

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**

**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**

**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



**“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”**

**PRESENTA:**

**CRISTIAN GÓMEZ RODRÍGUEZ**

**ASESOR**

**Dr. TUSHAR KANTI DAS ROY**

**COASESOR**

**Dr. SADASIVAN SHAJI**

**TESIS**

**EN OPCIÓN AL GRADO DE DOCTOR EN INGENIERÍA DE  
MATERIALES**

**CD. UNIVERSITARIA**

**MAYO DEL 2013**

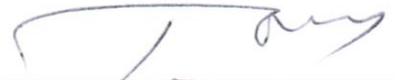
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

Facultad de ingeniería mecánica y eléctrica

División de estudios de posgrado

Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis **“Estudio de propiedades de magnesia sinterizada adicionando nanopartículas de óxido de hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y óxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) para uso en ollas metalúrgicas secundarias”** realizada por el M.C. Cristian Gómez Rodríguez, sea aceptada como opción al grado de Doctor en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con especialidad en Materiales.

El Comité de Tesis



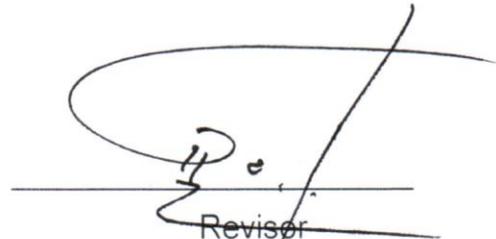
Asesor

Dr. Tushar Kanti Das Roy



Co-asesor

Dr. Sadasivan Shaji



Revisor

Dr. Guadalupe Alan Castillo Rodríguez



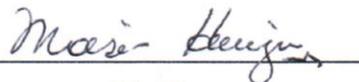
Revisor

Dra. Bindu Krishnan



Revisor

Dr. Pedro Leobardo Valdez Tamez



Vo.Bo.

Dr. Moisés Hinojosa Rivera  
División de Estudios de Posgrado

## DEDICATORIA

Dedicada especialmente a Linda y mi hija Ximena ya que sin ellas no tendría inspiración y motivación para la culminación de mi tesis, gracias a ustedes hoy puedo ver alcanzada una meta más. Linda gracias por brindarme de tu amor, dedicación, creer en mi y sobre todo por tenerme comprensión y paciencia, mil gracias por estar a mi lado amor.

## **AGRADECIMIENTOS**

A dios por haberme dado la vida y haberme permitido concluir lo que empecé, mi doctorado.

A mi abuelita Lucia Cariño que me cuida y protege, a mi abuelito Pedro quien siempre estuvo al pendiente de mí.

A mi papá Irineo Gómez, mama Ana María Rodríguez y hermana Berenice Gómez, que gracias a su apoyo incondicional están conmigo para apoyarme en todo momento ya que gracias a sus consejos y ejemplos me ha permitido llegar a ser una persona de bien.

A mis tíos Enrique y Sandra que durante el tiempo de maestría me hicieron sentir como si estuviera en Orizaba.

Especialmente quiero agradecer a una persona que sin lugar a dudas quiero, respeto y admiro por lo que es en conocimiento, experiencia y sobre todo en la enseñanza diaria, a mi asesor al Dr. Tushar K. Das Roy que gracias a él, no solo pude aprender acerca del área de los materiales refractarios, sino también me enseñó el valor que tiene la familia y consejos orientados hacia la vida misma.

Así como también quiero agradecer al Dr. Sadasivan Shaji ya que gracias a sus consejos, motivaciones y enseñanzas yo pude culminar mi tesis.

Al Dr. Alan Castillo Rodríguez gracias por creer en mi, le estoy profundamente agradecido.

Al Dr. Pedro Valdez y Dra. Bindu Krishnan muchas gracias por las aportaciones tan acertadas que tuvieron para el mejoramiento de este trabajo de investigación.

A mis amigos Laura y al Dr. Edén que también gracias a ellos, estuvieron conmigo en este tiempo, aportando conocimiento y se pudieran hacer agradables momentos cuando me encontraba solo.

A la Dra. Ana María Guzmán y su esposo Jesús por apoyarme cuando lo requería, muchas gracias.

Al CONACYT, por haber otorgado la beca para poder realizar mis estudios de doctorado, así como también al PAICYT de la UANL.

---

# Contenido

---

Agradecimientos .....	i
Dedicatoria .....	ii
Contenido .....	iv
Resumen.....	xiii
<b>CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>1</b>
1.1 Objetivo.....	3
1.1.1 Objetivos específicos.....	3
1.2 Hipótesis .....	3
1.3 Justificación .....	4
<b>CAPÍTULO 2 TECNOLOGÍA EN REFRACTARIOS.....</b>	<b>5</b>
2.1 Introducción .....	5
2.1.1 Definición de los materiales refractarios.....	5
2.1.2 Clasificación de materiales refractarios.....	6
2.1.3 Conceptos generales y terminologías de los refractarios ....	7
2.1.4 Propiedades de los refractarios .....	8
2.1.4.1 Propiedades físicas .....	8
2.1.4.2 Propiedades térmicas.....	8

2.1.4.3 Propiedades químicas .....	9
2.1.4.4 Propiedades mecánicas .....	10
2.2 Procesamiento de materiales refractarios.....	10
2.2.1 Preparación de las materias primas. ....	11
2.2.2 Molienda o trituración. ....	11
2.2.3 Mezclado de materias.....	11
2.2.4 Aditivos. ....	13
2.2.5 Conformado. ....	14
2.2.6 Proceso de secado .....	16
2.2.7 Sinterización. ....	16
2.2.7.1 Sinterización de partículas con tamaño micrométrico.....	20
2.2.7.1.2 Hornos para sinterizar .....	22
2.2.8 Temperizado.....	23
2.2.9 Empaquetado .....	23
2.2.10 Conclusiones del capítulo.....	24

<b>CAPÍTULO 3</b>	<b>INVESTIGACIONES</b>	<b>RELACIONADAS</b>	<b>CON</b>	
	<b>NANOPARTÍCULAS</b>	<b>DISPERSAS</b>	<b>EN</b>	<b>MATRICES</b>
	<b>REFRACTARIAS</b> .....			25
3.1	Introducción .....			25
3.2	Nanopartículas en refractarios .....			25
3.3	Dispersión de nanopartículas .....			27
3.3.1	Importancia de la dispersión.....			27
3.3.2	Dispersantes.....			29
3.3.3	Tipos de dispersión .....			32

3.3.4	Nanosistemas dispersados por diferentes medios .....	37
3.3.5	Conclusiones del capítulo .....	38
<b>CAPÍTULO 4</b>	<b>REFRACTARIOS EN LA INDUSTRIA ACERERA.....</b>	<b>39</b>
4.1	Introducción .....	39
4.2	Refractarios básicos para el refinamiento secundario del acero.....	39
4.2.1	Refractarios con composición principal en magnesia .....	39
4.2.2	Refractarios de magnesia-cromita y magnesia-espinel .....	41
4.2.3	Refractarios de dolomita .....	42
4.3	Refractarios en diferentes industrias.....	43
4.4	Proceso del acero y relación con los refractarios.....	44
4.4.1	Producción de acero.....	45
4.4.2	Horno de arco eléctrico .....	47
4.4.3	El convertidor de AOD .....	49
4.4.4	Ollas metalúrgicas .....	50
4.4.4.1	Partes de una olla metalúrgica de refinación .....	51
4.4.4.2	Principal composición en el revestimiento de trabajo de las ollas metalúrgicas.....	53
4.4.4.3	Principales problemáticas de las ollas metalúrgicas.....	55
4.4.5	Maquina de colada continua.....	56
4.4.6	Conclusiones del capítulo.....	57
<b>CAPÍTULO 5</b>	<b>PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MUESTRAS</b>	
	<b>REFRACTARIAS .....</b>	<b>58</b>
5.1	Introducción .....	58

5.2 Difracción de rayos X DRX .....	58
5.2.1 Equipo utilizado para el análisis de las fases (DRX) .....	59
5.2.1.1 Materias primas caracterizadas por DRX.....	59
5.2.1.2 Difracción de DRX de la escoria de acero.....	62
5.3 Caracterización de las materias primas mediante un análisis químico .....	64
5.3.1 Análisis químico del MgO .....	64
5.3.2 Análisis químico de la escoria.....	65
5.3.3 Análisis químico de las nanopartículas ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{SiO}_2$ ) y tamaños de partículas correspondientes .....	65
5.4 Molienda y tamizado del material de partida.....	66
5.5 Método de dispersión.....	66
5.5.1 Dispersión de nanopartículas en matriz cerámica .....	71
5.5.1.1 Dispersión de las nanopartículas de $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .....	72
5.5.1.2 Dispersión de las nanopartículas de $\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	75
5.5.1.3 Dispersión de las nanopartículas de $\text{SiO}_2$ .....	77
5.6 Mezcla refractaria .....	81
5.7 Prensado uniaxial .....	82
5.8 Sinterizado de muestras .....	83
5.9 Caracterización microestructural (Microscopia electrónica de barrido, MEB).....	84
5.10 Determinación de la densidad.....	86
5.11 Resistencia de compresión en frío .....	90
5.12 Resistencia a la oxidación (ataque químico).....	91
5.12.1 Prueba de corrosión por ataque químico	

estático por escoria.....	92
5.13 Conclusiones del capítulo .....	94
<b>CAPÍTULO 6 RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>95</b>
6.1 Introducción .....	95
PARTE I .....	96
6.2 Difracción de rayos X para probetas sinterizadas a 1300 °C .....	96
6.2.1 Difracción de rayos X de probeta de MgO .....	96
6.2.2 Difracción de rayos X de probetas de MgO – Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	97
6.2.3 Difracción de rayos X de probetas de MgO – Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	98
6.2.4 Difracción de rayos X de probetas de MgO – SiO <sub>2</sub> .....	100
6.3 Análisis de las propiedades físicas y microestructurales de las probetas a 1300 °C .....	101
6.3.1 Propiedades físicas y análisis microestructural de las muestras con composición de MgO - Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sinterizadas a 1300 °C .....	104
6.3.1.1 Densidad y porosidad aparente de las probetas de MgO-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	104
6.3.1.2 Análisis microestructural de la probeta de MgO sinterizada a 1300 °C .....	105
6.3.1.3 Análisis microestructural de las probetas de MgO – Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	107
6.3.2 Propiedades físicas y análisis microestructural de las muestras con composición de MgO - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sinterizadas a 1300 °C .....	114

6.3.2.1	Densidad y porosidad aparente de las probetas de MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	114
6.3.2.2	Análisis microestructural de las probetas de MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	116
6.3.3	Propiedades físicas y análisis microestructural de las muestras con composición de MgO - SiO <sub>2</sub> sinterizadas a 1300 °C .....	122
6.3.3.1	Densidad y porosidad aparente de las probetas de MgO-SiO <sub>2</sub> .....	122
6.3.3.2	Análisis microestructural de las probetas de MgO-SiO <sub>2</sub> .....	123
PARTE II	.....	129
6.4	Difracción de rayos X para probetas sinterizadas a 1500 °C .....	129
6.4.1	Difracción de rayos X de probeta de MgO.....	129
6.4.2	Difracción de rayos X de probetas de MgO – Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	130
6.4.3	Difracción de rayos X de probetas de MgO – Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	131
6.4.4	Difracción de rayos X de probetas de MgO – SiO <sub>2</sub> .....	132
6.5	Análisis de las propiedades físicas y microestructurales de las probetas a 1500 °C .....	134
6.5.1	Propiedades físicas y análisis microestructural de las muestras con composición de MgO - Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sinterizadas a 1500 °C .....	137
6.5.1.1	Densidad y porosidad aparente de las probetas de MgO-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	137
6.5.1.2	Análisis microestructural de la probeta de MgO	

a 1500 °C .....	138
6.5.1.3 Análisis microestructural de las probetas de MgO – Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	140
6.5.2 Propiedades físicas y análisis microestructural de las muestras con composición de MgO - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sinterizadas a 1500 °C .....	145
6.5.2.1 Densidad y porosidad aparente de las probetas de MgO - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	145
6.5.2.2 Análisis microestructural de las probetas de MgO - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	146
6.5.3 Propiedades físicas y análisis microestructural de las muestras con composición de MgO – SiO <sub>2</sub> sinterizadas a 1500 °C .....	151
6.5.3.1 Densidad y porosidad aparente de las probetas de MgO-SiO <sub>2</sub> .....	151
6.5.3.2 Análisis microestructural de las probetas de MgO- SiO <sub>2</sub> .....	152
PARTE III .....	157
6.6 Difracción de rayos X para probetas sinterizadas a 1600 °C .....	157
6.6.1 Difracción de rayos X de probeta de MgO.....	157
6.6.2 Difracción de rayos X de probetas de MgO – Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	158
6.6.3 Difracción de rayos X de probetas de MgO – Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	159
6.6.4 Difracción de rayos X de probetas de MgO – SiO <sub>2</sub> .....	160
6.7 Análisis de las propiedades físicas y microestructurales de las probetas a 1600 °C .....	161

6.7.1	Propiedades físicas y análisis microestructural de las muestras con composición de MgO - Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sinterizadas a 1600 °C .....	163
6.7.1.1	Densidad y porosidad aparente de las probetas de MgO-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	163
6.7.1.2	Análisis microestructural de la probeta de MgO a 1600 °C .....	164
6.7.1.3	Análisis microestructural de las probetas de MgO – Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	166
6.7.2	Propiedades físicas y análisis microestructural de las muestras con composición de MgO - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sinterizadas a 1600 °C .....	170
6.7.2.1	Densidad y porosidad aparente de las probetas de MgO - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	170
6.7.2.2	Análisis microestructural de las probetas de MgO - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	171
6.7.3	Propiedades físicas y análisis microestructural de las muestras con composición de MgO – SiO <sub>2</sub> sinterizadas a 1600 °C .....	176
6.7.3.1	Densidad y porosidad aparente de las probetas de MgO-SiO <sub>2</sub> .....	176
6.7.3.2	Análisis microestructural de las probetas de MgO- SiO <sub>2</sub> .....	177
6.8	Análisis de la propiedad mecánica en frío.....	181
6.8.1	Prueba de resistencia a la compresión en frío (CCS) .....	181
6.9	Conclusiones del capítulo .....	183

PARTE IV .....	194
6.9 Análisis de resultados del ataque químico .....	195
6.9.1 Ataque químico a la muestras de MgO.....	195
6.9.2 Ataque químico a las muestras de MgO-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	196
6.9.3 Ataque químico a las muestras de MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	198
6.9.4 Ataque químico a las muestras de MgO-SiO <sub>2</sub> .....	200
6.10 Conclusiones del capítulo .....	202
<b>CAPÍTULO 7 CONCLUSIONES .....</b>	<b>203</b>
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>207</b>
<b>ÍNDICE DE TABLAS .....</b>	<b>212</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS .....</b>	<b>213</b>
<b>ANEXOS .....</b>	<b>222</b>

## RESUMEN

El desarrollo de tecnologías para la fabricación de acero de alta calidad permitió la invención de procesos de refinamiento, entre los cuales está la llamada metalurgia secundaria en ollas de refinamiento que cambió totalmente los requerimientos de los refractarios que se utilizan en los revestimientos para fabricación de acero. Por tal motivo, hoy en día se utilizan diferentes sistemas refractarios como revestimiento en las ollas metalúrgicas ya que exhiben excelentes propiedades tales como alta refractariedad, resistencia al ataque químico por escorias y resistencias a choques térmicos. La nanotecnología ha sido utilizada en refractarios y se ha comprobado que el rendimiento del refractario se ha visto beneficiado, debido a que la incorporación de las partículas nanométricas inmersas en la matriz favorecen su actividad de reacción. Como parte de la presente investigación se desarrollaron muestras refractarias cuya matriz fue magnesia (MgO), adicionando nanopartículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  de 1 a 5 % en peso respectivamente. Todas las composiciones realizadas fueron sinterizadas a 1300, 1500 y 1600 °C. Las muestras sinterizadas fueron caracterizadas microestructuralmente mediante MEB, así mismo se identificaron las fases formadas mediante la técnica de DRX. Se les realizaron estudios de propiedades físicas en términos de la densidad y porosidad, propiedades químicas realizando un ataque químico por escoria a muestras que previamente habían obtenido densidades altas, de igual forma a las muestras con altas densidades se les realizó pruebas de compresión en frío. De acuerdo a resultados obtenidos se encontró que con adiciones de nanopartículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , las densidades incrementaron en las tres temperaturas propuestas, siendo la mayor con 5 % en peso a 1500 °C. En general (exceptuando esta composición de 5 % a 1500 °C) a 1600 °C se obtuvieron muestras con densidades mayores, por lo cual se les realizó ensayos de resistencia a la compresión en frío, obteniendo probetas con una tendencia de incremento en la resistencia a la compresión con adiciones del porcentaje de nanopartícula de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . En el análisis químico por escoria se observó que no hubo infiltración considerable en muestras con composición de

MgO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, no siendo así con la composición de MgO-SiO<sub>2</sub> ya que estas muestras presentaron una alta infiltración de escoria y formación de bajos puntos de fusión. Se concluye que, de la materia prima utilizada en las probetas estudiadas, las composiciones de MgO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> podrían ser utilizados en la producción de ladrillo refractario como revestimiento en la zona de escoria de las ollas metalúrgicas secundarias teniendo un rendimiento prometedor con baja penetración por escoria.

## CAPÍTULO 1

### INTRODUCCIÓN

El aumento de la producción de acero de alta calidad, ha llevado a la industria a poner un interés especial en la fabricación de materiales refractarios. Los refractarios son los materiales de más uso en la industria del acero en contenedores para mantener, procesar, transportar metal y escoria para obtener hierro y acero.

Se han utilizado ladrillos refractarios de periclasa-carbón (MgO-C) formulados con diferentes concentraciones de carbón en los revestimientos de las ollas metalúrgicas, en zonas de metal y de escoria. Después, en el mismo refractario solo se mejoró la calidad de la periclasa y se le dio la misma aplicación en área de metal y de escoria. Sin embargo, estos ladrillos el cual exhiben importantes propiedades, tienen un periodo de vida considerado, ya que cuando se ha llegado a sustituir ladrillos del revestimiento de las ollas metalúrgicas se ha observado la formación de grietas profundas con penetración de producto fundido a través del ladrillo.

Para mejorar la vida de los materiales refractarios, reducir los costos y cumplir con las normas ecológicas, varios grupos de investigadores se han dado a la tarea de trabajar en ello. Se ha empezado a utilizar refractarios con contenido de espinelas, donde para algunas zonas de la olla es benéfico utilizar este tipo de ladrillos (zona de metal y escoria), pero se ha comprobado que estos ladrillos son débiles en zonas de impacto del metal.

En la actualidad las principales áreas de desarrollo incluyen un cambio en la forma de controlar las propiedades refractarias teniendo un tamaño mas fino de partícula, ya que la microestructura de cualquier material esta determinada principalmente por lo que ocurre dentro de ella.

El uso que han tenido los nano-materiales en los refractarios ha traído un cambio significativo ya que se sabe que nano-adiciones han provisto de un incremento considerable en la resistencia a la erosión del refractario sin pérdida de propiedades mecánicas, así como también intensifica el proceso de la sinterización en menor tiempo. El alto costo en la fabricación de los nanomateriales ha sido hasta ahora el factor principal en retrasar su uso sobre los refractarios.

Este trabajo de investigación se centra en evaluar las propiedades (físicas, mecánicas y químicas ) que se pueden generar a partir de la incorporación de diferentes porcentajes en peso de nanopartículas ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) adicionadas a la matriz refractaria de  $\text{MgO}$  para obtener una composición que pueda tener propiedades comparables o mejores a los ladrillos refractarios que se utilizan actualmente en las ollas metalúrgicas secundarias.

## 1.1 Objetivo

Estudiar el efecto de las diferentes concentraciones de nanopartículas ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ) en briquetas de óxido de magnesio (MgO) sinterizadas a 1300, 1500 y 1600 °C.

### 1.1.1 Objetivos específicos.

- ❖ Optimizar los parámetros para la realización de refractarios base MgO como: porcentaje en peso de la nanopartícula adicionada, tipo de dispersante y temperatura de sinterización.
- ❖ Caracterización microestructural de los compactados sinterizados, mediante: MEB, EDX, DRX.
- ❖ Determinación de pruebas físicas, químicas, mecánicas (densidad, porosidad, resistencia a la compresión y ataque químico).

## 1.2 Hipótesis

La adecuada concentración del porcentaje en peso de nanopartículas, favorecerá el proceso de sinterización, contribuyendo a la mejora de las propiedades físicas (mejoramiento en densidad) y mecánicas de la matriz refractaria del MgO, lo anterior debido a la formación de fuertes enlaces cristalinos resultando altas resistencias a la compresión, además la generación de nuevas fases con elevados puntos de fusión impactará satisfactoriamente en la microestructura refractaria evitando la penetración de sustancias fundidas de la escoria de acero.

### 1.3 Justificación

Debido al deterioro que sufren los materiales refractarios cuando son expuestos a diferentes ambientes de servicio, específicamente cuando son utilizados como revestimiento en los contenedores de la industria acerera, en especial a los utilizados en ollas de metalurgia secundaria, ha originado que varios grupos de investigadores desarrollen nuevas tecnologías refractarias durables y que tengan ventajas económicas.

Hoy en día la nanotecnología a sido introducida al área de los refractarios, y se ha reportado un rendimiento considerable de la matriz refractaria cuando partículas con un tamaño nanométrico dispersas son embebidas dentro de ella, sin embargo, existe una diversidad de compuestos nanométricos que no han sido completamente evaluados en diversos sistemas refractarios. Dichas evaluaciones pueden enfocarse a estudiar el efecto de las características físicas, químicas, mecánicas y morfológicas que genera la adición de nanopartículas.

Por lo que la presente investigación se centró en evaluar las propiedades que pueden resultar sobre el MgO implementando el uso de nanopartículas para encontrar propiedades comparables o superiores a las utilizadas en el revestimiento de las ollas metalúrgicas ya que existe una necesidad de encontrar nuevas rutas de procesamiento más precisas y confiables, para obtener un producto durable y resistente durante su operación.

## CAPÍTULO 2

### TECNOLOGÍA EN REFRACTARIOS

#### 2.1 Introducción

Los materiales refractarios juegan un papel sumamente importante en lo que son diferentes tipos de industrias, ya que sin ellos se detendría en gran medida su actividad industrial.

Existen procesos de producción industriales que requieren altas temperaturas de transformación y no pueden ser puestos en marcha sin el desarrollo previo de un revestimiento refractario adecuado, es por eso que se deduce que los refractarios tienen un carácter estratégico valioso, ya que un refractario de calidad que requiera menos costos en reparación, incrementará la durabilidad del sistema de transformación, generando mayor utilidad del producto final fabricado.

Los refractarios se han utilizado para llevar a cabo investigaciones tecnológicas y científicas, en la misma vida cotidiana, en la manufactura de metales a elevadas temperaturas es por ello que industrias tales como la metalúrgica, cementera, fabricación de vidrio y cerámica los han utilizado, y por eso se han fabricado en una variedad de formas para el revestimiento de interiores de hornos u otras maquinarias que intervienen en el proceso de elaboración de la materia prima.

##### 2.1.1 Definición de los materiales refractarios

Se han encontrado diferentes formas de definir un material refractario, pero una de las más usadas menciona que: “Son los materiales que soportan elevadas temperaturas y están sometidos a diferentes grados de esfuerzo mecánico, térmico, así como también resisten a la corrosión y erosión de sólidos, gases, líquidos”.

La norma ASTM C71 define como refractario a “Materiales no-metálicos los cuales tienen propiedades físicas y químicas que las hacen aplicables para estructuras o componentes de sistemas que están expuestos a ambientes por encima de los 1000 °F (538 °C) [1].

### **2.1.2 Clasificación de materiales refractarios**

Generalmente los refractarios son ampliamente divididos en dos grupos diferentes:

- a) Por su composición química
- b) Por su proceso de manufactura

Son subdivididos de acuerdo a su composición química en ácidos (zircón, arcilla, sílice), neutros (alúmina, cromitas, carburo de silicio, carbón, mulita) y básicos (dolomita, magnesita, magnesia-carbón, alúmina-magnesia-carbón, cromo-magnesia, magnesita-cromo), etc.

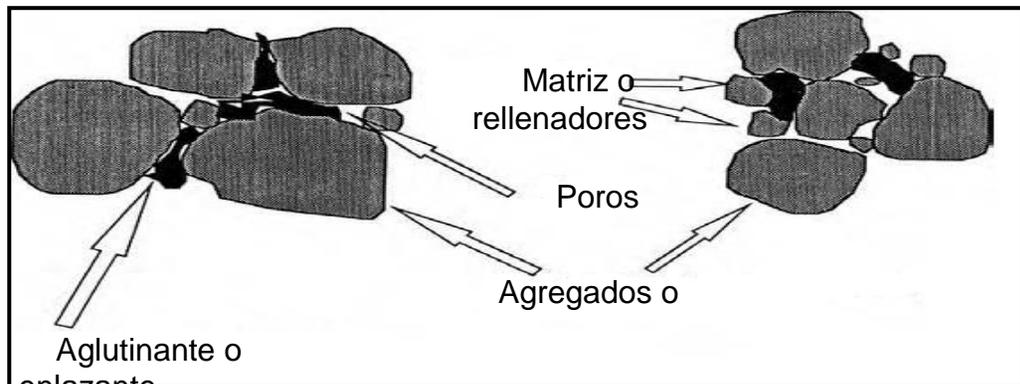
Por su composición química, un material ácido contiene exceso de sílice ( $\text{SiO}_2$ ) sobre materiales (los cuales regularmente contienen  $\text{CaO}$ ) básicos considerando una “línea base” definida como neutralidad (la cual es una proporción de 1 de  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ ). Un material ácido siempre contribuye con  $\text{SiO}_2$  en una reacción de corrosión, mientras un material básico contribuye con  $\text{CaO}$  o  $\text{MgO}$  en una reacción de corrosión.

De acuerdo a su proceso de manufactura se subdividen en dos categorías, los refractarios que tienen forma (como los diferentes ladrillos con un acabado especial, el cual incluyen sistemas óxidos y no-óxidos) y los refractarios que carecen de forma incluyendo morteros, concretos y otros monolíticos [2].

### 2.1.3 Conceptos generales y terminologías de los refractarios

Generalmente un refractario está compuesto de cuatro elementos estructurales, los cuales se observan en la figura 2.1 y se describen a continuación:

- a) Al principal elemento de construcción de los cuerpos refractarios se le da el nombre de grano o agregado y constituyen en peso cerca del 70 % del producto refractario. Diferentes tamaños de grano y agregados son utilizados para construir y producir una textura densa.
- b) Matriz o materiales de relleno más pequeños de 150  $\mu\text{m}$  son utilizados para empaquetar los espacios entre los huecos de los agregados.
- c) Los términos aglutinante o enlazante son utilizados para describir la unidad estructural que eventualmente adhiere a los agregados y/o matriz para formar un producto refractario con fuerza.
- d) En un cuerpo refractario siempre hay espacios sin rellenar, estos volúmenes abiertos reciben el nombre de poros.



**Figura 2.1** Representación de los cuatro elementos principales de un refractario [3].

### **2.1.4 Propiedades de los refractarios**

Dentro de las principales propiedades que evalúan a los materiales refractarios se pueden mencionar las físicas, térmicas, químicas y mecánicas, a continuación se describen de forma general cada una de ellas:

#### **2.1.4.1 Propiedades físicas**

En las propiedades físicas principalmente se llevan a cabo mediciones de densidad, porosidad y abrasión.

La determinación de la densidad y la porosidad se realizan de acuerdo a la norma ASTM D-20, los valores obtenidos se utilizan para recomendar o predecir el uso de los refractarios en uso específico. En una muestra donde la densidad es muy alta, se obtendrá la porosidad más baja. Otras propiedades como la abrasión y la permeabilidad del gas, están a menudo relacionadas a la densidad y porosidad del refractario.

La resistencia a la abrasión es una medida del desgaste del material refractario cuando partículas a altas velocidades están en contacto con la superficie del refractario, esta propiedad por lo general se utiliza más en ladrillos refractarios de la industria petroquímica, donde partículas pequeñas afectan la superficie del refractario con velocidades y temperatura alta, esta propiedad se obtiene siguiendo el método estándar descrito en la norma ASTM C-704.

#### **2.1.4.2 Propiedades térmicas**

Las principales propiedades térmicas de los refractarios son las siguientes:

*Expansión térmica-* La determinación de esta medida nos da información acerca de la estabilidad lineal del refractario, cuando es expuesto a elevadas temperaturas y luego enfriado a temperatura ambiente. Cuando los refractarios son instalados a temperatura ambiente, la estructura completa cambia su volumen (contracción) cuando se calienta. Pero si la temperatura es más alta

que la temperatura de reblandecimiento del sistema, la estructura puede distorsionarse o colapsar. Así que el sistema refractario siempre debe de estar diseñado de tal forma que la temperatura máxima alcanzada en el sistema sea mas baja que la temperatura de reblandecimiento o la de fusión, de algún ingrediente refractario (granos y ligas).

*Choque térmico-* Es la propiedad de los refractarios que nos indica que tanto pueden estar sometidos a cambios bruscos de temperatura, es decir expuestos a cambios de caliente a frio o viceversa. Se conoce que sistemas que se construyen con microgrietas o defectos han mostrado una mejor resistencia a choques térmicos que sistemas más rígidos. Existen dos métodos con los cuales se determinan la resistencia al choque térmico, el primero es para refractarios “con forma” y se mencionan en la norma ASTM C-1100, y el segundo para refractarios “monolíticos” descritos en la norma ASTM C-1171.

*Conductividad térmica-* Es una propiedad de los refractarios que define su capacidad para conducir el calor desde la cara caliente hacia la cara fría, lo anterior cuando son expuestos a elevadas temperaturas. Entre los métodos más usados se utilizan las normas ASTM C-210 y ASTM C-202.

#### **2.1.4.3 Propiedades químicas**

Cuando los refractarios son expuestos a líquidos corrosivos a altas temperaturas, el grado de la corrosión/erosión depende entre otras características del enlace del sistema del refractario. Los mecanismos de la corrosión pueden ser debido a la disolución en contacto con un líquido, vapor-líquido o la reacción con una fase sólida, y pueden ser evaluados mediante la norma ASTM C 768 y ASTM C 621 ( ambas pruebas dinámicas) [4].

La resistencia a la corrosión/erosión es una de las más importantes propiedades de los refractarios, esta prueba consiste en someter al material refractario por un tiempo determinado a elevadas temperaturas con escorias o

metal fundido. Por lo que el diseño de la prueba es una simulación de las condiciones que el refractario experimenta cuando se encuentra en uso.

#### **2.1.4.4 Propiedades mecánicas**

Las propiedades mecánicas de un refractario pueden evaluarse en esfuerzos en frío y en caliente (resistencia a la compresión en frío, módulo de ruptura en frío / caliente) que se conoce como refractariedad bajo carga.

*Esfuerzos de compresión en frío-* Esta propiedad nos indica que tan delicado es un refractario para su manejo y la instalación del mismo, también nos puede decir que tan resistente es su sistema de unión (granos a temperatura ambiente, de acuerdo a la norma ASTM C-133.

*Módulo de ruptura en frío-* Es la máxima tensión de rotura transversal aplicada que un material puede soportar antes de romperse a temperatura ambiente, esta prueba se puede realizar de acuerdo a la norma ASTM C-133. Este ensayo también recibe el nombre de prueba de tres puntos, por los dos puntos (apoyos) donde es colocada la probeta y el punto que genera la carga. El ensayo de modulo de ruptura en frío es generalmente utilizado para propósitos del control de calidad y manejo de lotes de los materiales refractarios.

*Módulo de ruptura en caliente-* Se basa bajo el mismo concepto de modulo de ruptura en frío y se puede definir como la tensión máxima que un espécimen de prueba puede soportar en una prueba de flexión de 3 puntos hasta que se rompe, en esta prueba se puede aplicar una temperatura de hasta 1500 °C, el método de prueba estándar internacional se describe en ASTM C-583.

### **2.2 Procesamiento de materiales refractarios.**

Existen diferentes formas de obtener un material refractario de acuerdo a su proceso de manufactura, se pueden llegar a obtener con forma o que carezcan

de forma, a continuación se presenta el proceso de manufactura para la obtención de un ladrillo refractario con forma:

1.- Selección y preparación de materias primas 2.- Molienda 3.- Mezclado de materias 4.- Aditivos 5.- Conformado 6.-Secado 7.- Sinterizado 8.-Temperizado 9.- Impregnación 10.- Clasificación del producto 11.- Marcaje y etiquetado [5].

### **2.2.1 Preparación de las materias primas**

En general, las materias primas son de origen natural y proceden directamente de alguna mina. Una vez extraída la materia prima natural de la mina, se procede a su lavado, con objeto de eliminar materias solubles que puedan actuar como posibles fundentes y que por tanto disminuirán las propiedades refractarias del producto a fabricar.

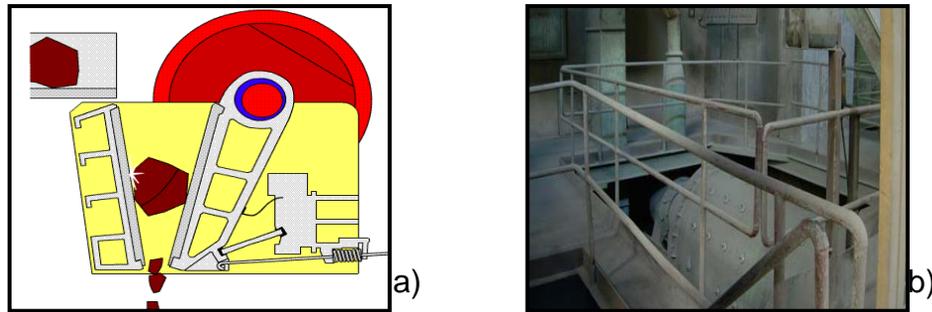
### **2.2.2 Molienda o trituración**

Los aspectos fundamentales para la elección apropiada del equipo de molienda o trituración (figura 2.2) son la dureza y la maleabilidad del material a moler, el grado de fragmentación prevista, la forma de grano y otros de carácter similar. La intensidad de la molienda y la forma de llevarla a efecto dependen de la forma y tamaño de grano deseados [6].

Fraccionamiento por criba: El cribado de la materia prima triturada se hace en la mayoría de los casos con cribas oscilantes, con una sola criba o con un paquete de cribas, según el número de fracciones que se quieran obtener.

### **2.2.3 Mezclado de materias**

Para la preparación de la masa a moldear, se mezclan los componentes en un mezclador según la materia prima indicada y la fórmula de la granulometría (ya que los aspectos físicos de un material refractario se determinan en gran medida por la estructura granular) se añade un aglomerante y después se procede a la homogeneización que suele ser normalmente en mezcladores discontinuos.



**Figura 2.2** Equipos industriales que se utilizan para realizar la molienda de las materias primas a) Trituradora de mandíbulas b) Molino de bolas.

En general se necesita un mínimo de dos fracciones granulométricas: una base y otra u otras destinadas a rellenar los huecos dejados, esto con el objeto de tener un material denso después del proceso de sinterizado.

En circunstancias normales, hoy en día se mezclan cuatro fracciones de granulado: grueso, medio, fino e impalpable, con los que se consiguen las propiedades deseadas para el ladrillo. El tamaño base (gruesos) de las partículas influye sobre la resistencia térmica y mecánica de la pieza y debe ser objeto de estudio en cada caso. En general, al crecer el tamaño base es mayor la resistencia pirosfópica (resistir temperaturas igual o superior a 1500 °C sin fundir o reblandecer) y también se tiene mayor porosidad y menor resistencia mecánica. En la practica el tamaño base suele estar comprendido entre 1 y 5 mm.

La mezcla de las fracciones granulométricas y su dosificación tienen como objetivo la obtención de una distribución granulométrica y porcentaje de tamaños tal que den lugar al menor número posible de huecos entre ellos, después de la compactación mediante el prensado. A mayor compacidad menor volumen de huecos y, por tanto, menor porosidad, que será más fácil de eliminar en el posterior proceso de cocción, el cual determina la porosidad final del producto.

Una vez obtenidas las cantidades necesarias de los distintos intervalos granulométricos y con el objeto de conseguir el máximo empaquetamiento de los granos, es necesario someterlos a un intenso amasado, operación que se realiza en un mezclador, como el que se muestra en la figura 2.3.



**Figura 2.3** Mezclador industrial

#### **2.2.4 Aditivos**

Para facilitar la homogénea distribución de los granos finos en la mezcla, se le añaden aditivos como un ligante o aglomerante, que contribuyen también a dar más cohesión a la mezcla y le confieren una cierta plasticidad que ayuda de forma notable en su posterior conformado. En algunos casos, el ligante usado es simplemente agua, ya que esta permite poner en suspensión a las partículas, lo que conlleva a una mejor distribución y forma homogénea en la masa. En los casos en que no sea posible utilizar agua, se pueden adicionar aglomerantes, los cuales pueden ser orgánicos o inorgánicos, procurando que los mismos no contaminen, ni afecten a la composición química del material. Los aglomerantes inorgánicos más usuales son: cal, silicato sódico, sulfato de magnesio, ácido fosfórico, fosfato de monoaluminio, cemento refractario, etc. y entre los orgánicos: alquitrán, almidón, melazas, etc.

### 2.2.5 Conformado

En el conformado de las piezas, en el caso de masas secas (humedad <10 %), es posible realizarlo en prensas, y que no es posible hacer con las masas plásticas (humedad >10 %), ya que lo impediría la incompresibilidad del agua.

El prensado, además de permitir la conformación de las piezas, disminuye considerablemente la porosidad, quedando esta, en algunos casos por debajo del 20 %. A la pieza obtenida del prensado también se le conoce como pieza en verde, ya que no ha sido expuesta a temperatura.

El prensado uniaxial tiene por objeto la compactación de la mezcla dentro de un molde rígido aplicando la presión en una sola dirección por medio de un embolo, o un pistón o un punzón rígido. Es un procedimiento de elevada capacidad de producción y fácil de automatizar.

Las etapas generales en el prensado son:

- a) Llenado de molde
- b) Compactación y conformado de la pieza
- c) Extracción de la pieza

La presión máxima de prensado usada en el prensado en seco está, comúnmente, en el rango de 20 - 200 MPa [5], en la figura 2.4 se presenta una prensa típica para la producción de ladrillos. La alimentación, consiste en incorporar el material granular de fluidez elevada en la cavidad formada por el molde, este proceso se realiza mediante un mecanismo de deslizamiento y se dosifica volumétricamente.

Una vez realizado el llenado del molde, con el polvo cerámico de elevada fluidez y conteniendo los aditivos adecuados, empieza el proceso de la compactación o conformado. A continuación el pistón superior se mueve hacia abajo entrando en la cavidad y se precomprime el polvo, comenzando el trabajo

de compactación, produciéndose al mismo tiempo una eliminación del aire. Después, a medida que prosigue el prensado, tanto el pistón superior como inferior comprimen simultáneamente el polvo, cuando se mueven uno hacia el otro de forma independiente y sincronizada a sus posiciones predeterminadas.

Cuando se ha completado la compactación, la pieza posee tensiones residuales de compresión que la sujetan en la cavidad del molde. Después el pistón superior se retira y el inferior expulsa la pieza del molde mediante su empuje que supera las tensiones residuales de compresión.

El juego entre el molde y los pistones es de 10 a 25  $\mu\text{m}$  cuando se prensan polvos con un tamaño alrededor de 100  $\mu\text{m}$ . La pared del molde, algunas veces, se puede fabricar con cierta divergencia ( $< 10 \mu\text{m}/\text{cm}$ ), con el fin de facilitar la extracción de la pieza.



**Figura 2.4** Prensa hidráulica para la generación de ladrillos refractarios en verde.

### 2.2.6 Proceso de secado

El secado tiene por objeto eliminar el agua libre, no combinada, contenida en la pasta cruda e incorporada durante la preparación de las materias primas. Solamente las piezas moldeadas completamente secas pueden cocerse sin peligro de agrietamientos. El proceso de secado se efectúa normalmente a temperatura ligeramente superior a 100 °C, en secadores tipo túnel de producción continua.

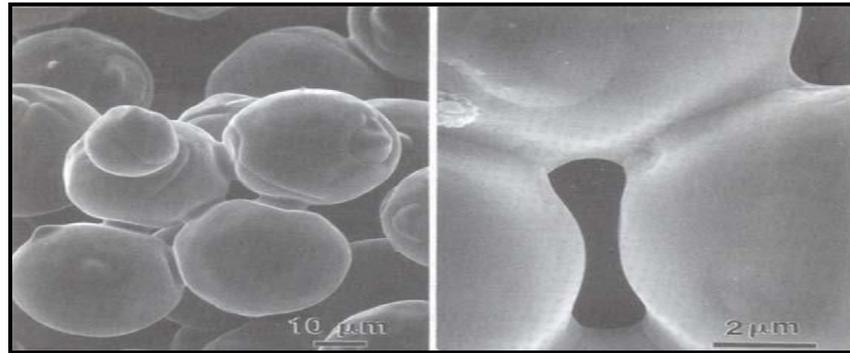
El agua libre de la pasta puede diferenciarse, en agua de poro y agua intergranular. La eliminación por secado del agua intergranular afecta al volumen de la pieza en verde. El agua de poro debe eliminarse a temperaturas próximas a la de ebullición. Si su extracción se efectúa durante la cocción (sinterización), la elevada temperatura superficial de la pieza y su pequeña conductividad térmica dará lugar a que la porción final de humedad sea eliminada a través de una capa sinterizada del material, lo que originará un mayor porcentaje de porosidad abierta en la pieza sinterizada.

### 2.2.7 Sinterización

Tratamiento térmico de un polvo o compactado metálico o cerámico a una temperatura inferior a la de fusión de la mezcla, para incrementar la fuerza y la resistencia de la pieza creando enlaces fuertes entre las partículas. Proceso por el cual se calientan a elevadas temperaturas las materias primas precalcadas, a los efectos de lograr que se produzcan ciertas reacciones químicas y que se conformen los compuestos necesarios para el consolidamiento de las partículas y el posterior uso de la pieza, a esta temperatura de cocción también se le conoce como temperatura de sinterización.

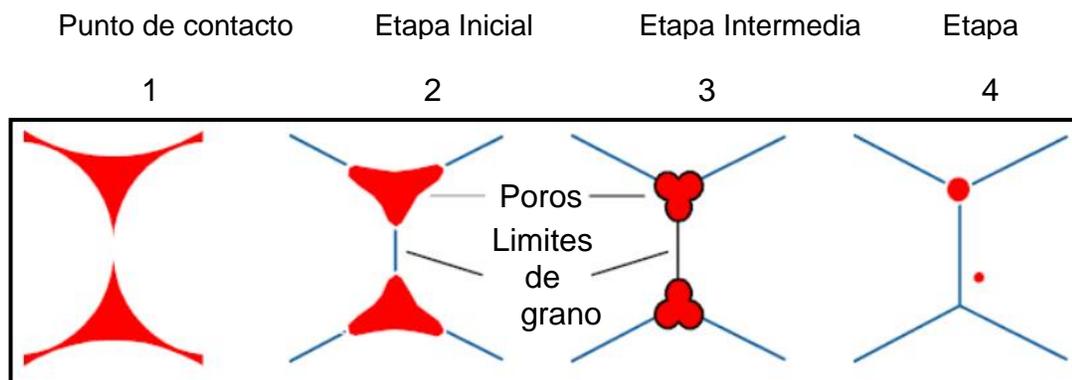
Para desarrollar la resistencia después del conformado o compactado de los polvos (adquirir las propiedades finales del componente ingenieril) y que previamente fueron secados se requiere un tratamiento a alta temperatura llamado sinterizado, el cual es un tratamiento térmico para enlazar las partículas

entre si en una estructura coherente y predominantemente sólida vía eventos de transporte de masa que ocurren extensamente a nivel atómico, como se aprecia en la figura 2.5.



**Figura 2.5** Sinterizado de partículas.

El sinterizado no comienza por lo regular hasta que la temperatura del producto exceda  $1/2$  ó  $2/3$  de la temperatura de fusión, la cual es suficiente para causar una significativa difusión atómica para el sinterizado en estado sólido o una significativa difusión y flujo viscoso cuando una fase líquida está presente o es producida por una reacción química [5]. Las etapas del sinterizado son las que se muestran en la figura 2.6, 1- formación de cuellos 2- cambios en la geometría y encogimiento del compactado 3- poros aislados y eliminación de la porosidad.



**Figura 2.6** Etapas del proceso de sinterizado.

Los distintos mecanismos de transferencia de materia propuestos para explicar el proceso de sinterización (formación de cuellos de unión o soldadura interparticular), según la forma en que se transfiere la materia, se clasifican de acuerdo en la tabla 2.1.

**Tabla 2.1** Mecanismos de transferencia de materia.

<b>Tipo sinterización</b>	<b>Mecanismo de transporte de materia</b>	<b>Fuerza motriz</b>
<b>Fase vapor</b>	Evaporación - condensación	Exceso de presión (Diferencias en la presión vapor)
<b>Fase sólida</b>	Difusión	Exceso de vacantes
<b>Fase líquida</b>	Difusión y flujo viscoso	Exceso de energía superficial
<b>Fase líquida reactiva</b>	Flujo viscoso y solución – precipitación	Exceso de energía superficial

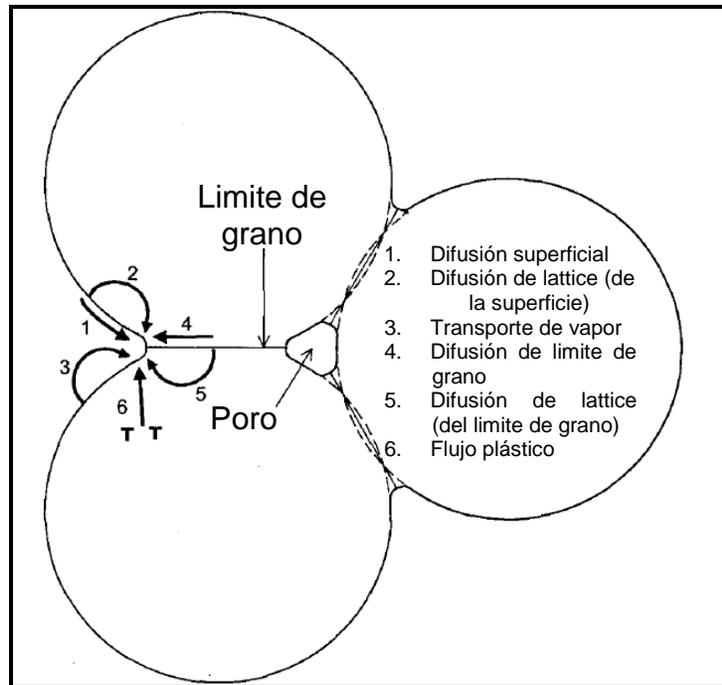
Todos son procesos térmicamente activados y la relevancia particular de cada uno de ellos depende de la naturaleza química del sólido y de la temperatura a la que se realice el proceso. El flujo viscoso (o plástico) se facilita mediante la aplicación simultánea de presión y temperatura. Se deben de cumplir dos criterios antes que el sinterizado ocurra, (1) Un mecanismo de transporte de material debe estar presente, (2) Un medio de origen o fuente de energía para activar y mantener transporte de material.

Así mismo, en la tabla 2.2 y en la figura 2.7 se presentan detalladamente, dos mecanismos de transporte de materia en estado sólido por difusión, alternativos al mecanismo de evaporación – condensación.

**Tabla 2.2** Mecanismos de transporte de materia en estado sólido por difusión.

<b>N °</b>	<b>Mecanismo de transporte</b>	<b>Origen de materia</b>	<b>Destino de la materia</b>
1	Difusión superficial	Superficie	Puente de unión
2	Difusión a través de la red cristalina	Superficie	Puente de unión
3	Difusión a través de las juntas de grano	Junta de grano	Puente de unión
4	Difusión a través de la red cristalina	Junta de grano	Puente de unión
5	Difusión a través de la red cristalina	Dislocaciones	Puente de unión

Seis mecanismos distintos pueden contribuir a la sinterización de una masa consolidada de partículas cristalinas: (1).- la difusión superficial, (2).- la difusión de red desde la superficie, (3).- el transporte de vapor, (4).- la difusión por el límite de grano, (5).- la difusión de red por el límite de grano, (6).- el flujo plástico. Solamente los mecanismos de 4 a 6 producen densificación, pero todos causan el crecimiento de los cuellos y tienen influencia sobre la velocidad de densificación.



**Figura 2.7** Mecanismos de transporte de materia durante las etapas de la sinterización [50].

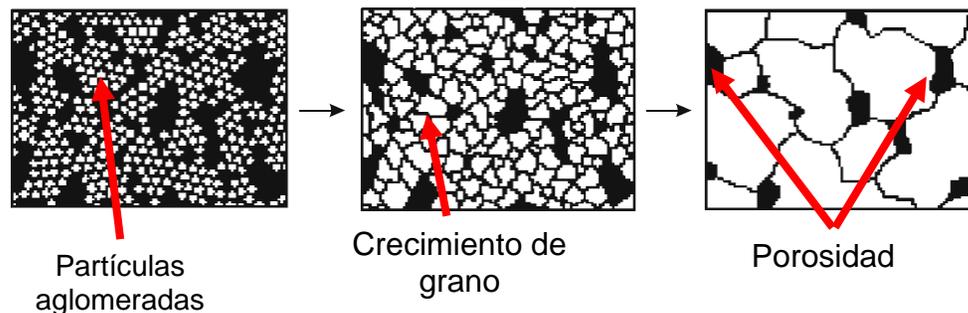
Las temperaturas de sinterización se clasifican en función de los grupos de materias más importantes:

- I. Ladrillos de chamota: 1250 - 1500 °C
- II. Ladrillos de sílice: 1450 - 1500 °C
- III. Ladrillos aluminosos: 1500 - 1800 °C
- IV. Ladrillos de magnesia: 1500 - 1800 °C

### 2.2.7.1 Sinterización de partículas con tamaño micrométrico

Cuando se tienen polvos compactados con tamaños micrométricos, teóricamente se ha dicho que se puede alcanzar hasta un 99 % de densidad después de un sinterizado con temperaturas de alrededor de 1100 °C, mientras que polvos aglomerados del mismo material no alcanzan una completa densificación después de un sinterizado de 1500 °C.

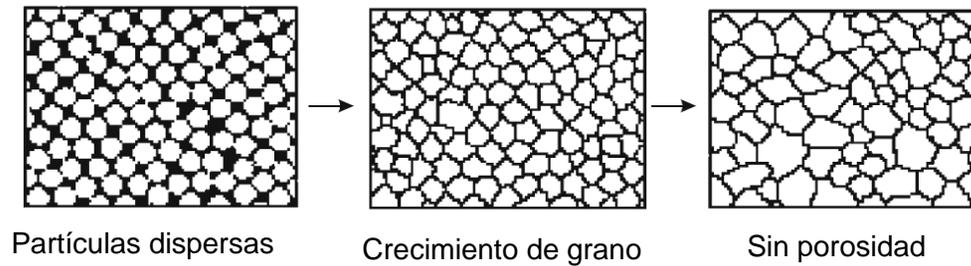
La sinterización de un polvo compactado formado por diferentes partículas ultrafinas aglomeradas y polvo de tamaño de partícula más grande no aglomerado es remarcablemente diferente. Estas diferencias tienen un efecto fundamental sobre la estructura del material sinterizado, una secuencia típica se observa en la figura 2.8, donde se observa el proceso de sinterización de partículas aglomeradas ultrafinas, el cual es una colección de fragmentos densamente empaquetados en áreas intra-aglomeradas dando lugar cuando se termina el proceso de sinterización a un material con porosidades aleatoriamente distribuidas.



**Figura 2.8** Empaquetamiento de aglomerados de partículas muy finas las cuales se encuentran congregadas en diferentes fragmentos de la muestra.

En la figura 2.9 se aprecia la evolución de una microestructura interna durante el sinterizado de polvos con un tamaño de partícula más grande en comparación al anterior, el cual no presenta aglomeramientos de algún tipo de partícula es decir se encuentran partículas dispersas, observándose que al empezar la etapa de sinterización se producen áreas empaquetadas densas, mediante el mecanismo de transferencia de masa rellenando las cavidades interparticulares (poros).

La intensidad con que ocurre este fenómeno de transporte es más intenso ya que son partículas individuales bien distribuidas y que cuando la sinterización termina el compactado queda libre de porosidades [7].



**Figura 2.9** Sinterización uniforme de partículas más grandes distribuidas a lo largo de la muestra.

### 2.2.7.2 Hornos para sinterizar

Los hornos modernos para llevar a cabo una sinterización de refractarios son del tipo túnel y marcha continua como se muestra en la figura 2.10. Las características básicas del horno consisten en una cámara alargada a lo largo de la cual circula la carga a sinterizar puesta sobre una mesa móvil o sobre vagonetas. El calentamiento del horno se efectúa mediante mecheros de gas laterales y la temperatura se gradúa por zonas, mediante recirculación de los gases.



**Figura 2.10** Horno túnel utilizado para la sinterización de refractarios.

### **2.2.8 Temperizado**

En algunos refractarios en especial los que tienen una composición base dolomita a la cual se le aglomera con alquitrán, esto para hacerlos mas resistente al ataque químico por escoria. A este tipo de refractario se le aplica un tratamiento térmico el cual recibe el nombre de temperizado, el único fin de este tratamiento es distribuir uniformemente el alquitrán dentro de la estructura del refractario, convirtiéndolo en un producto carbonoso que cierra los poros internos del refractario. Esta temperatura por lo regular oscila entre 300 y 350 °C, dependiendo a que temperatura el alquitrán alcanza los 250 poises.

### **2.2.9 Empaquetado**

Previamente, cada material refractario es inspeccionado para hacer una adecuada selección y desechar (reciclar) los materiales que tienen algún defecto. En el empaque el material refractario es acomodado en tarimas de una forma apilada, procurando aislarlos del medio ambiente teniendo un cuidado especial con la humedad, esto se realiza con bolsas especiales las cuales se les extrae el aire, haciendo vacío.

### **2.2.10 Conclusiones del capítulo**

Se concluye de este capítulo que existen diferentes definiciones de catalogar a un material refractario, y que todas estas llegan al punto de que son materiales que soportan altas temperaturas sometidos a esfuerzos mecánicos, además de que pueden estar inmerso en ambientes altamente corrosivos sin presentar algún deterioro, esto debido a su composición química.

Para obtener un producto refractario industrial se debe de requerir un enfoque técnico e ingenieril para toda la elaboración del proceso, hasta llegar a ser colocado en su lugar de servicio y dar el mejor requerimiento aplicando las diferentes propiedades para lo que fue hecho.

---

## CAPÍTULO 3

### INVESTIGACIONES RELACIONADAS CON NANOPARTÍCULAS DISPERSAS EN MATRICES REFRACTARIAS

#### 3.1 Introducción

En el procesamiento de los materiales refractarios del capítulo anterior se presentó que con tamaños de polvos micrométricos, se pueden obtener densidades altas después del sinterizado, y que la aglomeración del mismo polvo puede tener como consecuencia un deterioro en sus propiedades finales.

La nanotecnología ha sido introducida en los refractarios en años recientes y se ha reportado que el rendimiento y propiedades mejoran en los refractarios notablemente. Diferentes grupos de investigadores han trabajado en el campo del desarrollo de nuevos productos implementando la nanotecnología en los refractarios teniendo especial cuidado en su dispersión dentro de la matriz refractaria, por tal es valioso mencionar literatura relacionada con nanopolvos en materiales refractarios.

#### 3.2 Nanopartículas en refractarios

Cuando el tamaño de grano se reduce a una nanoescala, el volumen relativo de los átomos y las moléculas en el límite de grano mejoran y las condiciones de las propiedades de los átomos originales o moléculas son destruidas permitiendo una alternación que genera nuevas propiedades microestructurales, químicas y mecánicas [8]. Las nanopartículas se dispersan entre los espacios de partículas gruesas, medias y finas de materias primas refractarias, así también rellenan los poros interiores.

Se ha estudiado la adición de nanopartículas de  $ZrO_2$  a refractarios de  $MgO - CaO$ , los cuales fueron sinterizados a  $1600\text{ }^\circ\text{C}$ . Los resultados mostraron que la densificación del refractario  $MgO - CaO$  fue

promovida cuando pequeñas cantidades de nano-ZrO<sub>2</sub> se añadieron, debido a la formación de una nueva fase de zirconato de calcio (CaZrO<sub>3</sub>), localizada en los límites de grano y puntos triples. Las adiciones de nanopartículas de ZrO<sub>2</sub> alrededor de 6 y 8 % en peso, fue más efectivo debido a su alta actividad con el CaO, mejorando las propiedades térmicas, ataque químico por escorias, y ayudando a la sinterización de las muestras [9].

También, se han incorporado nanopartículas de TiO<sub>2</sub> las cuales tienen fase rutilo a ladrillos de sílica (SiO<sub>2</sub>), el estudio reveló que la incorporación de nanotitania le desarrollo una vida mas efectiva al refractario de sílica. Las propiedades logradas con nanotitania en la matriz SiO<sub>2</sub> fueron una reducción remarcable en expansión térmica, un decremento en porosidad aparente e incremento en densidad en bulto, además de conseguir resultados satisfactorios en pruebas de resistencia de compresión en frio (siglas en inglés CCS), refractariedad bajo carga. La mejor concentración de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> fue con 0.5 % en peso, ya que se obtuvieron valores satisfactorios en comparación con las otras concentraciones de 0.25, 0.50, 0.75, and 1 % en peso de nano-TiO<sub>2</sub> como por ejemplo para CCS se obtuvo un valor de  $640 \pm 25$  kg/cm<sup>2</sup> [10]. Adiciones del 0.4 % en peso de nano-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en refractarios de sílice también han mejorado las propiedades físicas y químicas del ladrillo [11].

Adak y colaboradores estudiaron el efecto de adiciones nano-C con una concentración de 0.3 y 0.9 % en peso, junto con adiciones de grafito, brea y resina líquida como otra fuente de carbón en el MgO-C. Las propiedades del ladrillo fueron comparadas con ladrillos convencionales preparados con 10 % en peso de carbón en la matriz MgO-C y se observó que las propiedades mecánicas y termo-mecánicas como esfuerzo a la compresión en frio y módulo de ruptura en caliente son equivalentes y que para algunos casos mejores para los ladrillos MgO-C preparados con nano-C [12].

Estudios relacionados con nano-C en MgO-C fueron realizados variando el porcentaje de nano-C de 0 a 1.5 % en peso y un total de grafito del 5 %

comparado con los ladrillos convencionales que tienen entre un 10 y 14 % de C. El estudio demostró que la presencia del 0.9 % en peso de nano-C con 3 % en peso de grafito en MgO resultó tener las mejores propiedades mecánicas, así como 0.5 % de Al metal como antioxidante [13].

Azhari y colaboradores trabajaron por encima del 8 % en peso de nanopartículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sobre una matriz refractaria magnesia-cromo, en la cual se formó el espinel de magnesioferrita y que fue más evidente a temperaturas más bajas en presencia de nanopartículas de óxido de hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). La disolución del óxido de hierro y la migración iónica mejoró el proceso de sinterización en la matriz del refractario, así como también la presencia del óxido de hierro, influyó al enlace de la estructura, de tal manera que el enlace directo fue mejorado, mientras que la unión de silicatos fue obstaculizada [14].

### **3.3 Dispersión de nanopartículas**

La nanotecnología de los refractarios se basa en química coloidal la cual es una parte de los sistemas dispersos. En cada nanosistema se debe de tener en consideración la no aglomeración de las nanopartículas utilizadas para poder aprovechar su efectividad sobre la matriz refractaria, ya que se ha reportado que el rendimiento de los refractarios a sido apreciablemente mejorado por la buena dispersión de partículas con tamaño nanométrico en la microestructura así como su actividad de reacción. Los sistemas dispersos son divididos de acuerdo al grado de dispersividad (D), y al diámetro de la partícula dispersa.

#### **3.3.1 Importancia de la dispersión**

La adición de nanopartículas en una matriz del refractario puede desarrollarle propiedades físicas, químicas, mecánicas y biológicas diferentes si incorporan partículas a mayor escala [15]. Una de las principales tendencias en el desarrollo de tecnología de materiales cerámicos es el uso de polvos

nanométricos. Los materiales con tamaño nanométrico pueden presentar morfología esférica, laminar o fibrilar entre otras.

Recientemente, la tecnología ha desarrollado polvos ultrafinos, sin embargo los intentos para usarlos en una producción en masa a menudo no dan el efecto esperado. A pesar de la teoría los polvos compactados con tamaños del orden de micras después de la sinterización no alcanzan una densidad aceptable ya que pudieran tener porosidades y otros defectos dentro de ellos empeorando así las propiedades del material, esto debido a una deficiente distribución dentro de la matriz [16].

Un sistema de polvos no debe ser considerado como una colección simple de partículas individuales. Como resultado de la alta superficie específica, las partículas finas individuales tienden a congregarse lo que se le da el nombre de aglomerados. La alta superficie de las nanopartículas ocasiona un aglomeramiento de estas mismas, reduciendo drásticamente su potencial benéfico en la modificación de algunas propiedades sobre el material dopante. El aglomeramiento de nanopartículas utilizadas como dopante dentro de cualquier matriz refractaria se debe de evitar con el objetivo de conseguir la mayor efectividad de las nanopartículas. Las principales fuerzas que producen un aglomerado son de tipo cohesivo (el cual se produce entre las partículas del mismo material) y de tipo adhesivo (si se dan entre materiales diferentes o con un sustrato, es decir se da en las superficie de los aglomerados). Las principales fuerzas que contribuyen a estos tipos de interacciones entre partículas son las fuerzas electrostáticas y las fuerzas de Van der Waals [17].

Las fuerzas electrostáticas están relacionadas con la carga eléctrica neta existente en la superficie de una partícula, siendo mayores para partículas de materiales aislantes. Para partículas aglomeradas, o nanopartículas, la carga electrostática corresponde a la carga eléctrica acumulada en las partículas de la superficie del aglomerado. Por el contrario, las fuerzas que mantienen unidas las partículas en los aglomerados son de tipo Van der Waals.

### 3.3.2 Dispersantes

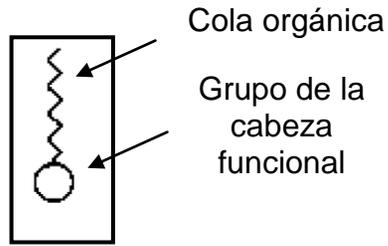
Los dispersantes también reciben el nombre de desfloculantes, el cual sirven para estabilizar una suspensión en contra de la floculación incrementando la repulsión entre las partículas. Los dispersantes cubren un amplio rango de composiciones químicas y para muchos de ellos la composición se considera como información privada del fabricante.

Los dispersantes se pueden dividir en tres clases principales basados de acuerdo a su estructura química como sigue:

- a) Iones simples y moléculas
- b) Polímeros con cadenas cortas con una cabeza funcional (o al final) comúnmente referidos como surfactantes
- c) Polímeros con bajo a medio peso molecular

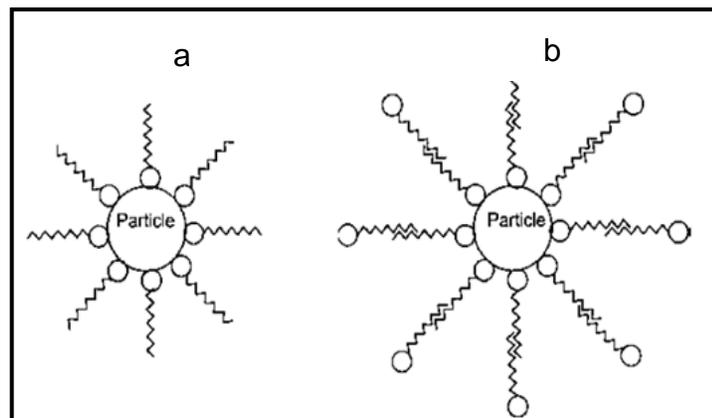
Los dispersantes que consisten de iones simples y moléculas son muy efectivos en solventes acuosos. Estos están formados por la disociación de compuestos inorgánicos disueltos tales como sales, ácidos y bases, algunos ejemplos son silicatos de sodio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) comúnmente utilizado para arcillas, tetrasodio pirofosfato ( $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ), carbonato de sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), etc. Por ejemplo en el  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  utilizado en la arcilla, el reemplazamiento de iones bivalentes del  $\text{Ca}^{2+}$  (que están más comúnmente sobre la superficie de la arcilla) por los iones de  $\text{Na}^+$  monovalentes producen menos carga superficial y por lo tanto una mayor repulsión de las partículas de arcilla [18].

Los polímeros que tienen una cadena corta con un grupo funcional también se llaman surfactantes o tensoactivos, el cual tienen una cola con una cadena corta orgánica (contiene por arriba de 50 a 100 átomos de carbono) y un grupo de cabeza funcional que puede ser de naturaleza iónico o aniónico como se muestra en la figura 3.1.



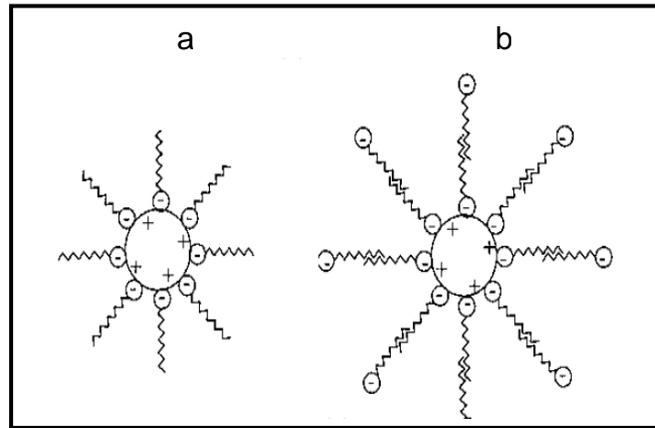
**Figura 3.1** Esquema de una molécula surfactante.

Para surfactantes no iónicos, los grupos de cabeza pueden ser polares, pero no ionizan productos de especies cargadas, así que los surfactantes no iónicos son comúnmente efectivos en solventes orgánicos. La adsorción sobre las superficies de las partículas se produce ya sea por atracción de Van der Waals o más eficazmente por enlaces coordinados más fuertes. La estabilización que es más probable se produce por la repulsión estérica (grupo de una molécula que es aparentemente debilitado o protegido por grupos funcionales menos cargados o con carga eléctrica opuesta) entre las colas orgánicas o micelas que son estiradas del solvente orgánico, como se muestra en la figura 3.2.



**Figura 3.2** a) Estabilización de una repulsión estérica entre colas orgánicas de las moléculas surfactantes b) Estabilización por micela.

Los surfactantes iónicos pueden ser aniónicos, cuando las cabezas funcionales ionizan para formar especies cargadas negativamente, o catiónicos cuando se forman grupos de la cabeza cargados positivamente. La adsorción de la superficie comúnmente ocurre por una atracción electrostática con una superficie de partículas cargadas positivamente. La estabilización de la suspensión ocurre esencialmente por repulsión electrostática entre las cargas negativas debido a las moléculas del surfactante absorbido, como se observa en la figura 3.3 (a) o micelas figura 3.3 (b).



