

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UN MATERIAL CERÁMICO
COMPUESTO POR ÓXIDO DE MAGNESIO Y MAGNETITA.**

LUIS FREDY GONZALEZ CANO

Trabajo presentado como requisito para optar por el título de
Magister en Ciencias Física
Modalidad Profundización

Director:
Prof. Fabio Enrique Fajardo Tolosa.

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento de Física.
Bogotá, Colombia.
2017



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA.

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UN MATERIAL CERÁMICO
COMPUESTO POR ÓXIDO DE MAGNESIO Y MAGNETITA.**

LUIS FREDY GONZALEZ CANO.

Universidad Nacional de Colombia.
Facultad de Ciencias, Departamento de Física.
Bogotá, Colombia.
Diciembre, 2017.

Dedicatoria.

*A mi señora madre Ana Mercedes y mi querida esposa Edna
junto a todos mis seres queridos quienes apoyaron desde un
principio, todo el esfuerzo realizado para poder culminar mis
estudios de Maestría, dedico con mucho cariño este trabajo.*

Contenido.

I Agradecimientos.

II Resumen.

III Abstract.

1 Introducción.

1.1 Objetivo General.....	11.
1.2 Objetivos Específicos.....	11.

2. Características de los materiales Cerámicos.

2.1 Estructura de los óxidos precursores y las fases cristalinas.....	12.
2.1.1 Estructura cristalina de la Espinela.....	13.
2.1.2 Estructura cristalina centrada en las caras.....	15.
2.2 Fases cristalinas	15.
2.2.1 Periclasa - Óxido de magnesio.....	15.
2.2.2 Magnetita.....	16.
2.2.3 Hematita	17.
2.2.4 Ferrita de magnesio	19.

3. Técnicas de Caracterización.

3.1 Difracción de rayos X.....	20.
3.2 Ley de Bragg.....	23.
3.3 Configuración Bragg - Bretano	24.
3.4 Refinamiento Rietveld.....	25.
3.5 Microscopio electrónico de Barrido	26.

4. Síntesis del material cerámico.

4.1 Procedimiento experimental.....	31.
-------------------------------------	-----

5. Resultados y discusiones.

5.1 Caracterización estructural.	33.
5.1.1 Compuesto Óxido de magnesio y magnetita	33.
5.1.2 Patrones de difracción de las muestras cerámicas.	35.
5.1.2.1 Análisis semi-cuantitativo de las muestras cerámicas.	40.
5.1.2.1.1 Análisis de las concentraciones	
5.1.3 Compuesto Periclasa	48.
5.1.4 Compuesto Ferrita de magnesio	48.
5.1.5 Compuestos Magnetita y Hematita.....	50.
5.1.6 Refinamiento Rietveld de los compuestos	52.
5.1.7 Tamaño de los cristales.....	55.
5.2 Caracterización morfológica.....	57.
6. Conclusiones.....	64.
7. Bibliografía.....	67.

Resumen.

Las investigaciones sobre materiales cerámicos con estructura de tipo espinela se han desarrollado a lo largo de las últimas décadas y han considerado como tema de estudio a las ferritas, debido a sus propiedades eléctricas, magnéticas y mecánicas. El interés por el estudio de las propiedades físicas de este material ha llamado la atención de áreas del conocimiento como, la medicina, la ingeniería y la física entre otras, brindando un amplio espectro de aplicaciones en cada una de estas. Por tal motivo, la intención del presente trabajo es la de aportar un mejor conocimiento y entendimiento de la propiedades estructurales y morfológicas de la ferrita de magnesio al igual que las de la hematita y las demás fases presentes en el material cerámico que se sinterizó.

Se presenta entonces tanto la caracterización estructural como el análisis morfológico de un material cerámico compuesto por óxido de magnesio y magnetita. Las muestras cerámicas fueron preparadas mediante la mezcla de polvos precursores variando la cantidad de magnetita mezclada con el óxido de magnesio. Las concentraciones consideradas fueron 5 %, 10 %, 15 %, 20 %, 30 %, 40 %, 50 %, 60 %, 70 %, 80 %, 90 % y 100 % de magnetita en óxido de magnesio. Las muestras cerámicas se sinterizaron empleando la técnica de reacción de estado sólido en el rango de temperaturas de 700 °C incrementando de 100 en 100 hasta los 1100 °C. Para la determinación de la estructura cristalina de las fases presentes en cada muestra y sus parámetros de red, se realizó un análisis cristalográfico a partir de los patrones de difracción obtenidos por la técnica de difracción de rayos x (DRX) y su respectivo refinamiento Rietveld, el cual posteriormente permitió establecer el análisis semi cuantitativo de las fases cristalinas presentes.

Del estudio anterior se encontró la presencia en el material cerámico de las fases $\alpha - Fe_2O_3$ (hematita), la periclasa (MgO) y la ferrita de magnesio Fe_2O_4 , esta última como producto de la reacción entre los precursores químicos. También se observó un aumento del porcentaje en peso de la ferrita de magnesio y de la hematita en las muestras, en la medida que se incrementó la temperatura, simultáneamente se presenta una disminución en el porcentaje en peso de la periclasa.

Estas observaciones se contrastaron con las realizadas mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM), con la cual se caracterizaron morfológicamente las muestras. Con el aumento de la temperatura de sinterización se encontró un mayor tamaño de grano en las fases, como se evidencia en el tamaño final de los cristales calculados a partir de la fórmula de Scherer. El análisis morfológico permitió identificar la presencia de conglomerados cristalinos asociados a la periclasa, la ferrita de magnesio y formas laminares de la fase $\alpha - Fe_2O_3$.

Abstract.

Research on ceramic materials with spinel-type structure have been developed over the past decades. Those investigations have considered ferrites as a subject of study because of their electrical, magnetic and mechanical properties. Interest in the study of the physical properties of this material has attracted other areas of knowledge, such as medicine, engineering and physics, giving a broad spectrum of applications in each of these. Therefore, the intention of this paper is to provide a better knowledge and understanding of the structural and morphological properties of the ferrite magnesium, as well as the hematite and other phases present in the ceramic material that was sintered.

Thus, the structural characterization and morphological analysis of a ceramic material is composed of magnesium oxide and magnetite is shown here. Ceramic samples were prepared by mixing precursor powders varying the amount of magnetite mixed with magnesium oxide. The concentrations percentages considered were 5 % 10 % 15 % 20 % 30 % 40 % 50 % 60 % 70 % 80 % 90 % and 100 % magnetite in magnesium oxide.

Ceramic samples were sintered using the solid state reaction technique, in the temperature range of 700 ° C increasing from 100 in 100 to 1100° C. To determine the crystal structure of the phases present in each sample and network parameters, a crystallographic analysis was performed, out of the diffraction patterns obtained from the technique of x-ray diffraction (XRD) and their respective Rietveld refinement, which subsequently allowed to establish the semi quantitative analysis of crystalline phases.

Therefore the presence in the ceramic phase $\alpha - Fe_2O_3$ (hematite), periclase (MgO) and magnesium ferrite Fe_2O_4 was reported, the latter as the reaction product. Increase in weight percentage of magnesium ferrite and hematite was observed in ceramic samples as the temperature simultaneously augmented, while a decrease in the percentage by weight of periclase occurred.

The previous study establish the presence in the ceramic material of phases $\alpha - Fe_2O_3$ (hematite), periclase (MgO) and the magnesium ferrite Fe_2O_4 , this last one like product of the reaction between the chemical precursors. Also an increase of the percentage in weight of the magnesium ferrite and the hematite in the samples was observed, in the measurement that was increased the temperature, simultaneously appears a diminution in the percentage in weight of periclase. These observations were compared with those made by the technique of scanning electron microscopy (SEM), in which it morphologically characterized each of the samples. With increasing sintering temperature gave higher crystallinity in the phases which is evidenced in the final size of crystals. Morphological analysis identified nano ferrite crystal structures magnesium, as lamellar phase forms associated with $\alpha - Fe_2O_3$.

1. Introducción.

El presente trabajo se enmarca dentro del estudio de los materiales cerámicos, que por sus múltiples aplicaciones tanto en la industria y la medicina como en la ingeniería han motivado el estudio y la caracterización de las cualidades estructurales, morfológicas y físicas que éstos presentan. En este sentido, los materiales cerámicos se clasifican de acuerdo con sus propiedades y usos. Esta clasificación encierra estos los materiales en: cerámicas de uso tradicional, silicatos cerámicos y cerámicos avanzados.

Dicha clasificación define a los materiales cerámicos de uso tradicional como aquellos que en su composición tienen un alto contenido de arcillas. De igual forma, establece que los silicatos son aquellos que en su composición poseen un alto contenido de sílice siendo su forma más usual la vítrea. Finalmente clasifica a los materiales cerámicos avanzados por sus propiedades estructurales, eléctricas, magnéticas y térmicas, debido a las mejoras que pueden ofrecer en cuanto a sus rendimientos en cada una de las áreas en que son empleados [1].

A partir de este primer referente, el presente estudio se enfoca en los materiales cerámicos avanzados, particularmente en los materiales férricos como son las ferritas, que por sus amplias aplicaciones en la ciencia, la industria y la ingeniería han motivado el estudio de este tipo de materiales. Los primeros trabajos en torno a los materiales férricos, se remontan a principios del siglo veinte. Estos trabajos presentan un análisis de cómo la temperatura y el modo de preparación del material cerámico influyen en la transformación de un óxido ferromagnético en un material paramagnético [2]. Hoy en día, los materiales cerámicos que presentan mejores características eléctricas, químicas y mecánicas impulsan la investigación hacia la optimización de los procesos de sinterización y la reducción de costos de producción para fabricar compuestos férricos, buscando precursores químicos más accesibles [3] y con un mayor grado de pureza de los compuestos finales. De igual forma los trabajos alrededor de este tipo de materiales en su avance histórico, se han encargado de determinar y diferenciar sus propiedades físicas, además de estudiar su composición y microestructura en pro de sintetizar nuevos materiales que den cuenta de las necesidades existentes y de las perspectivas generadas a partir de sus aplicaciones actuales.

El amplio interés alrededor de las ferritas ha permitido su desarrollo, basado en la gran diversidad y la utilidad práctica de sus propiedades físicas y químicas mostradas en la fabricación de detectores de humedad y de gases, además de sus propiedades fotoeléctricas y paramagnéticas que se dan en entornos de altas temperaturas [2-4]. Igualmente en la actualidad se están examinando materiales del tipo ferrita de magnesio y espinelas cúbicas multi-funcionales, con el fin de ampliar y mejorar las aplicaciones de los compuestos

semiconductores a partir de sus características magnéticas y catalíticas. Las propiedades, eléctricas y magnéticas de este tipo de ferritas son sensibles a las condiciones de preparación tales como temperatura de sinterización, el tiempo y tipo elementos constituyentes.

A partir de la clasificación dada en este trabajo se hizo énfasis del estudio de las características estructurales y morfológicas de la ferrita de magnesio, por su amplio espectro de aplicaciones en la tecnología desarrollada alrededor de los semiconductores, electrónica y uso en la elaboración de componentes en la sustitución de componentes biológicos (implantes) entre otros usos [2].

Con relación a la ferrita de magnesio hay estudios alrededor de los procesos de sinterización en los que se evidencia la dificultad en la formación de una fase pura, especialmente a baja temperatura de calcinación. Por otro lado las investigaciones se han ocupado del análisis de los aspectos fundamentales de la estabilidad relacionada con el grado de orden presente en estos materiales en los que la ferrita es un componente esencial. Las reacciones de ordenamiento catiónico son un ejemplo de estos y han mostrado como se puede hacer inducir alteraciones en la respuesta dieléctrica, ferro eléctrica, magnética y electrónica de muchos óxidos complejos a partir de dopajes con ferritas, los cuales inducen un reordenamiento de los componentes dentro del material [4].

De otra parte, hay estudios en los que se analiza la difusividad del hierro en reacciones de dopaje con el óxido de magnesio en temperaturas entre los 1000 °C y 1600 °C. En estos se aprecia el efecto de óxido de magnesio en el proceso de difusión del óxido de hierro. Se establece que la difusión es menos pronunciada y muestra una ligera disminución de la Ferrita de magnesio en el rango de temperaturas dado [5].

Así mismo, los trabajos también se han enfocado en las propiedades de las nano partículas de ferrita de magnesio, en los cuales se mide la respuesta eléctrica, la magnetización de saturación y el tamaño del dominio cristalino, haciendo énfasis en las variaciones del método de preparación, los precursores químicos y el rango de temperaturas en las cuales son preparados los materiales [6-11]. La relación entre la estructura y la respuesta electromagnética de las Ferritas es de gran utilidad en la comprensión de sus propiedades, debido a que las características eléctricas y magnéticas de estos materiales dependen en gran medida de la configuración atómica o iónica en estas estructuras.

En la actualidad existen diversos métodos de preparación de las ferritas cada uno de ellos está enfocado al producto final deseado (polvo, película o cuerpo densificado). Uno de estos es el método de reacción de estado sólido, técnica de síntesis que se aplica a los reactivos sólidos y con la cual se preparan las muestras del material cerámico [12-15]. El presente estudio hace uso de polvos de óxidos precursores como son la magnetita que posee una estructura cristalina asociada a la familia de las espinelas y el Óxido de magnesio quien por su parte tiene estructura cristalina cúbica centrada en las caras (fcc).

El interés principal de este trabajo consistió en elaborar varias muestras cerámicas toman-

do los precursores químicos señalados, y preparándolas a partir de la molienda mecánica de estos en un mortero de ágata, teniendo en cuenta que en cada una de ellas varió el porcentaje en peso del óxido de magnesio con el mineral de magnetita. Las muestras en polvo obtenidas en este proceso fueron posteriormente sometidas a tratamiento térmico en un rango de temperaturas de 700 °C a 1100 °C.

Luego y con el fin de obtener una mejor comprensión del material cerámico sinterizado y de su proceso de elaboración, se caracterizó cada muestra sintetizada en el rango temperaturas citado anteriormente. En el estudio se da cuenta de la morfología y la estructura haciendo uso de técnicas de caracterización de materiales como la difracción de rayos X (DRX) y la microscopía electrónica de barrido (SEM).

Los resultados obtenidos del material sinterizado, muestran la dependencia de la cristalinidad de las muestras con la temperatura, además se identificó la presencia de la fases $\alpha - Fe_3O_4$ de la magnetita dentro de un proceso de oxidación con el oxígeno presente como se observa en la caracterización morfológica. Igualmente dentro de los procesos de la reacción de estado sólido se evidenció la formación de la estructura tipo espinela asociada a la ferrita de magnesio ($MgFe_2O_4$).

La caracterización morfológica de las muestras sinterizadas permitió por un lado identificar las formas cristalinas asociadas a las fases de la hematita, periclase y ferrita de magnesio. Además permitió encontrar su tamaño y evidenciar como la temperatura influye en el crecimiento de éstas fases en cada una de las muestras.

EL trabajo se encuentra organizado de la siguiente forma: el primer capítulo describe la motivación y los objetivos del estudio. El segundo capítulo se enfoca en presentar algunas de las características esenciales en los materiales cerámicos, como las estructuras cristalinas de la espinela y la cúbica centrada en las caras, además de la descripción de los óxidos precursores y las fases cristalinas presentes en la reacción de estado sólido. En el capítulo tres se da cuenta de las técnicas de caracterización utilizadas y de los principios físicos inherentes a estas, así como se describe el fenómeno de producción de rayos x, la difracción Bragg, el funcionamiento del microscopio de electrones y el refinamiento Rietveld. En el capítulo cuatro se presenta la técnica de estado sólido y se describe el proceso experimental empleado. Se muestra la caracterización de los polvos precursores a partir del (DRX), identificando los picos de difracción característicos con el fin de poder dar un punto de comparación en la transformación que sufren las fases cristalinas presentes en las muestras cerámicas, a lo largo del tratamiento térmico. Finalmente en el capítulo cinco se da cuenta de los resultados obtenidos y se realiza una discusión de la transformación de la magnetita a hematita así como también el producto de la reacción la ferrita de magnesio. Se cataloga en cada fase los picos de difracción y la evolución de estos en el rango de temperaturas, así mismo se muestra la caracterización morfológica a partir de la comparación de las micrografías obtenidas del (SEM). Finalmente las conclusiones del trabajo son presentadas.

Objetivos.

1.1 Objetivo general.

Sintetizar un material cerámico compuesto de óxido de magnesio y magnetita y caracterizar sus propiedades estructurales.

1.2 Objetivos Específicos.

1.2.1 Sintetizar muestras cerámicas de diferentes concentraciones de óxido de magnesio y magnetita a partir de la reacción de estado sólido.

1.2.2 Determinar los parámetros cristalográficos y análisis de las fases cristalinas del material cerámico a partir de la técnica de difracción de rayos X.

1.2.3 Analizar la morfología del material cerámico mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido.

1.2.4 Caracterizar el material cerámico sintetizado en diferentes rangos de temperaturas.

1.2.5 Caracterizar el material cerámico sintetizado para diferentes concentraciones de magnetita.

2. Características de los materiales cerámicos.

Los materiales cerámicos se pueden definir como sólidos inorgánicos producidos mediante tratamiento térmico haciendo alusión a la etimología de la palabra cerámica que significa quemado o cosa quemada. Estos materiales están conformados por fases cristalinas de diferentes minerales, se pueden encontrar en la naturaleza como sólidos densos. En la fabricación industrial y científica se utilizan en forma de polvos finos, películas o fibras dependiendo de la clase de uso. Estos materiales, están compuestos por soluciones de elementos metálicos y no metálicos, o como en el caso del presente estudio por la solución de óxidos mixtos, los cuales presentan enlaces químicos covalentes o iónicos.

Los materiales cerámicos, se clasifican físicamente a partir de su dureza, densidad, aislación eléctrica y térmica, reactividad química, y bio- compatibilidad. En este sentido por su amplio espectro de características físicas, estos materiales evidencian diversidad de usos en áreas como la ingeniería, la física, la medicina entre otras. Adicionalmente pueden agruparse a partir de su área de empleo y composición de la siguiente manera: a) materiales arcillosos de uso doméstico: cerámicas utilizadas como utensilios de cocina, elementos de decoración y acabados de interiores en la construcción, b) materiales vítreos (silicatos cerámicos), c) cerámicos avanzados que pueden ser cristalinos y no cristalinos.

A continuación se presentan las características de los óxidos precursores utilizados en la preparación de las muestras cerámicas, al igual que las características de las fases cristalinas presentes en el proceso de sinterización. Para ello se da cuenta de sus parámetros cristalográficos y de sus propiedades físicas y se hace un breve resumen de sus usos en la ciencia, la tecnología entre otras. De manera alterna se hace una descripción de la estructura cristalina de la espinela, ya que tanto la magnetita como la ferrita de magnesio poseen esta estructura, al igual que la estructura cubica centrada en las caras a la cual pertenece la periclasa y el óxido de magnesio.

2.1 Estructura de los óxidos precursores y fases cristalinas.

La identificación de las estructuras cristalinas en los compuestos analizados es de vital importancia porque las propiedades eléctricas, magnéticas y estructurales dependen en gran medida de la disposición de los átomos constituyentes de cada uno

de los elementos presentes en estos. En el óxido de magnesio el arreglo atómico se puede asociar a la estructura cristalina cúbica centrada en caras (fcc) de sus siglas en inglés (face centered cubic) y por su parte la magnetita y la ferrita de magnesio se asocian con la estructura cristalina de la espinela, es así como en los siguientes apartes se da una breve descripción de dichas estructuras y se presentan algunas de sus características.

2.1.1 Estructura cristalina de la Espinela.

La espinela inversa toma importancia en el estudio de las fases cristalinas presentes, debido a que tres de las cuatro fases en las muestras cerámicas elaboradas en el presente trabajo poseen este tipo de estructura; además, la mayoría los elementos cerámicos que se estudian en la actualidad están compuestos por óxidos y minerales férricos que presentan estructuras cristalinas asociadas a esta red cristalográfica.

Por su composición las espinelas son óxidos dobles ($AO + B_2O_3$) asociados a elementos metálicos, que poseen fórmula general AB_2O_4 , donde el elemento A puede pertenecer al grupo IIA de la tabla periódica (Berilio, magnesio, Calcio, Estroncio, Bario y Radio), un elemento de transición con estado de oxidación de +2 o un elemento como el Samario (Sm) y el Europio (Eu) y el elemento B es un ión metálico del grupo $IIIA$ (Bario, Aluminio, Galio, Indio, Talio) ó un elemento de transición con número de oxidación de +3 (Escandio, Vanadio, Cromo, Manganeso, Hierro, Cobre, Níquel y Oro)[16].

Las espinelas se clasifican en tres clases:

- a) Espinelas normales, fórmula $[A]_t[B_2]_oO_4$. Ejemplos de las espinelas normales son: $MgAl_2O_4$, $FeAl_2O_4$, $MnAl_2O_4$, $ZnAl_2O_4$, $MgCr_2O_4$ y $FeCr_2O_4$.
- b) Espinelas inversas. $[B]_t[A, B]_oO_4$. Ejemplos de las espinelas inversas son: Fe_3O_4 , $MgFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$ y $CuFe_2O_4$.
- c) Espinelas mixtas con una fórmula $[A_{1-x}B_x]_t[A_xB_{1-x}B]_oO_4$.

La celda unitaria de una espinela normal asociada a un empaquetamiento denso, está conformada por 56 átomos de los cuales 8 corresponden al metal A , 16 al metal B y 32 al Oxígeno.

Una representación de la celda unitaria y de la disposición que presentan los elementos constituyentes de la espinela se presenta a continuación. Así en la figura 1 se muestra la configuración de una posición tetraédrica y su disposición dentro de la celda unitaria de la espinela. En la figura 1-a se indica las posiciones de coordinación de los iones A_{2+} dentro en la configuración tetraédrica. En ésta, cada ión A aparece rodeado por 4 iones O_2 de oxígeno.

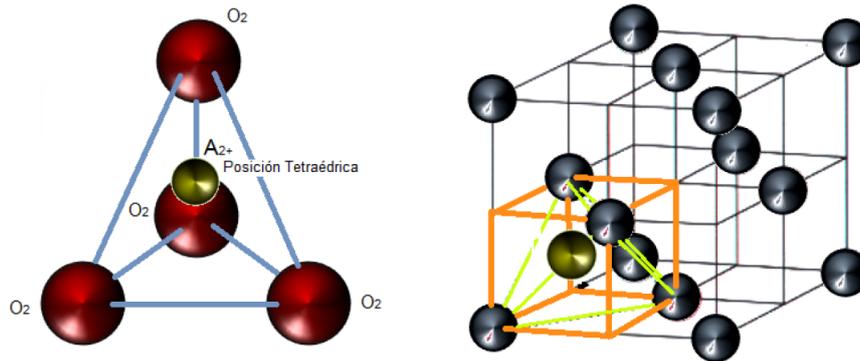


Figura 1. a) Se muestra el arreglo tetraédrico y la posición que ocupa el elemento A_{2+} con cuatro átomos de oxígeno a su alrededor. b) Posición tetraédrica del elemento A_{2+} dentro de la celda cubica unitaria (fcc).

En la figura 2 de igual manera se ha indicado la posición que ocupan los elementos constituyentes dentro de la configuración octaédrica. En la figura 2-a se indican las posiciones de coordinación del oxígeno y el elemento A_{2+} , cada ion se encuentra rodeado de 6 átomos de oxígeno. En la figura 2-b se ilustra la posición de dicho arreglo dentro de la celda unitaria de la espinela.

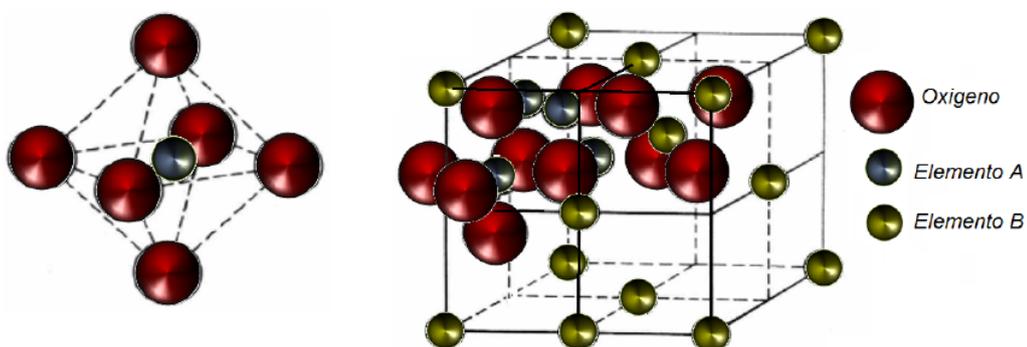


Figura 2. a) Se muestra el arreglo octaédrico y la posición que ocupa el elemento B con seis átomos de oxígeno a su alrededor. b) Celda unitaria de la estructura espinela (fcc).

Finalmente en la espinela, cada ión B_{3+} tiene como vecinos cercanos a 3 iones O_2 y un ion de A_{2+} . En este sentido la estructura descrita corresponde a un red de Bravais tipo fcc (cubica centrada en caras), de 14 iones (dos de A_{2+} , cuatro de B_{3+} y 8 de O_2).

2.1.2 Estructura cristalina cúbica centrada en las caras.

Por ser uno de los óxidos precursores en la preparación del material cerámico, el estudio del óxido de magnesio y la periclusa son de vital importancia dentro del presente trabajo. En este sentido a continuación se expone una breve descripción de la estructura cristalina cúbica centrada en las caras (fcc), además de la clasificación del óxido de magnesio dentro de las estructuras de Bravais y sus características de red.

En la estructura cúbica centrada en las caras, los átomos están situados en los vértices de la celda unitaria y en el centro de sus caras, o sea, en las posiciones de los nudos de la red de Bravais del mismo nombre, tal como se muestra en la figura 3.

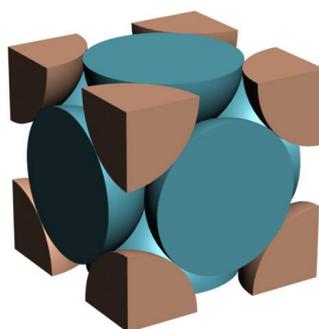


Figura 3. Se muestra el arreglo atómico en la estructura (fcc) [17]

El número de átomos que contiene la celda unitaria es de $4 : \frac{1}{2} \times 6$ átomos (en el centro de las caras) y $\frac{1}{8} \times 8$ átomos (en los vértices).

2.2 Fases cristalinas

En el presente aparte se da una descripción de cada una de las fases cristalinas presentes en el material cerámico. En este sentido se dan los parámetros cristalográficos, además de una primera descripción de cada una de ellas.

