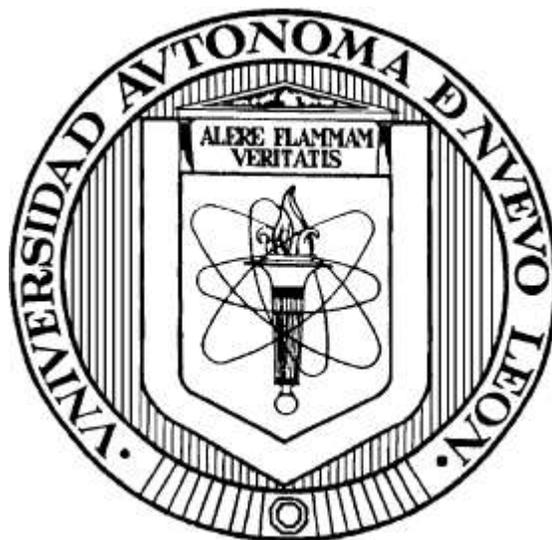


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



**ESTUDIO DEL SISTEMA $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$ Y SU
APLICACIÓN TECNOLÓGICA EN LA INDUSTRIA DEL
CEMENTO**

Presentada por

KARLA JUDITH LÓPEZ SILOS

Como requisito parcial para obtener el grado de
**MAESTRO EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN QUÍMICA DE
LOS MATERIALES**

Marzo, 2011

**ESTUDIO DEL SISTEMA CaO - Al₂O₃ - SnO₂ Y SU APLICACIÓN
TECNOLÓGICA EN LA INDUSTRIA DEL CEMENTO**

Aprobación de Tesis:

Dra. Bertha Alicia Vázquez Méndez
Director de Tesis

Dra. Salomé Maribel de la Parra Arciniega
Evaluadora de Tesis

Dr. Tomás Constantino Hernández García
Evaluador de Tesis

Dra. Idalia Gómez de la Fuente
Evaluadora de Tesis

Dra. Ma. Teresa Garza Gonzáles
Sub-director(a) de Estudios de Postgrado



RESUMEN

Karla Judith López Silos

Fecha de graduación: Marzo 2011

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del Estudio: Estudio del sistema $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$ y su aplicación tecnológica en la industria del cemento.

Número de páginas: 144

Candidato para el grado de Maestro en Ciencias con Orientación en Química de los Materiales.

Área de Estudio: Diagramas de equilibrio de fases.

Propósito y Método de estudio: En las últimas décadas se ha incrementado el interés por los avances en los procesos industriales para la mejora de sus productos y la prevención de problemas, como: el alto consumo energético, la alta concentración de desechos industriales, la contaminación ambiental, entre otros. Dentro de estas industrias que buscan las mejoras a estos problemas, se encuentra la industria cerámica, la cual apoya sus procesos en los diagramas de equilibrio de fases, por ser útiles en el desarrollo de nuevos materiales y proporcionar información importante para los procesos, dentro de la cual se encuentran: las materias primas y condiciones adecuadas para una determinada síntesis, predicciones sobre la microestructura, propiedades y estabilidad del producto final. En el presente trabajo se realizó el estudio del sistema ternario $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$ utilizando el método de reacción de estado sólido tradicional controlado, con el objetivo de que resulte de gran utilidad e importancia para algún proceso industrial e incluso dar un valor añadido o hasta llegar a cambiar en determinado momento algunas o todas las materias primas para un material en general por otro económicamente más rentable. En especial para proponer una aplicación tecnológica en la industria del cemento, preparando un cemento con la formulación tradicional sustituyendo el SiO_2 por el SnO_2 .

Conclusiones y contribuciones: Se prepararon en total 37 muestras, los tratamientos térmicos variaron desde 1100°C a 1675°C con tiempos de reacción desde 12 hasta 120 horas. Primeramente se realizó el estudio para los sistemas binarios $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ y CaO-SnO_2 , preparando una composición de 50%-50% de los óxidos que los componen respectivamente, encontrando para el sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ que a partir de 1350°C la cantidad de SnO_2 comienza a disminuir, proponiendo un cambio en este sistema binario reportado en literatura, así como un diagrama ternario tomando en cuenta los elementos puros que lo componen. Para el sistema CaO-SnO_2 (no reportado en la literatura) se propone igualmente un diagrama binario y uno ternario tentativamente. Dentro del estudio se han encontrado dos fases ternarias nuevas con fórmula química $\text{Ca}_7\text{Al}_6\text{SnO}_{18}$ y $\text{Ca}_8\text{Al}_{10}\text{Sn}_7\text{O}_{37}$. Para el resto de las muestras se procedió a hacer un análisis de los triángulos de compatibilidad que componen el diagrama, resultando doce triángulos de compatibilidad en el total del diagrama. Para cumplir con la aplicación del estudio, se preparó un cemento utilizando la formulación del cemento Portland (Ca_3SiO_5 , Ca_2SiO_4 , $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ y $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$) sustituyendo el SiO_2 por el SnO_2 , dando como resultado las fases Ca_3SnO_5 , Ca_2SnO_4 , $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ y $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$.

FIRMA DEL ASESOR: _____

Dra. Bertha Alicia Vázquez Méndez



TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
1. INTRODUCCIÓN	1
2. ANTECEDENTES	10
2.1 Diagramas de equilibrio de fases binarios	11
2.1.1 Sistema binario $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$	11
2.1.2 Sistema binario $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$	14
2.1.3 Sistema binario $\text{CaO} - \text{SnO}_2$	15
2.1.4 Sistema binario $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$	16
2.1.5 Sistema binario $\text{CaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$	17
2.1.6 Sistema binario $\text{SnO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$	18
2.1.7 Sistema binario $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$	19
2.1.8 Sistema binario $\text{CaO} - \text{SiO}_2$	22
2.2 Diagramas de equilibrio de fases ternarios	24
2.2.1 Sistema ternario $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{SiO}_2$	25
2.2.2 Sistema ternario $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{NiO}$	27
2.2.3 Sistema ternario $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{ZnO}$	28
2.2.4 Sistema ternario $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{CoO}$	29
2.2.5 Sistema ternario $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$	31
2.2.6 Sistema ternario $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{SnO}_2$	32
2.3 Método de reacción de estado sólido	33
3. HIPÓTESIS, OBJETIVOS Y METAS	35
3.1 Hipótesis	36
3.2 Objetivos	36
3.2.1 Objetivo general	36
3.2.2 Objetivos específicos	36
3.3 Metas	37



Capítulo	Página
4. METODOLOGÍA	38
4.1 Metodología general.....	39
4.2 Aplicación tecnológica.....	43
4.3 Calorimetría Isotermal	44
5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	47
6. CONCLUSIONES	97
REFERENCIAS	100
APÉNDICE A. Materiales de partida y Técnicas experimentales	110
APÉNDICE B. Tablas	130
APÉNDICE C. Figuras	135



LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
I. Composiciones en % en peso preparadas dentro del sistema CaO-Al ₂ O ₃ -SnO ₂	40
II. Fases mayoritarias del cemento Portland.....	43
III. Resultados por Microanálisis (EDS) de la muestra K8 a 1675° C por 120h	52
IV. Temperaturas a las cuales fueron tratadas cada una de las muestras y la pérdida en %Peso respectivamente	53
V. Resultados por Microanálisis (EDS) de la fase mayoritaria de la muestra K7 tratada a 1500° C por 24 horas	56
VI. Datos teóricos en %Peso de los óxidos que forman el compuesto CaSnO ₃	56
VII. Resultados de la caracterización por DRX de la composición preparada con la formulación del Clinker del cemento Portland intercambiando el porcentaje de SiO ₂ por SnO ₂	91



LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
1. Sistema de representación de todas las posibles composiciones de dos componentes en un sistema binario	5
2. Sistema de representación de todas las posibles composiciones de tres componentes en un sistema ternario	5
3. Sistema de representación de todas las posibles composiciones de cuatro componentes en un sistema cuaternario	5
4. Sistema binario $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ utilizado actualmente	14
5. Sistema binario $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$ donde se muestra el punto eutéctico a 1620°C	14
6. Estructura cristalina de CaSnO_3 , tipo perovskita	15
7. Estructura cristalina de Ca_2SnO_4 perteneciente al grupo espacial <i>Pbam</i>	16
8. Sistema binario $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$. a), b), c) y d) se refieren, respectivamente a 1, 0.2, 0.03 y ligeramente por debajo de 0.03 atmósferas	17
9. Sistema binario $\text{CaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$. a) en aire y b) 1 atmósfera de presión ...	18
10. Sistema $\text{SnO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$	19
11. Sistema binario $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ utilizado actualmente como referencia en el ámbito científico tecnológico	22
12. Sistema binario $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ completo, más citado y utilizado como referencia bibliográfica	24
13. Sistema ternario $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ donde se muestra el realizado	27
14. Sistema ternario $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{NiO}$ donde se muestran los siete triángulos de compatibilidad encontrados y las dos zonas de solución sólida (círculos azules)	28



Figura	Página
15. Sistema ternario $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-ZnO}$ donde se muestran once triángulos de compatibilidad encontrados y las dos fases ternarias ..	25
16. Diagrama de fases ternario $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-CoO}$ donde se los nueve triángulos de compatibilidad y las tres regiones de solución sólida ..	30
17. Diagrama de fases ternario $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-CoO}$ donde se la gama de colores	30
18. Sistema ternario $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-Fe}_2\text{O}_3$, sección isothermal a 1330°C	31
19. Sistema ternario $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SnO}_2$, gamas de colores en la isoterma de $1450^\circ\text{C} / 72\text{h}$	32
20. Diagrama de equilibrio de fases ternario en el que se representan las composiciones preparadas.....	41
21. Montaje para la generación de atmósfera de SnO_2 , a) colocación de la muestra en el centro del crisol de platino, b) colocación de un exceso de SnO_2 alrededor de la muestra y c) montaje final	42
22. Representación gráfica de la evolución de las reacciones de hidratación de un cemento Portland	46
23. Difractograma de la composición ocho a 1200°C por un tiempo de reacción de 24 horas	48
24. Difractograma de la composición ocho a 1350°C por un tiempo de reacción de 72 horas	49
25. Difractograma de la composición ocho a 1650°C por un tiempo de reacción de 72 horas	49
26. Micrografía obtenida por MOLR de la muestra K8 tratada a 1675°C por un tiempo de 120 horas, a) vista general a $100\mu\text{m}$ y b) vista a detalle a $20\mu\text{m}$	50
27. Micrografía obtenida por MEB-EC de la muestra ocho tratada a 1675°C por un tiempo de 120 horas, a) vista general a $300\mu\text{m}$, b) vista a detalle a $100\mu\text{m}$ y c) gráfico obtenido por microanálisis (EDS).....	51
28. Difractograma de la muestra siete a 1500°C por un tiempo de reacción de 24 horas	54