**Figura 3.3.** Estabilización de una suspensión:

- a) Estabilización por el surfactante con carga negativa
- b) Estabilización de micelas cargadas negativamente

Los polímeros con peso molecular de bajo a medio se clasifican en tipos iónicos y no iónicos. Los dispersantes poliméricos no iónicos son poli (óxido de etileno), o poli (glicol etileno), poli (vinilpirrolidona), poli (alcohol vinílico). Con un peso molecular más alto, muchos de estos polímeros son efectivos como enlazantes, cuando este tipo de dispersantes contienen en su cadena grupos OH o especies polares los dispersantes son efectivos en agua y también pueden llegar a ser efectivos en solventes orgánicos. En solventes acuosos u orgánicos, la adsorción de los polímeros puede ocurrir por un debilitamiento del

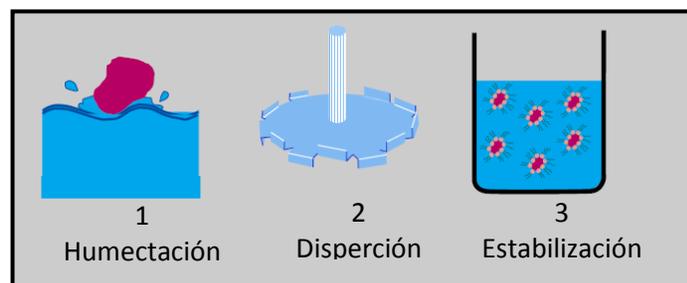
enlace de Van der Waals. En solventes acuosos el enlace de hidrógeno puede también producir una adsorción muy efectiva [19].

### 3.3.3 Tipos de dispersión

En la mayoría de las investigaciones relacionadas con la dispersión, se ha estudiado la desaglomeración de nanopartículas mediante medios mecánicos, magnéticos o ultrasónicos, en los cuales se pueden utilizar dos tipos de dispersión:

Utilizando algún tipo de disolvente (reciben el nombre de “tipo húmedo” por la presencia de un disolvente). Las dispersiones del tipo húmedo son dispersiones de un material sólido en un medio líquido y son requeridas para un número de aplicaciones diferentes, incluyendo pinturas, tintas, dispersiones de plaguicidas y dispersiones de compuestos farmacológicamente activos.

En la figura 3.4 se observan tres etapas en el proceso tipo húmedo, en el cual primeramente se tiene que humectar la partícula o el aglomerado en una suspensión que previamente fue preparada realizada con un dispersante y un medio dispersor líquido, después se procede a realizar algún tipo de dispersión mediante alguna fuerza mecánica (molino de bolas, cizallamiento) o inclusive en ultrasonido, y como ultima etapa se procede a una estabilización de las nanopartículas reposando la suspensión.



**Figura 3.4** Dispersión tipo húmedo, proceso de humectación y dispersión.

A continuación se describen cada uno de estas etapas:

### 1. Etapa de humectación

El primer paso para llevar a cabo la dispersión en el tipo húmedo es la humectación de las nanopartículas por lo que se debe de tener las siguientes recomendaciones:

#### a) Selección del agente dispersante

La selección del agente dispersante requiere del estudio detallado del sistema, la evaluación del nivel óptimo para lograr una dispersión eficiente.

Generalmente, el surfactante se selecciona considerando que la tensión superficial del material particulado debe ser igual o ligeramente superior a la del medio con el fin de asegurar una buena humectación y controlar la floculación de las partículas en el envase. Se ha investigado el uso de ácidos poliacrílicos los cuales son dispersantes para óxidos, tales como  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$  [20, 21].

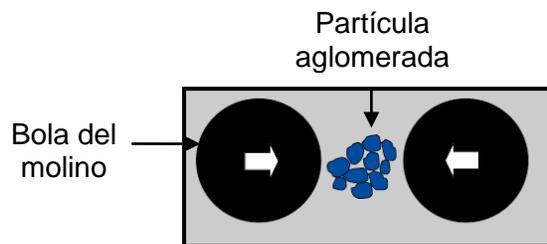
#### b) Cantidad de agente dispersante

La estimación de la cantidad adecuada para alcanzar la estabilidad en el recipiente que contiene dicha suspensión se puede estimar considerando la cantidad propuesta por el fabricante en función del área del material particulado. Luego de realizado el cálculo, el contenido óptimo se determina evaluando la eficiencia de la dispersión inmediatamente luego de finalizado el proceso y el grado de estabilización en el envase a lo largo del tiempo de almacenamiento. En general, a veces la cantidad de surfactante obtenida mediante cálculos no es suficiente para alcanzar una adecuada estabilización; esto significa que la demanda total puede aún ser mayor cuando se le incorporan otros componentes al sistema.

Seguido de esto, se realiza una agitación utilizando un medio mecánico, ultrasónico o magnético, teniendo en cuenta los siguientes factores: el tiempo de estancia, para molinos se debe tener en cuenta la velocidad de agitación y tamaño de bolas del molino. En agitación ultrasónica el tiempo de permanencia depende de la materia prima utilizada a dispersar y del medio dispersor (alcoholes, aldehídos, esterres, cetonas, agua, etc).

## 2. Etapa de medios dispersivos (dispersión)

En esta etapa se utiliza algún medio dispersivo mecánico, de cizallamiento, inclusive se ha llegado a utilizar ultrasonido o en centrífuga. En gran parte de las desaglomeraciones de partículas que se llevan a cabo se utilizan molinos de bolas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{ZrO}_2$  (bolas de alúmina o zirconia) y reciben el nombre de dispersión por colisión, se pueden utilizar bolas con diámetros de micras a milímetros o diámetros mas grandes, como se muestra en la figura 3.5, sin embargo, es difícil de trabajar con suspensiones con altas fracciones de sólidos.



**Figura 3.5** Dispersión por colisión

La irradiación ultrasónica es otro método también utilizado, el cual sirve para eliminar aglomeraciones y también la relación entre las condiciones de irradiación y tamaño de partícula ha sido estudiado. Ya que la irradiación ultrasónica genera ondas de choque por el colapso de la cavitación, el cual luego colisiona entre las partícula [22, 23].

### 3. Etapa de estabilización

Existen las siguientes formas de estabilización:

#### a) Estabilización electrostática

Los agentes surfactantes son compuestos de naturaleza orgánica, en los que una parte de la estructura molecular es hidrofílica (polar, permanece en la fase acuosa) y la otra hidrofóbica (no polar, interacciona con la parte oleosa de la suciedad no soluble en agua), facilitando la humectación, la penetración y la propagación del agente de limpieza en los contaminantes dispuestos sobre la superficie y también en los eventuales poros del sustrato.

Los agentes tensoactivos pueden ser iónicos (catiónicos, con carga positiva sobre la parte más voluminosa de su estructura; aniónicos, con carga negativa sobre esta última y anfóteros, que se comportan como catiónicos a valores de pH ácidos o aniónicos en la zona alcalina) o no iónicos (se presentan en solución como iones no disociados, es decir en partículas no cargadas eléctricamente).

Por su parte, los agentes aniónicos son sales sódicas y potásicas de ácidos grasos; tienen en su estructura una cadena hidrocarbonada y un grupo terminal con capacidad para ionizarse, propiedades similares que presentan por ejemplo los ácidos alquil - sulfónicos y los sulfatos de alquilo. En soluciones muy diluidas se comportan como sales ordinarias y están considerablemente ionizadas en un catión metálico alcalino y por ejemplo en el anión del ácido graso; a concentraciones apreciables, sin embargo, los aniones se agregan entre sí formando micelas iónicas con la cadena hidrocarbonada hacia adentro con un número apreciable de moléculas de agua y la parte polar o iónica hacia fuera: las propiedades fisicoquímicas cambian abruptamente (incremento la viscosidad, ascenso del peso molecular, etc.) y por lo tanto también lo hacen sus características como agentes tensoactivos.

b) Estabilización por repulsión estérica o espacial

Está basada en que la aproximación de una partícula a otra, promovida por la acción de las fuerzas de Van der Waals, electrostáticas y del movimiento browniano, puede impedirse construyendo una barrera física a través de la adsorción de un material polimérico en la superficie de las mismas.

La estabilización estérica es efectiva para dispersiones acuosas y no acuosas aunque se suele usar preferentemente en medios no polares donde la estabilidad electrostática o por carga es muy difícil de alcanzar.

Generalmente nos podemos referir que los procesos empleados hasta nuestros días para dispersar nanopartículas se basan en cambiar las características de la superficie de las nanopartículas para impedir que estas se aglomeren aprovechando las ventajas que estas pueden tener si se utilizan de una forma correcta.

Otro tipo de dispersión que se ha utilizado recientemente sin el empleo de disolventes son los denominados tratamientos en seco. Algunos de estos procesos son desaglomeraciones efectivas de:

- a) Nanopartículas de sílice, empleando técnicas de fluido supercrítico con dióxido de carbono que permiten modificar la superficie de las nanopartículas con diferentes aditivos como pueden ser los tratamientos con silanos, obteniendo nanopartículas no aglomeradas [24].
- b) Partículas sub-micrométricas, mayores a 100 nm, depositadas sobre partículas orgánicas de mayor tamaño, se produce mediante el empleo de rotores con alta cizalla empleando velocidades superiores a  $50 \text{ m s}^{-1}$  [25].

Uno de los aspectos comunes empleados para la dispersión en seco es el proceso de alta energía, logrando la desaglomeración de las partículas. Para fines de esta investigación se trabajará con el tipo dispersivo húmedo, ya que se cuenta con el equipo requerido para realizar este tipo de dispersión.

### **3.3.4 Nanosistemas dispersados por diferentes medios**

Lee y colaboradores estudiaron la dispersión de nanopartículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  usando una mezcla de molienda mecánica y por ultrasonido [26]. Se ha reportado el efecto de dispersante de nano-ZnO en agua [27]. Liu y Yu estudiaron el efecto de utilizar un agitador de molino de bolas acompañado con un ultrasonido sobre la dispersión de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  en acetato de butilo, dosificación del dispersante, velocidad de agitación, contenido de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , y diámetro de bolas. Se alcanzaron tamaños de partícula de 110 nm con un tiempo de molienda de 1 h. Con un pretratamiento de ultrasonido se empezaron a desaglomerar las partículas. Teniendo un excesivo contenido de dispersante se disminuyó la estabilidad de la suspensión de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ . Al aumentar la velocidad de las bolas del molino se produjeron tamaños pequeños de partícula en menor tiempo, teniendo en cuenta que agitaciones altas producen un desgaste en el molino y podría contaminar la suspensión.

Polvos de nanotitania de un 5 a 40 % en peso sobre el peso total de la muestra, setal 173 (resina de poliéster saturado), dispersante (poliacrilato de sodio) con un peso molecular de: 1200, 2100, 8000, 15000 y 30000 con un porcentaje en peso del 0.5 a 3 % en peso y acetato de butilo fueron mezclados a 500 rpm por 15 min, luego a 4000 rpm por 1 h, para preparar una predispersión de  $\text{TiO}_2$  y subsecuentemente tratados ultrasónicamente por un tiempo determinado, después del tratamiento ultrasónico, las suspensiones fueron transferidas a un agitador de molino de bolas. El volumen de cada lote de suspensión de  $\text{TiO}_2$  fue de 250 mL. La cámara de molienda fue llenada alrededor del 80 % de su volumen con bolas de zirconia (con 0.4 - 0.6 mm, 0.6 -

0.8 mm, 0.8-1.0 mm y 1.0 - 1.2 mm de diámetro) y la velocidad de agitación fue de un rango de 2000 a 3200 rpm, se encontró que el pretratamiento ultrasónico llevo a un tiempo corto de molienda. Un parámetro importante es la velocidad de agitación de las bolas del molino y de la concentración del dispersante [28].

Sato y Li estudiaron el comportamiento de la dispersión de partículas en escala nanométrica y micrométrica de  $\text{TiO}_2$  en suspensión acuosa, utilizando tres diferentes métodos de dispersión mecánica, irradiación ultrasónica, molienda con bolas de diámetro de 5 mm y 50  $\mu\text{m}$ . El uso de irradiación ultrasónica mejoró la dispersión de agregados a tamaños de partículas primarias, el cual fue determinado en base al área superficial del polvo de  $\text{TiO}_2$ , aún con suspensiones con contenidos por arriba del 15 % de volumen. Para suspensiones con bajos volúmenes de fracción de nanopartículas, se realizó la molienda con bolas de diámetro de 50  $\mu\text{m}$ , y se pudieron obtener partículas primarias, este procedimiento obtuvo casi la misma distribución en tamaño en la suspensión como el del proceso de dispersión de ultrasonido [29].

### 3.3.5 Conclusiones del capítulo

En este capítulo se discutió principalmente investigaciones realizadas a materiales refractarios dopados con partículas del orden de nanómetros, así como también las formas e importancia de la nanodispersión. Los sistemas investigados en literatura fueron  $\text{MgO} - \text{CaO}$  dopado con nanopulvos de  $\text{ZrO}_2$ , ladrillos de  $\text{SiO}_2$  dopados con nano- $\text{TiO}_2$ , nano-C incorporado al  $\text{MgO-C}$ , nanopartículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sobre una matriz refractaria magnesio-cromo, el objetivo principal de estas incorporaciones fue desarrollarle una vida más efectiva en todos los sistemas mostrados, en términos de sus propiedades mecánicas, térmicas y químicas.

## CAPÍTULO 4

### REFRACTARIOS EN LA INDUSTRIA DEL ACERO

#### 4.1 Introducción

Los materiales refractarios son extensamente utilizados en los procesos de transformación de diferentes industrias por mencionar algunas: la industria siderúrgica, metalúrgica, hidrocarburos, vidrio, cemento, cerámica, etc.

Dentro de las principales industrias que utilizan a los refractarios son la productora del acero y hierro, ya que entre un 65 y 70 % lo adquieren estas industrias. En la industria acerera esta adquisición también se atribuye a que debido al desarrollo de la tecnología del acero, en los pasados 20 años se ha dado un nuevo proceso de refinación, utilizando ollas metalúrgicas. Este proceso se conoce como metalurgia secundaria, y trajo consigo cambios en los requerimientos de los refractarios para revestir a las ollas metalúrgicas.

Este capítulo se centra especialmente en la importancia que tienen los refractarios en diferentes industrias y en especial con la industria acerera, ya que diversos procesos dependen del comportamiento de los materiales refractarios, así mismo se explicará brevemente la relación de los refractarios con el proceso para la obtención del acero.

#### 4.2 Refractarios básicos para el refinamiento secundario del acero

Tres diferentes categorías importantes de ladrillos básicos son utilizadas para los revestimientos refractarios en la refinación del acero, cada uno con diferentes propiedades y composición de acuerdo a las condiciones de trabajo.

##### 4.2.1 Refractarios con composición principal en magnesia

Son refractarios producidos con magnesitas sintéticas y naturales. Muchos de los refractarios de magnesia son manufacturados con periclasa sintética

sinterizada, hecha de agua de mar o salmueras ricas en magnesio. Sin embargo, es muy utilizada la magnesita natural, la cual es calcinada antes de que tenga la forma de ladrillo.

1. Ladrillos de magnesia quemados: no son utilizados frecuentemente en el revestimiento de las ollas metalúrgicas debido a su extrema sensibilidad a los choques térmicos y a la carencia de resistencia de escorias, esto último quedó demostrado por Mukai y colaboradores [30].

2. Ladrillos de magnesia enlazados con resina o brea: son producidos con diferentes calidades de sinterizado. Los ladrillos enlazados con brea pueden ser calentados para eliminar la mayoría de los materiales volátiles a una cierta temperatura. Las resinas son compuestos orgánicos que sirven para enlazar los granos de magnesia y otros aditivos y que se convierten en carbón a elevadas temperaturas. La presencia de carbón incrementa la resistencia a la escoria previniendo la penetración de la misma debido a que el carbón no se humedece por escorias en fase líquida de silicatos.

3. Ladrillos de magnesia - grafito (MgO-C): Este tipo de refractario puede también contener resina y brea así como grafito y metales. El grafito es una forma natural del carbón. Las resinas son utilizadas para enlazar a los granos de magnesia, la resina más común es fenol-formaldehído, la brea se utiliza como aglutinante o para impregnarse en los poros del ladrillo después de la cocción y los metales  $Al_{met}$  se utilizan para proteger al carbón particularmente al grafito, de una oxidación prematura en servicio. Se le ha adicionado como metal antioxidante  $Al_{met}$ , el cual reacciona con el C, formando carburos de aluminio ( $Al_4C_3$ ), que se distribuye alrededor de todos los límites del carbón, incrementando el módulo de ruptura en caliente, es decir, mejora la fuerza en el refractario a elevadas temperaturas [31, 32]. Puesto que el  $Al_{met}$  y el  $Al_4C_3$  tienen una mayor afinidad por el oxígeno, se oxidan por el oxígeno y por el FeO de la escoria, el cual reduce el promedio de oxidación para carbón. Se ha

comprobado que la cantidad óptima de antioxidantes de  $Al_{met}$  no debe de exceder del 3 % usada dentro de la composición de refractarios MgO – C [33].

#### 4.2.2 Refractarios de magnesia- cromita y magnesia-espinel

Los refractarios de magnesia cromita pueden ser preparados de mezclas de granos de magnesia y mineral cromo, de magnesia fundida y mineral cromo y de magnesia fundida- granos de cromo. La calidad de la materia prima tiene un efecto directo sobre las propiedades en los refractarios ya que afecta la composición, localización de las fases de silicatos y formación de espineles secundarios. Las fases de silicatos influyen negativamente a la resistencia a la corrosión de los refractarios porque ellas forman compuestos de bajos puntos de fusión. En los de ladrillos magnesia-cromita están presentes los llamados “espineles complejos”, los cuales son soluciones sólidas de espineles MgO  $Fe_2O_3$  (MF), MgO- $Cr_2O_3$  (MK), MgO- $Al_2O_3$  (MA) y también contiene MnO. La fase de espinel compleja (Mg, Fe, Mn)  $[Cr, Al, Fe]_2O_4$  es por consiguiente una fase refractaria altamente resistente que une a los distintos componentes. Los ladrillos de magnesia-cromita pueden ser (1) quemados a una temperatura relativamente baja, (2) de enlace directo con una temperatura de quemado alta, (3) re-enlazados con una temperatura de quemado alta usando granos fundidos, (4) químicamente enlazados con resina o con alquitrán. En general, los refractarios magnesia-cromita tienen buena resistencia a las escorias pero baja resistencia al desprendimiento de material, presentan una alta conductividad térmica y requieren un amplio precalentamiento [34].

Los ladrillos de magnesia-espinel alúmina contienen magnesia y magnesia-alúmina sintética (MA) y también espinel ( $MgO \cdot nAl_2O_3$ ). El espinel MA tiene un rango de estequiometría distinguible por su campo de fase en el diagrama de fases  $Al_2O_3$ -MgO. La estequiometría actual del espinel utilizado significativamente afecta las propiedades del refractario. Los ladrillos magnesia-espinel son más difíciles de producir que los refractarios ordinarios de magnesia- cromita. Ellos tienen una excelente resistencia a los choques

térmicos así como también una buena refractariedad. Los ladrillos de magnesia-espinel son actualmente utilizados en las zonas calientes de los hornos rotarios de producción de cemento, pero están siendo utilizados ahora en la producción de acero. Ya que hay una tendencia de remplazar revestimientos que contienen cromo, debido al impacto ambiental negativo que estos ladrillos pueden ocasionar.

Se ha observado que la formación de espinela también se produce en granos finamente molidos del refractario inmediatamente durante el servicio del refractario en ollas metalúrgicas, el espinel magnesia alúmina que se forma, reduce el desgaste del mismo refractario, incrementando su resistencia al acero fundido. Se ha estudiado el remplazo de corundum ( $Al_2O_3$ ) con bajo contenido de hierro, titanio, cromo por bauxita ( $Al_2O_3$  con contenido de óxido de hierro y sílice) o el uso de espinela sintetizada adheridos al  $MgO$ , pero no se han presentado resultados satisfactorios [35].

#### **4.2.3 Refractarios de dolomita**

La dolomita es un material de carbonato de magnesio y calcio [ $CaMg(CO_3)_2$ ]. El cual puede ser calcinado antes de ser utilizado. La fabricación de un grano de dolomita, requiere que la dolomita sea calcinada una o dos veces, dependiendo del tipo y cantidades de impurezas. Los granos de dolomita pueden ser: 1) dolomita quemada 2) magnesia-dolomita quemada 3) dolomita enlazada con resina 4) dolomita- magnesia enlazado con resina.

Los ladrillos de dolomita (doloma) utilizados en ollas metalúrgicas, son resistentes a escorias básicas, tienen una alta resistividad eléctrica, una resistencia térmica pobre y expansión térmica alta. Su efectividad térmica depende de un buen precalentamiento. Idealmente estos ladrillos deben ser enfriados cuando las ollas metalúrgicas son realineadas. Si se necesita una resistencia a la escoria, la magnesia debe ser agregada a la dolomita brindando al ladrillo una mejor estabilidad en su volumen. Si el ciclo térmico en el horno es muy severo, a los ladrillos se les adiciona zirconia, lo anterior para proteger a

al ladrillo en contra de los choques térmicos. Sin embargo, decrece la resistencia a la escoria de los ladrillos, puesto que la zirconia reacciona con la cal en ladrillo para formar compuesto de bajo punto de fusión [36].

### **4.3 Refractarios en diferentes industrias**

Los requerimientos de los refractarios varían de acuerdo a su aplicación y el uso en diferentes procesos. En el proceso para producir acero en el horno básico de oxígeno (siglas en inglés BOF), el hierro fundido que se obtuvo del alto horno, combinado con la chatarra, se purifica para quitar impurezas tales como carbón, estaño, plomo, manganeso, etc, mediante el soplado de oxígeno a través del hierro fundido, utilizando lanzas desde la parte superior del horno. En este proceso, las propiedades del refractario en el BOF deben de ser tales que resistan escoria fundida (básica) y las altas temperaturas requeridas en este proceso. En los refractarios básicos a base de MgO, se ha utilizado la incorporación de carbón, el cual provee las propiedades requeridas de alta temperatura y resistencia a escoria básica.

En un alto horno, los refractarios experimentan un desgaste por abrasión en la parte superior y calor intenso en la parte inferior, después de que el metal y la escoria se forman estos pasan a través de un tapón, el cual es abierto y cerrado intermitentemente cuando el líquido de hierro se forma.

En otras industrias de metal, como por ejemplo la del aluminio, las propiedades de los refractarios son muy diferentes a las del acero. Aunque la temperatura del refinamiento del aluminio y proceso de aleación es mucho menor que la del acero, tiene como principal problema, la penetración en el refractario. Así que el refractario debe ser diseñado de tal forma que el aluminio fundido no penetre, lo anterior se puede lograr con la ayuda de algunos aditivos.

En la industria de hidrocarburos, los requisitos de las propiedades de los refractarios son diferentes a las de la industria del metal. Aunque la temperatura en la refinación de la petroquímica es mucho mas baja que la industria del

metal, los refractarios sufren de una alta abrasión debido a la alta velocidad del flujo de partículas. Así que el mayor requerimiento de estos refractarios debe ser la resistencia a la abrasión y también que sea capaz de conservar el calor.

En el proceso del vidrio, los refractarios en el tanque están en constante contacto con vidrio fundido, por lo cual estos refractarios deben de poseer requerimientos específicos, puesto que el vidrio en el estado fundido es muy fluido y tiende a ir a través de los poros del refractario, la característica principal es que el material refractario sea lo menos poroso, por lo tanto se requiere de refractarios fundidos en áreas de contacto con el vidrio fundido [3].

Las propiedades requeridas que se utilizan en los refractarios, varían de acuerdo a la aplicación y uso que se les da en los diferentes procesos.

#### 4.4 Proceso del acero y relación con los refractarios

Hoy en día, la producción de acero ha ido en aumento. Antes de 1950 la producción mundial no excedía 1 millón de toneladas anuales. En la tabla 4.1, se muestra una comparación de la producción de acero del 2007 al 2011 en el mundo y en algunos países.

**Tabla 4.1** Producción de acero en el mundo y en principales países [37].

<b>Producción (millones de toneladas)</b>					
<b>País</b>	<b>2007</b>	<b>2008</b>	<b>2009</b>	<b>2010</b>	<b>2011</b>
<b>Mundo</b>	1,351.30	1326.5	1,219.70	1,413.60	1,490.10
<b>China</b>	494.9	500.3	573.6	626.7	683.3
<b>Japón</b>	120.2	118.7	87.5	109.6	107.6
<b>EUA</b>	98.1	91.4	58.2	80.6	86.2
<b>India</b>	53.5	57.8	62.8	68.3	72.2
<b>Rusia</b>	72.4	68.5	60	66.9	68.7
<b>México</b>	17.6	17.2	14.2	17	18.1

La fabricación de acero se divide en varias etapas, siendo el proceso de refinamiento el más importante y complicado de ellas. El proceso de refinamiento del acero consiste en el ajuste químico de todos los elementos con una precisión de centésimas porcentuales, y que se lleva a cabo a elevadas temperaturas (por encima de los 1400 °C). Este proceso se realiza en dos procesos simultáneos, donde la mayoría de los elementos se ajustan mediante adiciones de cal y carbón (C) se ajusta mediante el soplado de oxígeno, el cual reduce su concentración hasta el valor final deseado. La reducción de C mediante oxígeno se conoce como decarburación y es una de las partes más complejas del proceso de refinamiento [38].

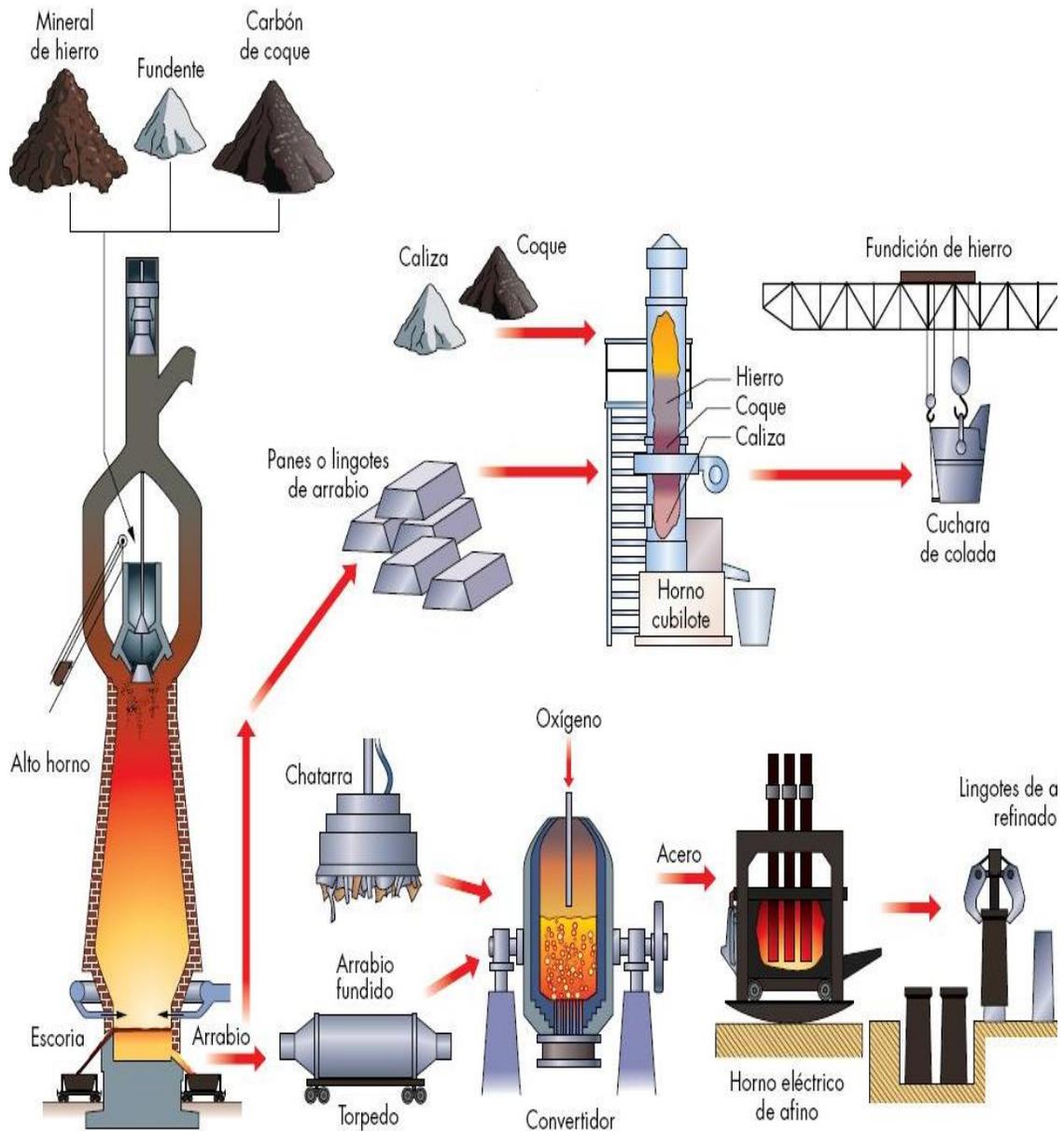
#### 4.4.1 Producción de acero

El proceso de producción actual de los aceros, fundamentalmente consiste en las siguientes tres partes claramente diferenciadas:

- a) Acería.
- b) Laminación en caliente.
- c) Laminación en frío.

En la **acería** se realizan los procesos de fusión, refinamiento y colado de los distintos tipos de acero. El proceso de la acería se observa en la figura 4.1

En el proceso de fabricación de elementos de acero se tiene dos vías posibles; la primera, corresponde al obtenido a partir de mineral virgen de antracita que corresponde a un complejo siderúrgico y el segunda al que se obtiene a partir de la chatarra metálica o material de hierro directamente reducido (arrabio) la industria que se dedica a esto último se denomina acería, este proceso consiste en fundir el material mediante un horno eléctrico y luego colar el material obtenido, para fabricar lingotes y/o palanquillas de Acero



**Figura 4.1** Esquema de producción de acero en el proceso de acería.

En **laminación en caliente** se realiza la transformación en bobinas (planchas de acero) de los desbastes producidos en acería, mediante procesos de calentamiento y laminación a altas temperaturas. Finalmente, en la **laminación en frío** se transforma el acero a las dimensiones finales deseadas, mediante procesos de laminación a temperatura ambiente.

A continuación se presentan los procesos más destacados en la producción de acero.

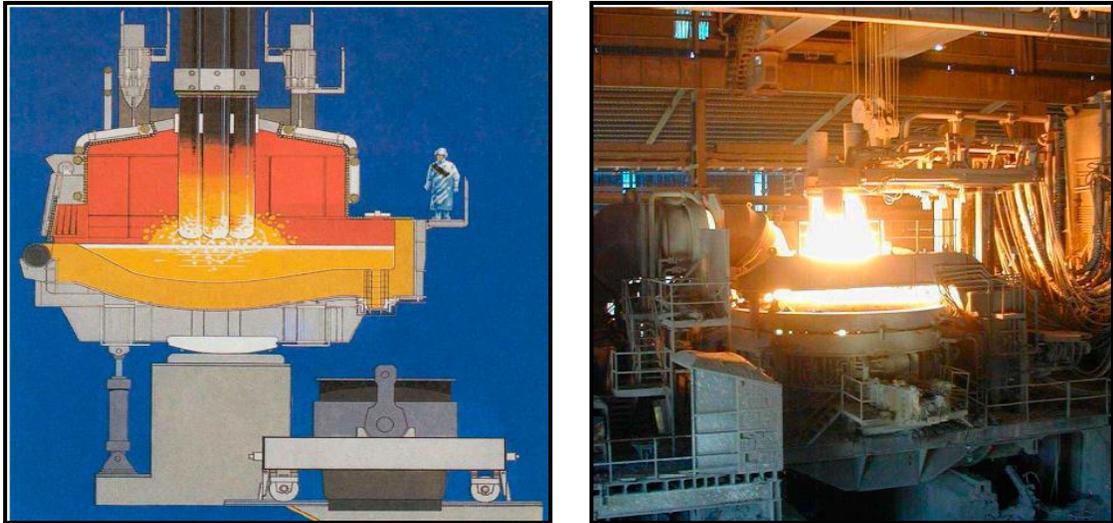
Las materias primas (figura 4.2) que se utilizan en la producción de todos los aceros son, las ferroaleaciones, aleaciones binarias o terciarias, formadas por hierro y otros elementos que se emplean para ajustar la composición química del acero (ferrocromo, ferroníquel, ferromolibdeno, ferrosilicromo, etc). También se utilizan chatarras de acero común, chatarras de acero y metales (níquel). En algunos aceros especiales, se adicionan también manganeso, molibdeno, titanio, niobio, etc., con el fin de conferir a los mismos determinadas propiedades. La selección y clasificación de estas materias primas es fundamental y se debe tener cuidado en no introducir elementos contaminantes, tales como el azufre, arsénico, plomo, cobre, mercurio, etc., que ocasionarían g problemas especialmente durante la laminación en caliente [39].



**Figura 4.2** Materias primas utilizadas para la producción de acero.

#### 4.4.2 Horno de arco eléctrico

En los últimos 20 años se ha incrementado el uso del horno de arco eléctrico (siglas en ingles EAF) para la producción de acero inoxidable. Las razones principales son los bajos costos de producción y las mejoras tecnológicas que ofrecen [40]. En la figura 4.3 se muestran imágenes del horno eléctrico de arco (EAF).



**Figura 4.3** Horno de arco eléctrico para fundición de materias primas.

Una vez introducidas las materias primas en el EAF, para obtener una determinada composición del acero, se cierra la bóveda (parte superior del horno) y se inicia el proceso de fusión. A continuación descienden los electrodos y se genera un arco eléctrico entre cada electrodo y la chatarra, incrementando la temperatura y produciendo una fundición progresiva de la carga. Debido a que no se emplea combustible alguno, se reduce la cantidad de impurezas. El resultado es un acero más limpio [41].

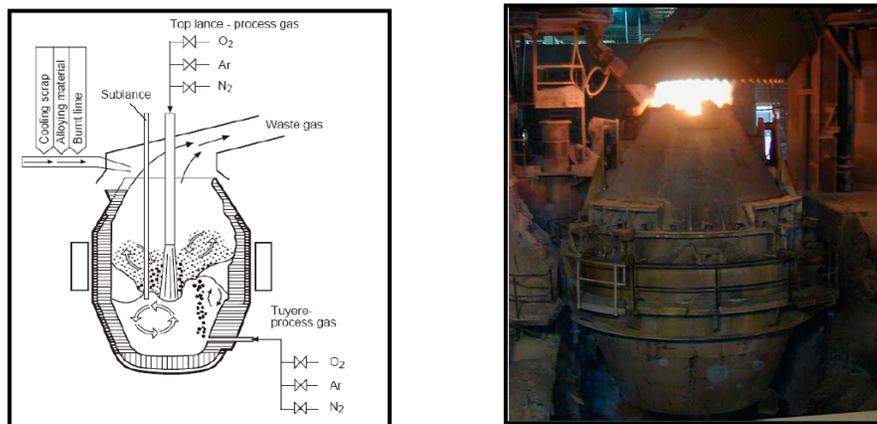
Aún dentro del horno y cuando la carga se ha fundido completamente, se agregan cantidades específicas de materiales. En algunos hornos se introduce oxígeno de forma directa dentro de acero fundido, lo anterior por medio de un tubo o lanza. El oxígeno quema el exceso de carbono y algunas de las impurezas, mientras otras se desprenden como escoria por la acción de varios fundentes. Al final de este proceso se obtiene un acero fundido a una temperatura aproximada de 1600°C. Este acero se vierte sobre un recipiente de gran capacidad, denominado olla metalúrgica para transportar el acero y poderlo refinar en el convertidor AOD (Argon Oxigen Decarburization).

Anteriormente, los refractarios base MgO-C, obtuvieron buenos resultados en hornos básicos de oxígeno, hornos eléctricos de arco en diferentes

contenedores y ollas metalúrgicas para tratamientos de refinación secundaria, en comparación con los ladrillos que no contienen C, ya que esta combinación de MgO-C, presenta una alta conductividad térmica, baja expansión térmica, naturaleza no hidratante también es químicamente inerte a escorias, y una alta resistencia a choques térmicos [42]. Por otra parte, debido a la demanda para obtener un acero libre de impurezas (sin carbón), es decir ultra-aceros de bajo carbón, el contenido de carbón en los refractarios ha tenido gran importancia. Por lo que se ha considerado reducir el contenido de carbón en los refractarios, pero esto trae como consecuencia, decremento en la resistencia del desprendimiento de material por elevadas temperaturas.

#### 4.4.3 El convertidor AOD

En el convertidor AOD (Argon Oxygen Decarburization) se realizan los procesos de decarburación (reducción del carbono) y afinamiento de los distintos elementos del acero. En la figura 4.4 se muestra un esquema de este, donde se aprecian las toberas inferiores a través de las cuales se inyectan gases y un hueco en la parte superior por donde se puede introducir materiales y soplar gases a través de una lanza.



**Figura 4.4** Convertidor AOD para el refinamiento de acero inoxidable.

Al final del proceso, se obtiene un acero con la composición química deseada y un contenido de carbono próximo a cero. El acero en estado líquido,

denominado colada, se vacía sobre una olla metalúrgica (figura 4.5) para trasladarlo a la máquina de colada continua.



**Figura 4.5** Vaciado de una colada en el AOD sobre una olla de metalurgia.

#### 4.4.4 Ollas metalúrgicas

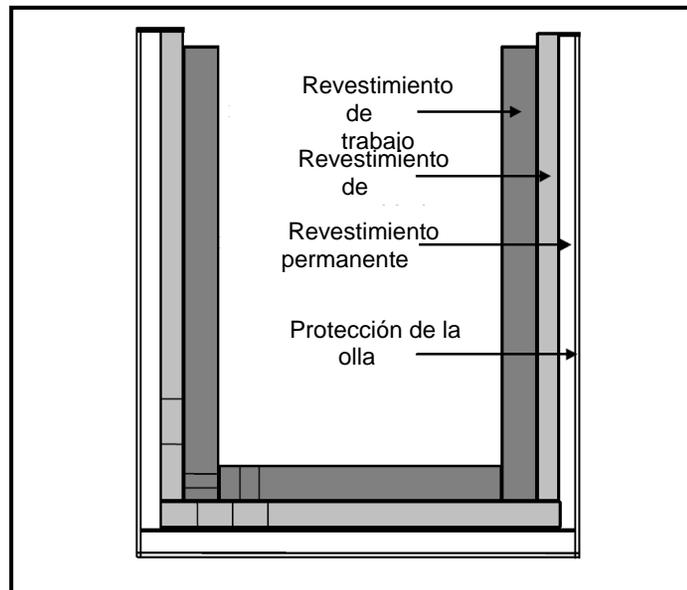
Las ollas metalúrgicas o también llamadas cucharas (figura 4.6) son recipientes de gran capacidad (100 a 150 Toneladas) se utilizan para trasladar el acero en estado líquido (colada) entre los distintos procesos de acería. El interior de estos inmensos recipientes está recubierto por ladrillos refractarios para soportar el calor que desprende el acero.



**Figura 4.6** Olla metalúrgica para refinación del acero.

#### 4.4.4.1 Partes de una olla metalúrgica de refinación

En una olla metalúrgica se encuentran diferentes tipos de capas o revestimientos como se muestra en la figura 4.7, las cuales sirven para, aislar el calor del mismo recipiente y salvaguardar la vida de los operarios que trabajan con ellas.



**Figura 4.7** Representación esquemática de los diferentes revestimientos de capas de una olla metalúrgica.

Las partes principales de una olla metalúrgica secundaria son:

a) Revestimiento permanente

El uso de un revestimiento permanente tiene una doble función: sirve como aislamiento y brinda una protección complementaria en contra de un rompimiento de las capas que están antes que este revestimiento. La principal razón para instalar una capa aislante (revestimiento permanente) es disminuir la temperatura para la protección de la olla. Este revestimiento refractario permanente, principalmente está compuesto de chamota. Estos ladrillos principalmente contienen una mezcla de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$  (con una temperatura de fusión ( $T_m$ ) entre 1300 y 1400 °C).

El grosor del revestimiento es de aproximadamente 64 mm en la parte inferior y 40 mm en las paredes.

b) Revestimiento de seguridad

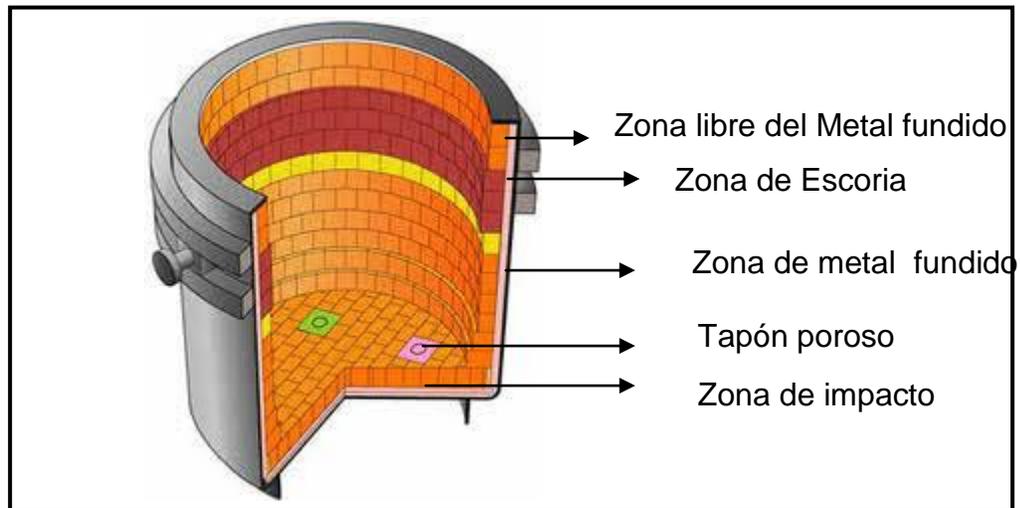
El revestimiento de seguridad consiste de ladrillos refractarios de magnesia – cromita en la parte del fondo de la olla, así como de las paredes con un grosor de 64 mm.

c) Revestimiento de trabajo

El revestimiento de trabajo es sin duda el más importante en las ollas de acero, debido a que están en contacto directo con fases líquidas (escoria, acero) y gases. La vida útil del revestimiento de la olla metalúrgica se expresa típicamente a través de las coladas (heats), proceso antes de que falle debido a un desgaste excesivo. Sin embargo, debe ser destacado que para una buena calidad de vida del revestimiento de la olla metalúrgica, debe ser tomado en cuenta el tiempo de contacto del baño de acero de acuerdo a promedio de la temperatura del baño del acero, en lugar de las cuentas por coladas (heats).

El revestimiento de trabajo es responsabilidad del fabricante de la olla metalúrgica. En la figura 4.8 se presentan las diferentes zonas que conforman este tipo de revestimiento, incluyendo:

- a) Parte inferior de la olla o zona de impacto
- b) Las capas de revestimiento de la parte inferior de las paredes de la olla (zona de metal fundido)
- c) El área de la línea de escoria, o cinturón de escoria. Especialmente los refractarios en esta zona tienen un desgaste muy notorio, por lo que se necesita de una elección óptima del refractario.
- d) La parte superior libre del contacto de escoria y metal fundido.



**Figura 4.8** Partes principales del revestimiento de trabajo de una olla metalúrgica.

Algunas de las propiedades importantes requeridas en los refractarios usadas en las ollas de acero son:

- Alta resistencia a la corrosión por aceros y la escoria.
- Alta resistencia a la abrasión debido al metal líquido.
- Resistencia térmica evitando el desprendimiento de material.
- Altos esfuerzos en caliente
- Baja penetración al acero fundido.

#### **4.4.4.2 Principal composición en el revestimiento de trabajo de las ollas metalúrgicas**

En el revestimiento de trabajo de las ollas metalúrgicas son utilizados diferentes combinaciones refractarias teniendo de matriz al MgO (magnesia), se ha evaluado la aplicación para introducir nuevas tecnologías en los refractarios que se utilizan en las ollas metalúrgicas, todo esto para obtener un acero libre de impurezas y larga duración.

Anteriormente se utilizó en el recubrimiento de las ollas metalúrgicas, tanto en las zonas de metal y escoria, refractarios de periclusa - carbón difiriendo

solo en el contenido de carbón. Después se modificó por una alta calidad de periclasa en la zona de escoria, sin embargo, el uso de este tipo de refractarios que exhibe gran número de propiedades importantes, tienen un periodo de vida considerado, ya que cuando se ha inspeccionado el revestimiento dentro de las ollas, se han observado considerables formaciones de grietas.

En la literatura se ha encontrado que para un incremento de la vida de refractarios utilizados en este tipo de recubrimientos se ocupan refractarios con composición de espineles, por lo que se han realizado composiciones de relevancia en zonas de escoria de periclasa-carbón y en zonas de metal corundum-periclasa-carbón, este último con la idea de tener una estructura fuerte de carbón, formación de espinel y carburos dentro de la estructura del refractario bajo la acción de la alta temperatura. Se ha reportado que para la zona de impacto, con una corriente de metal y considerando una composición de corundum-periclasa-carbón, es posible obtener un incremento del 20% de vida en el recubrimiento refractario.

La tabla 4.2 muestra las principales composiciones de ladrillos refractarios que forman parte del revestimiento de trabajo de las ollas metalúrgicas en la refinación secundaria.

**Tabla 4.2** Diferentes composiciones del revestimiento de las ollas metalúrgicas.

Área Inferior	Zona de metal	Zona de escoria	Área libre de metal
MgO-C	MgO-C	MgO-C	MgO-C
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - MgO-C	Dolomita	70 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	70 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
70% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO-C	80 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	80 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
80% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	70 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO-Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - MgO
MgO-Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	80 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
80% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - MgO		

#### 4.4.4.3 Principales problemáticas de las ollas metalúrgicas

Los principales motivos de falla de los materiales refractarios son los siguientes: choque térmico, impacto mecánico cuando se vierte el acero a la olla metalúrgica, grietas, impregnación al refractario con metal y escoria, erosión y delaminación de una capa decarburizada, erosión debido al asenso y descenso del flujo del metal durante el soplado de argón.

Otra problemática con la cual se han enfrentado los productores de acero es conseguir un acero altamente limpio libre de algún tipo de contaminante o inclusión no metálica. Diferentes estudios se han realizado para conocer como se generan las inclusiones no metálicas [43].

Un esmalte sobre las paredes de la olla se adhiere al refractario que tiene base MgO y contenido de C durante la evacuación del acero de la olla. Este esmalte es una película de escoria que se adhiere a las paredes de la olla cuando la escoria de la parte superior, desciende hacia la parte inferior, siguiendo al acero, durante la fundición. La película de escoria fundida penetra a los poros y reacciona a altas temperaturas y se solidifica cuando la olla se enfría.

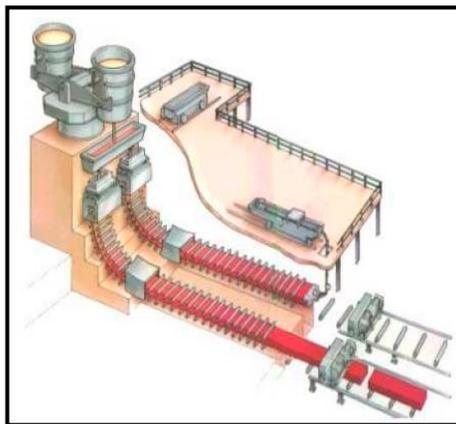
Se ha pensado que esta capa de esmalte puede contribuir a la formación de inclusiones no metálicas cuando se empieza la siguiente colada (heat). El número de inclusiones aumenta conforme la olla realiza mayor número de coladas. Dos tipos de inclusiones se han encontrado en muestras de acero, con composición cercana a  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  y el otro consiste de una solución de óxido y fase de MgO [44, 45].

Como se mencionó anteriormente, las grietas son otro factor importante que se deben de tener en cuenta, ya que la vida del revestimiento se determina básicamente por el promedio de desgaste de cada ladrillo refractario, o cuando un ladrillo refractario tiene algún tipo de grieta profunda, su periodo de vida ha concluido. Se ha establecido que para cada revestimiento de olla refractaria, el

límite de vida en el grosor del refractario puede variar pero se ha establecido que no debe de tener un espesor inferior a 82 y 65 mm dependiendo cual sea el destino de aplicación [46].

#### 4.4.5 Máquina de colada continua

La olla metalúrgica procedente del AOD se sitúa en una torreta giratoria que la coloca en posición de colado (figura 4.9 (a)). La máquina de colada continua dispone de una artesa (Tundish), depósito intermedio donde vierte el metal líquido. Este recipiente cuela gradualmente el acero líquido que desemboca en una lingotera de cobre refrigerada y con las dimensiones necesarias para obtener las piezas deseadas. A lo largo del proceso se enfría y solidifica el acero. Una vez solidificadas se cortan (figura 4.9 (b)) obteniéndose un producto plano de forma rectangular con dimensiones de 1000 a 1500 mm de ancho por 120 a 200 mm de espesor y por varios metros de longitud que se llama desbaste.



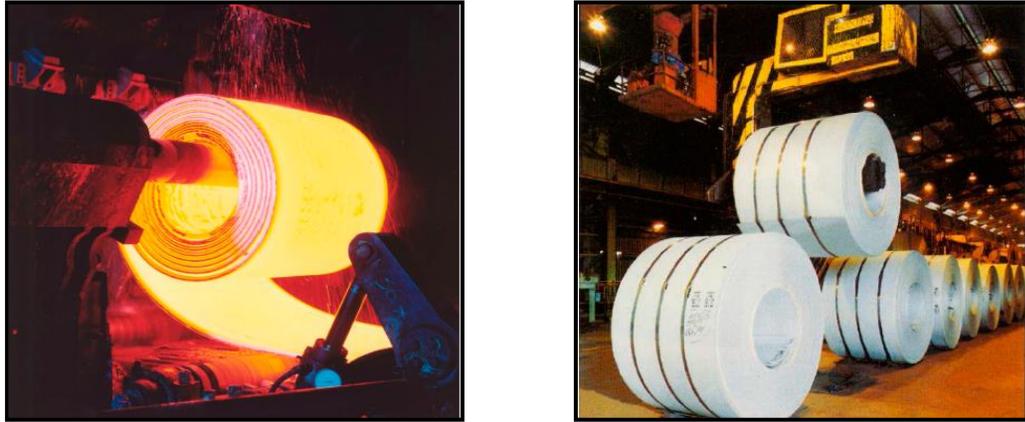
a)



b)

**Figura 4.9** Esquema de: a) Máquina de colada continua b) Líneas de laminado del acero inoxidable.

Una vez producidos los desbastes se realiza la laminación en caliente y en frío para transformarlos en bobinas o chapas de determinadas dimensiones, lo anterior se aprecie en la figura 4.10.



**Figura 4.10** Tratamiento del acero para la transformación de los desbaste en bobinas

#### 4.4.6 Conclusiones del capítulo

Este capítulo basa la importancia que tienen los materiales refractarios en los diferentes procesos enfocados a diferentes industrias como la del vidrio, metalúrgica no férrea, cemento, petroquímica y la del acero en donde fue descrito todo el proceso del acero.

Se menciona al horno eléctrico de arco como un equipo en donde comienza el proceso de fusión y a una olla metalúrgica como recipientes que se utilizan para trasladar el acero en estado líquido. En el horno de arco eléctrico se han utilizado como revestimientos interiores ladrillos de MgO-C, mientras que en ollas metalúrgicas de igual forma se utiliza el mismo sistema refractario solo variando la concentración de C, dependiendo la zona de trabajo, y recientemente la incorporación de corundum al sistema MgO-C en la zona de escoria.

---

## CAPÍTULO 5

### PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MUESTRAS REFRACTARIAS.

#### 5.1 Introducción

En este capítulo se describen las técnicas empleadas para obtener una dispersión adecuada a las nanopartículas, dichas nanopartículas fueron suministradas por la empresa skypring nanomaterials. Y así obtener nanopartículas embebidas dispersas en la matriz refractaria de MgO. Se detalla la forma del compactado uniaxial de los polvos, para la obtención de pastillas refractarias en verde, así como también se explica el proceso y condiciones del sinterizado (5 °C/min hasta 1300, 1500 y 1600°C). Se menciona el diseño experimental de las probetas obtenidas, la cual incluye matriz refractaria más la adición en diferentes concentraciones de los óxidos de nanopartículas propuestos,

Teniendo las probetas se realizaron ensayos para determinar las propiedades físicas en términos de la densidad y porosidad de las probetas obtenidas, utilizando para esto el método Arquímedes. Posteriormente se describe como se realizó el análisis de las fases cristalinas y morfología utilizando la técnica de difracción de rayos X y de microscopía electrónica de barrido (MEB), en este mismo sentido se realizaron análisis semicuantitativo de las fases con energía dispersiva de rayos X (EDX).

Por ultimo se presenta la metodología realizada para evaluar el ataque químico estático realizado a probetas sinterizadas mediante escoria de horno de arco eléctrico, así como también se detalla como se realizó la prueba del ensayo mecánico.

#### 5.2 Difracción de rayos X (DRX)

Los materiales de partida empleados en este trabajo de investigación fueron el MgO, nanopartículas ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y la escoria de acero, las cuales fueron caracterizadas para conocer sus fases presentes. De la misma forma,

también se realizó un análisis de difracción de rayos X (DRX) a las probetas producidas con las diferentes concentraciones de nanopartículas agregadas al MgO después del proceso de sinterización y para las tres diferentes temperaturas experimentales (1300, 1500, 1600 °C).

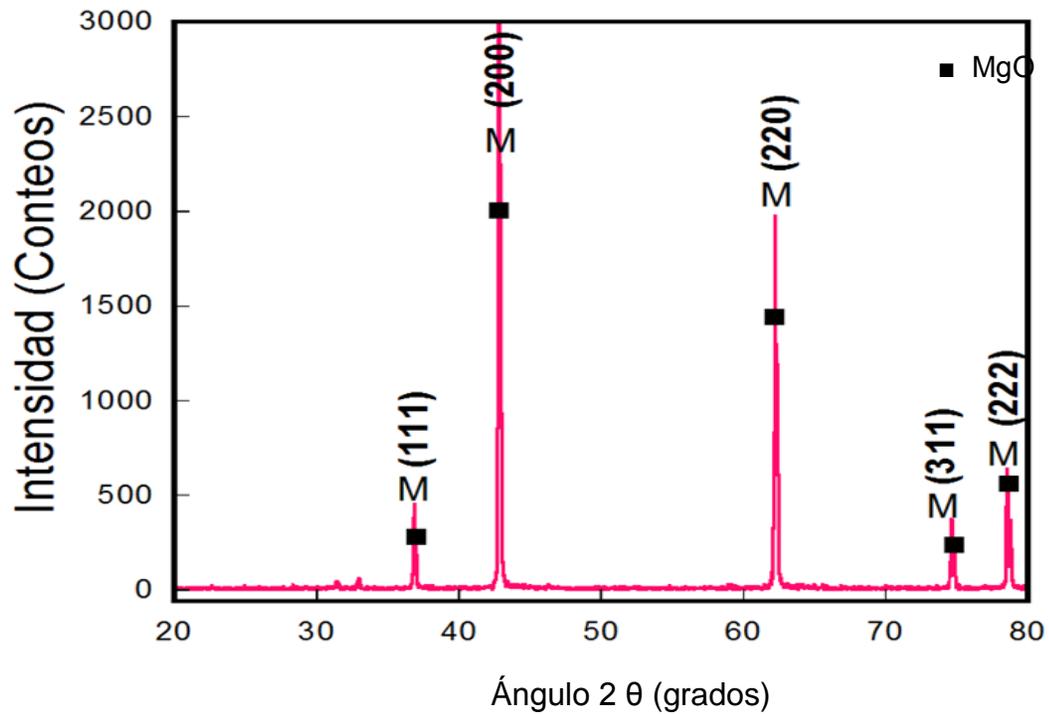
### **5.2.1 Equipo utilizado para el análisis de las fases (DRX)**

Los patrones de difracción se obtuvieron en un difractómetro de rayos X, modelo Bruker D8 Advance, equipado con un goniómetro vertical, los análisis se corrieron con un rango de análisis de 5 a 90 ° con un paso de 0.05 en un tiempo de 1.5 segundos. La fuente de rayos X cuenta con un ánodo de cobre, cuya radiación ( $\lambda = 1.541838 \text{ \AA}$ ). Los experimentos se corrieron a 40 Kv y 30 mA.

#### **5.2.1.1 Materias primas caracterizadas por DRX**

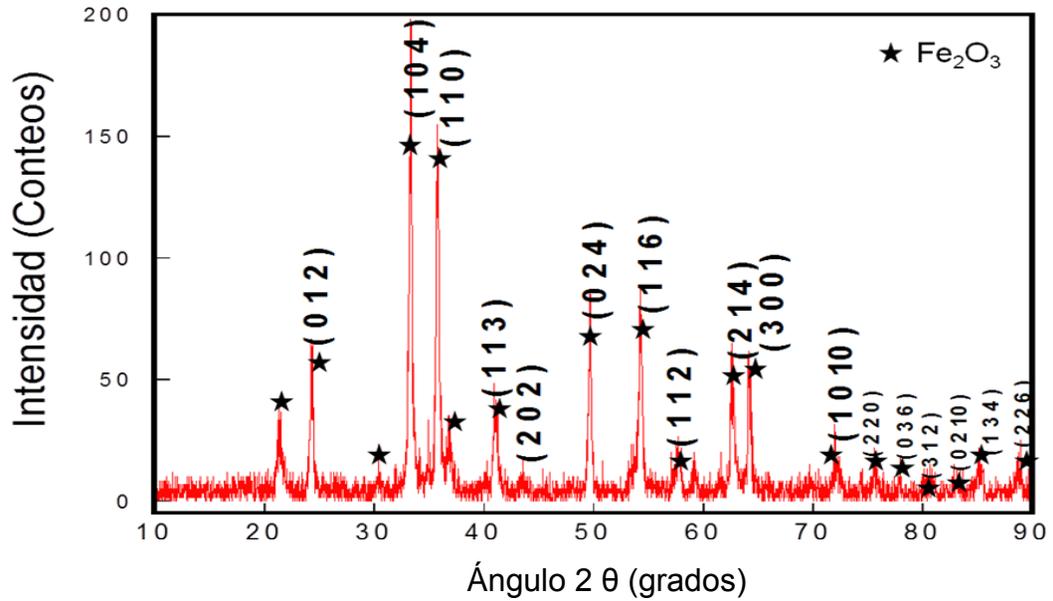
La caracterización de las materias primas fue uno de los pasos importantes para conocer la composición del MgO y su pureza, el fabricante de esta materia prima fue Grupo Peñoles, el cual proporcionó la magnesia sinterizada con un grado de alto de pureza, la composición química tiene un rol sumamente importante en las propiedades de un refractario ya terminado.

Para corroborar que se trabajó con magnesia de alta pureza se realizó un análisis de caracterización de fases de la magnesia sinterizada, mediante la difracción de rayos X (DRX). La figura 5.1 muestra el difractograma que se obtuvo de la magnesia, así como también se muestran los planos característicos de cada pico de la periclasa (MgO) de acuerdo a la tarjeta de la ASTM No. 00045-0946.



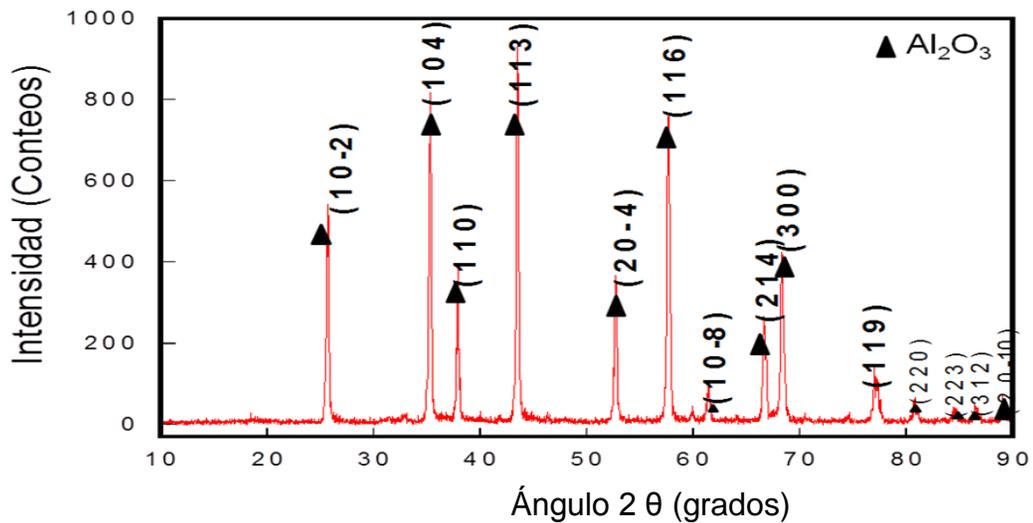
**Figura 5.1** Difracción de rayos X del MgO, el cual muestra los picos característicos de la periclasa (MgO) con sus planos de difracción.

De la misma forma se realizó la difracción de rayos X de las nanopartículas de óxido de hierro- alfa ( $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ ) como lo muestra la figura 5.2 y se observan los picos característicos de la hematita, la tarjeta en donde se compararon dichos patrones fue de acuerdo a ASTM No. 87-1166.



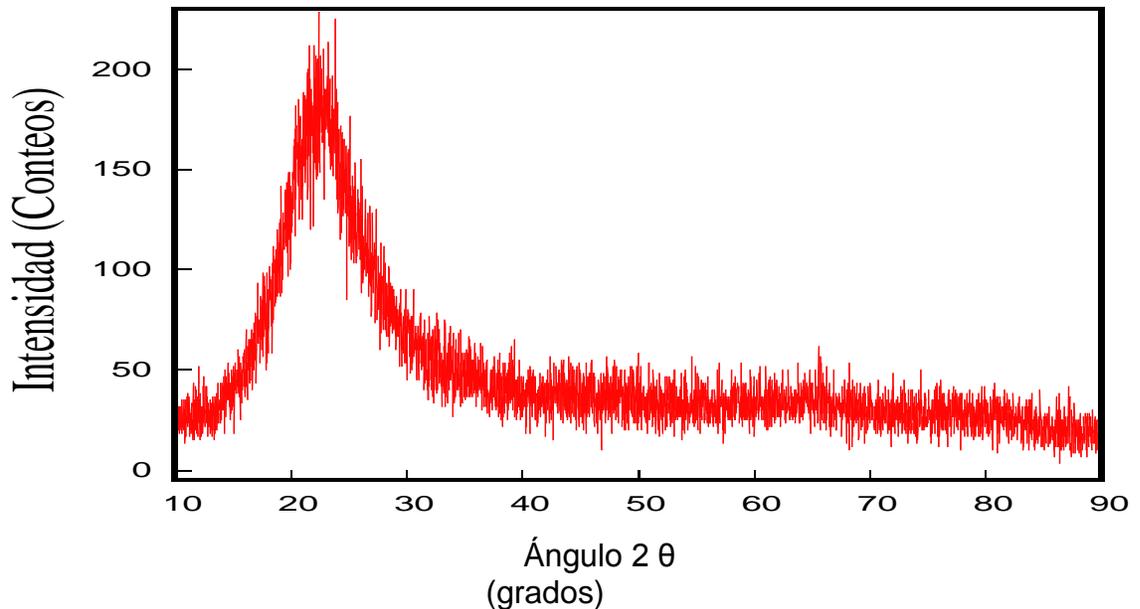
**Figura 5.2** Difracción de rayos X de nanopartículas Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-α ó hematita, el cual muestra los picos característicos con sus planos de difracción.

También se realizó una difracción de rayos X a las nanopartículas de óxido de aluminio – alfa (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – α), como se muestra en la figura 5.3, en donde también se observan todos los picos característicos de la alúmina, la tarjeta donde hizo referencia de dichos picos fue tomada de la ASTM No. 88-0826.



**Figura 5.3** Difracción de rayos X del Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- α ó alúmina, el cual muestra los picos característicos con sus planos de difracción.

En la figura 5.4 se observa el difractograma realizado a las nanopartículas de sílice (óxido de silicio -  $\text{SiO}_2$ ), en el cual se observa una fase completamente amorfa, ya que no existe un ordenamiento de alcance largo, sin embargo existe un ordenamiento local con respecto a la disposición tetraédrica del oxígeno alrededor de los átomos de silicio.



**Figura 5.4** Difracción de rayos X del  $\text{SiO}_2$  ó sílice, el cual muestra los picos característicos con sus planos de difracción.

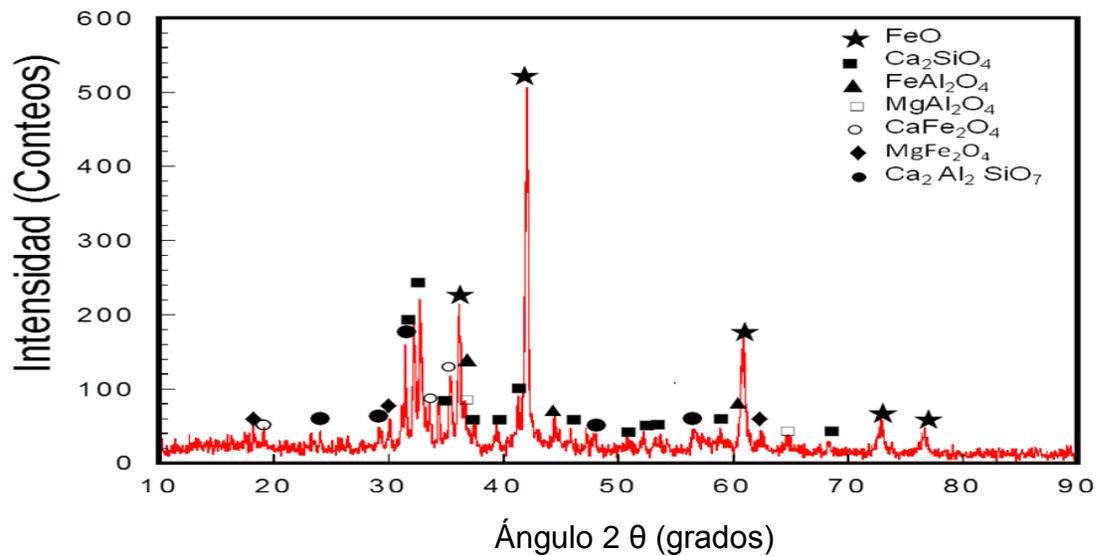
### 5.2.1.2 Difracción de DRX de la escoria de acero

Se utilizó escoria de acero de horno de arco eléctrico y se le realizó un análisis de difracción de rayos X como se muestra en la figura 5.5, lo anterior con el objetivo de identificar que componentes cristalinos estaban presentes en la escoria. La escoria proviene de la planta Hylsa S.A. de C.V planta norte. Este análisis se realizó debido a que esta escoria fue utilizada para llevar a cabo un ataque químico estático en los refractarios propuestos en esta investigación.