2.2.1 Periclusa - Óxido de magnesio.

El óxido de magnesio o magnesia (MgO) es un compuesto obtenido por medio del tratamiento térmico del mineral denominado magnesita o carbonato de magnesio. Las formas más comunes de carbonato de magnesio son la sal anhidra llamada magnesita ($MgCO_3$) y los di, tri y penta hidratos del mineral. Puede ser considerado como el material más

importante dentro de los compuestos cerámicos que tienen aplicación en los procesos de metalurgia. La industria dedicada a la producción de componentes refractarios hace uso de manera vital del óxido de magnesio en la medida en que estos componentes hacen parte de la producción del acero, la transformación del hierro del aluminio y otros metales no ferrosos, incluyendo vidrio, cemento, cerámica, productos químicos, petróleo / petroquímica, etc. Una importante fase del óxido de magnesio obtenido en tratamientos térmicos entre el rango de temperaturas de 600 °C y 1600 °C recibe el nombre de Periclasa [18].

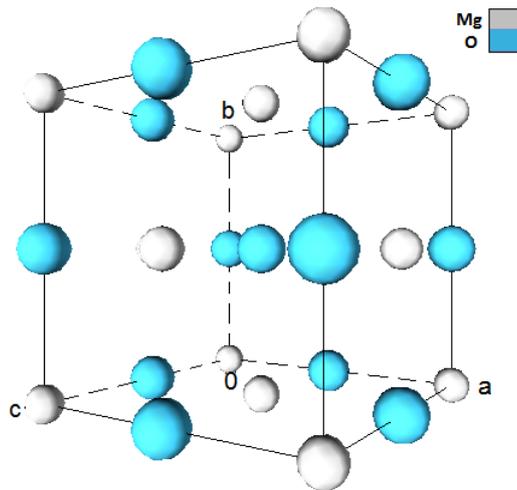


Figura 4. Representación esquemática de la celda unitaria del óxido de magnesio. Las esferas azules representan los átomos de oxígeno mientras que las de color gris a los átomos de magnesio.

Entre sus características físicas el óxido de magnesio posee un punto de fusión de 2852 °C y una dureza según la escala de Mohos de 5,5, además presenta una alta resistencia eléctrica, por lo cual es de gran uso en aplicaciones como aislante eléctrico, su punto de ebullición es de 3600 °C. Presenta una celda tipo cúbica centrada en las caras *fcc* y pertenece al grupo espacial *fm-3m*, los parámetros de red son: $a = 4,2160 \text{ \AA}$, $b = 4,2160 \text{ \AA}$ y $c = 4,2160 \text{ \AA}$; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$ y $\gamma = 90^\circ$.

Una ilustración esquemática de la estructura cristalina del óxido de magnesio según los parámetros citados se muestra en la figura 4. Las esferas de color azul representan los átomos de oxígeno y las esferas de color gris claro a los átomos de magnesio. En la celda unitaria los átomos de magnesio están ubicados en el centro de las caras y los átomos de oxígeno se ubican en los vértices de dicha celda.

2.2.2 Magnetita.

La magnetita es un mineral de hierro constituido por óxido ferroso-diférrico de valencia mixta de la familia de las espinelas cuya fórmula molecular es (Fe_3O_4). La estructura de

la espinela presenta dentro de sus características un magnetismo que se debe al fenómeno de ferri magnetismo -El ferri magnetismo es un fenómeno físico en el que se produce ordenamiento magnético de los momentos magnéticos de una muestra, de modo que todos los momentos magnéticos están alineados en la misma dirección pero no en el mismo sentido-. Así que algunos de ellos están opuestos y se anulan entre sí, en parte o completamente. Sin embargo estos momentos magnéticos que se pueden anular están distribuidos aleatoriamente y no consiguen anular por completo la magnetización espontánea, los momentos magnéticos de los distintos cationes de hierro del sistema se encuentran fuertemente acoplados por interacciones anti ferromagnéticas, pero de forma que en cada celda unidad resulta un momento magnético no compensado.

La magnetita presenta una fuerte magnetización espontánea de $480 \frac{kA}{m}$. Está caracterizada por dos temperaturas importantes el punto de Curie ($580 \text{ }^\circ\text{C}$) y la transición de Verwey ($-150 \text{ }^\circ\text{C}$). En la primera temperatura este mineral pierde las propiedades magnéticas y en la segunda cambia su estructura cristalina de cúbica a monoclinica, además de reducir su conductividad en dos órdenes de magnitud. La magnetita posee una densidad de $5,18 \frac{g}{cm^3}$, pertenece al grupo espacial $fd-3m$ y red cúbica, con parámetro de red $a = 0,8395 \text{ nm}$, $b = 0,8395 \text{ nm}$ y $c = 0,8395 \text{ nm}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$ y $\gamma = 90^\circ$, su temperatura de fusión es de $1527 \text{ }^\circ\text{C}$, su hábito suele ser octaédrico ó romboédrico (El hábito es el aspecto externo del cristal y depende de la estructura del mineral y de las condiciones físicas y del medio en las que se forma).

En la figura 5, se presenta un esquema de la celda unitaria asociada a la magnetita, allí las esferas azules corresponden a los átomos de oxígeno y las de color fucsia se asocian a los átomos de hierro, además se indican con barras dos posiciones tetraédricas en la celda unitaria.

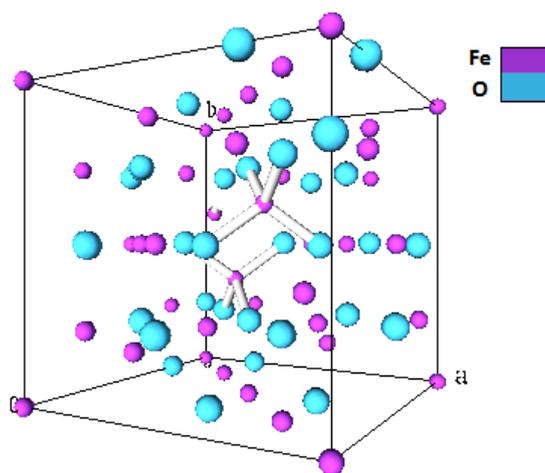


Figura 5. Esquema representativo de la celda unitaria del óxido férrico- di ferroso (magnetita)
Se indican con barras dos posiciones tetraédricas.

Las aplicaciones de la magnetita se dan en varios campos dentro de las cuales se consideran las siguientes: En la medicina, la magnetita es utilizada en la administración de fármacos,

tratamientos de hipertermia y la resonancia magnética. En el campo de las aplicaciones tecnológicas la magnetita es utilizada en la fabricación y adecuación de dispositivos de sonido como bocinas, parlantes o elementos que presenten vibración y transformación de impulsos eléctricos en ondas sonoras. También es utilizada en componentes de amortiguamiento de motores, dispositivos de almacenamiento de información, nano-etiquetado y en los ferro fluidos. En la ecología y ciencias medioambientales la magnetita se emplea en la eliminación de los iones pesados tales como el arsénico en los procesos de purificación del agua.

Algunas investigaciones están enfocadas en describir los procesos de oxidación que sufre la magnetita en la transformación que esta tiene a la fase hematita, dichos análisis hacen énfasis en la estequiometría de la reacción que se lleva a cabo en ambientes geológicos y naturales. Así mismo los resultados de estos estudios dan cuenta que la transformación ocurre con o sin presencia de agentes oxidantes como lo son el O_2 y el H_2 [19].

2.2.3 Hematita.

La hematita es un mineral compuesto de óxido férrico, cuya fórmula es Fe_2O_3 . Constituye una importante fuente del mineral de hierro ya que en estado puro contiene un 70 % de este metal. La hematita es considerada como una fase polimorfa α de Fe_3O_4 de la magnetita.

Se puede identificar dos tipos principales de hematita: la terrosa y la especular. La primera es un mineral de coloración rojiza que puede contener trazas de otros minerales también es un tipo de hematita ligeramente soluble en ácidos con un pH elevado y se vuelve magnético al calentarlo. La segunda es un mineral de color gris con cierto tono metálico, tiene la estructura de pequeños espejos y se presenta como cristales que no muestran ningún desarrollo de forma cristalina. Por lo general, la hematita tiene una formación hidrotermal, se forma en depósitos minerales que están en contacto con aguas termales. Las condiciones cálidas y húmedas del ambiente favorecen su formación en sedimentos de piedras de todas las edades.

La hematita pertenece sistema hexagonal al grupo espacial $r - 3c$, sus parámetros de red son: $a = 5.0380 \text{ \AA}$, $b = 5.0380 \text{ \AA}$ y $c = 13.7720 \text{ \AA}$. $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$ y $\gamma = 120^\circ$. Posee una densidad de $5,26 \text{ (g/cm}^3\text{)}$ y un volumen de celda de $302,72 \times 10^6 \text{ (pm}^3\text{)}$. En la figura 6 se observa un esquema de la celda unitaria de la hematita, en esta se encuentran con color azul los átomos de oxígeno y de color fucsia los átomos de hierro.

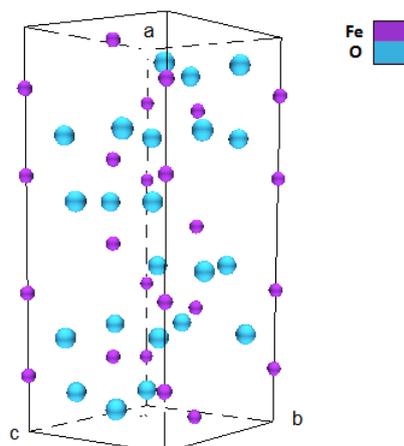


Figura 6. La imagen representa la celda unitaria asociada a la hematita.

En las últimas décadas la hematita ha sido utilizada en la elaboración de colorantes con orígenes orgánicos, además de ser empleada en la fabricación textil, teñido, pintura, papel y pulpa. La estructura molecular compleja de la hematita hace de estos colorantes orgánicos más estables y difícil de ser degradados.

Los óxidos de este tipo también son utilizados en la protección del medio ambiente debido a sus variados estados de valencia. Las nano estructuras de óxido de hierro, incluyendo nano partículas, esferas, agujas y flor han sido ampliamente investigadas para su uso en el tratamiento de aguas residuales. Es también un semiconductor de tipo n con una banda prohibida de 2,1 eV, es el óxido de hierro más estable en condiciones ambientales y es ampliamente utilizado en los catalizadores [20].

2.2.4 Ferrita de magnesio.

Las ferritas como en el caso de la ferrita de magnesio son materiales cerámicos ferromagnéticos, tienen una gran importancia en el área de los materiales con fines electrónicos [21]. Su saturación de magnetización es menor que la de las aleaciones ferromagnéticas. La ferrita de magnesio tiene ventajas tales como su elevada resistencia a la corrosión, su resistencia a altas temperaturas, su buen comportamiento en el uso de esta a altas frecuencias y sus bajos precios de producción.

En composición y estructura la ferrita de magnesio posee estructura espinela. Se la considera como un óxido complejo que tiene fórmula química AB_2O_4 , en la cual los iones de A son generalmente cationes bivalentes que ocupan sitios tetraédricos y los iones de B son cationes trivalentes situados en posiciones octaédricas dentro de la red cristalina. En la figura 7 se presenta el esquema de la celda unitaria de la ferrita de magnesio. La ferrita descrita, pertenece al sistema cúbico con grupo espacial $fd-3m$ y sus parámetros de red son: $a = 8,3830 \text{ \AA}$, $b = 8,3830 \text{ \AA}$ y $c = 8,3830 \text{ \AA}$; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$ y $\gamma = 90^\circ$. Posee también una densidad de $4,51 \text{ (g/cm}^3\text{)}$ y su volumen de celda unitaria $589,11 \times 10^6 \text{ (pm}^3\text{)}$.

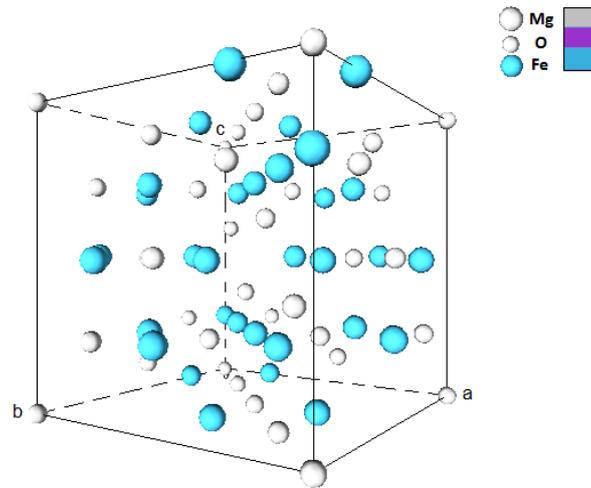


Figura 7. Esquema de la celda unitaria de la Ferrita de magnesio.

Los materiales que en su composición contienen la ferrita han sido aplicados a dispositivos de microondas, componentes de ordenadores y sistemas de grabación entre sus principales usos. De igual manera, es utilizada como un semi conductor de tipo n debido a las propiedades mostradas en la eficiencia que muestra en la detección de gases, además de ser utilizada también en los campos de catálisis y absorción química. La síntesis del compuesto se da generalmente a través de métodos químicos y físicos, estos últimos son por lo general de difícil ejecución. Las propiedades de estos materiales magnéticos son muy sensibles al método de síntesis utilizado, dificultando así la obtención de buenas propiedades y homogenización de en sus características. Los métodos de síntesis reportados para el mineral de ferrita de magnesio incluyen los métodos de precursor polimérico, co-precipitación, sol-gel, combustión, reacción hidro térmica, mecano-química y estado sólido [22-23].

3. Técnicas de caracterización.

La caracterización de un sólido mediante distintos métodos, tiene como finalidad conocer cualitativamente y cuantitativamente cómo está constituido el material tanto en el volumen como en la superficie y qué transformaciones sufre como consecuencia de un tratamiento térmico o una reacción química.

La caracterización del material cerámico nos proporciona tres tipos de información:

1. Composición química y estructura (volumen y superficie). Estudio de la composición, estructura y proporciones de las fases individuales presentes.
2. Textura y propiedades mecánicas. Composición en el volumen y en la superficie; la naturaleza y proporciones de los grupos funcionales que pueden estar presentes.
3. Actividad y selectividad catalítica. Trata de la forma y tamaño de las unidades de catalizador, estructura de poro, área superficial total y disposición de las fases individuales entre sí.

En el trabajo únicamente se hace referencia al primer aspecto señalado anteriormente, en este sentido se estudió la estructura y proporciones de las fases individuales presentes teniendo en cuenta la morfología de las muestras cerámicas elaboradas. Así, a continuación se presenta una breve descripción de las técnicas de caracterización utilizadas en la descripción cualitativa y cuantitativa del material cerámico sinterizado.

3.1 Difracción de rayos X.

Esta técnica experimental hace uso del fenómeno de difracción de un haz de rayos x, el cual penetra y atraviesa materiales cristalinos sin destruirlos, además permite obtener información estructural de estos.

Los rayos X son producidos en una cámara de vidrio (ampolla) sellada al vacío y refrigerada con un líquido (aceite), que cuenta con dos terminales eléctricas de alta tensión ánodo y cátodo. El cátodo (filamento de tungsteno) es la terminal negativa de donde serán emitidos los electrones que posteriormente serán acelerados por un potencial eléctrico del orden de 10^3 voltios. Los electrones acelerados después de ser direccionados hacia la terminal positiva (ánodo) interactúan con los átomos de la placa de metal, cambiando la dirección de movimiento, por lo cual se produce una desaceleración en su movimiento.

Como producto de la desaceleración se da la emisión de energía electromagnética en forma de rayos X. En este proceso se emite calor en parte por la variación de la energía cinética de los electrones en el proceso de colisión. Alrededor del 99% de la energía empleada es transformada en calor y solamente el 1% de esta es aprovechada en la producción de radiación X. En la figura 8 se puede observar un esquema simplificado del dispositivo con el cual se producen los rayos X, de igual forma en ella se han indicado los componentes principales.

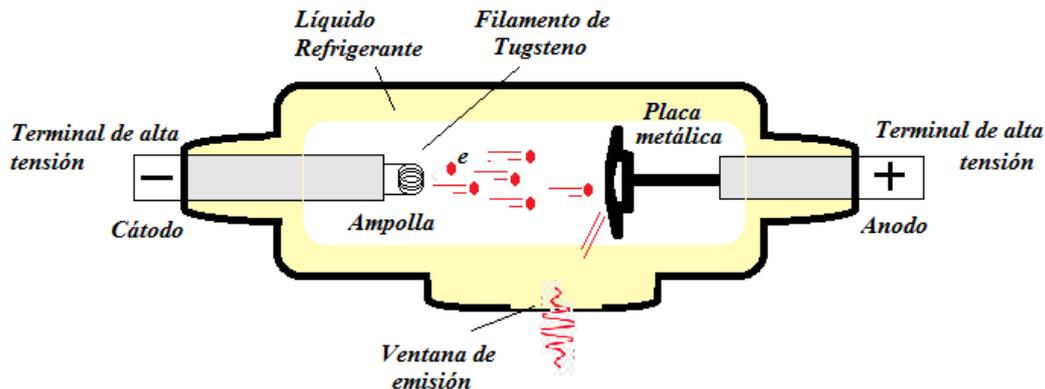


Figura 8. Esquema de un tubo de rayos x. Se observa una ampolla de vidrio sellada al vacío y refrigerada mediante aceite. Se indican los dos terminales de alto voltaje y los demás componentes necesarios para la producción de rayos X [24].

En el proceso se emiten fotones de rayos X distribuidos en un espectro continuo, formado por una mezcla de fotones cuyas energías aumentan de forma continua. La energía máxima de este espectro corresponde al fotón producido cuando el electrón, con una energía determinada, es frenado por un solo núcleo y produce un único fotón (radiación de frenado).

Los rayos X de frenado son producidos por la colisión de los electrones emitidos desde el cátodo y que son dirigidos contra la placa metálica (ánodo), elaborada de un elemento que cuenta con número atómico suficientemente elevado como para que el efecto se produzca. Cuando uno de los electrones choca contra los átomos del ánodo se produce un salto de electrones desde órbitas más profundas a órbitas más externas de estos. Es necesario que el hueco dejado por los electrones que han pasado a órbitas más superficiales se ocupe, para lo cual, algunos electrones de las otras capas pasan a rellenar este vacío, emitiendo una energía igual a la diferencia energética entre las órbitas correspondientes.

La emisión de energía resultante es asociada a la radiación X que corresponde al material del cátodo. A esta última se le conoce como radiación característica del material. Cuenta con una energía bien definida, discreta, y con una serie de picos superpuestos al espectro continuo. Así, el espectro característico de los rayos X sería entonces, equivalente a la superposición de los espectros producidos por la radiación de frenado y la radiación

característica tal como se muestra en la figura 9.

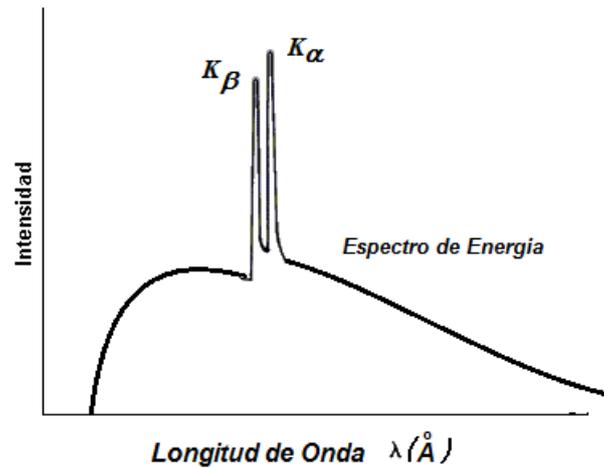


Figura 9. Espectro de la curva de radiación de frenado junto con el espectro de la curva de radiación característica del material.

El fenómeno de producción de la radiación característica, puede explicarse a partir de un proceso de excitación, en el cual un electrón previamente expulsado del cátodo colisiona con un electrón de las capas internas de uno de los átomos que componen el ánodo, lo cual produce un hueco en el lugar donde se encontraba el electrón expulsado. Posteriormente un electrón de las orbitas externas del átomo es excitado de manera tal que éste último tiende a ocupar el espacio dejado por el electrón expulsado tal como se muestra en la figura 10 [25-28].

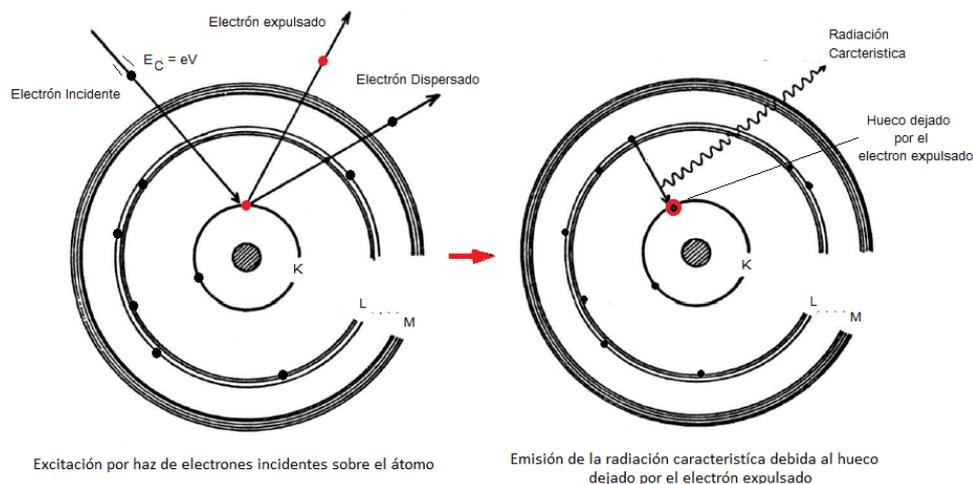


Figura 10. Se representa la colisión entre el electrón emitido y un electrón perteneciente a un átomo de la placa de metal del ánodo. Al chocar el electrón incidente con uno de los electrones pertenecientes ánodo se da la emisión de radiación característica del material, tras la ocupación del hueco dejado por el electrón expulsado en la colisión [29].

3.2 Ley de Bragg.

En los experimentos de una o doble rendija, la luz visible puede producir un patrón de difracción sobre una pantalla lo cual fue posible gracias a que el ancho de la rendija (apertura) es del orden de la longitud de onda de la luz visible (10^{-6}) m. En el caso de los rayos X, la longitud de onda es mucho menor que al ancho de las rendijas que se podrían construir, ya que la longitud de onda de dicha radiación es del orden de (10^{-10}) m.

En 1912, Max Von Laue sugirió que una celda de un cristal está compuesta por un arreglo de átomos podría tener un espaciamiento tan pequeño como para poder producir difracción de rayos X. En la figura 11 se puede observar un diagrama en el cual representa el fenómeno de difracción. Al hacer incidir un haz de rayos X sobre una red cristalina de átomos, éste interactúa con la red y se difracta.

Al considerar dos rayos (1 y 2) paralelos e incidentes sobre el plano cristalográfico, estos forman un ángulo θ entre el plano de difracción y el haz incidente. Los rayos son reflejados en planos atómicos diferentes de tal manera que los caminos seguidos por los dos difieren en la trayectoria seguida, así el haz reflejado interfiere constructivamente o destructivamente y para tener una interferencia constructiva se debe tener en cuenta que la diferencia de camino entre los dos rayos sea igual a un número entero de veces la longitud de onda de haz ($m\lambda$). De esta forma la ecuación 1 describe la diferencia de camino y la condición para la difracción de Bragg [15] .

$$m\lambda = 2d\text{sen}\theta \quad (1)$$

En la ecuación (1) se toma a d como la distancia entre dos planos atómicos consecutivos, m un número entero $m = 1, 2, 3, \dots$ y θ como el ángulo de incidencia de la radiación electromagnética (rayos X) sobre el plano cristalográfico. Si la longitud de onda de la radiación es conocida y el ángulo θ puede ser medido, la distancia d entre átomos puede ser calculada [16].

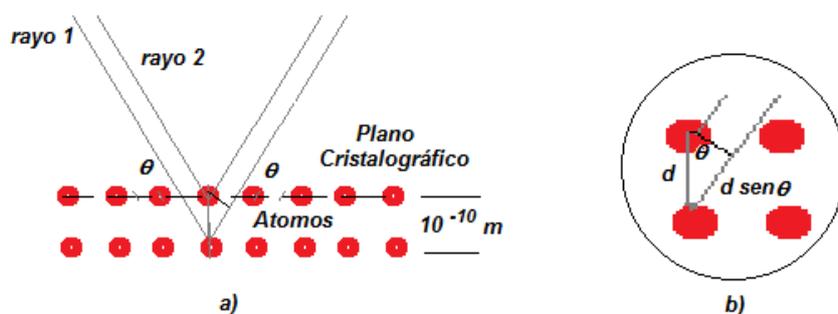


Figura 11. Esquema representativo de la ley de Bragg. a) Un haz de rayos-X incide paralelamente sobre un material sólido, una porción de este rayo se dispersará en todas las direcciones por los electrones asociados a cada átomo o ión que está dentro del camino del haz, mientras que el restante será redirigido en ciertas direcciones asociadas

planos cristalográficos asociados a la red cristalina. b) Ampliación de la zona donde se observa la diferencia de camino en una red de átomos de un material cristalino.

Sólo para ciertos valores del ángulo de incidencia θ habrá reflexiones desde los planos paralelos y estando todas en fase se tendrá un intenso haz de rayos reflejados en una dirección particular. Si todos los planos fueran perfectamente reflectantes, solamente el primer plano reflejaría toda la radiación, y así, para cualquier longitud de onda tendríamos un haz reflejado. Las reflexiones de Bragg pueden ocurrir solamente para longitudes de onda $\lambda \leq 2d$ y es esta la razón de porque no podemos usar luz visible cuya longitud de onda se encuentra en el rango de $400 \leq \lambda \leq 700$ nm.

3.3 Configuración Bragg - Bretano.

La configuración Bragg - Bretano, es una disposición geométrica en la que se tienen los elementos necesarios para la medición de los ángulos de difracción que presentan los rayos X cuando se hacen incidir sobre una muestra en estudio.

Un esquema básico de la geometría y la disposición de los elementos que componen el montaje del dispositivo de medida se muestra en la figura 12, allí encontramos los siguientes elementos: 1) el tubo o generador de rayos X, 2) el contador electrónico 3) el porta muestras y 4) las rendijas de dispersión. La geometría aquí mostrada puede barrer un ángulo en el rango de $0^\circ < 2\theta < 180^\circ$.

