

SÍNTESIS DE $MnAl_2O_4$ MEDIANTE MATERIAS PRIMAS NATURALES Y UN DESECHO INDUSTRIAL

E.Acevedo M.^{(1)*} J.M.Almanza⁽¹⁾ J.L.Rodríguez G.⁽¹⁾ D.A.Cortes⁽¹⁾ J. C Escobedo B y J.Torres T.⁽¹⁾

⁽¹⁾ Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN Unidad Saltillo, Carretera Saltillo-Monterrey Km. 13, CP 25900, Ramos Arizpe, Coahuila, MEXICO

*e_mail:efren.acevedo@cinvestav.edu.mx

RESUMEN

En este trabajo se reporta la síntesis de $MnAl_2O_4$ mediante mezclas estequiométricas de Al_2O_3 , MnO_2 , y aluminio metálico obtenido de un desecho industrial, sinterizadas de 1000 a 1300°C durante 6 h en aire y argón. Las muestras obtenidas fueron analizadas mediante difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (MEB). Se analiza la influencia del acondicionamiento de la materia prima, atmósfera y temperatura de sinterización en la obtención de la $MnAl_2O_4$. Se encuentra que la síntesis de la $MnAl_2O_4$ se lleva a cabo debido a la reducción de MnO_2 por el Al metálico, generando MnO que reacciona con la Al_2O_3 produciendo $MnAl_2O_4$ en argón. También se reporta la obtención de un espinel de Manganeso similar a la $MnAl_2O_3$ en atmósfera de aire debido a que el MnO_2 a temperaturas por arriba de 1000°C forma Mn_3O_4 , y reacciona con la Al_2O_3 formando el espinel de Manganeso, en condiciones más fáciles que las requeridas en los métodos convencionales.

1. INTRODUCCIÓN

La introducción de atmósferas corrosivas generadas por los combustibles alternativos ocasiono un fenómeno de corrosión que afectando las propiedades termomecánicas del revestimiento.^[1,2] El ladrillo refractario $MgO-FeCr_2O_4$ presentó una alta resistencia al ataque químico por el uso intensivo de este tipo de combustibles, durante 40 años, este producto fue el estándar normal en la zona de quemado en los hornos de producción. Sin embargo regulaciones relativas a los desechos de materiales que contenían cromo^[3] en ladrillos refractarios ha quedado inhabilitado por legislaciones de protección al medio ambiente, principalmente por problemas asociados al Cr^{+6} .^[4] La combinación de estos eventos activó la sustitución del espinel $FeCr_2O_4$ por la $MgAl_2O_4$ ^[3] como fase adicional. El alto consumo de los combustibles alternativos genero un daño sobre la microestructura sobre este tipo de ladrillo refractario y la alta temperatura aceleró las reacciones y favoreció la profundidad del ataque químico, disminuyendo las propiedades termomecánicas del ladrillo, debido a la deposición de sales alcalinas en los poros. Estas sales condensan debido a los gradientes térmicos generados por la operación del horno, cristalizando dentro de los poros y generando una mayor concentración de esfuerzos sobre la microestructura del ladrillo.^[5] En la actualidad los casos frecuentes de corrosión sobre los ladrillos $MgO-MgAl_2O_4$ han llevado al desarrollo de ladrillos refractarios del tipo $MgO-FeAl_2O_4$ y $MgO-MnAl_2O_4$. La fase adicional sobre estos tipos de ladrillos refractarios tiene la función de proporcionar estabilidad estructural a la matriz y a los agregados, mediante la formación de microgrietas que funcionan como un disipador de esfuerzos por adecuada propagación y dirección de grieta. La $MnAl_2O_4$ es la fase adicional más importante para este tipo de aplicación y fue descubierta por Martín Geith (2003)^[6], quien reporto un mejor desempeño a los esfuerzos mecánicos y térmicos sobre la microestructura, con respecto a otros espineles. La estructura de la $MnAl_2O_4$ es cúbica en donde los iones de alúmina están localizados en grupos octaédricos y los iones de Mn^{2+} están colocados en grupos tetraédricos.^[7,8] A temperaturas altas existe la difusión de iones de Mn^{2+} , dentro de la periferia de la matriz de MgO , del mismo modo existe difusión parcial de iones de Mg^{2+} en los granos de la $MnAl_2O_4$, formando $MgAl_2O_4$ con una expansión de volumen adicional incrementando los esfuerzos térmicos y mecánicos.^[9] La $MnAl_2O_4$ es el único compuesto en el sistema $MnO-Al_2O_3$ que tiene un punto de fusión de 1850°C. Este espinel forma dos eutécticos, uno de ellos a 75% (en peso) de manganeso con un punto de fusión de 1520°C y el otro a 73% (en peso) de alúmina con un punto de fusión de 1770°C.^[10,11] Tomando en cuenta las consideraciones termodinámicas el manganeso y la alúmina deben reaccionar para formar espinel $MnAl_2O_4$.^[12] Pero en realidad es necesario calentar la mezcla de polvos MnO/Al_2O_3 a temperaturas elevadas, frecuentemente por encima de los 1200°C para tener una reacción a una rapidez apreciable.^[13,14] Si la reacción se llevara a cabo en fase sólida, la primera etapa sería la formación de un núcleo de $MnAl_2O_4$.^[15] Ésta es difícil por las diferencias que existen entre los reactivos y los productos, especialmente en lo que se refiere a la reorganización que se requiere para llegar al espinel. El espinel de $MnAl_2O_4$ se produce comúnmente de dos maneras, mediante fusión y mediante sinterización. La fusión permite tener fase líquida que asegura la difusión