Después de evaluado el difractograma, se encontró que la escoria contiene las siguientes fases:

**Tabla 5.1** Principales fases cristalinas en la escoria de acero del horno de arco eléctrico.

Asignación	Nombre mineralógico	Fórmula química	Nombre químico	Tarjeta ASTM
★	Wustita	FeO	Óxido ferroso	77-7982
■	Larnite	Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	Silicato dicalcico	70-0388
●	Gelenita	Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> SiO <sub>7</sub>	Silicato de calcio aluminio	35-0755
▲	Hercinita	FeAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Espinel hierro alúmina	70-9101
◆	Magnesioferrita	MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Óxido de hierro magnesio	36-0398
○	Óxido de hierro calcio	CaFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Óxido de hierro calcio	32-0168
□	Espinel	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Espinel magnesio alúmina	70-9098

**Figura 5.5** Difracción de rayos X de escoria de horno de arco eléctrico.

### 5.3 Caracterización de las materias primas mediante un análisis químico

#### 5.3.1 Análisis químico del MgO

Se realizó un análisis químico de la materia prima considerada como MgO, para conocer la pureza del MgO. Este análisis se realizó posterior a la pérdida por ignición (siglas en ingles LOI- loss on ignition) para conocer sus principales impurezas. La pérdida por ignición fue determinada pesando 1 gramo de MgO (materia prima) dentro de un crisol de porcelana, después se procedió a calentarlo en un horno con una rampa de calentamiento controlada de 5°C/min hasta 950 °C por 1 h, con esto se permite para permitir que las sustancias volátiles (agua combinada, carbonatos, hidratos) dentro de la materia prima de MgO puedan escapar. Posteriormente se enfrió en un entorno controlado a 5°C/min. Se procedió a pesar nuevamente el MgO y se calcula la diferencia de masas. Este nuevo peso se utilizó cuando se le realizó un análisis por fluorescencia de rayos X. En la tabla 5.2 se muestran los principales óxidos de la materia prima considerada como MgO y se aprecia que tiene una pureza del 97.43 % y como principal impureza al CaO.

**Tabla 5.2** Análisis químico mediante pérdida por ignición de la materia prima (MgO).

Elemento	% Peso
MgO	97.43
CaO	0.871
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-
ZrO	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.054
SiO <sub>2</sub>	0.053
MnO	0.02
Otros	0.59
LOI	0.982

### 5.3.2 Análisis químico de la escoria

Se realizó un análisis químico a escoria de chatarra de horno de arco eléctrico de la planta Hylsa S.A de C.V., el cual se muestra en la tabla 5.3. La composición química de la escoria puede estar condicionada por el tipo de chatarra utilizada y el control de las variables de operación. Las principales composiciones en porcentajes en peso de la escoria pudieran ser CaO (27-37%), SiO<sub>2</sub> (11-25 %), FeO (3-25 %), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2-22 %), MgO (4-11 %) y Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.6 -4 %) [48].

**Tabla 5.3** Composición química de la escoria de acero.

Elemento	% Peso
FeO	38.4
CaO	29.2
SiO <sub>2</sub>	14.3
MgO	11.2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.9

### 5.3.3 Análisis químico de las nanopartículas (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>) y tamaños correspondientes

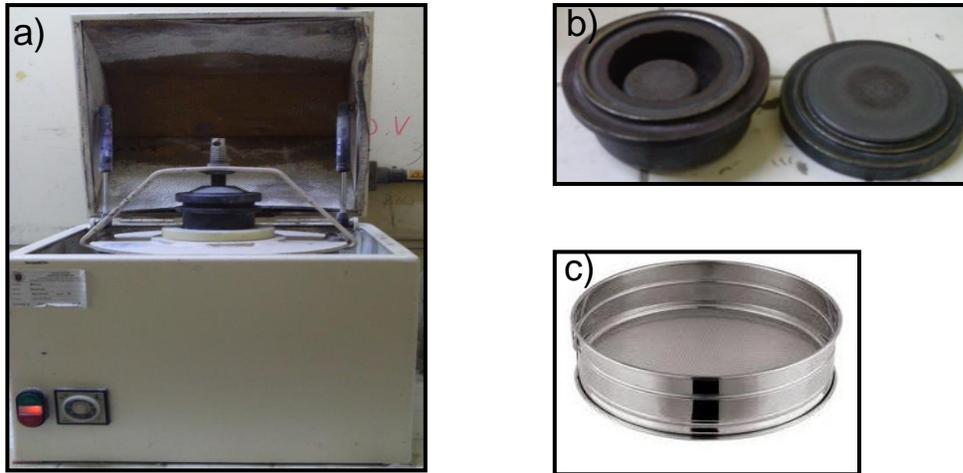
Las nanopartículas utilizadas en el presente estudio tienen una alta pureza y un diámetro que oscila entre los 20 a 60 nm. Los valores mostrados en la tabla 5.4, fueron proporcionados por la empresa Skyspring Nanomaterials, Inc.

**Tabla 5.4** Tamaños promedio de las nanopartículas utilizadas.

Compuesto Químico	Pureza (%)	Tamaño (nm)
Silice (SiO <sub>2</sub> )	99.9	20-60
Alúmina (Óxido de Aluminio) α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99.9	50
Hematita (Óxido de Hierro) Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -α	99	20-40

### 5.4 Molienda y tamizado del material de partida

La magnesia (MgO) fue molida en un molino de bolas de tungsteno (Figura 5.6 a y b) en proporciones de 10 gramos por 3 minutos, después se realizó un tamizado con malla 325 (Figura 5.6 c), esto para obtener un tamaño de partícula menor a 45  $\mu\text{m}$ .



**Figura 5.6** a) Vibrador donde va colocado el molino, b) Molino de bolas de tungsteno, c) Tamiz con tamaño de malla menor 45  $\mu\text{m}$ .

### 5.5 Método de dispersión

La preparación adecuada de los materiales requiere una distribución homogénea de las partículas nanométricas inmersas en la matriz refractaria.

Así que para evitar un aglomeramiento de las nanopartículas adheridas sobre la matriz de magnesia (MgO), cuyo tamaño de partícula es menor de 45  $\mu\text{m}$ , se realizó la dispersión con diferentes polímeros no-iónicos en soluciones acuosas, lo anterior con el objetivo de encontrar un dispersante idóneo que pudiera producir una distribución homogénea de las mezclas refractarias.

La dispersión fue analizada a la medida del volumen de sedimentación, esto con el fin de poder observar las características de dispersión de cada nanopartícula propuesta en este trabajo de investigación. Se propusieron seis

diferentes dispersantes copoliméricos, los cuales fueron polímeros no-iónicos según la bibliografía consultada de investigaciones que previamente habían utilizado en dispersiones en medio acuoso con nanopartículas de  $Al_2O_3$  y  $ZrO_2$  [21,22]. Los dispersantes utilizados con su pH correspondiente se listan en la tabla 5.5

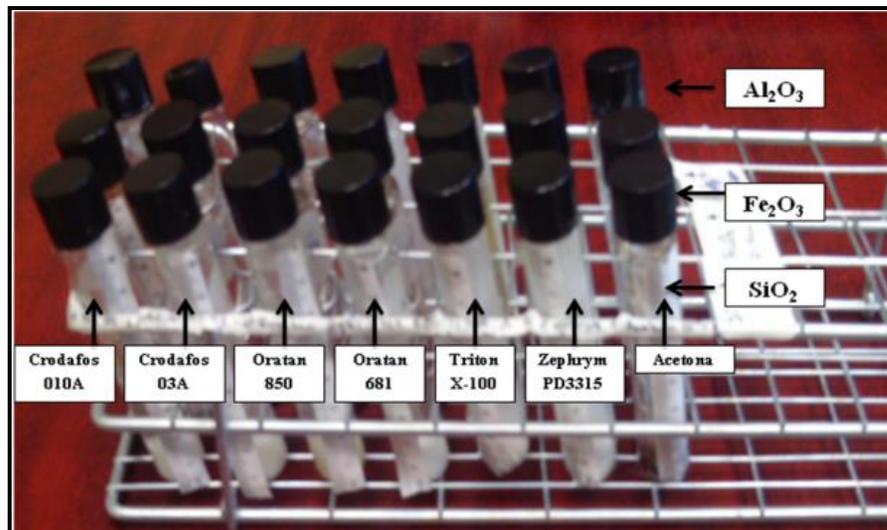
**Tabla 5.5** Dispersantes utilizados y valor de pH.

Dispersante	Formula Química	pH
Crodafos 010A-LQ-MH	Fosfato éter Alcoxi	2.0-3.0 (2% en agua)
Crodafos 03A-LQ-MH	Fosfato éter Alcoxi	2.0-3.0 (2% en agua)
Oratan 850	Polímeros funcionales- Carboxilos	9.0-10.8
Oratan 681	Copolímero hidrofóbico polielectrolito de sal de amônio	9.5
Triton X-100	t-octilfenoxipolietoxietanol	9.7
Zephyrym PD 3315	Copolímero acrílico	

El volumen de sedimentación fue utilizado para observar las características de dispersión de cada muestra evaluada, esta prueba fue realizada de la siguiente forma: 1 gramo de cada nanopartícula se pesó y fue colocado dentro de un tubo de ensayo graduado como se muestra en la figura 5.7, posteriormente también se le agregó 10 mL de acetona como medio líquido y 0.1 gramo de dispersante (respecto al 10 % de nanopartícula adicionada el cual fue 1 g.) Se eligió 1 gramo de nanopartícula en esta prueba porque era la cantidad con la cual los tres polvos se podían disolver en los 10 mL de acetona, y medir la dispersión mediante el volumen de sedimentación de cada polvo, pasado un tiempo. En literatura consultada los experimentos de dispersión realizados por S.Mizuta [49] fueron con 2 gramos de nanopartículas en 10 ml de 17 diferentes líquidos orgánicos agua (alcoholes, éteres, esterres, aldehídos,

cetonas etc) y agua. Debido a las diferentes densidades de cada polvo propuesto en este trabajo de investigación, no se pudo utilizar los 2 gramos propuestos. En todos los análisis de dispersión de nanopartículas se utilizó acetona, ya que estuvo entre los líquidos orgánicos que presentaron resultados favorables en dispersión en investigaciones anteriores mediante este procedimiento [49], además que se eligió a un medio acuoso que no hidratara a la matriz refractaria (MgO) al momento de adherir las nanopartículas, y que evaporara fácilmente antes de aplicarle un calentamiento a la probeta compactada.

Aunque también se ha comprobado la buena dispersión de nano- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [14] en una matriz de MgO-cromita en un medio dispersante de alcohol metílico, no se realizó por este método por lo explicado anteriormente.



**Figura 5.7** Gradilla con tubos de ensaye los cuales contienen las nanopartículas dispersas en medio acuoso.

Finalmente, el tubo de ensayo fue sometido a movimiento constante en una centrifugadora por 10 minutos, seguido de un ultrasonido por 30 minutos. En la tabla 5.6 se observan las proporciones utilizadas de cada constituyente en este proceso.

En la tabla 5.6 se muestra la relación de las mezclas que se realizaron por separado en tubos de ensaye y para los seis diferentes dispersantes considerando 10 % en peso (Crodafos 010-LQ, Crodafos 03-LQ, Oratan 850, Oratan 681, Triton X-100, Zephrym), así como también como medio líquido 10 mililitros de acetona y 1 gramo de nanopartícula adherida, para cada uno de ellos ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ).

**Tabla 5.6** Ensayos realizados con los seis diferentes dispersantes y sin dispersante utilizando como medio líquido la acetona.

<b>Nanopartícula Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (20-40 nm) 1gramo</b>						
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>Dispersante ( 10 % )</b>						
Crodafos010	Crodafos03	Oratan 850	Oratan 681	Triton X- 100	Zephrym	
<b>Medio Líquido ( 10 ml )</b>						
Acetona	Acetona	Acetona	Acetona	Acetona	Acetona	Acetona

<b>Nanopartícula Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (50 nm) 1gramo</b>						
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>Dispersante ( 10 % )</b>						
Crodafos010	Crodafos03	Oratan 850	Oratan 681	Triton X- 100	Zephrym	
<b>Medio Líquido ( 10 ml )</b>						
Acetona	Acetona	Acetona	Acetona	Acetona	Acetona	Acetona

<b>Nanopartícula SiO<sub>2</sub> (20-60 nm) 1gramo</b>						
SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>
<b>Dispersante ( 10 % )</b>						
Crodafos0 10	Crodafos 03	Oratan 850	Oratan 681	Triton X- 100	Zephrym	
<b>Medio Líquido ( 10 ml )</b>						
Acetona	Acetona	Acetona	Acetona	Acetona	Acetona	Acetona

### 5.5.1 Dispersión de nanopartículas en matriz cerámica

De acuerdo a literatura consultada, cuando se introducen partículas de orden nanométrico en alguna matriz cerámica, se favorecen propiedades mecánicas, químicas y térmicas del material.

Para que estas propiedades tengan el efecto correspondiente en la matriz de interés, se debe de tener un especial cuidado en el manejo de las nanopartículas, ya que la alta superficie específica de ellas trae como consecuencia una desfavorable aglomeración de las mismas, disminuyendo en gran medida su efectividad y las características positivas que pudieran surgir en la combinación matriz-nanopartícula [25].

Con el fin de obtener una buena dispersión de las nanopartículas inmersas en la matriz de MgO, se realizó una dispersión del tipo húmedo, la cual se basa en la presencia de un medio líquido (acetona) y un disolvente.

Este proceso consistió básicamente en mezclar en un tubo de ensaye las nanopartículas en un medio líquido (el cual se escogió que fuera acetona debido que los dispersantes utilizados eran solubles en acetona) y un dispersante polimérico. Fueron agitadas las mezclas dentro del tubo de ensaye en una centrifugadora por un tiempo de 10 minutos.

Se utilizaron seis dispersantes, seleccionados en base a una consulta bibliográfica, ya que estos mostraron una adecuada dispersión de nanopartículas de tamaño similar (20 a 50 nm), tal es el ejemplo de nanopartículas de  $\alpha$ -alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y circonia ( $\text{ZrO}_2$ ), las cuales fueron dispersas en medios acuosos utilizando algunos de estos dispersantes. Los dispersantes utilizados en este trabajo fueron:

1. Crodafos 010-LQ
2. Crodafos 03-LQ
3. Oratan 850

4. Oratan 681
5. Triton X-100
6. Zephyrym

También se realizó una mezcla de nanopartícula sin dispersante, solo utilizando nanopartícula y medio líquido (acetona), esto con el fin de tener una comparativa con los dispersantes utilizados. En general, para todas las mezclas realizadas y para cada tipo de nanopartícula se tuvo un especial cuidado con el sellado hermético del tubo de ensaye, esto para evitar que la acetona se evaporara.

Esta técnica de dispersión tiene como objetivo medir el grado de sedimentación o asentamiento de cada nanopartícula, por lo que cada mezcla en estudio fue monitoreada por doce días con los diferentes sistemas de dispersión [49].

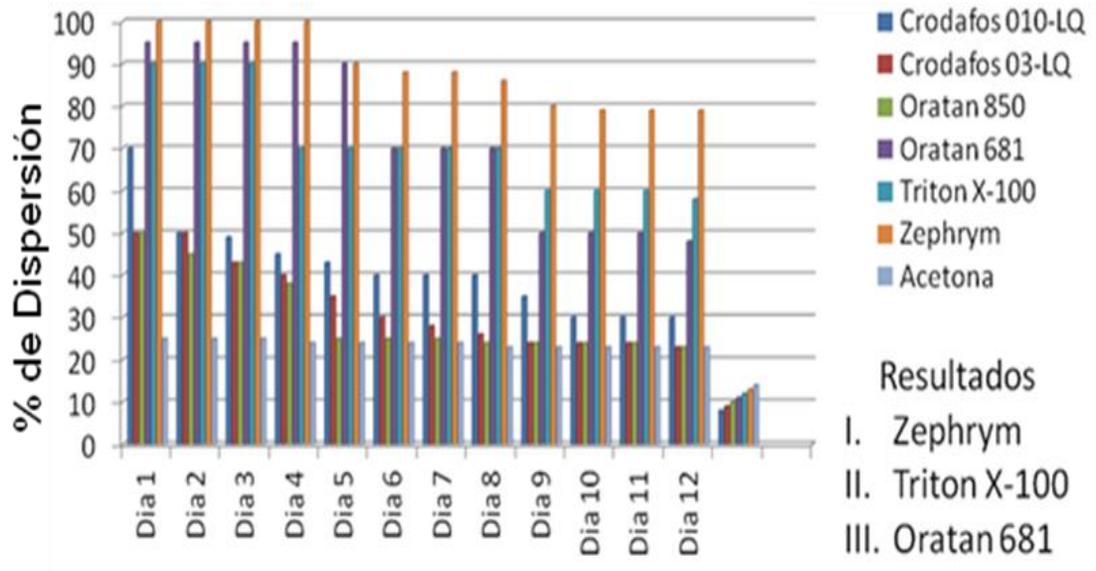
Las nanopartículas empleadas en dicha experimentación de dispersión fueron nanopartículas de Alúmina (Óxido de Aluminio)  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  con un tamaño de 50 nm, Sílice ( $\text{SiO}_2$ ) con un tamaño de 20-60 nm, y Hematita (Óxido de Hierro)  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$  con tamaño de 20-40 nm.

#### **5.5.1.1 Dispersión de las nanopartículas de $\text{Fe}_2\text{O}_3$**

En la figura 5.8 se muestra la gráfica con los resultados de la dispersión de las mezclas que se realizaron para las nanopartículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (ver tabla 5.6), este análisis consistió de un monitoreo por un periodo de 12 días.

Los resultados mostraron que en los primeros 4 días se observó en el tubo de ensayo un volumen de sedimentación de casi el 100 % para el dispersante Zephyrym. Aunque también se observó un volumen de sedimentación muy notorio del 93 % para el dispersante Oratan 681 en los primeros 4 días. El dispersante Triton X-100 en los primeros 3 días también presentó un volumen de sedimentación considerable del 90 %. Conforme fueron pasando los días se

observó el asentamiento de las nanopartículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dentro del tubo de ensaye para todas las mezclas propuestas, lo cual se vio reflejado en la transparencia del líquido de cada tubo de ensaye.

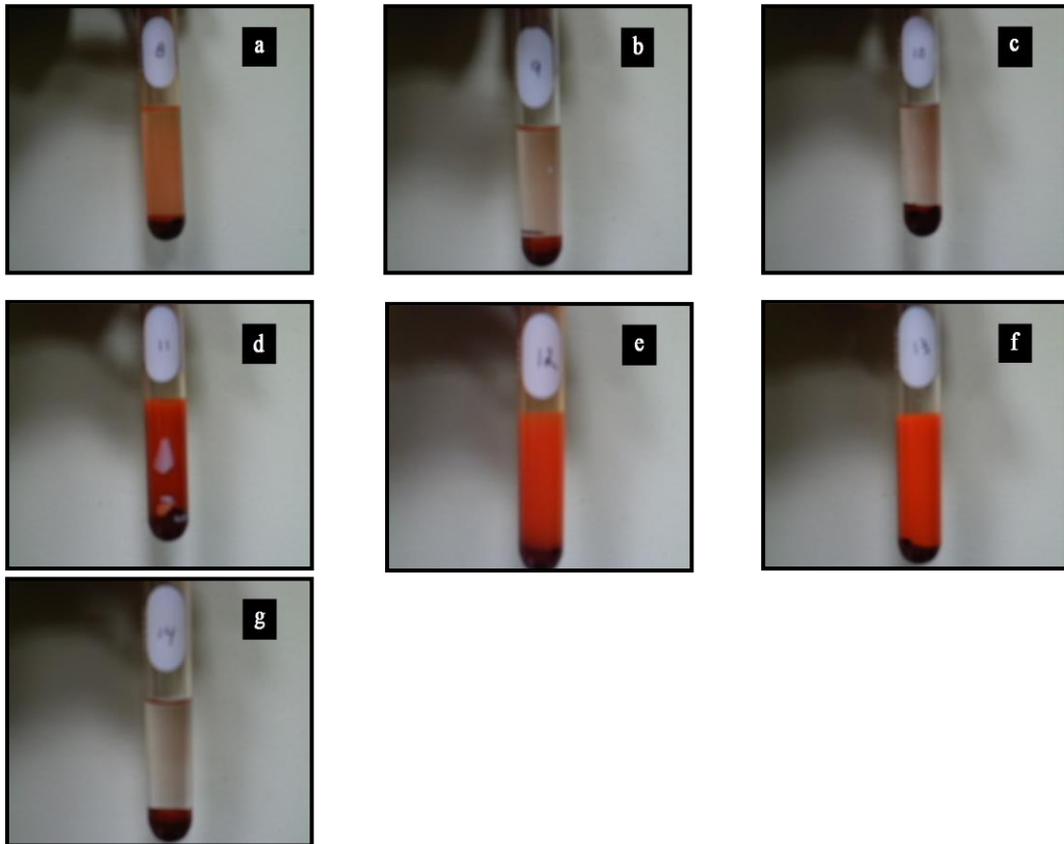


**Figura 5.8** Resultados de la prueba de estabilidad de dispersión de nanopartículas de hematita  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  por el método de volumen de sedimentación.

En la figura 5.9 se observan las fotografías de los diferentes volúmenes de sedimentación de las nanopartículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , pasados los 12 días con los dispersantes utilizados. En la figura 5.9 a), se muestra que el dispersante Crodafos 010-LQ presentó un volumen de sedimentación del 30 % el cual se ve reflejado también en la coloración de la acetona con un color rojizo, con los dispersantes Crodafos 03-LQ y Oratan 850 como se muestran en la figura 5.9 b), c) respectivamente, ambos muestran una transparencia en el líquido y un volumen de sedimentación del 20 % resultado de la sedimentación total en el fondo del tubo de ensaye. Los dispersantes Oratan 681 y Triton X-100 que se muestran en la figura d) y e) respectivamente, mostraron una coloración anaranjada resultado de las nanopartículas dispersas entre un 50 y 60 % en el medio líquido dentro del tubo de ensaye, cabe resaltar que estos presentaron también un volumen alto de sedimentación en esta prueba experimental. En la

figura 5.9 f), se observó un volumen de sedimentación cerca del 80 % del dispersante Zephyrym en comparación con los dispersantes mencionados anteriormente.

Cuando se utilizó acetona como medio líquido sin algún tipo dispersante, se observó un volumen de sedimentación del 20 % dentro del tubo de ensaye, lo cual sugiere que las nanopartículas presentaron una floculación en el fondo del tubo de ensaye.

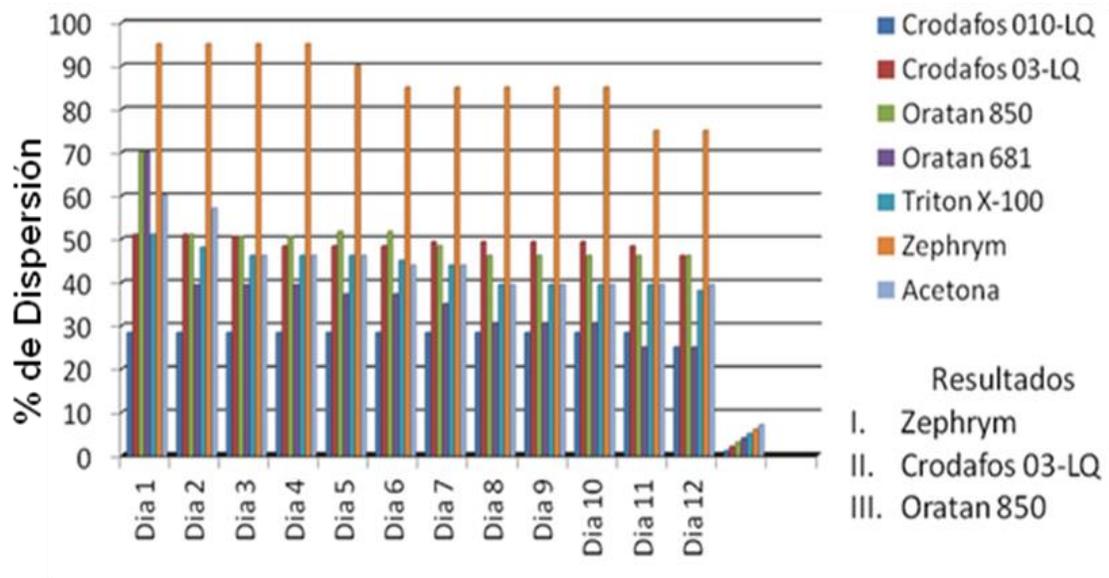


**Figura 5.9** Sedimentación de nanopartículas con 1 g de hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) y dispersante polimérico pasados 12 días. a)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - Crodafos 010-LQ b)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - Crodafos 03-LQ c)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - Oratan 850 d)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - Oratan 681 e)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - Triton X-100 f)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - Zephyrym g)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - Acetona.

### 5.5.1.2 Dispersión de las nanopartículas de $\text{Al}_2\text{O}_3$

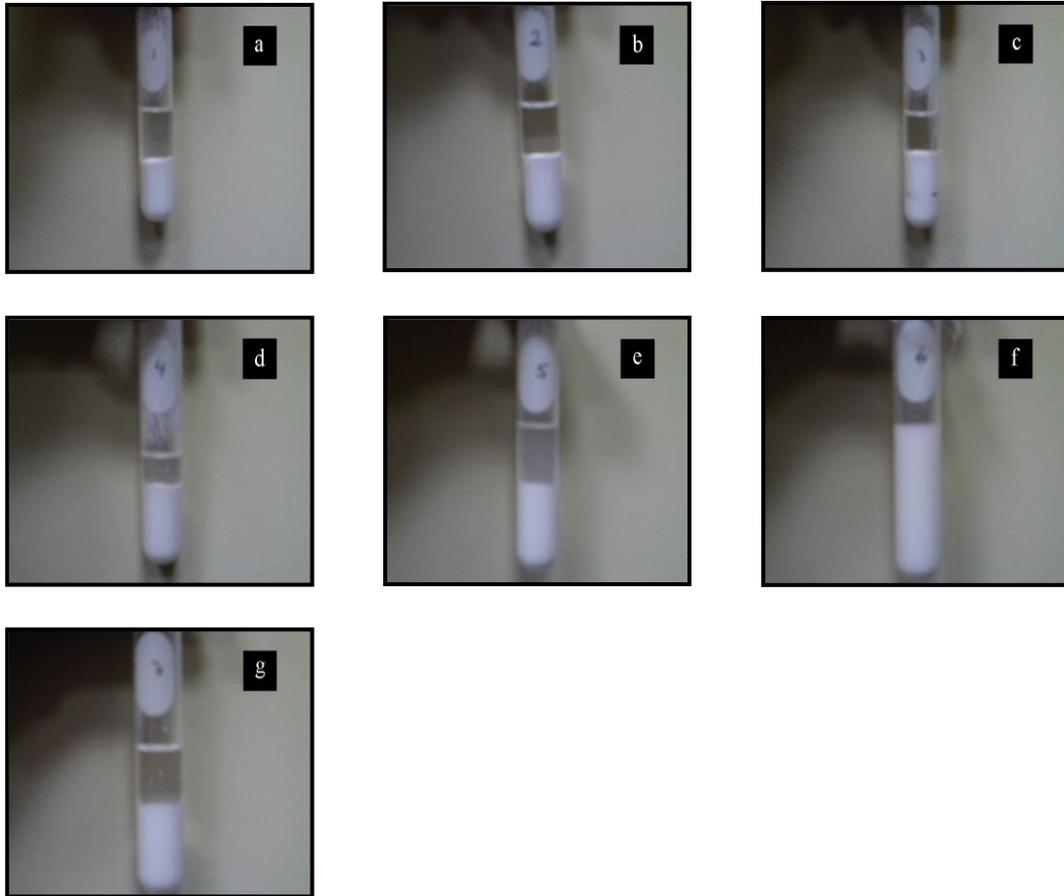
Siguiendo el mismo procedimiento experimental para obtener el volumen de sedimentación, se procedió con la dispersión de las nanopartículas de alúmina  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

En la grafica 5.10 se observa el porcentaje del volumen de sedimentación dentro de los tubos de ensayo y los días transcurridos. Los resultados mostraron que con las nanopartículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dispersas con Zephyrym se mantuvo un volumen de sedimentación por arriba del 70 %, siendo el volumen más alto de dispersión para estas nanopartículas, pasados los doce días. Los dispersantes como Crodafos 03-LQ y Oratan 850, mostraron resultados de volumen de sedimentación casi similares después del segundo día, a los doce días mostraron un volumen de sedimentación del 45 %, estos dispersantes en resultados finales fueron el segundo y tercero respectivamente. Para el caso del Triton X-100 mostró resultados muy por debajo de los dispersantes mencionados anteriormente y pasados los doce días hubo un volumen de sedimentación del 39 %. Los dispersantes Oratan 681, Crodafos 010-LQ mostraron ambos el menor volumen de sedimentación el cual correspondió al 24 %. La mezcla de nanopartícula con acetona mostró el menor volumen de sedimentación.



**Figura 5.10** Resultados de la prueba de estabilidad de dispersión de nanopartículas de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  por el método de volumen de sedimentación.

En la figura 5.11 se observan las fotografías de los tubos de ensayo pasados los 12 días del monitoreo, los cuales contenían la dispersión de las nanopartículas de alumina  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . En 5.11 a) se observa la dispersión de Crodafos 010-LQ con un volumen de sedimentación del 23 % y una considerable transparencia en el medio líquido, para los dispersantes Crodafos 03-LQ y Oratan 850 los cuales se muestran en la figura b) y c) respectivamente, presentaron una similitud del volumen de sedimentación ya que se encontraba a la mitad del medio líquido (48 %). En d) y e) se muestra el dispersante Oratan 681 y Triton X-100 y se observó un volumen de sedimentación entre 25 y 35 % respectivamente y transparencia en su medio líquido. Para el dispersante Zephyrym f), se observó un volumen de sedimentación en casi todo el medio líquido (75 %), por lo que fue el dispersante que se seleccionó para trabajar con la dispersión de las nanopartículas de alúmina  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , el medio líquido se observaba de color blanco con consistencia viscosa. La mezcla de acetona e), sin algún dispersante no mostró resultados satisfactorios en el volumen de sedimentación de nanopartículas de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

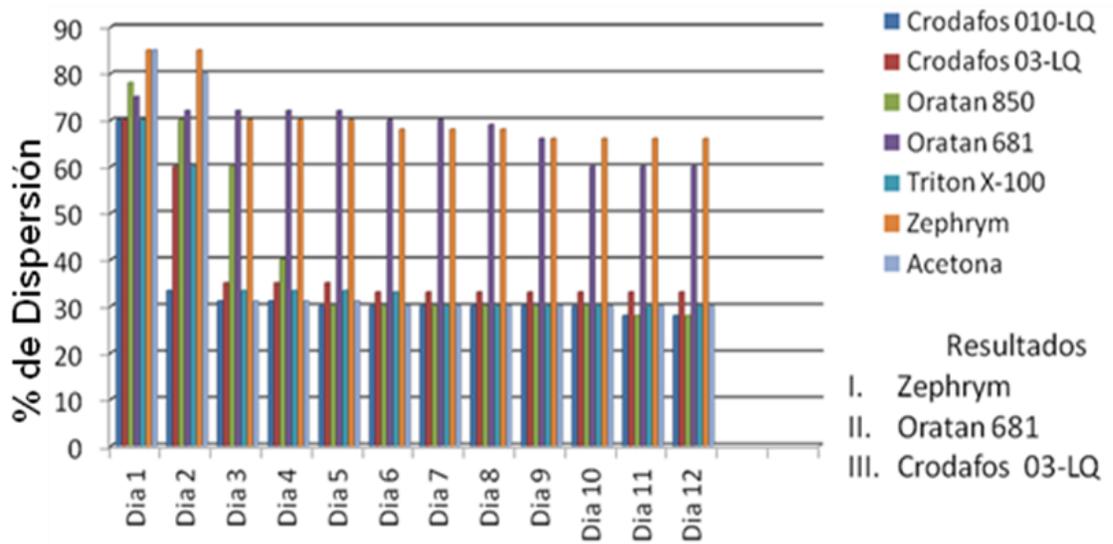


**Figura 5.11** Sedimentación de nanopartículas con 1 g de alúmina ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y dispersante polimérico, pasados 12 días. a)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - Crodafos 010-LQ b)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - Crodafos 03-LQ c)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - Oratan 850 d)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - Oratan 681 e)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - Triton X-100 f)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Zephyrym g)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - Acetona.

### 5.5.1.3 Dispersión de las nanopartículas de $\text{SiO}_2$

La gráfica 5.12 muestra el volumen de sedimentación y los días transcurridos de las mezclas realizadas con nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  las cuales se muestran en la tabla 5.6. Se observa que pasados los doce días, las mezclas que mantuvieron un mayor volumen de sedimentación fueron el Zephyrym y Oratan 681 con 65 y 60 % respectivamente. Desde el día 5 hasta el día 12 no se presentó algún cambio significativo de los demás dispersantes incluyendo solo la mezcla que contenía acetona (Crodafos 010-LQ, Crodafos 03-LQ,

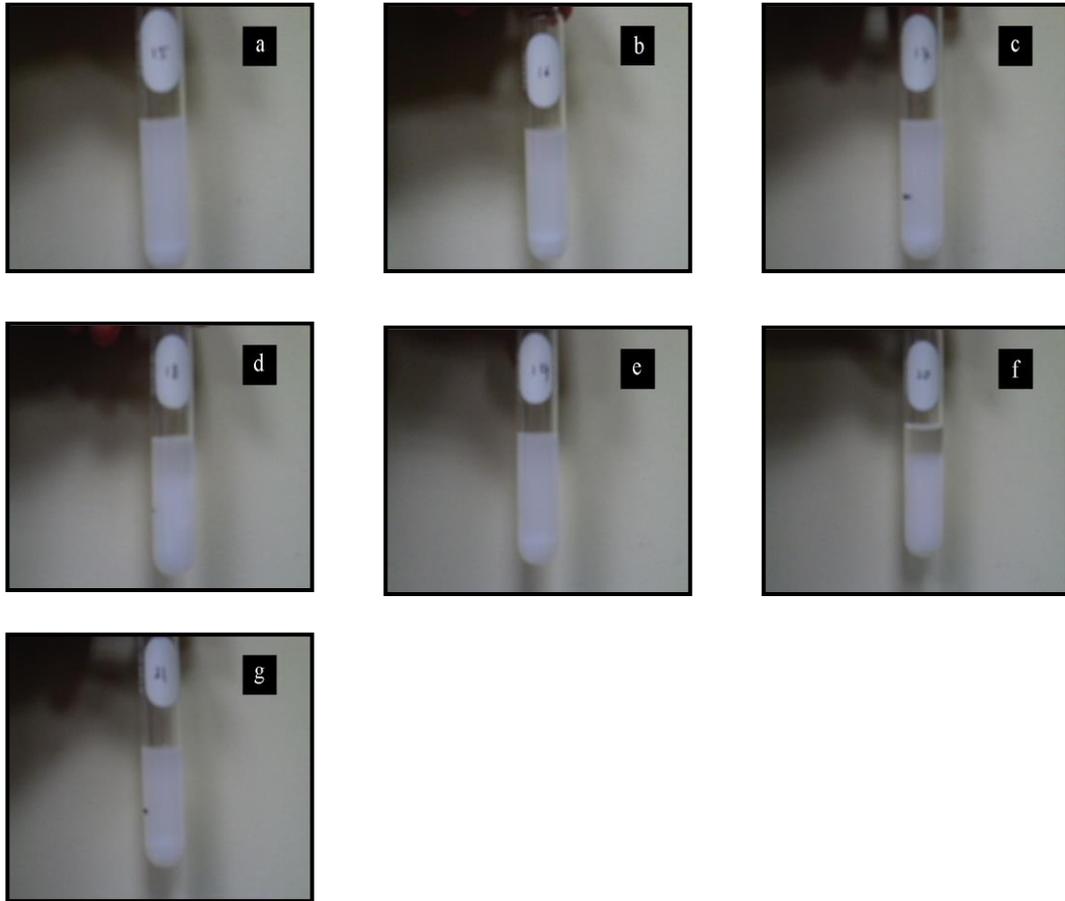
Oratan 850, Triton X-100) mostrando volúmenes entre 35 y 25 % de sedimentación.



**Figura 5.12** Resultados de la prueba de estabilidad de dispersión de nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  por el método de volumen de sedimentación.

En la figura 5.13 se observan las fotografías de los tubos de ensaye los cuales contenían las dispersiones de las nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  pasados los 12 días, en 5.13 a) se observa un volumen de sedimentación del 26 % y nanopartículas en el fondo del tubo de ensaye, esta dispersión corresponde al dispersante Crodafos 010-LQ, en b) para Crodafos 03-LQ se observó un volumen de sedimentación de 33 % también presentaba acumulación de nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  en el fondo del tubo, en c) la mezcla con el dispersante Oratan 850 se observó un volumen de sedimentación también del 26 % y acumulación de nanopartículas en el fondo, en d) corresponde al dispersante Oratan 681 y se observó un buen volumen de sedimentación del 60 %, con el dispersante Triton X- 100 e) las nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  se acumularon en el fondo del tubo y se observó transparencia dentro del líquido, f) corresponde al dispersante Zephyrym y muestra el volumen de sedimentación más alto para estas nanopartículas la cual no presentó acumulación de  $\text{SiO}_2$  en el fondo del

tubo, se observaron dispersas las nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  en casi todo el medio líquido. Con la mezcla de acetona g) sin dispersante presentó asentamientos de nanopartículas en el fondo y transparencia en el medio líquido (acetona).



**Figura 5.13** Sedimentación de nanopartículas con 1 g de  $\text{SiO}_2$  y dispersante polimérico, pasados 12 días. a)  $\text{SiO}_2$ - Crodafos 010-LQ b)  $\text{SiO}_2$ - Crodafos 03-LQ c)  $\text{SiO}_2$ - Oratan 850 d)  $\text{SiO}_2$ - Oratan 681 e)  $\text{SiO}_2$ - Triton X-100 f)  $\text{SiO}_2$ - Zephyrym g)  $\text{SiO}_2$ - Acetona

En general los mejores resultados de dispersión para las tres nanopartículas ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ) fue el dispersante Zephyrym ya que este dispersante evitó la aglomeración en mayor medida de las nanopartículas, observándose un alto volumen de sedimentación en el tubo de ensayo, en comparación con los demás dispersantes utilizados.

El dispersante Zephyrym es un copolímero acrílico, el cual es un surfactante aniónico que tiene fase líquida viscosa con un color rojo cobrizo, soluble en glicol o acetona. Al ser un surfactante aniónico se disocia en un anión anfífilo (una parte es hidrofóbica, por lo tanto sobresale del agua o parte apolar y otra parte hidrofílica que es soluble en agua o parte polar) y un catión metálico produciendo una estabilidad en la mezcla.

La estabilidad está gobernada por el balance entre las fuerzas que actúan en los sistemas dispersos; las fuerzas atractivas o de Van der Waals tienden a ser contrarrestadas por las fuerzas de repulsión proporcionadas por las cargas adsorbidas en la superficie de la partícula o por el impedimento estérico (adsorción de polímeros en la interface de la partícula) [25].

En una dispersión insuficientemente estabilizada, las fuerzas de Van der Waals son superiores en magnitud, produciendo la floculación del sistema y asentamientos en el fondo de ciertas mezclas de los tubos de ensayo. Por lo anterior y en base a las pruebas realizadas de las tres nanopartículas utilizadas, se tiene una buena estabilización con el dispersante Zephyrym, ya que permitió construir una barrera física a través de la adsorción de este material polimérico en la superficie de las nanopartículas y contrarrestar dichas fuerzas de atracción (fuerzas de Van der Waals), entre las mismas. Cada mezcla con el dispersante Zephyrym presentó volúmenes de sedimentación diferentes de cada tipo de nanopartícula ensayada, ya que la estabilización estérica depende de ciertos factores como, la estructura de la capa adsorbida, el espesor de la capa adsorbida y el segmento adsorbido preferentemente y su densidad de adsorción [25].

### 5.6 Mezcla refractaria

Una vez conocido el mejor dispersante para las nanopartículas utilizadas en este trabajo de investigación, se realizaron mezclas refractarias con composición de acuerdo a la proporcionada en la tabla 5.7 las cuales recibieron un tratamiento térmico a 1300, 1500, 1600 °C. Con el fin de obtener datos estadísticos, cada mezcla fue ensayada seis veces

**Tabla 5.7** Composición de las mezclas refractarias realizadas a tres diferentes temperaturas 1300, 1500 y 1600 °C.

Nanopartícula	Porcentaje en peso (% P)						Zephyrym (%)	Acetona (%)	MgO (%)
	0	1	1.5	2	2.5	3			
<b>MgO</b>	√						0	0	100
		√					10	5	99.0
			√				10	5	98.5
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>				√			10	5	98.0
					√		10	5	97.5
						√	10	5	97.0
							√	10	95.0
		√					10	5	99.0
			√				10	5	98.5
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>				√			10	5	98.0
					√		10	5	97.5
						√	10	5	97.0
							√	10	95.0

Nanopartícula	Porcentaje en peso (% P)							Dispersante (%)	Acetona (%)	MgO (%)
	0	1	1.5	2	2.5	3	5			
SiO <sub>2</sub>		√						10	5	99.0
			√					10	5	98.5
				√				10	5	98.0
					√			10	5	97.5
							√	10	5	97.0
							√	10	5	95.0

### 5.7 Prensado uniaxial

Teniendo la mezcla refractaria se procedió a realizar un prensado uniaxial en una prensa hidráulica tipo H de 20 toneladas, Dogotuls, como se muestra en la figura 5.14 a), con capacidad máxima de 20 toneladas. Los polvos de MgO con diferentes concentraciones de nanopartículas fueron colocados dentro de un molde (dado de acero, como se observa en la figura 5.14 b) y prensados por 2 minutos a 100 MPa, lo anterior para obtener probetas cilíndricas con un tamaño del diámetro del dado de 2.54 cm y una altura de 2.54 cm.



a)

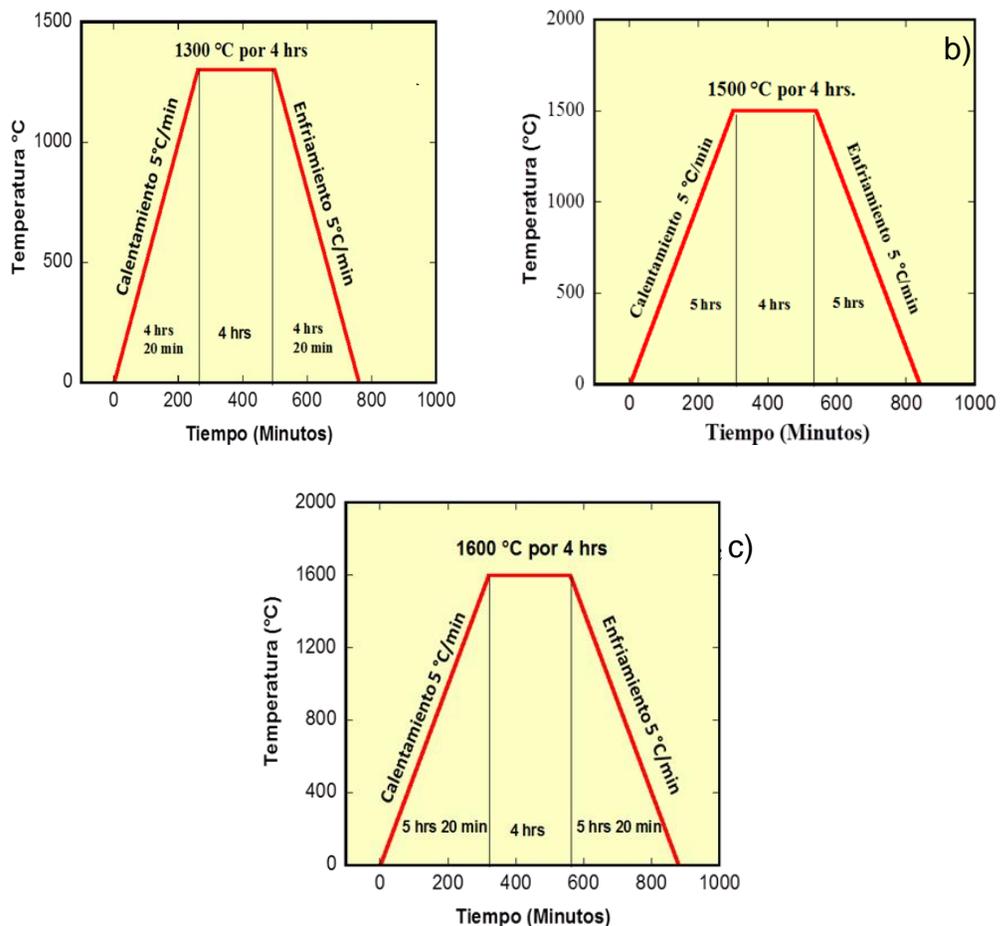


b)

**Figura 5.14** a) Prensa hidráulica de 20 toneladas. b) Molde utilizado para hacer compactados de polvo de MgO.

### 5.8 Sinterizado de muestras

Después del prensado las pastillas en verde fueron colocadas en un horno convencional eléctrico con una temperatura máxima de 1700 °C, marca Indberg / Blue M con voltaje de 240 y amperaje 30 y fase: 1. El sinterizado se realizó a tres diferentes temperaturas las cuales fueron 1300, 1500 y 1600 °C. La figura 5.15 muestra las rampas de calentamiento y enfriamiento las cuales fueron programadas para que la temperatura fuera ascendiendo y descendiendo a una temperatura controlada de 5 °C por minuto hasta llegar a una temperatura objetivo y ambiente, respectivamente, el tiempo de permanencia fue de 4 horas, estos parámetros mencionados se realizaron para todas las probetas que se muestran en la tabla 5.7



**Figura 5.15** Rampas de calentamiento y enfriamiento a 5 °C por minuto, con una estancia de 4 h. a) 1300 °C, b) 1500 °C, c) 1600 °C.

### 5.9 Caracterización microestructural (Microscopia electrónica de barrido, MEB)

Las muestras sinterizadas fueron pulidas en una pulidora Struers Lapopress 1 con lijas de carburo de silicio, las lijas utilizadas para el desbaste y para conseguir un acabado espejo fueron las siguientes 80, 120, 220, 400, 600, 800, 1200, 2400, 4000 granos /  $\text{plg}^2$  como se muestra en la figura 5.16. Finalmente fueron pulidas a acabado espejo utilizando un paño con agua y polvo de alúmina (de 1 y  $0.5 \mu\text{m}$ ). El acabado espejo se consigue para asegurar una superficie completamente lisa libre de defectos y de esta manera obtener buenas imágenes en el microscopio electrónico de barrido (MEB). Posteriormente las muestras fueron colocadas en acetona y puestas en ultrasonido por 5 minutos para remover productos del pulido.



**Figura 5.16** Equipo para pulir muestras refractarias.

Cuando las muestras presentaron un acabado espejo, fueron calentadas por 4 horas en una mufla a  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  para evaporar la humedad de la probeta, después fueron colocadas en un porta muestras metálico y puestas en una recubridora de grafito de alto vacío como se muestra en la figura 5.17. En este proceso el grafito sólido que está en contacto con un electrodo se calienta a temperaturas alrededor de  $2500 \text{ }^\circ\text{C}$ , pasando a un estado gaseoso, recubriendo la superficie de las muestras y por ende se obtienen superficies conductoras de electrones. Recubiertas de grafito, se le adicionó una cinta conductora de grafito

(estos se colocaron a un costado de la pastilla, procurando que la cinta de grafito hicieran contacto con la superficie del portamuestras), todo esto se hace con la finalidad principal de llevar la conducción de electrones del MEB a tierra y obtener una alta calidad en las imágenes.



**Figura 5.17** Recubridor de grafito utilizado para conseguir muestras con superficies conductoras de electrones.

Las muestras recubiertas fueron analizadas semicuantitativamente para definir las fases presentes así como para realizar caracterización microestructural, utilizando para esto un microscopio electrónico de barrido (MEB) marca FEI NOVA NANOSEM 200 con espectrómetro de energía dispersiva de rayos X (EDX). Con esta técnica se observa la morfología y las nuevas fases presentes generadas en las muestras después del proceso de la sinterización, este análisis fue realizado también a las muestras después del ataque químico por escorias. Se utilizó un detector de electrones retrodispersados (siglas en ingles BSED – Back-Scattered Electron Detector).

### 5.10 Determinación de la densidad

Las propiedades físicas como la densidad en bulto y porosidad aparente fueron evaluadas. La determinación de la densidad en bulto y porosidad fue llevada mediante el método de “Principio de Arquímedes”. El método de Arquímedes esta vinculado al cálculo de la densidad de diversos materiales cerámicos, como se sabe la densidad se define como la masa por unidad de volumen y es una propiedad intensiva de los cuerpos [3].

Se realizaron las mediciones de densidad con indicación de la norma ASTM C830-79 la cual se basa con el principio de Arquímedes.

Procedimiento para determinar la densidad:

- A. Después del proceso de sinterización, se procedió a secar las muestras en una mufla por 150 °C por 2 horas.
- B. Para realizar las mediciones del peso seco de la muestra, se utilizó una balanza electrónica de alta sensibilidad (0,01 g).
- C. Se realizó vacío alrededor de 45 minutos hasta conseguir una presión por debajo de 25 Mbar.
- D. Se agregó agua des-ionizada de tal forma que el agua que entra al recipiente tenga una altura de 2.54 cm con respecto con la superficie de la ultima muestra, seguido de un reposo de 30 minutos con la tapa del recipiente que contiene las muestras, esto con el fin de que el agua penetre en las porosidades del material.
- E. Se abrió el recipiente y dejó reposar otros 30 minutos al aire.
- F. Pasados estos 30 minutos, a las muestras se les retiró el agua remanente en la superficie, utilizando para esto un paño de tela de lino. Posteriormente las probetas fueron pesadas, de esta manera se pueda obtener el peso saturado.

- G. Después de obtenido este peso, las probetas se sumergen en agua y se obtiene el peso de la muestra sumergido en agua, a esto se le conoce como peso suspendido.

Es importante tener en cuenta la temperatura ambiental a la cual se lleva este método, ya que en base a esta, se obtiene un factor que afecta a la densidad. El método anteriormente descrito se puede observar en la figura 5.18

Para la obtención de la densidad en bulto y la porosidad se utilizaron las siguientes fórmulas y el factor de correlación según la temperatura definida en la tabla 5.8:

$$Densidad\ en\ Bulto = \frac{P. Sec.}{(P. Sat - P. Inm) \times Factor\ temperatura} \dots\dots\dots Ecuación\ 5.1$$

Donde:

P.sec = Peso seco

P. Inm = Peso inmerso

P. Sat = Peso saturado

**Tabla 5.8** Factores de corrección por temperatura utilizados en la prueba de densidad.

Temperatura (°C)	Factor temperatura (g/cm <sup>3</sup> )
15	0.9991
16	0.9989
17	0.9988
18	0.9986
19	0.9984
20	0.9982
21	0.998
22	0.9978
23	0.9975
24	0.9973
25	0.997
26	0.9968
27	0.9965
28	0.9962
29	0.9959
30	0.9956

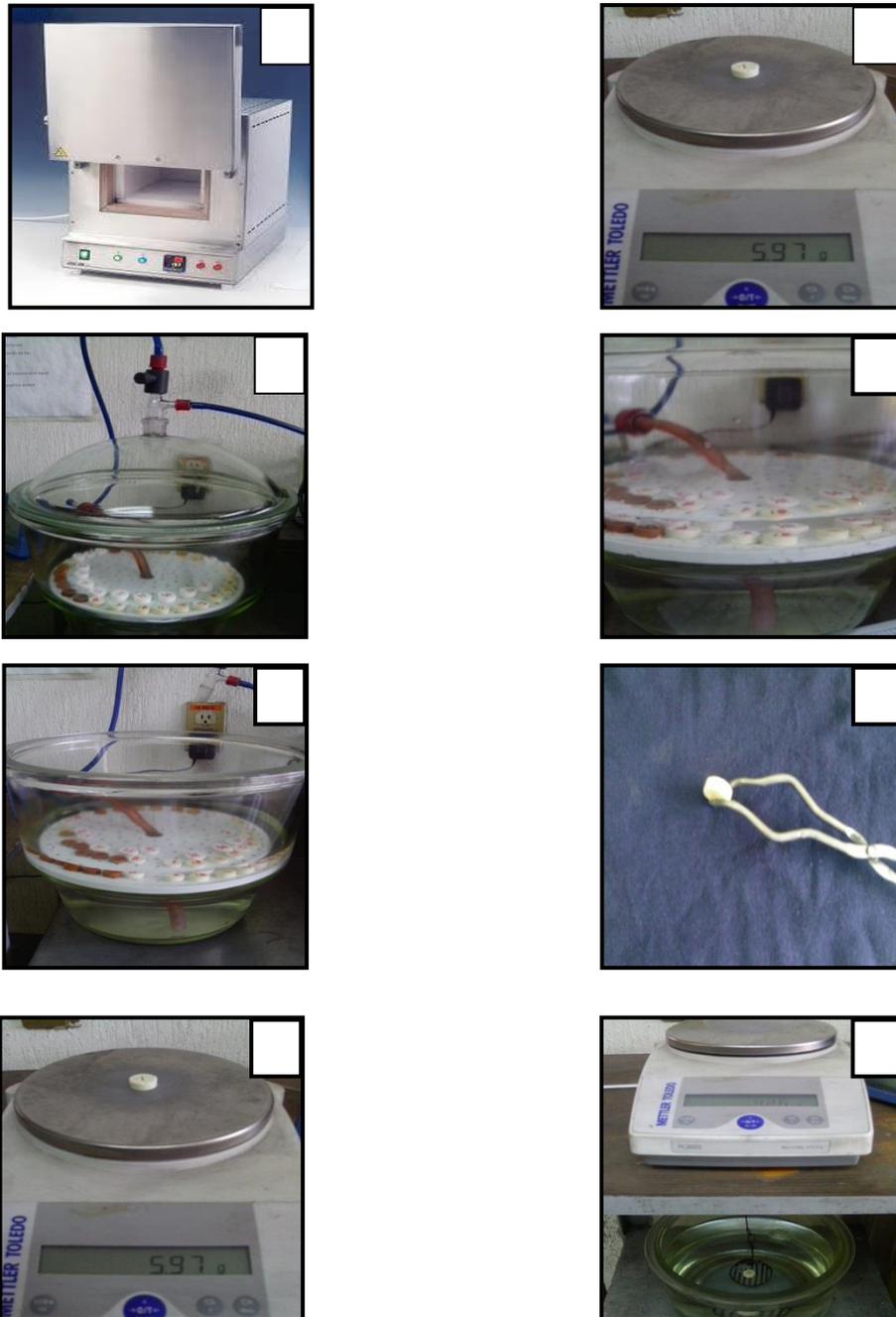
$$\text{Porosidad Aparente} = \frac{(P. Sat - P. Sec)}{(P. Sat - P. Inm)} \times 100 \quad \dots\dots\dots \text{Ecuación 5.2}$$

Donde:

P. Sat = Peso saturado

P. Sec = Peso Seco

P. Inm = Peso Inmerso



**Figura 5.18** Proceso de obtención de densidad y porosidad en base a los tres diferentes pesos obtenidos a la muestra.

### 5.11 Resistencia de compresión en frío

Esta prueba se realizó a temperatura ambiente, la resistencia de compresión en frío (Cold Crushing Strain por sus siglas en inglés CCS) indica la resistencia máxima de un refractario que puede soportar el cual esta bajo una carga de compresión [3]. Además, permite correlacionar el grado de cohesión interna del material en verde o sinterizado para evaluar la capacidad estructural de la mezcla, y así estimar su comportamiento durante la instalación o en servicio, además que nos da una idea de la resistencia que puede tener al impacto o abrasión. La prueba de resistencia de compresión en frío se puede expresar en MPa [3].

La compresión de las muestras fueron realizadas en una máquina universal de ensayos marca ELE – INTERNATIONAL, Modelo ABR-AUTO, con un alcance de hasta 200 toneladas, el equipo utilizado se muestra en la figura 5.19



**Figura 5.19** Equipo para realizar la resistencia en compresión en frío (CCS)

Las probetas utilizadas para determinar la resistencia a la compresión tenían un diámetro de 2.54 cm y una altura de 2.54 cm a las cuales se les aplicó una carga de compresión a temperatura ambiente (como se observa en la figura 5.20) para evaluar las cargas máximas soportadas de cada probeta con las diferentes proporciones y parámetros establecidos. Las probetas utilizadas fueron muestras sinterizadas a 1600 °C, con concentraciones de nanopartículas de 1, 3 y 5 % de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>. La maquina universal se

programó para que cada prueba se realizara con una velocidad de ensayo de 190 kg por s/cm<sup>2</sup>.



**Figura 5.20** Muestra con 1% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 1500 °C, antes de realizarle el ensayo de compresión.

Cuando ya se tenían el valor de carga máxima soportado (el cual se obtenían en kilogramo fuerza kgF) por cada probeta, se hace la conversión de unidades a N/m<sup>2</sup>, por lo que se realizó el siguiente procedimiento:

$$CCS = \frac{C (N)}{A(m^2)} \times 100 \quad \dots\dots\dots \text{Ecuación 5.3}$$

Donde:

C = Carga máxima aplicada, se debe de convertir a Newton (carga máxima kg F x 9.8)

A= Área de la muestra en m<sup>2</sup>

### 5.12 Resistencia a la oxidación (ataque químico)

Se realizaron probetas con las mismas dimensiones (diámetro 2.54 cm x altura 2,54 cm) para evaluar el ataque químico. Antes de realizar la prueba, las probetas fueron secadas a 150°C por 4 h, posteriormente se realizó una prueba de corrosión por ataque químico estático de escoria de acero de horno de arco eléctrico.

### 5.12.1 Prueba de corrosión por ataque químico estático por escoria

La escoria de acero de horno de arco eléctrico se encontraba fundida en forma de rocas con tamaños relativamente pequeños entre 5 a 10 cm de largo, como se observa en la figura 5.21, por lo que se procedió a moler la escoria en un molino de impacto de alta energía de bolas de tungsteno, la molienda se realizó por lotes de 10 gramos con un tiempo de molienda de 1 minuto, después se procedió a tamizar la escoria para obtener tamaños menores a 38  $\mu\text{m}$ .



**Figura 5.21** Escoria de acero de horno de arco eléctrico, con tamaño entre 5 a 10 cms de longitud.

Se realizaron pastillas compactadas con la escoria, teniendo diámetros de 10 mm y un peso de 1 g, las cuales son mas pequeñas en comparación a las probetas sinterizadas a las diferentes temperatura (1300, 1500, 1600 °C) y se colocaron en el centro de la superficie de cada muestra sinterizadas así como se muestra en la figura 5.22, después se colocaron en un horno eléctrico con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min, hasta llegar a una temperatura de 1450 °C por 4 horas. El horno luego fue enfriado a una misma velocidad de 5 °C/min.



**Figura 5.22** Compactados de escoria de acero sobre muestras refractarias (MgO + Nanopartículas).

Después estas muestras fueron cortadas por la mitad para realizar una caracterización microestructural (como se observa en la figura 5.23) y hacer un análisis semicuantitativo en el microscopio electrónico de barrido (MEB) y poder observar el grado de penetración de la escoria en el refractario, así como también se analizaron que fases surgieron mediante una difracción de rayos X (DRX).



**Figura 5.23** Corte transversal de las muestras atacadas por escoria de acero de horno de arco eléctrico a 1450° C por 4 h.

### **5.13 Conclusiones del capítulo**

Se concluye que la evaluación de las muestras mediante las pruebas mencionadas en este capítulo tanto físicas en términos de densidad y porosidad, así como también mecánicas (prueba de compresión en frío) y químicas (análisis químico mediante la interacción de escoria - refractario) nos podrán dar información relevante para analizar y determinar la mejor composición de las mezclas en evaluación y a que temperaturas son las ideales para la obtención de un buen material refractario. De igual forma es importante el estudio de las fases formadas por medio de la DRX y la caracterización microestructural por microscopía electrónica de barrido (MEB) para conocer si fueron producidas fases de bajo y alto punto de fusión que deterioran o mejoran respectivamente las propiedades químicas del refractario.

## CAPÍTULO 6

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 6.1 Introducción

Este capítulo se divide en cuatro partes, las primeras tres partes analizan las muestras sinterizadas a las tres diferentes temperaturas propuestas (1300, 1500, 1600 °C), en términos de sus propiedades físicas (densidad y porosidad), caracterización microestructural, cuantificación e identificación de fases mineralógicas presentes y propiedades mecánicas. En la cuarta parte se discuten los resultados de la caracterización microestructural obtenidas del MEB y relacionados con el ataque químico por escorias.

Se realizaron seis probetas para cada composición analizada en las pruebas físicas de densidad y porosidad. Las composiciones analizadas en densidad y porosidad fueron de 1, 1.5, 2, 2.5, 3 y 5 % en peso de las diferentes nanopartículas propuestas ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ). Las probetas producidas con estas composiciones fueron sinterizadas en un horno convencional de resistencia eléctrica a una temperatura de 1300, 1500 Y 1600 °C con una permanencia de 4 horas.

Para la caracterización microestructural de las probetas, se observaron solo las de 1, 3 y 5 % en peso de cada nanopartícula. Esto se realizó para tener una comparativa estructural entre bajo, medio y alto contenido de nanopartículas en la matriz de MgO de cada probeta sinterizada a dichas temperaturas.

A las probetas que obtuvieron densidades elevadas se les realizó una prueba de compresión en frío.

## Parte I

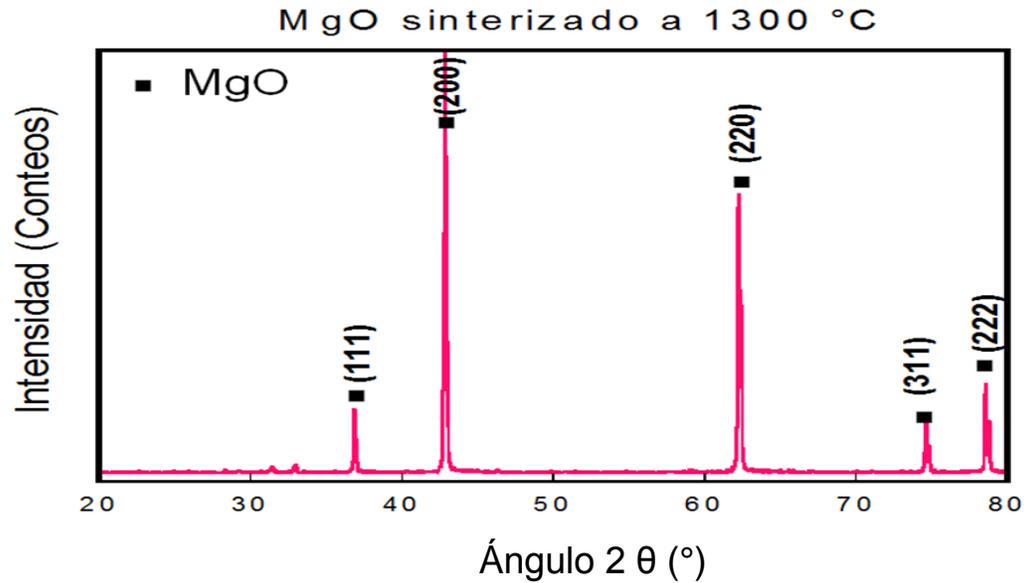
En esta primera parte de este capítulo se muestran y discuten los análisis de difracción de rayos X, pruebas físicas de densidad y porosidad aparente así como también se muestra la caracterización microestructural de cada probeta sinterizada a 1300 °C.

### 6.2 Difracción de rayos X (DRX) para probetas sinterizadas a 1300 °C

Para conocer las fases mineralógicas presentes y fases formadas en el calentamiento a 1300 °C por 4 horas de las probetas compactadas, de las mezclas MgO - nanopartículas ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ) y MgO puro, se procedió a realizarse un estudio de las fases cristalina mediante la difracción de rayos X de cada una de las probetas.

#### 6.2.1 Difracción de rayos X de probeta de MgO

La figura 6.1 muestra el difractograma correspondiente a la probeta de magnesia (MgO) calentada a 1300 °C por 4 horas, el cual muestra los planos de cada pico y el ángulo ( $2\theta$ ) de difracción característicos de la periclasa (MgO) de acuerdo a la tarjeta ASTM No. 45-0946, no se observó algún cambio o corrimiento de picos respecto a los obtenidos del difractograma de los polvos de magnesia (MgO) que se presentó en la figura 5.2. Esto debido a que no hubo alguna combinación de otro componente, ya que esta probeta fue de un 100% de magnesia (MgO) y esta temperatura aún es baja para provocar un cambio en la estructura cristalina del mismo material.



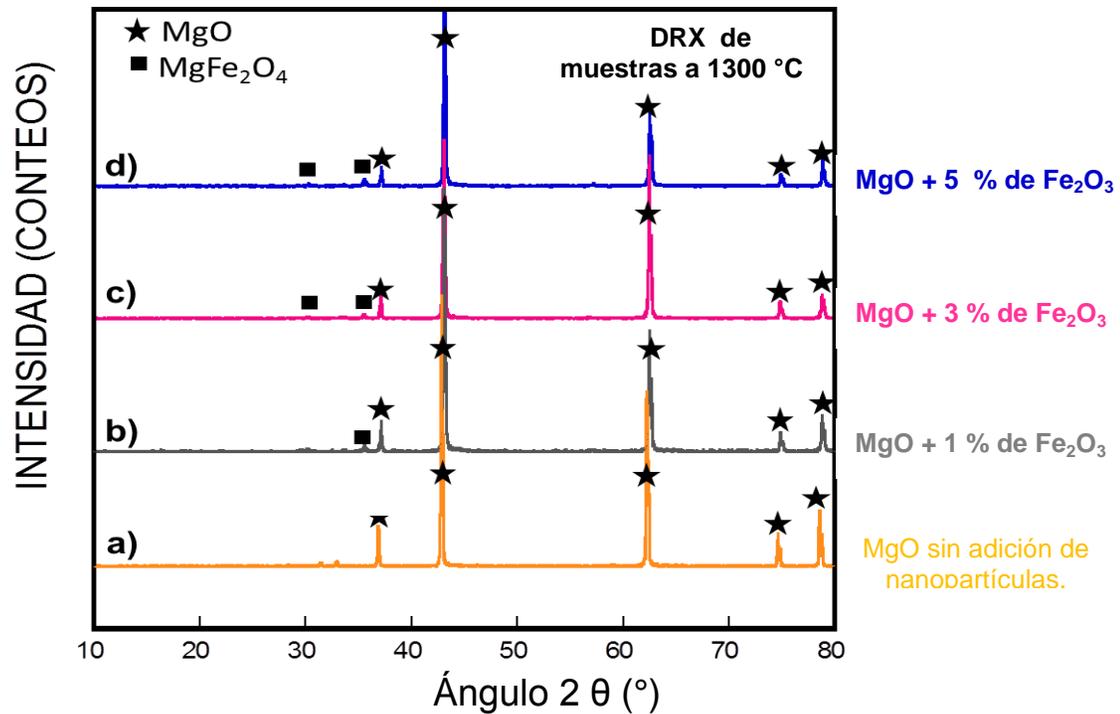
**Figura 6.1** Difractograma de la probeta realizadas con una composición del 100 % de periclasa (MgO) y sinterizada a 1300 °C por 4 horas.

### 6.2.2 Difracción de rayos X de probetas de MgO – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

En la figura 6.2 se presentan los espectros de DRX de las probetas de MgO con concentraciones del 1, 3 y 5 % en peso de nano-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Así como también la difracción de la muestra del 100% de MgO.