Cuando la muestra gira un ángulo θ el contador gira 2θ , este movimiento es el que hace que el difractómetro se denomine difractómetro de dos círculos. En un difractómetro comercial la muestra se sitúa en el centro del eje del goniómetro de precisión. La velocidad angular con la que gira el goniómetro está sincronizada en la relación 2 : 1 con el detector.

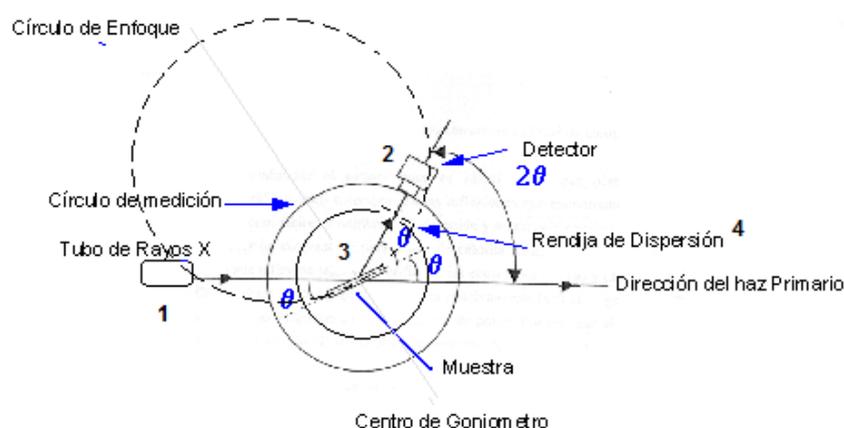


Figura 12. Esquema representativo de la configuración Bragg - Bretano. Se indican algunos de los componentes más importantes en la descripción de dicha geometría y se muestran también las posiciones del tubo de rayos X y el detector del haz reflejado que previamente ha sido incidido sobre la muestra del material a analizar.

El registro gráfico o difractograma consiste de picos distribuidos en función de los valores angulares, 2θ , que corresponden a las reflexiones que se representan. Las alturas de estos máximos y más concretamente sus áreas constituyen magnitudes muy representativas de las intensidades de las reflexiones correspondientes, las cuales pueden ser medidas con gran exactitud y reproducibilidad.

Esta configuración es usada principalmente para muestras en forma de polvo. Idealmente la superficie de la muestra debería seguir la curvatura del círculo de enfoque. Pero, lo habitual es que la muestra sea plana y no muy extensa.

En esta configuración hay por lo menos una restricción geométrica importante: que la distancia foco-muestra sea igual a la distancia muestra-rendija del detector. En éste tipo de configuración el grado de penetración de los rayos X en la muestra es mayor que en la configuración de haz rasante (el grado de penetración crece en la medida que el ángulo de incidencia crece).

3.4 Refinamiento Rietveld.

La caracterización estructural de los óxidos precursores se realizó a partir de los difractogramas realizados mediante la técnica de difracción de rayos-X. Esta técnica experimental permite la determinación de la estructura cristalina del material, así como el análisis cualitativo y cuantitativo de fases e imperfecciones en la estructura cristalina de los materiales analizados.

Con el ánimo de determinar con mayor precisión los parámetros estructurales de las muestras, se empleó el refinamiento Rietveld. Este es un método que a partir de la construcción de un modelo compara los patrones de difracción experimentales con los presentes en un modelo teórico, mediante un ajuste que aplica el método de mínimos cuadrados. En el proceso de comparación se tienen en cuenta aspectos estructurales tales como: estructura cristalina, grupo espacial y posición de los átomos en la celda unitaria, entre otros. De igual manera en éste modelo se incluyen factores micro estructurales que contemplan la concentración de las fases presentes en las muestras, el tamaño de cristal y las micro deformaciones. Igualmente son incluidos factores de índole instrumental como los efectos de la óptica del equipo de difracción de rayos-X sobre la medición, aspecto que produce el ensanchamiento de los picos de difracción [31].

La ecuación 2 muestra la función de residuo S_y , la cual es una función compleja que encierra en su totalidad los parámetros que definen el patrón de difracción. Se minimiza mediante la aplicación del método de mínimos cuadrados con el fin de encontrar los valores óptimos de todos los parámetros inmersos en esta, de tal manera que el valor de S_y sea un mínimo [31].

$$S_y = \sum_i w_i (y_{i(obs)} - y_{i(cal)})^2 \quad (2)$$

En la ecuación anterior se identifican, $y_{i(obs)}$ (intensidad de pico observada) y $y_{i(calc)}$ (intensidad de pico teórico calculado en el i -ésimo paso) los cuales se denominan como las intensidades experimentales y se calculan en el i -ésimo punto del patrón de difracción. En igual forma se tiene que $w_i = \frac{1}{y_i}$ es el peso respectivo dado a estas intensidades y la suma cubre todos los i -ésimos puntos del patrón de difracción. Para calcular la intensidad para cada punto $y_{i(calc)}$ se debe tener en cuenta las reflexiones k de cada uno de estos y que contribuye a esa intensidad en un sitio en específico del difractograma, más el aporte del fondo del difractograma.

Las intensidades calculadas y_{cal} se encuentran a partir de los $|F_k|$, donde F_k son los factores de estructura, cuyos valores se determinan a partir del modelo teórico [32].

$$y_{cal} = s \sum_k L_k |F_k|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_k) O_k A - y_{bi} \quad (3)$$

En la ecuación 3, s es el factor de escala que depende de la cantidad de muestra irradiada en el equipo, k se asocia con los índices de Miller: h, k, l , para una reflexión de Bragg, L_K contiene los factores de Lorentz, polarización y factores de multiplicidad, ϕ es una función perfil para la reflexión que contendrá el factor de asimetría. En la ecuación $2\theta_i$ es el ángulo de difracción alrededor de una posición de Bragg teórica. En y_{cal} , $2\theta_k$, O_K es un término de orientación preferencial y A es un factor de absorción. Por su parte F_K es el factor de estructura para la K -ésima reflexión de Bragg, el cual usualmente se toma como:

$$F_K = \sum_j N_j f_j e^{[2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)]} e^{[-B_j \text{sen}^2\theta/\lambda^2]} \quad (4)$$

En la anterior ecuación se tiene que: h, k, l son los índices para la K -ésima reflexión, x_j, y_j, z_j son las coordenadas fraccionarias del j -ésimo átomo en el modelo, N_j se refiere a la multiplicidad de la ocupación de los átomos, f_j es el factor de forma atómico (corregido para términos reales e imaginarios) del j -ésimo átomo, B_j es, en una aproximación isotrópica, el parámetro de desplazamiento atómico del j -ésimo átomo, θ es el ángulo de incidencia del haz de rayos X, y b_i es el valor del fondo para el i -ésimo punto [31].

3.5 Microscopia de electrónica de barrido.

La microscopia electrónica de barrido (SEM) tiene como base los principios de la microscopia óptica, en la cual se ha sustituido los haces de luz por un haz de electrones. Con esto se mejora la resolución de las imágenes obtenidas en un rango óptico hasta de los

100Å, resolución que es muy superior a cualquiera obtenida por un dispositivo óptico.

El funcionamiento de dispositivos de este tipo, se basa en hacer incidir un barrido de electrones sobre una muestra a analizar. El haz es emitido por un filamento de tungsteno que actúa como cátodo y es dirigido hacia la muestra a través de una columna incluida en el microscopio. Este haz se desplaza sobre la muestra realizando un barrido de su superficie y es proyectado sobre la pantalla de observación. La muestra se recubre generalmente con capas de espesor muy fino de oro o carbón de tal manera que la muestra obtenga propiedades conductoras. Cuando el haz de electrones alcanza la muestra previamente preparada, se generan los siguientes tipos de partículas cargadas, ver figura 13.

Primero, electrones retro dispersados, segundo electrones secundarios, de otro lado además de dichas partículas se genera radiación electromagnética en forma de rayos X y otras partículas que se denominan secundarias [33].

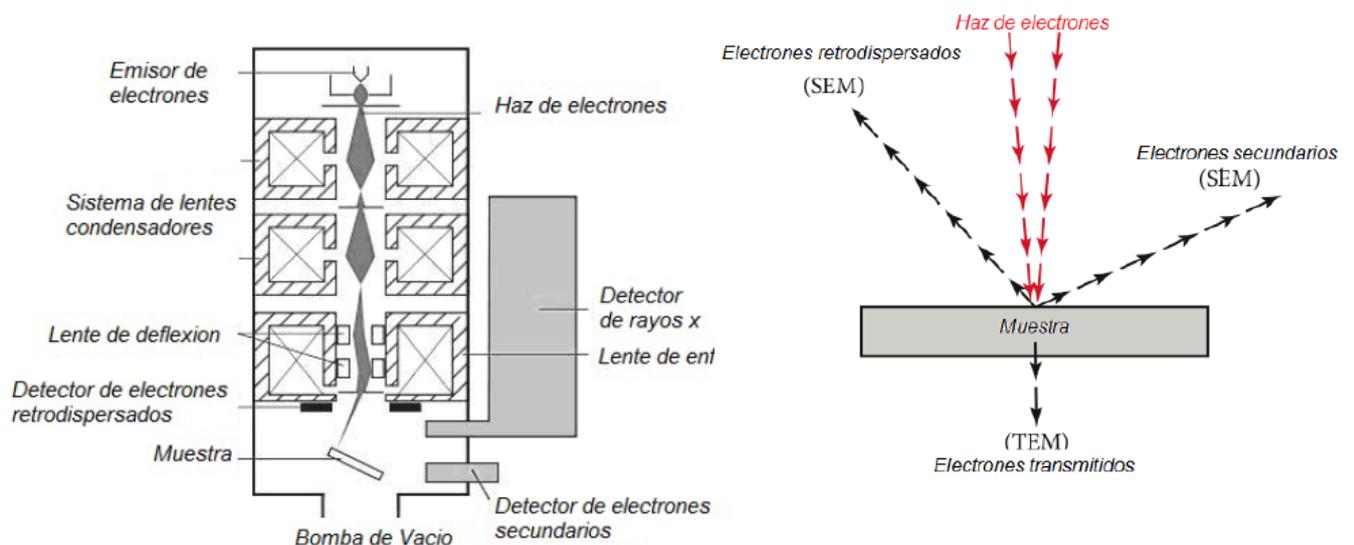


Figura 13. Se presentan los componentes más importantes del microscopio electrónico y las interacciones que se dan entre el haz de electrones y la muestra analizada. Se indican los electrones transmitidos que son utilizados en la técnica (TEM) y los electrones secundarios empleados en el microscopio de barrido (SEM) [34].

El dispositivo encargado de recoger la información cuenta con detectores que recogen la energía emitida en el proceso de barrido del haz de electrones y las transforman en imágenes y datos que son fuente principal de la información a analizar. Un ejemplo de las imágenes obtenidas mediante la utilización de un microscopio electrónico de barrido se muestra figura 14. En ella se aprecia en una escala de un micrómetro, la forma de un conglomerado cristalino de una de las muestras en polvo del material cerámico elaborado en el presente trabajo correspondiente a 90 % de concentración de magnetita.

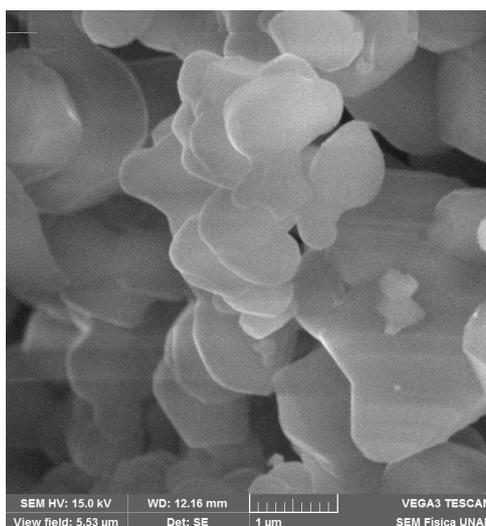


Figura 14. Imagen de la muestra de 90 % de concentración de magnetita a una temperatura de 1100 °C, obtenida mediante la microscopía electrónica de barrido (SEM).

En el microscopio electrónico la función desempeñada por el detector de electrones secundarios es la recolectar la información destinada a producir las imágenes de alta resolución. Por su parte el detector de electrones retro dispersados con menos resolución de imagen está destinado a producir imágenes con un mayor contraste de la morfología de la superficie de la muestra en estudio. Por último, el detector de energía dispersada permite analizar los rayos x generados en el barrido de electrones y genera los datos espectrográficos y la composición de la muestra.

Esta técnica de caracterización, presenta limitaciones en el estudio de emulsiones, geles, espumas, cauchos y otras muestras que contienen o pueden llegar a contener agua, aceites o cualquier sustancia volátil que puede evaporarse en alto vacío. Las partículas evaporadas podrían interactuar con los electrones que son emitidos por el dispositivo, modificando así las condiciones sobre las que trabaja el microscopio.

4. Síntesis del material cerámico.

La síntesis del material cerámico se realizó mediante la reacción de estado sólido, esta es la técnica más importante en la preparación de sólidos poli cristalinos, tanto en forma de polvos como en sólidos densificados mediante reacción directa de una mezcla de materiales de partida (reactivos).

Este método también se conoce como síntesis en estado sólido y es una técnica tradicional de preparación que produce compuestos estables termodinámicamente. Es un método de síntesis a altas temperaturas, en el cual se ponen en contacto los reactivos sólidos que previamente son mezclados en un mortero, y posteriormente son sometidos a temperaturas suficientemente altas para permitir la difusión mutua y la reacción de los precursores [45].

El método se puede dividir en etapas iniciando con la molienda mecánica de los precursores químicos empleados mediante la utilización de un mortero de ágata, con el fin de homogenizar el tamaño de los granos de los óxidos empleados. Posteriormente la mezcla es llevada a un tratamiento térmico en un tiempo considerable para que se dé la nucleación de los materiales deseados. En la figura 15 se muestra el esquema simplificado de los pasos para la reacción de estado sólido [35].

La reacción en estado sólido en sistemas de polvos depende de varios parámetros. Ellos incluyen:

- a. La naturaleza química de los reactantes y del producto.
- b. El tamaño, distribución de tamaño y forma de las partículas.
- c. Los tamaños relativos de las partículas de reactante en la mezcla.
- d. La uniformidad de la mezcla.
- e. La atmósfera de reacción.
- f. La temperatura.
- g. El tiempo.

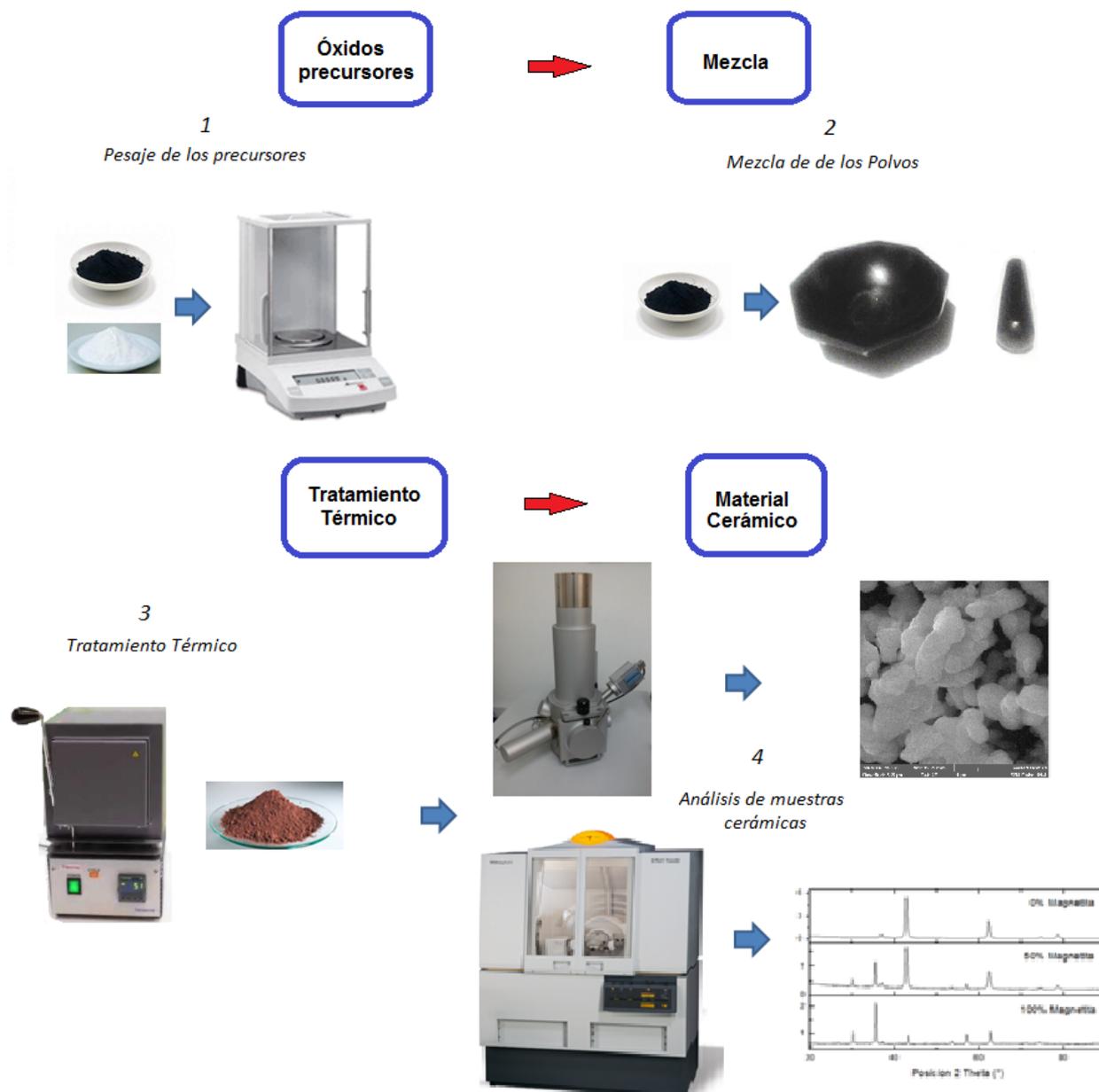


Figura 15. Esquema general del proceso mediante el cual se da la reacción de estado sólido. Se presenta el camino utilizado y los elementos presentes en la preparación de las muestras cerámicas. La micrografía y el difractograma hacen parte de los estudios realizados en el trabajo.

La preparación de polvos cerámicos por reacciones en estado sólido, generalmente, tiene una ventaja en términos de costos de producción, pero la calidad del polvo es también una consideración importante para tener en cuenta en la producción de cerámicas avanzadas. Los polvos normalmente están aglomerados y casi siempre requieren una etapa de molienda con el objeto de que tengan unas mejores características. La molienda en

molinos de bola conduce a la contaminación del polvo con impurezas. Las reacciones incompletas, sobre todo en polvos mal homogeneizados, pueden producir fases indeseables. Además, la forma de la partícula de los polvos molidos es por lo general difícil de controlar.

4.1 Procedimiento experimental.

Para sintetizar el material cerámico se empleó la técnica de reacción estado sólido. Inicialmente se prepararon 13 muestras del material cerámico con una masa aproximada de 4,5 gramos cada una y se utilizó una balanza electrónica marca **Ohaus - Adventure modelo AR0640** con una exactitud de cuatro cifras significativas para el pesaje de éstas. Las muestras se clasificaron según el porcentaje concentración de magnetita en el óxido de magnesio de la siguiente forma: 0, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 y 100 % . Las masas y los porcentajes de mezcla de cada una de las muestras elaboradas se consignaron en la tabla 1, y con el fin de analizar el comportamiento del material se priorizaron los porcentajes de mezcla en cada muestra, más allá del peso total de cada una de estas.

<i>Porcentaje %</i>	<i>Magnetita masa (g)</i>	<i>Porcentaje %</i>	<i>oxido de magnesio masa (g)</i>
5	0,2634	95	5,0095
10	0,4456	90	4,0086
15	0,6510	85	3,6893
20	0,8462	80	3,3851
30	1,2172	70	2,8406
40	1,6387	60	2,4578
50	2,0407	50	2,0411
60	2,4269	40	1,6182
70	3,3065	30	1,4172
80	3,2677	20	0,8171
90	3,7793	10	0,4200

Tabla 1. Porcentajes de mezcla de las muestras cerámicas. Se encuentran consignadas las masas relativas de la magnetita y el óxido de magnesio en gramos.

Las muestras fueron preparadas en un mortero de ágata en el cual los precursores se maceraron de acuerdo con los siguientes pasos.

1. Mezcla de los precursores por un período de 20 minutos.
2. Maceración por un período de 40 minutos.

Con el ánimo de homogenizar el tamaño de los granos en la mezcla, se procedió a repetir los dos anteriores pasos. De esta manera cada una de las muestras de material cerámico fue sometida a un proceso de mezcla y maceración de 2 horas.

Posteriormente las muestras cerámicas fueron divididas en 5 series de masa 0,800 gramos aproximadamente en las cuales se mantuvo los 13 porcentajes de concentración. A partir de la división realizada se obtuvo un total de 65 muestras de material cerámico. Las cinco series fueron sometidas a un tratamiento térmico en las temperaturas de 700 °C, 800 °C, 900 °C, 1000 °C y 1100 °C. Para este fin se utilizó una mufla **Invensys Eurotherm (2116/2132)**. El período de calcinación fue de 24 horas, adicionando un tiempo aproximado de relajación del horno de 8 horas. Finalmente y con el propósito de estudiar las características estructurales del material sinterizado, se emplearon las técnicas de difracción de rayos X y microscopia electrónica de barrido.

EL proceso de calcinación aplicado a las cinco series de muestras cerámicas se presenta en la figura 16. En esta se muestra el comportamiento de la temperatura del horno en función del tiempo de calcinación. En este sentido se muestran las rampas de temperatura que describen el tratamiento térmico al cual fueron sometidas las cinco series de muestras. Para la primeras tres horas todas las muestras siguen la misma ruta de calentamiento, esto con el fin mantener los mismos parámetros a cada muestra de material cerámico. La representación de las rampas de temperatura no muestra el comportamiento que tiene el proceso de enfriamiento del horno.

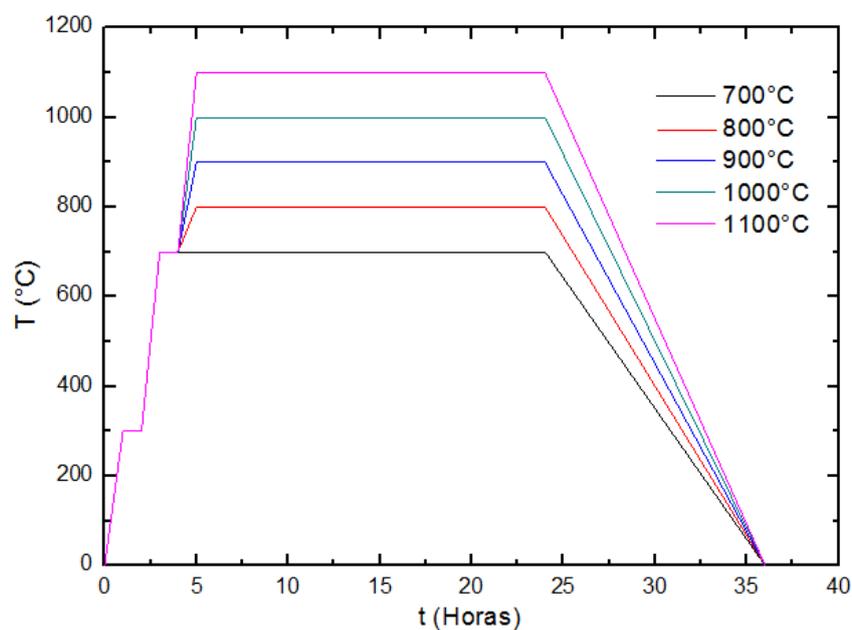


Figura 16. Temperatura de calcinación (°C) en función del tiempo (horas). Rampas de temperatura aplicadas a las cinco serie de muestras del material cerámico.

5. Resultados y discusiones.

Este capítulo está dirigido a presentar la caracterización estructural de las fases cristalinas presentes en cada una de las muestras, en este sentido se identifican los picos característicos y los parámetros cristalográficos de la hematita, periclasa y la ferrita de magnesio. Posteriormente se realiza un análisis de los difractogramas mediante el refinamiento Rietveld. Finalmente se calculan los tamaños promedio de los cristales analizados y se correlaciona con el estudio de microscopia electrónica, para lo cual se presentan las micrografías de algunas de las muestras en el rango de temperaturas aplicado.

Los equipos utilizados para la caracterización estructural fueron: 1) Un microscopio electrónico de Barrido SEM **Tescan VEGA3** para la toma de las micrografías empleadas en el análisis morfológico. 2) Un equipo **Panalitical X'Pert Powder** para el estudio de la difracción de rayos x (XRD), éste último cuenta con un difractómetro de radiación $Cu - K_{\alpha}$ con una longitud de onda ($\lambda = 0,15406$) nm, un paso de escaneo de 0.02 deg.s^{-1} , un voltaje de 3 kW producido por un generador que soporta la corriente en el tubo de rayos X de 300 mA barriendo un ángulo de difracción (2θ) = 20° a 90° .

A continuación se presentan los resultados obtenidos tanto del análisis de rayos X así como también los provenientes de la microscopia electrónica de barrido (SEM) de cada uno de los precursores químicos y de las 65 muestras del material cerámico sinterizado en las siguientes temperaturas: 700°C , 800°C , 900°C , 1000°C y 1100°C .

5.1 Caracterización estructural.

Se presenta a continuación el análisis estructural de las diferentes muestras obtenidas de la sinterización del material mediante la reacción de estado sólido. A partir de la difracción de rayos X (DRX) se identificaron las fases cristalinas y los picos de difracción característicos de los óxidos precursores en cada muestra, además de los productos del proceso. Igualmente se presenta un análisis del porcentaje en peso de cada una de las fases para las temperaturas dadas.

Como herramienta de análisis de los resultados obtenidos del (DRX) se hizo uso de la base de datos (COD), septiembre de 2011. La notación utilizada para la identificación de los picos en los difractogramas en el presente trabajo es (ángulo 2θ)(índices de Miller asociado al plano de difracción).

5.1.1 Compuesto Óxido de magnesio y magnetita.

Como primera medida se realizó un análisis de (DRX) a los óxidos precursores y a una muestra de composición 50 % magnetita y 50 % óxido de magnesio a las cuales no se le aplicó ningún tratamiento térmico. Posteriormente se identificaron los picos característicos tanto en la muestra de 50-50 como en la magnetita y el óxido de magnesio. Esto se realizó con el fin de tener un punto de contrastación y diferenciación de los óxidos precursores y las fases provenientes de la reacción, y así poder tener un referente en el análisis de cada uno de los tratamientos térmicos.