Figura

Página

29. Difractograma de la muestra siete a 1550° C por un tiempo de reacción de 6 horas	55
30. Micrografía obtenida por MEB-EC de la muestra siete tratada a 1500° C por un tiempo de 24 horas, a) vista general a 100µm, b) vista a detalle a 30µm y c) gráfico obtenido por microanálisis (EDS).....	56
31. Micrografía obtenida por MEB-EC de la muestra siete tratada a 1550° C por un tiempo de 6 horas, a) vista general a 100µm, b) vista a detalle a 50µm	57
32. Sistema Ternario CaO-Al ₂ O ₃ -SnO ₂ en el cual se ubican fases binarias, ternarias y las composiciones preparadas	58
33. Sistema Ternario CaO-Al ₂ O ₃ -SnO ₂ , muestra el subsistema CaO – Ca ₂ SnO ₄ – Ca ₃ Al ₂ O ₆ (Triángulo rojo)	59
34. Difractograma de la muestra seis a 1475° C por un tiempo de reacción de 24 horas	60
35. Micrografía obtenida por MEB-EC de la muestra veintidós tratada a 1500° C por un tiempo de 48 horas, a) vista general a 300µm, b) vista a detalle a 30µm	60
36. Sistema Ternario CaO-Al ₂ O ₃ -SnO ₂ , muestra el subsistema Ca ₂ SnO ₄ – Ca ₃ Al ₂ O ₆ – Ca ₇ Al ₄ SnO ₁₈ (Triángulo morado).....	61
37. Difractograma de la muestra cinco a 1450° C por un tiempo de 72 horas	62
38. Micrografía realizada por MOLR, en la cual se observan tres fases presentes para la muestra treinta y dos a 1450° C por 120 horas.....	63
39. Micrografía obtenida por MEB-EC de la muestra treinta y dos tratada a 1450° C por un tiempo de 120 horas, a) vista general a 50µm, b) vista a detalle a 30µm y c) gráfico obtenido por microanálisis (EDS)	63
40. Sistema Ternario CaO-Al ₂ O ₃ -SnO ₂ , muestra el subsistema Ca ₂ SnO ₄ – CaSnO ₃ – Ca ₇ Al ₄ SnO ₁₈ (Triángulo amarillo)	64



Figura

Página

41. Difractograma de la muestra catorce a 1475° C por un tiempo de 48 horas.....	65
42. Micrografía obtenida por MOLR de la muestra catorce a 1475° C por 48 horas	66
43. Micrografía obtenida por MEB-EC de la muestra catorce tratada a 1475° C por un tiempo de 48 horas, a) vista general a 50µm, b) vista a detalle a 30µm y c) gráfico obtenido por microanálisis (EDS).....	66
44. Sistema Ternario CaO-Al ₂ O ₃ -SnO ₂ , muestra el subsistema Ca ₃ Al ₂ O ₆ – Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃ – Ca ₇ Al ₄ SnO ₁₈ (Triángulo negro)	67
45. Difractograma de la muestra treinta y siete a 1300° C por un tiempo de 144 horas.....	68
46. Micrografía obtenida por MEB/EDX de la muestra treinta y siete tratada a 1300° C por 144 horas vista a 1,500x.....	68
47. Sistema Ternario CaO-Al ₂ O ₃ -SnO ₂ , muestra el subsistema Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃ – CaAl ₂ O ₄ – Ca ₇ Al ₄ SnO ₁₈ (Triángulo violeta)	69
48. Difractograma de la muestra treinta y siete a 1300° C por un tiempo de 144 horas.....	70
49. Micrografía obtenida por MEB/EDX de la muestra treinta y seis tratada a 1300° C por 144 horas vista a 2,000x	70
50. Sistema Ternario CaO-Al ₂ O ₃ -SnO ₂ , muestra el subsistema CaAl ₂ O ₄ – CaSnO ₃ – Ca ₇ Al ₄ SnO ₁₈ (Triángulo verde).....	71
51. Difractograma de la muestra cuatro a 1450° C por un tiempo de 24 horas.....	72
52. Micrografía obtenida por MEB-EC de la muestra veintisiete tratada a 1475° C por un tiempo de 48 horas, a) vista general a 100µm, b) vista a detalle a 50µm y c) gráfico obtenido por microanálisis (EDS).....	73
53. Sistema Ternario CaO-Al ₂ O ₃ -SnO ₂ , muestra el subsistema CaAl ₂ O ₄ – CaSnO ₃ – Ca ₈ Al ₁₀ Sn ₇ O ₃₇ (Triángulo azul).....	74



Figura	Página
54. Difractograma de la muestra dieciséis a 1350° C por un tiempo de 72 horas.....	74
55. Micrografía obtenida por MEB-EC de la muestra dieciséis tratada a 1500° C por un tiempo de 24 horas, a) vista general a 30µm, b) vista a detalle a 10µm y c) gráfico obtenido por microanálisis (EDS).....	75
56. Sistema Ternario CaO-Al ₂ O ₃ -SnO ₂ , muestra el subsistema CaAl ₂ O ₄ – CaAl ₄ O ₇ – Ca ₈ Al ₁₀ Sn ₇ O ₃₇ (Triángulo naranja)	76
57. Difractograma de la muestra diez a 1450° C por un tiempo de 72 horas.....	77
58. Difractograma de la muestra veinticinco a 1475° C por un tiempo de 12 horas.....	77
59. Micrografía obtenida por MEB-EC de la muestra veinticinco tratada a 1475° C por un tiempo de 72 horas, a) vista a 50µm, b) gráfico obtenido por microanálisis (EDS)	78
60. Sistema Ternario CaO-Al ₂ O ₃ -SnO ₂ , muestra el subsistema SnO ₂ – CaSnO ₃ – Ca ₈ Al ₁₀ Sn ₇ O ₃₇ (Triángulo rosa)	79
61. Difractograma de la muestra uno a 1500° C por un tiempo de 72 Horas	80
62. Micrografía obtenida por MEB-EC de la muestra veinte tratada a 1500° C por un tiempo de 72 horas, a) vista general a 200µm, b) vista a detalle a 100µm y c) gráfico obtenido por microanálisis (EDS).....	81
63. Sistema Ternario CaO-Al ₂ O ₃ -SnO ₂ , muestra el subsistema CaAl ₂ O ₄ – CaAl ₄ O ₇ – Ca ₈ Al ₁₀ Sn ₇ O ₃₇ (Triángulo naranja)	82
64. Difractograma de la muestra tres a 1450° C por un tiempo de 24 horas.....	82
65. Micrografía obtenida por MEB-EC de la muestra nueve tratada a 1500° C por un tiempo de 48 horas, a) vista a 200µm, b) vista a detalle 30µm y c) gráfico obtenido por microanálisis (EDS)	83
66. Micrografía obtenida por MEB-EC de la muestra veinticuatro tratada a 1550° C por un tiempo de 24 horas, vista a 50µm	84

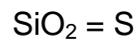
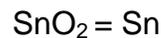
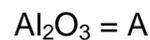


Figura	Página
67. Sistema Ternario $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$, muestra el subsistema $\text{SnO}_2 - \text{CaAl}_4\text{O}_7 - \text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ (Triángulo café)	85
68. Difractograma de la muestra treinta y cinco a 1300°C por un tiempo de 48 Horas	85
69. Micrografía obtenida por MEB de la muestra treinta y cinco tratada a 1350°C por un tiempo de 48 horas, vista a 6,500x.....	86
70. Sistema Ternario $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$, muestra el subsistema $\text{SnO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ (Triángulo verde oscuro).....	87
71. Difractograma de la muestra treinta y cuatro a 1300°C por un tiempo de 72 horas.....	88
72. Micrografía obtenida por MEB de la muestra treinta y cuatro tratada a 1300°C por un tiempo de 72 horas, vista a 1,900x.....	88
73. Diagrama de fases ternario $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ en el que están representados los triángulos de compatibilidad propuestos	89
74. Diagrama cuaternario propuesto ($\text{Ca} - \text{Al} - \text{Sn} - \text{O}_2$), a) Ubicación de las fases binarias y ternarias reportadas en la literatura y b) Representación del tetraedro dentro del cual se localizan las composiciones preparadas.....	90
75. Material cementante de color café claro	91
76. Difractograma obtenido de la composición tratada a 1300°C por 7 horas.....	92
77. Micrografía obtenida por MEB de la composición formulada mediante el Clinker del cemento Portland tratada a 1300°C por un tiempo de 7 horas, vista a 1,500x.....	93
78. a) Flujo de calor de la muestra y b) flujo de calor del cemento de Referencia	94
79. Material cementante color café claro obtenido y b) azúcar morena Comercial	95
80. a) Inicio de la aplicación de las mezclas (material cementante y azúcar) al ladrillo y b) evolución del fraguado de las mezclas a los tres días de la aplicación.....	96

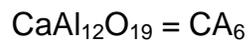
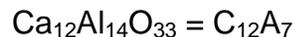


NOMENCLATURA

Con el objetivo de simplificar la representación de las formulas químicas, principalmente en los diagramas de equilibrio de fases, en el presente trabajo se ha utilizado conjuntamente con la nomenclatura clásica, tanto en el texto como en los diagramas, la nomenclatura empleada habitualmente en el campo de los cementos y materiales refractarios, consiste en representar cada óxido, cuando forma parte de un compuesto, por una letra mayúscula, que corresponde al elemento metálico. Así por ejemplo:



Escribiéndose los compuestos de la forma siguiente:



La fase vítrea, líquido a la temperatura de ensayo, se representa en el texto y tablas por Líq.