Se puede observar que a esta temperatura de 1300 °C, no hubo formación de alguna nueva fase a 1 % de nano-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solo se observaron los picos característicos de la magnesia (MgO). Pequeños picos de una fase correspondiente a la fase magnesioferrita (MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) aparecen en la concentración del 3 %, incrementándose la intensidad cuando se dosifica un 5 % en peso de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

La poca generación de la fase de MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, se debió en gran parte a la baja temperatura utilizada. No se lograron evidenciar la formación de otras fases con contenidos de CaO, debido a que esta impureza del MgO se encontraba con una concentración menor al 1 %.



**Figura 6.2** Patrones de difracción de rayos X de probetas con composición de: a) 100 % MgO, b) MgO + 1 % de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, c) MgO + 3 % de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, d) MgO + 5 % de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sinterizadas a 1300 °C por 4 horas.

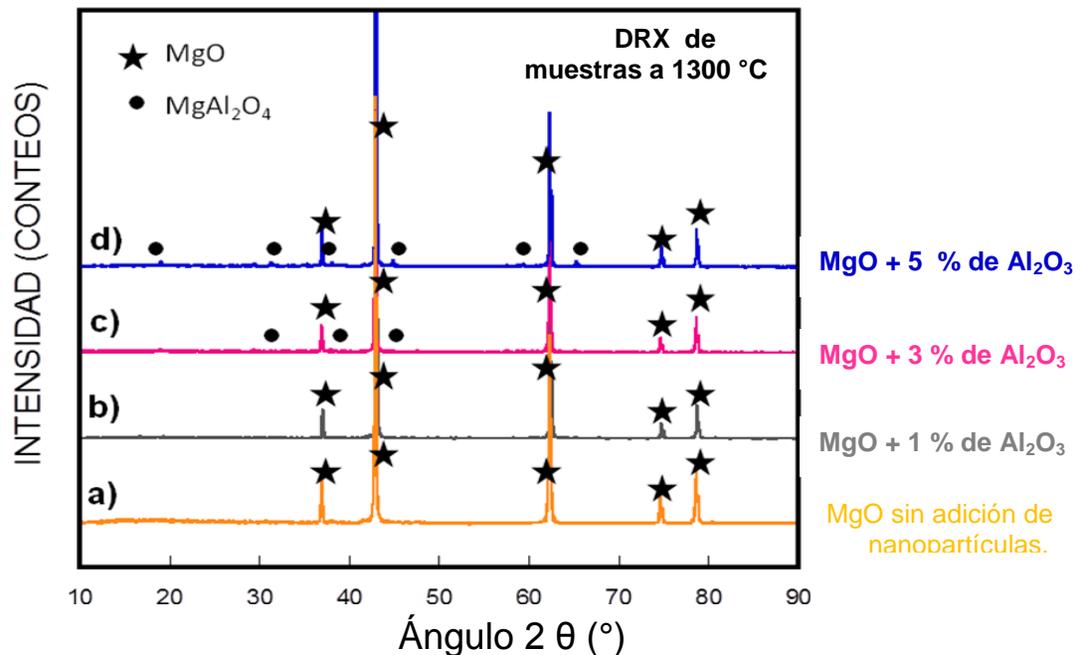
### 6.2.3 Difracción de rayos X de probetas de MgO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

La figura 6.3 muestra los patrones de difracción que se le realizó a probetas que contenían mezcla de MgO – nanopartículas de alúmina ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) en diferentes concentraciones de 1, 3 y 5 % en peso, calentadas a 1300 °C por 4 horas.

En dicho difractograma se puede observar en a) los picos característicos de la magnesia (MgO) realizada a una probeta la cual contenía 100 % de MgO, en b) no hubo algún cambio significativo en la estructura cristalina respecto al difractograma anterior, puesto que el contenido de nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue relativamente bajo ya que fue del 1 % en peso y no generó alguna formación o presencia de nueva fase y el difractómetro de rayos X tampoco detectó la presencia de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en c) se observa los patrones de DRX de la probeta realizada con 3 % en peso

de nanopartículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , la cual muestra los picos de la magnesia ( $\text{MgO}$ ) así como también la formación de la fase espinel magnesia - alúmina ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) en menor cantidad en comparación con la muestra del 5% de nanopartículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  la cual se aprecia en mayor cantidad la presencia o formación de espinel ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ).

En ningún patrón de difracción se evidenciaron picos característicos de la alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) como tal, por lo que para 1 % en peso como se comentó anteriormente, fue muy poca cantidad para que el difractómetro de rayos X lo detectara y con 3 y 5% en peso de alúmina se confirmó el consumo de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  para la formación de la fase espinel  $\text{MgAl}_2\text{O}_3$ .

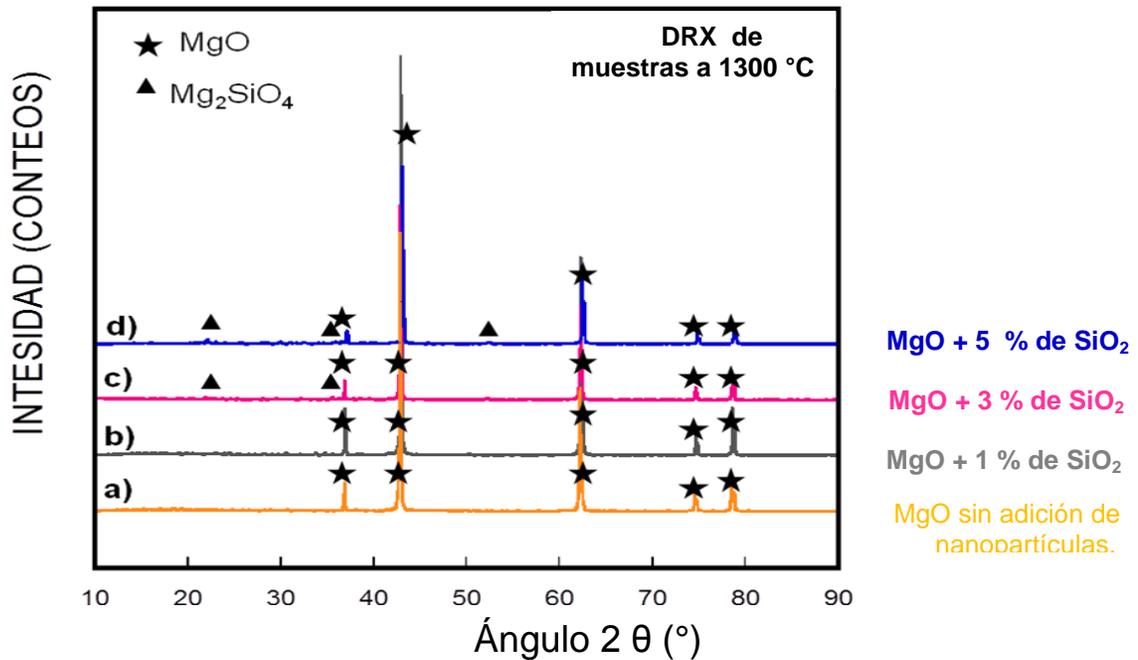


**Figura 6.3** Patrones de difracción de rayos X de probetas con composición de: a) 100 %  $\text{MgO}$ , b)  $\text{MgO}$  + 1 % de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , c)  $\text{MgO}$  + 3 % de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , d)  $\text{MgO}$  + 5 % de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , sinterizadas a 1300 °C por 4 horas.

#### 6.2.4 Difracción de rayos X de probetas de MgO – SiO<sub>2</sub>

La figura 6.4 muestra también los patrones de DRX de las muestras las cuales tuvieron una composición de MgO y nanopartículas de SiO<sub>2</sub> con 1, 3 y 5 % en peso, las cuales previamente fueron calentadas a 1300 °C por 4 horas.

La figura 6.4 muestra en el inciso a) los patrones de DRX de la probeta cuya composición fue del 100 % en peso de magnesia, en b) se observa los picos de DRX de la probeta con el 1 % de nanopartículas de SiO<sub>2</sub> agregadas al MgO, en la cual no hay un cambio substancial con respecto a los planos obtenidos de la magnesia ya que se considera que esta cantidad de SiO<sub>2</sub> no es suficiente para causar alguna fase o cambio significativo dentro de la matriz del MgO, en c) se observa los patrones de DRX de probetas con el 3 % de nanopartículas de SiO<sub>2</sub> y se aprecia muy escasamente la aparición de dos picos los cuales corresponden a la fase forsterita cuya fórmula química es Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, en d) corresponde a los patrones de DRX de la muestra con composición del 5% de nanopartículas de SiO<sub>2</sub>, también se aprecia ligeramente mayor presencia la fase forsterita (Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>).



**Figura 6.4** Patrones de difracción de rayos X de probetas con composición de: a) 100 % MgO, b) MgO + 1 % de SiO<sub>2</sub>, c) MgO + 3 % de SiO<sub>2</sub>, d) MgO + 5 % de SiO<sub>2</sub>, sinterizadas a 1300 °C por 4 horas.

### 6.3 Análisis de las propiedades físicas y microestructurales de las probetas a 1300 °C

Se realizó un análisis físico a cada probeta en términos de su densidad y porosidad a muestras con 1, 1.5, 2, 2.5, 3, y 5 % en peso de las nanopartículas propuestas (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>). La densidad de una muestra de 100 % de MgO sinterizadas a 1300 °C fue de 2.34 g/cm<sup>3</sup> y teniendo una porosidad de 34 %.

También, se realizó un análisis microestructural mediante el uso del microscopio electrónico de barrido MEB solo a muestras de 1,3 y 5% en peso, esto con el objetivo de tener una comparativa visual entre la microestructura y los resultados de densidad y porosidad.

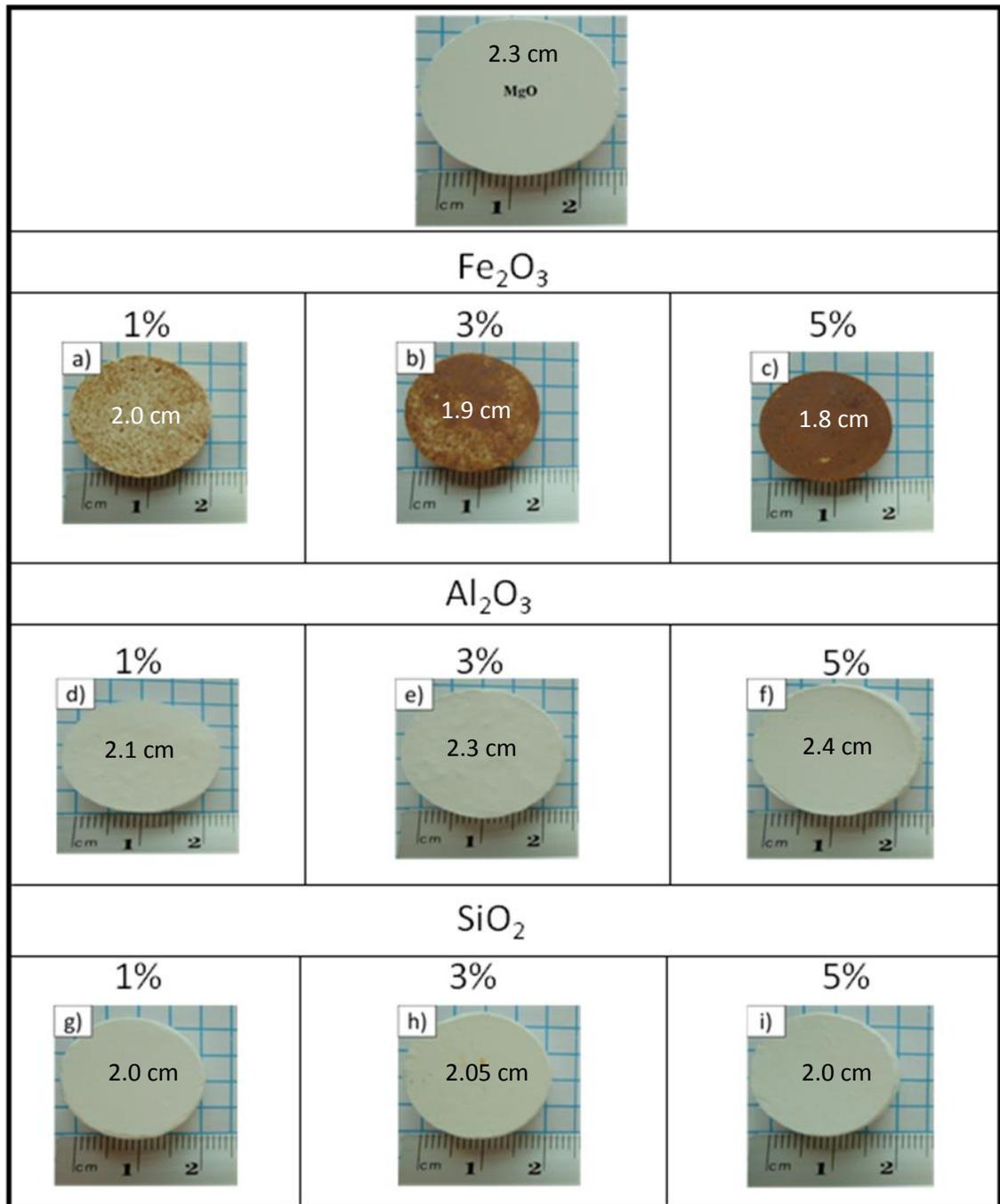
Se obtuvieron micrografías a diferentes magnificaciones de 100, 500, 1000, 2000, 4000, 8000 X, las cuales corresponden a las escalas de 500, 100, 50, 20,

10 y 5  $\mu\text{m}$  respectivamente, esto con el fin de tener imágenes de la matriz del refractario y hacer mejor las comparativas de la evolución microestructural de cada probeta e identificar las fases presentes generadas, por la adición de las nanopartículas correspondientes a la matriz de MgO y calentadas a 1300 °C.

También, se realizó un análisis semicuantitativo puntual de una determinada zona de la muestra, mediante un estudio de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS) esto con el fin de conocer la composición química de nueva fase encontrada.

En la figura 6.5 se observa el tamaño de las probetas después del calentamiento a 1300 °C por 4h. A estas probetas se les realizó la prueba física de densidad y porosidad así como también estudios microestructurales. Antes del calentamiento las probetas en verde presentaban un diámetro de 2.5 cm, después del calentamiento el diámetro mas grande correspondió a la probeta del 100 % de MgO y fue de 2.3 cm, lo anterior se debió a que la temperatura de 1300 °C está por debajo de la temperatura de sinterización de la magnesia (MgO).

Con la adición de nanopartículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (como se observa en la fotografía 6.5 de a, b, c las cuales son del 1,3 y 5 % respectivamente) se puede apreciar que el diámetro de las probetas fue reduciéndose hasta alcanzar en 5 % de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  un diámetro de 1.8 cm. Las fotografías d, e, f corresponden a una adición de nanopartículas del 1,3 y 5 % en peso de nanopartículas de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , y se puede apreciar que el diámetro de cada probeta estuvo entre 2.1 a 2.4 cm, tamaños de diámetros grandes comparables con la del 100 % de MgO. En g, h, i, se observa las probetas con adiciones del 1,3 y 5 % de  $\text{SiO}_2$  sobre la matriz de MgO, y se obtuvieron diámetros alrededor de 2.0 cm.

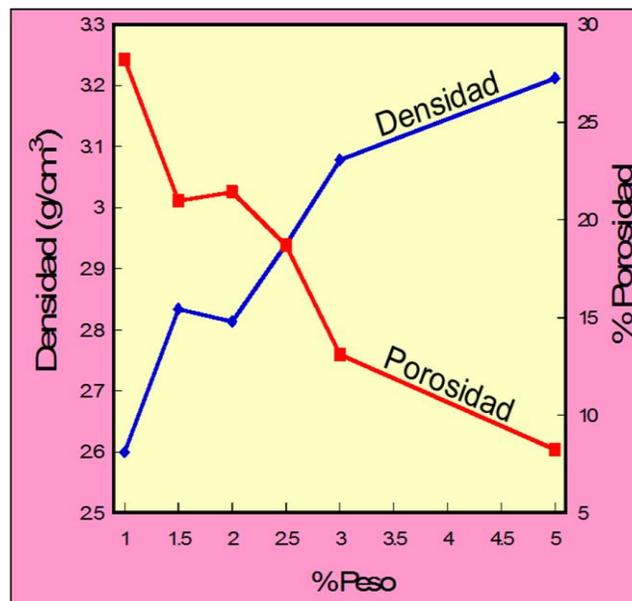


**Figura 6.5** Probetas con composición del 1,3 y 5 % en peso de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , y  $\text{SiO}_2$ , las cuales fueron sinterizadas a  $1300^\circ\text{C}$  por 4 horas. Así como también en la parte de arriba, se observa la probeta realizada con 100 % de magnesia ( $\text{MgO}$ ).

### 6.3.1 Propiedades físicas y análisis microestructural de las muestras con composición de MgO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sinterizadas a 1300 °C.

#### 6.3.1.1 Densidad y porosidad aparente de las probetas de MgO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

En la figura 6.6 se observa la gráfica de densidad y porosidad de las mezclas adicionadas con nano-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Se puede observar una tendencia creciente en densidad conforme se fue aumentando la cantidad de nanopartículas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, por el contrario, la porosidad de cada probeta realizada fue disminuyendo. Esto se puede atribuir a la generación de nueva fase que fue encontrada según el análisis de DRX, magnesioferrita, esta nueva fase principalmente se generó través de los límites de grano y fue uniendo a los granos del MgO, además que la densidad del hierro (5.24 g/cm<sup>3</sup>) es mayor en comparación con la del MgO (3.57 g/cm<sup>3</sup>) y también ayudó a mejorar la densidad de las probetas. La máxima densidad encontrada fue de 3.2 g/cm<sup>3</sup> con 5 % de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, obteniéndose porosidades relativamente bajas del 6 %.

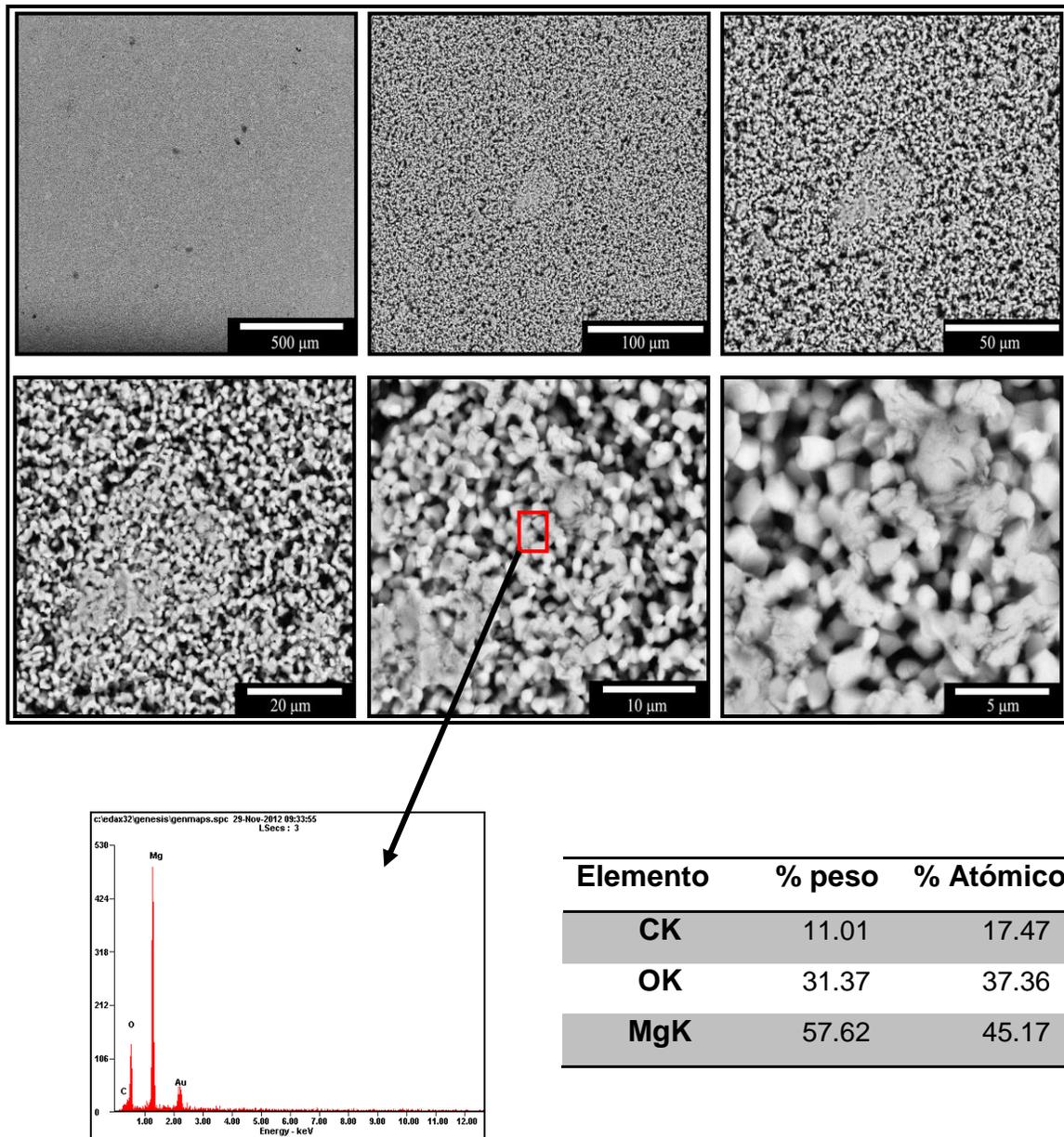


**Figura 6.6** Densidad y porosidad en función del porcentaje en peso de nanopartículas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> adheridas al MgO de las muestras calentadas a 1300 °C por 4 horas.

### **6.3.1.2 Análisis microestructural de la probeta de MgO sinterizada a 1300 °C**

En la figura 6.7 se observan las micrografías correspondientes a la probeta de composición 100 % de MgO, en la cual se puede apreciar una alta porosidad a lo largo del campo visual (500, 100 y 50  $\mu\text{m}$ ), así como también a magnificaciones mayores de 20, 10 ó 5  $\mu\text{m}$ , se observa que los granos del MgO no se han alcanzado a sinterizar entre ellos, o no se ha formado una microestructura homogénea, esto debido a la relativamente baja temperatura con la que fue calentada la probeta, ya que a esta temperatura no se favoreció al crecimiento de granos de MgO, puesto que el tamaño del grano estuvo entre 5 y 10  $\mu\text{m}$ .

Se realizó un análisis de EDS, identificó una fase que fue la del MgO, la cual correspondió a los granos con tonalidad en blanco. Aunque no se identificó la fase del calcio, es importante mencionar que el MgO tenía una pequeña cantidad de impurezas de calcio.



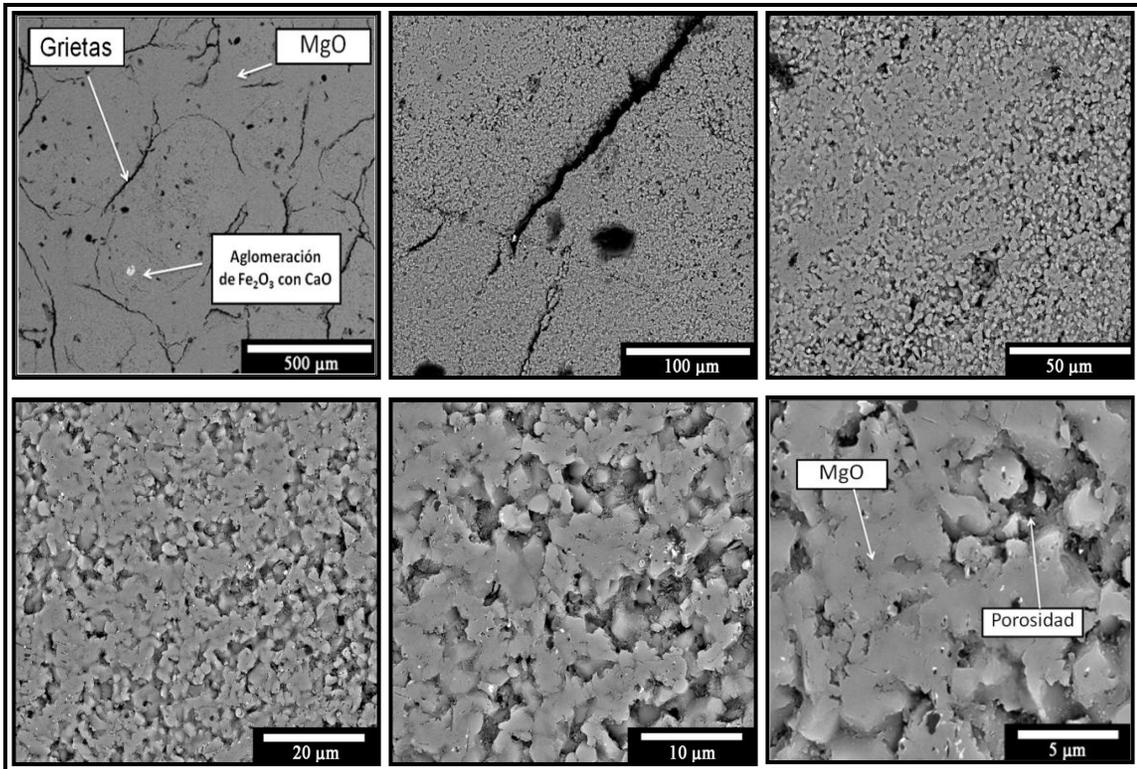
**Figura 6.7** Micrografías a diferentes magnificaciones de la probeta con composición del 100 % de MgO sinterizadas a 1300 °C por 4 horas. Así como también un análisis de EDS de la misma probeta de MgO.

### 6.3.1.3 Análisis microestructural de las probetas de MgO – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

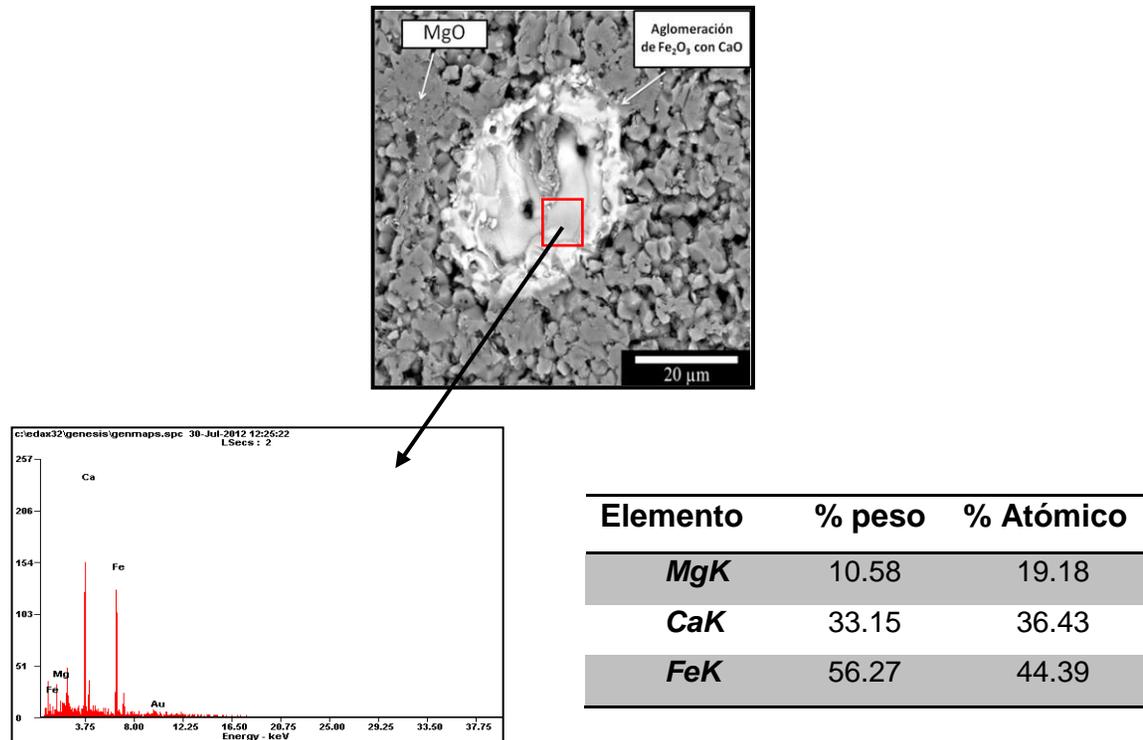
En la figura 6.8 se observa la microestructura de la probeta cuya relación tiene un 1 % en peso de nanopartículas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mezcladas al MgO. En la escala de 500 y 100 μm, se puede apreciar la formación de grietas mayores a las 500 μm así como también porosidad abierta. En las magnificaciones mayores, correspondientes a 50, 20, 10 y 5 μm se observan granos de mayor tamaño respecto a los de la probeta con composición del 100 % de MgO.

Según la figura 6.9 se encontraron aglomeraciones de las nanopartículas adheridas (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), solo muy pequeñas cantidades se mezclaron con los granos de MgO. Se observaron grietas en la microestructura de la magnesia ya que esta temperatura fue baja para llevar a cabo un verdadero proceso de sinterización entre los granos de MgO, esto atribuido al bajo contenido de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y aglomeraciones ocasionadas.

La baja densidad obtenida en la gráfica de la prueba física de la figura 6.6 concuerda con las microestructuras mostradas en la figura 6.8.



**Figura 6.8** Micrografías a diferentes magnificaciones de la probeta con composición del 1 % de nano-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> adicionadas a la matriz de MgO, sinterizadas a 1300 °C por 4 horas.

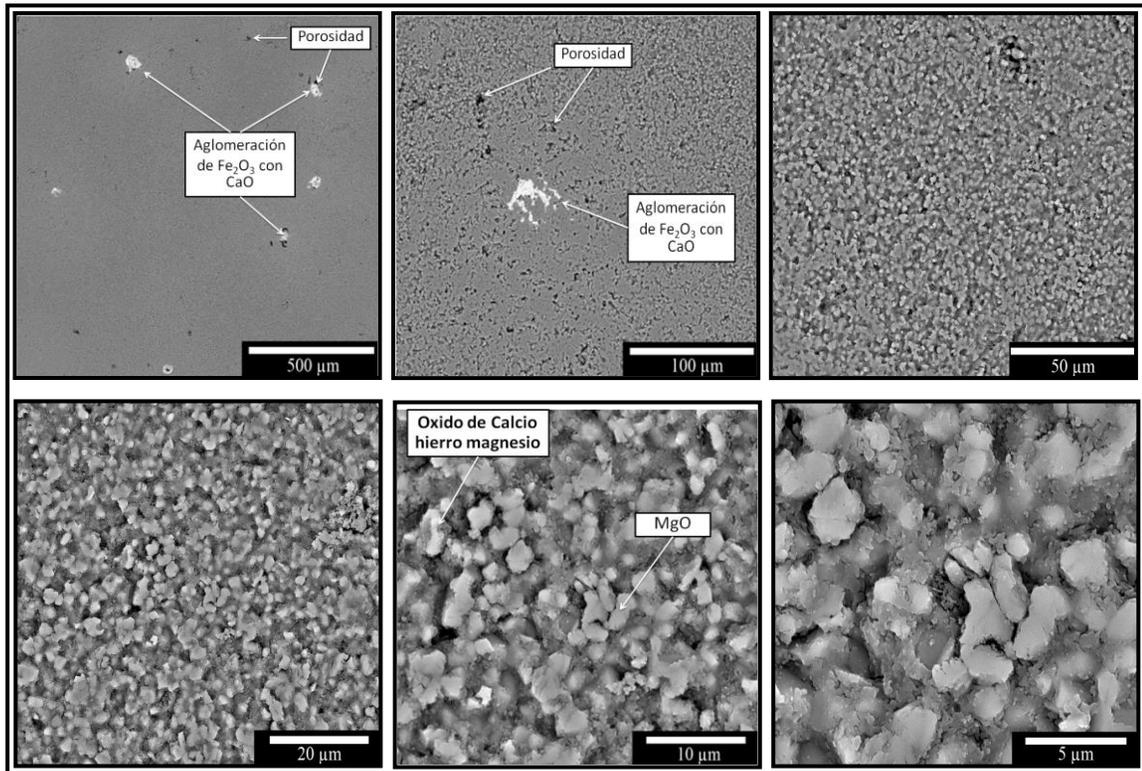


**Figura 6.9** Análisis de EDX de la probeta del 1 % en peso de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dentro de la matriz de MgO, sinterizadas a 1300 °C por 4 horas.

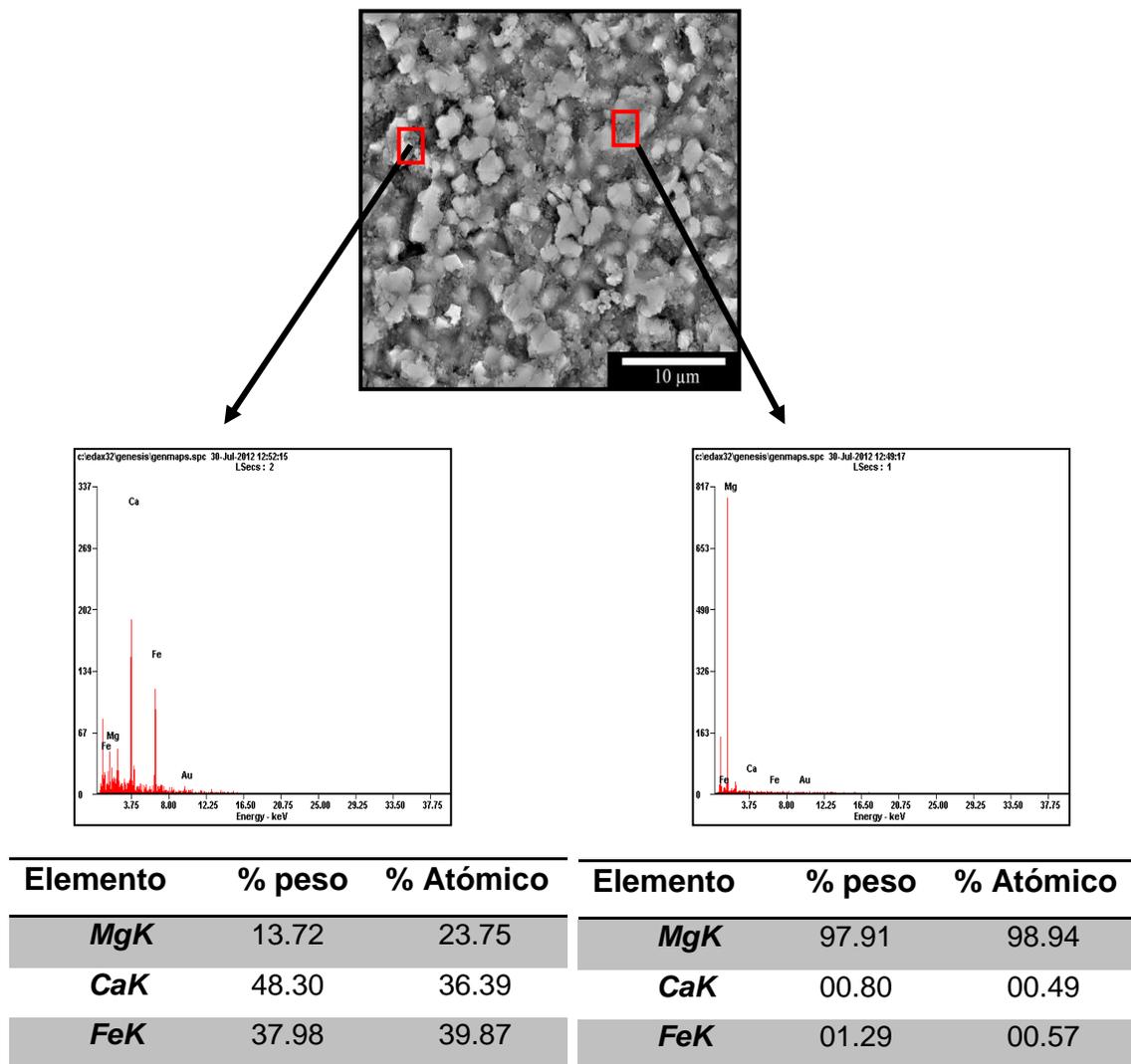
En la figura 6.10 se observan las micrografías correspondientes a la microestructura de la probeta con una composición del 3 % en peso de nanopartículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , en la cual se observaron aglomeraciones de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  con un tamaño alrededor de 20  $\mu\text{m}$ , estas aglomeraciones reaccionaban más con las impurezas del CaO que contenía en baja proporción la matriz del MgO.

No se observaron grietas en magnificaciones correspondientes a la escala de 500, 100 y 50  $\mu\text{m}$  como en la microestructura del 1 % de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , lo cual esto concuerda con la prueba de densidad, puesto que su densidad aumentó con el 3 % de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , debido que el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en combinación con el MgO formó una fase que permitió hacerlo mas denso, sin embargo aun persistió la presencia de pequeñas porosidades entre los granos del MgO.

También en las micrografías con escalas de 20,10 y 5  $\mu\text{m}$  se logró ver que el tamaño de los granos de MgO fue entre 5 a 10  $\mu\text{m}$ . En la figura 6.11 se observa que los granos de magnesia se encontraban rodeados de una fase la cual contiene magnesio, calcio y hierro en forma de óxidos.



**Figura 6.10** Micrografías a diferentes magnificaciones de la probeta con composición del 3 % de nano- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  adicionado al MgO y sinterizadas a 1300  $^\circ\text{C}$  por 4 horas.



**Figura 6.11** Análisis de EDS de la probeta del 3 % en peso de nano- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  adicionado al MgO.

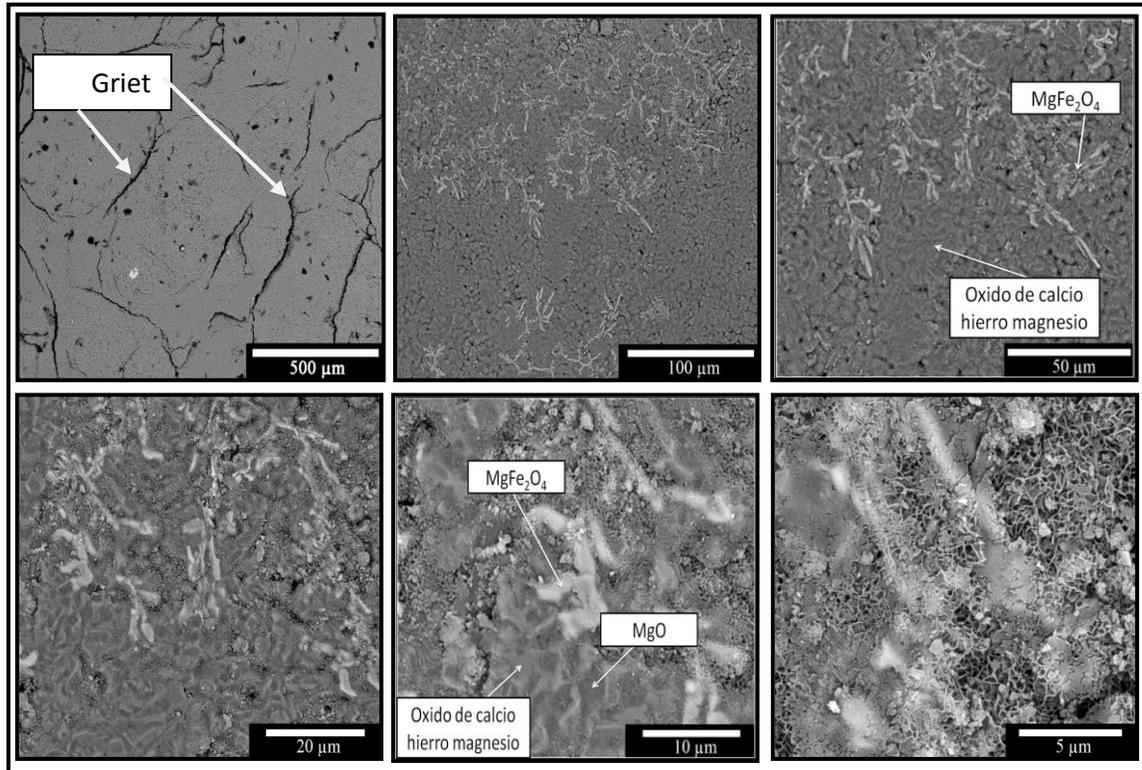
En la figura 6.12 se observan las micrografías correspondientes a la microestructura de muestras con composición del 5% de nanopartículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , en la cual tampoco se observan grietas pero si pequeñas porosidades (micrografía con escala de 500  $\mu\text{m}$  y 100  $\mu\text{m}$ ).

Esto a su vez se relaciona con la prueba física de densidad ya que esta probeta presentó la mayor densidad respecto a los demás porcentajes en peso

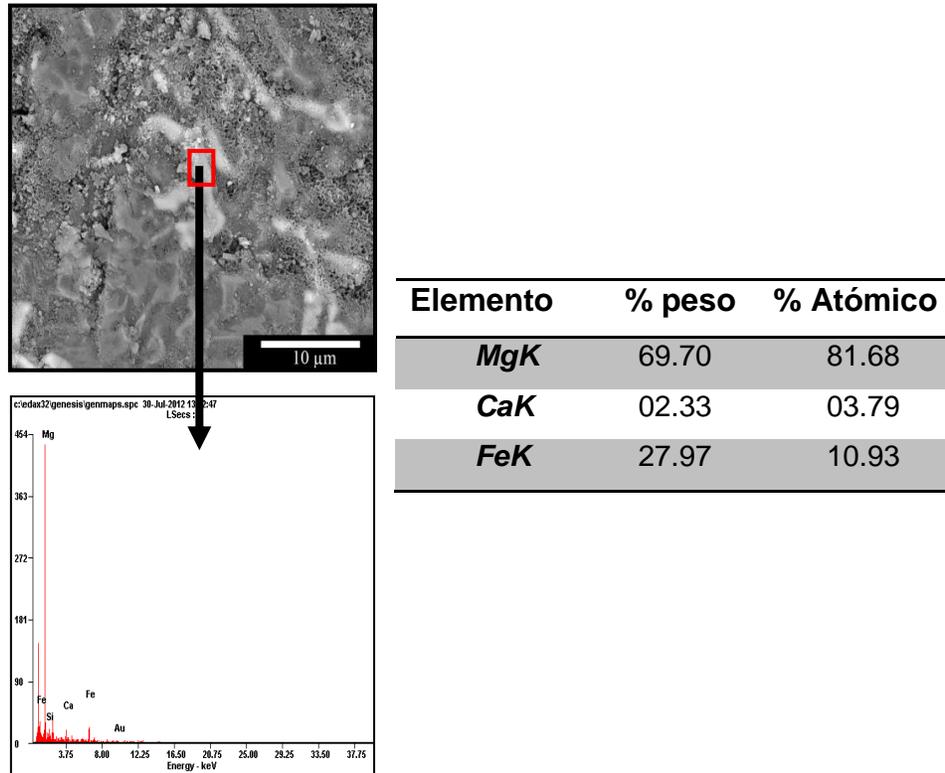
del  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  por no presentar grietas como las muestras anteriores, esto pudiera ser debido a la nueva fase formada la cual tienen un color blanco que de acuerdo a la DRX y al análisis realizado a esta zona mediante el EDX se identificó como una fase rica en magnesio y hierro en forma de óxidos principalmente la cual es magnesioferrita ( $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ ), esta fase corresponde a un tipo de espinel. Esta fase se observa como si empezara a ramificarse, a través de la matriz del  $\text{MgO}$ .

También, se considera baja la temperatura debido a las porosidades presentes, y que no hubo la presencia de algún límite de grano. A magnificaciones mayores (la cual corresponde a las escalas de 50, 20 10 y 5  $\mu\text{m}$ ) se apreció una fase de color gris, la cual corresponde un óxido de calcio hierro magnesio ya que tiene bajo contenido de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y también contenido de  $\text{CaO}$ . La fase oscura corresponde principalmente a granos de  $\text{MgO}$ .

En la figura 6.13 se observa el análisis de EDX para la microestructura de la probeta del 5% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , y se observa la formación de espinela  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  sobre la matriz del  $\text{MgO}$ .



**Figura 6.12** Micrografías a diferentes magnificaciones de la microestructura de la probeta con composición del 5 % de nano-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> adicionadas al MgO, sinterizadas a 1300 °C por 4 horas.



**Figura 6.13** Análisis de EDS de la probeta del 5 % en peso de nano- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  adicionadas al  $\text{MgO}$ , en la cual hay una formación de  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ .

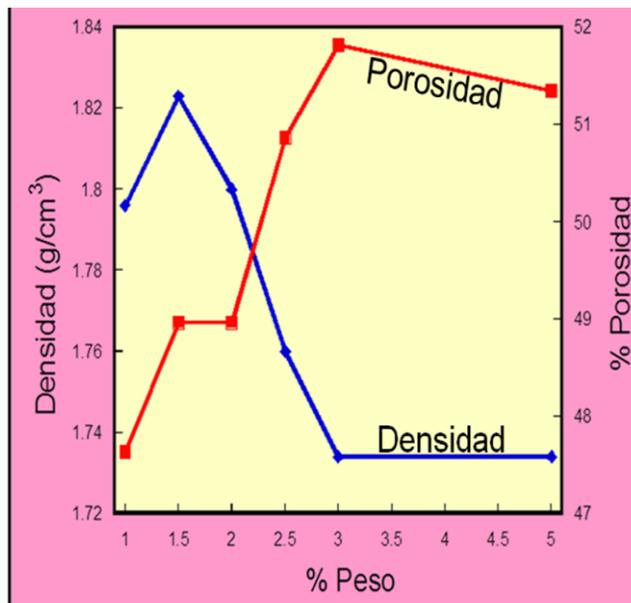
### 6.3.2 Propiedades físicas y análisis microestructural de las muestras con composición de $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ sinterizadas a $1300\text{ }^\circ\text{C}$ .

#### 6.3.2.1 Densidad y porosidad aparente de las probetas de $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$

En la figura 6.14 se observa la gráfica de densidad y porosidad en las mezclas adicionadas con nanopartículas de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , en la cual se puede apreciar que la densidad tuvo una tendencia decreciente conforme se le fueron adicionando nanopartículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , teniendo la mayor densidad con el 1.5 % en peso de nanopartículas de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  con  $1.824\text{ g/cm}^3$ , caso contrario la porosidad aumentó considerablemente con la misma adición de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Ya que con un incremento en el porcentaje del 3 y 5 % en peso de las nanopartículas de alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), se obtuvieron probetas porosas y

difícilmente se pudieron obtener probetas densas. Relacionando con el análisis de difracción de rayos X (DRX) a estas probetas se encontró la formación de la fase espinela Magnesia-Alúmina ( $MgAl_2O_4$ ) desde la adición del 3 % en peso. El incremento de porosidad y decremento en densidad pudiera ser debido a que desde un 3 % en peso se empezó a formar la fase espinela magnesia-alúmina ( $MgAl_2O_4$ ) la cual trae consigo misma un coeficiente de expansión térmica de  $8.4 \times 10^{-6} K$  y es diferente al de la magnesia ( $MgO$ ) de  $13.5 \times 10^{-6} K$ , debido a este desajuste térmico, microgrietas y porosidad abierta se formaron alrededor de los granos de magnesia y de la espinela magnesia-alúmina (esto se puede observar más adelante en micrografías tomadas en el MEB a estas probetas).

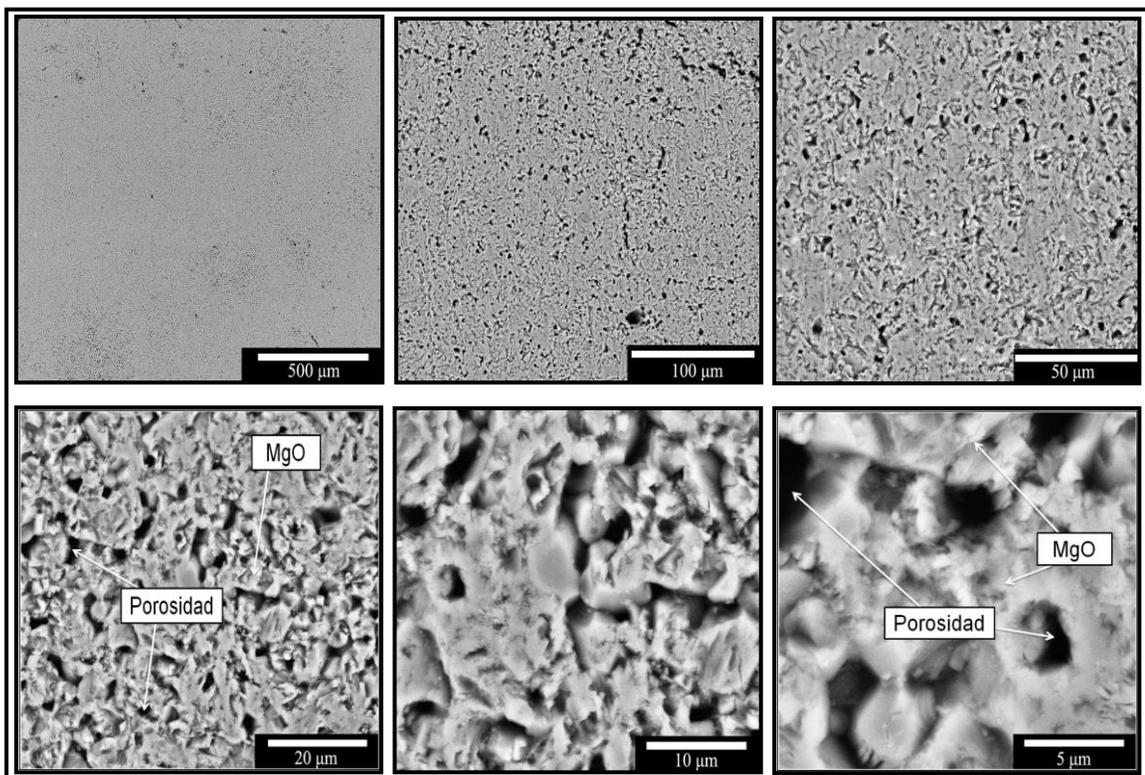


**Figura 6.14** Gráfica de densidad y porosidad en función del porcentaje en peso de nanopartículas de  $\alpha-Al_2O_3$  adheridas al  $MgO$  calentadas a  $1300\text{ }^\circ C$  por 4 horas.

### 6.3.2.2 Análisis microestructural de las probetas de MgO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

En la figura 6.15 se puede observar las microestructuras correspondientes a la composición del 1 % en peso de las nanopartículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En la micrografía correspondiente a la escala de 500 y 100  $\mu\text{m}$  se puede apreciar la formación de porosidades en su mayoría abierta, y en la cual no se encontraron grietas.

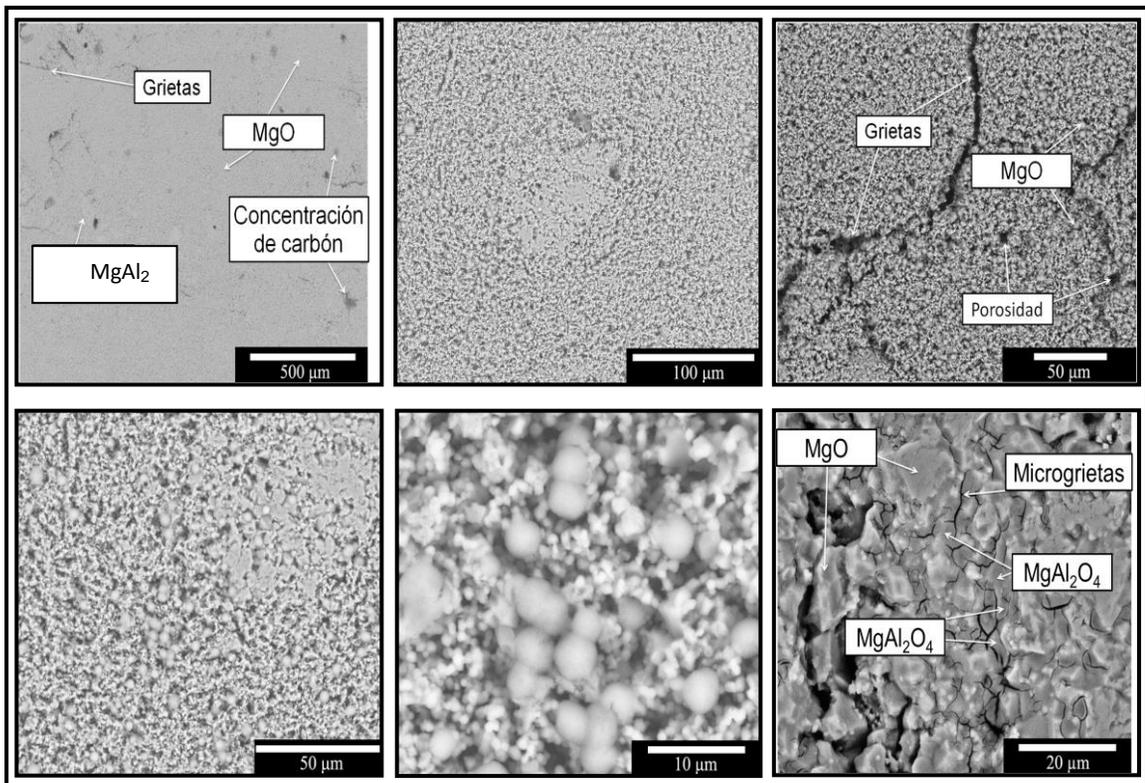
En magnificaciones correspondientes a escalas de 50, 20, 10 y 5  $\mu\text{m}$  no se observó la formación de alguna fase, solo la microestructura característica del MgO.



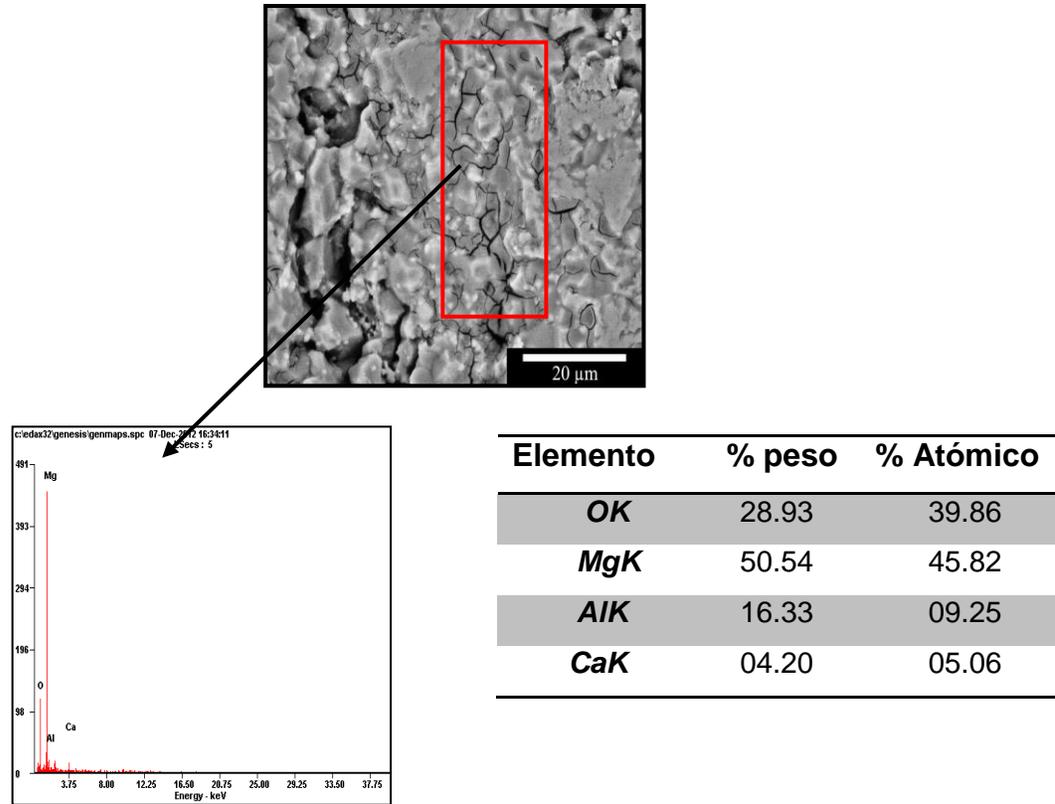
**Figura 6.15** Micrografías a diferentes magnificaciones de la probeta con composición del 1 % de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> adheridas al MgO, sinterizadas a 1300 °C por 4 horas.

La figura 6.16 corresponde a la microestructura de la probeta con 3 % de nanopartículas de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  y en la micrografía correspondiente a la escala de 500  $\mu\text{m}$  se observan grietas, así como también la formación de una fase de color blanco, sobre la matriz del MgO. Las zonas de color más oscuro corresponden a carbón, utilizado para recubrir y hacer conductora la superficie. En la micrografía correspondiente a la escala de 50 y 100  $\mu\text{m}$  se observa una microestructura en su mayor parte con porosidad y con grietas. Con magnificaciones mayores respecto a la escala de 20  $\mu\text{m}$  se pudieron observar grietas características, las cuales rodeaban a la fase de espinela magnesia – alúmina ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ), esto es congruente con el análisis de densidad, debido que en la gráfica se muestra un decremento en densidad. Estas grietas pudieran ayudar a la liberación de esfuerzos térmicos (cambios bruscos de temperatura) y también debido a la interrupción de la microestructura por la generación de estas microgrietas, puede ayudar a que no se propague una grieta por la generación de una carga en temperatura ambiente.

La figura 6.17 muestra el análisis de EDX que se le realizó a la probeta con el 3 % de nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , en la cual se muestra la presencia de la fase de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  con un contenido bajo de Ca.



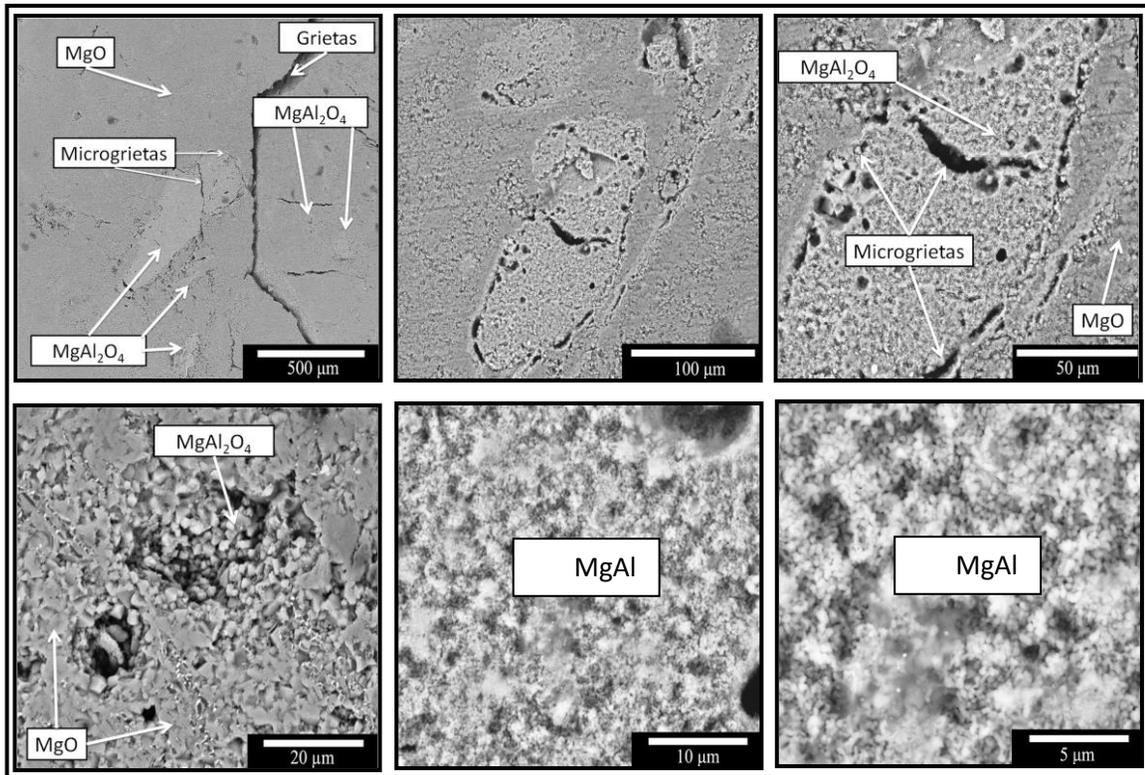
**Figura 6.16** Micrografías a diferentes magnificaciones de la probeta con composición del 3 % de nano- $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> adicionadas al MgO, sinterizadas a 1300 °C por 4 horas.



**Figura 6.17** Análisis de EDS de la probeta con el 3 % en peso de nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  adicionado al MgO sinterizado a 1300 °C por 4 horas.

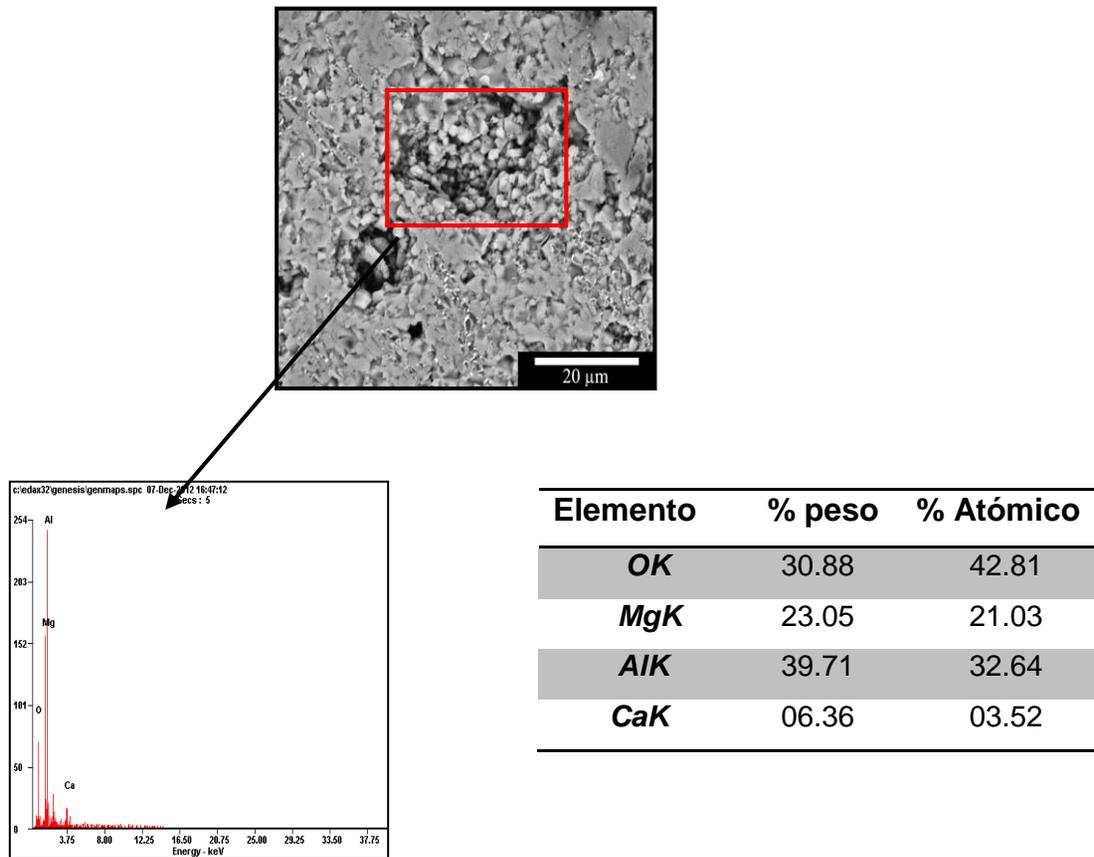
Las microestructuras presentadas en la figura 6.18 corresponden a la micrografía de la probeta con composición al 5 % de nanopartículas de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , en la cual mediante un análisis puntual de EDS se detectó la mayor presencia de espinelas de magnesia-alúmina ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ), el tamaño de estas fases es más grande en comparación con las mostradas en las microestructuras del 3 % en peso de nano  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , así como también se observa la formación de grietas alrededor de cada espinelas mostradas, debido a la formación de grietas, se observó un decremento en densidad en el análisis de propiedad física.

A magnificaciones mayores, es decir de 10 y 5  $\mu\text{m}$ , se observa que la microestructura de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  tiene tamaños de granos muy pequeños, esto pudiera ser debido a la temperatura de tratamiento de 1300 °C.



**Figura 6.18** Micrografías a diferentes magnificaciones de la probeta con composición del 5 % de nano  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  adicionadas al MgO, sinterizadas a 1300 °C por 4 horas.

La figura 6.19 muestra el análisis de EDX de una espinela dentro de la microestructura correspondiente a la probeta del 5 % en peso de nanopartículas de  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , donde se muestra dentro de esta fase una concentración de CaO, esto debido a que la impureza de CaO de la matriz de MgO reacciona con la  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , por lo que pudiera ocasionar fases de bajos puntos de fusión (aluminatos de calcio) dentro de la espinela misma. De acuerdo a bibliografía consultada, para evitar esta fase (aluminatos de calcio) se podría también adicionar  $\text{ZrO}_2$ , ya que la zirconia ( $\text{ZrO}_2$ ) reacciona con el Ca, para formar  $\text{CaZrO}_3$  la cual se considera fase de alto punto de fusión (2550 °C) y se evitarían la formación de los aluminatos de calcio (fase de bajo punto de fusión), de esta forma el Ca se liberaría de la espinela para enlazarse en la fase  $\text{CaZrO}_3$ .



**Figura 6.19** Análisis de EDS de la probeta del 5 % en peso de nanopartículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  adicionadas al  $\text{MgO}$ . En la cual se observa una formación de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ .

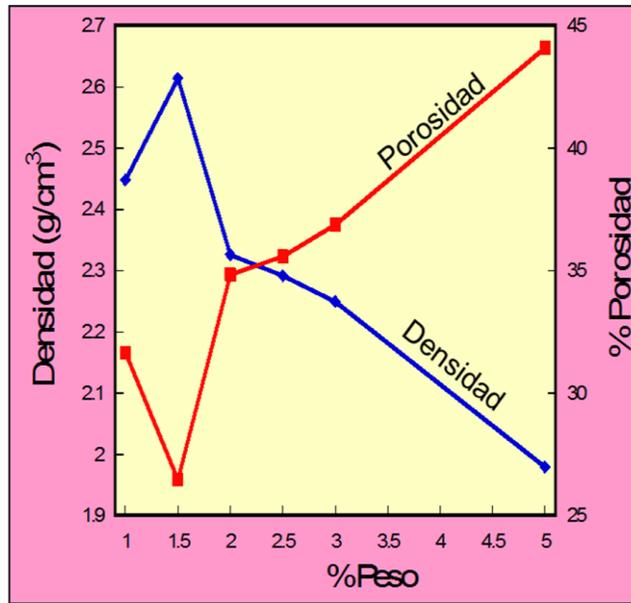
### 6.3.3 Propiedades físicas y análisis microestructural de las muestras con composición de MgO - SiO<sub>2</sub> sinterizadas a 1300 °C

#### 6.3.3.1 Densidad y porosidad aparente de las probetas de MgO-SiO<sub>2</sub>

La figura 6.20 muestra la gráfica de los valores de densidad y porosidad que se les realizó a las probetas de la composición de MgO y nanopartículas de SiO<sub>2</sub>. Se puede apreciar que la tendencia de la densidad decreció conforme se adicionaron nanopartículas de SiO<sub>2</sub> (el porcentaje en peso adicionado fue como en los casos anteriores de 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 5 %), caso contrario a la porosidad que aumentó, siendo el valor mayor en porosidad del 45 % este valor correspondió para la composición del 5 % de SiO<sub>2</sub>.

