A. Materiales refractarios y cerámicos (Biblioteca de químicas). 2008. 115–128 p.
  13. Pássera CL. Estudio del comportamiento termico y mecanico de liganes organicos componentes de ladrillos refractarios oxido-c. 2018;82. Available from: <http://rinfi.fi.mdp.edu.ar/bitstream/handle/123456789/126/CPassera-TFG-IM-2018.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
  14. Bounziová J, Nagyová I, Zajac V, Hrabčáková L, Vadász P, Kamenský R. Testing magnesia-carbon bricks for oxidation resistance. Acta Metall Slovaca. 2016;22(3):164–70.
  15. LASQUIBAR J, RIBERA C. Refractarios de magnesia-carbono para cucharas. Boletín la Soc Española Cerámica y Vidr. 1989;28(5):385–93.
  16. Guadalupe Alan Castillo Rodriguez. Fusion de magnesia (MgO) en horno de arco eléctrico y su caracterización para la industria refractaria. Universidad Autónoma de Nuevo León; 1992.
  17. R. Gennaro A. Remington Farmacia. 2003. 1434 p.
  18. Federal U, Espirito R, Horizonte B, Espfrito R. Hydration of magnesia. Can J Chem Eng. 2001;79:507–11.
  19. Linda Viviana García Quiñonez. “SINTERIZACIÓN DE MAGNESIA CON DIFERENTES CONCENTRACIONES DE ÓXIDOS DE NANOPARTÍCULAS Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Y SiO<sub>2</sub> RESPECTIVAMENTE MEDIANTE LÁSER PULSADO.” Universidad Autónoma de Nuevo León; 2016.
  20. Salomão R, Arruda CC, Kawamura MA. A systemic investigation on the hydroxylation behavior of caustic magnesia and magnesia sinter. Ceram Int [Internet]. 2015;41(10):13998–4007. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.07.012>
  21. Mosquera, Estefanía, Rosas, Nelly, Debut, Alexis, et al. Sintesis y caracterizacion de nanoparticulas de Dioxido de Titanio obtenidas por el metodo sol-gel. Rev

Politécnica [Internet]. 2015;36(3):7. Available from:  
[https://www.revistapolitecnica.epn.edu.ec/ojs2/index.php/revista\\_politecnica2/article/view/525/pdf](https://www.revistapolitecnica.epn.edu.ec/ojs2/index.php/revista_politecnica2/article/view/525/pdf)

22. R. CLARK J, E. APPLEMAN D, PAPIKE JJ. Crystal-chemical characterization of clinopyroxenes based on eight new structure refinements '. 1969;50:31–50.
23. Shindo I. (The determination of the phase diagram by the slow cooling float zone method (1): the system MgO-TiO<sub>2</sub>). J Japanese Assoc Cryst Growth. 1980;8:1–18.