CAPÍTULO 1
INTRODUCCIÓN



INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas se ha incrementado el interés por los avances en los procesos industriales para la mejora de sus productos y la prevención de problemas, como: el alto consumo energético, la alta concentración de desechos industriales, la contaminación ambiental, entre otros.

El tratar de disminuir estos problemas y mejorar los procesos industriales, ha llevado a las empresas a tener una alta competitividad económica y mayor eficiencia dentro de los sectores productivos de protección al medio ambiente^[1].

Dentro de las industrias que buscan las mejoras a estos problemas, se encuentran: la cerámica, refractaria, azulejos, vidrio, cemento, etc., las cuales dentro de la fabricación de sus productos, trabajan con materiales que se obtienen de la naturaleza^[2].

Por otro lado, para la disminución de desechos se han utilizado materias primas alternas^[3-5], las cuales pueden tener menor o mayor proporción de elementos tóxicos debido a su origen, estos son en su mayoría metales pesados; es importante saber cómo actúan o de qué manera, y cómo modifican sus propiedades en los nuevos productos^[6,7]. Entre algunos de los elementos de interés se encuentran el Ni, Mg, Mn, Cd, Co, Zn, Pb, Cr, Ba, Cu y Sn.

Se han realizado nuevos estudios basados en diagramas de equilibrio de fases, debido a la información que proporcionan al sector industrial, principalmente al de materiales cerámicos.

En particular, se desea incorporar metales pesados, en materiales altamente refractarios que tengan propiedades estables, como son los óxidos



de calcio y aluminio, para ser reutilizados posteriormente como materias primas alternas en procesos industriales como desechos peligrosos^[8]. Los estudios reportados sobre el sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MO}$, donde M representa un metal pesado, son escasos, sólo se conocen los relacionados con Ni^[9], Zn^[10], Mg^[11], Si^[12], Sr^[13, 14] y Co^[15, 16].

La construcción de los diagramas de fases se basa en que el sistema considerado se encuentre en equilibrio, así, las reacciones de fases son más claramente entendidas en el proceso y manufactura de productos cerámicos.

Las relaciones de equilibrio de fases pueden representarse gráficamente en función de la temperatura, presión y composición para sistemas de 1 a n componentes.

El principio fundamental que rige las condiciones de equilibrio entre fases es la ley de Gibbs publicada en 1928^[17], aunque desde 1876 J. Willard Gibbs^[18] estableció por primera vez la regla de las fases en base a la termodinámica, sin existir aún el concepto de diagramas de equilibrio de fases. Esta ley proporciona la relación entre el número de fases presentes en un sistema en equilibrio y el número de variables de estado independientes o en términos generales, dicha ley indica la manera en la que el equilibrio heterogéneo responderá a los cambios con las variables mencionadas.

Los diagramas de equilibrio de fases son considerados en sí la base de la química del estado sólido^[19]. Son una representación gráfica de la relación entre la temperatura, (ocasionalmente presión) y la composición de fases o mezclas, existentes bajo ciertas condiciones de equilibrio termodinámico.

El equilibrio termodinámico de un sistema se reconoce^[20]:

- a) Si las propiedades del sistema no cambian con el paso del tiempo y



- b) Cuando el equilibrio puede ser obtenido al intentarlo por más de una dirección, esto es, al cambiar la temperatura, tiempo o los productos iniciales.

La definición termodinámica de equilibrio se basa en las reglas de las fases, la cual se obtiene de la ecuación de la energía libre de Gibbs, definida y desarrollada por Willard J. Gibbs a partir de la primera y segunda ley de la termodinámica. Esta ecuación determina las condiciones de equilibrio en términos de la relación entre números de fases y los componentes del sistema, la ecuación matemática que la representa es:

$$F = C - P + 2 \quad (\text{Ec. 1})$$

donde:

F = Grados de libertad (varianza) del sistema

C = No. De componentes del sistema

P = No. De fases del sistema presentes en el equilibrio

Los grados de libertad (varianza) son el número de variables independientes tales como presión, temperatura y/o concentración de los componentes en una fase, que deben fijarse arbitrariamente para que la condición del sistema esté perfectamente definida. Esta ecuación limita el número de fases que puedan coexistir en equilibrio.

Los diagramas de equilibrio de fases pueden estar constituidos por uno, dos, tres o más componentes y son referidos de acuerdo a la cantidad de éstos.

El diagrama de fases de un sistema binario condensado (presión constante). Puede representarse en una superficie plana (**figura 1**), ya que las dimensiones de un plano son suficientes para representar las dos variables independientes: composición y temperatura.

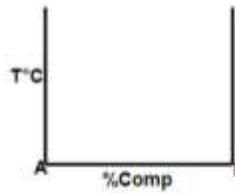


Figura 1: Sistema de representación de todas las posibles composiciones de dos componentes en un sistema binario.

Un sistema ternario se representa sobre un prisma triangular en el que las variables de composición, se representan sobre un triángulo equilátero y pueden estar dadas en porcentajes molares o en peso y la variable independiente, la temperatura, se representa sobre el eje vertical a la base triangular (**figura 2**).

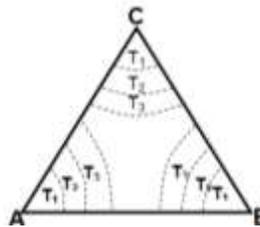


Figura 2: Sistema de representación de todas las posibles composiciones de tres componentes en un sistema ternario.

La representación de un sistema cuaternario se hace en un tetraedro regular, donde cada componente está localizado en el eje correspondiente al tetraedro (**figura 3**).

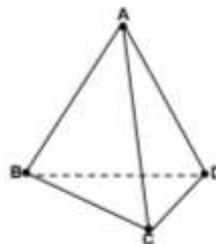


Figura 3: Sistema de representación de todas las posibles composiciones de cuatro componentes en un sistema cuaternario.

Los diagramas de equilibrio son actualmente válidos no solo para determinar la tendencia termodinámica del sistema de un material cerámico sino también para predecir el estado final de equilibrio. Las condiciones de



equilibrio termodinámico son reglas que rigen todas las relaciones entre los posibles componentes, fases y variables de un sistema. Hay que aclarar que las propiedades del sistema no cambian con el tiempo. Además, la información que proporcionan es de gran interés en todo proceso tecnológico porque nos permiten conocer en condiciones de equilibrio:

- a) Las materias primas más idóneas para una determinada síntesis.
- b) Las condiciones en las que se ha de llevar a cabo esa síntesis.
- c) La constitución mineralógica del producto a cualquier temperatura.
- d) La temperatura inicial de formación de líquido.
- e) La variación del contenido de líquido y de la composición del mismo con la temperatura.
- f) La solubilidad química de componentes o fases a diferentes temperaturas.
- g) La proporción en peso de las diferentes fases en equilibrio a cualquier temperatura.
- h) Las reacciones que puede sufrir un material en función de la temperatura, presión y del entorno.
- i) Previsiones sobre la microestructura del material terminado.
- j) La estabilidad de un material una vez obtenido.
- k) Predicciones sobre propiedades del producto final.
- l) Aplicaciones futuras de los materiales.

Hay que señalar que en los cálculos de solubilidad química no se tiene en cuenta la presencia de poros en el material, ni la succión capilar que pueda producir cambios de composición a medida que el líquido migra debido a los gradientes de temperatura. Por último se ha de indicar que cuando se estudia el efecto del calor sobre las transformaciones de un material se debe tener en cuenta que el calor necesario es excepcional y que por lo tanto debe de tomarse en consideración el efecto a altas temperaturas de los fundentes gaseosos, líquidos o sólidos sobre el producto en cuestión.



Para predecir y comprender las reacciones químicas en los productos cerámicos, es necesario un buen conocimiento de las relaciones de equilibrio así como de la cinética o tiempo de reacción. Los datos de equilibrio se hacen cada vez más importantes, y si bien pocos o muy pocos procesos industriales operan bajo una perfecta condición de equilibrio, los datos de equilibrio tienen gran valor pues definen los límites hacia los que tienden a darse las reacciones.

Los estudios sobre los diagramas de equilibrio de fases en los materiales suelen ser algo complejos debido a la presencia de al menos cinco componentes y, en ocasiones, hasta más de siete en mayor o menor proporción, por lo que no es posible representar dichas relaciones en un diagrama simple; sin embargo, frecuentemente es necesario seleccionar dos, tres o hasta cuatro componentes de un producto cerámico que representen casi la totalidad de su composición y así un problema dado puede reducirse al estudio de un diagrama binario, ternario o, en determinado momento, cuaternario.

Debido a la complejidad que tienen los materiales cerámicos estructurales, de alta temperatura en su composición, y a que poseen microestructuras multifásicas, es necesario conocer y predecir su comportamiento durante la sinterización y aplicaciones a altas temperaturas, para esto es necesario el uso de los diagramas de equilibrio de fases los cuales a través de la termodinámica química proporcionan las relaciones de fases en una composición determinada; es decir, su composición y temperatura ya que el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio corresponde a la cinética química, la cual hasta la fecha no está definida y sigue siendo a través de prueba y error.

Algunos de los diagramas más estudiados son los sistemas ternarios $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2$ y CaO-MgO-SiO_2 . Éstos están bien establecidos en la actualidad^[21-25], en ellos se puede representar la



composición de los materiales cerámicos estructurales de alta temperatura con elevado contenido en óxido de magnesio, aluminio, calcio y silicio, y el mayor porcentaje de los óxidos que intervienen en materias primas como los silicatos $[(Al_2(Si_2O_5) \cdot (OH)_4, Al_2SiO_5]$, refractarios ($Al_2O_3, MgAl_2O_4$), cerámica técnica y funcional ($Al_2O_3, MgAl_2O_4, CaAl_{12}O_{19}, Al_6Si_2O_{13}$), biomateriales ($Al_2O_3, CaSiO_3$), cementos refractarios ($CaAl_2O_4, CaAl_4O_7$), cementos de obra civil o cementos portland ($Ca_{12}Al_{14}O_{33}, Ca_2SiO_4, Ca_3SiO_5$), etc., los diagramas mencionados ayudan además a estudiar y explicar los procesos de corrosión de los materiales de alta alúmina por fundidos de silicatos cálcicos ($Al_2O_3, Al_2O_3-MgAl_2O_4, Al_2O_3-Al_6Si_2O_{13}, Al_2O_3-CaAl_{12}O_{19}$), entre otras aplicaciones.