Dentro del estudio preliminar se identificaron las fases de los óxidos precursores y sus reflexiones características ubicadas en las posiciones $2(\theta)$. Los valores se encuentran consignados en las tablas 2 y 3 respectivamente.

Angulo $2(\theta)$ °	(hkl)	Angulo $2(\theta)$ °	(hkl)	Angulo $2(\theta)$ °	(hkl)
30,2139	0 2 2	57,1595	1 1 5	74,2513	3 3 5
35,5793	1 1 3	57,1595	3 3 3	74,4668	3 3 5
37,3112	2 2 2	62,9386	0 4 4	75,2566	2 2 6
43,3435	0 0 4	65,993	1 3 5	75,476	2 2 6
47,3293	1 3 3	67,2391	2 4 4	79,2349	4 4 4
53,7662	2 2 4	71,4076	0 2 6	79,4705	4 4 4

Tabla 2. Valores del ángulo 2θ en grados y el respectivo índice de Miller para cada pico característico de la Magnetita.

Angulo $2(\theta)$ °	(hkl)
37,0798	1 1 1
43,0711	2 0 0
62,5191	2 2 0
74,9459	3 1 1
78,9013	2 2 2

Tabla 3. Valores del ángulo 2θ en grados y el respectivo índice de Miller para cada pico característico del óxido de magnesio - Periclasa.

En la figura 17 se presentan los patrones de difracción obtenidos del DRX de los precursores químicos sin aplicación de tratamiento térmico y de una muestra de 50 % de mezcla de óxido de magnesio en magnetita. En esta se han identificado con letras mayúsculas los picos de difracción de cada precursor. Para el caso del óxido de magnesio se tiene la siguiente nomenclatura (**O**) y para la magnetita (**M**). Igualmente se han indicado para cada pico de difracción el índice de Miller correspondiente tal como se observa en la figura 17.

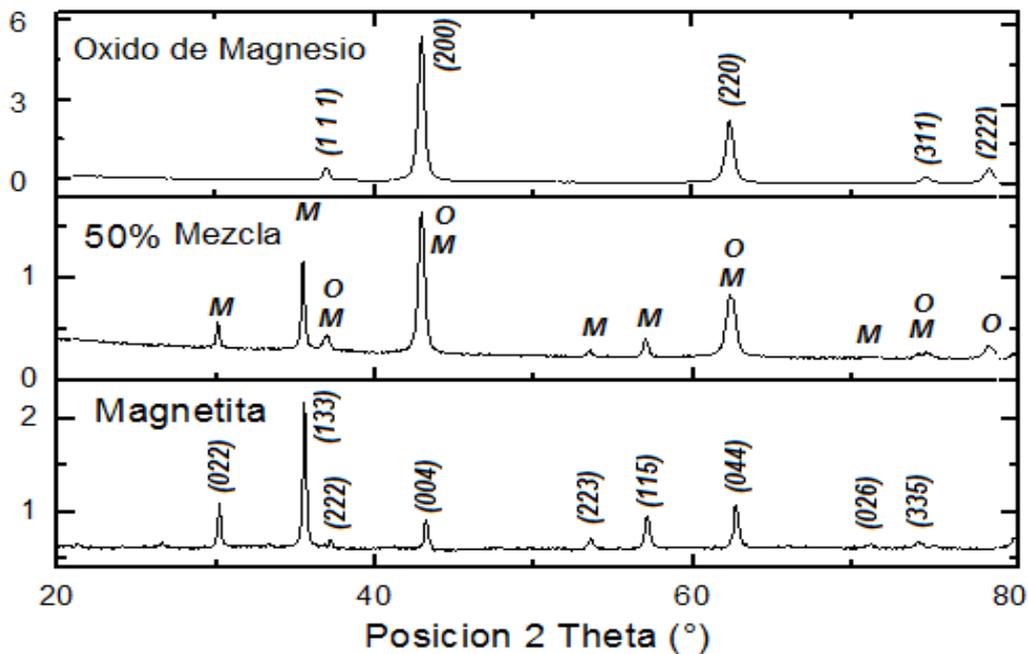


Figura 17. Patrones de difracción de los óxidos precursores sin tratamiento térmico. Los picos correspondientes al compuesto de magnetita se encuentran indicados con la letra M y los correspondientes al óxido de magnesio se indican con la letra O. Se indican también los índices de Miller asociados a cada pico de difracción.

En el difractograma correspondiente a la muestra en igual porcentaje en masa se puede observar que los picos de difracción de los óxidos precursores se superponen, así también se identifican los planos cristalográficos asociados, los cuales están marcados con los índices de Miller correspondientes. No hay evidencias de la aparición de nuevos picos en el patrón de difracción, lo que indica que no se ha dado la reacción entre los compuestos iniciales. De igual forma se procedió a la identificación de las fases cristalinas presentes en cada una de las series de muestras que se sometieron a diferentes tratamientos térmicos y que surgen como parte del proceso de la reacción de estado sólido.

5.1.2 Patrones de difracción de las muestras cerámicas.

La identificación de las estructuras cristalinas de las fases presentes en cada muestra cerámica se da a partir de la información obtenida del análisis de (DRX), y ha sido dispuesta en forma comparativa para cada una de las series de temperatura, organizando de menor a mayor porcentaje en mezcla de magnetita. Los patrones de difracción obtenidos de cada serie se muestran en las figuras 18, 19 y 20. En los difractogramas se evidencia la aparición, atenuación y perfilamiento de algunos picos de difracción que no se encontraban presentes en la figura 17, a lo que se puede decir que las muestras han sufrido una transformación en su composición y el grado de cristalización del material en estudio.

Para dar una mejor descripción de los cambios sufridos por las muestras cerámicas se procedió a indagar en estudios similares en los que se emplean los mismos precursores

químicos y se analizan algunas ferritas. En estos se emplean diferentes técnicas de preparación como son la reacción de estado sólido, el método de sol gel entre otros [36]. Los trabajos citados también involucran procesos en los que se da la transformación de la magnetita [19, 37, 38], la descripción de la preparación de óxidos tipo ferrita [27] y los procesos en los que se determinan los efectos de la temperatura sobre materiales cerámicos [22].

A partir de los anteriores, se procede a identificar y contrastar las fases presentes en las muestras cerámicas preparadas. En este sentido se hizo una comparación de los patrones de difracción y los correspondientes picos de difracción del óxido de magnesio, periclasa, hematita y ferrita de magnesio, con los observados en los estudios citados. En igual forma se compararon las transformaciones que sufren las fases. Las observaciones se correlacionaron con la descripción realizada a las muestras cerámicas preparadas en el presente trabajo. En la figuras 18 se presenta el comparativo de los difractogramas realizado a las muestras de material cerámico en el rango de concentraciones tomado y las temperaturas de a) 700 °C y b) 800°C.

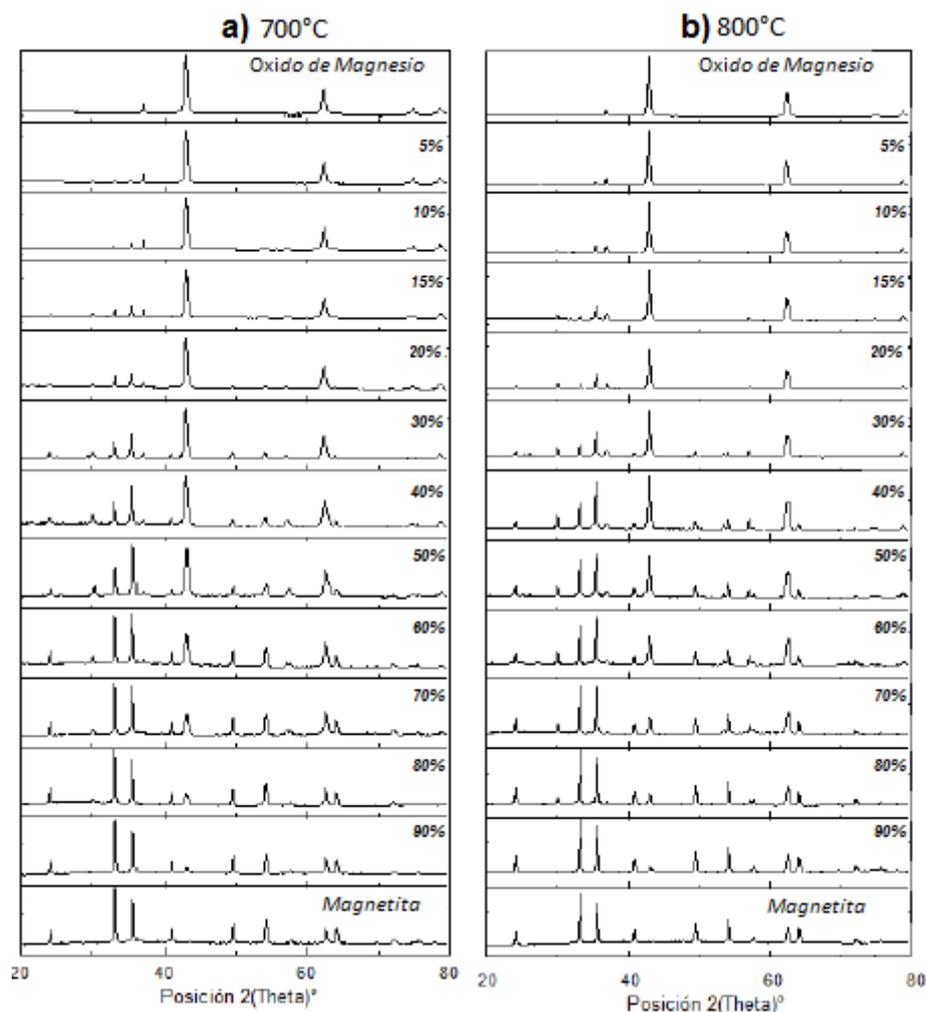


Figura 18. Patrones de difracción para las muestras cerámicas sometidas a tratamiento térmico en las temperaturas de: a) 700 °C y b) 800 °C .

De igual forma en la figura 19 se presenta también el comparativo de los difractogramas para las temperaturas de a) 900 °C y b) 1000°C.

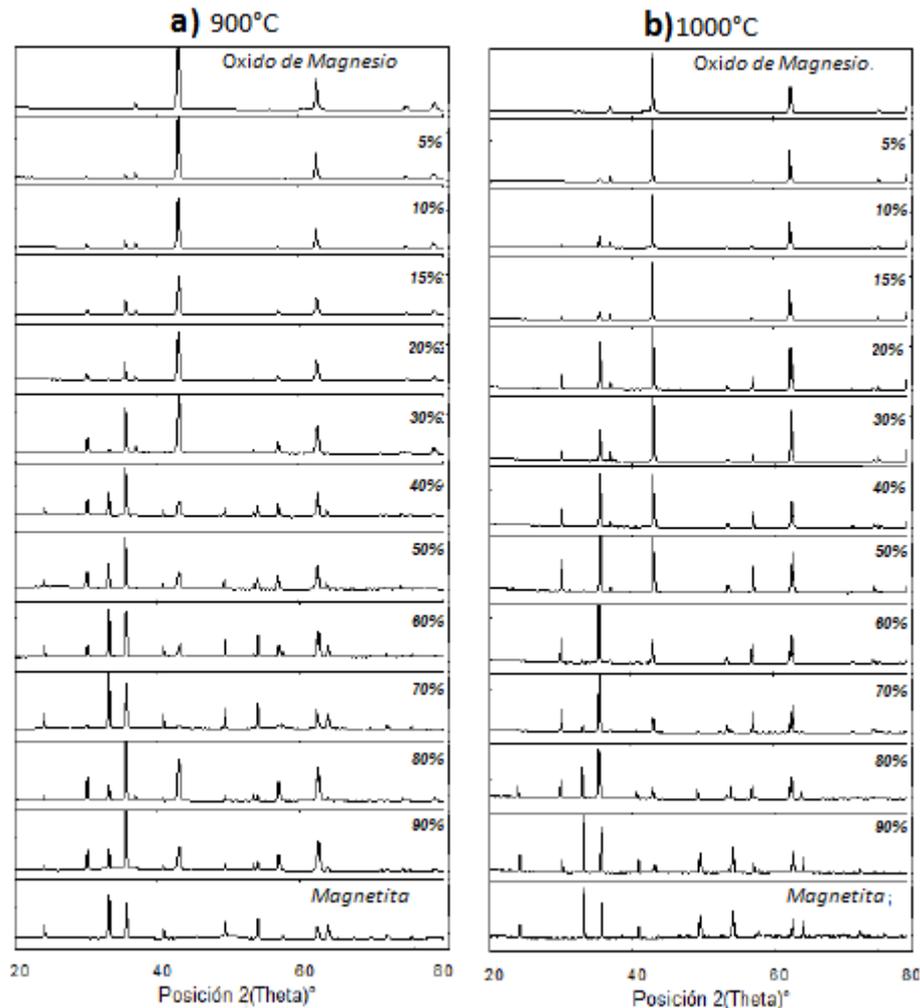


Figura 19. Patrones de difracción para las muestras cerámicas sometidas a tratamiento térmico en las temperaturas de: a) 900 °C y b) 1000 °C.

En una primera revisión de los patrones de difracción ilustrados en las figuras 18 y 19, se puede observar que por cada temperatura de calcinación se hace notoria la aparición de nuevos picos a lo largo de una misma serie de concentraciones y una misma temperatura. Es así que al comparar las temperaturas de 700 °C y 800 °C en una misma concentración, se evidencia que los picos de difracción se hacen más delgados con el incremento de la temperatura. Igualmente se observa la atenuación en la intensidad de algunos picos de difracción a lo largo de una misma serie, sugiriendo que se presenta una transformación en los minerales o fases presentes en el material cerámico. En la figura 20 se ampliando el rango de comparación, en esta figura se han adicionado los patrones de difracción de los precursores químicos sin tratamiento térmico con el fin de hacer más notorio los cambios sufridos por las muestras cerámicas. Allí se hacen más notoria la transformación que sufren los precursores químicos al igual que cada una de las concentraciones. En esta

figura se puede distinguir tres zonas en las que se hace evidente la aparición de nuevas fases en cada muestra. Una primera zona que agrupa las muestras que van desde el óxido de magnesio sin tratamiento térmico hasta el 15% de concentración. En esta región predominan los picos característicos de la fase periclasa. Una segunda zona que agrupa las concentraciones desde el 20% hasta el 70%, allí se presenta la mayor variación en los picos de difracción. La tercera zona que va desde el 80% hasta la muestra de magnetita sin tratamiento térmico. En ella se observa una gran diferencia entre la muestra de 100% de concentración y la de magnetita sin tratamiento. En ella se distinguen varios picos nuevos que se correlacionan a la fase de la hematita .

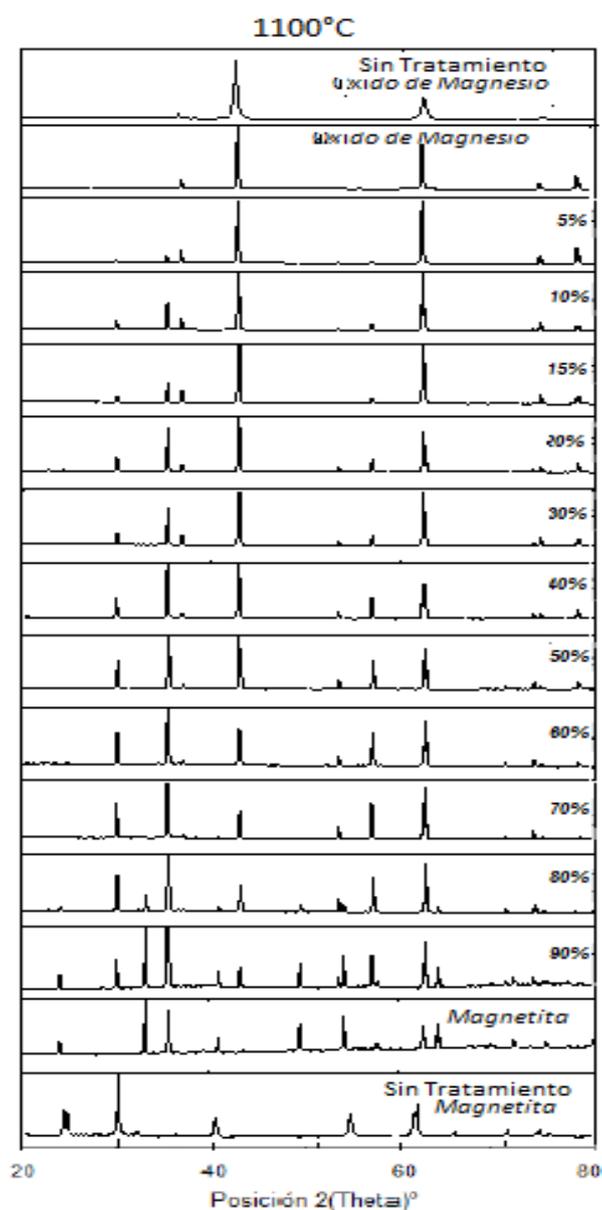


Figura 20. Patrones de difracción obtenidos de las muestras cerámicas para la temperatura de 1100 °C.

Al cotejar los difractogramas obtenidos del (DRX) para la temperatura de 700 ° con la base de datos, se pudo identificar la presencia de la fase $\alpha - Fe_2O_3$ (hematita) y el producto de la reacción (ferrita de magnesio) y sus picos característicos se consignan en las tablas 4 y 5 respectivamente.

Hematita	
Angulo 2(theta)°	(hkl)
36,9834	1 1 1
37,0785	1 1 1
42,9578	0 0 2
43,0697	0 0 2
62,3447	0 2 2
62,5169	0 2 2
74,7258	1 1 3
74,9431	1 1 3
78,665	2 2 2
78,8983	2 2 2

Tabla 4. Valores del ángulo 2θ en grados y los respectivos índices de Miller para cada pico característico de la Hematita.

Ferrita de Magnesio					
Angulo 2(theta)°	(hkl)	Angulo 2(theta)°	(hkl)	Angulo 2(theta)°	(hkl)
30,1408	0 2 2	57,0119	1 1 5	74,0462	3 3 5
30,2173	0 2 2	57,0119	3 3 3	74,2609	3 3 5
35,4924	1 1 3	57,1664	1 1 5	75,0477	2 2 6
35,5834	1 1 3	57,1664	3 3 3	75,2663	2 2 6
37,1243	2 2 2	62,5997	0 4 4	79,0106	4 4 4
37,2197	2 2 2	62,7727	0 4 4	79,2453	4 4 4
43,1235	0 0 4	65,817	1 3 5	81,9469	1 1 7
43,2358	0 0 4	66,0012	1 3 5	81,9469	1 5 5
47,2105	1 3 3	66,871	2 4 4	82,1942	1 1 7
47,3348	1 3 3	67,0589	2 4 4	82,1942	1 5 5
53,4854	2 2 4	71,0098	0 2 6	86,7974	2 4 6
53,6288	2 2 4	71,2129	0 2 6	87,0667	2 4 6

Tabla 5. Valores del ángulo 2θ en grados y los respectivos índices de Miller para cada pico característico de la ferrita de magnesio.

Así, con la aplicación del primer proceso térmico figura 19-a) para el porcentaje en mezcla del 5%, se observa la aparición de nuevos picos de difracción de poca intensidad coherentes con la hematita (tabla 4) y la ferrita de magnesio (tabla 5). Los picos asociados a estas dos nuevas fases en las muestras cerámicas aparecen gradualmente a lo largo de

la serie de concentraciones de magnetita, y se ubican en posiciones diferentes a las observadas en el difractograma de los precursores sin tratamiento térmico y que se relacionan en la figura 17. Este primer aspecto permite indicar que éstos ya han reaccionado para la temperatura de 700 °C. De igual manera se observa la disminución en intensidad de los picos de difracción correspondientes al óxido de magnesio a medida que aumenta la concentración de la magnetita en las muestras cerámicas.

En las figuras 18, 19 y 20, se observa la presencia de la hematita y la ferrita de magnesio. Entre las concentraciones de 30 % a 80 % se da la mayor variación en los difractogramas por la aparición de estas nuevas fases. En este rango de concentraciones se observa en igual forma que los picos de difracción se hacen más estrechos para la ferrita a medida que se incrementa la temperatura de reacción, así como también de la intensidad de estos. Esto indica que con el aumento de la concentración de magnetita se aumenta de igual manera la nucleación de la ferrita. Este último hecho se le puede atribuir al aumento de la temperatura en la preparación de las muestras.

Con relación a la periclasa se ve como el pico $43.0711^\circ(200)$ (**O**) va desapareciendo a lo largo de toda la serie de porcentajes en la temperatura de 700 °, este mismo comportamiento se puede observar para las temperaturas de 800 °C a los 1100 °C, por tanto se puede afirmar que esta fase tiende a disminuir según vaya creciendo el porcentaje de concentración a lo largo del tratamiento térmico. De forma paralela se observa que los picos $30.2139^\circ(022)$, $35.5793^\circ(113)$, $37.3112^\circ(222)$ (**M**) de la magnetita han tenido una atenuación, de lo que se infiere que la cantidad de este mineral en la muestra ha disminuido debido a la difusión de los átomos de hierro.

En la transformación que sufre la magnetita a hematita se debe considerar que existe una fase intermedia denominada $\beta - Fe_2O_3$ (maghemita). En estudios anteriores se referencia la aparición de la fase $\alpha - Fe_2O_3$ sin la previa presencia de la maghemita en temperaturas superiores a los 600 °C, lo cual indica que transformación térmica de magnetita a hematita ocurre sin mediación de la maghemita [37]. Debido a que se trabajó con temperaturas mayores a los 600 °, en el presente trabajo no se pudo observar el proceso de transformación (magnetita - maghemita - hematita).

5.1.2.1 Análisis semi-cuantitativo de las muestras cerámicas.

A partir de los patrones de difracción y mediante la utilización del software **Xpert Highscore plus v.3.0** se determinaron las variaciones de porcentaje en peso en cada fase del material cerámico. Se tomaron como punto de contrastación las primeras consideraciones realizadas en el DRX y que se presentó en las figuras 17 a la 20. Posteriormente se procedió a elaborar un análisis semi cuantitativo de cada una de las 65 muestras identificando el porcentaje en peso de cada fase presente en ellas. Los resultados se tabularon y se representaron para cada una de las 5 temperaturas de preparación de las muestras en la figura 21.

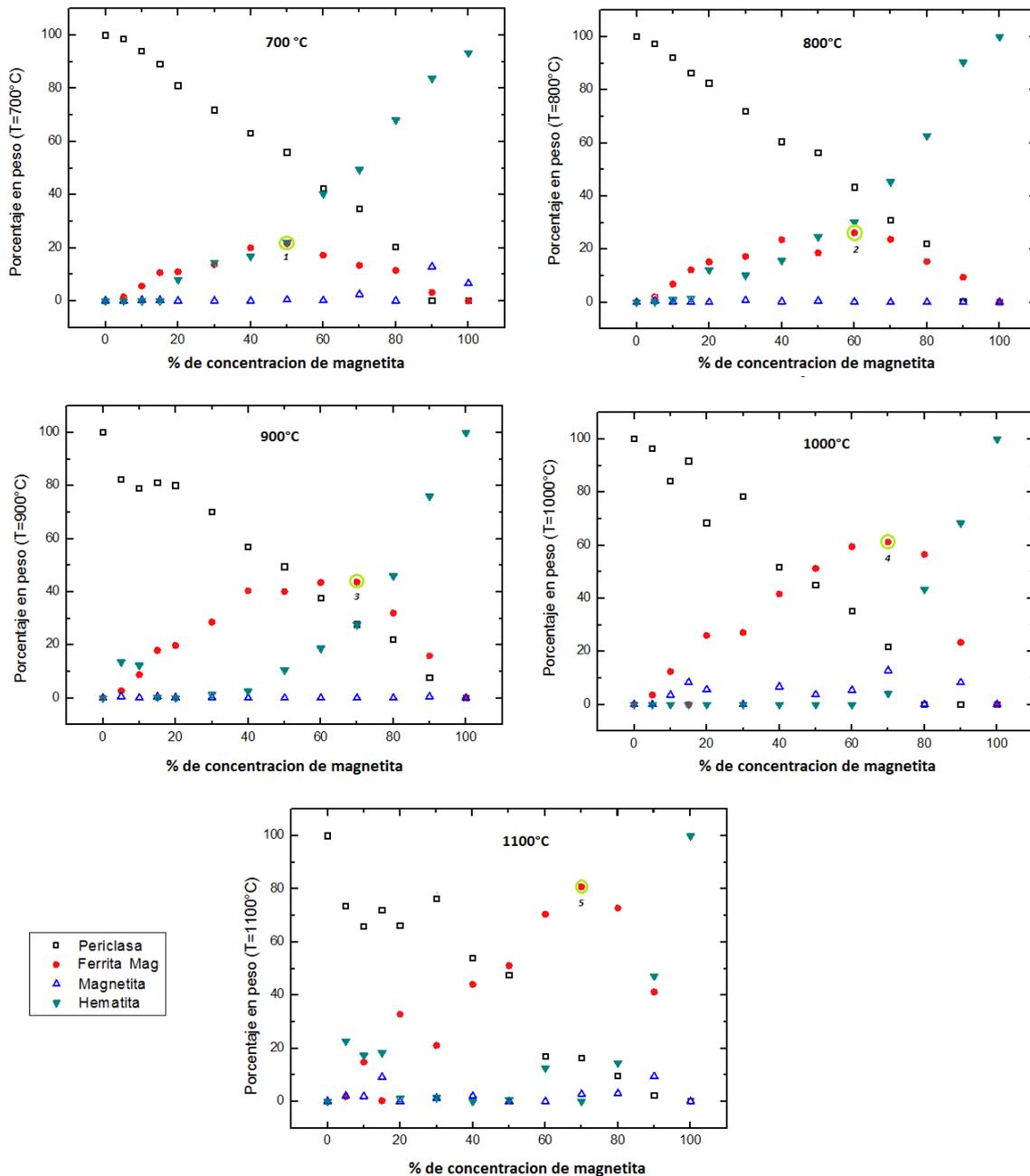


Figura 21. Comportamiento del porcentaje de las fases ferrita de magnesio (círculo rojo) , periclasa (rectángulo negro) , hematita (triángulo invertido verde) , y magnetita (triángulo azul) , a las temperaturas de preparación de las muestras cerámicas de: a) 700 °C b) 800 °C c) 900 °C d) 1000 °C y e) 1100 °C .