de las especies. En el caso del sinterizado las temperaturas son inferiores al punto de fusión y solamente se logra obtener espinel en ciertas regiones. El espinel se forma en el cuello producto de la unión de dos granos, en donde la fuerza motriz para la difusión es mayor. La obtención de la $MnAl_2O_4$ es importante debido a las interesantes propiedades de este cerámico, resiste la degradación ocasionada por gases, líquidos o sólidos corrosivos a temperaturas elevadas. Teniendo en cuenta la potencialidad de la reducción de minerales a partir de la oxidación del Al metálico en la síntesis de materiales en este trabajo se estudian las variables de procesamiento en la síntesis de $MnAl_2O_4$ mediante Al_2O_3 , MnO_2 y Al metálico obtenido de un desecho industrial.^[16]

2. PARTE EXPERIMENTAL

Para la reducción de la MnO_2 se emplearon partículas finas de Al metálico obtenidas de una escoria industrial que se genera en la elaboración de aleaciones o piezas de aluminio. La molienda de la escoria se realizó con el propósito de liberar las partículas metálicas de las no metálicas y consistió en tomar una muestra representativa para triturarla empleando una quebradora de quijadas marca Wheeling modelo B1034, con una abertura de una pulgada y media. Enseguida, se realizó una molienda en seco mediante un molino de bolas de acero a temperatura ambiente. Después la escoria se pasó por la malla 20 para separar las partículas metálicas superiores a malla 20. Posteriormente se empleó un molino de barras de acero durante 2h, concluido este periodo de tiempo se tamizó utilizando las mallas 50, 100, 200. Las partículas obtenidas de las mallas -100 y +200, son las empleadas para la reducción de la MnO_2 , el aluminio metálico es sometida a un proceso de lavado en acetona, que consiste en colocar $\frac{1}{4}$ del volumen de polvos finos en un recipiente de plástico que en su interior se encuentran $\frac{2}{4}$ partes de bolas de alúmina y $\frac{3}{4}$ partes de acetona. Finalmente el recipiente se sella con cinta adhesiva y se colocó a girar en rodillos durante 2h con el fin de separar las partículas no metálicas residuales. Posteriormente se separa el líquido del sólido y se caracterizan el sólido mediante DRX y MEB.

Las materias primas utilizadas en la síntesis de la $MnAl_2O_4$ son Al_2O_3 calcinada, MnO_2 grado industrial ambos materiales tienen una pureza del 99% y un tamaño de partícula inferior a malla 325, las partículas de aluminio metálico son usadas con el propósito de reducir al MnO_2 a MnO . La síntesis de la $MnAl_2O_4$ consistió en mezclar las materias primas en las proporciones molares que se muestran en la Tabla 10, correspondientes a la estequiometría de la Ec. 19 para la obtención de la $MnAl_2O_4$. Para mantener una atmósfera inerte en el horno desde el inicio hasta el final del tratamiento térmico se introdujo dentro del tubo del horno un flujo de argón de 3 a 5 lt/min.