Dada la importancia que tienen los materiales comprendidos en estos sistemas, se realizó el presente estudio incorporando el SnO_2 en la base refractaria estable $CaO - Al_2O_3$ con el objetivo de obtener información que pueda resultar de interés tecnológico para algún proceso industrial, dar un valor añadido o hasta llegar a cambiar en determinado momento algunas o todas las materias primas para un material en general por otro económicamente más rentable.

Así, en especial, buscamos proponer una aplicación tecnológica en la industria del cemento, preparando un cemento con la formulación tradicional sustituyendo el SiO_2 por el SnO_2 .

Como se mencionó anteriormente, en este trabajo el metal incorporado al sistema $CaO-Al_2O_3-MO_2$ (donde la M representa el metal) es el estaño (Sn). El estaño ocupa el lugar 49 entre los elementos de la corteza terrestre. El estaño puro tiene dos variantes alotrópicas: una de color blanco y una gris, la gris es un polvo no metálico, semiconductor, de estructura cúbica y estable a temperaturas inferiores a $13.2^\circ C$, que es muy frágil y tiene un peso específico más bajo que la variante blanca. El estaño blanco, es el más común, es metálico, conductor y estable a temperaturas por encima de $13.2^\circ C$.



El estaño ordinario tiene un punto de fusión de 232 ° C, un punto de ebullición de 2,260° C, una densidad relativa de 7.28 y una masa atómica de 118.711uma, su estructura cristalina es tetragonal.

El mineral principal del estaño es la casiterita, SnO₂, que es el mineral más rico y más importante de estaño. La casiterita es un mineral que resulta de la oxidación del estaño^[26], es un mineral típico de las pegmatitas (roca ígnea que tiene un tamaño de grano que ronda los 20mm), es decir, se asocia a la fase tardía de la cristalización granítica (*neumatolisis*). En los granitos neumatolíticos y pegmatitas, la casiterita suele ir acompañada de wolframita ((Fe, Mn) WO₄), sheelita (FeWO₄) y mispíquel (FeAsS). Los depósitos primarios de casiterita aparecen en muchas áreas con inclusiones graníticas; como en Gran Bretaña, Francia, Inglaterra, Alemania, la península de Málaga, Bolivia, Brasil y Australia. Casi la mitad de la producción mundial procede de depósitos secundarios de Indonesia y Malasia.

El óxido de estaño SnO₂ es insoluble en ácidos y álcalis. Es un material semiconductor transparente con gran estabilidad química y mecánica. El SnO₂ tiene una fase estable que presenta una estructura cristalina tetragonal, tipo rutilo con parámetros de red **a** = 4.737Å y **c** = 3.186Å. El calor de formación de esta estructura es de 1.9 x 10³ J. mol⁻¹ y su capacidad calorífica de Cp = 52.59 J. mol⁻¹K⁻¹. La densidad del óxido tiene un valor de 6.95g.cm⁻³ y su punto de fusión es de 1630° C^[27].

Es un semiconductor con energía de banda prohibida ancha y presenta una adecuada combinación de propiedades químicas, electrónicas y ópticas que lo hacen útil como material para sensores de gas, varistores, catalizadores, dispositivos optoelectrónicos, electrodos electrocatalíticos y celdas fotovoltaicas. Excelente opacador de vidrio y componente de los vidriados que se emplean en la industria cerámica. Es un importante agente pulidor del mármol y de las piedras decorativas, es componente de colorantes cerámicos rosas, amarillos y marrones.



CAPÍTULO 2
ANTECEDENTES



ANTECEDENTES

2.1 Diagramas de equilibrio de fases binarios

Dentro de los diagramas de fases binarios, se muestran estudios de los sistemas binarios que conforman el sistema ternario en estudio ($\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} - \text{SnO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$).

2.1.1 Sistema binario $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$

Este sistema binario es uno de los diagramas más importantes que componen el sistema ternario ya que es la base para la formulación de los cementos refractarios basados en aluminatos cálcicos^[28].

Este sistema ha sido estudiado por diversos autores^[29-34]. El diagrama de fases original fue modificado por Rankin y Wright^[34], quienes identificaron cuatro fases intermedias: $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ (C_3A), $\text{Ca}_5\text{Al}_3\text{O}_{14}$, CaAl_2O_4 (CA) Y $\text{Ca}_3\text{Al}_5\text{O}_{18}$. Posteriormente N. E. Filolenko *et al.*^[35] asignaron erróneamente a las fases con 5 y 3 moles de Ca con las fórmulas $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ y CaAl_4O_7 , determinaron además una nueva fase el $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ (CA_6).

La serie de reacciones que se producen, cuando se calcina una mezcla de cal y alúmina ha sido estudiada por Williamson y Glasser^[36] quienes observaron que los compuestos que resultan de la reacción entre estos dos componentes, presentan altos puntos de fusión. Posteriores investigaciones^[34, 37-41] demostraron que en la zona del diagrama de alto contenido en alúmina las fases no habían sido determinadas con exactitud, lo que dió lugar a múltiples investigaciones.



Según Rankin y Wright^[34] el $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ (CA_6) funde incongruentemente confirmando corindón y un líquido a 1860°C . El CA_6 se parece extraordinariamente al corindón en sus propiedades ópticas por lo que la difracción de rayos X es la mejor manera de diferenciar entre ambos. Otros autores como Rolin y Pham^[40, 41] sugieren una transformación alotrópica de la fase CA_6 (α - β) a 1833°C .

Según Nurse *et al.*^[42] el CA y el CA_2 funden congruentemente pero según Rolin y Pham^[40, 41], lo hacen incongruentemente. Una aportación más a estos estudios fue hecha por R. M. Ramakrishna^[43]. Posteriormente Hallsted^[44] hace un cálculo termodinámico del sistema usando el programa de cálculo CALPHAD^[45] (Calculation of Phase Diagrams), en el que trata de dar una explicación consistente del comportamiento de estos compuestos.

R. W. Nurse *et al.*^[42], estudian más tarde el diagrama de fases en atmósfera libre de humedad y concluyen que la fase Ca_{12}A_7 no es estable en condiciones anhidridas, terminan sus estudios diciendo que el punto de fusión del Ca_{12}A_7 en aire es 1390°C y que en atmósfera húmeda funde incongruentemente para dar CA y un líquido a 1379°C y que en atmósfera seca el $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ (C_{12}A_7) no existe.

Estos mismos autores^[42] encontraron por microscopía de alta temperatura que el C_3A y CA forman un eutéctico a 1361°C y que entre 1361 y 1391 , 5°C uno y otro pueden coexistir con C_{12}A_7 y un líquido.

Un estudio del comportamiento dilatométrico de los diferentes aluminatos de calcio por E. Criado *et al.*^[46-48] afirman que la formación de CA_2 a partir de CA presenta un fenómeno de expansión del orden del 1% y que la obtención de CA_6 a partir de CA y $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ conducen en primer lugar a la formación de una mezcla de CA_2 y $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, para posteriormente dar lugar a CA_6 . Finalmente



afirman que la formación por reacción de estado sólido del CA_6 a partir de CA_2 tiene lugar a temperaturas del orden de $1110^\circ C$.

Estudios posteriores^[43] utilizando cálculos termodinámicos determinan que a temperaturas más altas al punto de fusión del $C_{12}A_7$, éste disocia dando una mezcla de C_3A y CA y sugieren que el $C_{12}A_7$ se puede omitir del diagrama.

N. Eliézer *et al.*^[49] propone la fórmula $Ca_{12}Al_{14}O_{32}(OH)_2$, pero debido a que la fase $C_{12}A_7$ se forma siempre en condiciones normales de trabajo, finalmente se considera estable en el sistema de equilibrio propuesto por R. W. Nurse *et al.*^[46].

En 1972 A. K. Chatterjee y G. I. Zhmoidin^[50] estudian las relaciones de fase en el sistema en atmósfera de argón y presentan el diagrama considerando las investigaciones anteriores^[30, 42].

Una de las aportaciones más recientes a este sistema es la realizada por D. A. Jerebtstov y G. G. Mikhailov donde confirman la ausencia de fases con punto de fusión congruente en atmósfera de argón y redefinen las coordenadas de los puntos eutécticos, que paralelamente también determinan A. K. Chatterjee y G. I. Zhmoidin en 1972^[50].

Las múltiples investigaciones mencionadas, han permitido concluir que el diagrama que mejor refleja el comportamiento del sistema Al_2O_3 - CaO es el que se muestra en la **figura 4** propuesto por A. K. Chatterjee y G. I. Zhmoidin en 1972^[54].

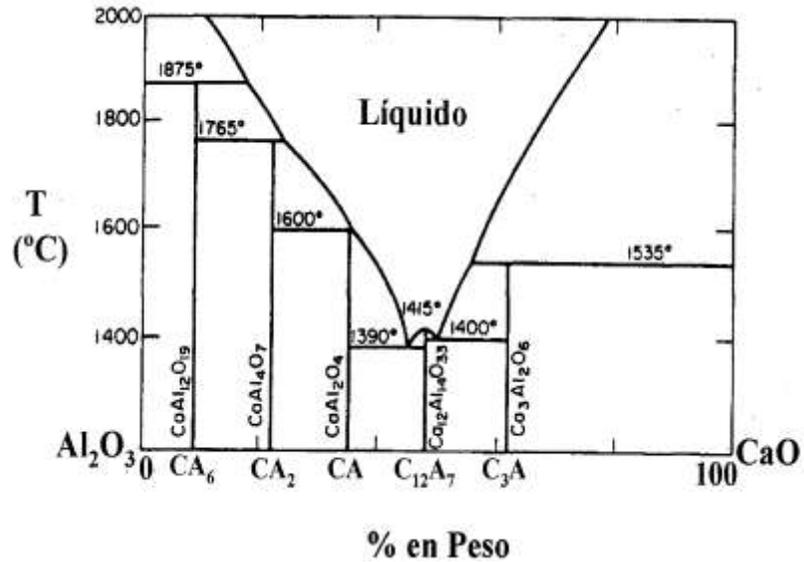


Figura 4. Sistema binario Al₂O₃ – CaO utilizado actualmente.