En la figura 21 se pueden considerar las siguientes observaciones: *i)* la periclasa, presenta un comportamiento decreciente en cada una de las cinco temperaturas. *ii)*, la hematita presenta un rápido aumento en las concentraciones posteriores al 50%. *iii)*, la ferrita de magnesio en cada una de las temperaturas presenta un aumento progresivo hasta un

punto máximo, seguido de una disminución a lo largo todo el rango de concentraciones de magnetita. Los máximos alcanzados se dan en la tabla 6. El comportamiento descrito de las fases presentes en las muestras cerámicas se puede asociar al aumento de la concentración de magnetita en óxido de magnesio y al incremento de la temperatura. Una representación de este comportamiento se muestra en la figura 22, en ella se han graficado los valores del porcentaje en peso en términos de la temperatura.

Temperatura	% en peso
700	22
800	24
900	41
1000	63
1100	83

Tabla 6. Máximos de porcentaje en peso de la fase ferrita de magnesio en las temperaturas de 700 °C , 800 °C, 900 °C , 1000 °C y 1100 °C .

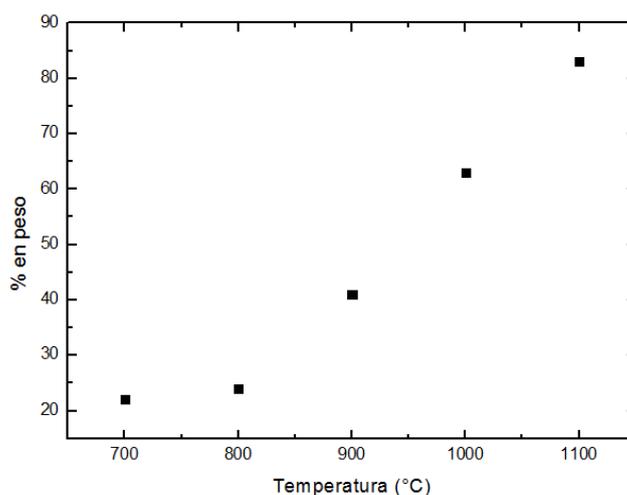


Figura 22. Comportamiento de los máximos de porcentaje en peso de la fase ferrita de magnesio en términos de las temperaturas de sinterización.

Los máximos en porcentaje en peso de la ferrita de magnesio se desplazan desde la concentración de magnetita del 50 % a 70 % entre las temperaturas de 700 °C a los 900 °C y permanece en el 70 % para las dos últimas temperaturas como se observa en la figura 21. Este desplazamiento se da en virtud de la cantidad de material que reacciona con el aumento de la temperatura de sinterización, aumentando así el porcentaje en peso de la fase. En la figura anterior también se han marcado en color verde y números secuenciados del 1 al 5 los máximos de la ferrita de magnesio, igualmente estos presentan un comportamiento

creciente a lo largo de las temperaturas tomadas en la elaboración de las muestras. Estas observaciones se correlacionan con las consideradas a partir de los patrones de difracción correspondientes. Por último la magnetita permanece en porcentajes menores al 10 % en todas las temperaturas, este hecho es una clara evidencia de la transformación de la fase espinela de la magnetita a la hematita

5.1.2.2 Descripción semicuantitativa de las fases.

A continuación se presenta de manera individual el comportamiento del porcentaje en peso en relación al porcentaje de concentración de magnetita, para las fases de hematita, periclase, magnetita y ferrita de magnesio en el rango de temperaturas de 700°C a 1100°C . Al analizar las fases presentes por separado en cada serie de temperatura, se observa que el comportamiento individual de las fases se mantiene y las diferencias se dan en la disminución o incremento de los porcentajes en peso para un mismo porcentaje de concentración de la fase con el aumento de la temperatura.

En la figura 23 se presenta por separado la variación que experimenta el porcentaje en peso cada fase en las diferentes concentraciones de magnetita en términos de la temperatura de calcinación. Así, en la figura 23 a) se presentan los cambios sufridos por la fase de la periclase. Esta fase exhibe una disminución con tendencia lineal del porcentaje de la fase con relación con el porcentaje en mezcla y al aumento de la temperatura. En la figura 23 d) para la hematita, se observa que ésta tiene un comportamiento de disminución en el porcentaje en peso con el aumento de la temperatura y a un aumento con relación al porcentaje de concentración en la muestra. En el caso de la magnetita a medida que aumenta la temperatura exhibe una disminución en su porcentaje en peso como se puede observar en la figura 23 c), además su porcentaje en peso en todo el rango de temperaturas permanece considerablemente bajo. Por último en el caso de la ferrita descrito en la figura 23 b) el porcentaje en peso tiene un patrón de aumento hasta llegar a un punto máximo seguido de una rápida disminución a medida que se da un aumento de la concentración de la magnetita.

Al correlacionar los comportamientos para la temperatura de 1100°C marcado con el triángulo fucsia en las fases de periclase, hematita y ferrita de magnesio, se puede advertir que mientras que la periclase y la hematita disminuyen su porcentaje en peso a lo largo de las concentraciones y con el aumento de la temperatura de calcinación, la ferrita de magnesio aumenta su porcentaje en peso en el mismo rango de concentraciones. Este aspecto se puede entender en la medida que al aumentar la temperatura, las dos fases hematita y periclase se disminuyen ya que una mayor proporción de constituyentes se difunden en la formación de la ferrita.

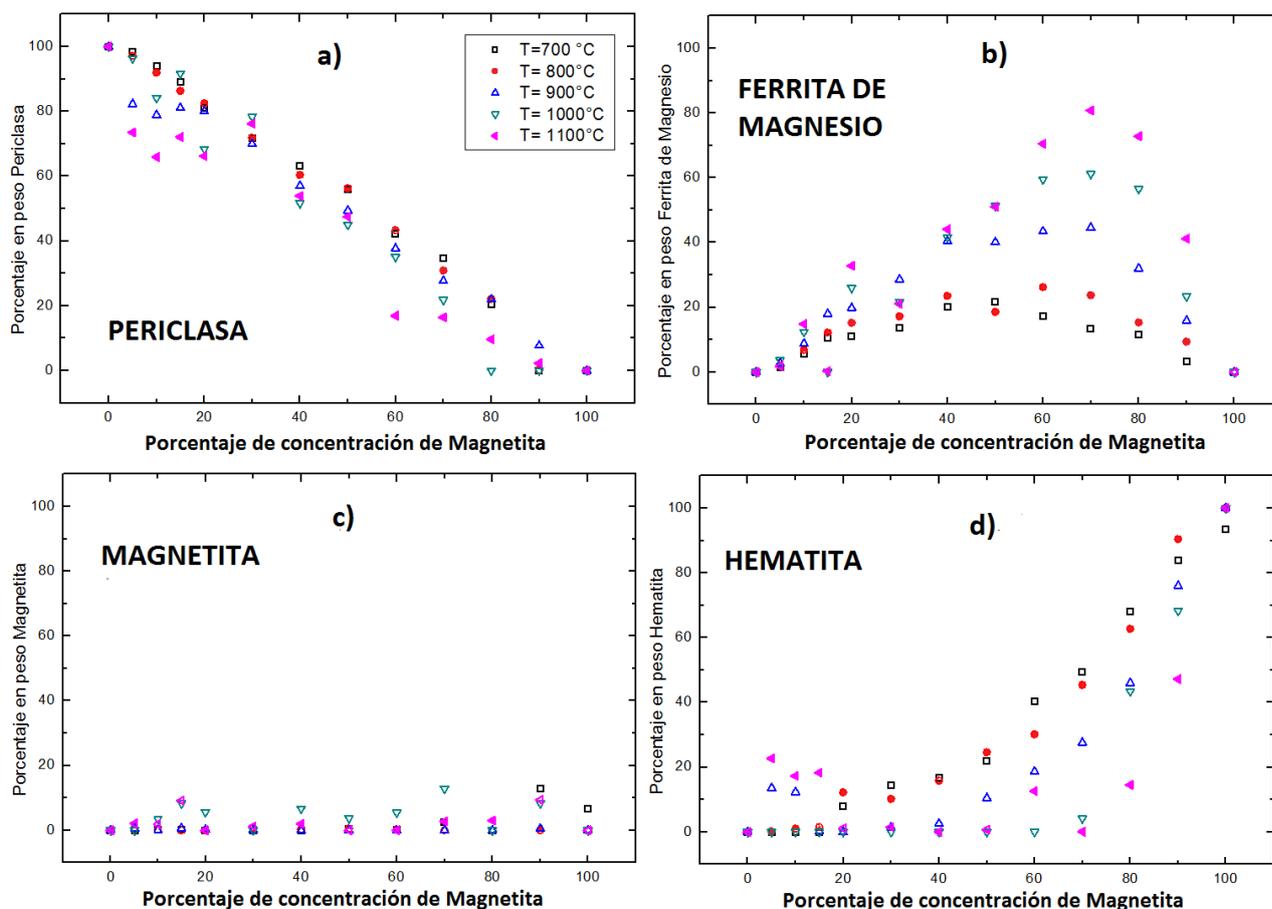


Figura 23. Comportamiento del porcentaje de las fases en función de la temperaturas 700 °C, 800 °C, 900 °C, 1000 °C y 1100 °C. a) Periclase, b) Ferrita de magnesio, c) Magnetita y d) Hematita.

De lo anterior se puede inferir que periclase tiene una disminución punto a punto en el porcentaje en peso con relación a la concentración de magnetita y al incremento de la temperatura. La magnetita por su lado tiene un comportamiento aleatorio en el cual fluctúa el porcentaje en peso de la fase entre los valores de 0% Y 18% con el máximo en este último.

5.1.2.2.1 Análisis de las concentraciones.

Con el fin ampliar las observaciones realizadas a las fases presentes en las muestras cerámicas se procede a identificar los cambios que se dan en estas en función de la concentración, para lo cual fueron analizados los porcentajes en peso en las muestras cerámicas en las concentraciones de magnetita de: 15, 30, 50, 60, 70 y 90%. En la figura 24 se presentan los comparativos de los patrones de difracción, en términos de la temperatura para las concentraciones indicadas, además de sus correspondientes análisis de porcentaje en peso para cada fase.

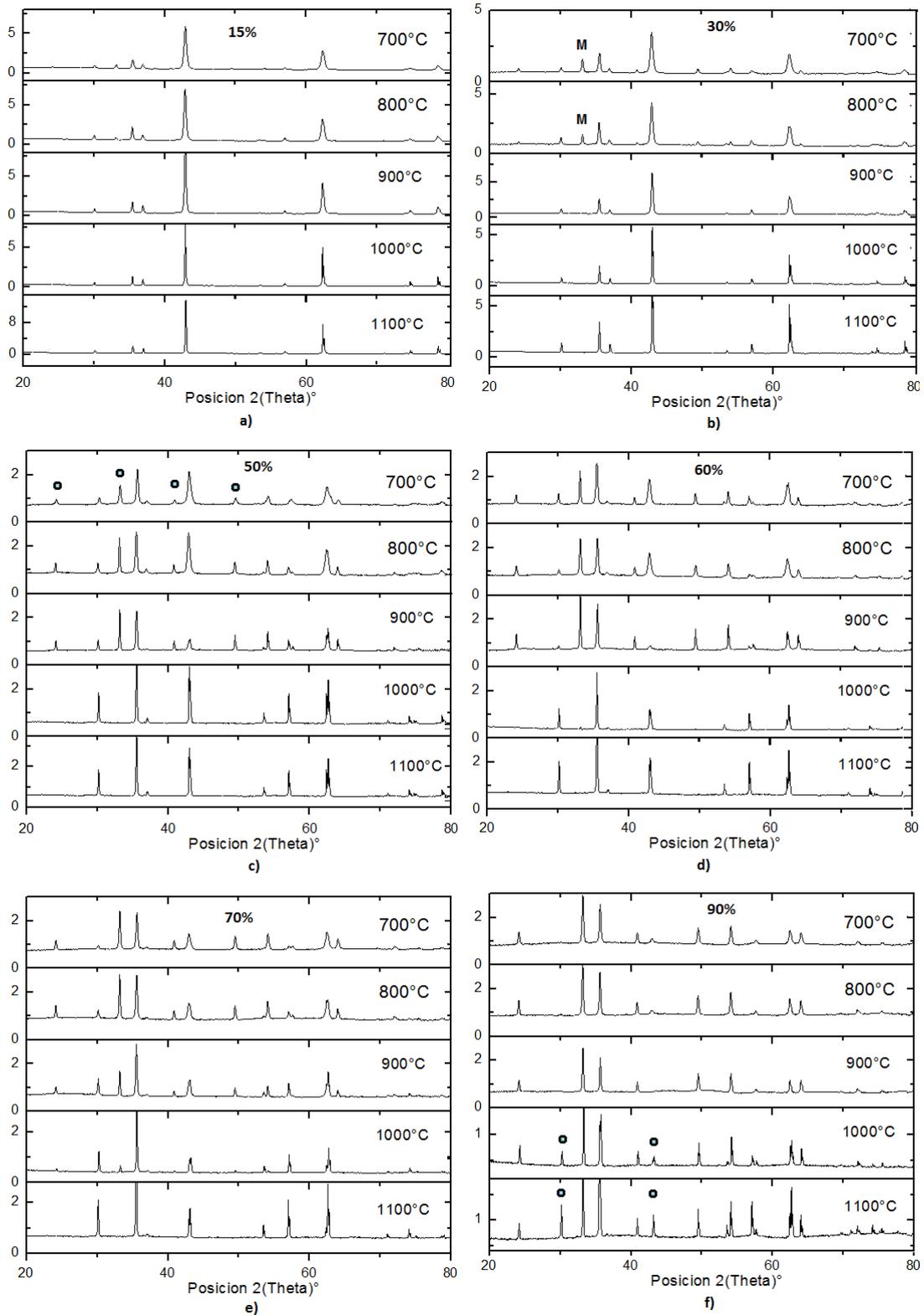


Figura 24. Comparación entre los parámetros de difracción en términos de la temperatura de preparación de las muestras cerámicas para las concentraciones de magnetita en oxido de magnesio correspondientes a: a) 15 % b) 30 % c) 50 % d) 60 % e) 70 % y f) 90 %.

Al comparar los difractogramas se observa la disminución en el tamaño de los picos de difracción con el aumento de la temperatura como se evidencia en la figura 24 para los porcentajes en peso comparados. Este aspecto indica la transformación de las fases cristalinas presentes en cada muestra del material sinterizado. De igual forma se observa que el ancho de los picos se hace cada vez menor, lo cual se puede correlacionar con un aumento en la cristalinidad de las muestras [40].

En la figura 24-a se pueden observar los picos 37.0785° (111) y 43.0697° (002) asociados a la hematita en las temperaturas de 1000°C y 1100°C . De igual forma en la figura 24-c se ve como el pico 37.0785° (111) disminuye su tamaño relativo al observado en la figura 24-a, esto indica la disminución de la anterior fase en la muestra. A lo largo de patrones de difracción el comportamiento asociado con la aparición y atenuación de los picos en los difractogramas analizados también se puede asociar con las observaciones realizadas en el análisis semicuantitativo del porcentaje en peso de las fases. En las figuras que se presentan a continuación se relaciona el análisis semicuantitativo de las fases presentes en las muestras cerámicas para los porcentajes de concentración de 0, 15, 30 y 50 en la figura 25 y en la figura 26 los porcentajes de 60, 70, 90 y 100 %.

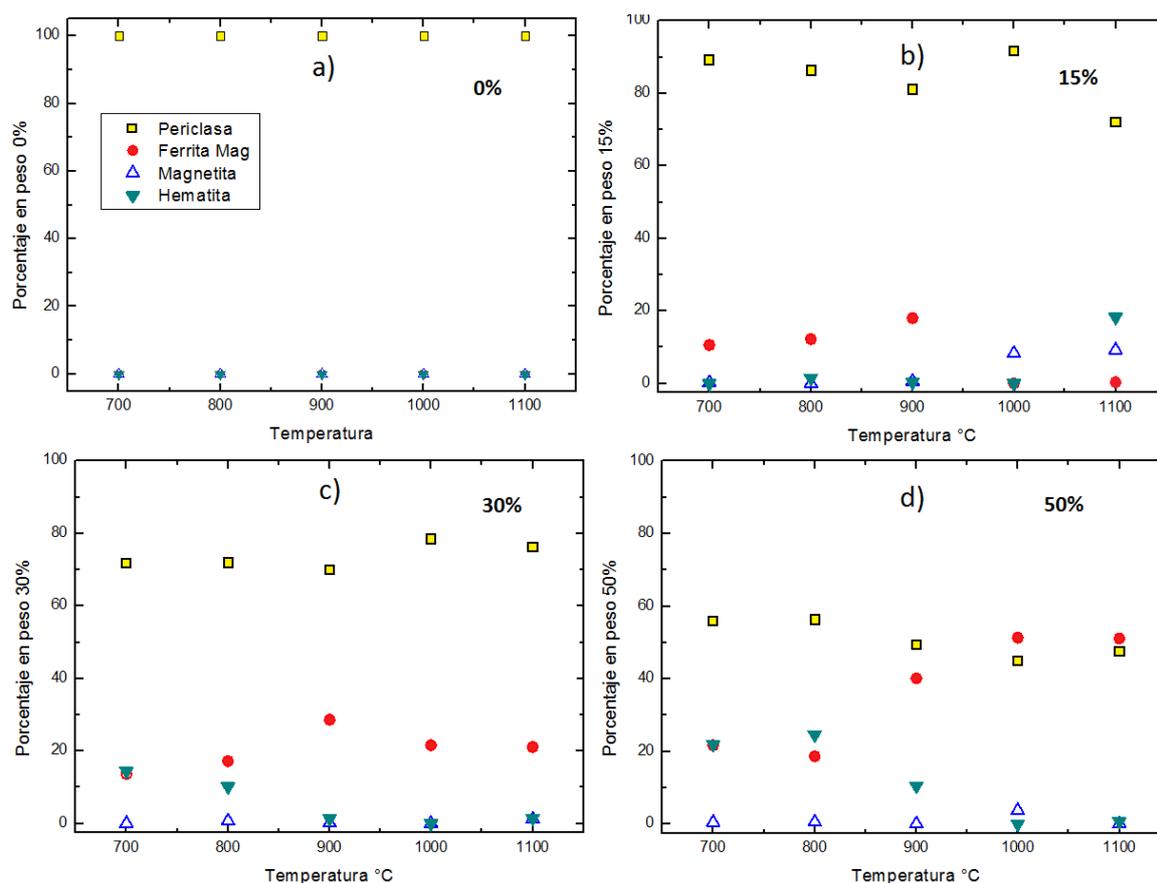


Figura 25. Concentración en peso para las fases de Periclase, Magnetita, Ferrita de magnesio y Hematita, en función de la temperatura para los concentraciones de magnetita en óxido de magnesio de a) 0%, b) 15%, c) 30% y d) 50%.

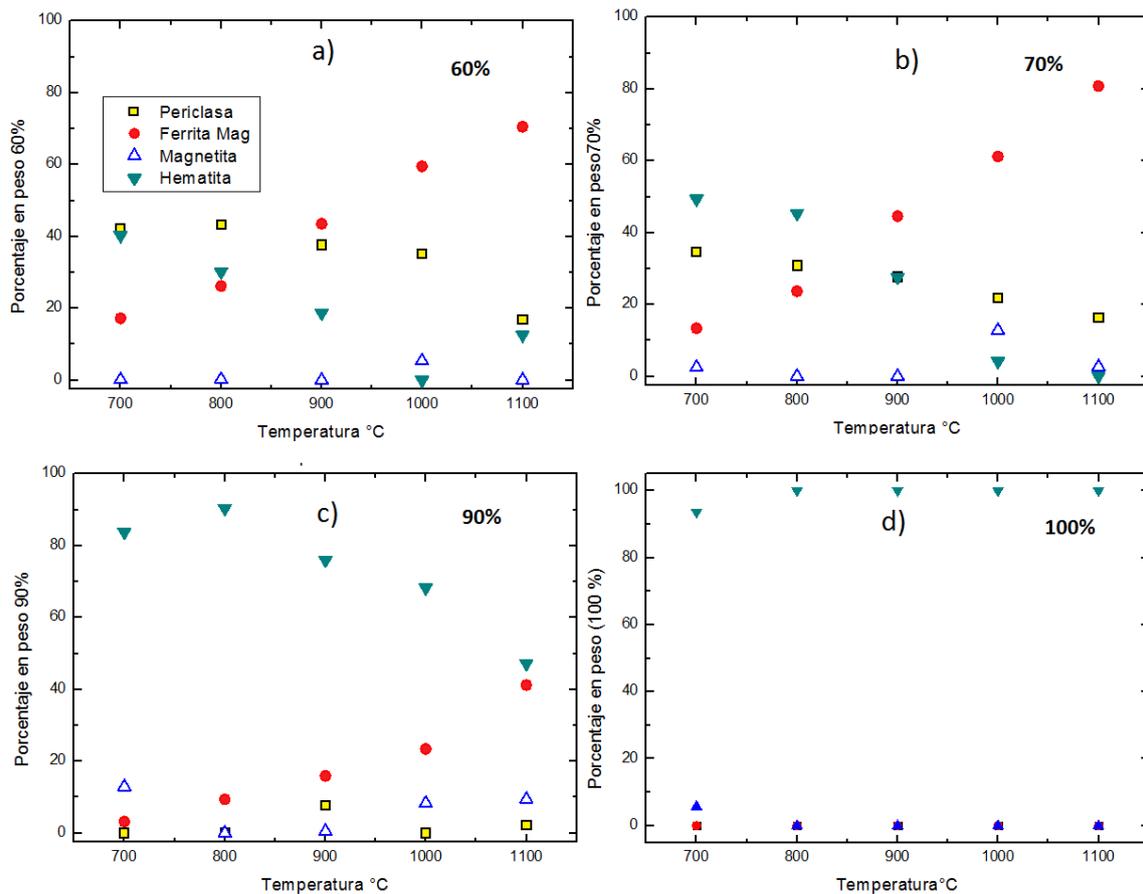


Figura 26. Concentración en peso para las fases de periclase, magnetita, ferrita de magnesio y hematita, en términos de la temperatura para los concentraciones de magnetita en óxido de magnesio de a) 60 %, b) 70 %, c) 90 % y d) 100 %.

En las gráficas 25 y 26 se puede advertir en la periclase que su porcentaje en peso muestra un mismo comportamiento en cada uno de los cinco tratamientos térmicos. A medida que se aumenta el porcentaje de concentración de la magnetita en las muestras, se puede apreciar que se disminuye el porcentaje de la periclase. De otro lado en el caso de la ferrita de magnesio, entre los porcentajes de 30 % y 70 % de concentración de magnetita, esta experimenta un incremento a lo largo de los tratamientos térmicos alcanzando un valor máximo ≈ 85 % de porcentaje en peso en el 70 % de concentración de magnetita en óxido de magnesio, a una temperatura de 1100 °C. De la ferrita de magnesio también se puede decir que para los porcentajes de 0 % al 30 % de concentración que ella mantiene constante su porcentaje en peso tal como se observa en las figura 25. La hematita por su lado incrementa su porcentaje en peso a lo largo de todas las concentraciones, además describe una disminución en cada porcentaje en peso en el rango de temperaturas dado.

Por último, la magnetita mantiene muy bajo su porcentaje en peso en cada una de las muestras en comparación con las otras fases, sin embargo se puede observar también que en algunas concentraciones hay un aumento y disminución de ésta fase entre dos temperaturas consecutivas.

5.1.3 Compuesto Periclasa.

A continuación se dan a conocer los difractogramas comparativos para las concentraciones de 0% de magnetita (periclasa), hematita y ferrita de magnesio 50% y 100% magnetita, y se procede a analizar el comportamiento de las fases y su evolución en el ciclo de temperaturas.

En el proceso de sinterización del material cerámico, la fase asociada al óxido de magnesio (Periclasa), se encuentra presente durante la mayor parte de los ciclos de temperatura, aunque su porcentaje en peso disminuye a lo largo de cada serie de concentraciones. La disminución se hace evidente en los comparativos realizados a los difractogramas y también en el análisis semicuantitativo realizado.

Si consideramos el comportamiento que presenta ésta como se ilustra en la comparación de los difractogramas que se ilustra en la figura 27, podemos observar que la periclasa solo presenta un aumento en la cristalinidad, aspecto que se puede correlacionar con la disminución en el ancho de los picos de difracción observados en el estudio.

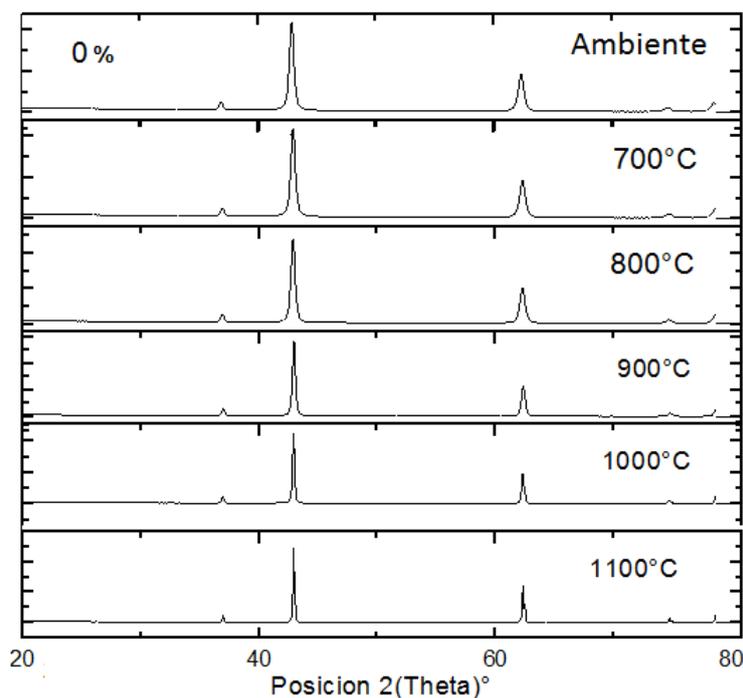


Figura 27. Comparación entre los parámetros de difracción para las muestras de óxido de magnesio en el rango de temperatura ambiente hasta la temperatura de 1100 °C.

La periclasa vista desde los difractogramas realizados en el rango de temperaturas, permite entrever que esta fase se comporta de manera estable químicamente durante todo el proceso de calcinación.