La mayor densidad encontrada en estas probetas fue de 2.61 g/cm<sup>3</sup> con la adición del 1.5% de nanopartículas de SiO<sub>2</sub> y su porosidad fue del 27 %, esta porosidad fue la más baja respecto a los otros porcentajes de la misma composición. De acuerdo a bibliografía consultada, se predice el buen trabajo de un material refractario cuando este no sobrepasa el 20% de su porosidad.

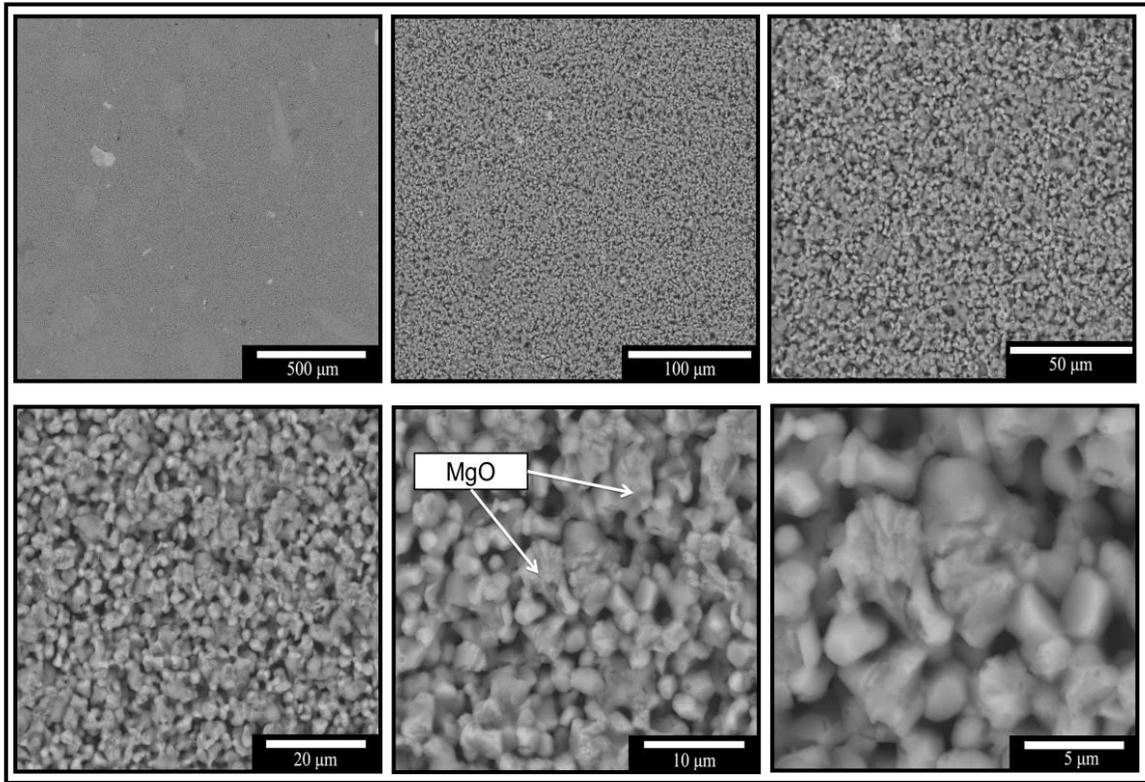
Este decremento en densidad podría estar relacionado a la fase encontrada (forsterita Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) en el análisis de DRX, ya que como se observará en las micrografías esta fase presenta porosidad.



**Figura 6.20** Gráfica de densidad y porosidad en función del porcentaje en peso de nanopartículas de SiO<sub>2</sub> de las muestras calentadas a 1300 °C por 4 horas.

### 6.3.3.2 Análisis microestructural de las probetas de MgO-SiO<sub>2</sub>

En la figura 6.21 se observan las micrografías correspondientes a la microestructura de la probeta con composición de 1 % en peso de nano-SiO<sub>2</sub> inmersas en la matriz de MgO. En donde se puede observar que en la escala de 500  $\mu\text{m}$  se alcanza a formar en baja proporción la fase forsterita. A magnificaciones mayores correspondientes a escalas de 100, 50  $\mu\text{m}$ , se observan granos de MgO los cuales no alcanzaron a sinterizar. En 20, 10 y 5  $\mu\text{m}$  se observan granos de MgO con un tamaño menor a 10  $\mu\text{m}$ .

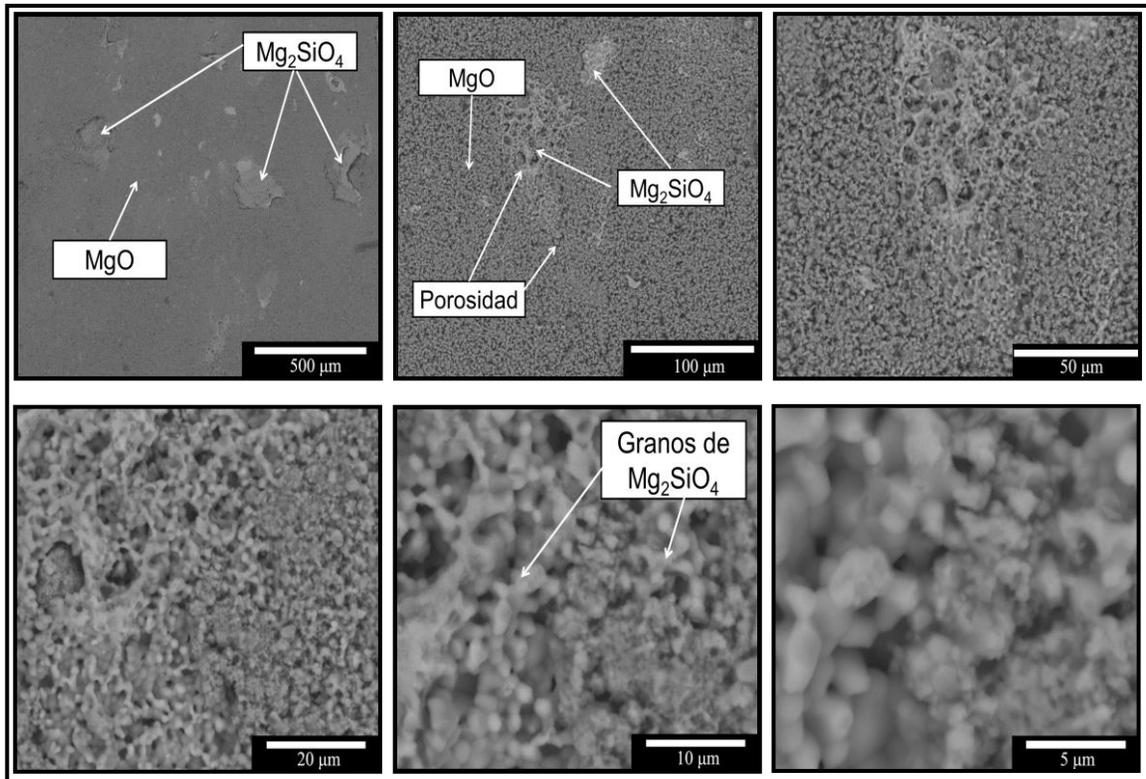


**Figura 6.21** Micrografías a diferentes magnificaciones de la probeta con composición del 1 % de nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  adheridas al  $\text{MgO}$ , sinterizadas a  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  por 4 horas.

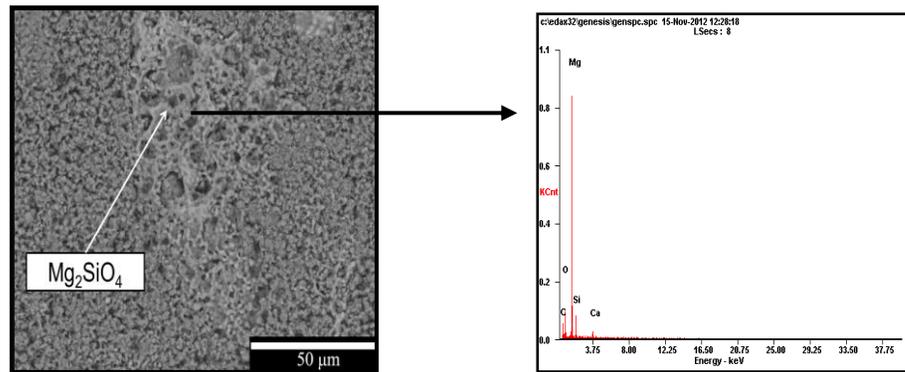
La figura 6.22 nos muestra las micrografías correspondientes a la microestructura de las probetas con composición del 3 % en peso de nanopartículas de  $\text{SiO}_2$ .

En la escala de  $500\text{ }\mu\text{m}$  se observa mucha mayor formación de la fase forsterita en un área determinada de la superficie con respecto a las microestructuras del 1 % de  $\text{SiO}_2$ . En las micrografías de  $100$  y  $50\text{ }\mu\text{m}$  se observa que la formación de fase forsterita tiene un tamaño poco mayor que  $100\text{ }\mu\text{m}$ . A magnificaciones mayores correspondientes a las escalas de  $10$  y  $5\text{ }\mu\text{m}$  se observan porosidades dentro de la fase forsterita, esto porque los granos de la forsterita se empiezan a mover para apenas empezar a crecer y hacer el grano más grande, esta porosidad está asociada a la baja temperatura a la cual se sinterizaron las probetas.

Cuando se le realizó un análisis de EDX figura 6.23 a las fases generadas (forsterita), resultó que tenían bajo contenido de CaO impureza prima del MgO, lo cual de acuerdo a bibliografía consultada, se debe tener en cuenta que la combinación ó relación entre  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  pudiera formar fases con puntos de fusión bajos.



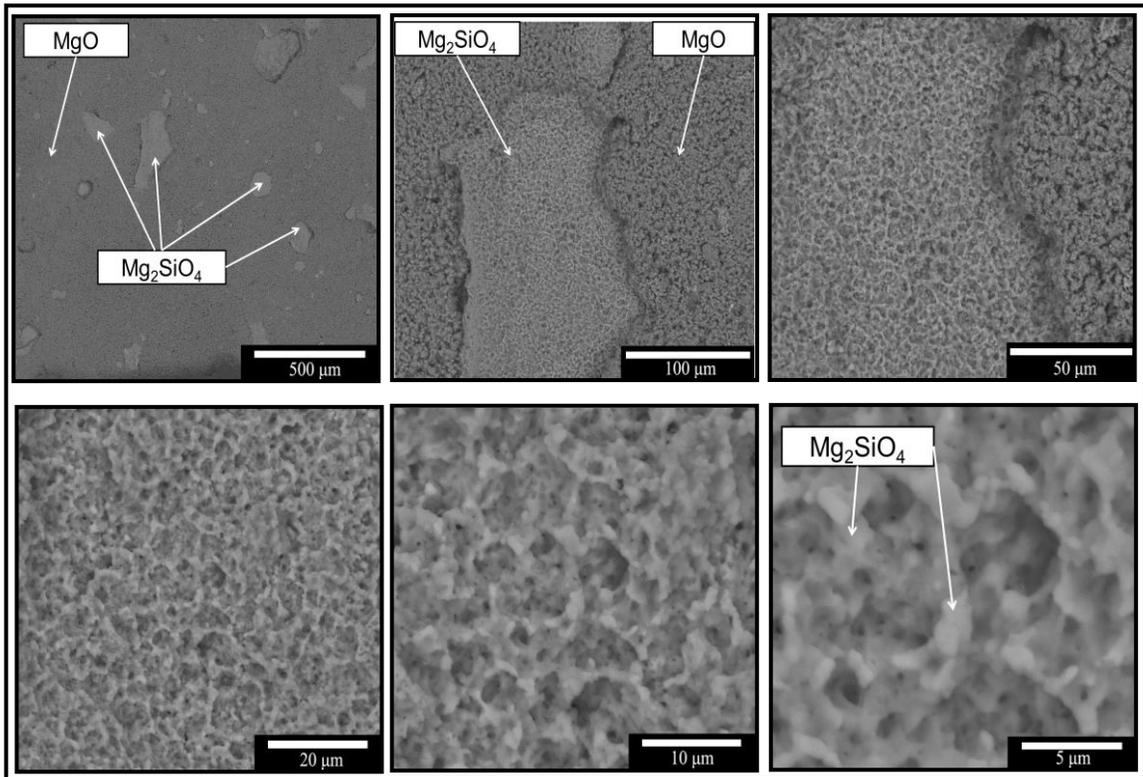
**Figura 6.22** Micrografías a diferentes magnificaciones de la probeta con composición del 3 % de nano-SiO<sub>2</sub> adicionadas al MgO, sinterizadas a 1300 °C por 4 horas.



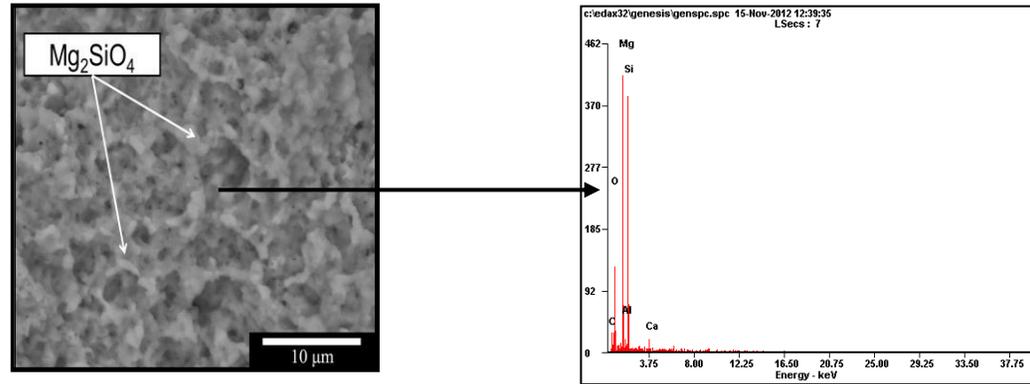
**Figura 6.23** Análisis de EDS de la probeta del 3 % en peso de nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  adicionadas al  $\text{MgO}$ , la cual presenta una formación de fase de  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ .

En la figura 6.24 se observan las microestructuras referentes a las superficies de las probetas con 5 % de nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  inmersas en la matriz de  $\text{MgO}$ . En la escala de 500  $\mu\text{m}$  se observa una mayor formación de la fase forsterita en comparación con la de 1 y 3 % en peso de  $\text{SiO}_2$ . Como se puede apreciar en las escalas de 100 y 50  $\mu\text{m}$ , las fases de forsterita tienen tamaños por arriba de 100  $\mu\text{m}$ , cuya morfología presenta mayor porosidad esto se correlaciona con los resultados obtenidos en densidad y porosidad de esta probeta, puesto que fue la que presentó una mayor porosidad, lo anterior debido a la baja temperatura de sinterización. En las micrografías correspondientes a 20, 10 y 5  $\mu\text{m}$ , se observan cuellos que se empezaban a formar entre las partículas de esta fase (forsterita), los cuales ya correspondían a pequeños granos que estaban en un rango de 5 a 10  $\mu\text{m}$ . Entre los cuellos formados en esta fase se encontraban porosidades. A este proceso visto en estas micrografías (20, 10 y 5  $\mu\text{m}$ ) se le conoce como un principio de la segunda etapa del sinterizado, puesto que los cuellos entre las partículas se ven crecidos, para producir esto, previamente hubo un movimiento entre las partículas provocando puntos de contacto, aunque la porosidad no disminuyó debido a la baja temperatura a la cual se sometió a la probeta.

En la figura 6. 25 se observa un análisis de EDX, el cual se le realizó a la fase forsterita ( $Mg_2SiO_4$ ), se puede observar que esta fase contiene mayor concentración de  $SiO_2$ , en comparación con las mostradas anteriormente, debido a que esta muestra fue realizada con un 5 % de nanopartículas de  $SiO_2$ .



**Figura 6.24** Micrografías a diferentes magnificaciones de la probeta con composición del 5 % de nanopartículas de  $SiO_2$  adicionadas al MgO y sinterizadas a 1300 °C por 4 horas.



**Figura 6.25** Análisis de EDS de la probeta del 5 % en peso de nanopartículas de  $SiO_2$  la cual presenta una formación de fase de  $Mg_2SiO_4$ .

## Parte II

En esta parte se discuten resultados obtenidos de las propiedades físicas y las microestructuras de las muestras con diferentes composiciones de nanopartículas ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ) sinterizados a  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  por 4 horas.

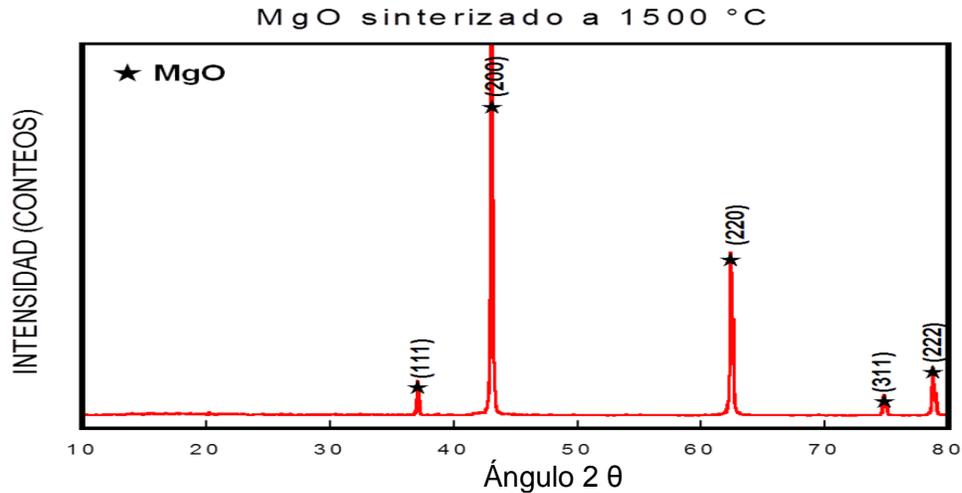
### 6.4 Difracción de rayos X para probetas sinterizadas a $1500\text{ }^\circ\text{C}$

Se realizó una difracción de rayos X a las muestras que se sinterizaron a una temperatura de  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  por 4 horas, las composiciones analizadas fueron de 1, 3 y 5 % en peso de nanopartículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

#### 6.4.1 Difracción de rayos X de probeta de MgO

En la figura 6.26 se observa un difractograma con los planos de difracción correspondientes a la muestras de magnesia ( $\text{MgO}$ ) es decir, sin adición de nanopartículas, la cual fue sinterizada a  $1500\text{ }^\circ\text{C}$ . Se observa que no hubo algún corrimiento en el ángulo de difracción con respecto al mostrado a  $1300\text{ }^\circ\text{C}$ , así como también se observaron los 5 picos de mayor importancia correspondientes al de la periclasa de acuerdo a la tarjeta ASTM No. 45-0946.

En el difractograma de rayos X no se detectó los picos correspondientes a la fase del  $\text{CaO}$ , debido a que pudiera encontrarse en bajas cantidades, ya que cuando se realizó un análisis semicuantitativo de EDX, en áreas superficiales de las probetas, se encontró  $\text{CaO}$  en forma de impurezas inmersas en la fase de  $\text{MgO}$ .



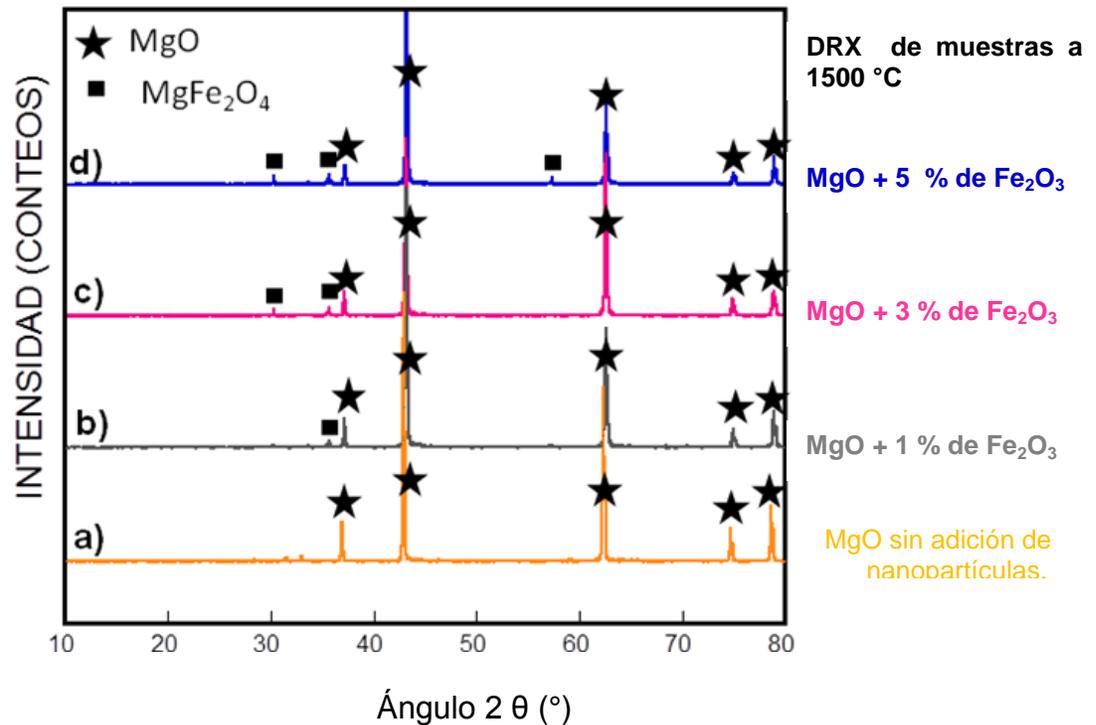
**Figura 6.26** Difractograma de la probeta realizada con una composición del 100 % de periclasa y sinterizado a 1500 °C por 4 horas.

#### 6.4.2 Difracción de rayos X de probetas de MgO – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Se realizó un análisis de difracción de rayos X, correspondiente a las probetas con composición de 100 % de magnesia y 1, 3 y 5 % en peso de nanopartículas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sinterizados a 1500 °C, los cuales se pueden observar en el difractograma de la figura 6.27 y se aprecia que desde el 1 % de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hubo formación de la fase magnesioferrita (MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), con la adición de 3 y 5 % en peso esta formación de fase se incrementó y se observó con mayor definición en los picos de las difracciones hkl, a esta temperatura de 1500 °C en comparación con las muestras analizadas a 1300 °C ya que con esta temperatura (1300 °C) la formación de la fase magnesioferrita empieza a formarse apenas desde el 3 % en peso.

A la temperatura de 1500 °C se favorece fue la que ayudó a la obtención de la fase encontrada, espinela (MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) y con una baja concentración de nanopartículas (1 % en peso), cabe hacer mención que también en el difractograma mostrado, no se detectó la presencia de CaO y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En cambio cuando se realizó un análisis puntual de EDX realizado a muestras con mayor contenido de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se encontró la formación de bajos puntos de fusión como

es el caso  $\text{Ca}_2\text{MgFe}_2\text{O}_6$  (óxidos de calcio hierro magnesio) y óxidos de calcio hierro ( $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ , punto de fusión, 1450 °C).

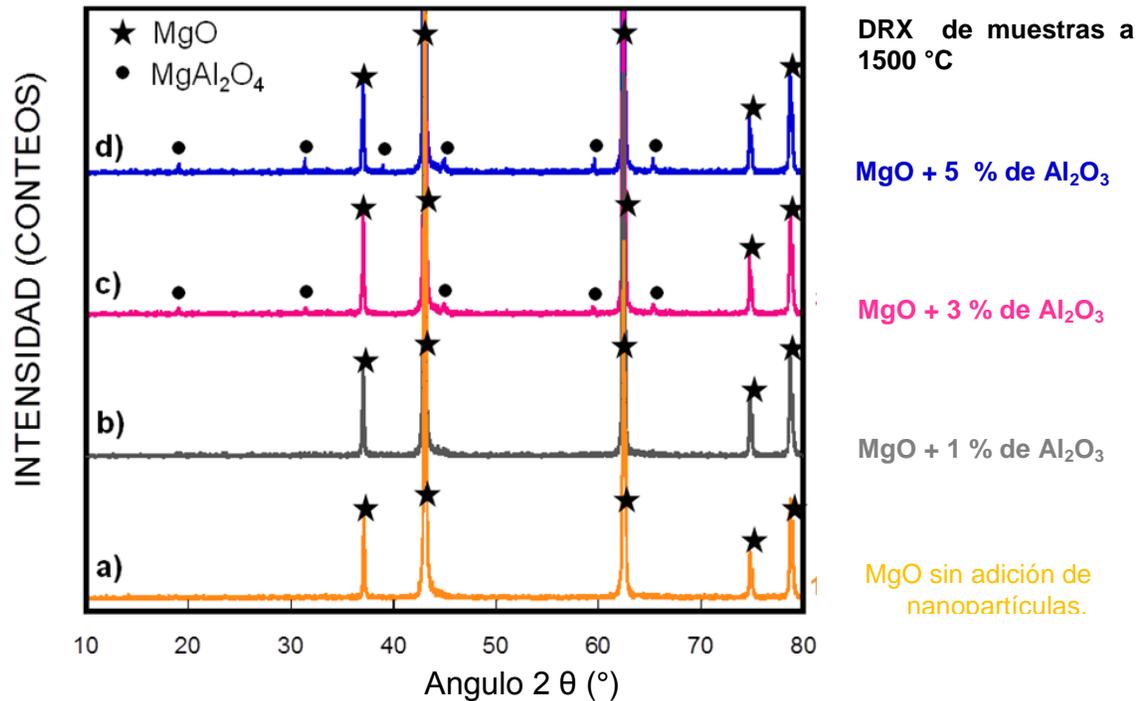


**Figura 6.27** Difractograma de probetas a diferentes composiciones de nanopartículas (1, 3 y 5 % en peso) de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  adicionadas con el MgO sinterizada a 1500 °C por 4 horas, así como también de la muestra de 100 % de MgO.

#### 6.4.3 Difracción de rayos X de probeta de MgO – $\text{Al}_2\text{O}_3$

La figura 6.28 muestra los patrones de difracción de las composiciones de las mezclas de MgO con nanopartículas de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  con composición de 1, 3 y 5 % en peso, así como también la probeta de 100 % de magnesia, calentadas a 1500 °C por 4 horas. Haciendo una comparativa con los difractogramas obtenidos a 1300 °C de MgO –  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se pudo observar que son similares con el obtenido de la figura 6.28 ya que con el 1 % en peso, no se aprecia alguna formación de fase solo aparecen los picos característicos de la magnesia (MgO), en cambio con 3 y 5 % la fase espinela magnesia-alúmina se hizo

presente, y en mayor cantidad al utilizar un 5 % en peso de nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Se puede decir que con bajas concentraciones de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  no hay una formación de espinela ni en 1300 y 1500 °C.



**Figura 6.28** Difractograma de las probetas a diferentes composiciones de nanopartículas (1, 3 y 5 % en peso) de nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  mezcladas con el MgO sinterizada a 1500 °C por 4 horas, así como también de la muestra de 100 % de MgO.

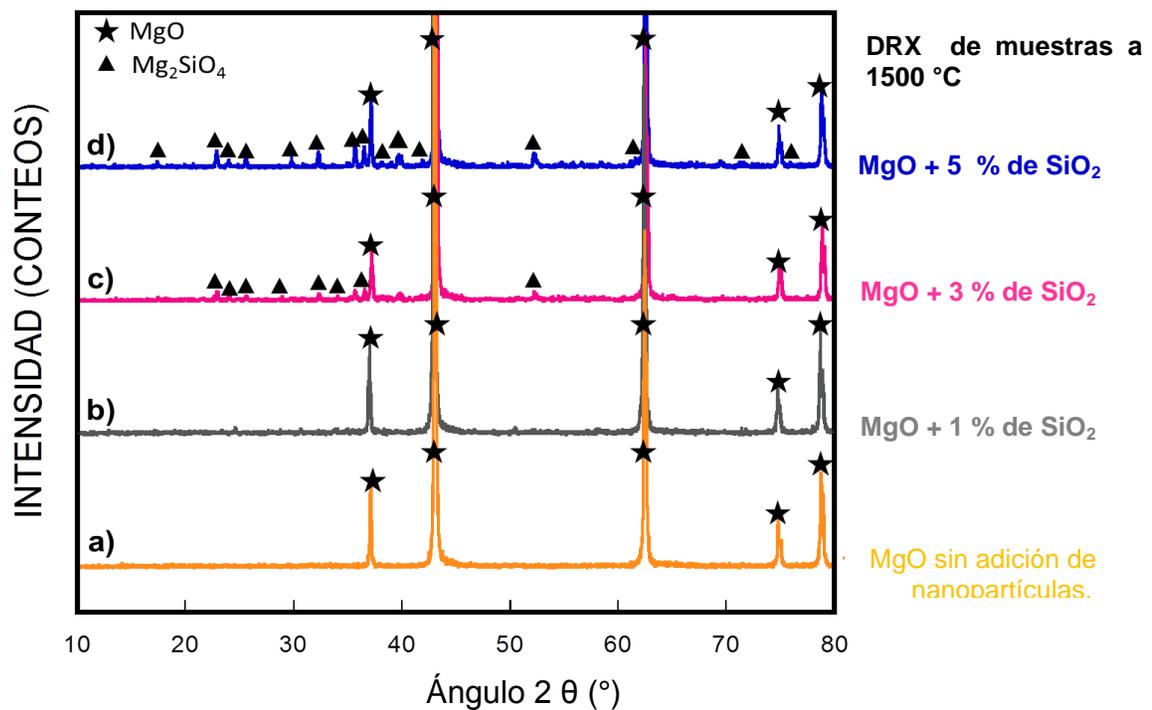
#### 6.4.4 Difracción de rayos X de probeta de MgO – SiO<sub>2</sub>

La figura 6.29 muestra los difractogramas de las muestras cuya composición fue del 1, 3 y 5 % en peso de nanopartículas de SiO<sub>2</sub>, así como también se muestra los picos característicos de la magnesia (MgO) con 100 % en peso.

En este difractograma se aprecia que con 1 % en peso de SiO<sub>2</sub> no se presentó la formación de alguna nueva fase, en cambio, con la adición del 3 y 5 % se formó la fase de forsterita Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, debido a la combinación de los

iones del magnesio y silicio a la temperatura de 1500 °C. Presentando una mayor intensidad en los picos con la muestra del 5 % en peso de SiO<sub>2</sub>.

Cuando se realizó la DRX a muestras sinterizadas a 1300 °C, con composiciones de 3 y 5 % en peso de SiO<sub>2</sub> no se mostraron tan intensos los picos de la fase formada (Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>), esto debido a que la temperatura fue baja y no ayudó en la formación de esta fase y tampoco a la sinterización del material. En las dos temperaturas a 1300 y 1500 °C no se presentó la formación de alguna nueva fase con la adición del 1 % en peso de SiO<sub>2</sub>, es decir solo se evidenció la fase de la periclasa.



**Figura 6.29** Difractómetros de las probetas a diferentes composiciones de nanopartículas (1, 3 y 5 % en peso) de SiO<sub>2</sub> adicionadas con el MgO y sinterizada a 1500 °C por 4 horas, así como también de la muestra de 100 % de MgO.

### 6.5 Análisis de las propiedades físicas y microestructurales de las probetas a 1500 °C

Se realizó un análisis físico en términos de la densidad y porosidad, y se realizaron probetas con composición del 1, 1.5, 2, 2.5, 3, y 5 % en peso de las nanopartículas propuestas ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ), estas probetas fueron sinterizadas a 1500 °C por 4 horas. La densidad de una muestra con 100 % de MgO sinterizada a 1500 °C fue de  $3.15 \text{ g/cm}^3$  y porosidad de 8.55 %.

En el estudio microestructural solo se caracterizaron los porcentajes de 1, 3 y 5 % de cada nanopartícula propuesta. Esto con el fin de observar la de baja, media y alta concentración, y evaluar las diferencias microestructurales y correlacionarlas con los valores de densidad y porosidad, así como también a estas mismas probetas con concentraciones de 3 y 5 % en peso, se les realizó un análisis semicuantitativo de EDX.

Las magnificaciones que se obtuvieron en el MEB corresponden a escalas de 500, 100, 50, 20, 10 y 5  $\mu\text{m}$  para todas las composiciones de nanopartículas adicionadas a la magnesia.

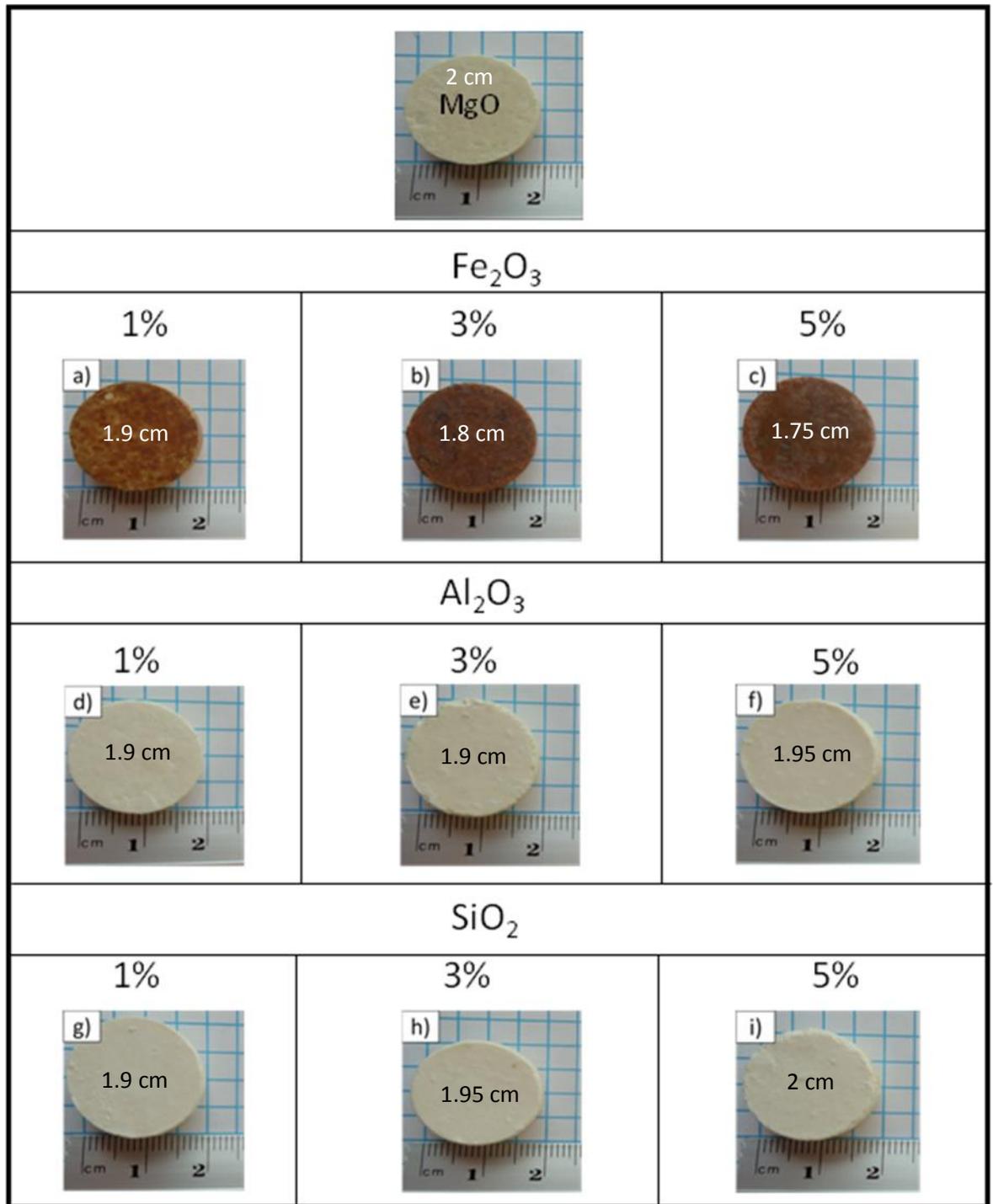
El diámetro inicial para cada una de las probetas antes del sinterizado fue de 2.54 cm. En comparación, con las probetas a 1300 °C se observó una reducción en el tamaño, de todas las probetas, esto debido al incremento de la que la temperatura utilizada en el sinterizado, siendo de 1500 °C.

Después del sinterizado a 1500 °C, se tomaron fotografías correspondientes a cada probeta con diferentes composiciones de 1, 3 y 5 % en peso de nanopartículas a esta temperatura, las cuales se pueden ver la figura 6.30.

En la parte superior de la figura 6.30 se observa la muestra correspondiente al 100 % de magnesia (MgO) que tiene un diámetro a 2 cm. La composición correspondiente a nanopartículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  se observan en a, b y c de la misma figura, las cuales presentaron un diámetro menor con respecto a todas las

composiciones presentadas. Con 5 % de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  después del sinterizado a 1500 °C se observó una reducción en diámetro, siendo este de 1.75 cm.

En las imágenes d, e, y f, se observan las fotografías de las probetas de composiciones correspondientes a la adición del 1, 3 y 5 % de nanopartículas de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , en las cuales se obtuvieron diámetros alrededor de 1.9 cm. En g, h, i se pueden ver las probetas cuya composición también fue del 1, 3 y 5 % en peso de nanopartículas de  $\text{SiO}_2$ , en estas probetas obtuvieron un diámetro promedio de 2 cm.

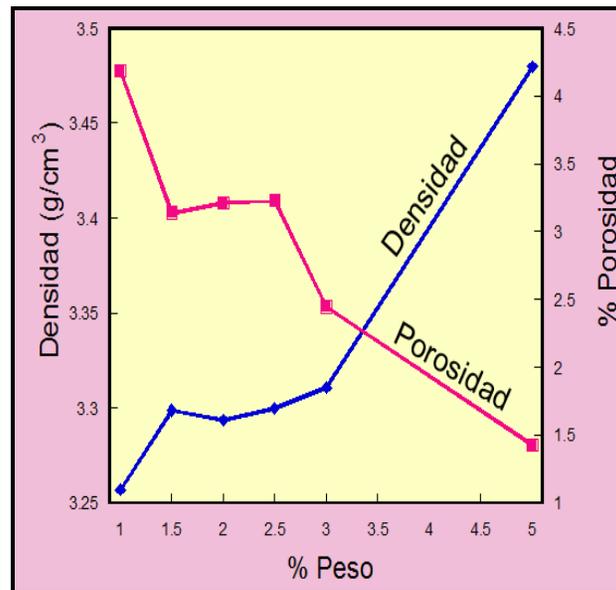


**Figura 6.30** Fotografías correspondientes a probetas obtenidas con diferentes composiciones de nanopartículas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SiO<sub>2</sub> con 1, 3 y 5 % en peso, sinterizadas a 1500 ° C por 4 horas, en medio de la probeta se muestra el diámetro.

### 6.5.1 Propiedades físicas y análisis microestructural de las muestras con composición de MgO - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sinterizadas a 1500 °C

#### 6.5.1.1 Densidad y porosidad aparente de las probetas de MgO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

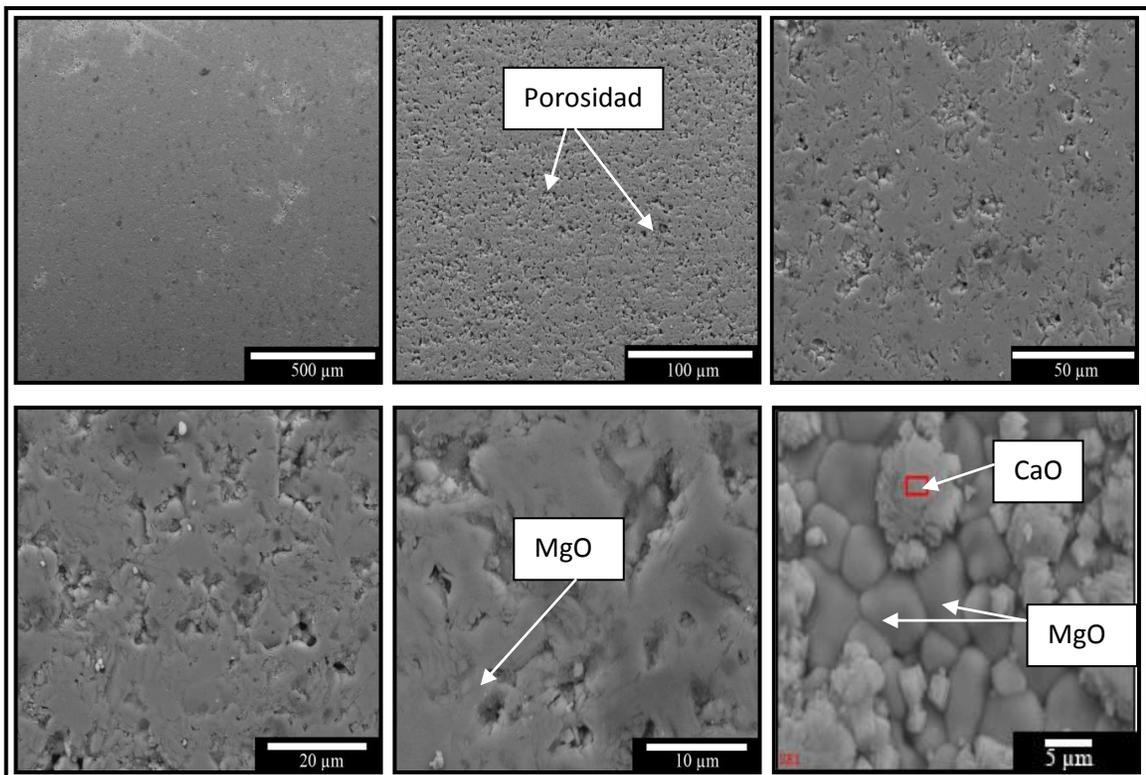
En la figura 6.31 se observa la gráfica con el comportamiento de la densidad y porosidad en función del porcentaje en peso de nanopartículas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en los cuales se puede observar que conforme se incrementa la adición de nanopartículas, la densidad gradualmente incrementó, contrario a la porosidad que disminuyó. La densidad obtenida más alta encontrada en estas composiciones fue de 3.48 g/cm<sup>3</sup> con una concentración del 5% en peso de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y 1.49 % en porosidad.



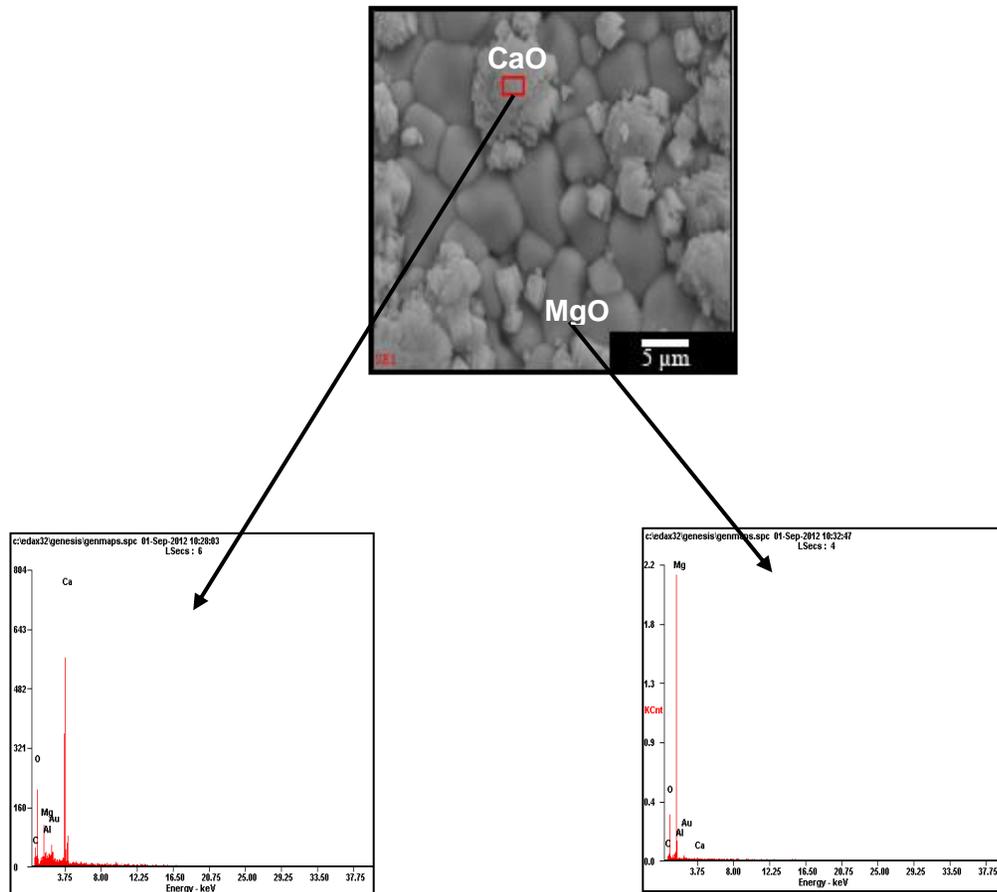
**Figura 6.31** Densidad y porosidad en función del porcentaje en peso de nanopartículas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de las muestras sinterizadas a 1500 °C por 4 horas.

### 6.5.1.2 Análisis microestructural de la muestra de MgO a 1500 °C

En la figura 6.32 se observa las micrografías correspondientes a la microestructura de una superficie de la probeta cuya composición es del 100 % de MgO. En la cual se puede observar en la escala de 500, 100 y 50  $\mu\text{m}$  la porosidad así como también una sola fase, la cual corresponde a granos de MgO. A magnificaciones mayores (20, 10 y 5  $\mu\text{m}$ ) se observan porosidades por debajo de 10  $\mu\text{m}$ , también se observa que algunas zonas de la probeta tienen tamaños de granos entre 10 y 5  $\mu\text{m}$ , no se alcanzaron a formar granos de mayores tamaños y homogéneos. Así mismo, se realizó un análisis semicuantitativo de EDX a dicha probeta con composición del 100 % de magnesia, correspondientes a la figura 6.33, la cual se puede observar granos de MgO y también CaO como impureza. Esta impureza de óxido de calcio (CaO) no fue detectada en DRX.



**Figura 6.32** Micrografías a diferentes magnificaciones de la probeta con composición del 100 % de MgO, sinterizadas a 1500 °C.



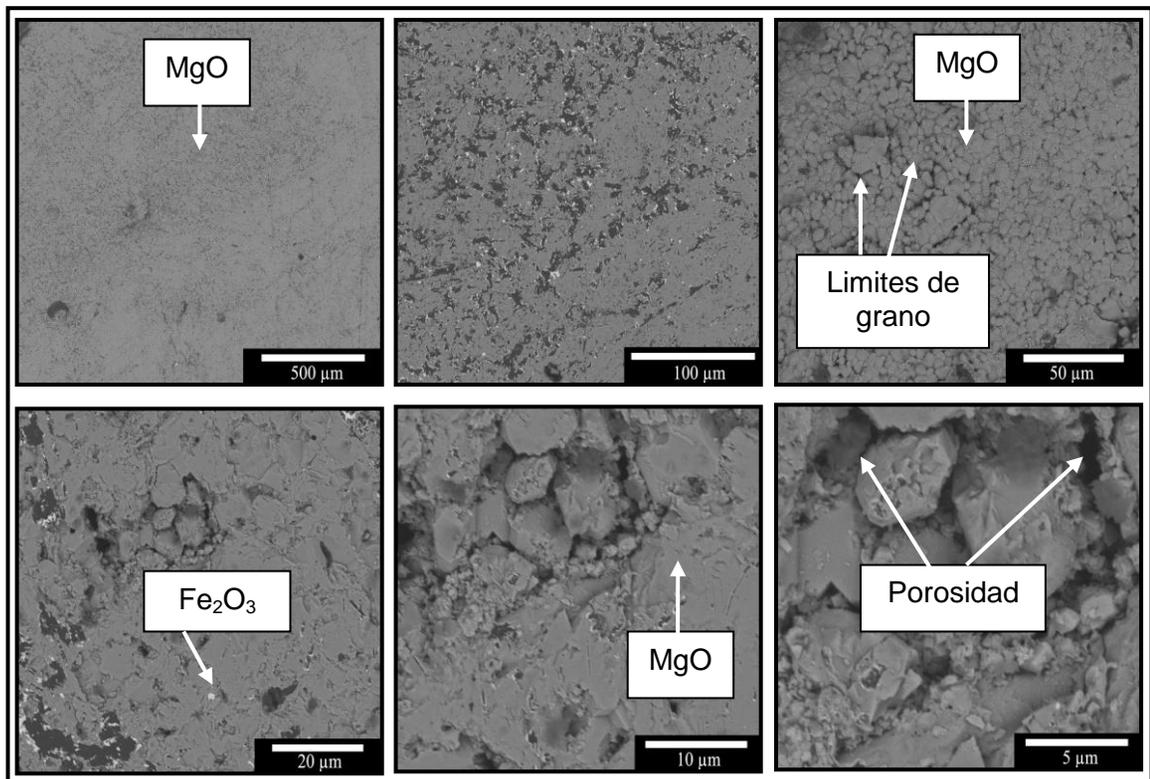
Elemento	% peso	% Atómico
CK	8.82	15.09
OK	48.93	62.86
MgK	6.36	5.38
AlK	1.76	1.34
AuM	5.3	0.55
CaK	28.83	14.78

Elemento	% peso	% Atómico
CK	5.82	9.91
OK	31.94	40.83
MgK	57.34	48.24
AlK	0.58	0.44
AuM	4.01	0.42
CaK	0.31	0.16

**Figura 6.33** Análisis semicuantitativo puntual de EDX correspondiente a la probeta de magnesita (MgO).

### 6.5.1.3 Análisis microestructural de las probetas de $\text{MgO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$

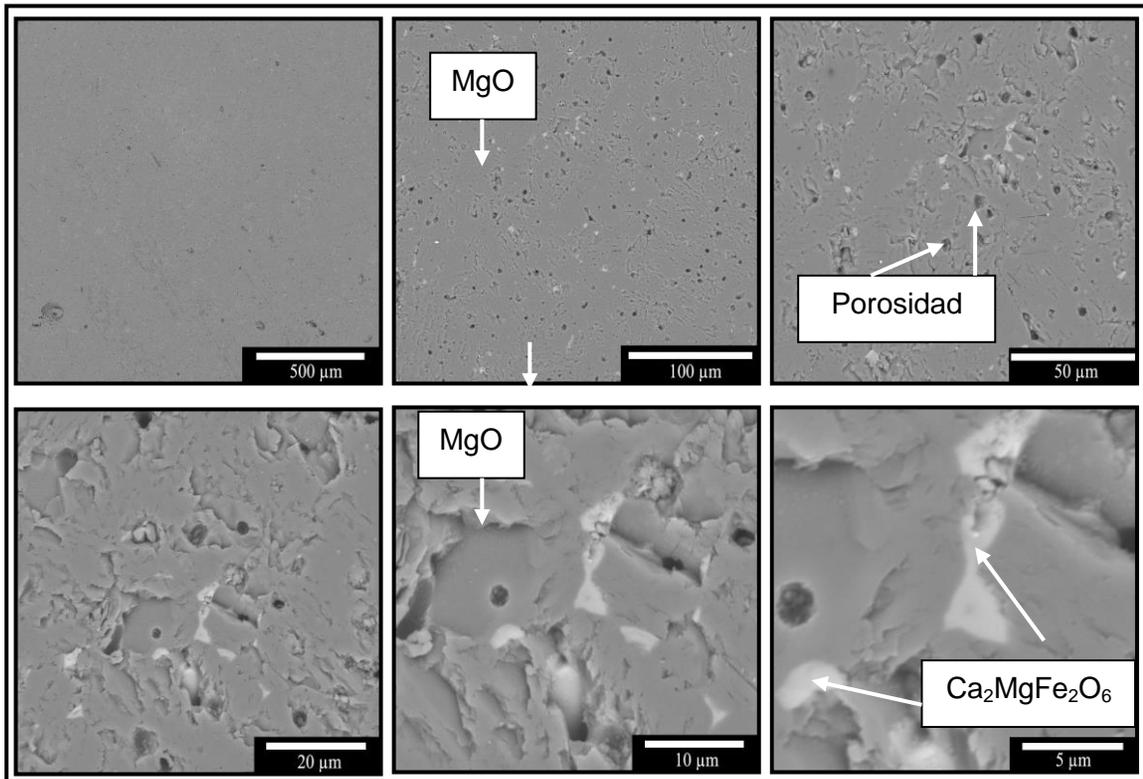
En la figura 6.34 se observa las micrografías correspondientes a la probeta con composición del 1 % en peso de nano- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . En comparación con las micrografías obtenidas a 1300 °C, no se observaron formaciones de grietas (micrografías de 500 y 100  $\mu\text{m}$ ) debido a que la temperatura fue mayor y permitió mejor enlaces de los granos de la magnesia ( $\text{MgO}$ ) mediante el proceso de sinterizado pero aun así si, se observó formación de porosidad (ver micrografías 50, 20, 10 y 5  $\mu\text{m}$ ). No se logró evidenciar la formación de alguna nueva fase.



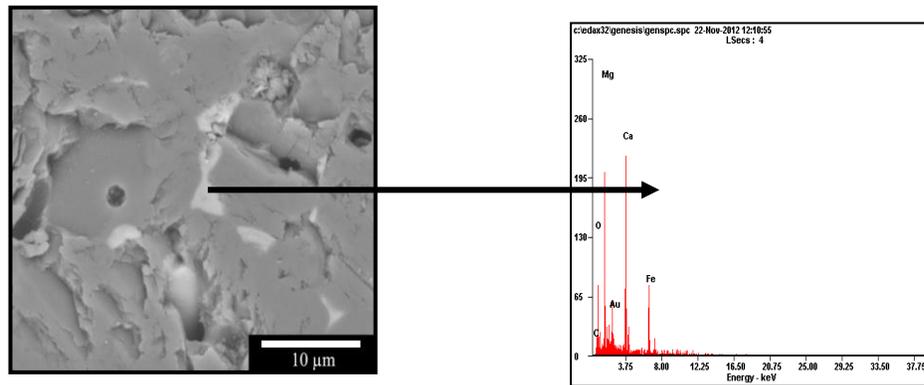
**Figura 6.34** Micrografías a diferentes magnificaciones de la probeta con composición del 1 % de nano- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en la matriz de  $\text{MgO}$ , sinterizada a 1500 °C.

Con adiciones del 3% en peso de nano-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> la microestructura se observó con menor porosidad, respecto al 1% de nano-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como se observa en la figura 6.35.

Debido a que la matriz (MgO) tiene de impureza en bajo contenido al óxido de calcio (CaO) reaccionó con el Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> adherido y se formó un óxido de calcio magnesio hierro (Ca<sub>2</sub>MgFe<sub>2</sub>O<sub>6</sub>), que de acuerdo a este sistema (MgO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO) es una fase de bajo punto de fusión. Al haber solo un 3 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la matriz de MgO el pico de Fe en el análisis de EDX no es tan intenso como se muestra en la figura 6.36.



**Figura 6.35** Micrografías a diferentes magnificaciones de la probeta con composición del 3 % de nano-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la matriz de MgO, sinterizada a 1500 °C.



**Figura 6.36** Análisis semicuantitativo puntual de EDX correspondiente a la probeta de 3 % de nano- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

En la figura 6.37 se observan las micrografías correspondientes a la probeta con composición del 5 % en peso de nanopartículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , en esta se aprecia una microestructura generalmente homogénea en magnificaciones correspondientes a la escala de 500 y 100  $\mu\text{m}$ . En la micrografía con escala de 50  $\mu\text{m}$  se observa porosidad.

En micrografías con aumentos mayores que corresponden a las escalas de 20, 10 y 5  $\mu\text{m}$  se observan granos de MgO, con un crecimiento continuo (ya que varios granos tenían un promedio aproximado a 20  $\mu\text{m}$ ). Dentro de los granos de la magnesia se aprecia la formación de la fase de magnesioferrita ( $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ ) en forma de cruz (+), así como también la magnesioferrita fue localizada sobre las fronteras de grano. Los granos tienen un tamaño alrededor de 20  $\mu\text{m}$ , se observaron ángulos dihédricos (ángulos de 120 °) que representan una buena sinterización entre los granos de MgO, por lo que durante el proceso de sinterizado, la porosidad fue gradualmente disminuyendo lo que permitió que los granos fueran creciendo.

En la micrografía de 20  $\mu\text{m}$ , se puede observar porosidades cerradas, las cuales estaban cerca del límite de grano, se cree que la fase formada (magnesioferrita) ayudó a reducir la movilidad de los límites de grano con la ayuda de la imposición del arrastre de poros en los límites de grano, como se muestra en dicha micrografía, de esta forma se evita que el poro no se separe

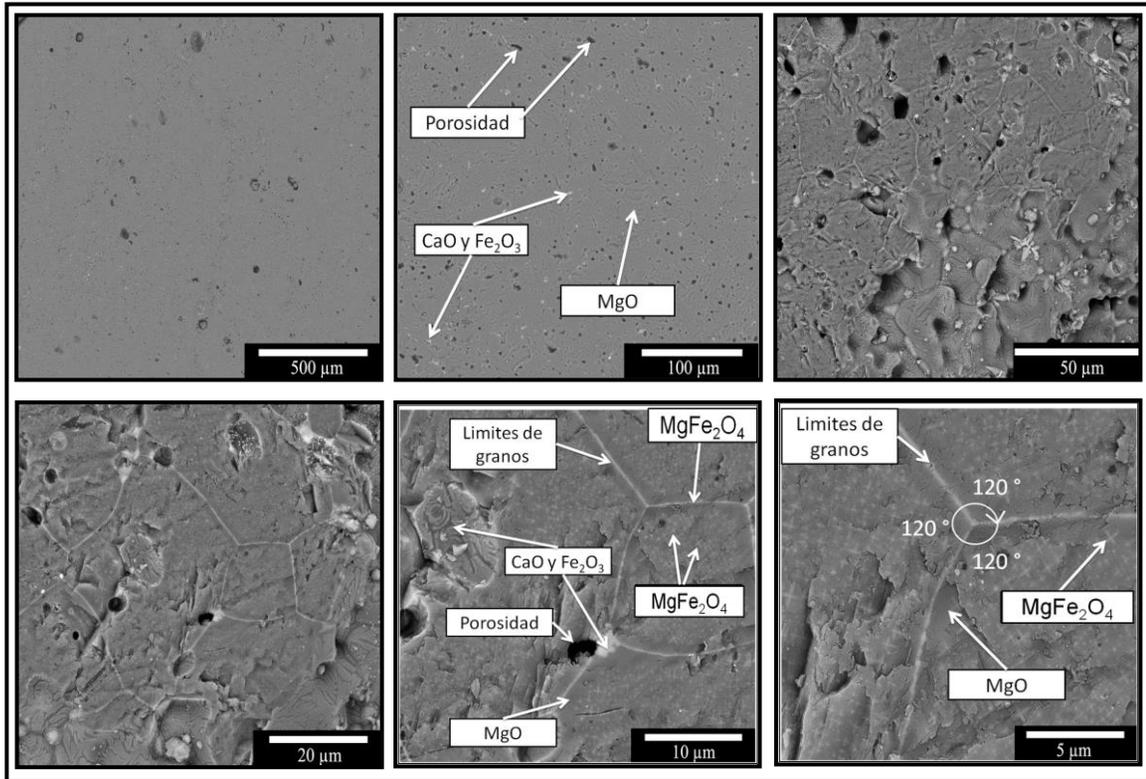
del límite de grano y se aísla dentro del grano, ya que si llega a pasar esto es más difícil de eliminarlo.

La densidad de  $3.48 \text{ g/cm}^3$  del 5 % de nano- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , mostrada previamente en la figura 6.31 corresponde a la micrografía de la figura 6.37 la cual fue la más alta en comparación con las demás probetas analizadas y concuerda con la microestructura de dichas micrografías.

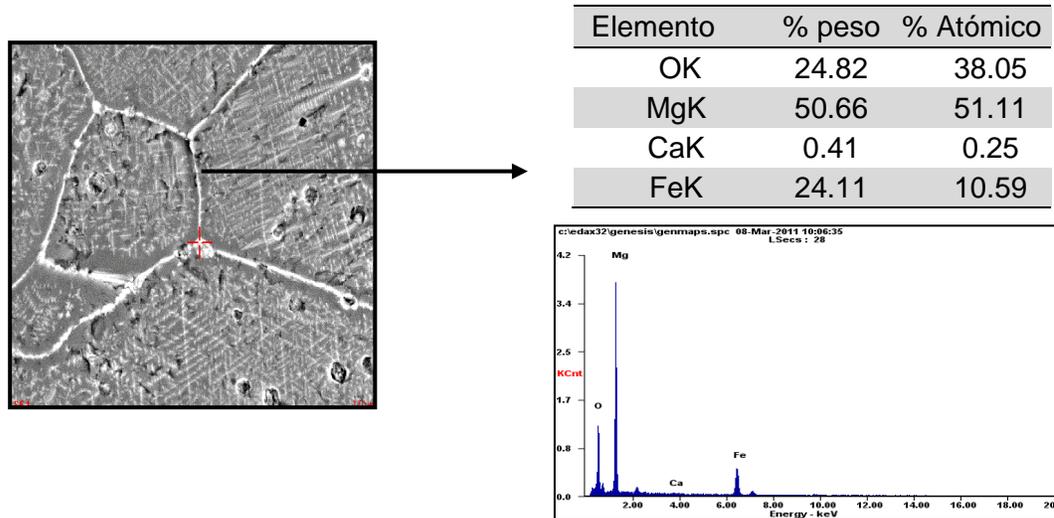
En la figura 6.38 se observa el análisis de EDX realizado a la microestructura de la probeta del 5% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , y se observa la fase formada de  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  en límites de grano y dentro de los granos como se indicó anteriormente, el pico de Fe es más intenso debido al porcentaje del 5 % adicionado en comparación al 3 % de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . En los puntos triples se logró identificar la fase óxido de calcio magnesio hierro. Esta fase en DRX no fue posible identificarla.

La evolución de las fases a 1300 y 1500 °C se basa en el concepto de la difusión de los iones del hierro a través de los granos de periclasa y esto es debido al gradiente químico del óxido de hierro hacia las partículas que lo rodean [14]. Se ha reportado una alta disolución del óxido de hierro en granos de periclasa (alrededor del 60% a 1600 °C) y monticelita ( $\text{CaMgSiO}_4$ ), lo cual puede dar como resultado enlaces directos entre granos de periclasa y cromita en refractarios magnesia-cromita [47].

La formación de la nueva fase (magnesioferrita) como se dijo anteriormente se localizó en las fronteras de grano del MgO, situándose por difusión ya que la temperatura de fusión es menor al de la magnesia, lo anterior dió como resultado la formación de enlaces fuertes que impactaran favorablemente en la resistencia mecánica ya que la formación de ángulos dihédricos es indicativo del buen proceso de sinterización ocurrido.



**Figura 6.37** Micrografías de la microestructura de la probeta con composición del 5 % de nano-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en el MgO, sinterizada a 1500 °C por 4 h.

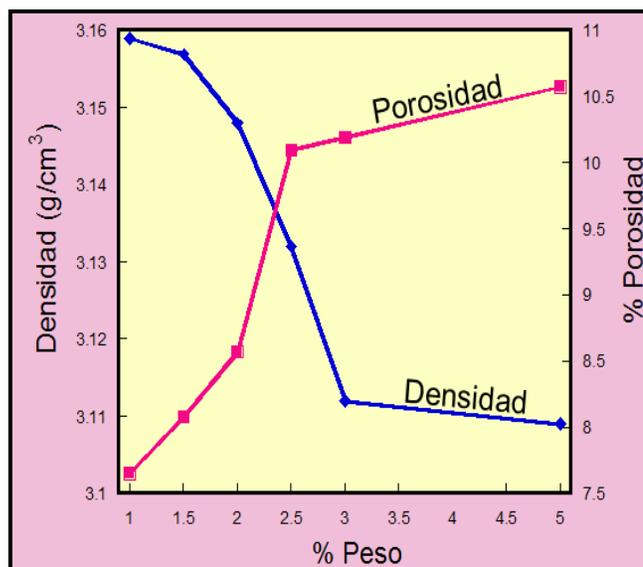


**Figura 6.38** Análisis semicuantitativo puntual de EDX correspondiente a la probeta del 5 % de nano-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 6.5.2 Propiedades físicas y análisis microestructural de las muestras con composición de MgO- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sinterizadas a 1500 °C

#### 6.5.2.1 Densidad y porosidad aparente de las probetas de MgO- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

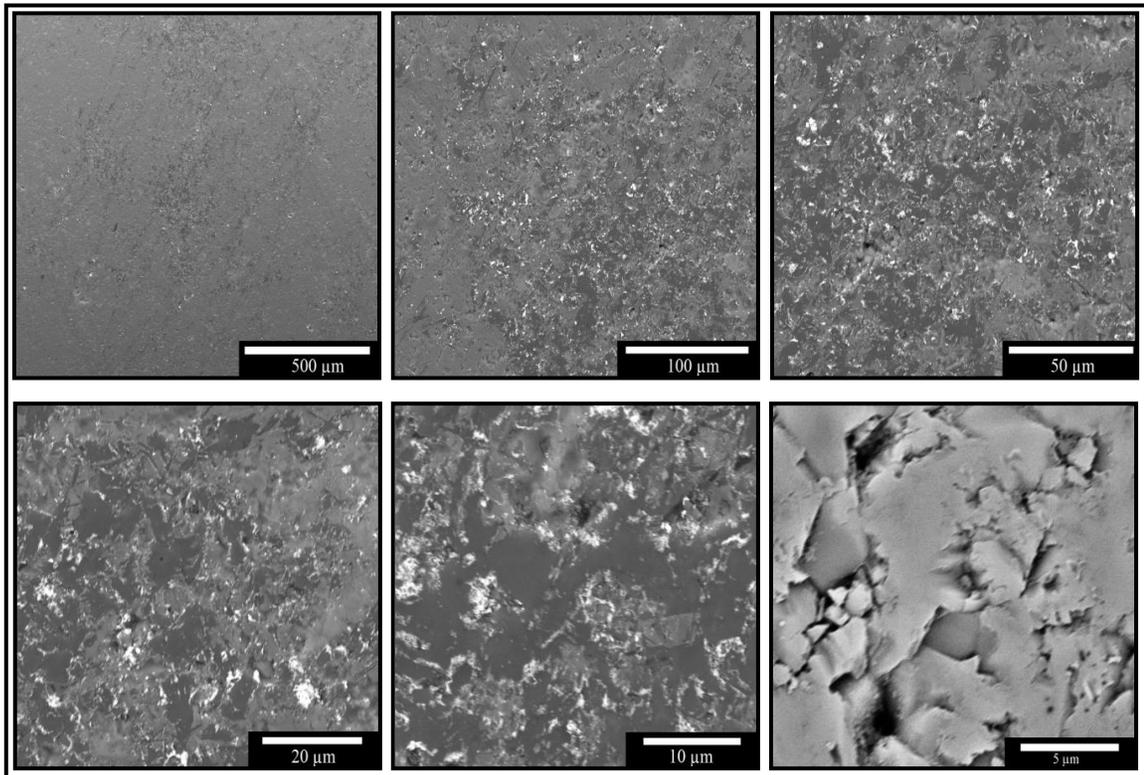
En la figura 6.39 se observa la gráfica de comportamiento de la densidad y porosidad con los diferentes porcentajes de las nanopartículas de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> adicionadas al MgO y sinterizadas a 1500 °C, las mezclas realizadas contenían un 1, 1.5, 2, 2.5, 3 y 5 % en peso de nanopartículas. Se observó un comportamiento decreciente en el gráfico de densidad y aumento en porosidad con la adición en porcentaje de nano  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Como se presentó con las muestras calentadas a 1300 °C, también las probetas con un bajo contenido de nanopartículas de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, presentaron las densidades mas altas las cuales correspondieron a concentraciones de 1 y 1.5 % de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cuyas densidades fueron de 3.159 y 3.157 g/cm<sup>3</sup> respectivamente, y porosidades de 7.65 y 8.08 %. Debido al incremento de temperatura (1500 °C) se obtuvieron valores mayores de densidad en comparación con las muestras analizadas con la temperatura de 1300 °C.