2.1.2 Sistema binario Al₂O₃ - SnO₂

El único estudio reportado sobre el diagrama binario Al₂O₃-SnO₂ (figura 5), es el realizado por V. J. Barezak y R. H. Insley, en 1962^[55], en donde encontraron un punto eutéctico entre Al₂O₃ y SnO₂ a 1620° C, en la zona rica en SnO₂.

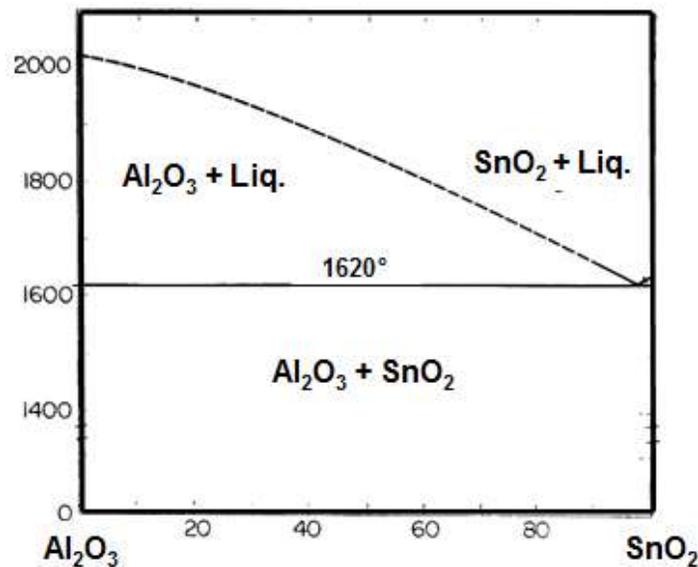


Figura 5. Sistema binario Al₂O₃-SnO₂ donde se muestra el punto eutéctico a 1620° C.



2.1.3 Sistema binario CaO - SnO₂

Este diagrama binario que forma parte del sistema ternario en estudio, no está reportado en la literatura, pero se encuentran reportes de dos compuestos binarios formados por estos óxidos (CaSnO₃ y Ca₂SnO₄).

El compuesto CaSnO₃, tiene una estructura perovskita ortorrómbica (fórmula general ABO₃), formada por ocho octaedros ubicados dentro de la celda, unidos por los vértices, en los cuales se encuentran los iones oxígeno y al centro de éstos se localizan los iones estaño (**figura 6**).

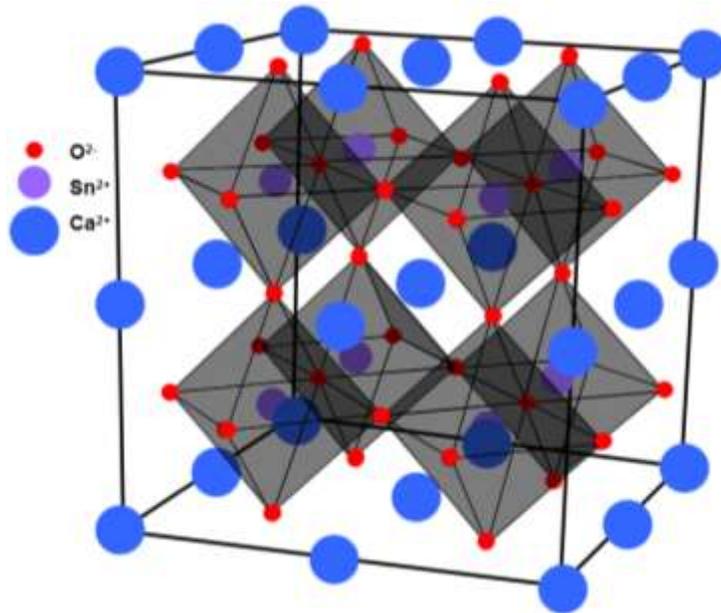


Figura 6. Estructura cristalina de CaSnO₃, tipo perovskita.

El compuesto Ca₂SnO₄, tiene estructura cristalina ortorrómbica formada por octaedros SnO₆ unidos por los bordes y los iones Ca²⁺ (esfera azul) coordinados a siete iones de oxígeno. Esta estructura pertenece al grupo espacial *Pbam* (**figura 7**).

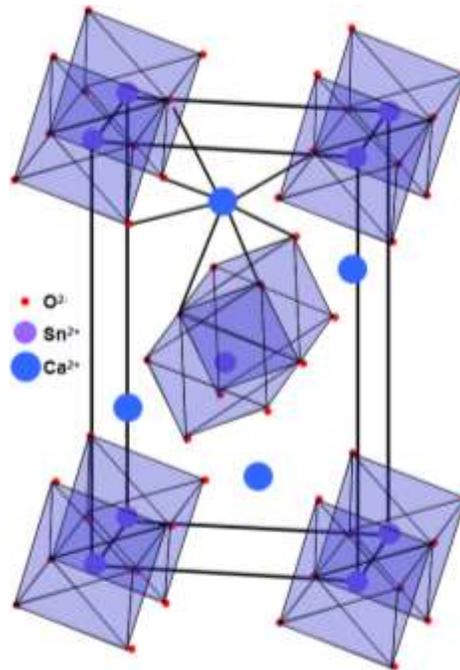


Figura 7. Estructura cristalina de Ca_2SnO_4 perteneciente al grupo espacial $Pbam$.

Estos estannatos de calcio (CaSnO_3 y Ca_2SnO_4) han recibido considerable atención en los últimos años como componentes cerámicos dieléctricos y aplicaciones en el campo de los condensadores^[52].

A pesar de la información que se tiene de la presencia de dos fases formadas por los óxidos de calcio y estaño, no se encuentra el reporte en literatura de este diagrama de fases binario.

2.1.4 Sistema binario $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Este diagrama de fases binario fue reportado por Arnulf Muan y C. L. Gee^[53] en 1958, en el cual estudiaron el efecto de la presión parcial de oxígeno sobre el equilibrio en subsólidos a 1, 0.2, 0.03 y ligeramente por debajo de 0.03 atmósferas, encontrando que en atmosfera de aire el sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ no es binario debido a la presencia de FeO (**figura 8**).

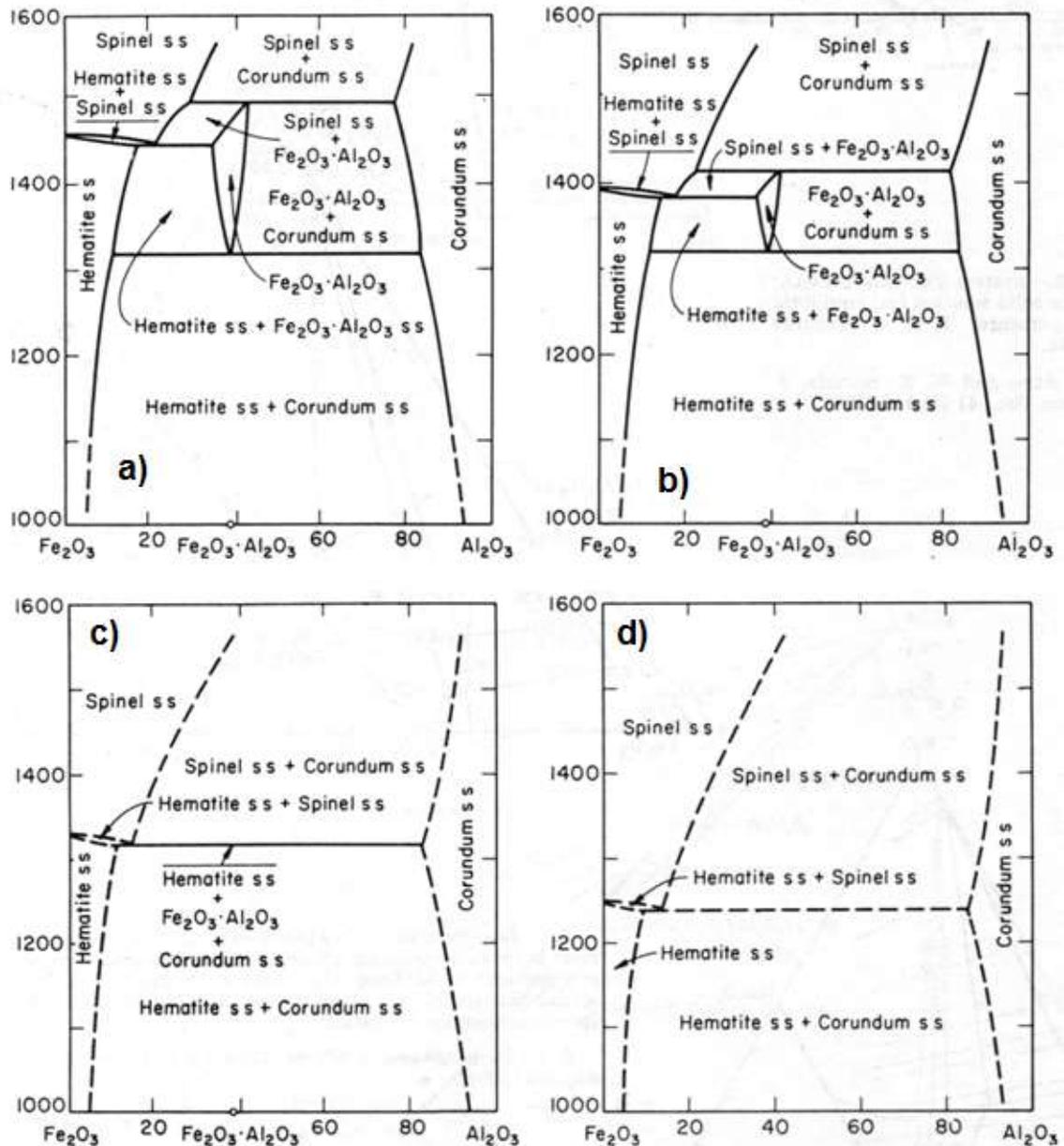


Figura 8. Sistema binario Al_2O_3 - Fe_2O_3 . a), b), c) y d) se refieren, respectivamente a 1, 0.2, 0.03 y ligeramente por debajo de 0.03 atmósferas.