5.1.4 Compuesto Ferrita de magnesio.

Al considerar los difractogramas de los óxidos precursores y los picos descritos en la figura 17 y contrastarlos con los difractogramas comparativos que se muestran en la figura 28 se hace notorio la aparición de una fase cristalina asociada con la ferrita de magnesio. El ancho de los picos característicos disminuyo con el aumento de la temperatura, este factor indica el aumento en la cristalinidad de la muestra. El pico correspondiente a $43,0711^\circ$ (220) está asociado con la estructura cubica *fcc* de la periclusa y este pico dentro del rango de temperaturas disminuye su intensidad.

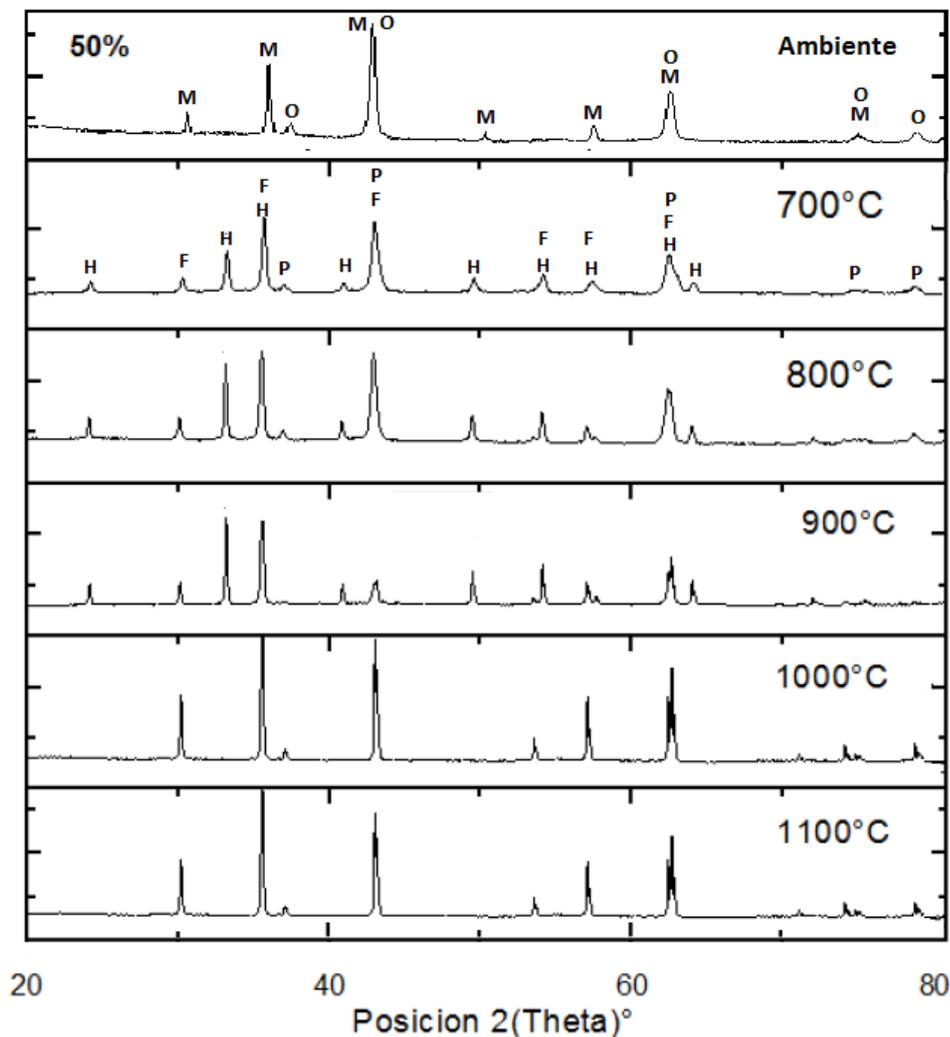


Figura 28. Comparación de los parámetros de difracción para las muestras de 50 % de concentración de óxido de magnesio en magnetita en el rango de temperaturas 700 °C a 1100 °C. Se identifican los picos característicos de la Periclusa (P), la Magnetita (M), la Ferrita de magnesio (F) y la fase $\alpha - Fe_2O_3$ (H).

Estudios recientes también muestran que lo picos de difracción asociados a la ferrita de

magnesio y la fase $\alpha - Fe_2O_3$ que se dan en las tablas 4 y 5, se detectaron con temperaturas de calcinación que van desde 700 °C hasta los 900 °C. También se puede observar que hay una reducción de la fase $\alpha - Fe_2O_3$ con el aumento de la temperatura de calcinación mayor a los 1000 °C. De otro lado se puede evidenciar también que todos los picos de difracción asociados a la ferrita se hicieron más agudos y más delgados con el aumento de la temperatura de calcinación, lo que indica que la cristalinidad del material se mejoró en las muestras, como se mostrará más adelante.

En la figura 28 se muestra la comparación de los patrones de difracción para la muestra de 50 % de concentración. En la figura se han indicado con la letra (H) los picos característicos de la hematita, con la letra (P) los asociados a la periclasa, con la (M) los asociados con la magnetita y con (F) los asociados a la ferrita de magnesio.

Los patrones de difracción de rayos X del $MgFe_2O_4$ y $\alpha - Fe_2O_3$ se muestran en la figura 28. Los picos marcados con la letra **F** pueden ser fácilmente indexados a la estructura cúbica de la espinela $MgFe_2O_4$ y están ubicados en los valores de 2θ correspondientes a 30.1°, 35.5°, 43.1°, 53.5°, 57.1° y 62.6°, y se corresponden con los planos (2 2 0), (3 1 1), (4 0 0), (4 2 2), (5 1 1) y (4 0 4) respectivamente.

Los picos a 24.1° (0 1 2), 33.1° (1 0 4), 35.6° (1 1 0), 40.8° (1 1 3), 49.5° (0 2 4), 54.1° (1 1 6), 57.6° (8 0 1), 62.5° (2 1 4) y 64.0° (3 0 0), corresponden a la estructura romboédrica de $\alpha - Fe_2O_3$ y se encuentran marcados con la letra **H**. De los difractogramas no se identifican otras fases cristalinas presentes en las muestras cerámicas. Estos resultados muestran que las muestras cerámicas contienen las dos fases cristalinas de $MgFe_2O_4$ y $\alpha - Fe_2O_3$ además del MgO .

El pico agudo y fuerte de difracción alrededor de 43.1° (311) proporciona una clara evidencia de la formación de la espinela cúbica asociada a la estructura de la Ferrita de magnesio. En las primeras temperaturas en pico se solapa con el pico (004) asociado a la magnetita y se hace más fácil de identificar con el aumento de la temperatura.

Los análisis de fase mostrados en trabajos similares permiten ver que las muestras de polvo cerámico contienen las mismas fases descritas en el presente estudio, estos también informan sobre la formación de las mismas fases y su cristalización se da dentro del mismo rango de temperaturas [41].

Los patrones de difracción de rayos X fueron contrastados con la base de datos cristalográfica PDF (COD) 2012 Database. A partir de esto fueron consideradas las fases $MgFe_2O_4$ y $\alpha - Fe_2O_3$ en las muestras. Las observaciones realizadas surgen de la descripción del comportamiento que presentan las muestras cerámicas para la concentración de 50 % de magnetita y óxido de magnesio. La comparación de los difractogramas realizado en dicho porcentaje se muestra en la Figura 28. Allí es visible la fase $\alpha - Fe_2O_3$ en todas las muestras. También se advierte que la intensidad del pico 33,1663° (104) de la fase $\alpha - Fe_2O_3$ (pico de intensidad más alto de $\alpha - Fe_2O_3$) no es la misma en todos espectros.

5.1.5 Compuestos magnetita y Hematita.

Con el propósito de profundizar en los cambios sufridos por las fases de la magnetita y la hematita en las muestras cerámicas se presenta a continuación en la figura 29 la comparación de los difractogramas realizado a la muestra de 100 % de concentración de magnetita. La intensidad del pico ubicado en $33,1663^\circ$ (104) de la fase $\alpha - Fe_2O_3$ inicialmente aumenta con la temperatura de calcinación como se indica igualmente en [9], con una máxima en $600^\circ C$ y $700^\circ C$. Hay que aclarar que no se comprobó este hecho con la temperatura de $600^\circ C$, sin embargo esta situación es también observable en este estudio. Posteriormente el pico $33,1663^\circ$ (104) disminuye a temperaturas más altas. Esto hecho señala que algunos de los átomos de Fe añadidos al sistema se están movilizandando de tal forma que pasan a ser parte de la formación de la fase $\alpha - Fe_2O_3$ en las muestras analizadas.

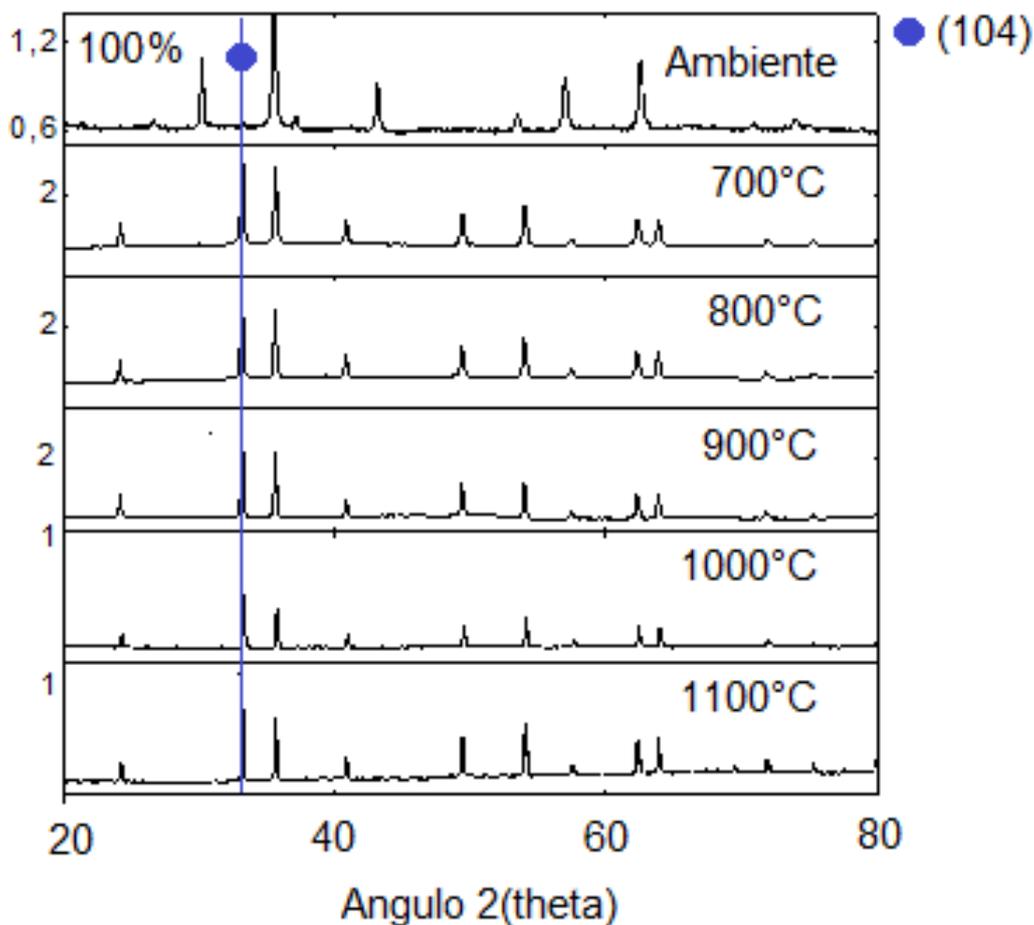


Figura 29. Comparación de los difractogramas para la muestra de 100 % de concentración de magnetita en el rango de temperaturas $700^\circ C$ a $1100^\circ C$. Se identificó el pico característico asociado con el plano cristalográfico asociado al ángulo 2θ e índices de Miller respectivamente de $33,1663^\circ$ (104).

Al considerar el difractograma del óxido precursor y compararlo con la serie de temperaturas se puede señalar la desaparición de algunos de los picos característicos de la magnetita como se ve en la figura 30, esto es evidencia de la disminución en el porcentaje en peso de la magnetita. Este último aspecto también es observado en las gráficas del análisis semi cuantitativas realizado. Los picos son relativamente agudos, lo que implica que en las muestras los gránulos de $\alpha - Fe_2O_3$ tienen buena cristalinidad. En [45] se manifiesta alrededor de las observaciones aquí descritas que los picos (0 1 2), (1 0 4) y (1 1 0), revelan que las granos de $\alpha - Fe_2O_3$ crecen a lo largo de estas direcciones cristalográficas.

El comportamiento anterior igualmente se ve en la figura 30, en esta se presenta la comparación de los difractogramas para la concentración de 30 % de magnetita. Allí se puede evidenciar que el pico (113) perteneciente a la magnetita y ubicado en el ángulo 2θ 37.186° y señalado en la figura con el símbolo (M) desaparece en la medida que se aumenta la temperatura de $700^\circ C$ a $1100^\circ C$ debido a la transformación de fase que sufre ésta (magnetita-hematita) en la reacción. Es evidente que el análisis descrito aquí se repite con cada uno de los patrones de difracción, lo cual confirma la transformación sufrida por la muestra cerámica en su composición con relación a la temperatura.

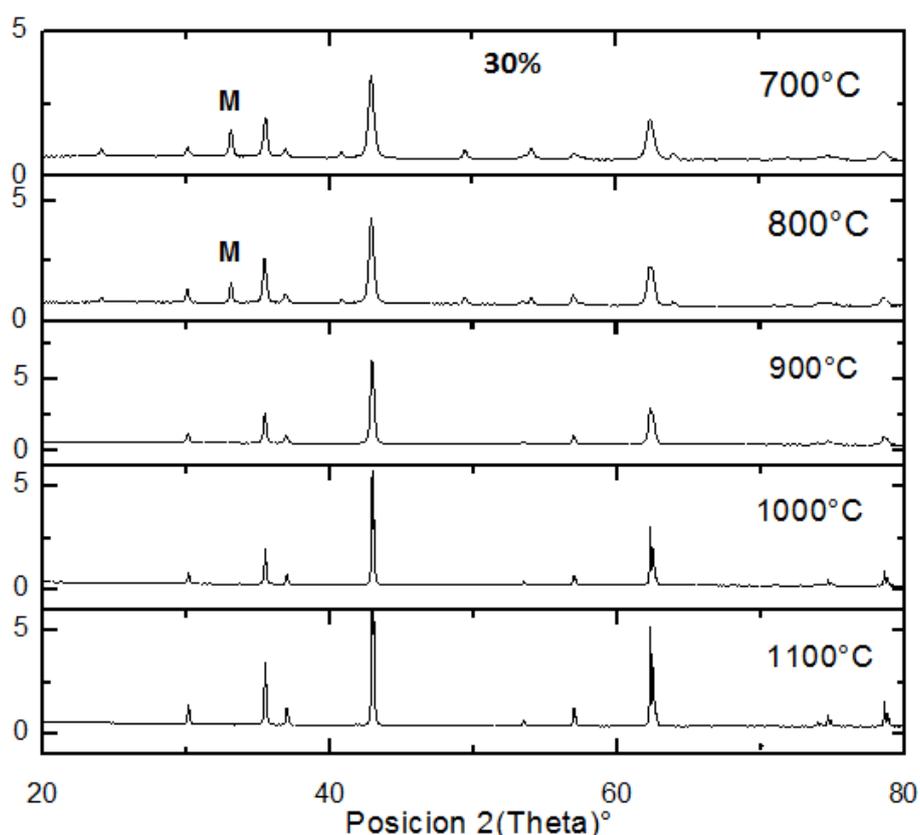


Figura 30. Comparación de los difractogramas para la muestra con el (30 %) de concentración de magnetita en el rango de temperaturas $700^\circ C$ a $1100^\circ C$. Se señalan los picos característicos asociados a la magnetita.

Al igual como ocurre con las demás muestras, la comparación de estos difractogramas evidencia a partir del adelgazamiento de los picos de difracción un aumento en el tamaño de los cristales presentes en el material.

5.1.6 Refinamiento Rietveld de los compuestos.

A partir de los patrones de difracción obtenidos de las muestras cerámicas elaboradas en el rango de temperaturas de 700 °C a 1100 °C y sus óxidos iniciales, se hallaron los parámetros cristalográficos de cada una de las fases presentes. El software utilizado en la identificación de los parámetros estructurales, de red y atómicos en todas las concentraciones de mezcla es el X'pert Highscore plus 3.0c. Con lo anterior en la figura 31 se presenta el refinamiento Rietveld realizado a las muestras de 0 %, 50 % y 100 % de concentración de magnetita en óxido de magnesio para la temperatura de 1100 °C.

La figura 31-a muestra el refinamiento realizado a los patrones de difracción de la muestra de periclasa, la figura 31-b muestra por su lado el refinamiento de los patrones de la muestra de 50 % de concentración de magnetita y por último la figura 31-c lo correspondiente a la hematita. En la figura 31 la línea roja indica el patrón experimental, la línea de color verde representa el patrón obtenido posterior al refinamiento y las líneas azules indican la ubicación de los picos de difracción característicos después del refinamiento.

El software empleado en la identificación de los parámetros estructurales, indica que tan bueno fue el ajuste realizado mediante el refinamiento Rietveld a partir de los indicadores R_p , R_{wp} y GOF. Así el valor de R_p indica el residuo del refinamiento por mínimos cuadrados, R_{wp} a su vez indica el peso del residuo y GOF indica la sensibilidad del ajuste. Para ser considerado un buen ajuste los valores de R_p y R_{wp} deben ser menores a un 10 %, al igual que GOF igualmente debe ser menor a un valor de 4.

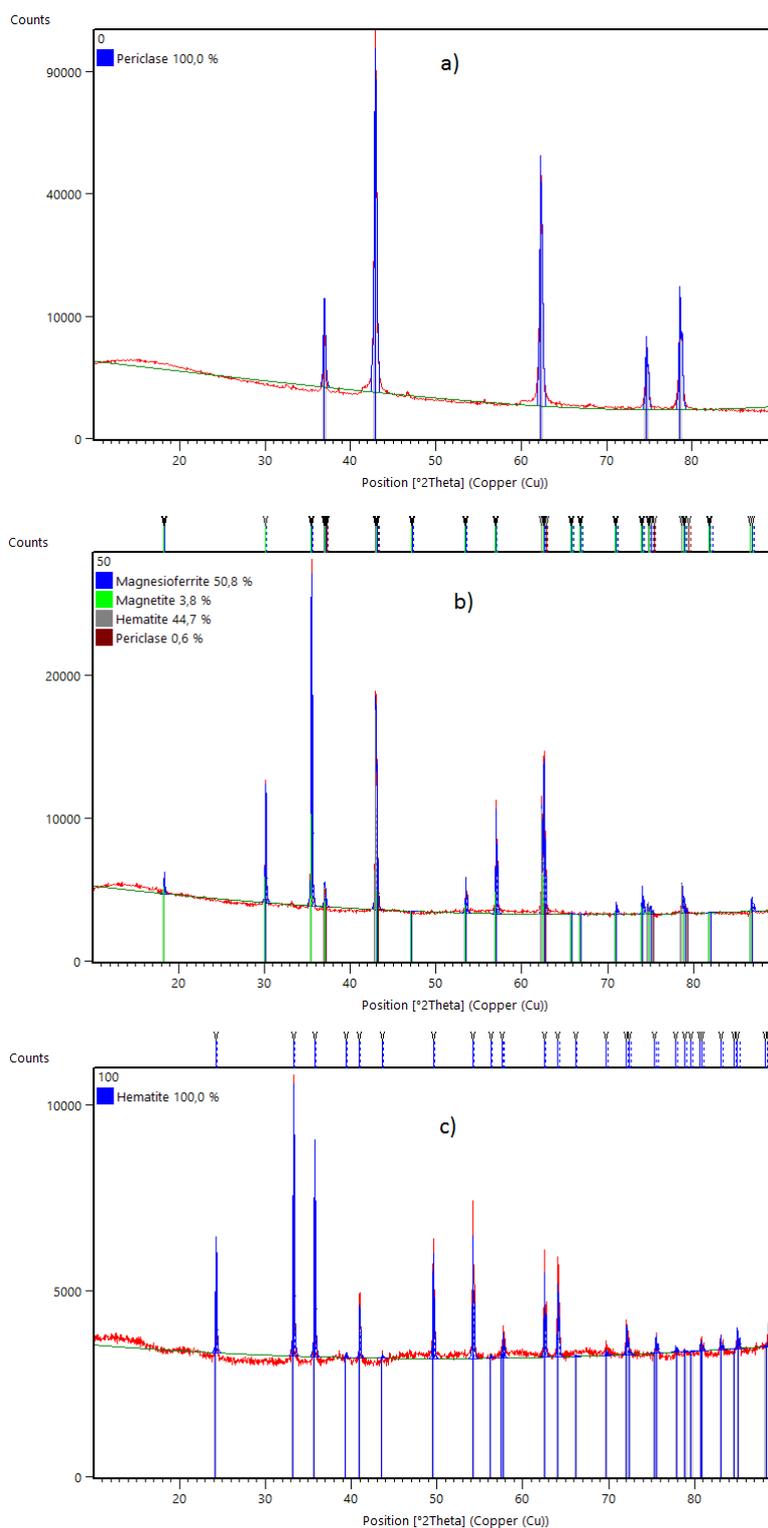


Figura 31 Patrones de difracción obtenidos a través del refinamiento Rietveld, la línea roja indica el patrón experimental, la línea verde representa el patrón obtenido luego del refinamiento, las líneas azules muestran los picos característicos del compuesto después del refinamiento Rietveld. a) 0 %, b) 50 % y c) 100 % de magnetita.

El sistema cristalino para la muestra de 0% de magnetita (100% Oxido de magnesio) es cubico cuyo grupo espacial es $fm - 3m$. Los parámetros de red obtenidos son $a=b=c=4,2133 \text{ \AA}$, el volumen de celda unitaria es $74,79667 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ y la densidad es $3,58 \frac{g}{cm^3}$. Para este refinamiento $R_p=1,074996$ $R_{wp}=1,336029$ y $GOF=3,880391$. Las posiciones atómicas se muestra en la tabla 7.

Periclusa			
Atomo	X	Y	Z
Mg	0,000000	0,000000	0,000000
O	0,500000	0,500000	0,500000

Tabla 7. Posiciones atómicas calculadas para la muestra de 0% de magnetita.

De igual manera para la muestra de 50% de magnetita (50% de óxido de magnesio) se identificaron 4 fases presentes, hematita, periclusa, ferrita de magnesio y magnetita. EL porcentaje en la muestra para las diferentes fases es: 50.8%, 3.8%, 44,7% y 0,6% de la ferrita de magnesio, magnetita, hematita y periclusa respectivamente.

La ferrita de magnesio pertenece al grupo espacial $fd - 3m$ con parámetros de red $a = b = c = 8,3944 \text{ \AA}$, un volumen de celda unitaria de $591,52 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ y la densidad es $4,4908 \frac{g}{cm^3}$. En el caso de la Periclusa para la concentración del 50% de magnetita, los parámetros de red obtenidos son $a = b = c = 4,181 \text{ \AA}$, el volumen de celda unitaria es $73,08707 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ y la densidad es $3,6623 \frac{g}{cm^3}$. Las posiciones atómicas para esta concentración se muestran en la tabla 8. La magnetita se le asocia el grupo espacial $Fd - 3m$ con parámetros de red $a=b=c=8,4079 \text{ \AA}$ un volumen de celda unitaria de $594,37660 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ y la densidad es $5,1741 \frac{g}{cm^3}$. Las posiciones atómicas de los elementos constituyentes se muestran en la tabla 9. La hematita se le asocia el grupo espacial $r - 3c$ con parámetros de red $a=b=c=4,2132 \text{ \AA}$, un volumen de celda unitaria de $74,78943 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ y la densidad es $3,5790 \frac{g}{cm^3}$. Las posiciones atómicas de los elementos constituyentes se muestran en la tabla 9. Para este refinamiento $R_p=3,49934$ $R_{wp}=4,24257$ y $GOF=3,72903$.

Ferrita de magnesio			
Atomo	X	Y	Z
Mg(T)	0,375000	0,375000	0,375000
Fe(T)	0,375000	0,375000	0,375000
Mg(O)	0,000000	0,000000	0,000000
Fe(O)	0,000000	0,000000	0,000000
O	0,243600	0,243600	0,243600

Periclusa			
Atomo	X	Y	Z
Mg	0,000000	0,000000	0,000000
O	0,500000	0,500000	0,500000

Tabla 8. Posiciones atómicas calculadas para cada una de las fases presentes la muestra de 50% de magnetita. Se marca Mg (T) y Fe (T) como las correspondientes posiciones tetraédricas de los átomos de magnesio y Hierro, además se marcan también Mg(O) y Fe(O) como las correspondiente posiciones Octaédricas..

magnetita

Atomo	X	Y	Z
Fe1	0,375000	0,375000	0,375000
Fe2	0,000000	0,000000	0,000000
O	0,245800	0,245800	0,245800

Hematita

Atomo	X	Y	Z
Fe	0,000000	0,000000	0,000000
O	0,500000	0,500000	0,500000

Tabla 9. Posiciones atómicas calculadas para cada una de las fases presentes la muestra de 50 % de magnetita.

El sistema cristalino para la muestra de 100 % de magnetita es cúbico cuyo grupo espacial es $r - 3c$. Los parámetros de red obtenidos son $a=b=c= 5,0402 \text{ \AA}$, el volumen de celda unitaria es $302,57310 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ y la densidad es $5,2577 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$. Para este refinamiento $R_p= 10,74996$ $R_{wp} = 13,36029$ y $\text{GOF} = 38,80391$. Las posiciones atómicas de los elementos constituyentes se muestran en la tabla 10. Para este refinamiento $R_p= 3,25759$ $R_{wp} = 4,07029$ y $\text{GOF} = 3,72535$.

Hematita

Atom	X	Y	Z
Fe	0,000000	0,000000	0,145000
O	0,292000	0,000000	0,250000

Tabla 10. Posiciones atómicas calculadas para la muestra de 100 % de magnetita.

5.1.7 Tamaño de Los cristales.

Para la determinación del tamaño en promedio de los cristales presentes en cada una de las muestras sinterizadas se hizo uso de la fórmula de Scherrer ecuación (7) y de los datos proporcionados por los difractogramas realizados:

$$\beta = \frac{\kappa \times \lambda}{FWHM(S) \times \cos(\theta)} \quad (7)$$

En donde β es el tamaño promedio del grano de la fase presente del material, κ es el factor de forma del cristal y el valor considerado es de 0.9, λ es la longitud de onda de la radiación empleada en el proceso de difracción de rayos X (DRX), $FWHM(S)$ es el ancho medio de la altura del pico de difracción en la muestra y θ es la posición del pico de difracción.