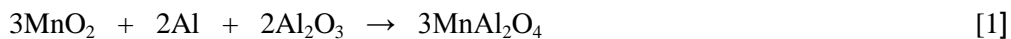


Tabla 1 Trabajo experimental para la síntesis de $MnAl_2O_4$

| ID | Composición molar | Homogenización | Tratamiento térmico | Atmósfera |
|-----|---|---|---|-----------------|
| Mn1 | 0.50(MnO_2):0.1(Al): 0.39(Al_2O_3) | Molino de alta energía y rodillos giratorios | 1000, 1100, 1200, 1300, 1400, 1500°C | Aire y Argón |
| Mn2 | 0.50(MnO_2):0.1(Al): 0.41(Al_2O_3) | Molino de alta energía | 1300°C | Argón |
| Mn3 | 0.50(MnO_2):0.1(Al): 0.43(Al_2O_3) | Molino de alta energía | 1300°C | Argón |

3. RESULTADOS

3.1 Acondicionamiento de la escoria de aluminio

Las fases presentes en la escoria de aluminio lavada en acetona se determinaron mediante el método del área bajo la curva de cada una de las intensidades del patrón de DRX de la escoria de aluminio, análisis de EDX sobre la microestructura, permiten corroborar los resultados anteriores por ser muy similares; la fase principal en la malla +270, es Al (80%) seguido en menor proporción Si (5.9%), Al_2O_3 (9%) y AlN (5%).

3.2 Efecto del acondicionamiento en la síntesis de $MnAl_2O_4$

El estudio del acondicionamiento de la materia prima en un molino de alta energía y en rodillos giratorios, para obtener la $MnAl_2O_4$ a $1300^\circ C$ durante 6h en una atmosfera de argón, muestra la obtención de la galaxita independientemente del acondicionamiento como se muestra en los patrones de difracción de la Figura 1. La $MnAl_2O_4$ obtenida de la reducción de MnO_2 con el Al metálico tiene una estructura cúbica centrada en las caras con un parámetro de red de 8.204 \AA y un grupo espacial $Fd3m (227)$ (ICDD 29-0880), de acuerdo a los resultados obtenidos y mostrados en la Figura 1 (molino de alta energía y rodillos giratorios). Sin embargo la presencia MnO en la $MnAl_2O_4$ se debe a que se consideró la materia prima como compuestos puros y se pesaron de acuerdo a la estequiometría de la Ec. 1. Las fases de menor proporción en la síntesis de $MnAl_2O_4$ no afectan en la elaboración de un ladrillo refractario por ser menores al 2% en la composición global.

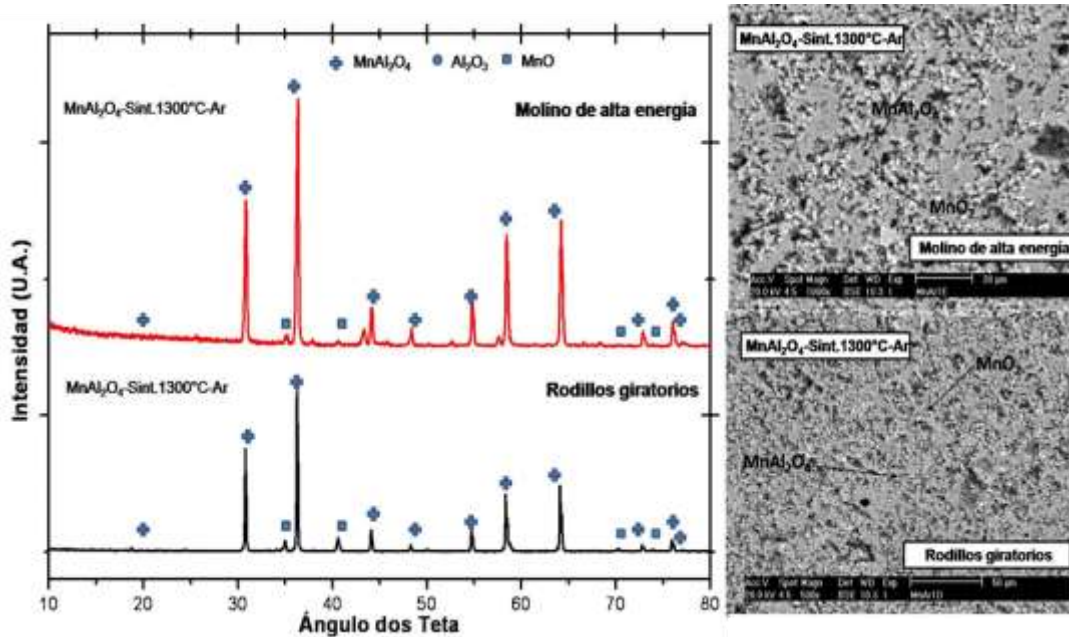


Figura 1 Patrones de DRX y micrografías de una mezcla estequiométrica de $MnAl_2O_4$ a $1300^\circ C$ en Argón