2.1.5 Sistema binario CaO - Fe_2O_3

Arnulf Muan y Bert Phillips^[54] en 1958, estudiaron el sistema CaO - Fe_2O_3 en atmosfera de aire y controlando a una atmosfera, encontrando para ambos casos el cambio que sufre el Fe_2O_3 (hematita) a Fe_3O_4 (magnetita) con una variación de temperatura de un rango de 50°C (figura 9).

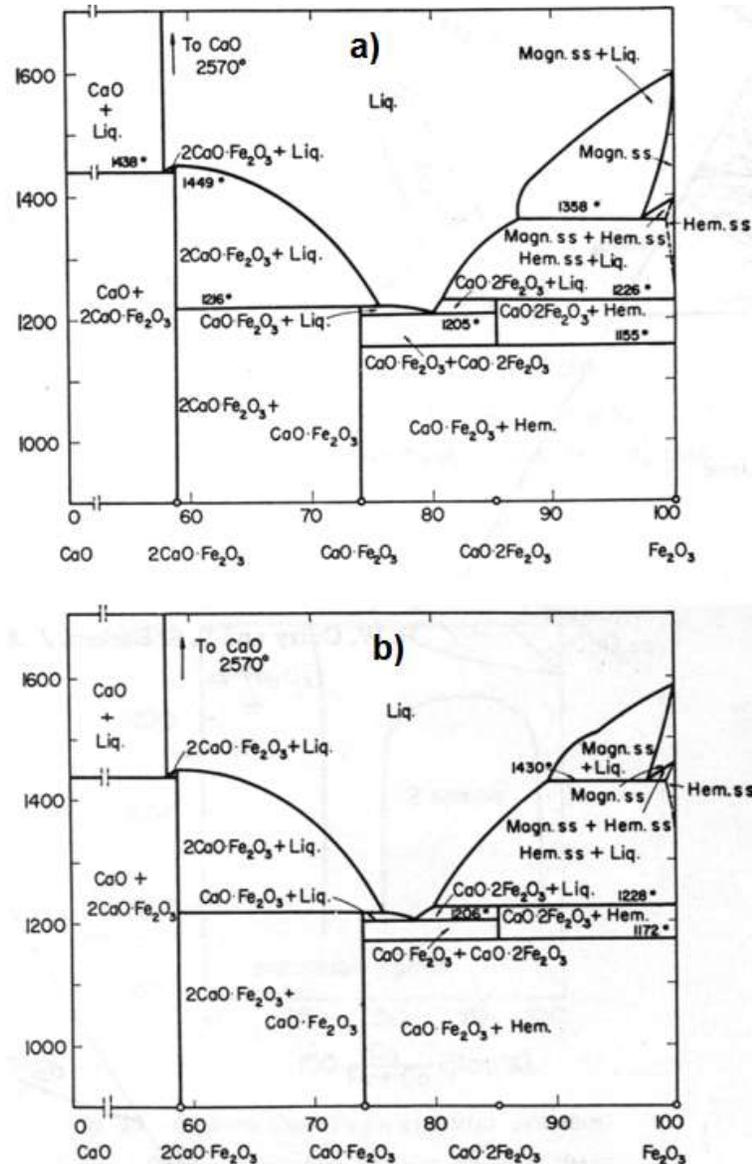


Figura 9. Sistema binario CaO-Fe₂O₃. a) en aire y b) 1 atmosfera de presión.

2.1.6 Sistema binario SnO₂- Fe₂O₃

J. Cassedanne reportó (1966) el sistema SnO₂- Fe₂O₃^[55], el sistema de estos dos óxidos estudiados resultó ser no binario, ya que el estudio realizado en atmósfera de aire presenta la reducción del Fe₂O₃ a Fe₃O₄, también ubicó dentro del sistema un punto eutéctico a una temperatura de 1450° C para una composición del 29% mol de Fe₂O₃ y un 71% mol SnO₂ (figura 10).

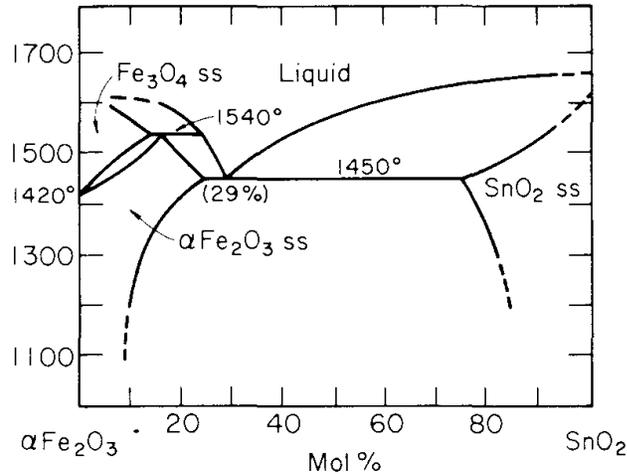


Figura 10. Sistema $\text{SnO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$

2.1.7 Sistema binario $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

Este diagrama por su extraordinaria importancia en el campo de los materiales cerámicos basados en silicoaluminatos ha sido extensamente investigado y se ha tomado como antecedente en el presente trabajo, ya que en el sistema binario $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ que conforma el sistema ternario en estudio se intercambia el SiO_2 por el SnO_2 .

La revisión cronológica^[56] de este sistema comienza en 1909, Shepherd *et al*^[29] publicaron por primera vez un diagrama de equilibrio de fases del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ en el cual se indicó que la silimanita de composición Al_2SiO_5 era el único compuesto binario en el sistema.

Posteriormente se comprobó que este compuesto es metaestable en condiciones normales de temperatura y presión, y estable sólo a altas presiones.

La mullita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) fue observada por primera vez en 1924 por Bowen y Greig^[57], quienes encontraron que funde incongruentemente a 1828°C y que presenta solución sólida de alúmina.



Bauer *et al.*^[58] hicieron crecer un cristal de mullita conteniendo cerca de 83% en peso de Al_2O_3 (Al_4SiO_8) mediante fusión por llama, aunque este experimento no llega a ser relevante debido a la fusión incongruente de la mullita^[57].

En 1951 Toropov y Galakhov^[59] calentaron mezclas de gel de alúmina y cuarzo y obtuvieron una mullita que fundió congruentemente a aproximadamente 1900° C. Shears y Archibald^[60] en 1954 definen el rango de solución sólida de la mullita desde $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$) (3·2) a $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (Al_4SiO_8) (2·1) y la fusión congruente a 1810° C.

Otras investigaciones^[61, 62], indican que la mullita funde congruentemente cerca de 1860° C, que el punto eutéctico entre mullita y Al_2O_3 aparece a una composición del 79% en peso de Al_2O_3 a una temperatura de 1850°C y confirman el rango de solución sólida de la mullita desde la composición $3\text{Al}_2\text{O}_3$ - 2SiO_2 (71.8% Al_2O_3) a $2\text{Al}_2\text{O}_3$ - SiO_2 (77.3% Al_2O_3).

Welch^[63] en 1960 confirmó estos datos, posteriormente Grofesick y Tamas^[64] investigaron y llevaron a cabo una excelente revisión de los estudios realizados hasta 1959 de este sistema. Trömel *et al.*^[65] mostraron algunos experimentos que soportaban la fusión congruente de la mullita.

Aramaky y Roy en 1962^[66] también concluyeron que la mullita funde congruentemente, pero además encontraron que el rango de estabilidad de solución sólida de mullita se extiende solamente desde el 71.8% de Al_2O_3 hasta el 74.3% de Al_2O_3 . Sin embargo, sugirieron que metaestablemente la solución sólida de la mullita podría alcanzar valores del 77.3% de Al_2O_3 .

Múltiples investigaciones^[67-74] sobre este sistema Al_2O_3 - SiO_2 y discusiones más extensas, han sido realizadas por varios autores^[75-78].



Estudios más recientes^[74, 75, 79-81] utilizan el método sol-gel con la finalidad de alcanzar una más alta homogeneidad en los materiales de partida.

Otros autores, realizan estudios con materiales de partida de elevada homogeneidad y sostienen que el comportamiento de la mullita está condicionado a la homogeneidad - heterogeneidad de la alúmina en las mezclas iniciales.

Según Aksay y Pask^[68] el diagrama de fases binario de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, presenta dos subsistemas y dos puntos invariantes a 1595°C , 1840°C estables sólo a altas presiones. La mullita, cuya composición nominal es $3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-2SiO}_2$, la única fase estable a alta temperatura, presentando una estequiometría variable desde el 71.8% al 76.3% de alúmina. Su formación tiene lugar a partir de temperaturas de 1150°C y el carácter congruente/incongruente de su fusión (1840°C) es un tema notable de controversia científica por sus importantes implicaciones tecnológicas^[64-82].

En esa dirección, Aramaky y Roy^[66] realizaron experimentos en los sistemas ternarios $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$ y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO}$ donde pusieron de manifiesto la fusión congruente de la mullita.

La revisión más reciente del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ en 1987 realizada por F. J. Klug *et al.*^[83], que inició en 1983 con S. Prochazka^[84], revisan exhaustivamente la región de la mullita y establecen que, el límite de solución sólida de mullita varía con la temperatura y que el punto de fusión incongruente de la mullita es 1890°C a una composición del 77.15% de alúmina.