**Figura 6.39** Densidad y porosidad en función del porcentaje en peso de nano  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de las muestras sinterizadas a 1500 °C.

### 6.5.2.2 Análisis microestructural de las probetas de MgO- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

En la figura 6.40 se observa las micrografías de la microestructura de la probeta con 1 % en peso de nanopartículas de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se observa una microestructura en la cual no se evidencian porosidades en escalas de 500, 100, 50, 20 y 10, sino hasta 5  $\mu$ m, las porosidades son menores a 5  $\mu$ m.



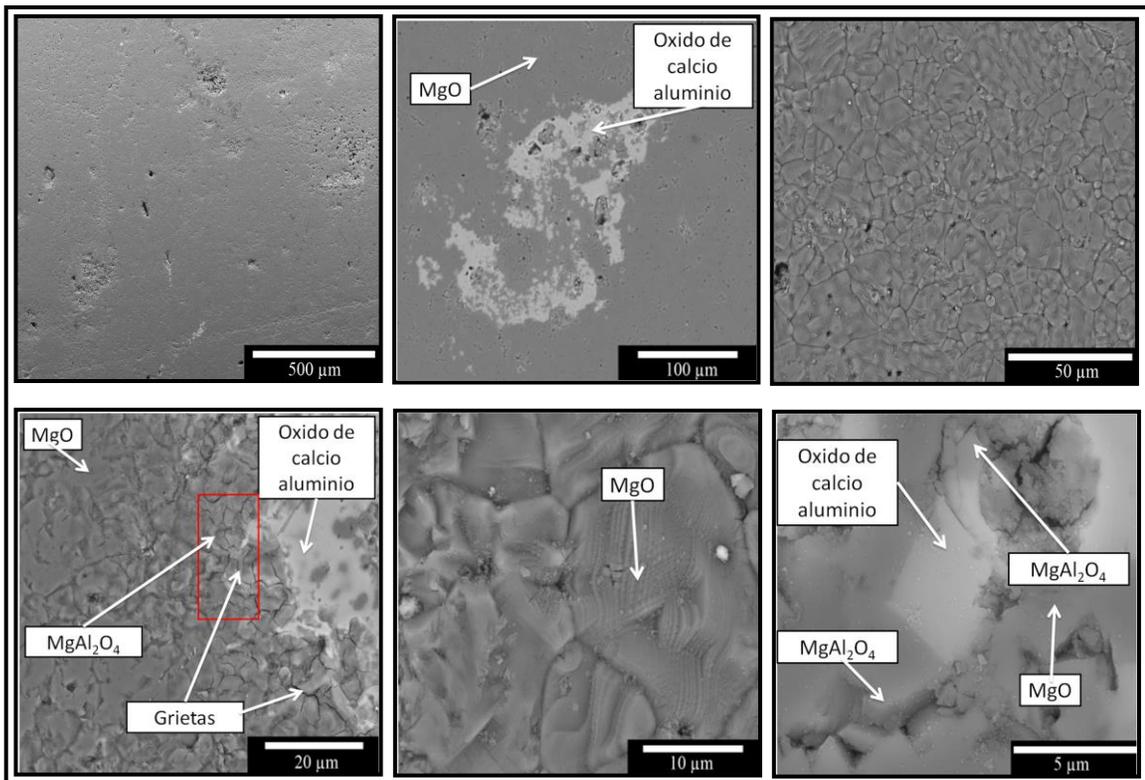
**Figura 6.40** Micrografías a diferentes magnificaciones de la probeta con composición del 1 % de nano  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en el MgO, sinterizada a 1500 °C.

La figura 6.41 muestra las micrografías de la microestructura de la probeta cuya composición es del 3 % en peso de nanopartículas de  $\alpha$ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Se pueden observar granos de la magnesia, así como también la formación de una fase clara con tamaños de entre 100 y 200  $\mu$ m, la cual se podría considerar como una posible aglomeración que contiene principalmente CaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (micrografías con escala de 500, 100 y 50  $\mu$ m), en sus alrededores de esta fase el  $\alpha$ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se empezó a disolver en los granos del MgO, y se formó el

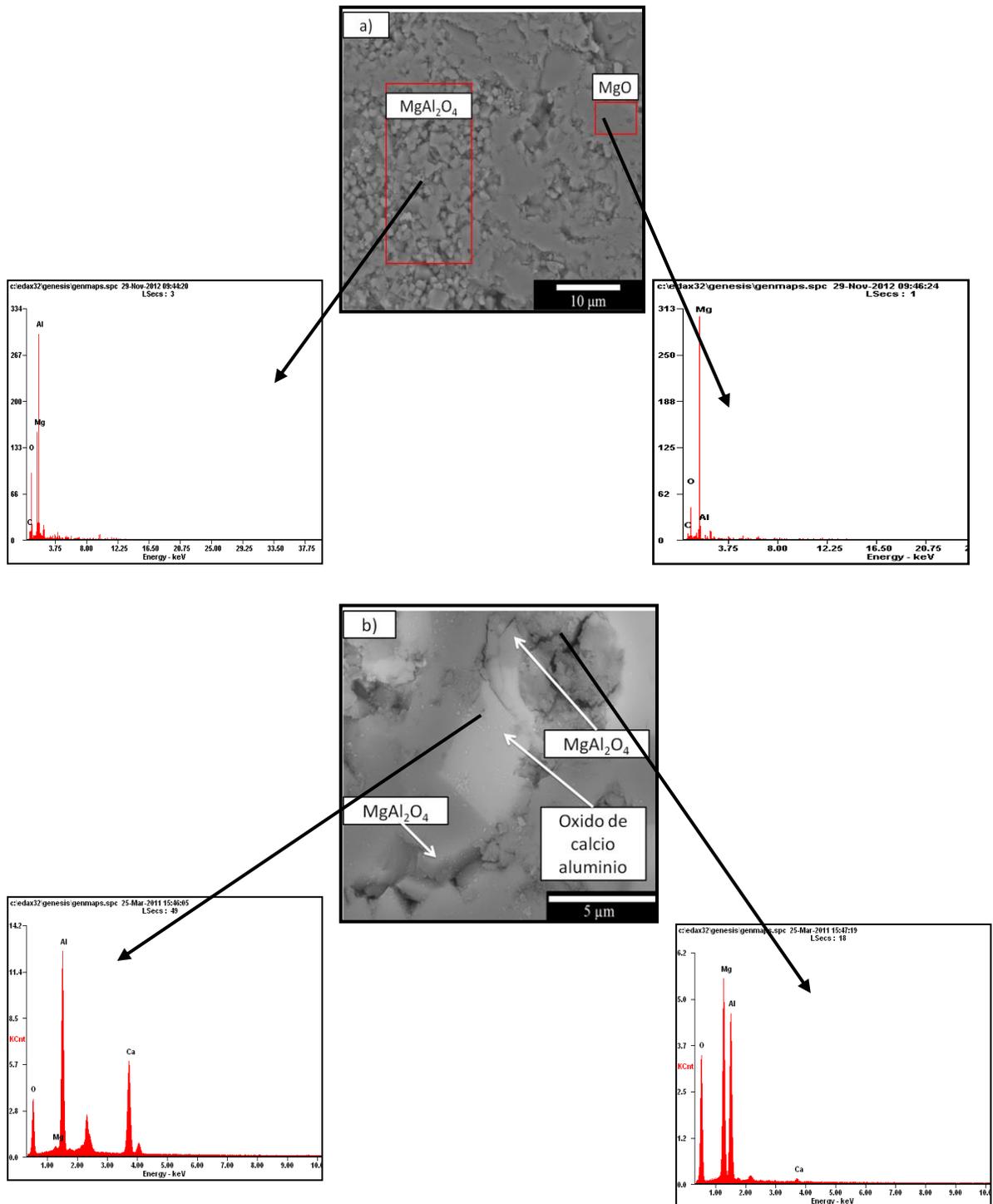
espinel magnesio-alúmina ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) como se observa en la micrografía con escala de 20  $\mu\text{m}$ .

Los granos del MgO están orientados de una manera azarosa, con un crecimiento continuo de tamaños menores a 50  $\mu\text{m}$ . Las porosidades y grietas se presentan de una forma intergranular especialmente cuando se formó el espinel magnesia-alúmina ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ), posiblemente por las diferencias en los valores que presenta el MgO y el espinel en los coeficientes de expansión térmica, es debido a esto que se puede atribuir la disminución de densidad presentada en la gráfica (ver micrografía 5  $\mu\text{m}$ ).

La figura 6.42 muestra el análisis de EDX realizado a las probetas con la misma composición sinterizados a 1500 °C.

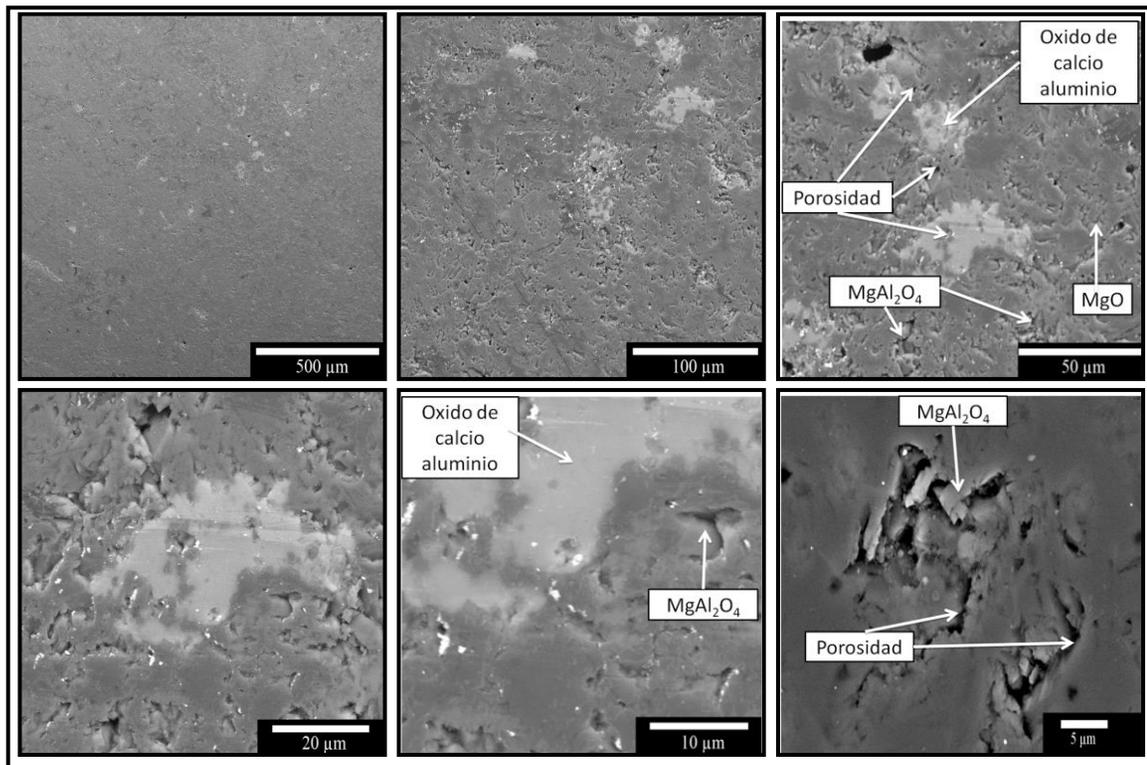


**Figura 6.41** Micrografías a diferentes magnificaciones de la probeta con composición del 3 % de nano  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  en la matriz de MgO, sinterizada a 1500 °C.

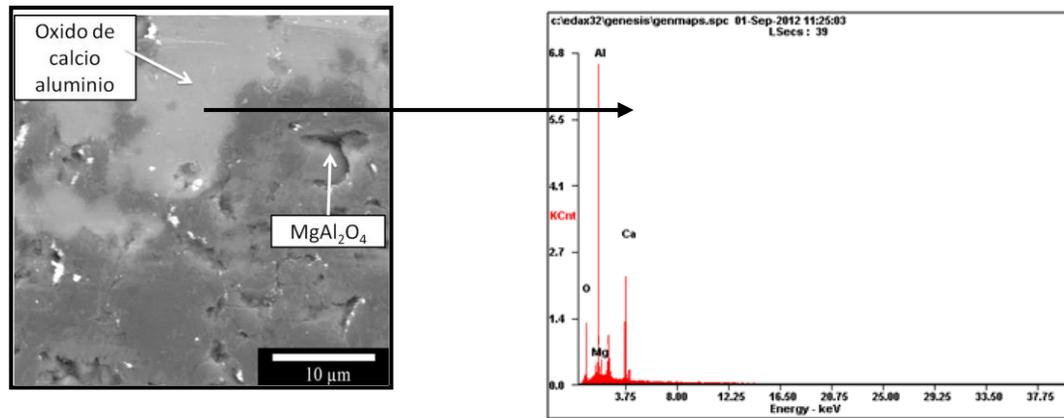


**Figura 6.42** Análisis semicuantitativo de EDX correspondiente a la probeta del 3 % de nano  $\alpha$ - $Al_2O_3$ . a) Muestra análisis de área a espinela magnesia-alúmina b) Muestra análisis puntual del óxido de calcio aluminio.

La figura 6.43 corresponde a micrografías tomadas a la muestra con composición del 5 % en peso de nanopartículas de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . En las micrografías con escalas de 500, 100 y 50  $\mu\text{m}$  se observa la formación de la fase oxido de calcio aluminio con un tamaño menor a 100  $\mu\text{m}$ , esta fase es de menor tamaño comparada con la misma fase formada en 3 % en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (de acuerdo al diagrama binario  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ , se considera la fase formada como una fase de bajo punto de fusión), en la misma probeta se observa una microestructura más porosa debido a una formación de grietas alrededor de los espinelas magnesia alúmina. En la figura 6.44 se observa el análisis de EDX correspondiente a esta muestra.



**Figura 6.43** Micrografías a diferentes magnificaciones de la probeta con composición del 5 % de nanopartículas de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  en la matriz de  $\text{MgO}$ , sinterizada a 1500 °C.

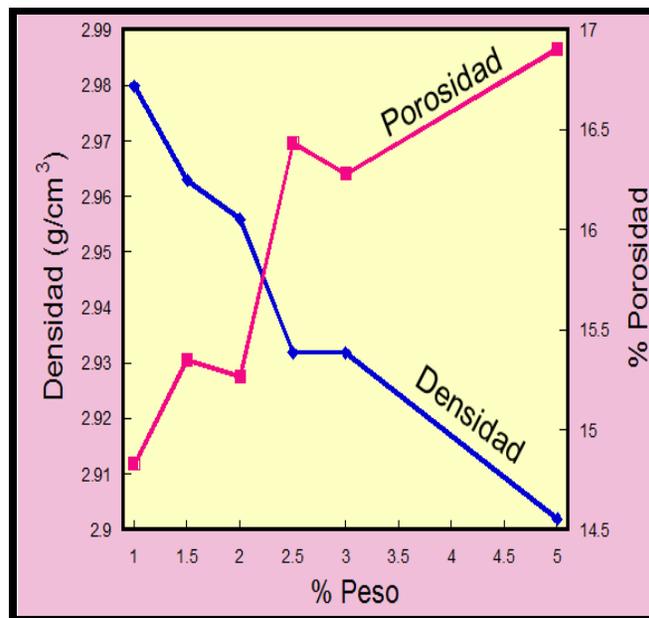


**Figura 6.44** Análisis semicuantitativo puntual de EDX correspondiente a la probeta del 5% de nano  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 6.5.3 Propiedades físicas y análisis microestructural de las muestras con composición de MgO – SiO<sub>2</sub> sinterizadas a 1500 °C

#### 6.5.3.1 Densidad y porosidad aparente de las probetas de MgO-SiO<sub>2</sub>

La figura 6.45 muestra los resultados obtenidos de la densidad y porosidad en función del porcentaje en peso de las nanopartículas de SiO<sub>2</sub> adicionadas a la matriz de MgO y sinterizadas a 1500 °C. Se encontraron valores que están por debajo de las densidades encontradas de las probetas cuyas composiciones fueron de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sinterizadas también a 1500 °C, sin embargo, la mayor densidad encontrada en las probetas fue con un porcentaje en peso del 1 % de SiO<sub>2</sub>, la cual corresponde a 2.98 g/cm<sup>3</sup> y porosidad de 14.8 %, por lo que estos valores en densidad fueron mayores, respecto a los valores obtenidos en densidad con probetas también de SiO<sub>2</sub> y sinterizadas a 1300 °C.

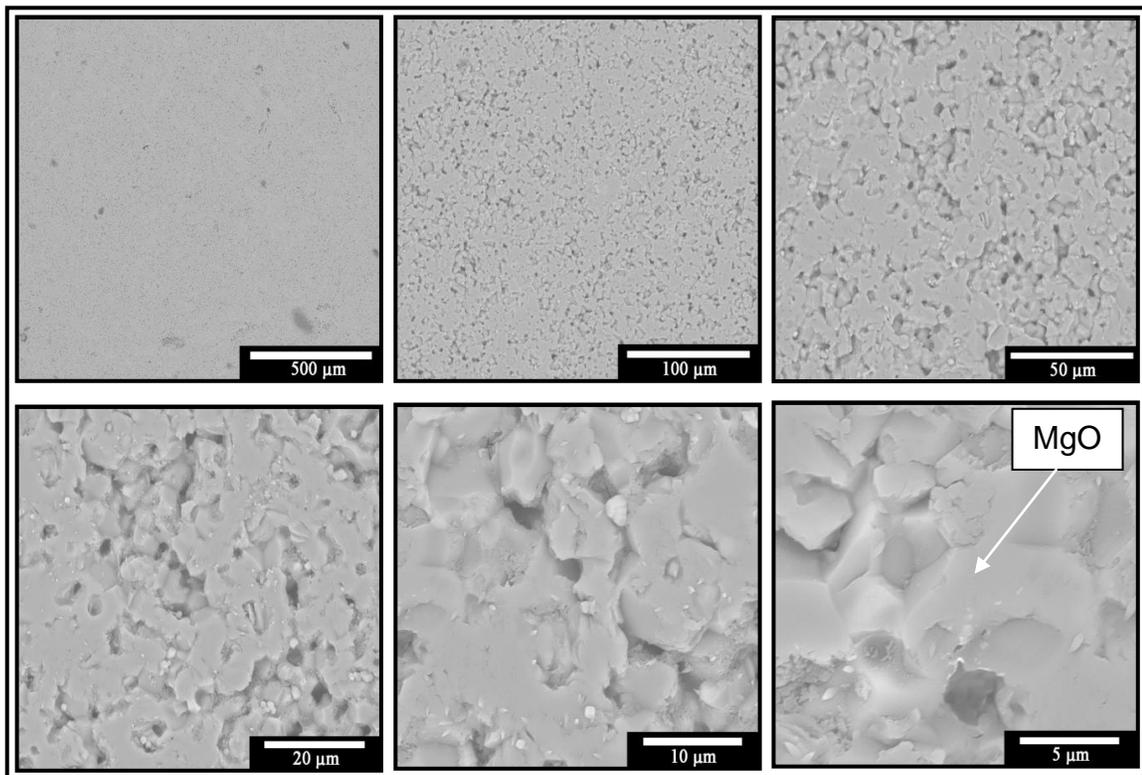


**Figura 6.45** Densidad y porosidad en función del porcentaje en peso de de las muestras con nanopartículas de  $\alpha$ - SiO<sub>2</sub> mezcladas dentro del MgO sinterizadas a 1500 °C por 4 horas.

### 6.5.3.2 Análisis microestructural de las probetas de MgO- SiO<sub>2</sub>

Se obtuvieron micrografías de las muestras con composición del 1 % de nanopartículas de SiO<sub>2</sub>, las cuales se pueden apreciar en la figura 6.46, estas muestras fueron sinterizadas a 1500 °C por 4 horas, y se puede apreciar una superficie porosa, con granos de MgO, no se logró visualizar la presencia de alguna fase nueva. Estudios mediante EDX concuerdan con los resultados de DRX, ya que tampoco se logró detectar la formación de algún pico que no fuera de la magnesia.

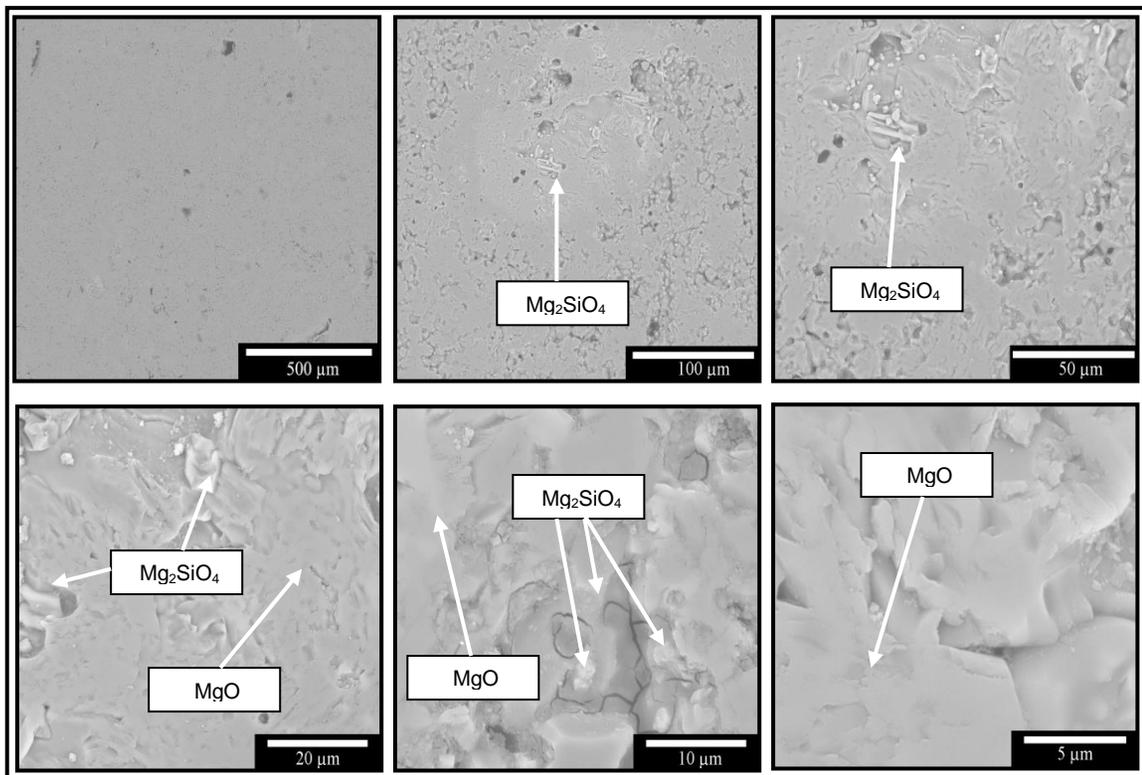
La densidad encontrada en esta muestra del 1 % en peso de SiO<sub>2</sub>, fue relativamente mayor en comparación con los demás porcentajes en peso de SiO<sub>2</sub> sinterizados a esta temperatura y con 1300 °C.



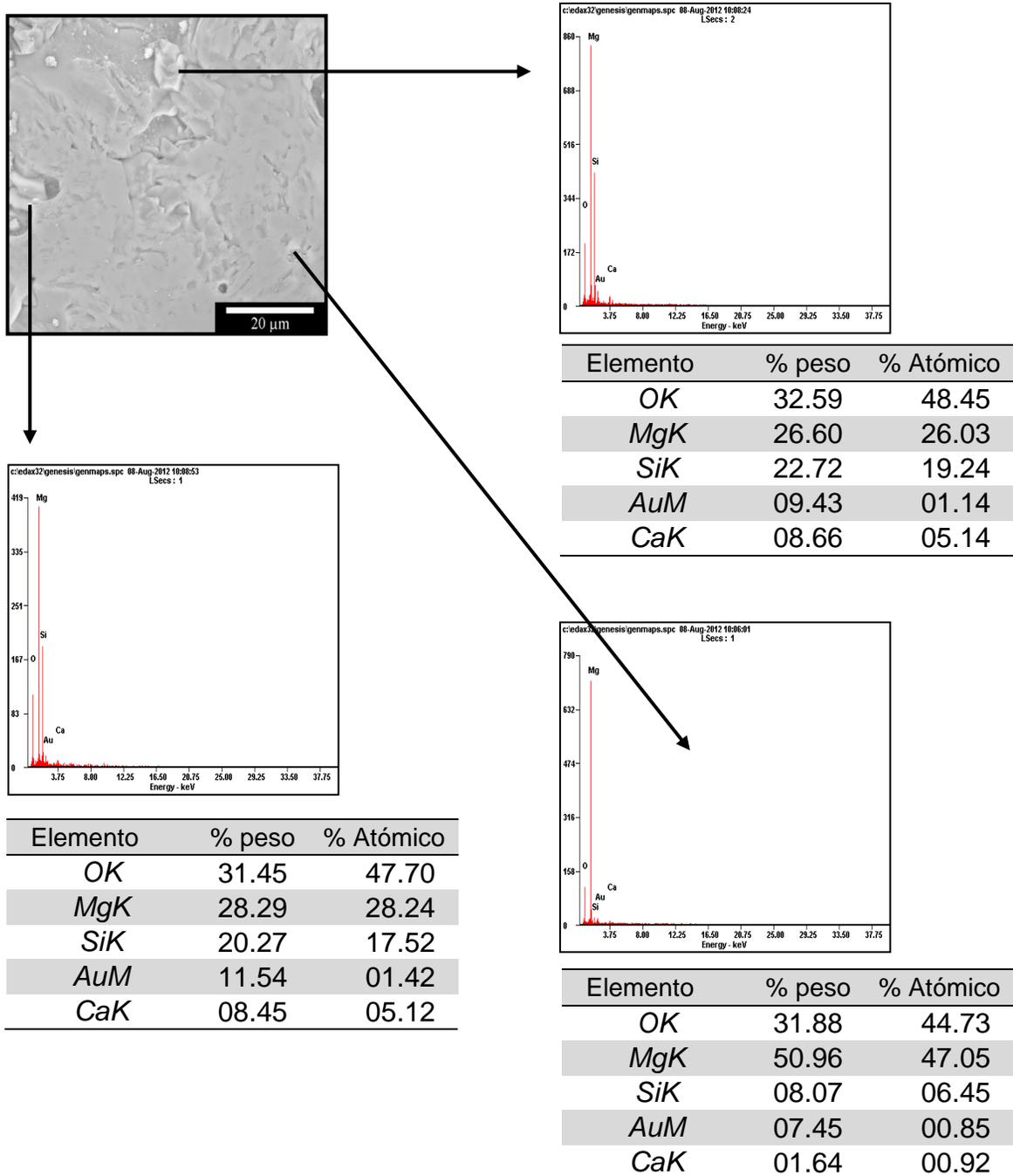
**Figura 6.46** Micrografías a diferentes magnificaciones de las muestras con una composición del 1 % de nano-SiO<sub>2</sub> en la matriz de MgO sinterizadas a 1500 °C por 4 horas.

Las micrografías correspondientes a la figura 6.47 muestran la superficie de la muestra con composición del 3 % en peso de nanopartículas mezcladas dentro del MgO y sinterizadas a 1500 °C por 4 horas. En la magnificación de 100 y 50  $\mu\text{m}$  se puede apreciar la formación de la fase forsterita ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ) rodeado de los granos de magnesia (MgO). A magnificaciones mayores correspondientes a la escala de 20, 10 y 5  $\mu\text{m}$  se logró también evidenciar la formación de esta fase y dentro de ella pequeñas porosidades.

En la figura 6.48 se presenta el análisis semicuantitativo puntual (EDX) realizado a esta composición del 3 % de  $\text{SiO}_2$ , en la cual muestra la ubicación principalmente de las fases forsterita ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ) y el MgO.



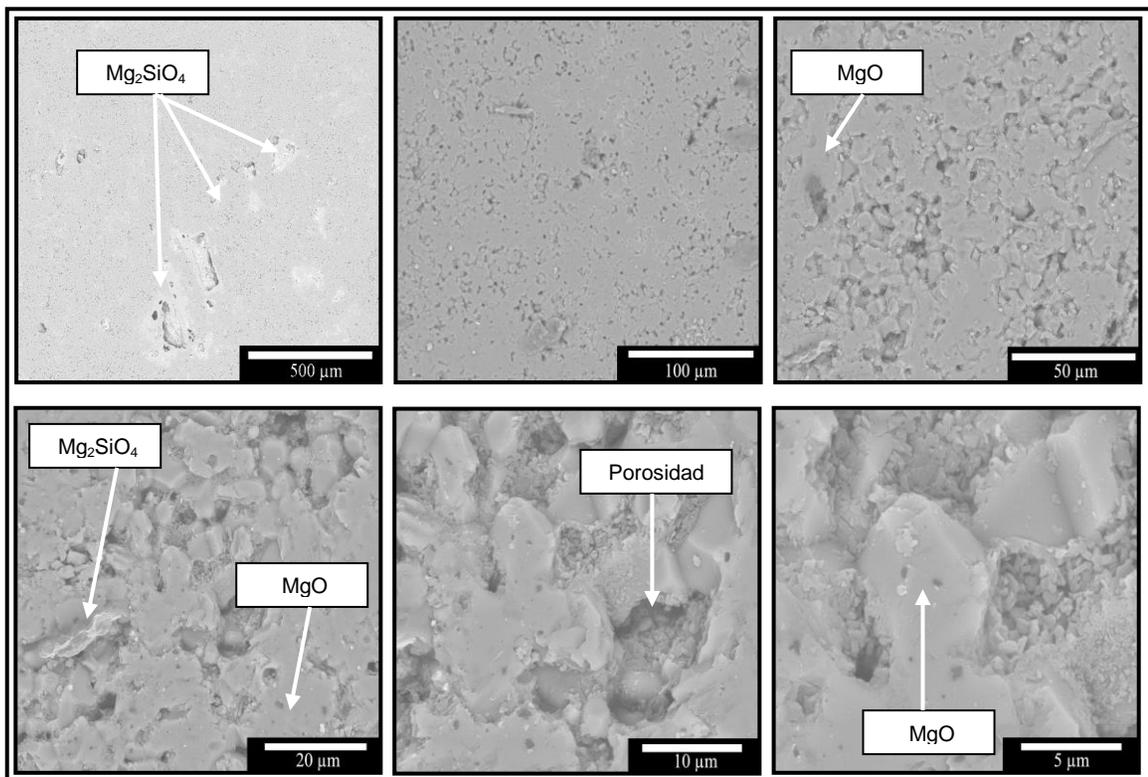
**Figura 6.47** Micrografías a diferentes magnificaciones de las muestras con una composición del 3 % de nano- $\text{SiO}_2$  en la matriz de MgO sinterizadas a 1500 °C por 4 horas.



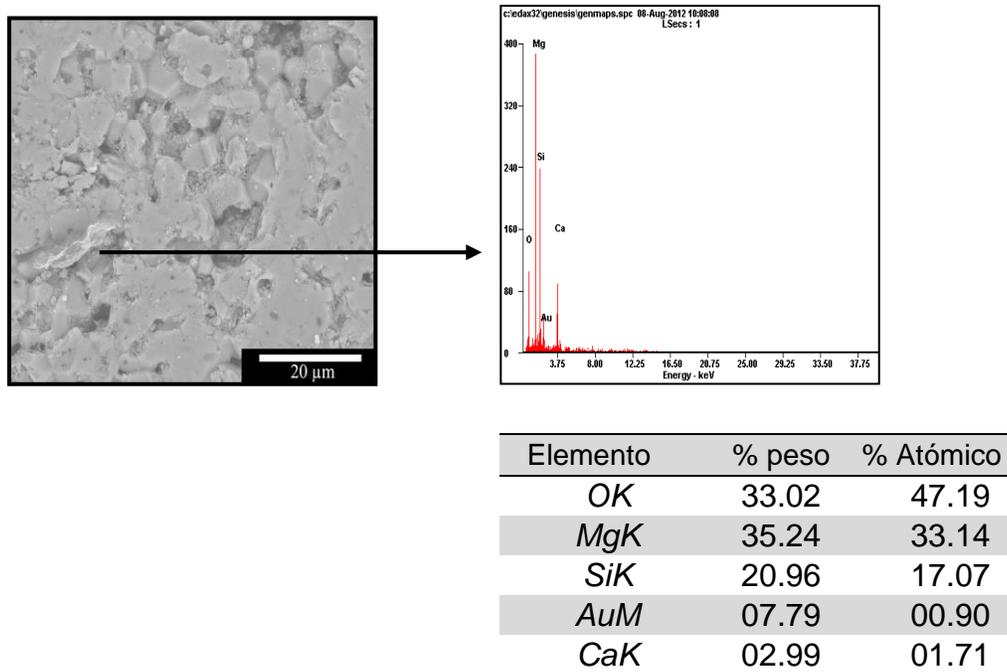
**Figura 6.48** Análisis semicuantitativo puntual de EDX correspondiente a la probeta del 3 % de nanopartículas de SiO<sub>2</sub> mezcladas con el MgO, sinterizadas a 1500 °C por 4 horas.

En la figura 6.49 se muestra la microestructura de una muestra con composición del 5 % en peso de nanopartículas de  $\text{SiO}_2$ , que fueron sinterizadas a  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  por 4 horas. Se observa en la escala de  $500\text{ }\mu\text{m}$  la formación de la fase forsterita ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ) en mayor cantidad respecto a las muestras con 1 y 3 % peso de  $\text{SiO}_2$ . A magnificaciones mayores correspondientes a escalas de  $100$ ,  $50$ ,  $20$ ,  $10\text{ }\mu\text{m}$ , se observa la formación de porosidad con tamaños entre  $10$  a  $20\text{ }\mu\text{m}$ .

También se realizó un análisis de EDX puntual (figura 6.50), correspondiente a esta misma probeta y se observa la localización de la fase forsterita ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ) y alrededor de esta la formación de porosidades.



**Figura 6.49** Micrografías a diferentes magnificaciones de las muestras con una composición del 5 % de nano- $\text{SiO}_2$  en la matriz de  $\text{MgO}$  sinterizadas a  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  por 4 horas.



**Figura 6.50** Análisis semicuantitativo puntual de EDX correspondiente a la probeta del 5 % de nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  mezcladas con el  $\text{MgO}$ , sinterizadas a  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  por 4 horas.

### Parte III

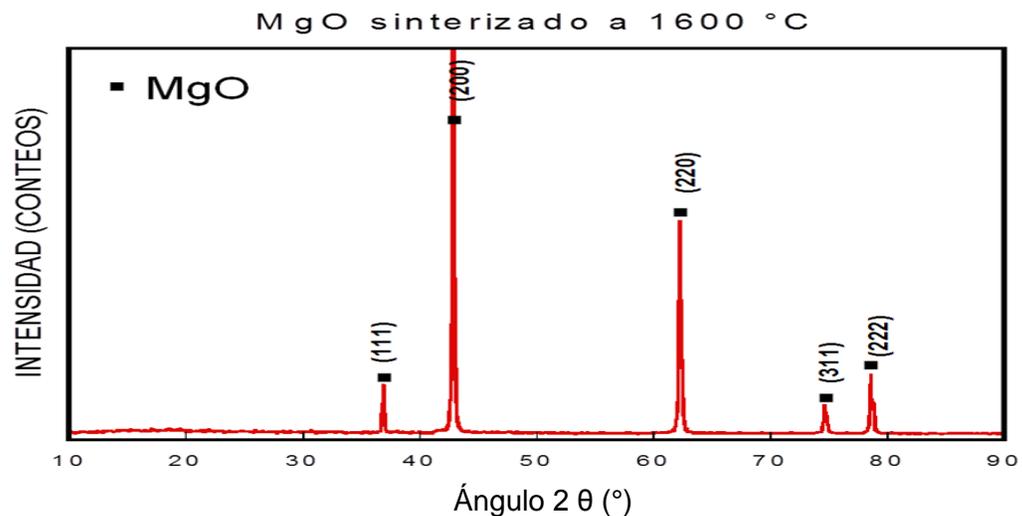
En esta parte se discuten los resultados obtenidos de las propiedades físicas y mecánicas, así como también las microestructuras de las muestras con diferentes composiciones de nanopartículas ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ) sinterizadas a  $1600\text{ }^\circ\text{C}$  por 4 horas.

#### 6.6 Difracción de rayos X para probetas sinterizadas a $1600\text{ }^\circ\text{C}$

Se realizó la caracterización mediante DRX a muestras sinterizadas a  $1600\text{ }^\circ\text{C}$  por 4 horas, con las concentraciones de 1, 3 y 5 % en peso de las 3 diferentes nanopartículas ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ) adicionadas al MgO.

##### 6.6.1 Difracción de rayos X de probeta de MgO

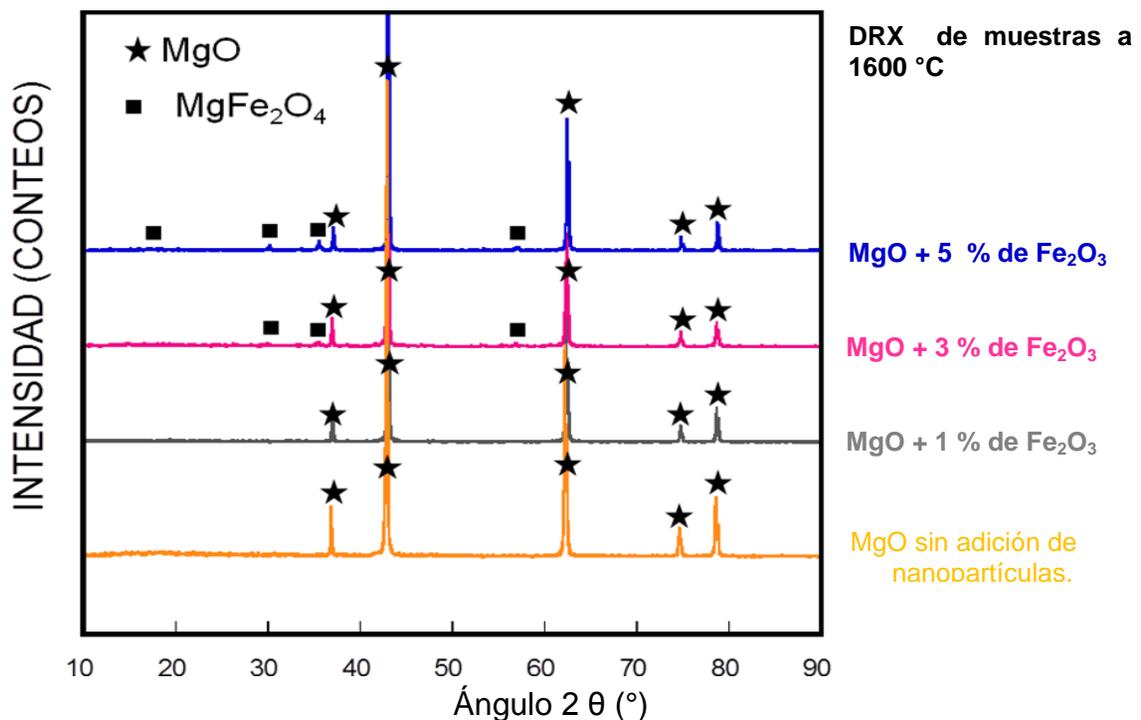
En los patrones de difracción que se muestran en la figura 6.51 se encuentra solo la presencia de los picos bien definidos de la periclasa (tarjeta no. 45-0946 del MgO), estos pertenecen a la muestra cuya composición fue del 100 % en peso de MgO sinterizada a  $1600\text{ }^\circ\text{C}$  por 4 horas.



**Figura 6.51** Patrones de difracción de la muestra con composición de 100 % de periclasa (MgO) sinterizada a  $1600\text{ }^\circ\text{C}$  por 4 horas.

### 6.6.2 Difracción de rayos X de probetas de MgO – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

En la difracción de rayos X (figura 6.52), realizadas a las muestras sinterizadas a 1600 °C con composición de 1, 3 y 5 % de nanopartículas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, las principales fases cristalinas identificadas fueron MgO como periclasa (tarjeta no. 45-0946) y MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> como espinel de magnesioferrita (tarjeta No. 73-1960). En el 1 % de nanopartículas no se logró detectar alguna formación de magnesioferrita, mientras que en 3 % la fase magnesioferrita se hace presente en una menor cantidad en comparación con la del 5 % en peso, en las tres muestras aparecieron los picos característicos de la periclasa.

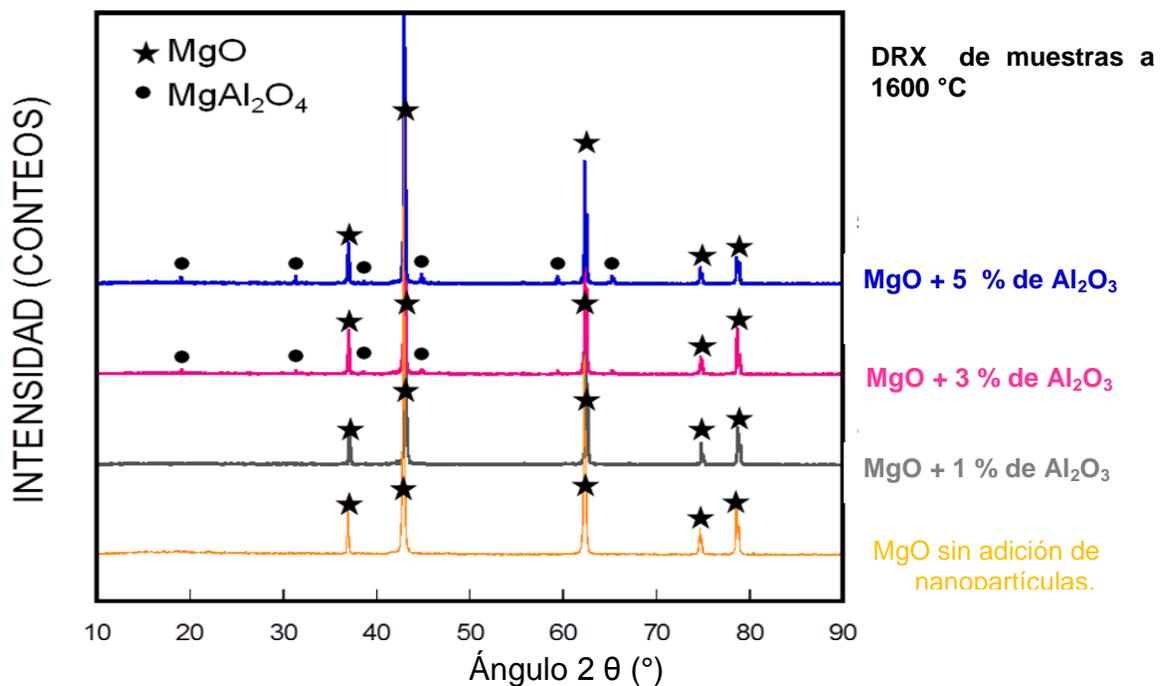


**Figura 6.52** Difractograma de probetas con 1, 3 y 5 % en peso de nano-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> adicionadas al MgO y sinterizadas a 1600 °C por 4 horas y sin adición de nano-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 6.6.3 Difracción de rayos X de probetas de MgO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Las fases que se identificaron en la muestra con composición de MgO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sinterizadas a 1600 °C, mediante la difracción de rayos X (DRX) se pueden apreciar en la figura 6. 53.

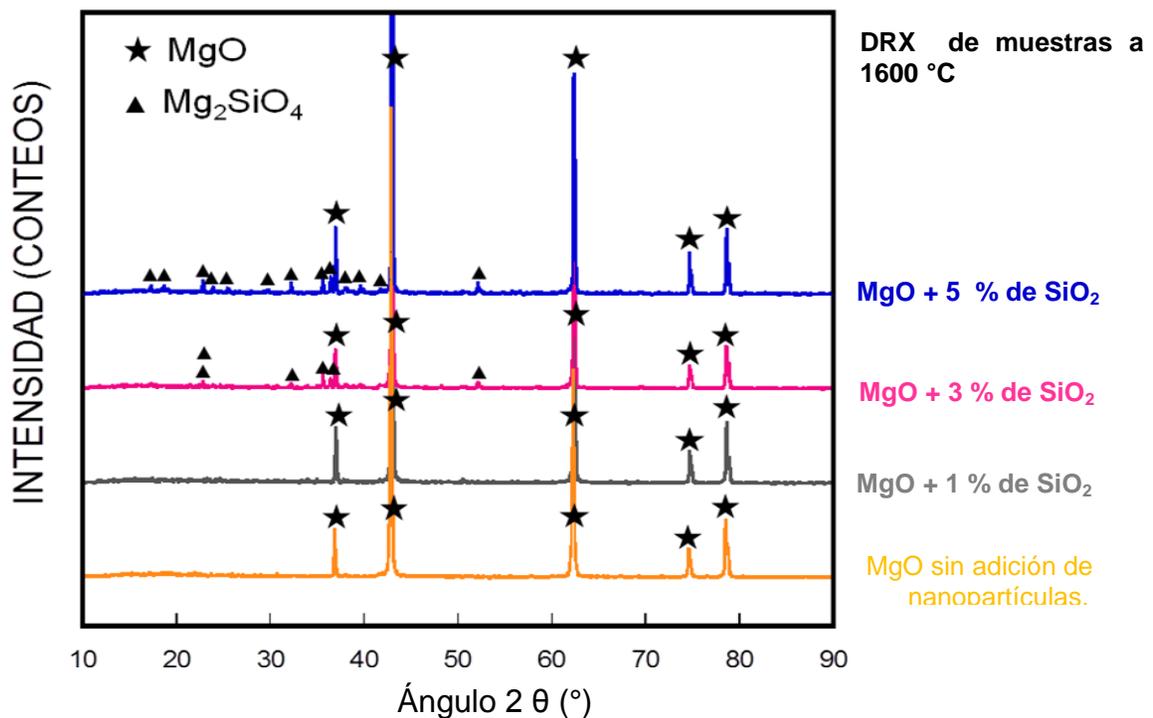
Como se puede apreciar en este difractograma, al igual que en 1300 y 1500 °C se formó la fase espinel magnesita – alúmina (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), desde un 3 y 5 % en peso de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Este difractograma también muestra que las reflexiones hkl características del MgO (tarjeta no. 45-0946) y MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (tarjeta no. 86-2258) son muy parecidas en presencia e intensidad con respecto a la figura 6.28 el cual corresponde a la difracción de las muestra con porcentajes de 1, 3 y 5 % de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sinterizadas a 1500 °C. Con 1% no se logra evidenciar la formación de alguna fase que no fueran la de los picos de la magnesita (MgO).



**Figura 6.53** Difractograma de probetas con 1, 3 y 5 % en peso de nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> adicionadas al MgO y sinterizadas a 1600 °C por 4 horas y sin adición de nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### 6.6.4 Difracción de rayos X de probetas de MgO – SiO<sub>2</sub>

En la figura 6.54 se aprecia la gráfica de la DRX de las muestras dosificadas con una composición de 1, 3 y 5 % en peso de nano-SiO<sub>2</sub> adicionadas al MgO, y sinterizadas a 1600 °C. En 1 % solo aparecen los picos de las reflexiones hkl correspondientes a los de la magnesia, en 3 y 5 % en peso se observa la aparición de picos los cuales corresponden también a los de la magnesia (tarjeta no. 45-0946) y a los de la forsterita (tarjeta No. 85-1364), la muestra del 5 % en peso de SiO<sub>2</sub> muestra mayor intensidad en picos de forsterita. Estos resultados son muy similares a los encontrados con las difracciones de las muestras sinterizadas a 1500 °C.



**Figura 6.54** Difractograma de probetas con 1, 3 y 5 % en peso de nano-SiO<sub>2</sub> adicionadas al MgO y sinterizadas a 1600 °C por 4 horas y sin adición de nano-SiO<sub>2</sub>.

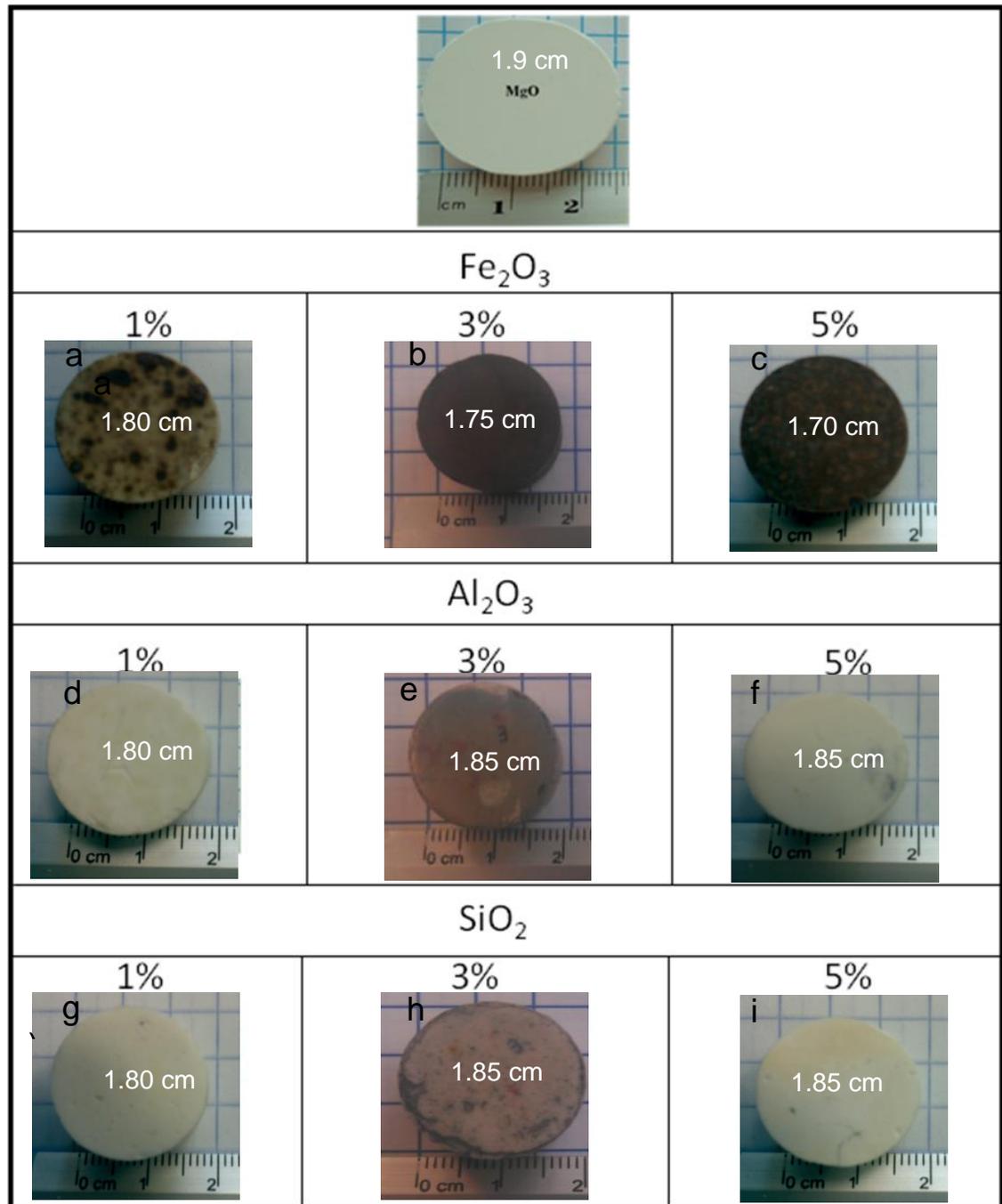
### 6.7 Análisis de las propiedades físicas y microestructurales de las probetas a 1600 °C

Para realizar el análisis en densidad y porosidad aparente se procedió del mismo modo como se explicó en la obtención de las densidades y porosidades a 1300 y 1500 °C. Es decir el estudio se realizó a muestras con contenidos de 1, 1.5, 2, 2.5, 3 y 5 % en peso de las nanopartículas propuestas ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$ ) adicionadas a la matriz de MgO y posteriormente sinterizadas a 1600 °C por 4 horas. La densidad obtenida realizada a una probeta de MgO a 1600 °C fue de  $3.29 \text{ g/cm}^3$  y con una porosidad del 4 %.

Después, las muestras con contenido de 1, 3 y 5 % en peso de nanopartículas previamente pulidas, se les estudió microestructuralmente con el microscopio electrónico de barrido (MEB), haciéndole un análisis semicuantitativo puntual y de área a las fases presentes por EDX.

En la figura 6.55 se observa el tamaño de cada muestra después del sinterizado de 1600 °C, las cuales corresponden a muestras con 1, 3 y 5 % de ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$ ). Antes de meterlas al horno, todas presentaban un diámetro inicial de 2.54 cm y una altura también de 2.54 cm. A esta temperatura la muestra con composición de 100 % MgO presentó un diámetro de 1.9 cm, el cual fue el diámetro mas pequeño comparado con las otras muestras de 100% MgO sinterizadas a 1300 y 1500 °C.

Con las muestras de composición de 1, 3 y 5 % de nano- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  se aprecian en a, b, c respectivamente presentaron diámetros alrededor de 1.75 cms. Las fotografías d, e, f corresponden para muestras con contenidos de 1, 3 y 5 % de nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  y se aprecian diámetros promedio de 1.85 cm. Las muestras de  $\text{SiO}_2$  se observan en g, h, i las cuales también tenían diámetros de 1.85 cm. Haciendo una comparativa con las demás muestras sinterizadas a 1300 y 1500 °C, a 1600 °C se obtuvieron muestras más pequeñas, lo anterior debido a su reducción en tamaño por la temperatura de sinterización.

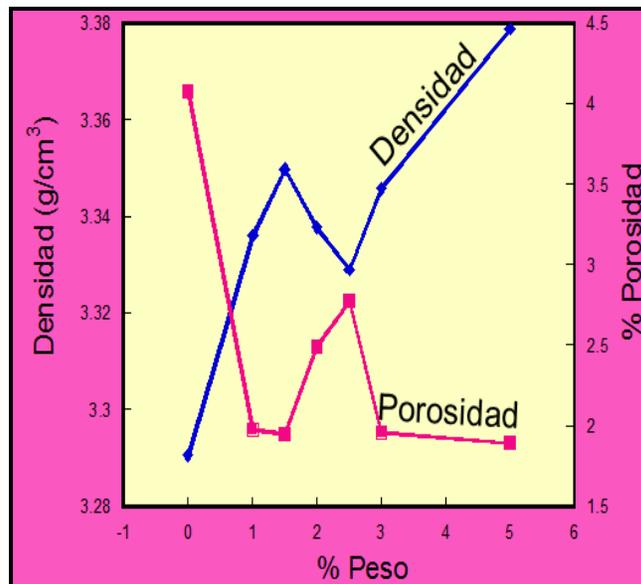


**Figura 6.55** Fotografías correspondientes a probetas obtenidas con diferentes composiciones de nanopartículas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SiO<sub>2</sub> con 1, 3 y 5 % en peso, sinterizadas a 1600 °C por 4 horas.

### 6.7.1 Propiedades físicas y análisis microestructural de las muestras con composición de MgO - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sinterizadas a 1600 °C

#### 6.7.1.1 Densidad y porosidad aparente de las probetas de MgO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

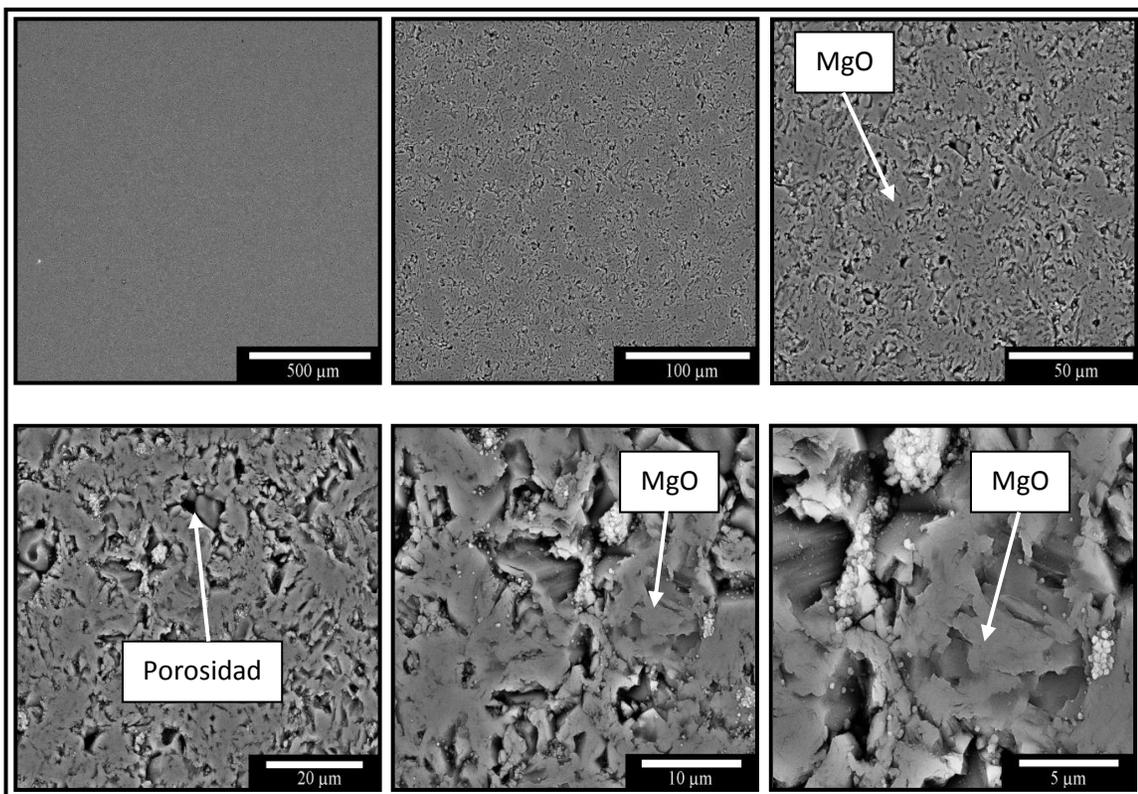
La figura 6.56 muestra el comportamiento de la densidad y la porosidad aparente de las muestras cuya composición fue de 1, 1.5, 2, 2.5, 3 y 5 % en peso de MgO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sinterizadas a 1600 °C. La densidad incrementa con la mayor adición de nano-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la matriz de MgO, esta tendencia fue la misma para probetas sinterizadas a 1300 y 1500 °C de MgO – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La mayor densidad fue de 3.38 g/cm<sup>3</sup> y la porosidad del 2 %, con un 5 % en peso de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Esto se puede atribuir a que la fase MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> se presenta en mayor cantidad con un 5 % en peso de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, como se observó en los DRX. Esta fase sirvió para enlazar a los granos del MgO, reduciendo porosidades del mismo material. En las probetas con 2 y 2.5 % se observó que la densidad ligeramente disminuyó, esto se pudiera atribuir principalmente que las pastillas presentaron aglomeraciones de nanopartículas, lo que ocasionó el deterioro de la misma densidad, lo anterior debido a un mal proceso de dispersión de nanopartículas.



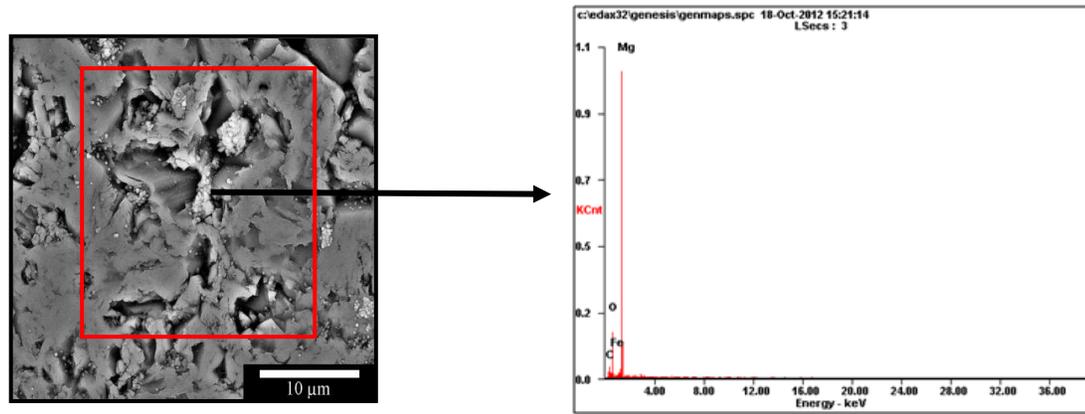
**Figura 6.56** Densidad y porosidad en función del porcentaje en peso de nano-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> adicionadas al MgO de las muestras sinterizadas a 1600 °C

### 6.7.1.2 Análisis microestructural de la probeta de MgO sinterizada a 1600 °C

En la microestructura de la muestra con 100 % de MgO la cual fue sinterizada a 1600 °C, se puede observar en la figura 6.57. Se tomaron micrografías en las escalas de 500, 100, 50, 20, 10 y 5  $\mu\text{m}$  de dicha muestra y se obtuvieron porosidades relativamente pequeñas entre 5 a 10  $\mu\text{m}$ , también se muestra un análisis de EDX de área en la figura 6.58, donde se obtuvieron zonas que muestran la composición en su totalidad de MgO.



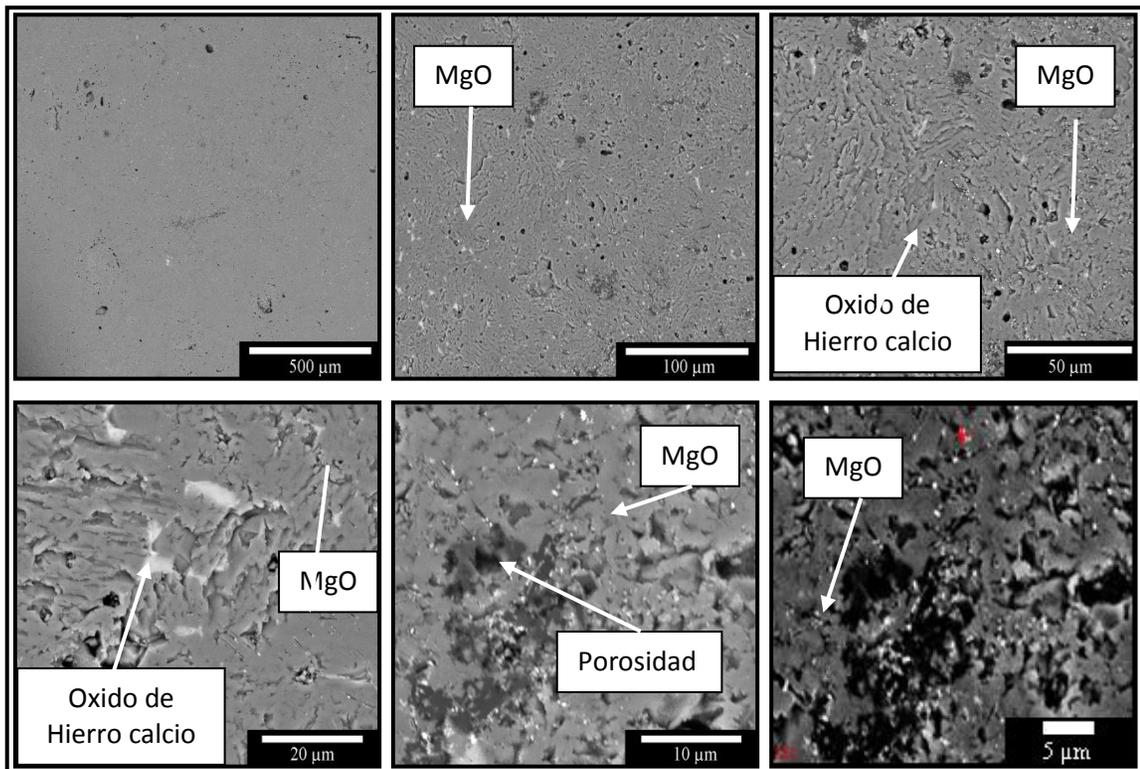
**Figura 6.57** Micrografías a diferentes magnificaciones de la probeta con composición del 100 % de MgO, sinterizadas a 1600 °C.



**Fig. 6.58** Análisis de EDX semicuantitativo de área correspondiente a la probeta de magnesia. La fase gris corresponden a granos de magnesia (MgO).

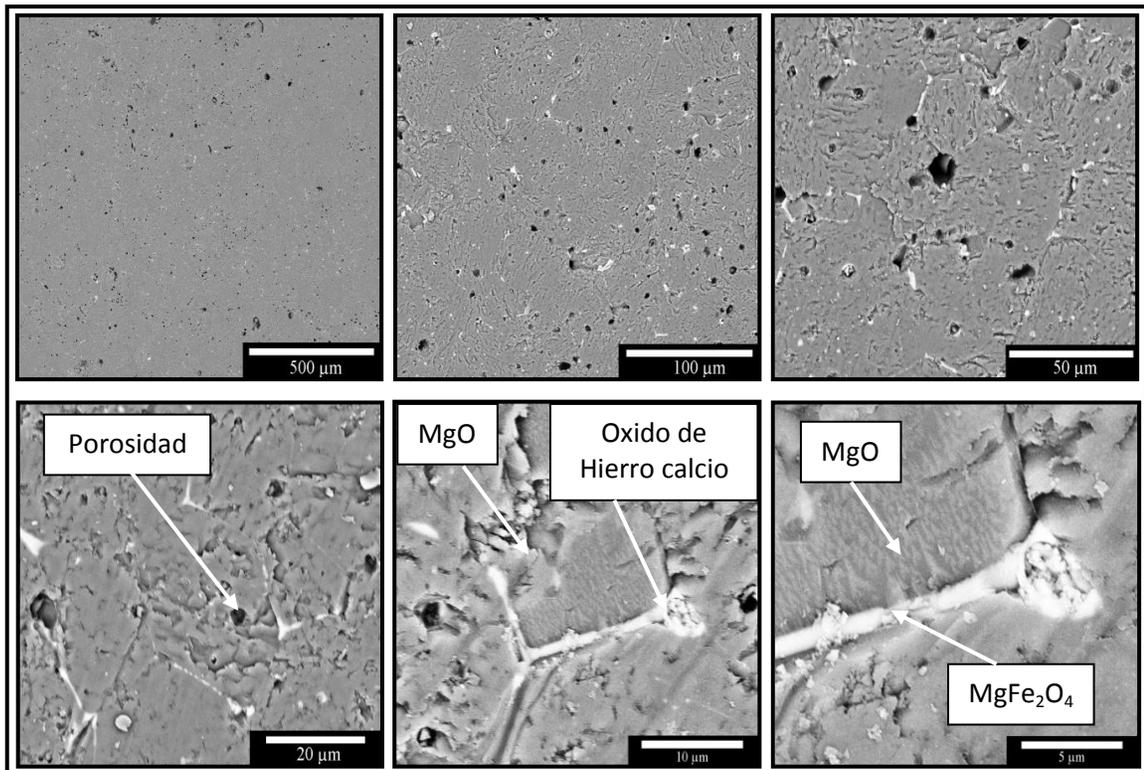
### 6.7.1.3 Análisis microestructural de las probetas de MgO – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

La figura 6.59 corresponde a la microestructura de la muestra con concentración del 1 % en peso de nano-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En la difracción de rayos X, no se encontró la fase de magnesioferrita de esta composición. Mediante un análisis de EDX puntual se evidenció la formación de fases con contenido de hierro (Fe) y calcio (Ca), estas fases se encontraban en muy poca proporción ya que por eso no fue posible evidenciarlas en la DRX. Con pequeñas adiciones de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 1600 °C, se logró observar a que las porosidades disminuyeron en comparación con la muestra del 100 % de MgO, sin embargo surge la fase óxido de hierro calcio (punto de fusión 1480°C). Comparando esta muestra con las muestras que tenían la misma composición del 1 % de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que se sinterizaron a 1300 y 1500 °C, la microestructura se observa menos porosa.