La microestructura obtenida en la síntesis de $MnAl_2O_4$ a $1300^\circ C$ durante 6h en una atmosfera de argón se muestra en la Figura 1 (molino de alta energía y rodillos giratorios), en estas micrografías se observa que independientemente del medio de homogenización es posible obtener la $MnAl_2O_4$, identificada de color gris y una fase blanca de menor proporción de tamaño micrométrico correspondiente al MnO corroborando los resultados de DRX. En ambas micrografías se observa una mayor densificación en la muestra que fue acondicionada en el molino de alta energía debido que se logro tener un mayor grado de homogenización permitiendo incrementar el grado de reacción entre la Al_2O_3 , MnO_2 y Al metálico

3.2.1 Efecto de la concentración

Los resultados de DRX en la síntesis de $MnAl_2O_4$ a $1300^\circ C$ en una atmosfera de argón al incrementar la concentración molar de Al_2O_3 se muestran en la Figura 2 y se observa una fase principal correspondiente a la $MnAl_2O_3$ en las tres muestras, mientras que en Mn1 y Mn2, existe una fase de menor proporción de MnO , sin embargo se observa su reducción conforme se incrementa la concentración molar de Al_2O_3 . Lo anterior indica que la reducción de MnO_2 se lleva a cabo por la oxidación del aluminio metálico, generando MnO que reacciona con la Al_2O_3 produciendo $MnAl_2O_4$.

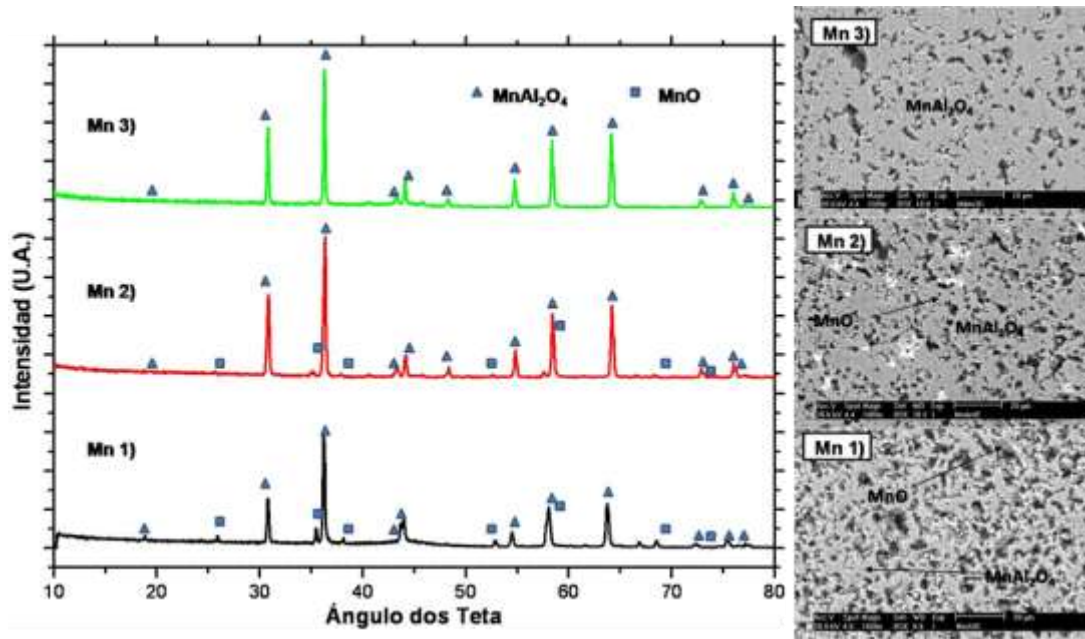


Figura 2 Patrones de DRX y micrografías de tres mezclas molares de MnAl_2O_4 sinterizadas a 1300°C en Ar