Los valores promedios estimados para cada una de las fases cristalinas presentes en los valores de porcentaje de 15 %, 30 %, 50 %, 60 %, 70 % y 90 % se muestran en las siguientes tablas para cada uno de los tratamientos térmicos.

15%	Magnesio Ferrita	Hematita	Periclusa
700°C	5,08	6,36	1,91
800°C	7,64	7,22	3,61
900°C	9,00	16,82	6,47
1000°C	16,35	16,80	17,09
1100°C	16,35	16,80	17,09

a)

60%	Magnesio Ferrita	Hematita	Periclusa
700°C	3,17	7,28	3,73
800°C	8,02	9,46	4,21
900°C	10,48	11,70	5,31
1000°C	15,54	7,02	15,28
1100°C	15,10	15,39	16,06

b)

30%	Magnesio Ferrita	Hematita	Periclusa
700°C	5,80	6,92	3,77
800°C	7,17	8,58	4,43
900°C	9,08	16,80	6,14
1000°C	12,82	16,23	19,29
1100°C	14,82	17,42	16,22

c)

70%	Magnesio Ferrita	Hematita	Periclusa
700°C	4,91	7,70	3,65
800°C	7,48	9,67	4,30
900°C	12,06	13,51	4,93
1000°C	17,06	16,83	12,24
1100°C	16,75	16,82	16,35

d)

50%	Magnesio Ferrita	Hematita	Periclusa
700°C	4,95	6,31	3,57
800°C	16,37	9,29	4,19
900°C	10,88	12,19	6,17
1000°C	16,26	16,81	15,86
1100°C	16,63	16,68	16,23

e)

90%	Magnesio Ferrita	Hematita	Periclusa
700°C	5,40	6,88	3,89
800°C	17,84	10,12	4,57
900°C	11,86	13,29	6,72
1000°C	17,72	18,32	17,29
1100°C	18,13	18,18	17,69

f)

0%	Periclusa	100%	Hematita
700°C	1,01	700°C	5,98
800°C	3,20	800°C	6,85
900°C	5,89	900°C	16,20
1000°C	15,30	1000°C	16,40
1100°C	16,12	1100°C	16,78

g)

Tabla 11. Tamaños calculados de los cristalitas de las fases presentes en las muestras policristalinas para las concentraciones de: a) 15 %, b) 30 %, c) 50 %, d) 50 %, e) 70 %, f) 90 %, g) 0 % y 100 %.. Los valores consignados están en escala de 10^{-8} m.

A partir de los datos consignados en la tabla 11 se graficó el tamaño de cristal en función de la temperatura para diferentes porcentajes en peso. En la figura 32 se muestra la relación entre el tamaño de cristal asociado a la Ferrita de magnesio y otras fases presentes.

El tamaño de los cristales como se muestra en la figura 32 es claramente creciente con el aumento de la temperatura para las muestras del material cerámico sintetizado (15, 30, 50, 60, 70 y 90 %), entre los 700 °C y los 1000 °C y tiende a estabilizarse hacia los 1100 °C. Para el caso de la periclusa presenta un aumento considerable en el tamaño de los cristales entre los 900 °C y los 1000 °C, para la fase $\alpha - Fe_2O_4$ y la ferrita $MgFe_2O_4$ el crecimiento es moderado entre los 700 °C y los 1000 °C.

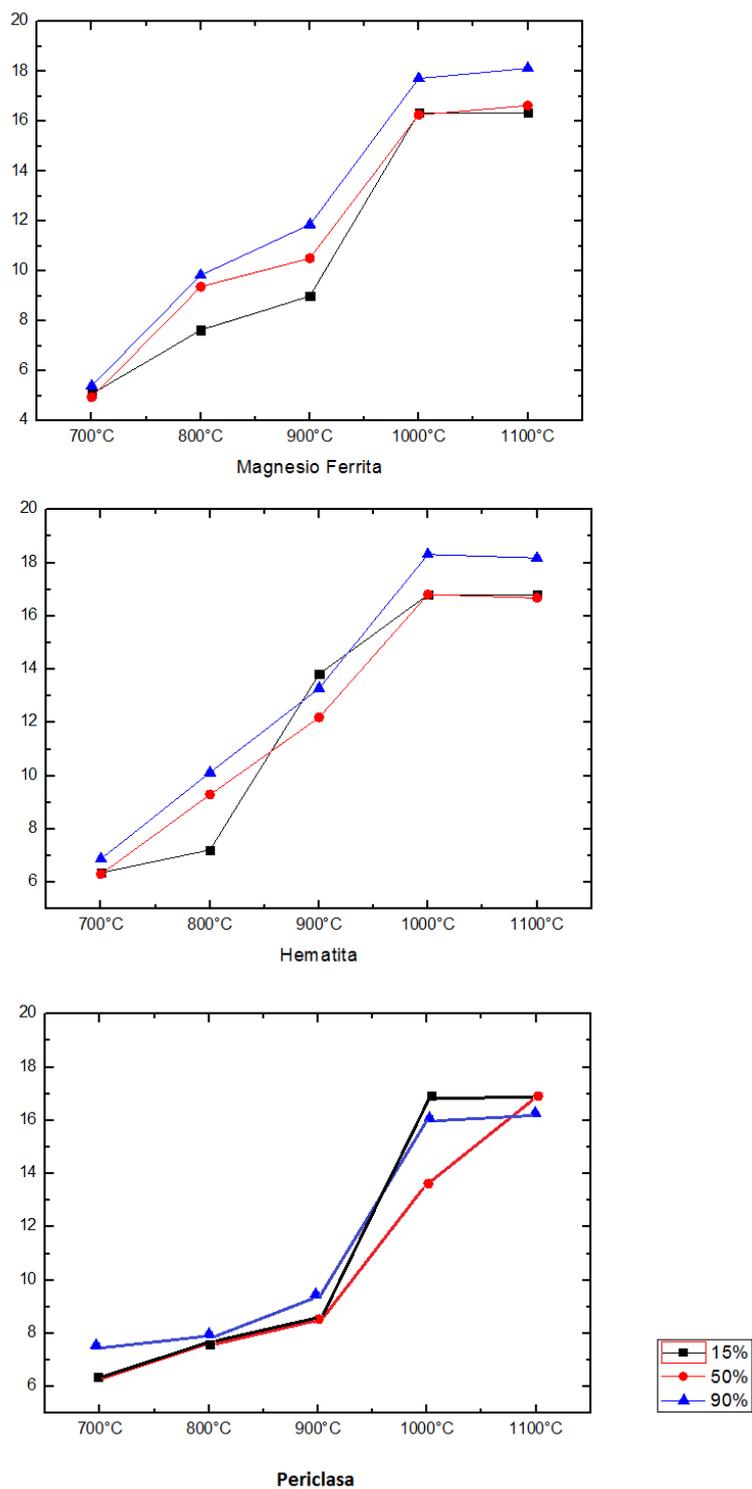


Figura 32. Tamaño del cristal en función de la temperatura para los porcentajes en peso de 15, 50 y 90 % para la: a) ferrita de magnesio, b) hematita y c) periclase.

5.2 Caracterización Morfológica.

La descripción morfológica de las muestras cerámicas sinterizadas se realizó a partir de la descripción de las formas presentes en los polvos precursores sometidos a tratamiento térmico y de las series de muestras cerámicas en sus respectivas temperaturas. En ese orden de ideas a continuación se relacionan las micrografías tomadas a los polvos precursores sin ser tratados térmicamente y posteriormente se realiza la comparación de la serie de la periclasa (0%) y de la hematita (100%). De la identificación de los granos de estas fases se procede a la diferenciación con las nuevas formas que aparecen en las muestras y que se correlacionan con la ferrita de magnesio.

Las micrografías que se muestran en la figura 33, pertenecen a los polvos precursores. La micrografía de la figura 33-a) corresponde al óxido de magnesio, la micrografía de la figura 33-b) a la mezcla de 50% óxido de magnesio y 50% de magnetita y por último la figura 33-c) muestra la micrografía de la magnetita.

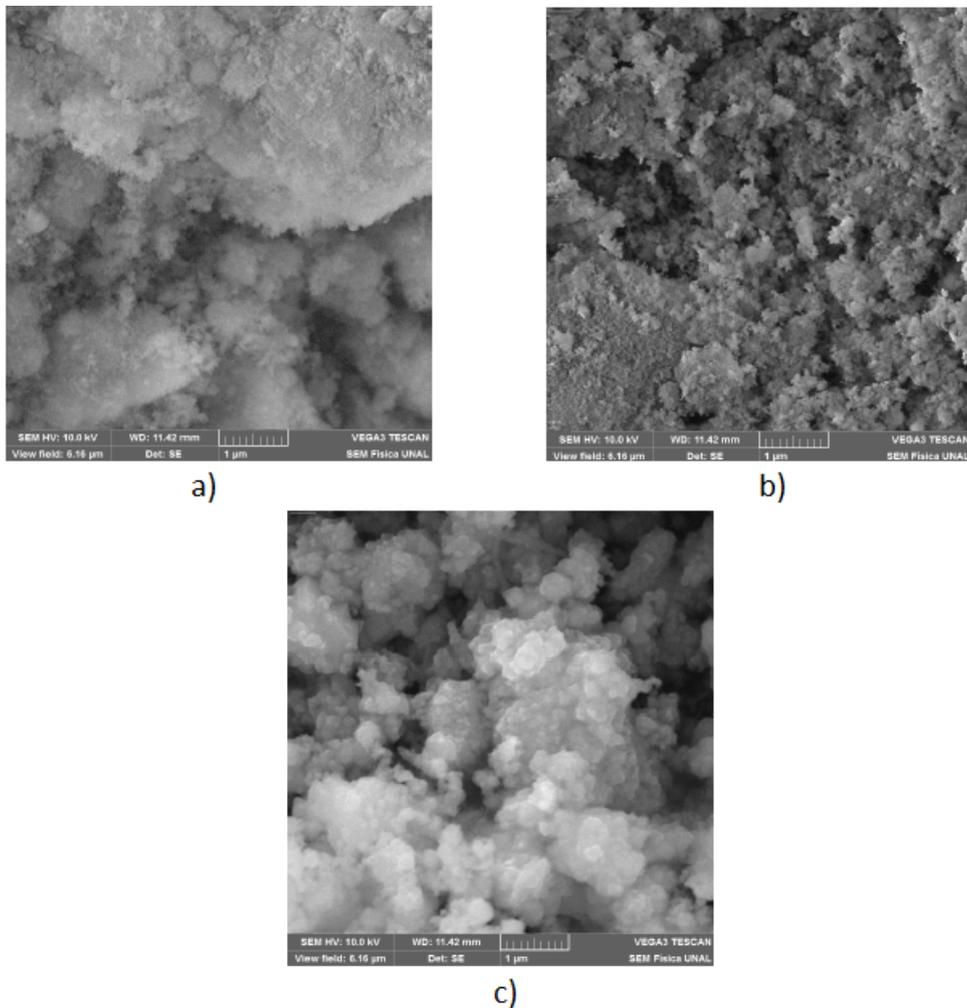


Figura 33. Micrografías tomadas a temperatura ambiente de las muestras de: a) óxido de magnesio (0%), b) mezcla de óxido de magnesio y magnetita 50%, c) magnetita (100%).

En estos se observan granos irregulares en conglomerados cristalinos, no se pueden diferenciar formas definidas tanto en el óxido de magnesio como en la magnetita. En la micrografía b) se observa la homogenización en el tamaño de partícula después de la mezcla mecánica realizada en el mortero de ágata. En la micrografía c) se observan granos asociados a la magnetita.

Como punto de partida en la descripción morfológica del material sinterizado y de las fases cristalinas de la Hematita y la Periclasa, se identificó la forma de los granos en las muestras cristalinas, para lo cual se compararon las micrografías realizadas a la periclasa (0%) y a la hematita (100%).

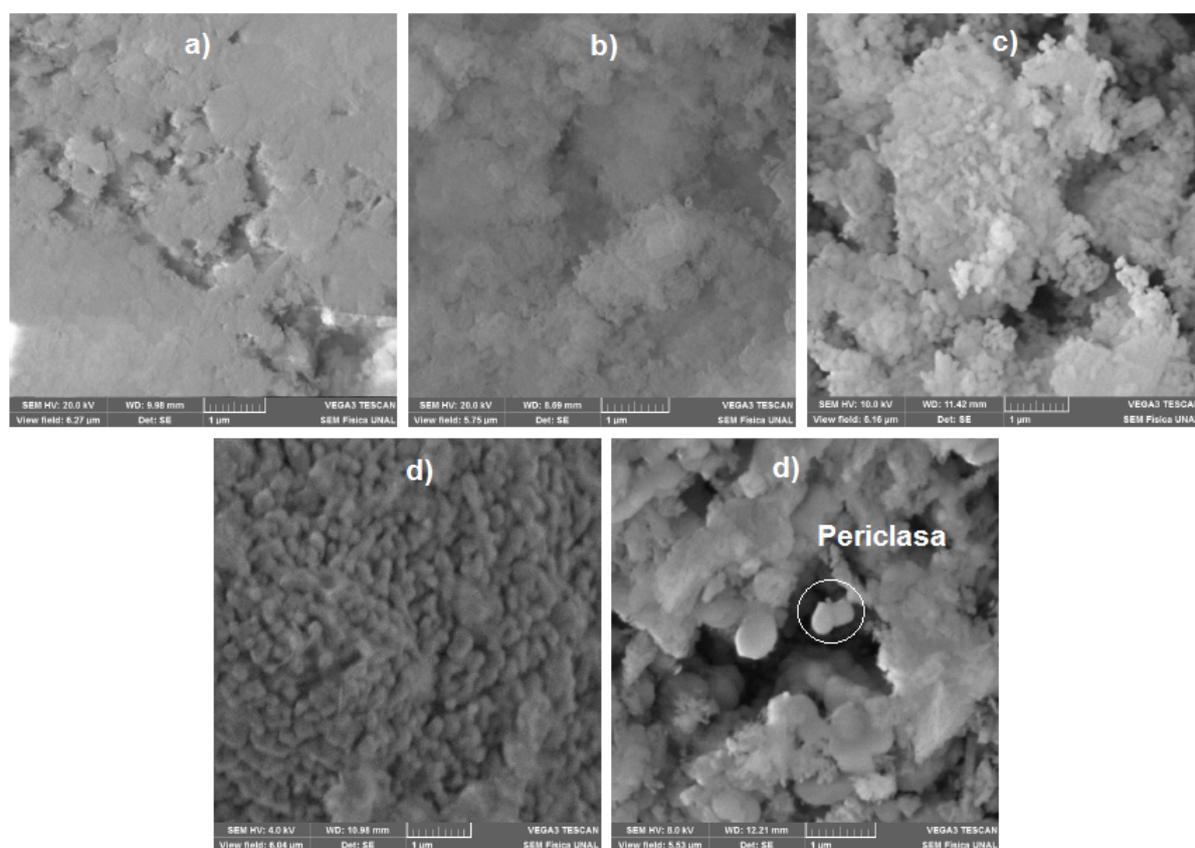


Figura 34. Micrografías tomadas a la muestra de Óxido de magnesio en para las temperaturas de: a) 700 °C, b) 800 °C, c) 900 °C, d) 1000 °C e) 1100 °C.

En las micrografías anteriores se observan una serie de conglomerados cristalinos en donde se dificulta la distinción morfológica de los cristales de Periclase figura 34-a. Para temperaturas superiores se empiezan a observar algunos granos de forma definida tal como se observa en las figuras 34-c y 34-d, así en la última micrografía figura 34-e se pueden apreciar algunos granos ovalados con un tamaño aproximado a los 200 nm.

De igual forma, en la figura 35 se muestra el comparativo de las micrografías tomadas a la muestra de magnetita en cada uno de los tratamientos térmicos. En estas se identifican estructuras cristalinas en forma de hojuela de tamaño aproximado de 250 nm correspondientes a la fase $\alpha - Fe_2O_3$. En estudios similares y realizados alrededor de las transformación que sufre la hematita hacia la fase magnetita y viceversa se describe la aparición de formas cristalinas anhedrales del mineral de hematita [38], además en éstos se realiza la descripción de estructuras con formas de nano-granos, nano-fibras y de flor [42].

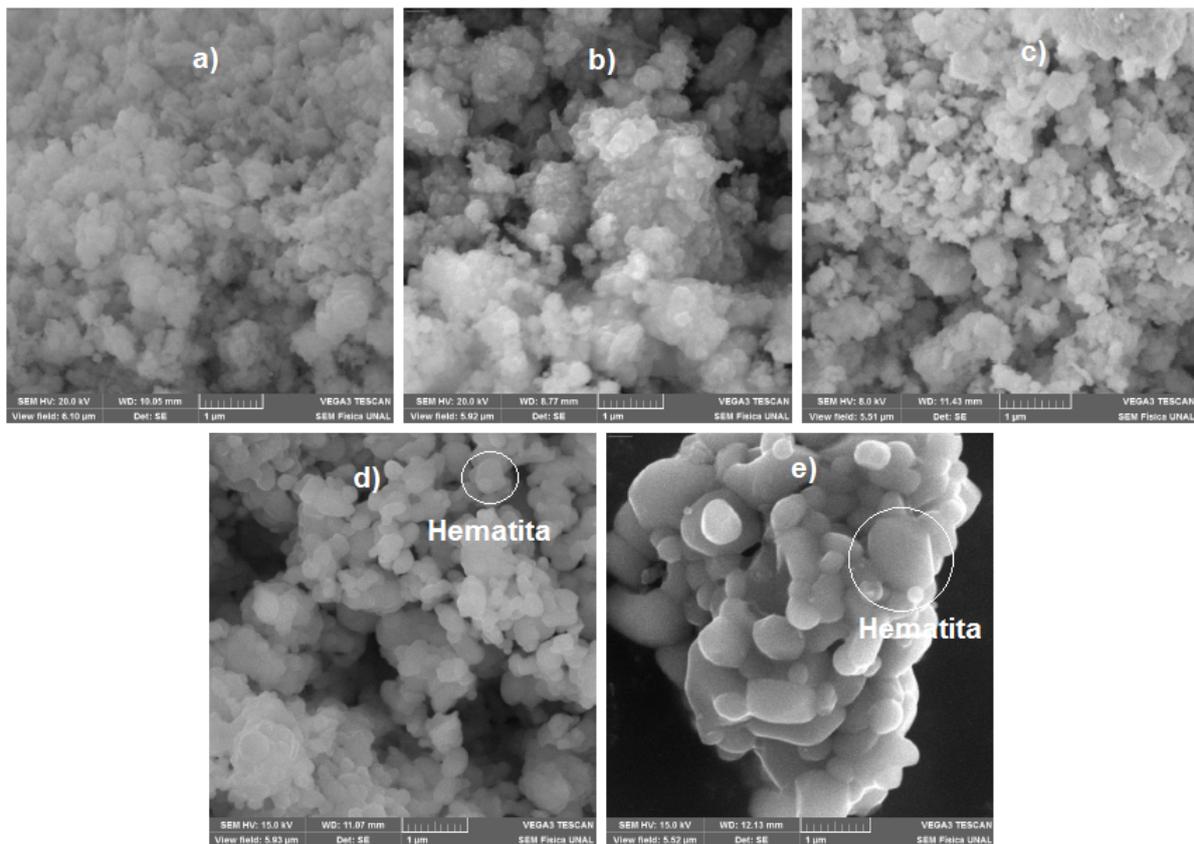


Figura 35. Micrografías tomadas a la muestra de magnetita para las temperaturas de: a) 700 °C, b) 800 °C, c) 900 °C, d) 1000 °C y e) 1100 °C.

Tanto en las micrografías asociadas a la periclasa como en las de la hematita, se hace evidente el crecimiento de los granos, aspecto que se asocia al incremento en la temperatura al que fueron sometidas las muestras de los compuestos precursores.

A continuación se expone la descripción morfológica de los cristales de la fase ferrita de magnesio a partir de la diferenciación de los cristales de periclasa y hematita. Así desde la figuras 36 a la figura 41 se encuentran relacionadas las micrografías para las muestras cerámicas descritas mediante los patrones de difracción.

Se observa la aparición de cristales con formas cubicas redondeadas en las esquinas las cuales se pueden asociar a la ferrita de magnesio entremezclados con formas cristalinas como las descritas para la hematita. Un aspecto importante a resaltar es el de la buena definición en la forma que tienen los granos para las temperaturas de 900 °C, 1000 °C, y 1100 °C, esto se puede asociar con el adelgazamiento que muestran los picos característicos en los respectivos patrones de difracción.

En las siguientes páginas se muestran una serie de micrografías relacionadas con el análisis de los patrones de difracción que hicieron parte de la identificación y el comportamiento de las fases a lo largo del rango de temperaturas.

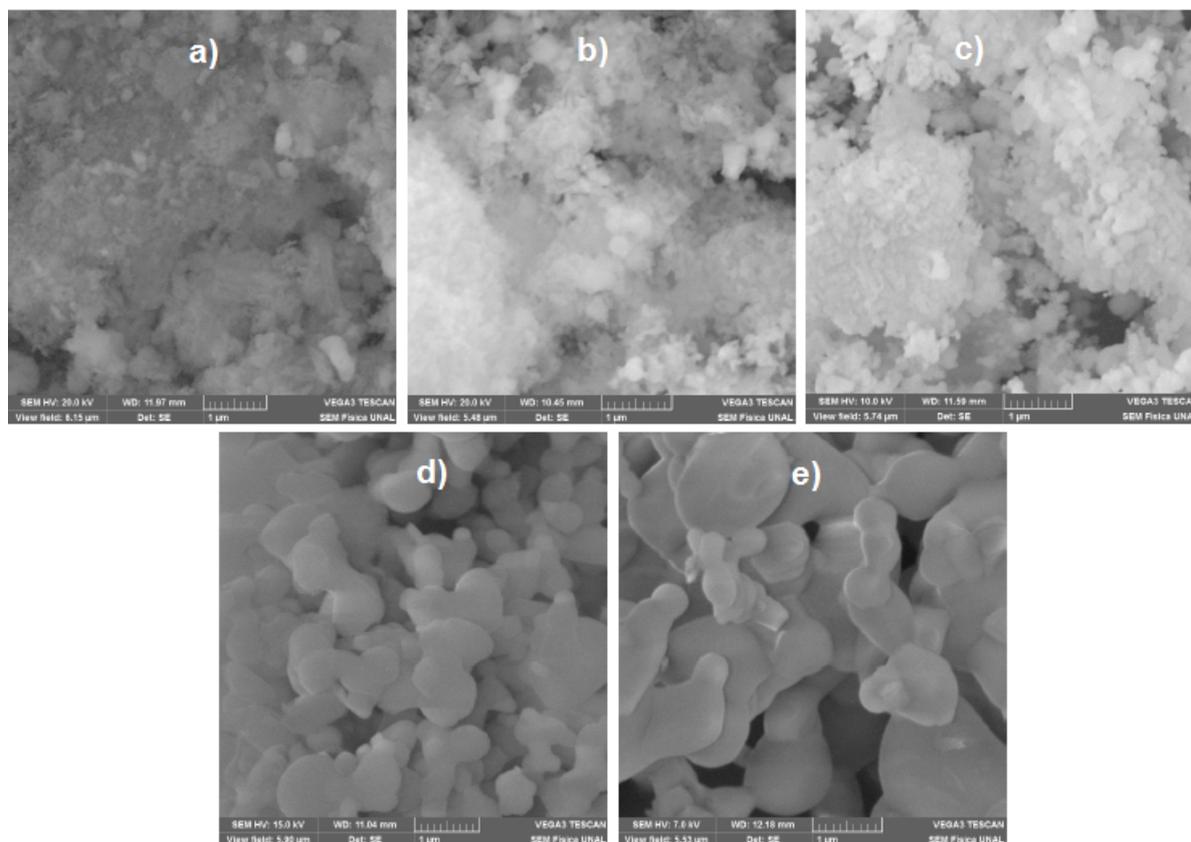


Figura 36. Micrografías tomadas a la muestra de 15% de concentración de magnetita para las temperaturas de 700 °C, 800 °C, 900 °C , 1000 °C y 1100 °C.

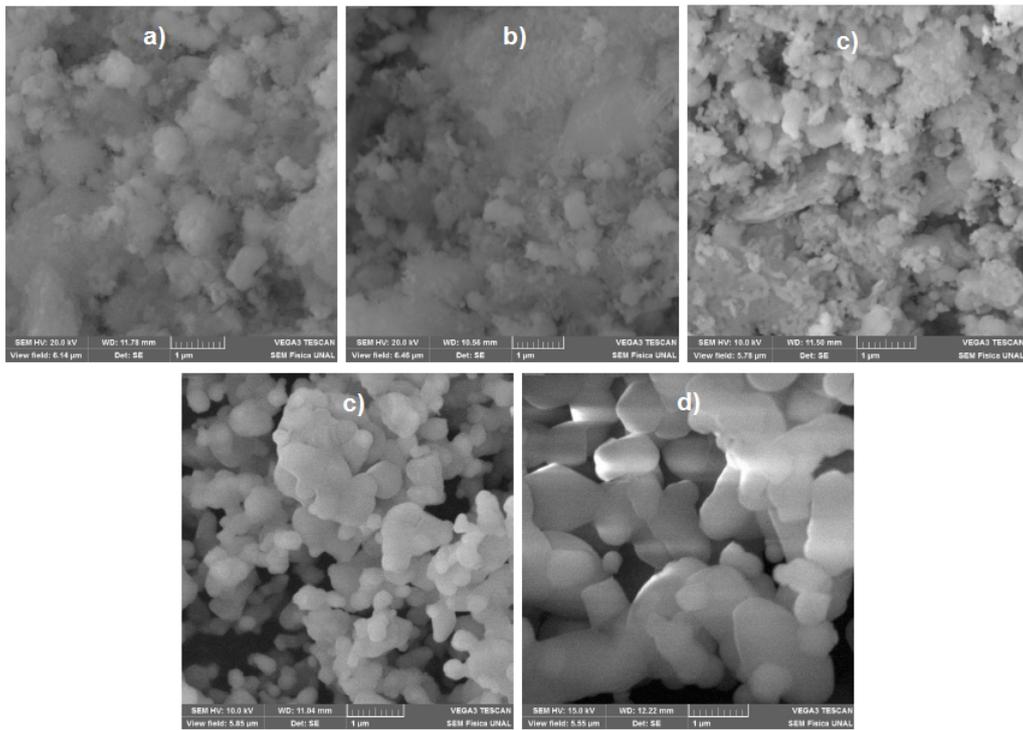


Figura 37. Micrografías tomadas a la muestra de 30 % de concentración de magnetita para las temperaturas de 700 °C, 800 °C, 900 °C , 1000 °C y 1100 °C.