Estudios recientes^[85] establecen rangos de solución sólida de alúmina en mullita en función de la composición de partida y de la temperatura, obteniendo valores de acuerdo a los datos establecidos por F. J. Klug *et al.*



Sobre la base del diagrama de fases $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, propuesto por Aramaky y Roy^[62,66] y Toropov y Galakhov^[69], F. J. Klug *et al.*^[83], redibujaron el diagrama incluyendo sus propios datos experimentales (**figura 11**). Este diagrama es actualmente el más aceptado y citado en el ámbito científico, que incluye los datos de Aramaky y Roy^[62,66] y Toropov y Galakhov^[69] para la parte del diagrama desde 0 a 70% de alúmina y los de Aksay y Pask^[68] para la temperatura del eutéctico (1587°C). La línea de líquidus que define el campo de la alúmina + líquido y la de solidus que corresponde a mullita + alúmina se traza con los datos de Horibe y Kuwabara^[86].

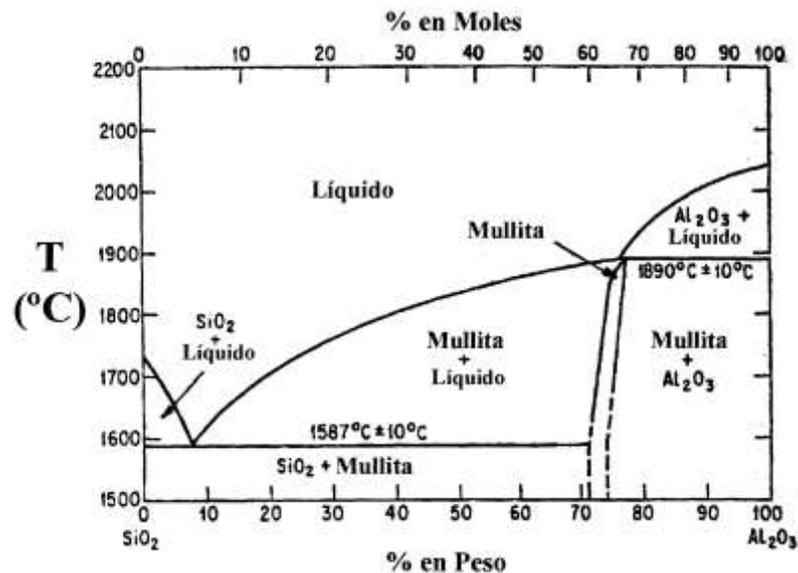


Figura 11. Sistema binario $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ utilizado actualmente como referencia en el ámbito científico tecnológico.

2.1.8 Sistema binario CaO-SiO_2

Este sistema binario se está tomando también como antecedente, ya que en el sistema binario CaO-SnO_2 que conforma el sistema ternario en estudio, se intercambia el SiO_2 por el SnO_2 .

El primer diagrama de fases de este sistema deriva de un trabajo original de A. L. Day y E. S. Shepherd^[87] realizado en 1906, más tarde Shepherd y



Rankin y Wright^[34], establecen el sistema CaO-MgO-Al₂O₃ lo que da pie a la revisión del sistema CaO-SiO₂ y a las posteriores modificaciones realizadas por Greig^[88], Muan y Osborn^[89] y Welch y Gutt^[90].

El sistema es importante^[28] porque en él se encuentra las fases constituyentes de los cementos de obra civil, el silicato tricálcico C₃S (Ca₃SiO₅) y el silicato dicálcico C₂S (Ca₂SiO₄); de este último se conocen al menos cuatro formas polimorfas llamadas α-C₂S, α'-C₂S ó bredigita, β-C₂S ó larnita y γ-C₂S, de las cuales la β-C₂S es el segundo componente en importancia del cemento Pórtland. Estos compuestos también tienen especial interés como uno de los constituyentes de las escorias en la industria siderúrgica^[90], lo que ha dado lugar a numerosas investigaciones^[91-100] sobre el comportamiento químico, termodinámico y polimórfico de dichos compuestos, especialmente los del silicato dicálcico (C₂S).

Los estudios más recientes de las transformaciones polimórficas del silicato dicálcico han sido realizados en los años 80 del pasado siglo. F. Hanic^[100] quien confirmó la reversibilidad y existencia de la fase polimorfa β-C₂S de alta y baja temperatura, que exhibe un carácter martensítico en el rango de temperatura comprendida entre 963-973° C durante el calentamiento y de 943-923° C durante el enfriamiento.

En 1985 F. Puertas y F. Treviño^[101] estudiaron por espectrometría de infrarrojo la simetría estructural de las fases polimorfas α - C₂S y β-C₂S. F. Hanic^[102] determinó las transformaciones polimórficas γ, β y α' de baja temperatura (α'_L) del sistema P / T del silicato cálcico CS (CaSiO₃) por ATD, Rayos-X y mediciones ópticas, estableciendo un punto triple a 1257° C a una presión de 0.34 GPa. Otros estudios^[103,104] discuten sus transformaciones polimórficas en función del tamaño de partícula cuando se dispersa en una matriz de circonato cálcico (CaZrO₃), así como sus aspectos cristalográficos.

Actualmente el sistema CaO-SiO₂ más citado y utilizado como referencia bibliográfica es el descrito por B. Phillips y A. Muan^[105] en 1959, que se presenta en la **figura 12** basado en los datos de Rankin y Right^[34], de J. W. Greig^[88] y en los cambios de las relaciones de estabilidad de los silicatos dicálcicos y tricálcicos establecidos por D. M. Roy^[98] y J. H. Welch y W. Gutt^[90].

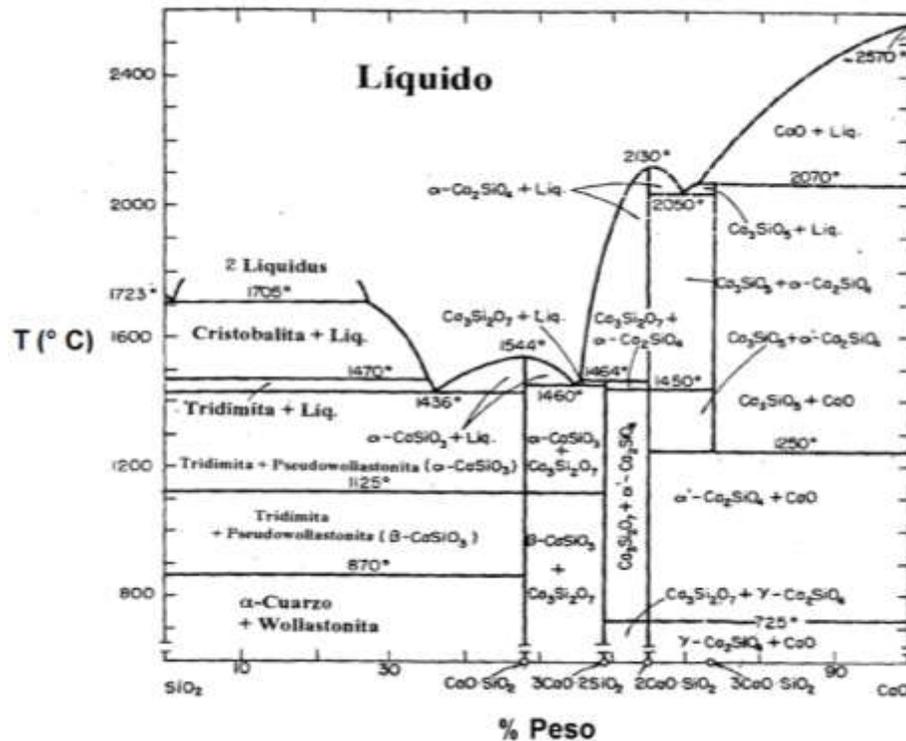


Figura 12. Sistema binario CaO – SiO₂ más citado y utilizado como referencia bibliográfica.

2.2 Diagramas de equilibrio de fases ternarios

Dentro de esta sección se presentan estudios realizados a sistemas ternarios que son importantes para el presente trabajo, en algunos de estos sistemas intervienen los óxidos utilizados, tanto para el estudio del diagrama ternario como para la búsqueda de la aplicación tecnológica y otros sistemas ternarios que tienen como base el sistema binario Al₂O₃-CaO y el tercer óxido es: SiO₂, NiO, ZnO, Fe₂O₃ y CoO.



2.2.1 Sistema ternario $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$

Este sistema ternario es de gran importancia para el estudio en cuestión ya que se intercambia el SiO_2 por el SnO_2 .

El diagrama original del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$ es el citado por Rankin y Wright^[34]. Este muestra diferencias con el propuesto por Osborn y Muan^[106] y tiene en cuenta los trabajos sobre los sistemas binarios que conforman el sistema^[113-110]. Las diferencias se encuentran en los campos primarios de cristalización de las fases Ca_3SiO_5 (C_3S) y Ca_2SiO_4 (C_2S), en la línea eutéctica binaria donde coexisten mullita – corindón, y en el campo de $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ (CA_6).

El sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$ ha sido objeto de múltiples investigaciones, el diagrama de E. Criado y S. de Aza^[110], incorpora datos de múltiples trabajos realizados al respecto y está ampliamente aceptado en la bibliografía. En este sistema se presentan dos compuestos ternarios muy estables a altas temperaturas (1550°C), la gelenita $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ (C_2AS) y la anortita $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (CAS_2), que por su interés a los efectos de la presente investigación van a ser estudiados detalladamente.

La gelenita $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ (C_2AS)^[28] presenta una estructura tipo melilita y forma una extensa gama de soluciones sólidas, aunque no con los compuestos de este sistema. Funde congruentemente a 1590°C , aunque Welch^[111] fija el valor a 1582°C . No es hidráulicamente activa, pero alguna de sus soluciones sólidas puede serlo, lo que explica algunas referencias contradictorias encontradas en la literatura, relativas a su capacidad cementera latente^[28].

La anortita $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (CAS_2)^[28] de estructura triclinica es la fase más estable en contacto con fundidos en el sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$. Se considera un feldespato triclinico que funde congruentemente a 1553°C . Davis^[112] y Welch^[113] describen e investigan dos de las formas polimorfas de la anortita, la



hexagonal y la ortorrómbica. La hexagonal funde metaestablemente a 1405° C y sus cristales se caracterizan por formar delgadas láminas de gran tamaño, que se parten y se encorvan por efecto de las tensiones internas producidas durante su crecimiento.