La microestructura obtenida al incrementar la concentración molar de Al_2O_3 en la síntesis de MnAl_2O_4 se muestra en la Figura 2, en las dos primeras micrografías (Mn1 y Mn2), se observa un fase blanca de forma irregular dispersa heterogéneamente en la matriz correspondiente al MnO y una fase gris en la matriz perteneciente a la MnAl_2O_4 , este análisis esta en acorde a los análisis de EDX realizados sobre estas fases y a las predicciones termodinámicas realizadas con el software FatcSage 6.0 a las condiciones de síntesis. En las fronteras de grano en la fase principal (MnAl_2O_4) se identifico una fase líquida dispersa en la matriz, que de acuerdo a las predicciones termodinámicas realizadas a 1300°C en atmosfera de argón es muy probable que exista $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ y $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$ compuestos de bajo punto de fusión generados por las impurezas del Al metálico y MnO_2 . En la literatura se reporta que para lograr un mayor grado de densificación se requiere de una temperatura cercana a la formación de líquido, esto permite la formación de cuellos entre las partículas permitiendo la transferencia de masa y por ende la disminución de la porosidad y el crecimiento del grano como se observa en las tres muestras de la Figura 2. Sin embargo estas fases localizadas en las fronteras de los granos y la alta microporosidad pueden dar paso al fenómeno de infiltración reactiva que se genera durante el proceso de combustión de un combustible alternativo de alto contenido de impurezas.

3.2.2 Síntesis de MnAl_2O_4 en aire y argón

El efecto de la temperatura en la síntesis de MnAl_2O_4 se presenta en la Figura 3, en donde se puede observar que no existe interacción química a la temperatura de 1000°C entre la Al_2O_3 y Mn_3O_4 . Sin embargo, la presencia de esta última fase se debe a que el MnO_2 al calentarse en aire se oxida a 550°C formando Mn_2O_3 y a 1000°C Mn_3O_4 , que se transforma en cúbica a temperaturas superiores a 1170°C , difractando cerca a los ángulos 2θ de la MnAl_2O_4 ^[17]. Estos resultados son congruentes con el diagrama de fases del sistema binario Al_2O_3 - Mn_2O_3 ^[18], dado que la temperatura 1000°C existe una línea de solubilidad entre los dos compuestos permaneciendo en equilibrio Mn_3O_4 y Al_2O_3 en solución sólida. De igual manera se observa en la Figura 3 que al incrementar la temperatura de 1100 a 1300°C existe la presencia de MnAl_2O_4 , debido a la reacción entre Mn_3O_4 y Al_2O_3 , dado que ambas fases desaparecen a 1300°C formando una fase principal de MnAl_2O_4 . Este análisis es concordante al diagrama binario Al_2O_3 - Mn_2O_3 , por que existe un punto eutéctico a 35% mol de Al_2O_3 y 75% mol de Mn_2O_3 a 1000°C , permitiendo obtener MnAl_2O_4 por arriba de esta temperatura. En la Figura 3, se observa el efecto de la temperatura en la síntesis de MnAl_2O_4 , en una atmosfera de aire, en donde se muestra la reducción de la porosidad y la formación de MnAl_2O_4 con el incremento de la temperatura de 1000 a 1300°C . La fase brillante (Mn_3O_4) y oscura (Al_2O_3) disminuyen conforme se incrementa la temperatura y de acuerdo a los análisis puntuales realizados en las fronteras del grano, están reaccionando en estado sólido

formando $MnAl_2O_3$. La diferencia entre las micrografías de 1000 a 1300°C al evaluar el efecto de la temperatura en la síntesis de $MnAl_2O_4$ está en la reducción de la porosidad conforme se incrementa la temperatura de sinterización logrando un mayor grado de densificación, que permite la unión entre las partículas y la transferencia de masa lo que genera el crecimiento del grano, como se observa en las micrografías de la Figura 3. La analogía anterior está en acorde a los resultados de DRX y a las predicciones termodinámicas realizadas con los datos de los análisis de EDX en las fases principales.