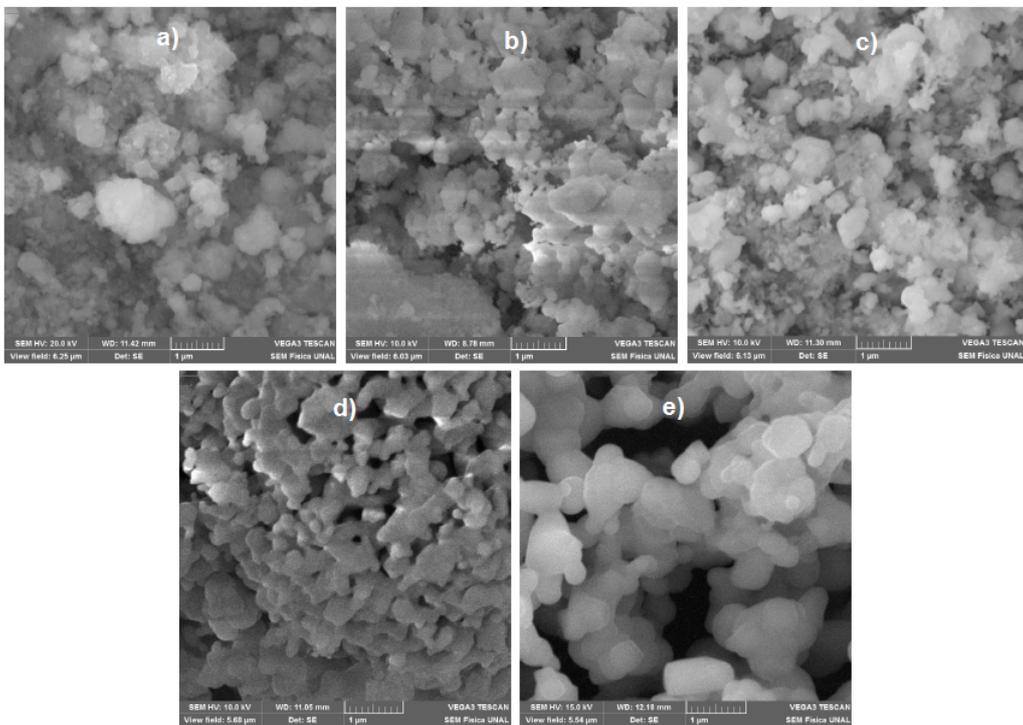


Figura 38. Micrografías tomadas a la muestra de 50 % de concentración de magnetita para las temperaturas de 700 °C, 800 °C, 900 °C , 1000 °C y 1100 °C.

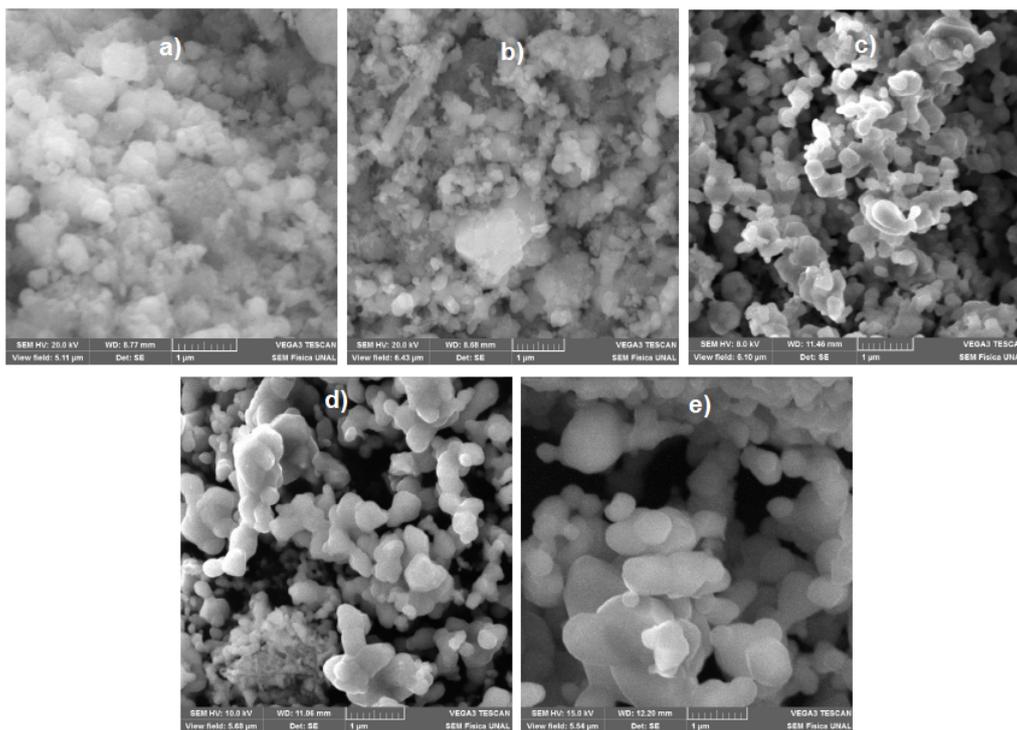


Figura 39. Micrográficas tomadas a la muestra de 60 % de concentración de magnetita para las temperaturas de 700 °C, 800 °C, 900 °C , 1000 °C y 1100 °C.

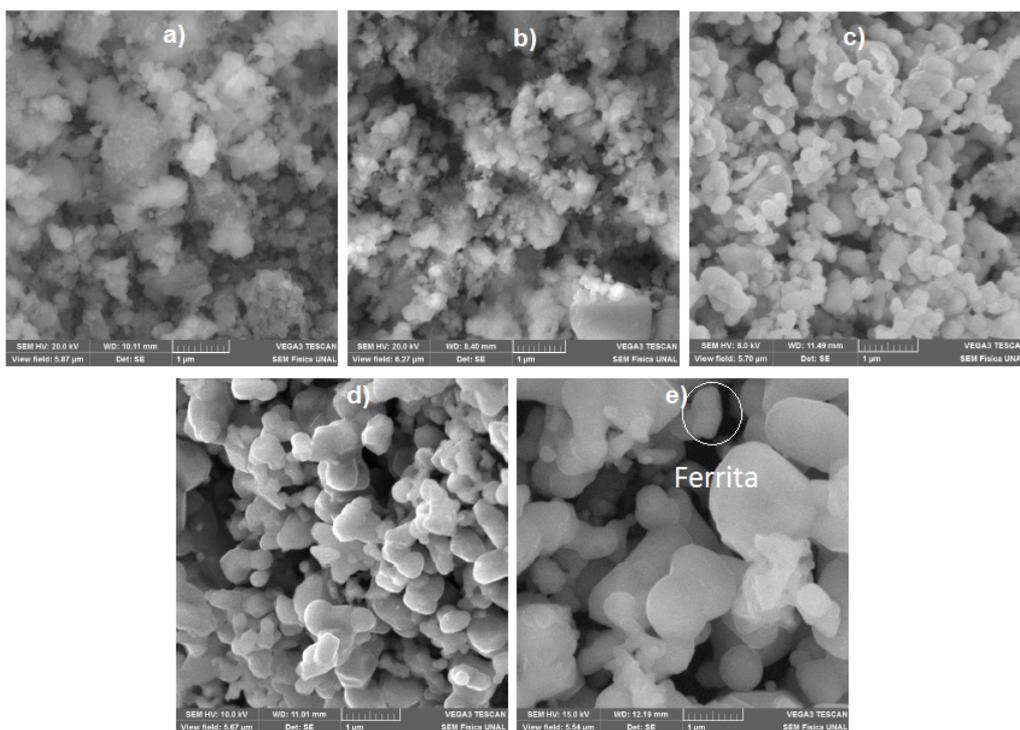


Figura 40. Micrográficas tomadas a la muestra de 70 % de concentración de magnetita para las temperaturas de 700 °C, 800 °C, 900 °C , 1000 °C y 1100 °C.

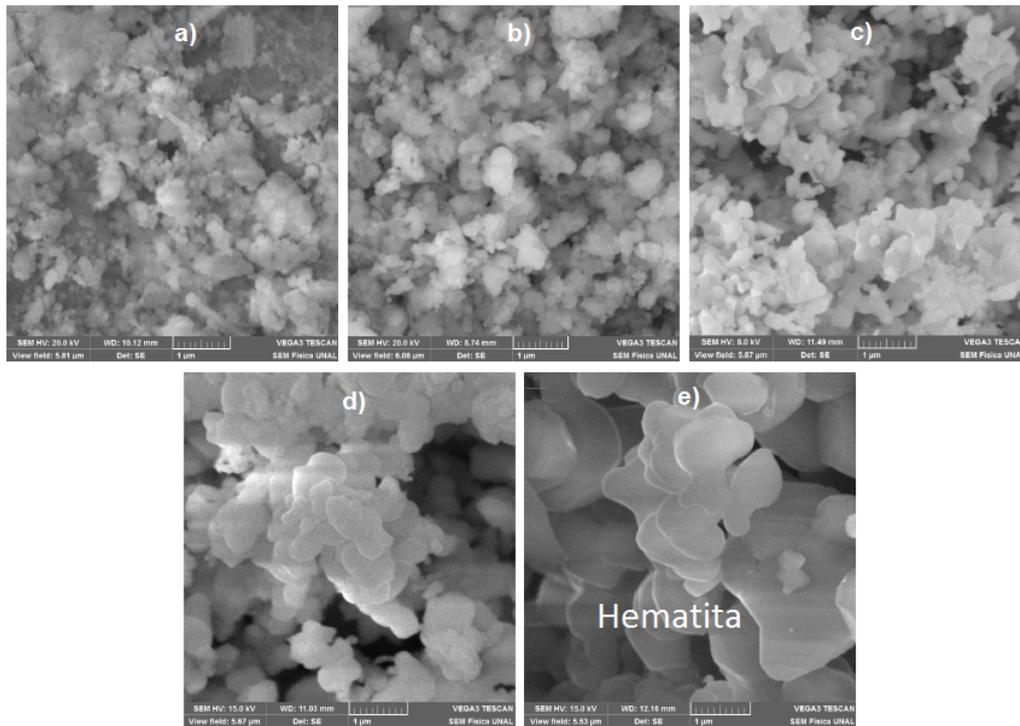


Figura 41. Micrografías tomadas a la muestra de 90 % de concentración de magnetita para las temperaturas de 700 °C, 800 °C, 900 °C, 1000 °C y 1100 °C.

De las micrografías mostradas en las figuras anteriores se puede diferenciar las siguientes observaciones para el rango de concentraciones analizadas.

En la figura 36 a), b) y c) entre los 700 °C y 900 °C se tiene un conglomerado cristalino en el cual no se distinguen claramente la fase de la hematita, la periclasa y la ferrita de magnesio. En las figuras d) y e) se aprecian los granos en forma de nuez de la periclasa y estructuras laminares asociada a la Hematita. Al comparar las micrografías d) y e) de la figura 36, se observa que el porcentaje de la fase hematita ha aumentado, lo cual se correlaciona con el análisis semicuantitativo realizado en las figuras 25 y 26.

En las micrografías comparativas del 30 % en mezcla nuevamente es difícil diferenciar las formas cristalinas de las fases en el rango de los 700 °C a los 900°C. Sin embargo sobresalen las formas de la periclasa y la ferrita de magnesio en la micrografías de la figura 37 d) y e). Aunque el tamaño de las formas cristalinas aumento con la temperatura, se mantiene el porcentaje relativo de estas dos fases en las temperaturas de los 1000 °C y los 1100 °C.

Es evidente que en las tres primeras temperaturas la identificación de los cristales de hematita, ferrita y periclasa presenta dificultad en cada serie de concentraciones y solo se pueden identificar de manera más clara en las dos temperaturas finales tomadas en el estudio que se realizó. Así, en la figura 38 e) se observan claramente y en porcentajes casi iguales la presencia de la ferrita de magnesio y la hematita. En la figura 37 e) los

cristales de ferrita de magnesio se encuentran en mayor cantidad que los de la periclasa y la hematita, esta última es más visible en la figuras 38 e) y 41 e).

El crecimiento de los granos presentes en los conglomerados cristalinos se hace notorio en las micrografías comparativas mostradas. Sin embargo se puede observar estructuras porosas muy poco definidas. No se distinguen la forma de éstos en la temperatura de 700 °C, aspecto cambia con el aumento de la temperatura, en donde se observa la formación de granos bien definidos en las temperaturas de 900 °C a los 1100 °C. El tamaño de grano de los cristales está en el rango de los 50 a los 200nm.

Comportamientos similares en el tamaño de las estructuras cristalinas también es observado en estudios asociados a la búsqueda de reducción de costos en la fabricación de sensores de detección de gases a partir del estudio de las propiedades de la Ferrita $MgFe_2O_4$ en la detección de gases [20]. Otro aspecto importante relacionado con el tamaño de los cristales de la ferrita de magnesio, es aquel en el que se consideran estructuras de gran tamaño en comparación con las observadas en el presente trabajo. Al lograr la formación de estructuras de una mayor dimensión, en igual manera se puede observar un aumento en las propiedades magnéticas y eléctricas del material [36].

6. Conclusiones.

Se prepararon 65 muestras de un material cerámico poli cristalino a partir de la variación de concentraciones de óxido de magnesio y magnetita, mediante la técnica de reacción de estado sólido de los polvos precursores. Estas muestras se distribuyeron en 5 temperaturas con concentraciones de 0, 5, 10, 15, 20 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 y 100 % de magnetita en óxido de magnesio.

Los parámetros cristalográficos identificados a las tres fases analizadas son: para la muestra de 100 % de magnetita, los parámetros de red obtenidos son $a=b=c= 5,0402 \text{ \AA}$. El volumen de celda unitaria es $302,57310 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ y la densidad es $5,2577 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$, para la hematita se le asocia el grupo espacial $r-3c$ con parámetros de red $a=b=c= 4,2132 \text{ \AA}$, un volumen de celda unitaria de $74,78943 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ y la densidad es $3,5790 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$. En el caso de la ferrita de magnesio quien pertenece al grupo espacial $fd-3m$ sus parámetros de red son $a=b=c= 8,3944 \text{ \AA}$, un volumen de celda unitaria de $591,52 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ y la densidad es $4,4908 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$. Finalmente la periclasa, los parámetros de red obtenidos son: $a=b=c= 4,181 \text{ \AA}$, un volumen de celda unitaria de $73,08707 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ y una densidad de $3,6623 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$.

El análisis de (DRX) permitió identificar la fase $\alpha - Fe_2O_3$ derivada de la oxidación de la magnetita y la formación de la estructura espinela asociada a la ferrita de magnesio $MgFe_2O_4$ como producto de la reacción. La comparación de los patrones de difracción por porcentaje en peso permite evidenciar que los picos característicos asociados con el mineral de magnetita tienden a desaparecer, en la medida que se da un aumento en la temperatura de reacción, esto se repite en cada una de las muestras analizadas.

Así mismo, en los patrones de difracción se ve el aumento en la agudeza de los picos de característicos de $\alpha - Fe_2O_3$, MgO y $MgFe_2O_4$ por lo cual se puede decir que la cristalinidad de las conglomerados cerámicos aumenta conjuntamente con la temperatura de sinterización. Este aspecto se correlaciona con el aumento de tamaño en los cristales calculado a partir de la formula Scherer.

Igualmente se observó el aumento del porcentaje en peso de las fases de la hematita y la ferrita, teniendo un máximo de esta última en un porcentaje en peso del 80 % a $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ asociado con la disminución constante de la periclasa y la hematita con el aumento de la temperatura y el porcentaje de concentración de magnetita en las muestras cerámicas.

En el análisis semi cuantitativo el cual relaciona el porcentaje de concentración y el porcentaje en peso de las fases presentes, muestra que en cada temperatura de sinterización la

fase MgO (periclasa) disminuye con tendencia lineal, la fase $\alpha - Fe_2O_3$ (hematita) crece rápidamente con el aumento del porcentaje en peso. La magnetita por su parte mantiene porcentajes bajos y la Ferrita de magnesio $MgFe_2O_4$ tiene máximos de porcentaje en peso para las concentraciones de 22 % (50 %) a 700 °C, 28 % (60 %) a 800 °C, 45 % (70 %) 900 °C, 60 % (73 %) a 1000 °C y 82 % (72 %) a 1100 °C.

A partir de la caracterización morfológica realizada mediante (SEM) se evidenció en la muestras la existencia de la láminas cristalinas en forma de hojuelas asociadas a la hematita, que al ser comparados con otros estudios no se evidencia la estructura tetrahedral. También se observan dentro de la estructura poli cristalina de granos de forma y tamaño irregular, los cuales pueden ser asociados a estructura cubicas tipo espinela (ferrita de magnesio) además de granos redondeados en forma de nuez alargada (periclasa) y de un tamaño de grano menor tanto a la hematita como al de la ferrita

La fase asociada a la magnetita presentó una variación en su porcentaje en peso a lo largo de las concentraciones dadas y en el rango de temperaturas establecido. Este comportamiento se correlaciona con el observado en el análisis de los tamaños cristalinos. Con el incremento de la temperatura, en el proceso de oxidación se presenta la variación de los porcentajes en peso de la fase en forma aleatoria, debido a la continua nucleación y transformación que tiene la hematita a la fase magnetita y viceversa.

El análisis morfológico derivado de las micrografías tomadas a las diferentes muestras del material cerámico muestra también el aumento del tamaño de los cristales en términos del aumento de la temperatura. El tamaño de los granos cristalinos de hematita, periclasa y ferrita de magnesio se encuentran dentro del rango de los (63 - 180) nm, (19 - 180) nm y (31 - 190) nm respectivamente.

Con relación a la magnetita los análisis semi cuantitativos establecen una disminución en el porcentaje en peso en cada una de las muestras poli cristalinas a lo cual se puede inferir que este mineral fue oxidado producto del tratamiento térmico y sufrió una transformación en la fase hematita disminuyendo así su porcentaje en peso.

El trabajo puede ser considerado como punto de partida en el análisis de otros factores físicos relacionados con los materiales cerámicos sinterizados, en ese sentido se pueden desprender del presente estudio ensayos de esfuerzo y resistencia del material, medidas de polarización eléctrica entre otros, además de buscar a partir de dichas características posibles aplicaciones de este tipo de material.

7. BIBLIOGRAFIA.

1. Budworth, D. W., Introduction to Ceramic Science, Pergamon Press, 1970.
2. E F Herroun and E Wilson. Ferromagnetic ferric oxide (1928).
3. Y.M.Z. Ahmed, E.M.M. Ewais, Z.I. Zaki. In situ synthesis of high density magnetic ferrite spinel ($MgFe_2O_4$) compacts using a mixture of conventional raw materials and waste iron oxide. Journal of Alloys and Compounds 489 269274 (2010).
4. Roberto Koferstein, Till Walther, Dietrich Hesse, Stefan G. Ebbinghaus. Preparation and characterization of nanosized magnesium powders by a starch-gel process and corresponding ceramics (2013).
5. K.K. Banzai, GurbinderKour, BalwinderKaur, ManjuArora, R.P.Pant. Infrared spectroscopic and electron paramagnetic resonance studies on Dy substituted magnesium ferrite. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 345 255260 (2013).
6. A. Wiedenroth, C. Russel. The effect of MgO on the diffusivity of iron and the incorporation of iron in soda-magnesia-aluminosilicate melts. Journal of Non-Crystalline Solids 347 180186 (2004).
7. Mahmoud Goodarz Naseri, Mohammad Hossein Majles Ara, Elias B. Saion, Abdul Halim Shaari. Superparamagnetic magnesium ferrite nanoparticles fabricated by a simple, thermal-treatment method. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 350 141147 (2014).
8. Santi Maensiri, Montana Sangmanee, Amporn Wiengmoon. Magnesium Ferrite ($MgFe_2O_4$) Nanostructures Fabricated by Electrospinning. Nanoscale Res Lett 4:221228 (2009).
9. T.P.Sumangala, C.Mahender, B.N.Sahu, N.Venkataramani, Shiva Prasad. Study of magnesium ferrite nanoparticles with excess iron content. Physica B 448 312315 (2014).
10. Kai Li, Dalei Wang, Han Chen, Lucun Guo. Normalized evaluation of thermal shock resistance for ceramic materials (2014).
11. Jyoti Shah, R.K. Kotnala. Humidity sensing exclusively by physisorption of water vapors on magnesium ferrite. Sensors and Actuators B 171 172 832 837 (2012).

12. N. M. Deraz and Omar H. Abd-Elkader. Investigation of Magnesium Ferrite Spinel Solid Solution with Iron-Rich Composition. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8 9071 - 9081 (2013).
13. Olga Fabrichnaya. The assessment of thermodynamic parameters for solid phases in the $Fe - Mg - O$ and $Fe - Mg - Si - O$ systems. PII SO364-5916 00016-9 (1998).
14. In-Ho Jung, Sergei A. Decterov, Arthur D. Pelton. Critical thermodynamic evaluation and optimization of the $FeMgO$ system. *Journal of Alloys and Compounds. Solid State Ionics* 141142. 2130 (2001).
15. Z. Wang, P.Lazor, S.K. Saxena, HughSt., C. O'Neill, High pressure Raman spectroscopy of ferrite $MgFe_2O_4$, *Materials Research Bulletin* 37 15891602. (2002).
16. Kittel Charles. *Introducción a la Física estado sólido*, 99 - 146. Ed Revertre.
17. Imagen tomada de: www.mim-us.es/estructuras-cristalinas/wrl-3-3-1-CCC-celda.html
18. V. Lozano Oswaldo, *Apuntes de conocimiento y fabricación de Materiales*. Monterrey N.L. Mexico. (1959).
19. S. Duttaa, S.K. Manikb, M. Palb, S.K. Pradhanb, P. Brahmab, D. Chakravortyd. Electrical conductivity in nanostructured magnetitehematite composites produced by mechanical milling. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 288 301306 (2005).
20. J.Y. Patil, I.S. Mulla, S.S. Suryavanshi. Gas response properties of citrate gel synthesized nanocrystalline $MgFe_2O_4$:Effect of sintering temperature. *Materials Research Bulletin* 48 778784 (2013).
21. M. Sugimoto, The Past, Present and Future of Ferrites *J. Am. Ceram. Soc.*, 82 (2), 269-280 (1999).
22. Ding Chen, Dian-yi Li , Ying-zhe zhang , Zhi-tao Kang.Preparation of magnesium ferrite nanoparticles by ultrasonic wave-assisted aqueous solution ball milling. *Ultrasonics Sonochemistry* 20 13371340 (2013).
23. Peter K. Davies. Cation ordering in complex oxides. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 4 467471 (1999).
24. Imagen tomada y modificada de: www.youtube.com/watch?v=AyInW42QIm8.
25. K.D. Becker. *Solid State Ionics* 141142 . 2130. In situ spectroscopy in solid state chemistry (2001).
26. Anthony R. West. John Wiley Sons. *Química de estado sólido y sus aplicaciones*. ISBN 981-253-003-7 (2003).

27. C. Hammond The Basics of Crystallography and Diffraction International Union of Crystallography, Oxford University Press, (2000).
28. Jian-ming Gao, MeiZhang, MinGuon. Direct fabrication and characterization of metal doped magnesium ferrites from treated laterite ores by the solid state reaction method. *Ceramics International* 81558162-41 (2015).
29. Imagen tomada de: <http://www2.uned.es/cristamine/mineral/metodos/xrfs.htm>
30. Reimer, I. Scanning Electron Microscopy, Physics of Image Formation and Micro-análisis. New York : Springer, vol. 45 (1985).
31. Susana Petrick Casagrande, Ronald Castillo Blanco. Método de Rietveld para el estudio de estructuras cristalinas (2004).
32. Jong-Gyu Paika, Man-Jong Leea, Sang-Hoon Hyunb. Reaction kinetics and formation mechanism of magnesium ferrites. *Thermochimica Acta* 425 131136 (2005).
33. Imagen tomada de: <http://lbts.usc.es/wikidocente/wiki.php/MicroscopiaElectrons/BarrForm>.
34. R. Heiman, *Clásic and Advanced Ceramics*, Wiley - VCH Verlag, Wienheim, Germany (2010).
35. Shaban I. Hussein, Ashraf S. Elkady, M.M. Rashad, A.G. Mostafa, R.M. Megahid. Structural and magnetic properties of magnesium ferrite nanoparticles prepared via EDTA-based solgel reaction. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 379 915 (2015).
36. N.M. Ferreira, A. Kovalevsky, M.A. Valentea, F.M. Costaa, J. Frade. Magnetite/hematite core/shell fibres grown by laser floating zone method. *Applied Surface Science* 278 203206. (2013) .
37. Tsubasa Otake, David J. Wesolowski, Lawrence M. Anovitz, Lawrence F. Allard, Hiroshi Ohmoto. Experimental evidence for non-redox transformations between magnetite and hematite under H_2 -rich hydrothermal conditions. *Earth and Planetary Science Letters* 257 6070 (2007).
38. R. Tholkappiyan, K. Vishista. Combustion synthesis of MgEr ferrite nanoparticles: Cation distribution and structural, optical, and magnetic properties. *Materials Science in Semiconductor Processing* 40 631642 (2015).
39. Rohit Kumar, R. Sakthivel, Reshma Behura, B.K. Mishra, D. Das. Synthesis of magnetite nanoparticles from mineral waste. *Journal of Alloys and Compounds* 398404 - 645 (2015).
40. M. Shahpari, A. Behjat , M. Khajaminian. TorabiThe influence of morphology of hematite ($\alpha - Fe_2O_3$) counter electrodes on the efficiency of dye-sensitized solar cells. *Solar Energy* 119 4553 (2015).

41. Mahdi Ghazanfari, Ahmad Yazdan. Influence of MWCNTs on the formation, structure and magnetic properties of magnetite. *Materials Science in Semiconductor Processing* 40 152157 (2015).
42. S. Ananta. Phase and morphology evolution of magnesium niobate powders synthesized by solid-state reaction. *Materials Letters* 58 2781–2786 (2004).
43. M. Bahgat. Magnetite surface morphology during hematite reduction with CO/CO_2 at 1073 K. *Materials Letters* 61 339342 (2007).
44. C. Luna, E.D. Barriga-Castro, R. Mendoza-Reséndez. The effects of aging time on the size, morphology, oriented attachment and magnetic behavior of hematite nanocrystals synthesized by forced hydrolysis of FeIII solutions. *Acta Materialia* 66 405413 (2014).
45. Luz Amparo Palacio Santos. Métodos de síntesis de nuevos materiales basados en metales de transición. *Revista Facultad de Ingeniería* N 32 (2004).