**Figura 6.59** Micrografías a diferentes magnificaciones de la probeta con composición del 1 % de nano-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la matriz de MgO, sinterizada a 1600 °C.

Con un 3% en peso de nanopartículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  se observó la formación de la fase de magnesioferrita, lo anterior se observa en la figura 6.60. Esta fase inició su formación en límites de grano, es decir entre los granos del MgO. También se observaron porosidades las cuales se encontraban dentro de los granos, estas porosidades son difíciles de eliminar, debido a que se encuentran en el interior del grano, esta muestra presentó una densidad menor que la del 5 % en peso de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Se encontró también la fase óxido de hierro calcio localizada en los puntos triples de los granos de MgO.

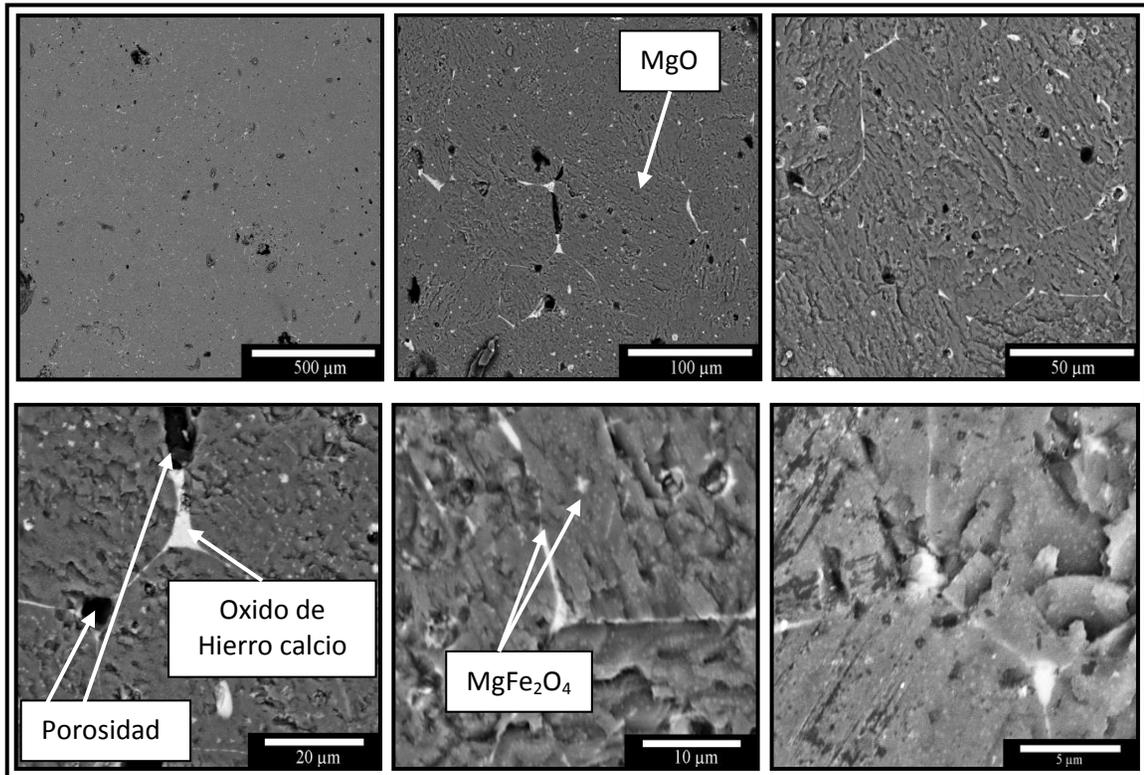


**Figura 6.60** Micrografías a diferentes magnificaciones de la probeta con composición del 3 % de nano- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en la matriz de MgO, sinterizada a 1600 °C.

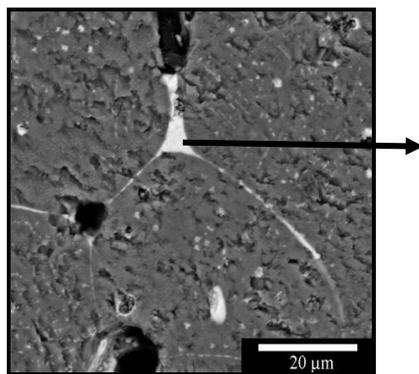
De la misma forma, con un 5 % en peso de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , se formó en mayor cantidad la fase magnesioferrita, esta se puede apreciar en la figura 6.61 la cual se localizó a través de las fronteras de grano, mediante la difusión de los iones del hierro y de la magnesia, creciendo en los límites de grano, debido a la alta energía del sistema.

En las micrográficas de 20  $\mu\text{m}$  se observa la porosidad cercana a los límites de grano, lo que sugiere que al haber más fronteras de grano, la porosidad fue disminuida fácilmente y de esta forma el material obtuvo una densidad mayor.

Se observa la formación de ángulos dihédricos, lo que nos sugiere que hubo un buen proceso de sinterización en la muestra del 5 % de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , y al haber una mayor concentración de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , se observa mayor cantidad de fronteras de granos que contienen la fase  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ . En los puntos triples se encontró la formación de la fase óxido de hierro calcio como se observa en el análisis de EDX (figura 6.62) de la muestra del 5 % de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .



**Figura 6.61** Micrografías de la probeta con composición del 5 % de nano-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la matriz de MgO, sinterizada a 1600 °C.



Elemento	% peso	% Atómico
<b>OK</b>	39.98	65.22
<b>MgK</b>	12.48	12.39
<b>AuM</b>	05.00	00.66
<b>CaK</b>	19.48	10.94
<b>FeK</b>	23.06	10.78

**Figura 6.62** Análisis de EDX semicuantitativo puntual correspondiente a la probeta del 5 % de nano-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## 6.7.2 Propiedades físicas y análisis microestructural de las muestras con composición de MgO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sinterizadas a 1600 °C

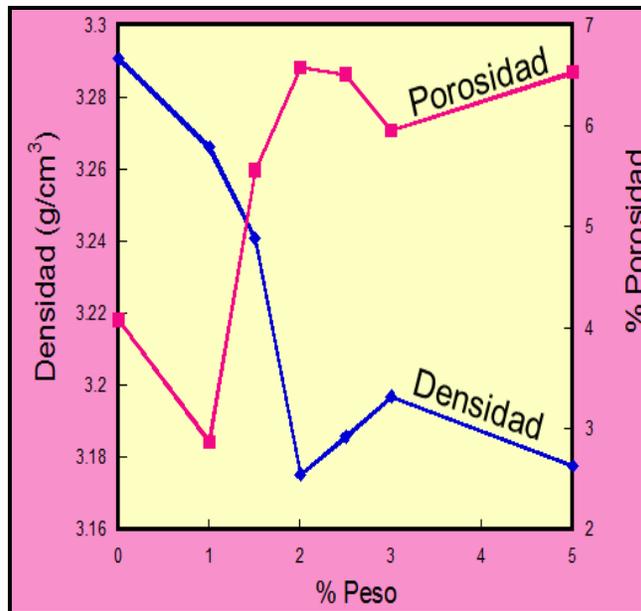
### 6.7.2.1 Densidad y porosidad aparente de las probetas de MgO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Se obtuvo el comportamiento de la densidad y porosidad aparente de las muestras con composición de MgO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que fueron sinterizadas a 1600 °C, presentando la misma tendencia que con las muestras estudiadas en 1300 y 1500 °C, es decir un decremento en densidad y aumento en la porosidad. La muestra de 100 % de magnesia sinterizada a 1600 °C obtuvo un valor de 3.29 gr/cm<sup>3</sup>.

Los valores presentados en la gráfica de la figura 6.63 muestran que a esta temperatura se obtuvieron valores más grandes en densidad que a 1300 y 1500 °C.

Con 1 % en peso de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se obtuvo una densidad de 3.26 g/cm<sup>3</sup> con una porosidad de 2.86 %, esta fue la densidad más alta encontrada en estas muestras en comparación cuando se adicionó mayor porcentaje % en peso de nano α- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Como se explicó anteriormente, el decremento en densidad también se puede atribuir que a 3 y 5 % se detectó en DRX la presencia de la fase MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, presentando mayor cantidad en las muestras del 5 % en peso Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, esta fase tiene un coeficiente de expansión térmica diferente al que tiene el MgO, que al momento de enfriarse promueve la generación de grietas entre las fases de MgO y la fase de MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

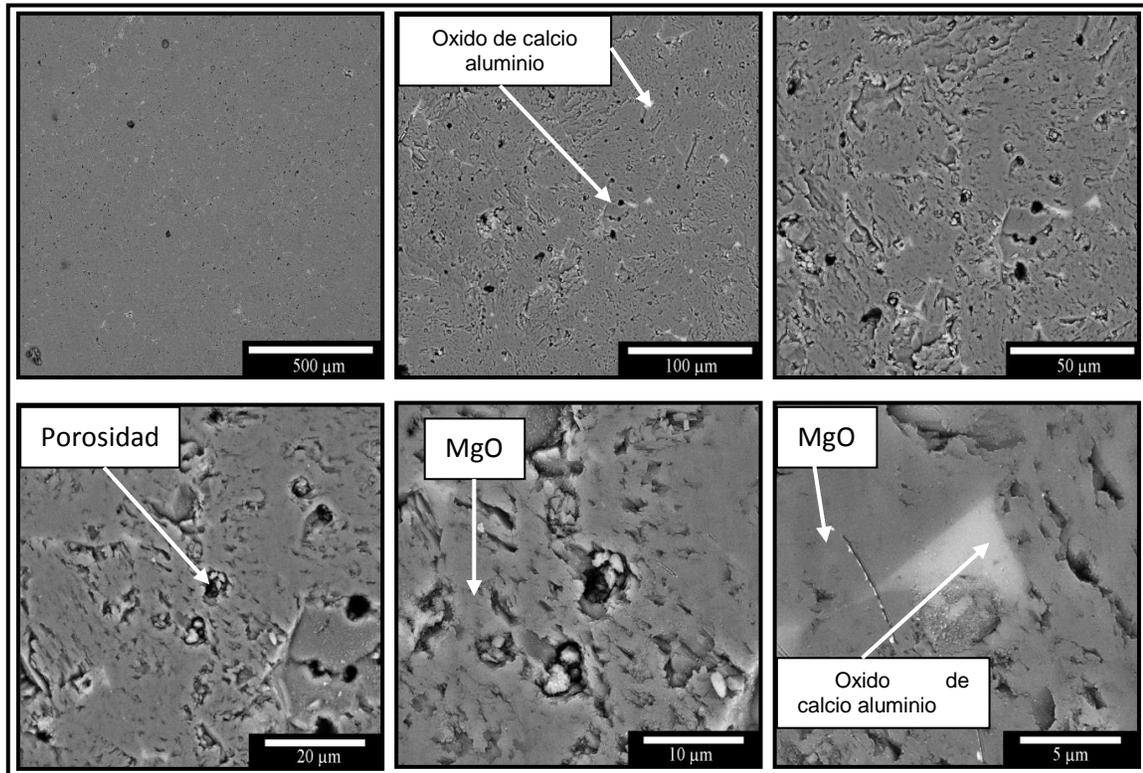


**Figura 6.63** Densidad y porosidad en función del porcentaje en peso de nanopartículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  adicionadas al  $\text{MgO}$  de las muestras sinterizadas a  $1600\text{ }^\circ\text{C}$  por 4 horas.

#### 6.7.2.2 Análisis microestructural de las probetas de $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$

En la figura 6.64 se muestran las micrografías de la muestra del 1 % de nanopartículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . En las escalas de 500, 100 y 50  $\mu\text{m}$  aparece la formación de una pequeña área de fase de aluminato de calcio, esta fase no fue identificada cuando se realizó la DRX. En magnificaciones más grandes (20, 10, 5  $\mu\text{m}$ ) se observa porosidad circular, el tamaño de la nueva fase formada fue de 5  $\mu\text{m}$ .

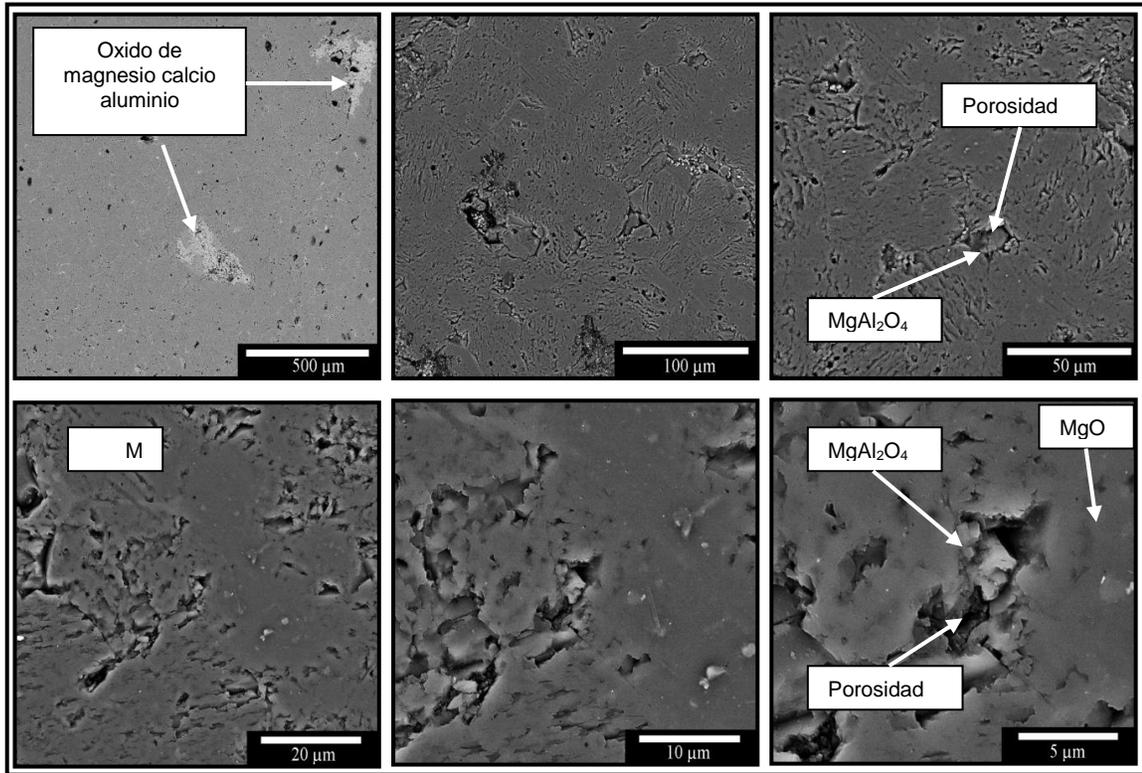
En la difracción de rayos X (DRX) y en el MEB no fue encontrada la fase de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . Esta muestra del 1 % en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tuvo una densidad similar al encontrado con la muestra del 100 % de  $\text{MgO}$ .



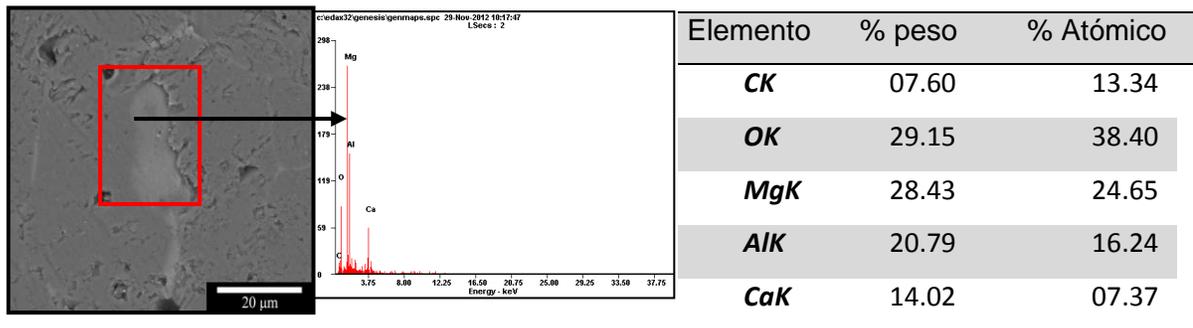
**Figura 6.64** Micrografías de la muestra con composición del 1 % de nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  en la matriz de MgO, sinterizada a 1600 °C.

La microestructura correspondiente a la muestra con el 3% de nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  se obtuvo en las micrografías que aparecen en la figura 6.65, en la escala de 500, 100, 50  $\mu\text{m}$  se aprecia una mayor generación de grietas y porosidades en comparación con la del 1 %, así como también cuando se realizó el análisis de EDX de área (figura 6.66) se encontró la fase de óxido de magnesia alúmina calcio. En las escalas de 20, 10 y 5  $\mu\text{m}$  se localizó el espinel magnesia alúmina ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) y alrededor de esta fase la formación de grietas.

La alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) primero consumió el CaO (impureza del MgO) para dar como resultado la fase óxido de magnesia alúmina calcio y después el resto de esta fase participó en la formación del espinel ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ).



**Figura 6.65** Micrografías correspondientes de la muestra con composición del 3 % de nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  en la matriz de  $\text{MgO}$ , sinterizada a  $1600\text{ }^\circ\text{C}$



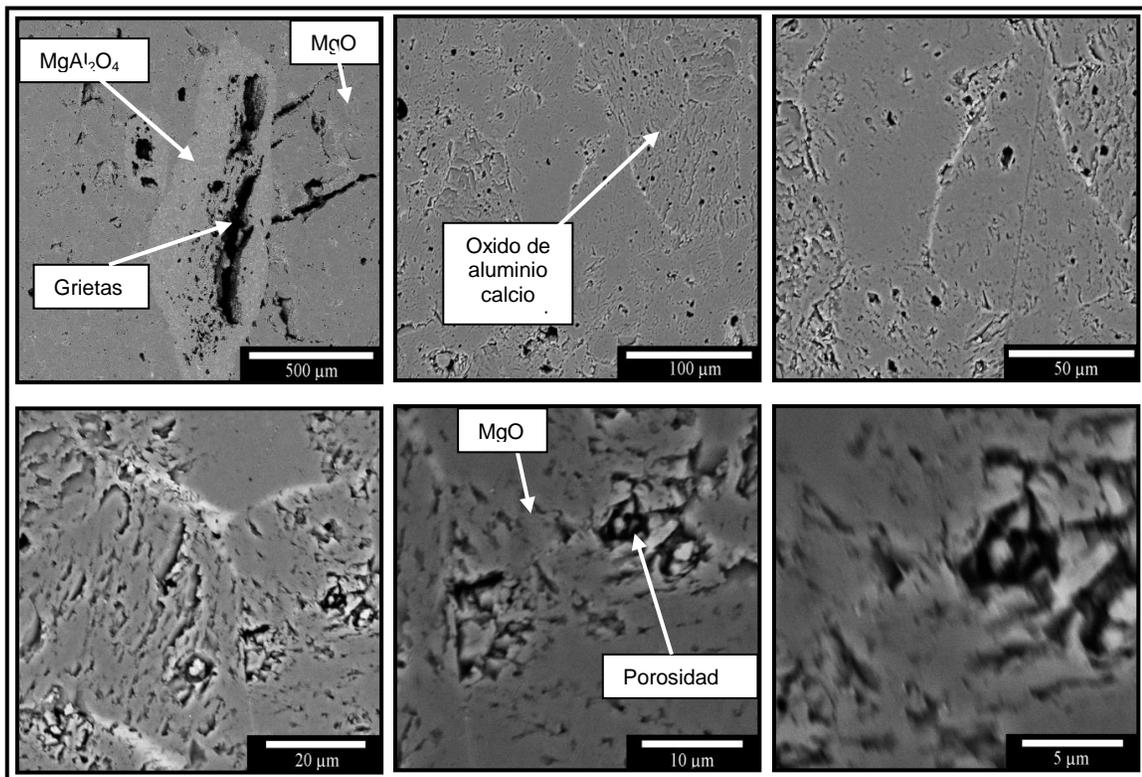
**Figura 6.66** Análisis de EDX semicuantitativo de área correspondiente a la probeta del 3 % de nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

En la figura 6.67 se presentan las micrografías que son de la muestra con 5 % en peso de nanopartículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Se aprecia la formación de la fase espinela  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , también la aparición de grietas debido a los valores diferentes del coeficiente de expansión térmica del  $\text{MgO}$  y espinelas formadas.

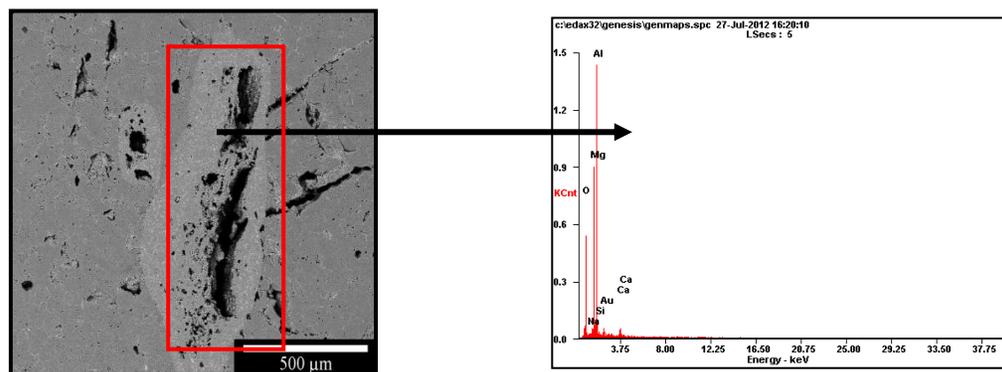
En estas micrografías, en la escala de  $500\ \mu\text{m}$  se observa la fase espinela rodeada de grietas, debido al desajuste de su expansión térmica que tiene ambas fases. En escalas de  $100$ ,  $50$  y  $20\ \mu\text{m}$  se observa la presencia de fronteras de grano los cuales corresponden a aluminatos de calcio. En escalas de  $10$  y  $5\ \mu\text{m}$  se observan porosidades con un tamaño de  $10\ \mu\text{m}$ .

Este tipo de espinel se utiliza porque tiene buenas propiedades de refractariedad, alta resistencia al ataque químico por escorias y pueden soportar esfuerzos mecánicos altos. También en la realización de trabajos previos de refractarios de  $\text{MgO}$  con espinel  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  encontraron que incrementando el contenido de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , generalmente se mejora la resistencia del choque térmico, sin embargo con contenidos superiores  $10\%$  de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  la porosidad del mismo material aumenta y es difícil obtener ladrillos densos.

A esta muestra también se le realizó un análisis de área de energía dispersiva de rayos X (EDX), en la cual se puede observar en su tabla correspondiente que tiene una alta concentración de Al y Mg, este análisis se observa en la figura 6.68, esta espinela no presentó contenidos de Ca, por lo que se piensa que las adiciones de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  primero consumieron al  $\text{CaO}$ , para formar óxidos de calcio alúmina y después formar el espinel de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . Se observaron espineles más grandes y sin concentración de Ca, respecto a las probetas con  $1$  y  $3\%$  en peso de nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$ .



**Figura 6.67** Micrografías de la muestra con composición del 5 % de nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  en la matriz de MgO, sinterizada a 1600 °C.

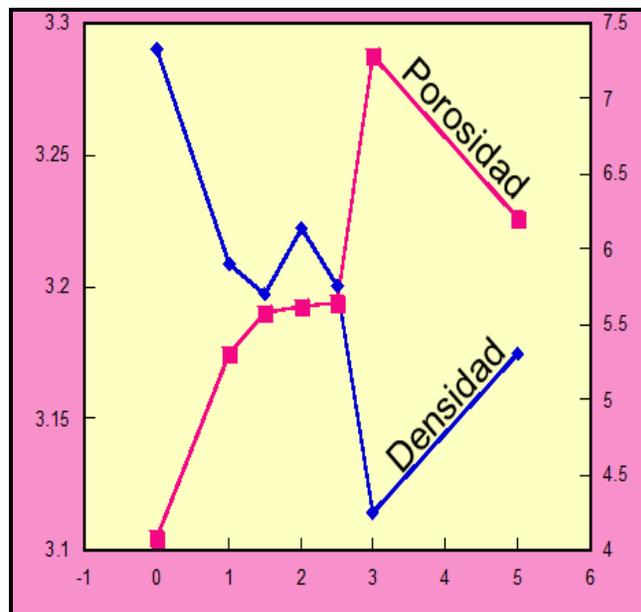


**Figura 6.68** Análisis de EDX semicuantitativo de área correspondiente a la probeta del 5 % de nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

### 6.7.3 Propiedades físicas y análisis microestructural de las muestras con composición de MgO – SiO<sub>2</sub> sinterizadas a 1600 °C

#### 6.7.3.1 Densidad y porosidad aparente de las probetas de MgO-SiO<sub>2</sub>

En la figura 6.69 se muestra el comportamiento de la densidad y porosidad aparente en función del porcentaje de nanopartículas adicionadas de SiO<sub>2</sub> en la matriz de MgO y sinterizadas a 1600 °C por 4 horas. Se presentaron valores relativamente altos en densidad desde 1 a 2.5 % en peso. Con mayor contenido en % en peso de SiO<sub>2</sub> se presentó una disminución en densidad. Estos valores en densidad fueron los mas altos en comparación con los obtenidos con las muestras de las mismas composiciones de MgO-SiO<sub>2</sub> sinterizadas a 1300 y 1500 °C. En general se observó la misma tendencia de disminución en densidad y aumento de porosidad con las composiciones de MgO-SiO<sub>2</sub> sinterizadas en las tres temperaturas estudiadas (1300, 1500 y 1600 °C).

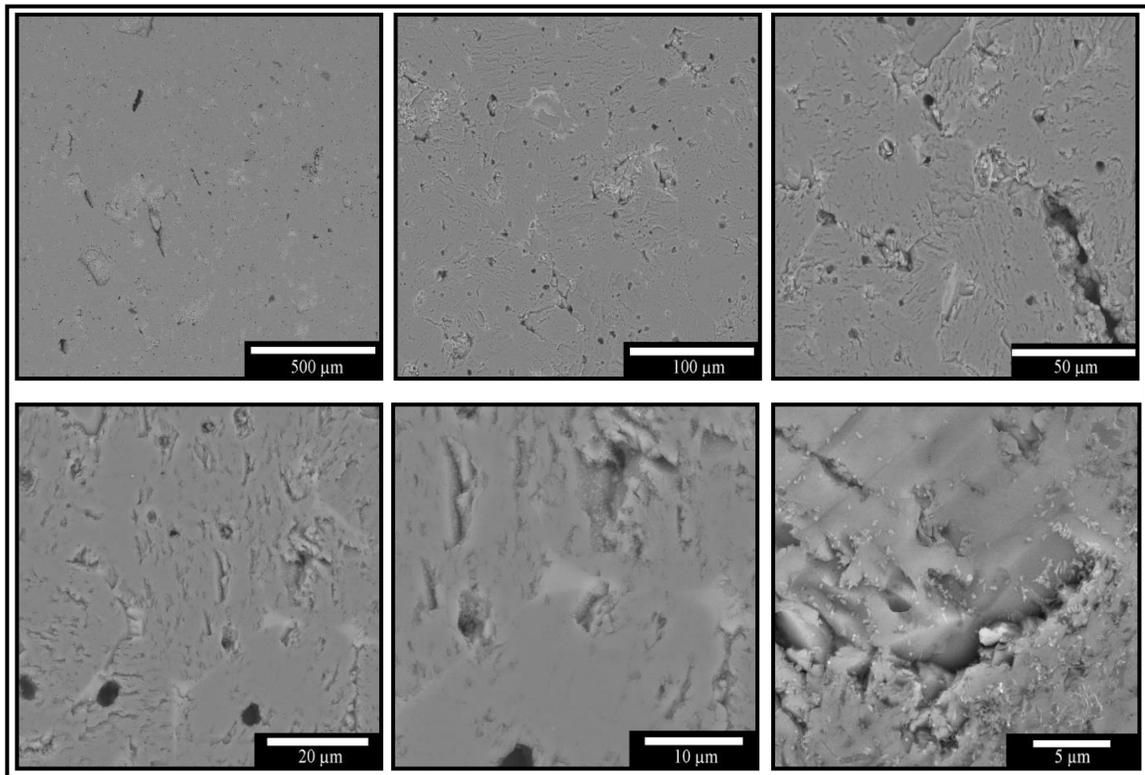


**Figura 6.69** Densidad y porosidad en función del porcentaje en peso de nanopartículas de Si<sub>2</sub>O adicionadas al MgO de las muestras sinterizadas a 1600 °C por 4 horas.

### 6.7.3.2 Análisis microestructural de las probetas de MgO - SiO<sub>2</sub>

Las microestructuras que se presentan en la figura 6.70 pertenecen a las muestras con composición del 1 % de nano-SiO<sub>2</sub> a diferentes magnificaciones. Se puede observar que en las escalas de 500, 100, 50  $\mu\text{m}$  se presentó una microestructura con poca porosidad, en las escalas de 20, 10 y 5  $\mu\text{m}$  se aprecia porosidad circular con un tamaño por debajo de 5  $\mu\text{m}$ .

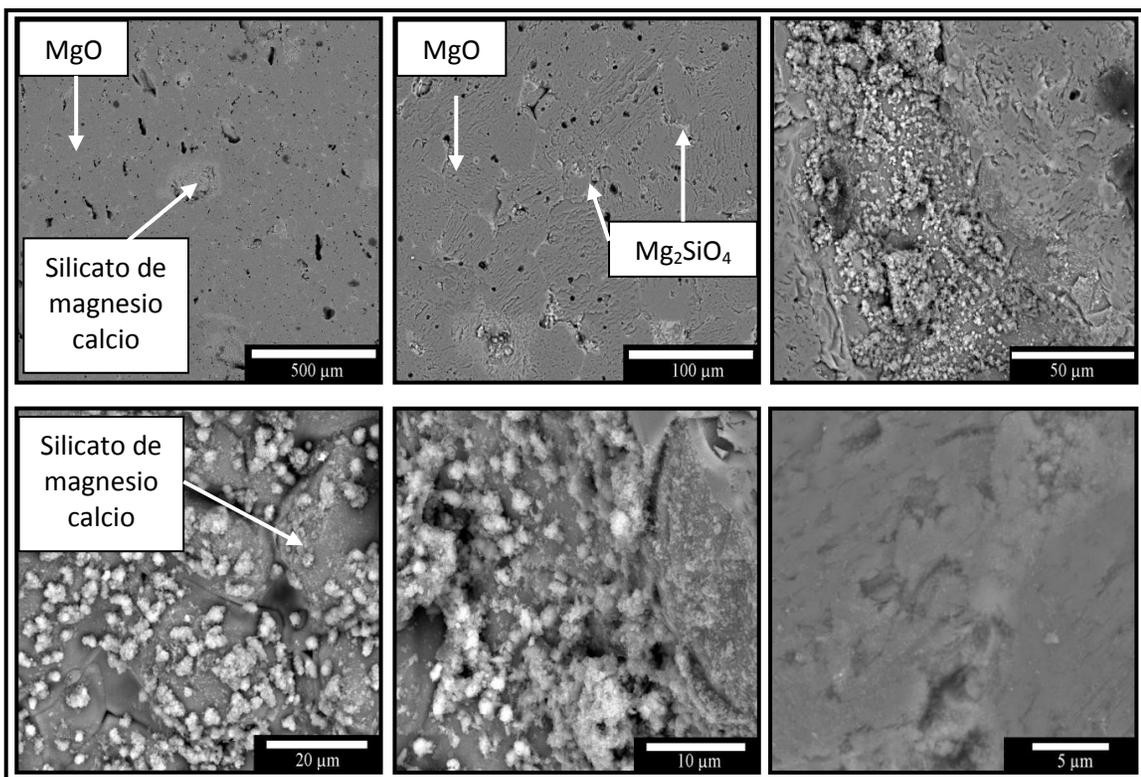
Esta microestructura pertenece a las muestras en las cuales se obtuvieron una considerable alta densidad respecto con las que se sinterizaron a 1300 y 1500 °C bajo la misma composición.



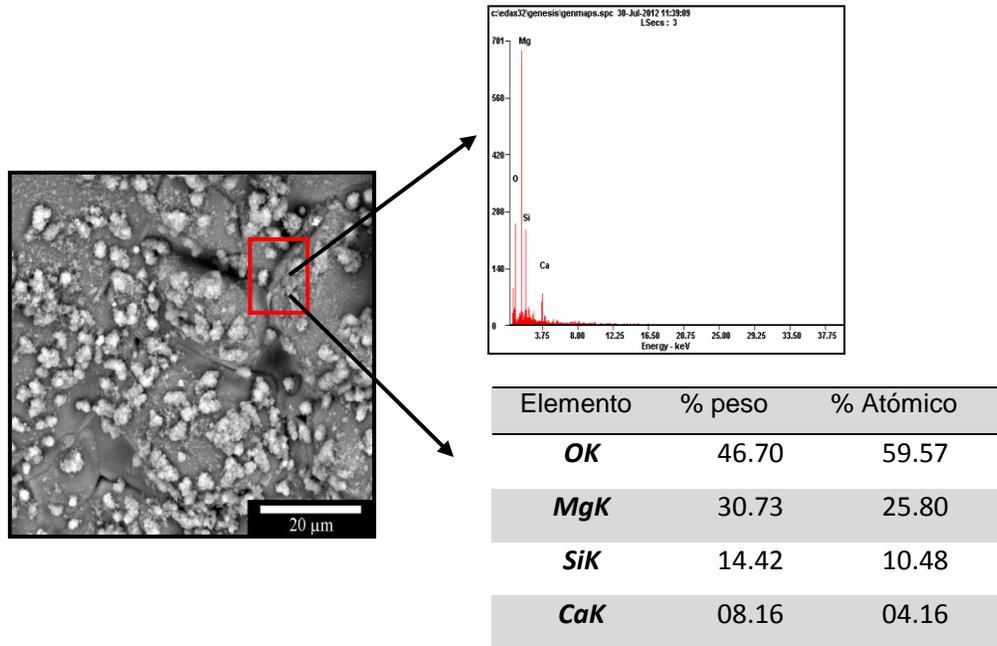
**Figura 6.70** Micrografías de la muestra con composición del 1 % de nano-SiO<sub>2</sub> en la matriz de MgO, sinterizada a 1600 °C.

Cuando se analizó la microestructura de la muestra con el 3 % en peso de nano-SiO<sub>2</sub> se observó la formación de porosidades en mayor cantidad respecto a la del 1 % de SiO<sub>2</sub> como se puede ver en las micrografías pertenecientes a la figura 6.71 en 500 y 100 μm, en magnificaciones mayores con escalas de 50, 20, 10 y 5 μm se logró evidenciar la fase silicato de magnesio calcio, así como también la formación de la fase forsterita.

La figura 6.72 muestra el análisis de EDX de dicha muestra, la cual nos da evidencia de la fase de silicato de magnesio calcio.



**Figura 6.71** Micrografías de la muestra con composición del 3 % de nano-SiO<sub>2</sub> en la matriz de MgO, sinterizada a 1600 °C

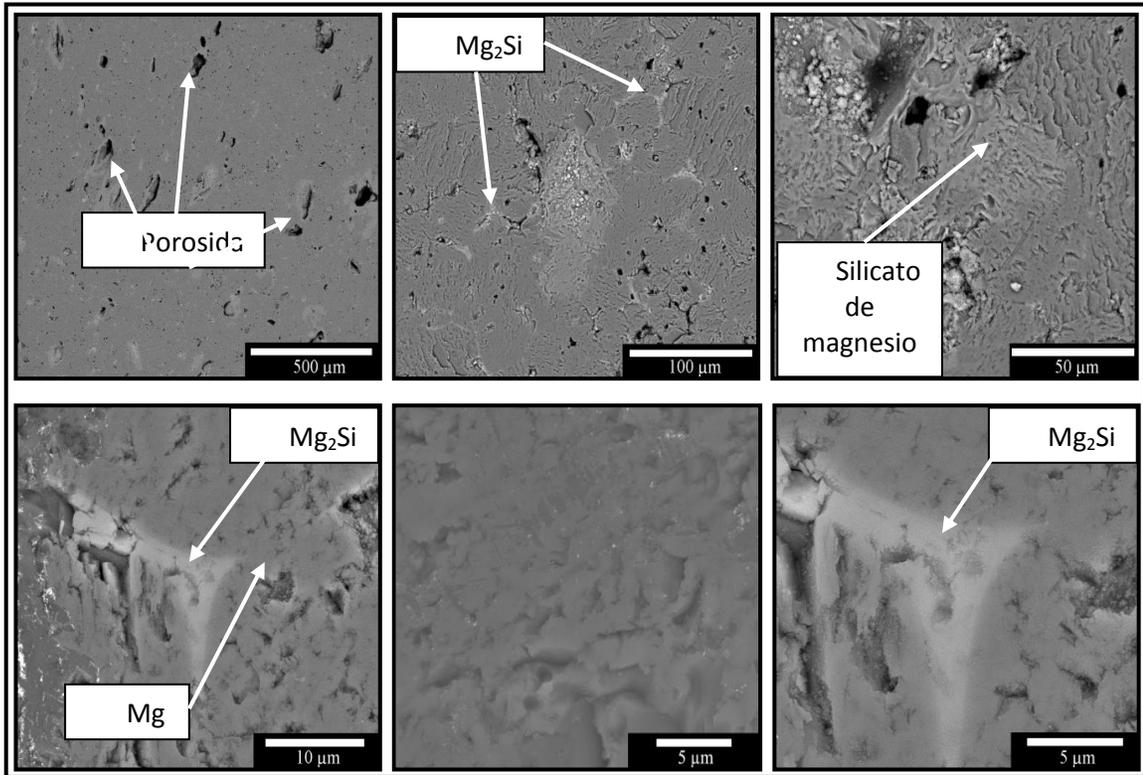


**Figura 6.72** Análisis de EDX semicuantitativo de área correspondiente a la probeta del 3% de nano-SiO<sub>2</sub>.

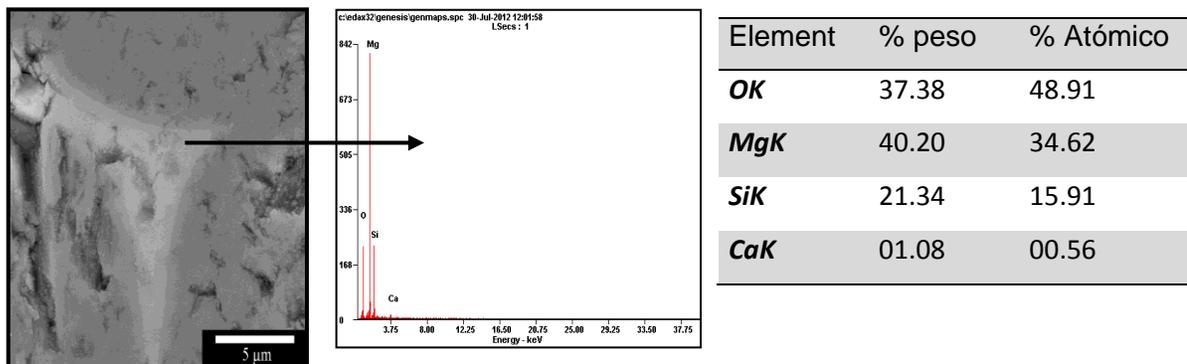
La figura 6.73 muestra las micrografías que se le realizaron a la muestra del 5 % de SiO<sub>2</sub> y se observó una mayor cantidad de la fase forsterita, lo cual esto concuerda con los resultados obtenidos en la DRX, ya que con 5 % de SiO<sub>2</sub> se identificaron mayor cantidad de picos de esta fase.

También en la microestructura se observa mayor cantidad de poros respecto a las otras muestras de 1 y 3 % de SiO<sub>2</sub> sinterizadas a 1600 °C.

A esta muestra de igual forma se le realizó un análisis de EDX, donde se aprecia la formación de la fase forsterita, esto se observa en la figura 6.74



**Figura 6.73** Micrografías de la microestructura de la muestra con composición del 5 % de nano-SiO<sub>2</sub> en la matriz de MgO, sinterizada a 1600 °C



**Figura 6.74** Análisis de EDX semicuantitativo de área correspondiente a la probeta del 5 % de nano-SiO<sub>2</sub>.

## 6.8 Análisis de la propiedad mecánica en frío

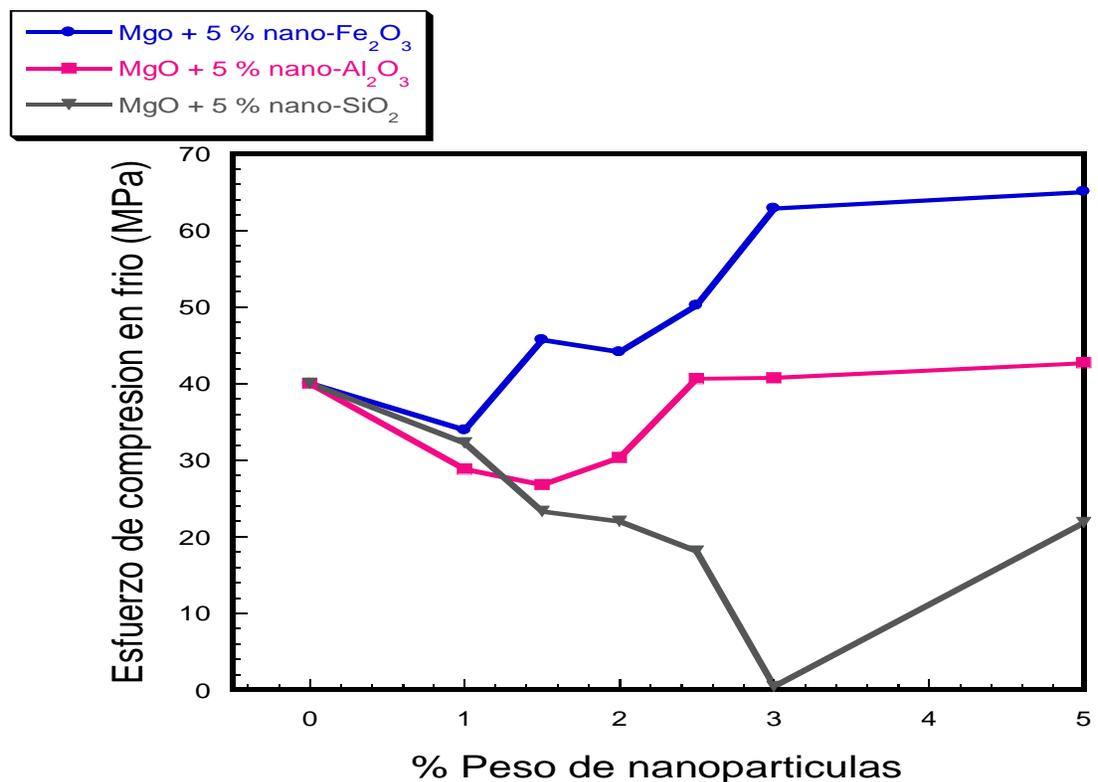
A través del desarrollo de nuevos sistemas cerámicos se tiene la posibilidad de mejorar las microestructura para ser adecuadas a las necesidades de servicio y desarrollarlas con buenas propiedades mecánicas. Trabajos anteriores han reportado valores a la resistencia de la compresión en frío de refractarios de espinel magnesia-alúmina con zirconia con resistencia del orden de 50 MPa, ladrillos de alta alúmina se ha reportado resistencias de 57 MPa. Se realizó un análisis de la resistencia mecánica a la compresión en frío, Cold Crushing Strain (CCS por sus siglas en inglés).

### 6.8.1 Prueba de resistencia a la compresión en frío (CCS)

Para la realización de esta prueba, seis probetas cilíndricas de cada porcentaje en peso fueron realizados, esto para cerciorarse que los resultados fueran confiables. La muestra del 5 % de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sinterizada a 1500 °C, que obtuvo la densidad más alta respecto a todas las demás temperaturas, presentó un valor a la resistencia a la compresión de 62 MPa, de igual manera la muestra de MgO sinterizada a 1600 °C, presentó un valor de 40 MPa.

La figura 6.75 muestra el comportamiento de la resistencia en frío de las probetas sinterizadas a 1600 °C con 1, 1.5, 2, 2.5, 3, y 5 % en peso realizadas con las nanopartículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ . Las probetas sinterizadas a 1600 °C presentaron valores en densidad mayores respecto a las muestras sinterizadas a 1500 y 1300 °C (no siendo así con la del 5 % de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a 1500 °C). En la gráfica se observa que los especímenes con concentraciones de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  presentaron los valores más altos respecto a los de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$  y que las mezclas con concentraciones de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tendieron a incrementar sus valores, mientras que las muestras de  $\text{SiO}_2$  la resistencia tiende a disminuir. El valor mayor obtenido de CCS fue de 64 MPa correspondiente al 5% p de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a 1600 °C, el cual se considera superior a los encontrados en literatura. Un cuidado especial debe de tomarse en cuenta cuando se obtienen valores de CCS muy altos ya que la interpretación de estos valores es difícil debido a que

el grado de vitrificación, fundentes o desarrollo de enlaces se desconoce. La progresiva vitrificación de un refractario en elevadas temperaturas causará enlaces o uniones vítreas a temperatura ambiente, que a su vez resultarán en valores altos de CCS (considerados valores falsos), ya que la fase vidriosa presente llegará a ser fluido a una temperatura relativamente alta por lo que causará un decremento en las propiedades mecánicas. Sin embargo altos valores de CCS puede también ser el resultado del desarrollo de buenos enlaces cristalinos a elevadas temperaturas y los valores pueden ser indicativos de buenas características si se llega a trabajar con ellos a elevadas temperaturas.



**Figura 6.71** Comportamiento de resistencia a la compresión en temperatura ambiente en función de los porcentajes en peso de nano de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> adicionadas al MgO. Los valores corresponden a muestras sinterizadas a 1600 °C.

## 6.9 Conclusiones del capítulo

Este capítulo en general mostró los resultados de densidad, porosidad así como también la caracterización microestructural de cada muestra con diferentes concentraciones de nanopartículas ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) las cuales se sinterizaron a 1300, 1500, 1600 °C.

Se obtuvo mayor densidad con las muestras con  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en todas las temperaturas propuestas, respecto a las demás composiciones ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ), como se puede observar en la tabla 6.1. Así como también se pudo observar la formación de nuevas fases durante el proceso de sinterización. Las propiedades mecánicas evaluadas en términos de la resistencia a la compresión dependieron de las densidades y porosidades que se les desarrollo a cada refractario, siendo las composiciones de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , las que presentaron altos valores al esfuerzo de compresión, lo anterior se muestra en la tabla 6.2

**Tabla 6.1** Densidades y porosidades obtenidos a 1300, 1500 y 1600 °C

	Densidad ( $\text{g/cm}^3$ )			Porosidad (%)		
	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$
<b>1300 °C</b>						
<b>1</b>	2.5	1.7	2.4	28.2	47.6	31.6
<b>1.5</b>	2.8	1.8	2.6	20.9	48.9	26.47
<b>2</b>	2.8	1.8	2.3	21.4	48.9	34.8
<b>2.5</b>	2.9	1.76	2.2	18.6	50.8	35.5
<b>3</b>	3.0	1.73	2.2	13.1	51.8	36.8
<b>5</b>	3.2	1.73	1.9	8.24	51.3	44
MgO	2.34			34		
<b>1500 °C</b>						
<b>1</b>	3.2	3.15	2.09	4.1	7.65	14.83
<b>1.5</b>	3.2	3.15	2.96	3.1	8.08	15.35
<b>2</b>	3.2	3.14	2.95	3.2	8.57	15.27
<b>2.5</b>	3.3	3.13	2.93	3.2	10.01	16.43
<b>3</b>	3.3	3.11	2.93	2.4	10.19	16.28
<b>5</b>	3.4	3.10	2.90	1.4	10.57	16.90
MgO	3.15			8.55		

	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )			Porosidad (%)		
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
<b>1600 °C</b>						
<b>1</b>	3.33	3.26	3.2	1.97	2.6	5.3
<b>1.5</b>	3.34	3.24	3.19	1.95	5.5	5.57
<b>2</b>	3.33	3.18	3.22	2.49	6.4	5.61
<b>2.5</b>	3.32	3.18	3.20	2.77	6.3	5.64
<b>3</b>	3.34	3.19	3.11	1.96	6.2	7.28
<b>5</b>	3.37	3.17	3.17	1.89	6.4	6.20
MgO	3.29			4		

**Tabla 6.2** Valores de resistencia mecánica de probetas sinterizadas a 1600 °C

1600 °C	Nanopartículas adicionadas al MgO - Esfuerzo de compresión en (MPa)		
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
<b>0</b>	40	40	40
<b>1</b>	33.9	28.8	32.2
<b>1.5</b>	45.6	26.7	23.2
<b>2</b>	44.1	30.3	22.0
<b>2.5</b>	50.1	40.6	18.1
<b>3</b>	62.8	40.7	19.4
<b>5</b>	65.08	42.7	21.8

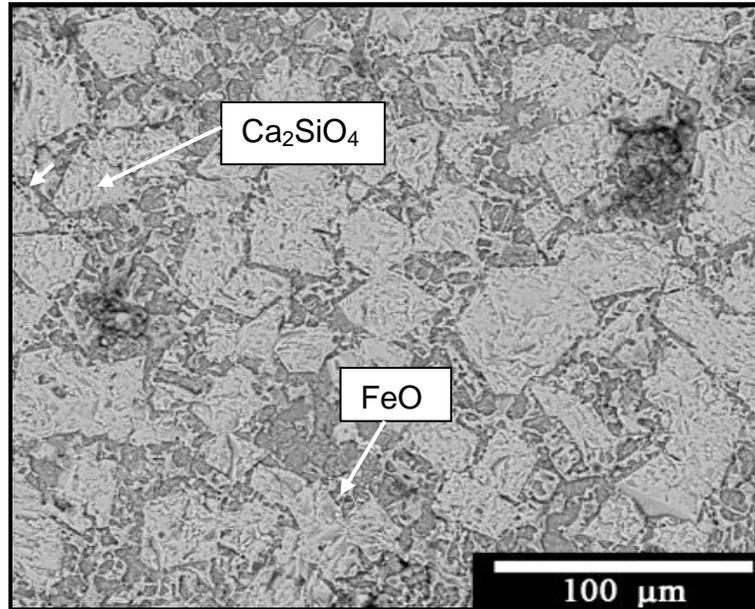
## Parte IV

En esta parte se presentan y discuten los resultados de las microestructuras de las muestras a las cuales se les realizó una prueba de ataque químico estático por escorias.

### 6.9 Análisis de la prueba del ataque químico

Este ensaye se realizó con escoria extraída del horno de arco eléctrico, el cual estuvo en contacto con el material refractario a 1450 °C por 4 horas. Los materiales refractarios producidos a los que se les realizó esta prueba fueron los que previamente se sinterizaron a 1600 °C ya que estos presentaron una mayor densidad respecto a las demás muestras. El análisis microestructural mostrado en las micrografías está basado en mediciones de acuerdo a la escala en cada figura, entre la superficie de contacto escoria/refractario (cara caliente), hasta la máxima profundidad de penetración de la escoria (hacia la cara fría). Las imágenes mostradas a continuación son de las probetas que fueron cortadas de manera perpendicular y pulidas, lo anterior para observar la resistencia a la penetración de la escoria.

En la figura 6.72 se presenta la micrografía de la superficie pulida de la escoria, la cual se utilizó en el ataque químico. De acuerdo al análisis puntual de EDX se encontró como principales fases, la larnita ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ), wustita ( $\text{FeO}$ ), además se identificaron mediante DRX las fases de gelenita ( $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ), hercinita  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ , magnesioferrita ( $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ ) y espinel ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ).

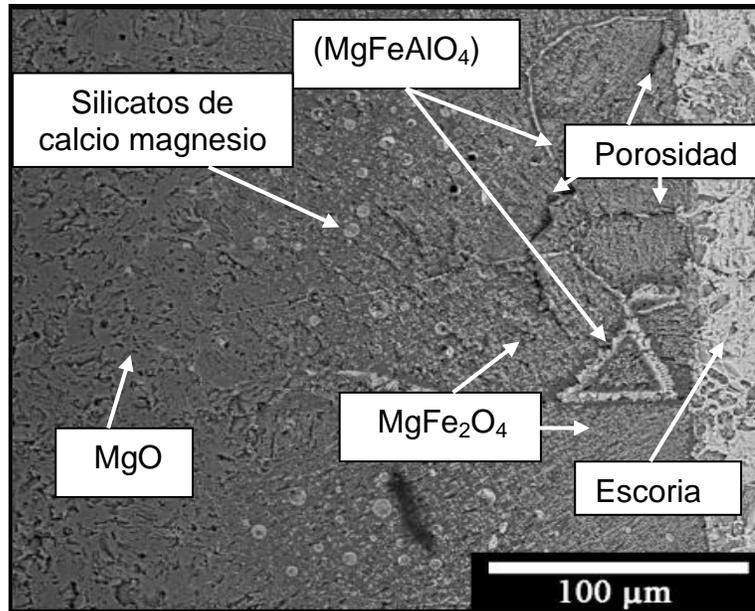


**Figura 6.72** Micrografía de la microestructura de la superficie de escoria de horno de arco eléctrico.

### 6.9.1 Ataque químico a la muestra de MgO

El análisis de las microestructuras obtenidas por la MEB de los refractarios con composición de 100 % de MgO, muestra que la escoria penetró hacia la cara fría. Se observó que la escoria reaccionó con el refractario formando nuevas fases sobre la superficie de contacto escoria-refractario, también se aprecia que la escoria líquida avanzó a través de las paredes del refractario penetrando por la red permeable, lo anterior se muestra en la figura 6.73

Mediante un análisis de EDX se evidenció que dentro de la muestra refractaria se formó la fase de óxido magnesio hierro aluminio ( $\text{MgFeAlO}_4$ ), esta fase fue avanzando a través de las porosidades abiertas del refractario. En los granos de MgO que estaban en contacto con la escoria se formó la fase magnesioferrita  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ , también se observó la formación de silicatos de calcio. La distancia promedio de penetración fue de alrededor de  $200 \mu\text{m}$ .



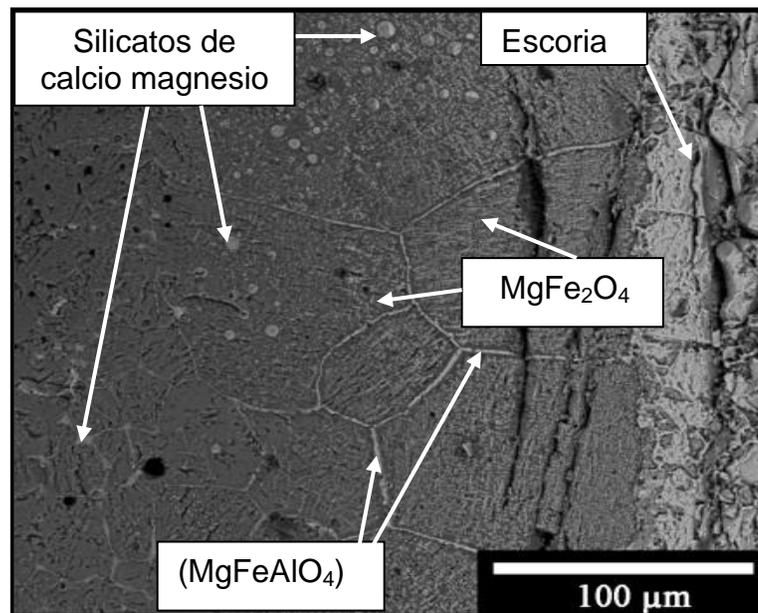
**Figura 6.73** Micrografía de la microestructura de la superficie de la probeta de MgO atacado con escoria de horno de arco eléctrico a 1450 °C por 4 h.

### 6.9.2 Ataque químico a las muestras de MgO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

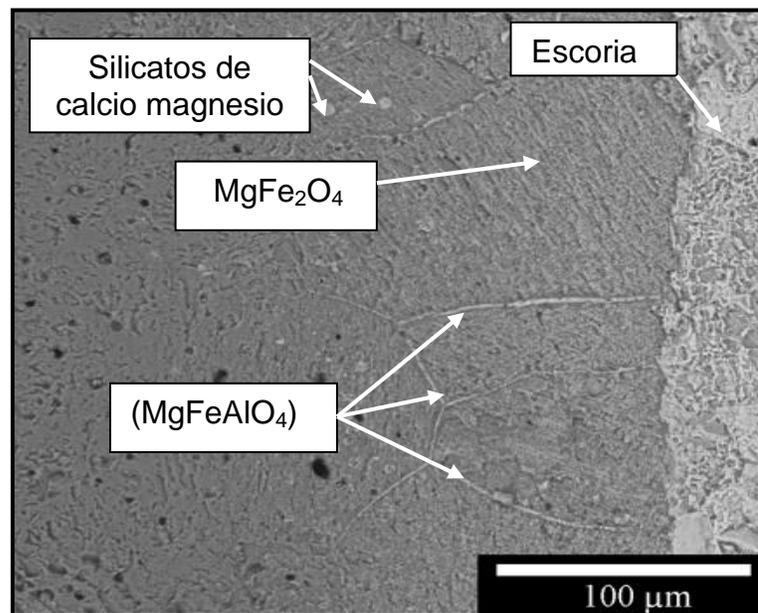
En las micrografías 6.74 y 6.75 se presentan las imágenes del ataque químico por escorias realizado a las muestras con 1 y 5 % de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> respectivamente. Se identificaron en ambas muestras de 1 y 5% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, generación de fases formadas dentro de la matriz de MgO, como silicatos de calcio magnesio, espinel magnesioferrita (MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), óxido de magnesio hierro aluminio (MgFeAlO<sub>4</sub>).

Se observaron infiltraciones de la escoria a través de las porosidades de las muestras, como se puede apreciar, en las micrografías se evidenció una mayor infiltración de la escoria en la muestra del 1 %, ya que esta presenta una mayor porosidad respecto a la del 5 % de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Con el 1 % en peso de nanopartículas Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la escoria tuvo una distancia de penetración promedio de 250 μm, y con la muestra del 5 %, la distancia de penetración fue de 150 μm.

Se pudo observar que los poros están conectados con otros poros semejantes, conformando toda una red de poros en el interior de la muestra que permite a las fases líquidas ingresar hacia su interior, el caso más notorio se presenta en las muestra del 1 % en peso de nano- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Se infiere que a medida que el fundido va avanzando por la red porosa, la velocidad de infiltración se hace cada vez menor, es decir, el movimiento del fundido hacia el interior del poro es desacelerado, lo anterior se debe a la competencia de fuerzas en donde el gas interno atrapado aumenta considerablemente su presión de oposición, al ver reducido su espacio producto del avance del fundido en la cavidad.



**Figura 6.74** Micrografía de la microestructura de la muestra de MgO + 1 % de nano- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  atacado con escoria de horno de arco eléctrico a 1450 °C por 4 h.

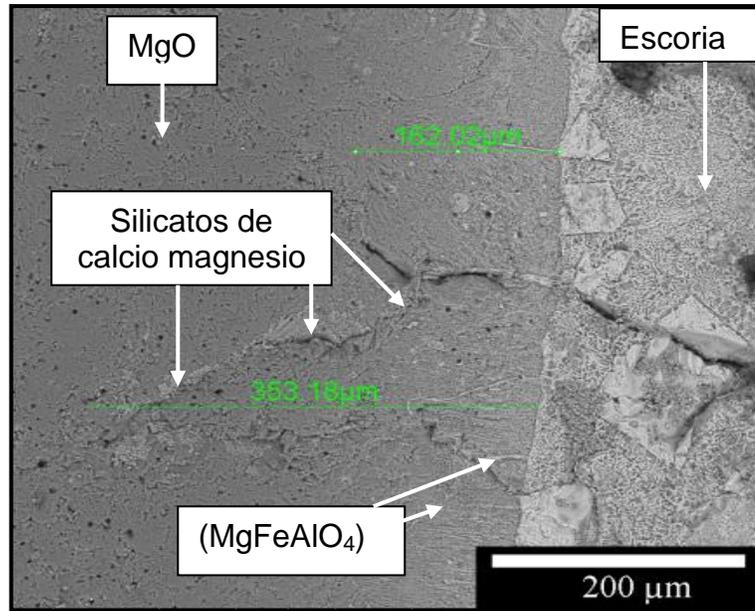


**Figura 6.75** Micrografía de la microestructura de la muestra de MgO + 5 % de nano-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> atacado con escoria de horno de arco eléctrico a 1450 °C por 4 h.

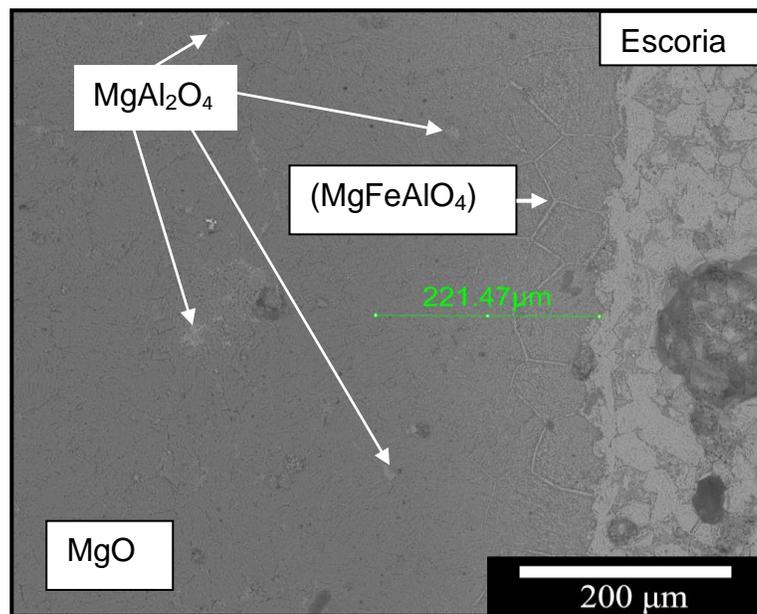
### 6.9.3 Ataque químico a las muestras de MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

En la figura 6.76 se observa la microestructura de la muestra con un contenido de 1 % de nanopartículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la cual se puede apreciar infiltraciones de escoria a través de la porosidad, produciendo una reacción química entre el FeO que se encontraba en la escoria con el MgO, produciendo MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. También se observaron formaciones de silicatos de calcio. La distancia de penetración de la escoria dentro del refractario en la muestra del 1 % fue entre 153 μm a 353 μm.

En la muestra del 5 % de nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que se presenta en la figura 6.77 se observa una menor distancia de penetración hasta 220 μm, cabe mencionar que esta muestra presentó mayor porosidad que la del 1 %, pero lo que ayudó a frenar la infiltración de escoria fue la formación de las espinelas (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) ya que tienen a la característica de ser una fase no humectante.



**Figura 6.76** Micrografía de la microestructura de la muestra de MgO + 1 % de nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> atacado con escoria de horno de arco eléctrico a 1450 °C por 4 h.

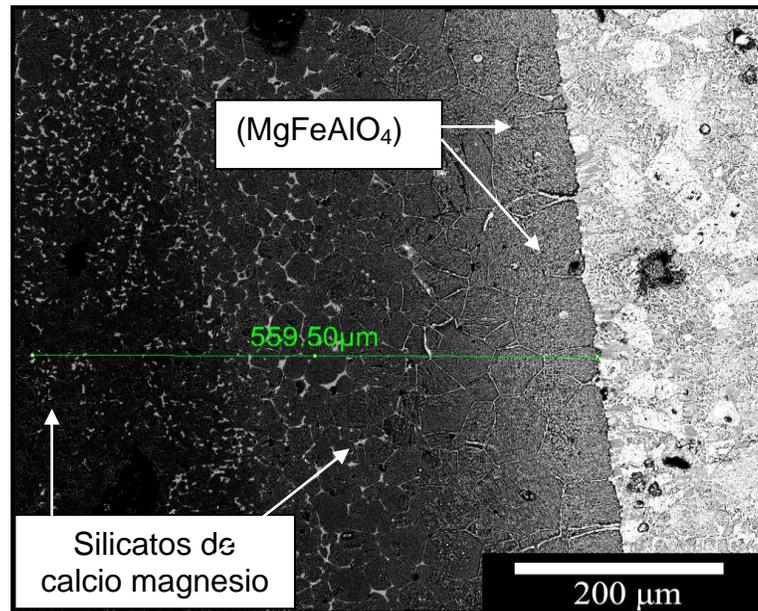


**Figura 6.77** Micrografía de la microestructura de la muestra de MgO + 5 % de nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> atacado con escoria de horno de arco eléctrico a 1450 °C por 4 h.

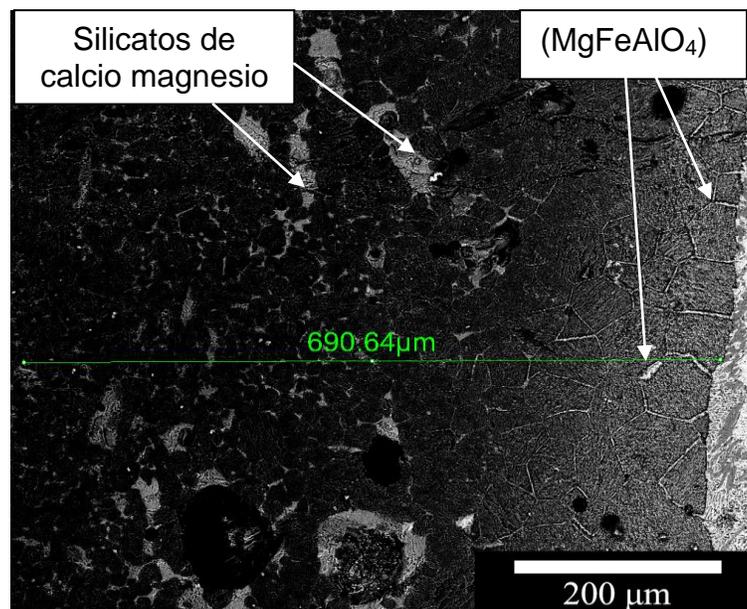
#### 6.9.4 Ataque químico a las muestras de MgO-SiO<sub>2</sub>

En las muestras del refractario con contenidos del 1 y 5 % de nanopartículas de SiO<sub>2</sub> (figura 6.78 y 6.79 respectivamente) se observó una distancia de penetración mayor de silicatos de calcio de la escoria en comparación con las muestras descritas anteriormente. Con un 5 % se observó una distancia de infiltración de alrededor de 690 μm, mientras que con 1 % fue de 560 μm. Ambas muestras (1 y 5 % de SiO<sub>2</sub>) mostraron altos porcentajes de porosidad en comparación con todas las muestras que se analizaron en este estudio. También se observa que la formación de la fase MgFeAlO<sub>4</sub> se llevó a cabo cerca de los granos del refractario localizados en la interface refractario/escoria, mientras que los iones de Si y Ca de la escoria avanzaron en una dirección hacia la cara fría del refractario, formando silicatos de calcio magnesio.