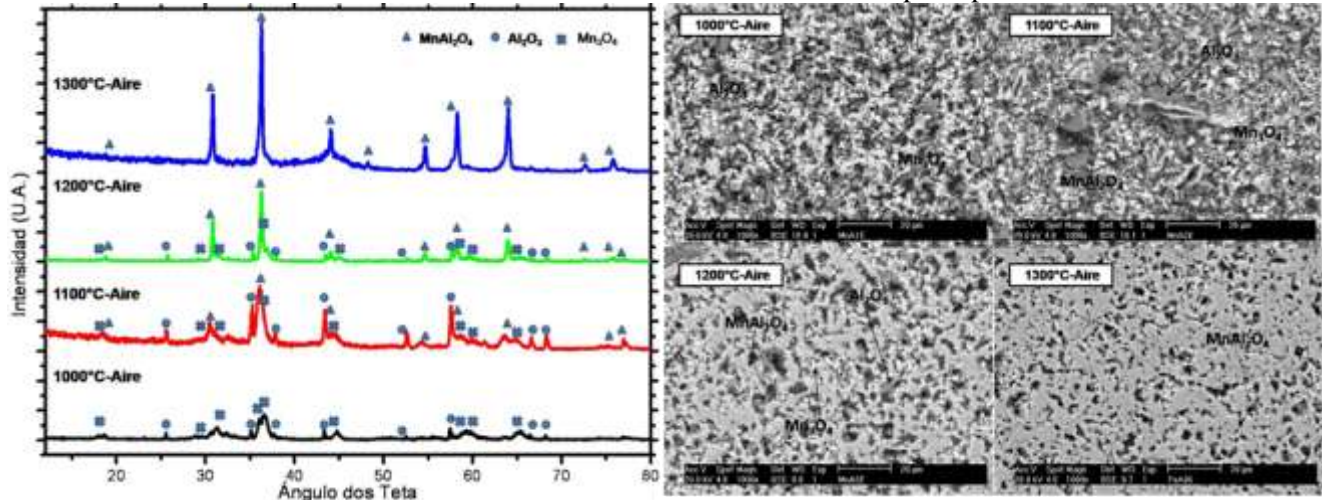


Figura 3 Patrones de DRX de una mezcla de $MnAl_2O_4$ sinterizada a diferente temperatura en Aire

El análisis de fases en el efecto de la temperatura en la síntesis de $MnAl_2O_4$ en una atmósfera de argón se muestra en la Figura 4, en donde se puede observar una fase de mayor proporción correspondiente a la $MnAl_2O_4$ independientemente de la temperatura de sinterización, de igual manera se observa una fase de menor proporción identificada como MnO. Miller^[19] patento la síntesis de la $MnAl_2O_4$ a partir de la reducción de MnO_2 a partir de la oxidación del Al metálico de alta pureza, en este trabajo se llega al mismo objetivo pero utilizando un desecho industrial.

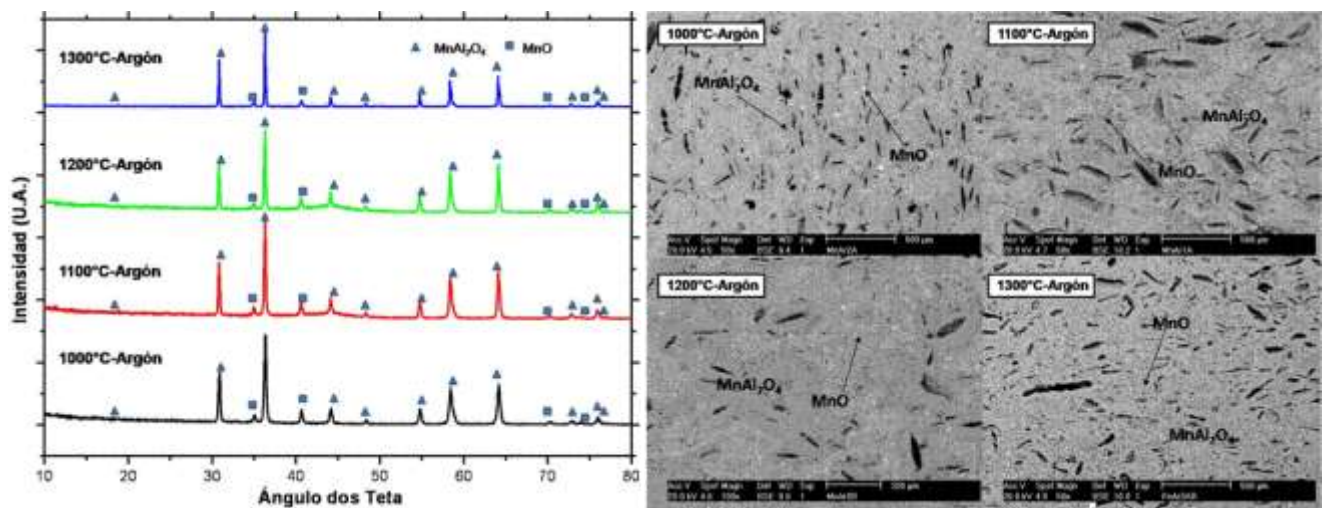


Figura 4 Patrones de DRX de una mezcla de $MnAl_2O_4$ sinterizada a diferente temperatura en Argón

Las fases identificadas por DRX al incrementar la temperatura de síntesis son concordantes con el diagrama de fases del sistema binario Al_2O_3 - MnO ^[20], por que existe un punto de fusión congruente a 58% mol de Al_2O_3 y 42% mol de MnO correspondiente a la fase $MnAl_2O_4$ que tiene un punto de fusión de 1850°C, permitiendo obtener la $MnAl_2O_4$ a bajas temperaturas. La fase MnO identificada en todas las muestras sinterizadas de 1000 a 1300°C se debe a que se considero la materia prima como componentes puros dado que la presencia de esta,

no afecta en su aplicación final por ser 5% según el análisis realizado por el área bajo la curva utilizando los análisis de DRX de la Figura 4. El estudio microestructural por el efecto de la temperatura en la síntesis de MnAl_2O_4 en argón se muestra en la Figura 4, en donde se observa la reducción de la porosidad tipo hojuela con el incremento en la temperatura de síntesis. Sin embargo se observa una fase blanca (MnO) de forma irregular que no presenta reactividad con la fase principal (MnAl_2O_4) de acuerdo a los análisis puntuales realizados en los límites del grano, corroborando los resultados de DRX. En la literatura se indica que para lograr un mayor grado de densificación se requiere de la formación de una fase líquida, en las micrografías de la Figura 4, se observa este fenómeno físico químico al incrementar la temperatura, permitiendo la transferencia de masa y el crecimiento del grano.

4. CONCLUSIONES

- La síntesis de MnAl_2O_4 a 1300°C durante 6h en una atmosfera de argón, muestra la obtención de ambos independientemente del tipo de acondicionamiento.
- Análisis sobre la microestructura en la síntesis de la MnAl_2O_4 , muestran una mayor densificación en la muestra que fue acondicionada en el molino de alta energía debido que se logro tener un mayor grado de homogenización permitiendo incrementar el grado de reacción entre los constituyentes.
- La síntesis de MnAl_2O_4 se lleva a cabo por la reducción de MnO_2 por la oxidación del Al metálico, generando MnO que reacciona con la Al_2O_3 produciendo MnAl_2O_4 con una estructura cúbica centrada en las caras con un parámetro de red de 8.204 \AA y un grupo espacial Fd3m (227).
- Los análisis microestructurales en las fronteras de grano en la síntesis de MnAl_2O_4 indican la presencia de una fase líquida, que de acuerdo a las predicciones termodinámicas es muy probable que exista $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ y $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$ compuestos de bajo punto de fusión generadas por las impurezas del Al metálico y MnO_2 .
- La síntesis de MnAl_2O_4 en aire muestra que no existe interacción química a la temperatura de 1000°C entre la Al_2O_3 y Mn_3O_4 , la presencia de esta fase se debe a que el MnO_2 al calentarse en aire a 1000°C forma Mn_3O_4 y reacciona con la Al_2O_3 a temperaturas superiores formando MnAl_2O_4 .
- El estudio microcristalino en la síntesis de MnAl_2O_4 , en aire, muestra la reducción de la porosidad y la formación de MnAl_2O_4 con el incremento de la temperatura de 1000 a 1300°C , debido a que la fase brillante (Mn_3O_4) y la fase oscura (Al_2O_3) disminuyen conforme se incrementa la temperatura formando MnAl_2O_3 .
- La síntesis de MnAl_2O_4 en atmósfera de argón muestra la obtención de esta fase independientemente de la temperatura de sinterización, siendo concordante con el diagrama de fases del sistema binario Al_2O_3 - MnO .
- El estudio microestructural por el efecto de la temperatura en la síntesis de MnAl_2O_4 en argón se observa la reducción de la microporosidad a partir de la fusión del aluminio metálico a 660°C generando una reducción de MnO_2 y acelerando el proceso de reacción entre la Al_2O_3 y MnO , debido a una fuerte reacción exotérmica que experimenta el aluminio metálico aportando calor de reacción en la síntesis de MnAl_2O_4 .