Es posible que la fase forsterita (Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) la cual ya tenía el refractario antes del ataque químico, se mezcló con los iones de Si y Ca de la escoria, por eso se puede atribuir que esta fase (silicatos de calcio magnesio) se ve más grande en la mezcla de 5 % en comparación con 1 % de nano-SiO<sub>2</sub>, ya que en 5 % había una mayor formación de MgSiO<sub>4</sub> antes del ataque químico.



**Figura 6.78** Micrografía de la microestructura de la muestra de MgO + 1 % de nano-SiO<sub>2</sub> atacado con escoria de horno de arco eléctrico a 1450 °C por 4 h.



**Figura 6.79** Micrografía de la microestructura de la muestra de MgO + 5 % de nano-SiO<sub>2</sub> atacado con escoria de horno de arco eléctrico a 1450 °C por 4 h.

### 6.10 Conclusiones del capítulo

En este capítulo se evaluó la resistencia de refractarios con la mayor densidad y sinterizados a 1600 °C al someterlos a un ataque químico por la exposición de escoria de horno de arco eléctrico.

Se observó que el refractario con mejor resistencia al ataque químico fue la muestra con 5 % de nanopartículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , en los cuales no se observa la formación de silicatos de calcio.

En muestras con el 5 % de nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , los espineles ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) que se formaron en la sinterización previa ayudaron a disminuir la infiltración de la escoria. En las muestras de 1 y 5 % de nano- $\text{SiO}_2$  se observó la formación de silicatos de calcio en dirección hacia la cara fría, se piensa que la fase forsterita ( $\text{MgSiO}_4$ ) fue enriquecida de iones de Si y Ca provenientes de la escoria. La muestra con el 5 % de nano- $\text{SiO}_2$  presentó mayor formación de forsterita, así como las fases de mayor tamaño de grano de silicatos de calcio, lo anterior se observa en la tabla 6.3.

En general, el fenómeno de la infiltración se dio en refractarios que tenían una mayor porosidad (porosidad abierta). Este poro abierto, está conectado con otros poros semejantes mediante una canalización conformando toda una red de poros en el interior del refractario, lo cual permite a las fases líquidas ingresar con mayor facilidad hacia su interior.

**Tabla 6.3** Distancia de penetración de la escoria en los refractarios con 1 y 5 % de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$

Nanopartícula en MgO	Distancia de profundidad ( $\mu\text{m}$ ) en 1 y 5 %	
	1 % peso	5 % peso
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	250	150
$\text{Al}_2\text{O}_3$	150 - 350	150
$\text{SiO}_2$	560	690
<b>MgO</b>	200	

## CAPÍTULO 7

### CONCLUSIONES

El presente capítulo tiene como principal propósito exponer las conclusiones relevantes a las que se llegó en base a resultados obtenidos, a muestras sinterizadas a temperaturas de 1300, 1500 y 1600 °C con adiciones de nanopartículas ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ) al MgO. Por lo que a continuación se exponen las siguientes conclusiones:

A 1300 °C

- En muestras calentadas a la temperatura de 1300 °C, tanto la referencia como las mezclas que incluyen las diferentes concentraciones de nanopartículas ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ), se obtuvieron densidades relativamente bajas, lo anterior debido precisamente a que la temperatura no alcanza a producir una sinterización efectiva para disminuir la porosidad. Las mezclas de composiciones de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$  presentaron mayor porosidad, es importante mencionar que surgieron nuevas fases ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  y  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  respectivamente) que causaron micro-grietas en el refractario.
- A esta temperatura, en el análisis de fases por medio de DRX se detecta la formación de fases de magnesioferrita ( $\text{Mg}_2\text{FeO}_4$ ), magnesia alúmina ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) y forsterita ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ), lo anterior para las diferentes nanopartículas adicionadas respectivamente ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$ ) a la matriz de MgO.

A 1500 y 1600 °C.

- Con la adición del 5 % de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a 1500 °C el refractario presenta la mayor densidad ( $3.48 \text{ g/cm}^3$ ) en comparación con todas las temperaturas estudiadas y composiciones que contenían  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$ . En muestras de 1500 y 1600 °C la fase magnesioferrita ( $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  punto de fusión 1700 °C) se localizó en los límites de grano del MgO actuando como liga cerámica y ayudó a formar ángulos dihédricos. Con adiciones del 5 % en peso de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  la magnesioferrita se detectó también en forma de cruz sobre los granos del MgO. Mediante EDX se detectó la fase óxido de calcio magnesio hierro en los puntos triples, el contenido de CaO de esta fase fue debido a que se encontraba como impureza en el MgO utilizado como materia prima.
- En 1500 y 1600 °C la adición de nano  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  causó un decremento en la densidad de las muestras sinterizadas, dicha tendencia también fue presentada a 1300 °C, ya que cuando se estudio microestructuralmente en el MEB, la fase formada espinela alúmina ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  con punto de fusión 2135 °C) generó alrededor de esta fase grietas, debido a la diferencia en los coeficiente de expansión térmica del MgO y la espinela  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ .
- A las tres temperaturas estudiadas (1300, 1500 y 1600 °C) con las mezclas de MgO-nano- $\text{SiO}_2$  se observó la misma tendencia de disminución en densidad y aumento de porosidad. La fase formada de forsterita ( $\text{MgSiO}_4$  punto de fusión 1888 °C) causó decremento en la densidad, así mismo se formó la fase silicato de magnesio calcio (fase de bajo punto de fusión 1499 °C) esta fase se formó debido a que el CaO (impureza del MgO) se mezcló con la nano-sílice adicionada.

- Las muestras calentadas a 1600 °C presentaron altas densidades en comparación con las muestras calentadas a 1300 y 1500 °C (exceptuando la muestra de 5% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 1500 °C).

Efecto en las propiedades físicas (Esfuerzo a la compresión en Frio (CCS)):

- El análisis del esfuerzo de compresión en frío (CCS) se realizó a muestras sinterizadas a 1600 °C, ya que estas presentaron los mayores valores en densidad. La adición de las nanopartículas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> adicionadas a la matriz de MgO provocaron una tendencia a incrementar en el esfuerzo de compresión en frío, el valor más alto fue en el refractario con el 5 % en peso de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, el cual obtuvo un valor de 64 MPa, esto fue debido a que las muestras de MgO + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presentaron valores mayores de densidad con adiciones de nano-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y las muestras de MgO + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presentaron una disminución en densidad con adiciones de nano-α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, esto debido a la formación de microgrietas formadas, las cuales se piensa que ayudaron evitar la propagación de grietas por las carga mecánica aplicada. Con muestras de MgO + SiO<sub>2</sub> se obtuvieron muestras con porosidades abiertas las cuales afectaron considerablemente en la resistencia del refractario.

Efecto de propiedades químicas (Prueba de ataque químico por escoria de acero).

- En el análisis químico por escorias, se observó la mínima infiltración de escorias en los refractarios conteniendo MgO-nano-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (en 1 y 5 %).

- La fase espinela  $MgAl_2O_4$  formada en muestras conteniendo un 5 % de nano- $Al_2O_3$ , ayudó a frenar la penetración por escorias, debido a la característica de ser una espinela no humectante por escorias.
- En las muestras de  $MgO-SiO_2$  (en 1 y 5 % de  $SiO_2$ ) debido a la mayor porosidad obtenida en el sinterizado, se observó que hubo una infiltración considerable de escoria, lo que ocasionó la degradación y disolución de la escoria en el refractario causando la formación de fases de bajo punto de fusión.
- La existencia de grietas, fisuras y poros determinó prioritariamente el comportamiento del refractario en la prueba del ataque químico.

De los resultados obtenidos, se puede concluir que la mejor composición fue la del 5 % con nano- $Fe_2O_3$  y nano- $Al_2O_3$  sinterizada a  $1600\text{ }^\circ\text{C}$ , ya que desarrollaron excelentes propiedades mecánicas y en la prueba de corrosión por escoria de acero, la distancia de penetración fue mínima. Se puede proponer a estas dos composiciones refractarias como una alternativa de uso en revestimientos de ollas metalúrgicas.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. C71-12, A.S., *Terminology Relating to Refractories*, 2003, ASTM International: West Conshohocken.
2. Bag, M., *Development of Environment Friendly New Generation MgO-C Brick Using Nano Carbon*, in *Department Of Ceramic Engineering National Institute of Technology Rourkela* 2011, Institute of Technology Rourkela.
3. Schacht, C.A., *Refractories Handbook*. 1 ed 2004.
4. Subrata, B., *Properties of Refractories*, in *Refractories Handbook* 2004, CRC Press. p. 1-10.
5. *Refractarios.Leccion3.FabricacionProductosREFRACTARIOS.pdf*. Available from: <http://www6.uniovi.es/usr/fblanco/Refractarios.Leccion3.FabricacionProductosREFRACTARIOS.pdf>.
6. Elías, X. *Optimización de procesos cerámicos industriales*. 2001; Available from: <http://es.scribd.com/doc/46292533/Ceramicos-MARE>.
7. Galakhov, A.V., *Agglomerates in nanopowders and ceramic technology*. *Refractories and Industrial Ceramics*, 2009. 50(5): p. 348-353.
8. Gleiter, H., *Nanostructured materials: basic concepts and microstructure*. *Acta Materialia*, 2000. 48(1): p. 1-29.
9. Chen, M., C. Lu, and J. Yu, *Improvement in performance of MgO–CaO refractories by addition of nano-sized ZrO<sub>2</sub>*. *Journal of the European Ceramic Society*, 2007. 27(16): p. 4633-4638.
10. Manivasakan, P., et al., *Effect of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles on Properties of Silica Refractory*. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010. 93(8): p. 2236-2243.
11. Satpathy, S., *Influence of nano-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the microstructure and property development of silica brick*, in *NIT-Rourkela* 2008, National institute of Technology Rourkela: Rourkela.

12. S. Adak, A.S.B., A.K. Chattopadhyay, R.P. Rana. *Development of new generation magnesia carbon brick using nano-carbon*. in *54th INTERNATIONAL COLLOQUIUM ON REFRACTORIES 2011*. 2011. Aachen, Germany: ECREF European Centre for Refractories gemeinnützige GmbH.
13. Bag, M., *Development of Environment Friendly New Generation MgO-C Brick Using Nano Carbon*, in *Department Of Ceramic Engineering 2011*, National Institute of Technology Rourkela: Rourkela, India. p. 73.
14. Azhari, A., F. Golestani-Fard, and H. Sarpoolaky, *Effect of nano iron oxide as an additive on phase and microstructural evolution of Mag-Chrome refractory matrix*. *Journal of the European Ceramic Society*, 2009. 29(13): p. 2679-2684.
15. Mongillo, J.F., *Nanotechnology 1012007*.
16. Lunge, F.F., *Powder Processing Science and Technology for Increased Reliability*, in *J. Am. Ceram. SOC.*, 1989: Pittsburgh. p. 14.
17. Feng, J.Q. and D.A. Hays, *Relative importance of electrostatic forces on powder particles*. *Powder Technology*, 2003. 135-136: p. 65-75.
18. Heady, R. and J. Cahn, *An analysis of the capillary forces in liquid-phase sintering of spherical particles*. *METALLURGICAL TRANSACTIONS*, 1970. 1(1): p. 185-189.
19. Rahaman, N., *Ceramic Processing and Sintering* 2003: Marcel Dekker Incorporated.
20. Kamiya, H., et al., *Analysis of Anionic Polymer Dispersant in Dense Alumina Suspension with Various Additive Content by Using Colloidal Probe AFM*, in *Improved Ceramics through New Measurements, Processing, and Standards* 2006, The American Ceramic Society. p. 65-70.
21. Greenwood, R. and K. Kendall, *Selection of Suitable Dispersants for Aqueous Suspensions of Zirconia and Titania Powders using Acoustophoresis*. *Journal of the European Ceramic Society*, 1999. 19(4): p. 479-488.

22. SLJSLICK, S.T.J.D.A.K.E.S., *Interparticle Collisions Driven by Ultrasound*, 1990, School of Chemical Sciences, University of Illinois at Urbana-Champaign, Urbana, IL: Illinois. p. 1067 - 1069.
23. Thoma, S.G., M. Ciftcioglu, and D.M. Smith, *Determination of agglomerate strength distributions Part 3. Application to titania processing*. Powder Technology, 1991. 68(1): p. 71-78.
24. Li, L., Y. Urushihara, and J. Matsui, *Preparation of Modified Non-Agglomerated Dry Nanofillers Using Supercritical Fluids*. JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING OF JAPAN, 2007. 40(11): p. 993-998.
25. Francisco, F.I.J., *Procedimiento para la dispersion de nanoparticulas en seco y la obtencion de estructuras, jerarquicas y recubrimientos* O.M.d.I.P. intelectual, Editor 2010: España.
26. Lee, C.-S., J.-S. Lee, and S.-T. Oh, *Dispersion control of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles using a mixed type of mechanical and ultrasonic milling*. Materials Letters, 2003. 57(18): p. 2643-2646.
27. Zhou, S.Z., SX); Wu, LM (Wu, LM); Xiong, MN (Xiong, MN); He, QY (He, QY); Chen, GD (Chen, GD), *Dispersion and UV-VIS properties of nanoparticles in coatings*. JOURNAL OF DISPERSION SCIENCE AND TECHNOLOGY, 2004. 25: p. 417-433
28. Liu, Y., et al., *De-agglomeration and Dispersion of Nano-TiO<sub>2</sub> in an Agitator Bead Mill*. Journal of Dispersion Science and Technology, 2006. 27(7): p. 983-990.
29. Sato, K., et al., *Ultrasonic Dispersion of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles in Aqueous Suspension*. Journal of the American Ceramic Society, 2008. 91(8): p. 2481-2487.
30. Mukai K, T.Z., Goto K, Takashime T, *Fluxes and salts*, in *6th Conference on molten slags2000*.
31. Rymon-Lipinsky, T., *Oxidation shemmende Wirkung von Metallzusätzen in feuerfesten kohlenstoffhaltigen Werkstoffen*. 1988. 108: p. 1264-1267.
32. Kuznetsov, D.V., et al., *Nanomaterials in refractory technology*. Refractories and Industrial Ceramics, 2010. 51(2): p. 61-63.

33. Yamaguchi, A., *Self-Repairing Function in the Carbon-Containing Refractory*. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2007. 4(6): p. 490-495.
34. Engel R, M.R., Pretorius E, *Refractory/slag system for ladles and secondary refining processes*. Iron and Steelmaker, 1997. 24: p. 50-60.
35. Lee, W.E. and S. Zhang, *Melt corrosion of oxide and oxide&#8211;carbon refractories*. International Materials Reviews, 1999. 44(3): p. 77-104.
36. Lee, W.E. and R.E. Moore, *Evolution of in Situ Refractories in the 20th Century*. Journal of the American Ceramic Society, 1998. 81(6): p. 1385-1410
37. [http://es.wikipedia.org/wiki/Anexo:Producci%C3%B3n\\_de\\_acero\\_por\\_pa%C3%As](http://es.wikipedia.org/wiki/Anexo:Producci%C3%B3n_de_acero_por_pa%C3%As).
38. Palacios J.M., L., J.I. e Iniesta, L, *La fabricación del acero*. J. Aceros inoxidables, 2002: p. 45-139.
39. Colombier, R.Y.H., *Aceros inoxidables, aceros refractarios*, 1968, Editorial Urmo: España. p. 543-608.
40. Fruehan, R.J., *The making, shaping, and treating of steel*. 11th edition ed1998: AISE Steel Foundation.
41. Sánchez, J.M.B., *Análisis de mapas de espesor en líneas de proceso de acero inoxidable*, in *Universidad de Cádiz 2000*, Universidad de Cádiz Cádiz, España.
42. Blumenfeld, P., et al., *Recent improvements in Arcelor steel ladles through optimization of refractory materials, steel shell and service conditions*. Revue de Métallurgie, 2005. 102(03): p. 233-239.
43. Beskow, K., et al., *Chemical characteristics of inclusions formed at various stages during the ladle treatment of steel*. Ironmaking & Steelmaking, 2002. 29(6): p. 427-435.
44. N. N. Tripathi, M.N., A. Sandberg, Du Sichen, *Effect of ladle age on formation of non-metallic inclusions in ladle treatment* Ironmaking & Steelmaking - IRONMAKING STEELMAKING ,, 2004. 31: p. 235-240.

45. Beskow, K., et al., *Impact of slag-refractory lining reactions on the formation of inclusions in steel*. Ironmaking & Steelmaking, 2004. 31(6): p. 514-518.
46. Visloguzova, K., I.; Serova, L.; Khoroshikh, M., *Corundum-periclase-carbon refractories for lining steel-pouring ladles*. Academic Journal, 2010. 51(1): p. 9.
47. Alper, High Temperature Oxides, Academic Press, Inc ., 1970
48. Ihobe , S.A., *Libro blanco de minimizacion de residuos y emisiones de escoria de aceria* Sociedad publica gestion ambiental 1999: p. 127.
49. S.Mizuta, M. Parish and H.K. Bowen, Dispersion of BaTiO<sub>3</sub> powders, Ceramics international, Vol, 10 N,2, 1994.
50. M.N. Rahaman, Ceramic Processing and Sintering , Marcel Dekker, Inc, Second Edition, p. 875.

## ÍNDICE DE TABLAS

		<i>Pag</i>
<b>Tabla 2.1</b>	Mecanismos de transferencia de materia	18
<b>Tabla 2.2</b>	Mecanismos de transporte de materia en estado sólido por difusión	19
<b>Tabla 4.1</b>	Producción de acero en el mundo y en principales países	44
<b>Tabla 4.2</b>	Diferentes composiciones del revestimiento de las ollas metalúrgicas.	54
<b>Tabla 5.1</b>	Principales fases cristalinas en la escoria de acero del horno de arco eléctrico.	63
<b>Tabla 5.2</b>	Análisis químico mediante pérdida por ignición de la materia prima (MgO).	64
<b>Tabla 5.3</b>	Composición química de la escoria de acero	65
<b>Tabla 5.4</b>	Tamaños promedio de las nanopartículas utilizadas	65
<b>Tabla 5.5</b>	Dispersantes utilizados y valor de pH.	67
<b>Tabla 5.6</b>	Ensayos realizados con los seis diferentes dispersantes y sin dispersante utilizando como medio líquido la acetona.	70
<b>Tabla 5.7</b>	Composición de las mezclas refractarias realizadas a tres diferentes temperaturas 1300, 1500 y 1600 °C	81
<b>Tabla 5.8</b>	Factores de corrección por temperatura utilizados en la prueba de densidad.	88

## ÍNDICE DE FIGURAS

	Pag
<b>Figura 2.1</b> Representación de los cuatro elementos principales de un refractario.	7
<b>Figura 2.2</b> Equipos industriales que se utilizan para realizar la molienda de las materias primas.	12
<b>Figura 2.3</b> Mezclador industrial	13
<b>Figura 2.4</b> Prensa hidráulica para la generación de ladrillos refractarios en verde.	15
<b>Figura 2.5</b> Sinterizado de partículas.	17
<b>Figura 2.6</b> Etapas del proceso de sinterizado.	17
<b>Figura 2.7</b> Mecanismos de transporte de materia durante las etapas de la sinterización.	20
<b>Figura 2.8</b> Empaquetamiento de aglomerados de partículas muy finas las cuales se encuentran congregadas en diferentes fragmentos de la muestra	21
<b>Figura 2.9</b> Sinterización uniforme de partículas más grandes distribuidas a lo largo de la muestra.	22
<b>Figura 2.10</b> Horno túnel utilizado para la sinterización de refractarios.	22
<b>Figura 3.1</b> Esquema de una molécula surfactante.	30
<b>Figura 3.2</b> a) Estabilización de una repulsión estérica entre colas orgánicas de las moléculas surfactantes b) Estabilización por micela.	30
<b>Figura 3.3.</b> Estabilización de una suspensión: a) Estabilización por el surfactante con carga negativa b) Estabilización de micelas cargadas negativamente.	31
<b>Figura 3.4</b> Dispersión tipo húmedo, proceso de humectación y dispersión.	32
<b>Figura 3.5</b> Dispersión por colisión.	34
<b>Figura 4.1</b> Esquema de producción de acero en el proceso de acería.	46
<b>Figura 4.2</b> Materias primas utilizadas para la producción de acero.	47
<b>Figura 4.3</b> Horno de arco eléctrico para fundición de materias primas.	48
<b>Figura 4.4</b> Convertidor AOD para el refinamiento de acero inoxidable.	49

<b>Figura 4.5</b>	Vaciado de una colada en el AOD sobre una olla de metalurgia.	50
<b>Figura 4.6</b>	Olla metalúrgica para refinación del acero.	50
<b>Figura 4.7</b>	Representación esquemática de los diferentes revestimientos de capas de una olla metalúrgica.	51
<b>Figura 4.8</b>	Partes principales del revestimiento de trabajo de una olla metalúrgica.	53
<b>Figura 4.9</b>	Esquema de: a) Máquina de colada continua b) Líneas de laminado del acero inoxidable.	56
<b>Figura 4.10</b>	Tratamiento del acero para la transformación de los desbaste en bobinas.	57
<b>Figura 5.1</b>	Difracción de rayos X del MgO, el cual muestra los picos característicos de la periclasa (MgO) con sus planos de difracción.	60
<b>Figura 5.2</b>	Difracción de rayos X de nanopartículas Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -α ó hematita, el cual muestra los picos característicos con sus planos de difracción.	61
<b>Figura 5.3</b>	Difracción de rayos X del Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - α ó alúmina, el cual muestra los picos característicos con sus planos de difracción.	61
<b>Figura 5.4</b>	Difracción de rayos X del SiO <sub>2</sub> ó sílice, el cual muestra los picos característicos con sus planos de difracción.	62
<b>Figura 5.5</b>	Difracción de rayos X de escoria de horno de arco eléctrico.	63
<b>Figura 5.6</b>	a) Vibrador donde va colocado el molino, b) Molino de bolas de tungsteno, c) Tamiz con tamaño de malla menor 45 μm.	66
<b>Figura 5.7</b>	Gradilla con tubos de ensaye los cuales contienen las nanopartículas dispersas en medio acuoso.	68
<b>Figura 5.8</b>	Resultados de la prueba de estabilidad de dispersión de nanopartículas de hematita α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> por el método de volumen de sedimentación.	73
<b>Figura 5.9</b>	Sedimentación de nanopartículas con 1 g de hematita (α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) y dispersante polimérico pasados 12 días. a) Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Crodafos 010-LQ b) Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Crodafos 03-LQ c) Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Oratan 850 d) Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Oratan 681 e) Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Triton X-100 f) Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Zephyrym g) Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Acetona.	74
<b>Figura 5.10</b>	Resultados de la prueba de estabilidad de dispersión de nanopartículas de α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> por el método de volumen de sedimentación.	76

<b>Figura 5.11</b>	Sedimentación de nanopartículas con 1 g de alúmina ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y dispersante polimérico, pasados 12 días. a) $\text{Al}_2\text{O}_3$ - Crodafos 010-LQ b) $\text{Al}_2\text{O}_3$ - Crodafos 03-LQ c) $\text{Al}_2\text{O}_3$ - Oratan 850 d) $\text{Al}_2\text{O}_3$ - Oratan 681 e) $\text{Al}_2\text{O}_3$ - Triton X-100 f) $\text{Al}_2\text{O}_3$ - Zephyrym g) $\text{Al}_2\text{O}_3$ - Acetona.	77
<b>Figura 5.12</b>	Resultados de la prueba de estabilidad de dispersión de nanopartículas de $\text{SiO}_2$ por el método de volumen de sedimentación.	78
<b>Figura 5.13</b>	Sedimentación de nanopartículas con 1 g de $\text{SiO}_2$ y dispersante polimérico, pasados 12 días. a) $\text{SiO}_2$ - Crodafos 010-LQ b) $\text{SiO}_2$ - Crodafos 03-LQ c) $\text{SiO}_2$ - Oratan 850 d) $\text{SiO}_2$ - Oratan 681 e) $\text{SiO}_2$ - Triton X-100 f) $\text{SiO}_2$ - Zephyrym g) $\text{SiO}_2$ - Acetona.	79
<b>Figura 5.14</b>	a) Prensa hidráulica de 20 toneladas. b) Molde utilizado para hacer compactados de polvo de $\text{MgO}$ .	82
<b>Figura 5.15</b>	Rampas de calentamiento y enfriamiento a 5 °C por minuto, con una estancia de 4 h. a) 1300 °C, b) 1500 °C, c) 1600 °C.	83
<b>Figura 5.16</b>	Equipo para pulir muestras refractarias.	84
<b>Figura 5.17</b>	Recubridor de grafito utilizado para conseguir muestras con superficies conductoras de electrones.	85
<b>Figura 5.18</b>	Proceso de obtención de densidad y porosidad en base a los tres diferentes pesos obtenidos a la muestra.	89
<b>Figura 5.19</b>	Equipo para realizar la resistencia en compresión en frío (CCS).	90
<b>Figura 5.20</b>	Muestra con 1% de $\text{Fe}_2\text{O}_3$ a 1500 °C, antes de realizarle el ensayo de compresión.	91
<b>Figura 5.21</b>	Escoria de acero de horno de arco eléctrico, con tamaño entre 5 a 10 cms	92
<b>Figura 5.22</b>	Compactados de escoria de acero sobre muestras refractarias ( $\text{MgO}$ + Nanopartículas).	93
<b>Figura 5.23</b>	Corte transversal de las muestras atacadas por escoria de acero de horno de arco eléctrico a 1450° C por 4 h.	93
<b>Figura 6.1</b>	Difractograma de la probeta realizadas con una composición del 100 % de periclasa ( $\text{MgO}$ ) y sinterizada a 1300 °C por 4 horas.	97
<b>Figura 6.2</b>	Patrones de difracción de rayos X de probetas con composición de: a) 100 % $\text{MgO}$ , b) $\text{MgO}$ + 1 % de $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , c) $\text{MgO}$ + 3 % de $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , d) $\text{MgO}$ + 5	98

	% de $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , sinterizadas a 1300 °C por 4 horas.	
<b>Figura 6.3</b>	Patrones de difracción de rayos X de probetas con composición de: a) 100 % MgO, b) MgO + 1 % de $\text{Al}_2\text{O}_3$ , c) MgO + 3 % de $\text{Al}_2\text{O}_3$ , d) MgO + 5 % de $\text{Al}_2\text{O}_3$ , sinterizadas a 1300 °C por 4 horas.	99
<b>Figura 6.4</b>	Patrones de difracción de rayos X de probetas con composición de: a) 100 % MgO, b) MgO + 1 % de $\text{SiO}_2$ , c) MgO + 3 % de $\text{SiO}_2$ , d) MgO + 5 % de $\text{SiO}_2$ , sinterizadas a 1300 °C por 4 horas.	101
<b>Figura 6.5</b>	Probetas con composición del 1,3 y 5 % en peso de $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ , y $\text{SiO}_2$ , las cuales fueron sinterizadas a 1300 °C por 4 horas. Así como también en la parte de arriba, se observa la probeta realizada con 100 % de magnesia (MgO).	103
<b>Figura 6.6</b>	Densidad y porosidad en función del porcentaje en peso de nanopartículas de $\text{Fe}_2\text{O}_3$ adheridas al MgO de las muestras calentadas a 1300 °C por 4 horas.	104
<b>Figura 6.7</b>	Micrografías a diferentes magnificaciones de la probeta con composición del 100 % de MgO sinterizadas a 1300 °C por 4 horas. Así como también un análisis de EDS de la misma probeta de MgO.	106
<b>Figura 6.8</b>	Micrografías a diferentes magnificaciones de la probeta con composición del 1 % de nano- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ adicionadas a la matriz de MgO, sinterizadas a 1300 °C por 4 horas.	108
<b>Figura 6.9</b>	Análisis de EDX de la probeta del 1 % en peso de $\text{Fe}_2\text{O}_3$ dentro de la matriz de MgO, sinterizadas a 1300 °C por 4 horas.	109
<b>Figura 6.10</b>	Micrografías a diferentes magnificaciones de la probeta con composición del 3 % de nano- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ adicionado al MgO y sinterizadas a 1300 °C por 4 horas.	110
<b>Figura 6.11</b>	Análisis de EDS de la probeta del 3 % en peso de nano- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ adicionado al MgO.	111
<b>Figura 6.12</b>	Micrografías a diferentes magnificaciones de la microestructura de la probeta con composición del 5 % de nano- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ adicionadas al MgO, sinterizadas a 1300 °C por 4 horas.	113
<b>Figura 6.13</b>	Análisis de EDS de la probeta del 5 % en peso de nano- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ adicionadas al MgO, en la cual hay una formación de $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ .	114
<b>Figura 6.14</b>	Gráfica de densidad y porosidad en función del porcentaje en peso de nanopartículas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ adheridas al MgO calentadas a 1300 °C por 4 horas.	115
<b>Figura 6.15</b>	Micrografías a diferentes magnificaciones de la probeta con composición del 1 % de $\text{Al}_2\text{O}_3$ adheridas al MgO, sinterizadas a 1300 °C por 4 horas.	116
<b>Figura 6.16</b>	Micrografías a diferentes magnificaciones de la probeta con composición del 3 % de nano- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ adicionadas al	118

	MgO, sinterizadas a 1300 °C por 4 horas.	
<b>Figura 6.17</b>	Análisis de EDS de la probeta con el 3 % en peso de nano-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> adicionado al MgO sinterizado a 1300 °C por 4 horas.	119
<b>Figura 6.18</b>	Micrografías a diferentes magnificaciones de la probeta con composición del 5 % de nano α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> adicionadas al MgO, sinterizadas a 1300 °C por 4 horas.	120
<b>Figura 6.19</b>	Análisis de EDS de la probeta del 5 % en peso de nanopartículas de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> adicionadas al MgO. En la cual se observa una formación de MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .	121
<b>Figura 6.20</b>	Gráfica de densidad y porosidad en función del porcentaje en peso de nanopartículas de SiO <sub>2</sub> de las muestras calentadas a 1300 °C por 4 horas.	123
<b>Figura 6.21</b>	Micrografías a diferentes magnificaciones de la probeta con composición del 1 % de nanopartículas de SiO <sub>2</sub> adheridas al MgO, sinterizadas a 1300 °C por 4 horas	124
<b>Figura 6.22</b>	Micrografías a diferentes magnificaciones de la probeta con composición del 3 % de nano-SiO <sub>2</sub> adicionadas al MgO, sinterizadas a 1300 °C por 4 horas.	125
<b>Figura 6.23</b>	Análisis de EDS de la probeta del 3 % en peso de nanopartículas de SiO <sub>2</sub> adicionadas al MgO, la cual presenta una formación de fase de Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> .	126
<b>Figura 6.24</b>	Micrografías a diferentes magnificaciones de la probeta con composición del 5 % de nanopartículas de SiO <sub>2</sub> adicionadas al MgO y sinterizadas a 1300 °C por 4 horas.	127
<b>Figura 6.25</b>	Análisis de EDS de la probeta del 5 % en peso de nanopartículas de SiO <sub>2</sub> la cual presenta una formación de fase de Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> .	128
<b>Figura 6.26</b>	Difractograma de la probeta realizada con una composición del 100 % de periclase y sinterizado a 1500 °C por 4 horas.	130
<b>Figura 6.27</b>	Difractograma de probetas a diferentes composiciones de nanopartículas (1, 3 y 5 % en peso) de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> adicionadas con el MgO sinterizada a 1500 °C por 4 horas, así como también de la muestra de 100 % de MgO.	131
<b>Figura 6.28</b>	Difractograma de las probetas a diferentes composiciones de nanopartículas (1, 3 y 5 % en peso) de nano-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mezcladas con el MgO sinterizada a 1500 °C por 4 horas, así como también de la muestra de 100 % de MgO.	132
<b>Figura 6.29</b>	Difractogramas de las probetas a diferentes composiciones de nanopartículas (1, 3 y 5 % en peso) de SiO <sub>2</sub> adicionadas con el MgO y sinterizada a 1500 °C por 4 horas, así como también de la muestra de 100 % de MgO.	133
<b>Figura 6.30</b>	Fotografías correspondientes a probetas obtenidas con diferentes composiciones de nanopartículas de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y SiO <sub>2</sub> con 1, 3 y 5 % en peso, sinterizadas a	136

	1500 ° C por 4 horas, en medio de la probeta se muestra el diámetro.	
<b>Figura 6.31</b>	Densidad y porosidad en función del porcentaje en peso de nanopartículas de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> de las muestras sinterizadas a 1500 °C por 4 horas.	137
<b>Figura 6.32</b>	Micrografías a diferentes magnificaciones de la probeta con composición del 100 % de MgO, sinterizadas a 1500 °C.	138
<b>Figura 6.33</b>	Análisis semicuantitativo puntual de EDX correspondiente a la probeta de magnesia (MgO).	139
<b>Figura 6.34</b>	Micrografías a diferentes magnificaciones de la probeta con composición del 1 % de nano-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en la matriz de MgO, sinterizada a 1500 °C.	140
<b>Figura 6.35</b>	Micrografías a diferentes magnificaciones de la probeta con composición del 3 % de nano-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en la matriz de MgO, sinterizada a 1500 °C.	141
<b>Figura 6.36</b>	Análisis semicuantitativo puntual de EDX correspondiente a la probeta de 3 % de nano-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	142
<b>Figura 6.37</b>	Micrografías de la microestructura de la probeta con composición del 5 % de nano-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en el MgO, sinterizada a 1500 °C por 4 h.	144
<b>Figura 6.38</b>	Análisis semicuantitativo puntual de EDX correspondiente a la probeta del 5 % de nano-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	144
<b>Figura 6.39</b>	Densidad y porosidad en función del porcentaje en peso de nano α- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> de las muestras sinterizadas a 1500 °C.	145
<b>Figura 6.40</b>	Micrografías a diferentes magnificaciones de la probeta con composición del 1 % de nano α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en el MgO, sinterizada a 1500 °C.	146
<b>Figura 6.41</b>	Micrografías a diferentes magnificaciones de la probeta con composición del 3 % de nano α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en la matriz de MgO, sinterizada a 1500 °C	147
<b>Figura 6.42</b>	Análisis semicuantitativo de EDX correspondiente a la probeta del 3 % de nano α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . a) Muestra análisis de área a espinela magnesia-alúmina b) Muestra análisis puntual del óxido de calcio aluminio.	148
<b>Figura 6.43</b>	Micrografías a diferentes magnificaciones de la probeta con composición del 5 % de nanopartículas de α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en la matriz de MgO, sinterizada a 1500 °C.	149
<b>Figura 6.44</b>	Análisis semicuantitativo puntual de EDX correspondiente a la probeta del 5% de nano α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	150
<b>Figura 6.45</b>	Densidad y porosidad en función del porcentaje en peso de de las muestras con nanopartículas de α- SiO <sub>2</sub> mezcladas dentro del MgO sinterizadas a 1500 °C por 4 horas.	151
<b>Figura 6.46</b>	Micrografías a diferentes magnificaciones de las muestras con una composición del 1 % de nano-SiO <sub>2</sub> en la matriz	152

	de MgO sinterizadas a 1500 °C por 4 horas.	
<b>Figura 6.47</b>	Micrografías a diferentes magnificaciones de las muestras con una composición del 3 % de nano-SiO <sub>2</sub> en la matriz de MgO sinterizadas a 1500 °C por 4 horas.	153
<b>Figura 6.48</b>	Análisis semicuantitativo puntual de EDX correspondiente a la probeta del 3 % de nanopartículas de SiO <sub>2</sub> mezcladas con el MgO, sinterizadas a 1500 °C por 4 horas.	154
<b>Figura 6.49</b>	Micrografías a diferentes magnificaciones de las muestras con una composición del 5 % de nano-SiO <sub>2</sub> en la matriz de MgO sinterizadas a 1500 °C por 4 horas	155
<b>Figura 6.50</b>	Análisis semicuantitativo puntual de EDX correspondiente a la probeta del 5 % de nanopartículas de SiO <sub>2</sub> mezcladas con el MgO, sinterizadas a 1500 °C por 4 horas.	156
<b>Figura 6.51</b>	Patrones de difracción de la muestra con composición de 100 % de periclusa (MgO) sinterizada a 1600 °C por 4 horas.	157
<b>Figura 6.52</b>	Difractograma de probetas con 1, 3 y 5 % en peso de nano-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> adicionadas al MgO y sinterizadas a 1600 °C por 4 horas y sin adición de nano-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	158
<b>Figura 6.53</b>	Difractograma de probetas con 1, 3 y 5 % en peso de nano-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> adicionadas al MgO y sinterizadas a 1600 °C por 4 horas y sin adición de nano-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	159
<b>Figura 6.54</b>	Difractograma de probetas con 1, 3 y 5 % en peso de nano-SiO <sub>2</sub> adicionadas al MgO y sinterizadas a 1600 °C por 4 horas y sin adición de nano-SiO <sub>2</sub> .	160
<b>Figura 6.55</b>	Fotografías correspondientes a probetas obtenidas con diferentes composiciones de nanopartículas de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y SiO <sub>2</sub> con 1, 3 y 5 % en peso, sinterizadas a 1600 °C por 4 horas.	162
<b>Figura 6.56</b>	Densidad y porosidad en función del porcentaje en peso de nano- Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> adicionadas al MgO de las muestras sinterizadas a 1600 °C	163
<b>Figura 6.57</b>	Micrografías a diferentes magnificaciones de la probeta con composición del 100 % de MgO, sinterizadas a 1600 °C.	164
<b>Fig. 6.58</b>	Análisis de EDX semicuantitativo de área correspondiente a la probeta de magnesia. La fase gris corresponden a granos de magnesia (MgO).	165
<b>Figura 6.59</b>	Micrografías a diferentes magnificaciones de la probeta con composición del 1 % de nano-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en la matriz de MgO, sinterizada a 1600 °C.	166
<b>Figura 6.60</b>	Micrografías a diferentes magnificaciones de la probeta con composición del 3 % de nano-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en la matriz de MgO, sinterizada a 1600 °C.	167
<b>Figura 6.61</b>	Micrografías de la probeta con composición del 5 % de nano-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en la matriz de MgO, sinterizada a 1600 °C.	169

<b>Figura 6.62</b>	Análisis de EDX semicuantitativo puntual correspondiente a la probeta del 5 % de nano-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	169
<b>Figura 6.63</b>	Densidad y porosidad en función del porcentaje en peso de nanopartículas de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> adicionadas al MgO de las muestras sinterizadas a 1600 °C por 4 horas.	171
<b>Figura 6.64</b>	Micrografías de la muestra con composición del 1 % de nano-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en la matriz de MgO, sinterizada a 1600 °C.	172
<b>Figura 6.65</b>	Micrografías correspondientes de la muestra con composición del 3 % de nano-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en la matriz de MgO, sinterizada a 1600 °C	173
<b>Figura 6.66</b>	Análisis de EDX semicuantitativo de área correspondiente a la probeta del 3 % de nano-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	173
<b>Figura 6.67</b>	Micrografías de la muestra con composición del 5 % de nano-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en la matriz de MgO, sinterizada a 1600 °C.	175
<b>Figura 6.68</b>	Análisis de EDX semicuantitativo de área correspondiente a la probeta del 5 % de nano-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	175
<b>Figura 6.69</b>	Densidad y porosidad en función del porcentaje en peso de nanopartículas de Si <sub>2</sub> O adicionadas al MgO de las muestras sinterizadas a 1600 °C por 4 horas.	176
<b>Figura 6.70</b>	Micrografías de la muestra con composición del 1 % de nano-SiO <sub>2</sub> en la matriz de MgO, sinterizada a 1600 °C.	177
<b>Figura 6.71</b>	Micrografías de la muestra con composición del 3 % de nano-SiO <sub>2</sub> en la matriz de MgO, sinterizada a 1600 °C	178
<b>Figura 6.72</b>	Análisis de EDX semicuantitativo de área correspondiente a la probeta del 3% de nano-SiO <sub>2</sub> .	179
<b>Figura 6.73</b>	Micrografías de la microestructura de la muestra con composición del 5 % de nano-SiO <sub>2</sub> en la matriz de MgO, sinterizada a 1600 °C	180
<b>Figura 6.74</b>	Análisis de EDX semicuantitativo de área correspondiente a la probeta del 5 % de nano-SiO <sub>2</sub> .	180
<b>Figura 6.71</b>	Comportamiento de resistencia a la compresión en temperatura ambiente en función de los porcentajes en peso de nano de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> adicionadas al MgO. Los valores corresponden a muestras sinterizadas a 1600 °C.	182
<b>Figura 6.72</b>	Micrografía de la microestructura de la superficie de escoria de horno de arco eléctrico.	185
<b>Figura 6.73</b>	Micrografía de la microestructura de la superficie de la probeta de MgO atacado con escoria de horno de arco eléctrico a 1450 °C por 4 h.	186
<b>Figura 6.74</b>	Micrografía de la microestructura de la muestra de MgO + 1 % de nano-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> atacado con escoria de horno de arco eléctrico a 1450 °C por 4 h.	187
<b>Figura 6.75</b>	Micrografía de la microestructura de la muestra de MgO + 5 % de nano-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> atacado con escoria de horno de arco eléctrico a 1450 °C por 4 h.	188

- Figura 6.76** Micrografía de la microestructura de la muestra de MgO + 1 % de nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> atacado con escoria de horno de arco eléctrico a 1450 °C por 4 h. 189
- Figura 6.77** Micrografía de la microestructura de la muestra de MgO + 5 % de nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> atacado con escoria de horno de arco eléctrico a 1450 °C por 4 h. 189
- Figura 6.78** Micrografía de la microestructura de la muestra de MgO + 1 % de nano-SiO<sub>2</sub> atacado con escoria de horno de arco eléctrico a 1450 °C por 4 h. 191
- Figura 6.79** Micrografía de la microestructura de la muestra de MgO + 5 % de nano-SiO<sub>2</sub> atacado con escoria de horno de arco eléctrico a 1450 °C por 4 h. 191

Microstructural and physico-chemical evolution of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles doped magnesia ( $\text{MgO}$ ) sintered at 1600 °C.

C. Gómez Rodríguez \*, T. K. Das Roy, S. Shaji, G.A Castillo Rodríguez, L. García Quiñonez.  
Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, Universidad Autónoma de Nuevo León, México.

### ABSTRACT

Magnesia refractories were doped with oxide nanoparticles ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , concentrations 1 to 5 wt. %) and sintered at 1600 °C for 4 hours in an electric furnace. The physical properties and microstructural characteristics were reported in terms of density and porosity as well as its morphology and crystalline phases. The morphology and structure were analyzed using scanning electron microscopy (SEM) with energy dispersive X-ray (EDX) and X-ray diffraction (XRD) respectively. The chemical attack against slag was enhanced by the addition of 5 wt. % of nano-sized  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , in fact, with this concentration, it was obtained better results in comparison with those obtained by the nano-size  $\text{Al}_2\text{O}_3$  addition.

### INTRODUCTION

Several research works have been carried out to find the effect of different raw materials based on purity, density, porosity and crystallite size, because the raw materials play a great role on the performance and life of the refractories [1, 2].

Magnesia-carbon brick is taken as standard for lining of ladle metallurgy furnaces for slag lines, basic oxygen furnaces and electric arc furnaces for steel making and also in secondary steel making vessels [3]. Though several efforts have been taken to improve the performance of  $\text{MgO}$  bricks adding different additives, such as  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$  [4-6] but the problems are still there due to increasing severity of operating condition by many folds.

This has created enormous opportunities for further research in the field of refractories. Nanotechnology has been introduced to refractories in recent years [7-9].

Huizhong studied addition of nano  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  into the matrix of Mag-chrome refractory and reported that the sintering temperature was reduced about 150 °C, while there was no report on any phase and microstructural evolutions [10]. Min Chen et al. studied  $\text{MgO}$ - $\text{CaO}$  refractories added with different sized  $\text{ZrO}_2$  (micro-nano powders) sintered at 1600 °C, the densification was promoted with increasing the amount of nano- $\text{ZrO}_2$ ; besides due to the volume expansion caused by the formation of  $\text{CaZrO}_3$ , the thermal shock resistance, and the slag corrosion resistance was enhanced [11].

Zargar et al. studied effect of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  particle size (micro-nano powders) on the densification of magnesia refractories, it was shown that the densification of magnesia was enhanced by reducing the particle size at nano and increased the dissolution of the  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  into  $\text{MgO}$  at relatively low temperatures [12].

Azhari et al. investigated the effect nano- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , up to 8 wt.% in  $\text{MgO}$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$  refractory matrix and found that the formation of magnesioferrite spinel was encouraged at 1350 °C [13].

In the present work, the effect of nanoparticles of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  on the sintering process of magnesia ( $\text{MgO}$ ) grains was investigated.

### EXPERIMENTAL PROCEDURE

Dead burnt magnesia with a particle size < 45  $\mu\text{m}$  was taken as raw material, its chemical composition by loss on ignition (LOI) analysis is shown in Table I. Also, the chemical composition of steel slag used in the static chemical attack test is narrated in the same table. High purity nano iron oxide ( $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) and alumina oxide ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) with an average particle size in the range of 20–50 nm

from Skyspring Nanomaterials, Inc., USA (Table II) was used.

Table I  
Chemical analysis of magnesia.

Raw material	Chemical analysis (%)						
	MgO	C aO	F eO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	S iO <sub>2</sub>	L OI
MgO	97.43	0.9	-	0.06	-	0.6	1.01
Steel	11	2	3	-	6.9	1	-
Slag	.2	9.2	8.4	-	6.9	4.3	-

Table II  
Properties of the high-purity powders.

Powder	Purity (%)	S size nm	SS A m <sup>2</sup> /g	Color
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (α)	99	2-40	40-60	Red bro
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (α)	99.9	5-0	18	White

In order to obtain a suitable and stable suspension of nano-oxides, it was carried out a dispersion process using as a dispersant (Zephrym) and acetone as a dispersion medium and then applying an ultrasonic agitation method during 1 hour. After that, refractory mixtures were made based on the nano-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + MgO and nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + MgO, systems. The nano-oxide variation into the MgO matrix, in terms of concentration was from 0 to 5 wt. %.

Refractory samples with a diameter of 25.4 mm and a height of 25.4 mm were conformed using a uniaxial press at 100 MPa. The refractory samples were sintered in an electric furnace at 1600 °C at a rate of 5 °C/min during 4 hours.

The phase analysis was performed with a Bruker D8 Advance X-ray diffractometer, using the Cu-Kα radiation (40 Kv and 30 mA). The microstructure analysis was performed using a FEI NOVA NANOSEM 200 scanning electron microscope, equipped with an electron dispersive X-Ray spectroscopy (EDX) detector. The bulk density and apparent porosity were obtained by the

method of boiling water using Archimedes' principle.

The chemical attack test by steel slag was carried out using a slag with a particle size < 38 μm. Slag pills with a diameter of 10 mm and a weight of 1 g were obtained by uniaxial press at 30 MPa. After that, the pill was put on the surface of the sintered samples and then using an electrical furnace the test was carried out at 1450 °C during 4 hours.

## RESULTS AND DISCUSSION

Fig.1 shows the effect of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticle additions on bulk density and apparent porosity of the sintered samples at 1600 °C. It is observed that the bulk density begin to increase starting from 1 to 1.5 wt. % of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, however with 2 and 2.5 wt. % of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, the bulk density decreased. This behavior is attributed to the poor distribution of nanoparticles in the matrix. With a further increase of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles, the bulk density increased appreciably reaching a value of 3.37 g/cm<sup>3</sup> at 5 wt. % of nano-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with a value of 1.8 % of apparent porosity. Taking into account the porosity registered in the MgO matrix, it decreased with the addition of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles.

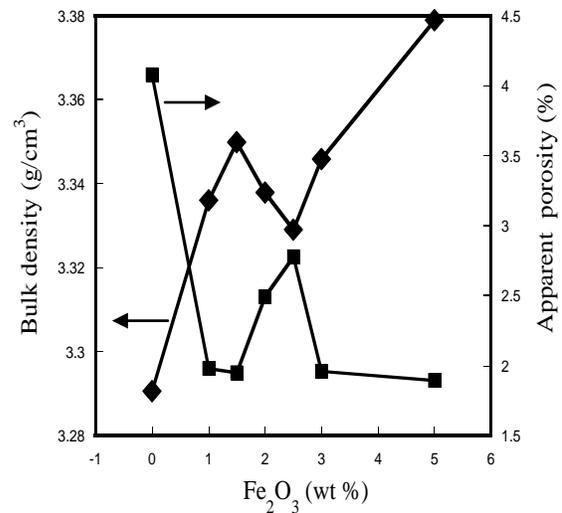


Fig.1. Effect of nano-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition on densification of the MgO samples.

In Fig.2, it is shown the results of the bulk density and apparent porosity of the samples with addition of nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  on the MgO matrix. In this case, it is observed that the bulk density decreased and at the same time the apparent porosity increased with nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  additions, resulting in a higher apparent porosity with 5 wt. % nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$ . It is important to mention that maximum density of the MgO sample was  $3.29 \text{ g/cm}^3$  and 4 % of apparent porosity.

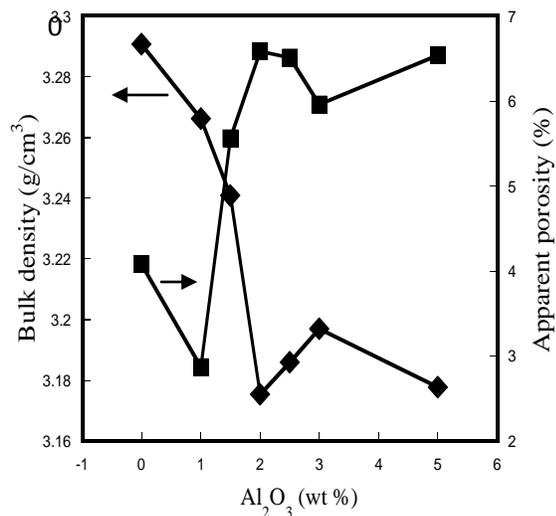


Fig.2. Effect of nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  addition on densification of the MgO samples.

XRD patterns of samples heated at  $1600 \text{ }^\circ\text{C}$  without and with 1, 3 and 5 wt. % nano- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  are shown in Fig.3. In the sample without and with 1 wt. % addition of nano- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , periclase (MgO) was detected as the main crystalline phase. In the samples with 3 and 5 wt. % nano- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , MgO and  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  were the main crystalline phases detected.

Fig.4. shows the XRD patterns of samples without and with 1, 3 and 5 wt. % of nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  heated at  $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ . The samples without and with 1 wt. % of nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , showed periclase (MgO) as the main crystalline phase. At 3 wt. %, it was observed some small peaks corresponding to the magnesium-aluminate spinel phase ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ). This spinel phase was confirmed through the analysis carried out to the 5 wt. %

of nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  additions, the spinel peaks were more evident in intensity.

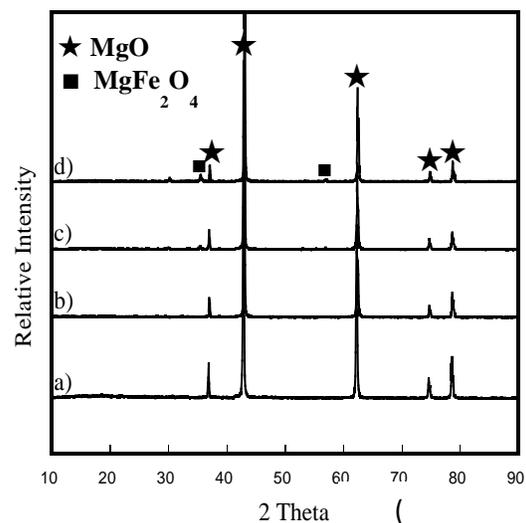


Fig.3. XRD patterns of MgO samples sintering at  $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ : a) without additions, b) with 1 %, c) with 3 % and d) with 5 % nano-  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  addition.

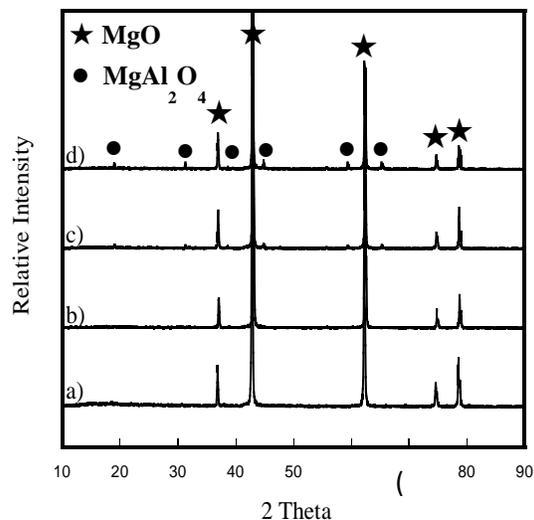


Fig.4. XRD patterns of MgO samples sintering at  $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ : a) without additions, b) with 1 %, c) with 3 % and d) with 5 % nano-  $\text{Al}_2\text{O}_3$  addition.

Fig. 5 shows the typical microstructure of the fractured surface of MgO sample. It was observed porous and a gray phase

corresponding to MgO, as well as, CaO particles as impurities (white phase). An elemental analysis was done using EDX.

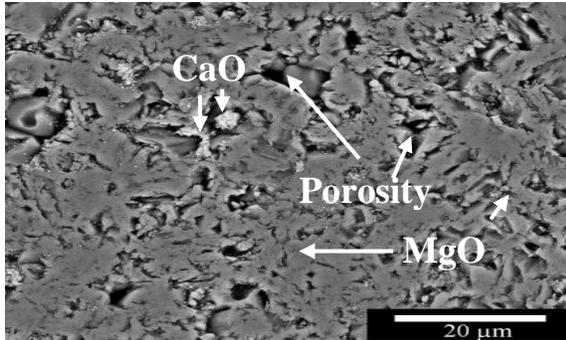


Fig.5. SEM micrographs of sample with MgO sintered at 1600 °C.

SEM images of the samples of nano-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additions heated at 1600 °C are shown in Fig.6. According to the EDX analysis at 1 wt. % of nano-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additions, it was observed the formation of phases containing iron (Fe) and calcium (Ca), these phases characterized by low melting point were found in low proportion and formed due to the reaction of nano-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with CaO impurities resulting in calcium iron oxide.

At 3 wt. % of nano-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, it was shown a homogeneous microstructure with less apparent porosity mostly closed and forming magnesioferrite phase (MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) as revealed in the XRD analysis. With additions of 5 wt. % of nano-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, the phase of magnesioferrite was detected. This was localized at the grain boundaries and triple points as well as in form of white spots on the grains of periclase.

With 3 and 5 wt. % of nano-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, very low amount of calcium iron oxide was detected, which it is believed that Fe was consumed with the Mg to form the magnesioferrite (MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). Thus, it could be concluded that nanopowders of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> added to MgO formed a denser material, this can be attributed to the atomic mobility, given the

fact that the densification was increased with additions of nano-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> due to a good

dispersion of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on matrix, and the formation of vacancies. A high number of vacancies can improve diffusion and this will result in a high densification, also the temperature used 1600 °C, was an important factor in the atomic mobility.

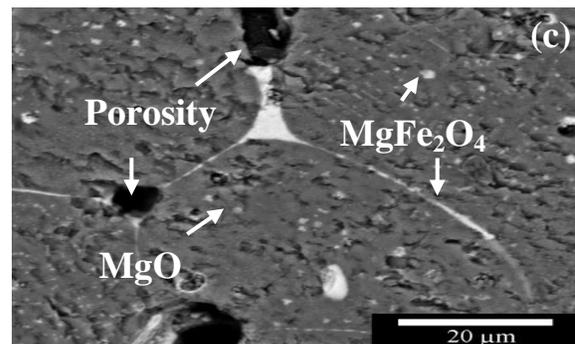
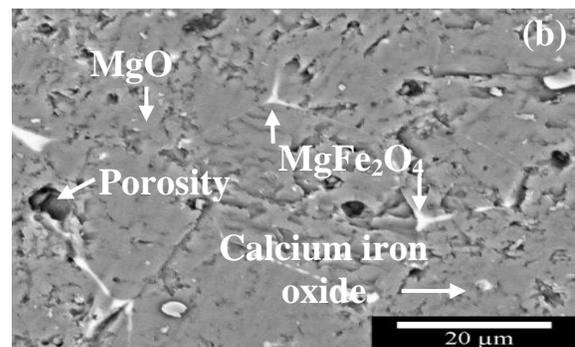
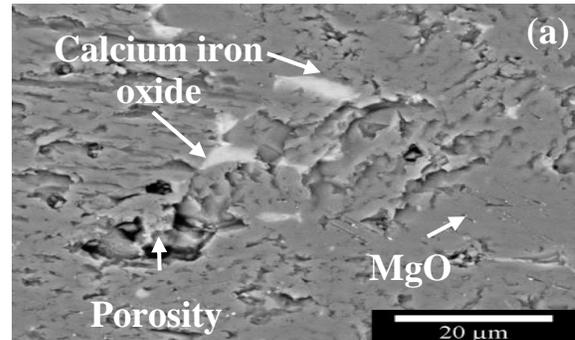


Fig.6. SEM images: (a) MgO-1 wt. % nano Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (b) MgO-3 wt. % nano Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (c) MgO-5 wt.% nano Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, at 1600 °C.

Similarly, SEM micrographs of samples with nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content were obtained, as shown in Fig.7. EDX analysis indicated calcium aluminium oxide in the samples with 1 and 3 wt. % additions of nano- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, this low melting point phase

was formed by the reaction of nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  and the impurity of  $\text{CaO}$  in the magnesia. In the sample containing 5 wt. % additions of nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  the formation of spinel magnesium-alumina ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) was observed.

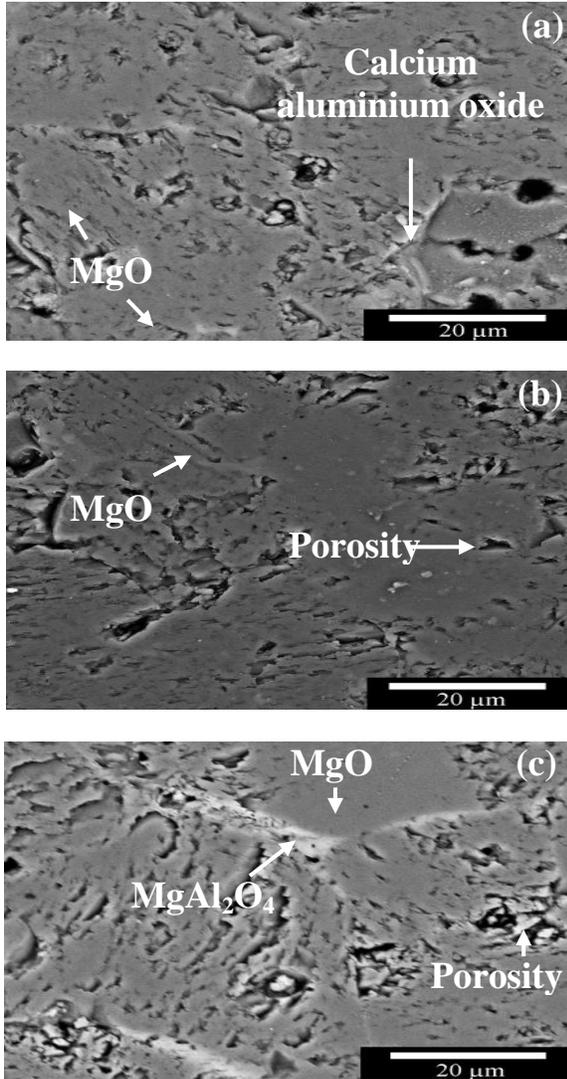


Fig.7. SEM images of: (a) MgO-1 wt. % nano  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (b) MgO-3 wt. % nano  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (c) MgO-5 wt. % nano  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , at 1600 °C.

Microcracks and open porosity around the spinel ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) were detected as shown in Fig.8. This formation is due to the difference in thermal expansion coefficients between  $\text{MgO}$  and  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ .

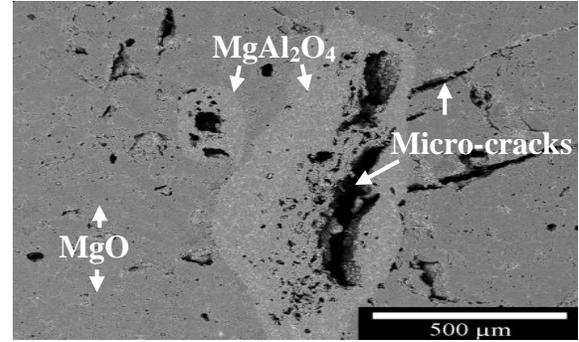
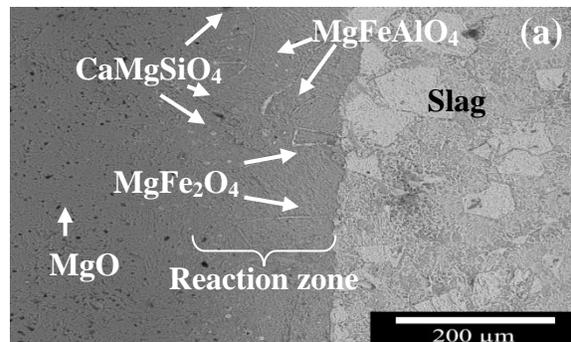


Fig.8. SEM image of sample of MgO-5 wt. % nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , showing spinel of  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  and formation of microcracks.

Fig.9 shows the polished cross-sections of the refractories after slag corrosion test.

It can be seen in both Figs. 9a, b the formation of a reaction zone between the slag and the refractory material. It is observed that the infiltration of slag in the sample with 5 wt. % of nano- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  additions was approximately 150  $\mu\text{m}$  whereas in the sample with 5 wt. % of nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  additions the infiltration was 221  $\mu\text{m}$ . EDX analysis in the sample with 5 wt. % of nano- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  indicated the formation of magnesium silicates ( $\text{CaMgSiO}_4$ ) and iron aluminates, the spinel  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  of refractory sample basically help to stop these two phases and have a denser material. While in the sample with 5 wt. % of nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  the same phases with a greater infiltration was detected, due to increased apparent porosity as observed in the physical analysis, the phase of spinel  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  of the refractory sample equally stopped the infiltration path of the phases due to its non-wetting characteristics.



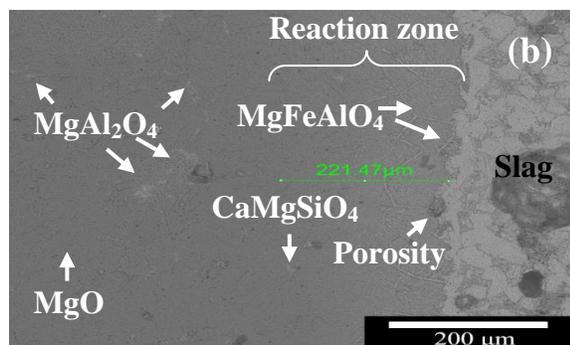


Fig.9. Show a polished cross section by SEM of the sample slag–refractory with: (a) 5 wt. % nano Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (b) 5 wt. % nano Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## CONCLUSION

The addition of nanoparticles of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to MgO and sintering at 1600 °C resulted in morphological, microstructural and physico-chemical changes. Based on the results of structural and morphological analysis, the addition of nano-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> improved magnesioferrite (MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) spinel formation, while additions of nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> also originated the formation of spinel magnesia-alumina (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), both spinels were detected from 3 wt. % in XRD. Additions of nano-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promoted the densification of MgO matrix, on the other hand, additions of nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promoted a decrease in bulk density. The refractory of MgO with 5 wt. % of nano-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> had a low infiltration by steel slag, because of the spinel MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> help in densification of the material.

## ACKNOWLEDGEMENTS

The authors thank to PAICYT- UANL, MÉXICO. C. Gómez Rodríguez and L. García Quiñonez are grateful to CONACYT-MÉXICO for providing doctoral fellowship.

## REFERENCES

1. Maekawa, A., Geji, M., Tanaka, M., Kitai, T., and Furukawa, K., *Influence of impurities in fused magnesia on the properties of MgO-C bricks*. Refractories, 1999. **51**: p. 4.
2. Minami, Y.F., H. Hokii, T. Asano, K., *Effect of MgO purity on the corrosion resistance of MgO-C bricks against high temperature iron oxide slag*. TAIKABUTSU OVERSEAS, 2001. **25**.
3. Buchener, G.a.P., S., *New high performance refractories for BOF vessels*, in *Veitsch-RadexRundschau* 1996. p. 11.
4. Lucion, T., et al., *Effect of TiO<sub>2</sub> additions on the densification of MgO and MgO-CaO mixtures*. Key Engineering Materials, 2004. **264**: p. 209-212.
5. Martinac, V., M. Labor, and N. Petric, *Effect of TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on properties of sintered magnesium oxide from sea water*. Materials Chemistry and Physics, 1996. **46**(1): p. 23-30.
6. Nelson, J.W. and I.B. Cutler, *Effect of Oxide Additions on Sintering of Magnesia*. Journal of the American Ceramic Society, 1958. **41**(10): p. 406-409.
7. Gleiter, H., *Nanostructured materials: basic concepts and microstructure*. Acta Materialia, 2000. **48**(1): p. 1-29.
8. Ferkel, H. and R.J. Hellmig, *Effect of nanopowder deagglomeration on the densities of nanocrystalline ceramic green bodies and their sintering behaviour*. Nanostructured Materials, 1999. **11**(5): p. 617-622.
9. Tjong, S.C. and H. Chen, *Nanocrystalline materials and coatings*. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2004. **45**(1–2): p. 1-88.
10. Huizhong, L.H., Wei Jianxiu. *The influence of nano-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on sintering and mechanical performance of magnesite–chrome refractory*. in *Proceedings of Unitecr 2003*. 2003. Japon.
11. Chen, M., C. Lu, and J. Yu, *Improvement in performance of MgO–CaO refractories by addition of nano-sized ZrO<sub>2</sub>*. Journal of the European Ceramic Society, 2007. **27**(16): p. 4633-4638.
12. Zargar, H.R., et al., *The effect of nano-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on solid-solution assisted sintering of MgO refractories*. Ceramics International, 2012. **38**(8): p. 6235-6241.
13. Azhari, A., F. Golestani-Fard, and H. Sarpoolaky, *Effect of nano iron oxide as an additive on phase and microstructural evolution of Mag-Chrome refractory matrix*. Journal of the European Ceramic Society, 2009. **29**(13): p. 2679-2684.