5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

-
- ¹ G.C. Bye, Portland Cement, Composition, Production and properties, Ed. Pergamon, oxford, U. K Press, (1983).
 - ² H. F. W Taylor, Cement Chemistry. Primer edition, Academic Press, Londres Pag. 168-175, (1990).
 - ³ Hans-J. Schmidt, Crome free basic bricks a determining factor in cement production, IEEE/PCA Cement industry technical conference Vol. 17-22, Pag. 155-167, May (1998)
 - ⁴ M. Martino, Elimination of the exavalent chromium risk on used refractories: Experiences with alternative

-
- refractories in the various fields of use, *La metallurgic Italian, memories Ecologies* Vol. 11/12, Pag. 7. (2004)
- ⁵ Macey C. L. Trends in cement industry refractory practice-reconsidered XVI Congress Alafar, Colombia (1986).
- 6 M. Geith, C. Majcenovic and A. Wiry, Hercynite & Galaxite “Active Spinel. Additives for Excellent Cement Rotary Kiln Bricks”, *RHI Bulletin* 1, Pag. 25-28, (2003).
- ⁷ Kurt E. Sickafus and John m, Wills, Structure of spinel, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82 (12), pag. 3279-92 (1999).
- ⁸ S. Zhang, W.E. Lee. “Spinel Contaning Refractories” *Refractories Handbook*. Editor Charles A. Schacht. Marcel Dekker Inc. Chapter 9. New York, Pag. 215-257, (2004).
- ⁹ LIU huilin, LI Ning and LI Qiang, Study on properties of magnesia-hercynite brick. *China’s refractories*. 14(2), Pag. 23-26, (2005).
- ¹⁰ W. Kingery, H. Bowen, D. Uhlmann, *Introduction to ceramics*, John and Sons,, 991, pag. 64 (1976)
- ¹¹ J. A. Aguilar Garib, U. Ortiz Méndez, Moisés Hinojosa Rivera, Efecto del hierro sobre la síntesis del FeAl_2O_4 , *Ingenierías*, Vol. VI, No. 18, Enero-marzo Pag, 45-55, (2003).
- ¹² W.A. Fischer and Alfred Hoffmann, *Phase diagrams for ceramists*. Edited and published by The American ceramic society Inc, I, Fig. 26, Pag. 43, (1964).
- ¹³ Botta PM, Aglietti EF, Lopez JMP. Transformations induced by mechanochemical activation in the Al- Fe_3O_4 system. *Journal of materials synthesis and processing*, 8, (5-6), Pag. 345-350, (2000).
- ¹⁴ Botta PM, Bercoff PG, Aglietti EF, Bertorello HR, Lopez JMP. Magnetic and structural study of mechanochemical reactions in the Al- Fe_3O_4 system. *Journal of materials science*. 37 (12), Pag. 2563-2568, (2002).
- ¹⁵ C. Baudin, R. Martinez, P- Peña. “High Temperatura Mechanical Behaviour of Stoichiometric magnesium Spinel. *Journal of the American Ceramic Society*. 78. (7) pag. 1857-1862. (1995).
- ¹⁶ Mei J, Haldearn RD, Xiao P. Mechanisms of the aluminium-iron oxide thermite reaction. *Scripta materialia*. 41, (5), Pag. 541-548, (2007)
- ¹⁷ A.F. Wells, *Química inorgánica estructural*, Editorial Reverte S.A. (1990) III, pag. 474-476.
- ¹⁸ T. Ranganathan, B. E. MacKean, and Arnulf Muan, *Phase diagrams for ceramists*. Edited and published by The American ceramic society Inc, II, Fig. 2099, pag. 15 (1969).
- ¹⁹ Miller, Edward A, Aluminothermic reduction reaction mixture, United States Patent 4536237.
- ²⁰ I.A. Novokhatskii, L.M. Lenev, A.A. Saninskaya, and A.V. Gorokh, *Phase diagrams for ceramists*. Edited and published by The American ceramic society Inc, II, Fig. 2321, pag. 89 (1969).