La modificación ortorrómbica funde también metaestablemente a 1426° C, aunque en ésta los cristales se desarrollan inicialmente como pequeñas láminas rómbicas. Al ser sometidas a un moderado enfriamiento los rombos se suelen transformar en pequeñas formas laminares de seis lados, que muestran una conducta especial en la fusión al aumentar nuevamente la temperatura. En lugar de empezar a fundir desde los bordes exteriores, la fusión ocurre dentro del cristal, de manera que hay áreas en la zona central del cristal que están fundiendo, mientras que al mismo tiempo los bordes exteriores parecen estar realmente creciendo.

El efecto que se produce es una especie de mosaico, que es un rango distintivo de esta forma polimorfa. La causa de este fenómeno no ha sido investigada, pero se ha atribuido a efectos de orden-desorden, que tienen lugar dentro del cristal durante procesos / ciclos de enfriamiento-calentamiento.

Se conocen dentro de este sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$ otros aluminosilicatos de calcio anhídrido como es el caso de la glosularia C_3AS_3 , o de las zeolitas deshidratadas. La glosularia tiene estructura tipo granate, puede ser sinterizada hidrotermicamente según Roy y Roy^[31], pero no tienen campo de estabilidad en la superficie de líquidus del sistema.

El sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$ hoy en día más aceptado es el que se presenta en la **figura 13**^[114] y es el que se ha utilizado para obtener la información básica necesaria para el desarrollo del presente trabajo, en particular, en el caso de la proyección del campo primario de cristalización de alúmina (Al_2O_3).

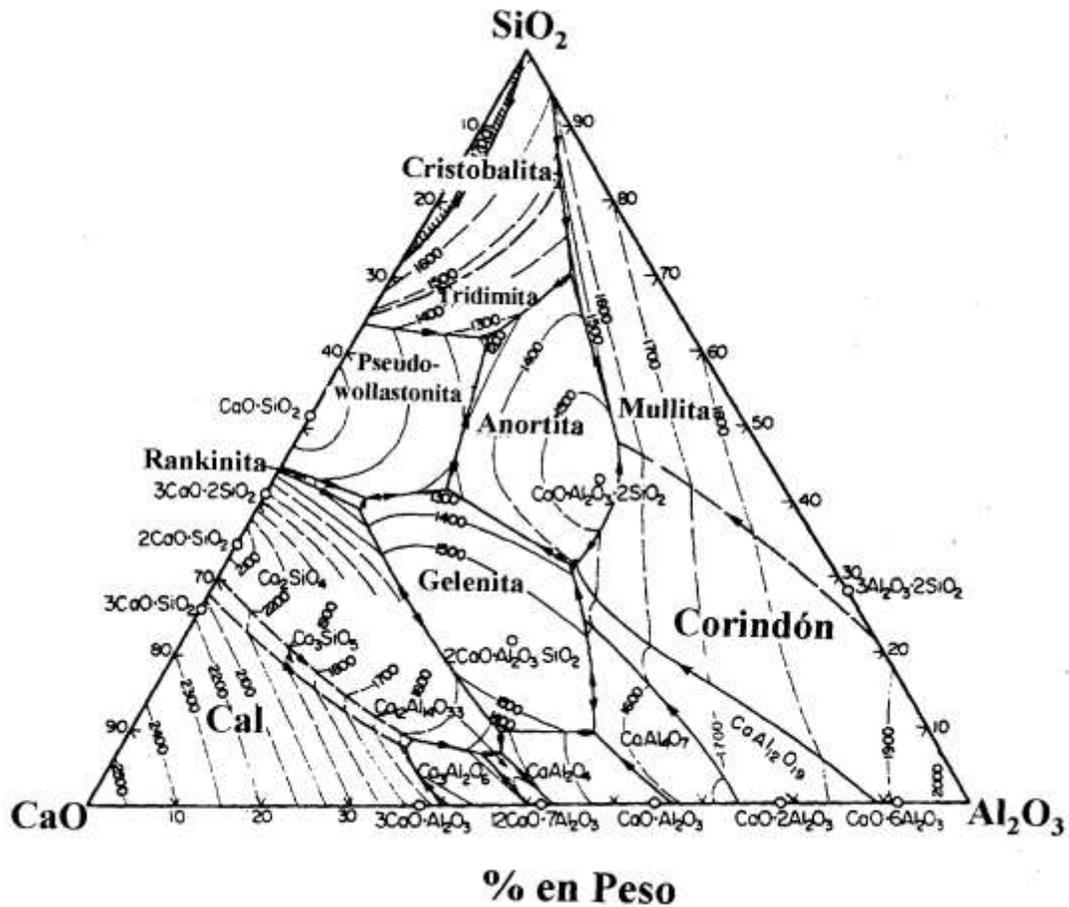


Figura 13. Sistema ternario $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$ donde se muestran todos los estudios realizados.

2.2.2 Sistema ternario $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-NiO}$

En 1997, P. López^[115], en su tesis de maestría incorporó óxido de níquel isotérmicamente en el clinker del cemento Pórtland con base en el diagrama de equilibrio de fases $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MO}$ ($\text{M}=\text{NiO}$). Encontró que éste se distribuye en la fase líquida del clinker sin afectar las fases principales del mismo y no encuentra fases nuevas, solo siete triángulos de compatibilidad y dos zonas de solución sólida, una en la parte rica en CaO y otra en la parte rica en NiO (figura 14).

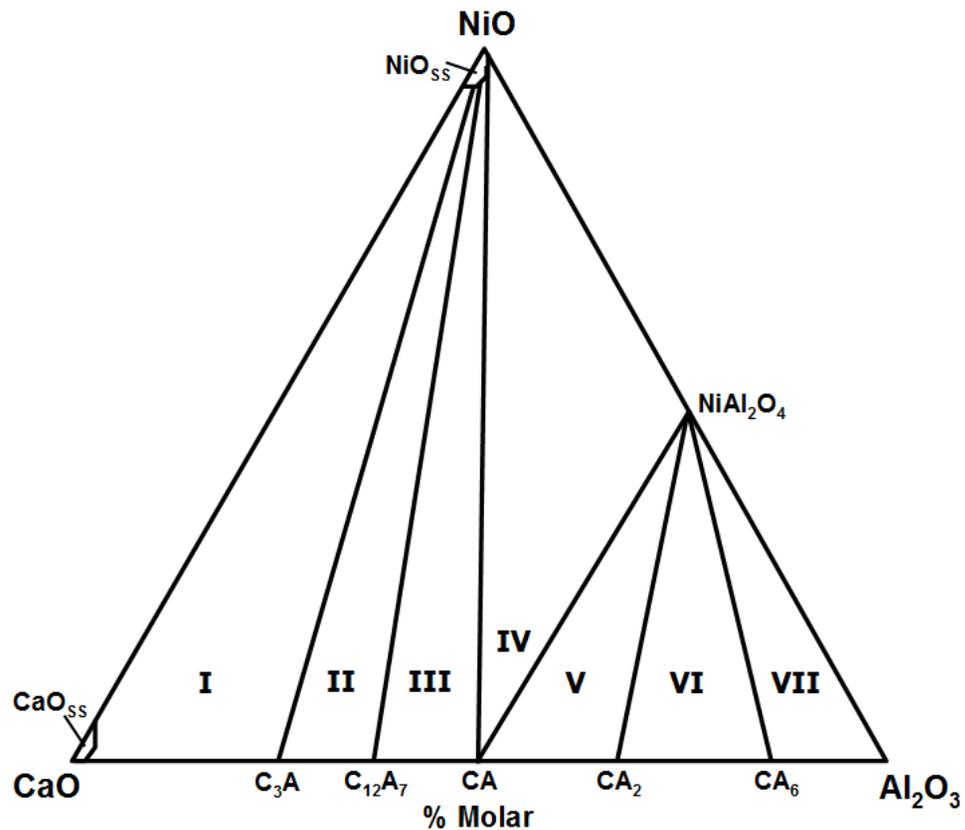


Figura 14. Sistema ternario Al_2O_3 -CaO-NiO donde se muestran los siete triángulos de compatibilidad encontrados y las dos zonas de solución sólida.

2.2.3 Sistema ternario Al_2O_3 -CaO-ZnO

Por otra parte H. Bolio, *et al.*^[116], publicaron el estudio sobre las interacciones entre las fases de los sistemas CaO-ZnO- Al_2O_3 (C-Z-A) (**figura 15**) y CaO-ZnO- Fe_2O_3 (C-Z-F). Encontraron 2 nuevas fases dentro del sistema (C-Z-A) con fórmulas $\text{Ca}_3\text{Al}_4\text{ZnO}_{10}$ ($\text{C}_3\text{A}_2\text{Z}$) y $\text{Ca}_6\text{Al}_4\text{Zn}_3\text{O}_{15}$ ($\text{C}_6\text{Z}_3\text{A}_2$), de las cuales, la fase $\text{C}_3\text{A}_2\text{Z}$ se encontró isoestructural con la fase $\text{Ca}_3\text{Al}_4\text{MgO}_{10}$, además de coexistir con la alita (C_3S) y la fase $\text{C}_6\text{Z}_3\text{A}_2$ con las fases alita y belita (C_2S) y la fase líquida del clinker (ferrita y aluminato tricálcico- C_3A). En este estudio no se reportó nuevas fases en el sistema(C-Z-F).



Más tarde H. Bolio, *et al.*^[117] publicaron en el 2000 el estudio del efecto de la adición de sales solubles de Zn (ZnO) al clinker del cemento Pórtland y encuentran que éstas se encontraron en mayor proporción dentro de la fase principal en la solución sólida del clinker, basada en la fase $C_6Al_4Zn_3$, la cual, fue encontrada en el estudio anterior junto con la fase C_3A_2Zn . Se determinó que ambas fases presentan propiedades cementantes al combinarse con $Ca(OH)_2$.

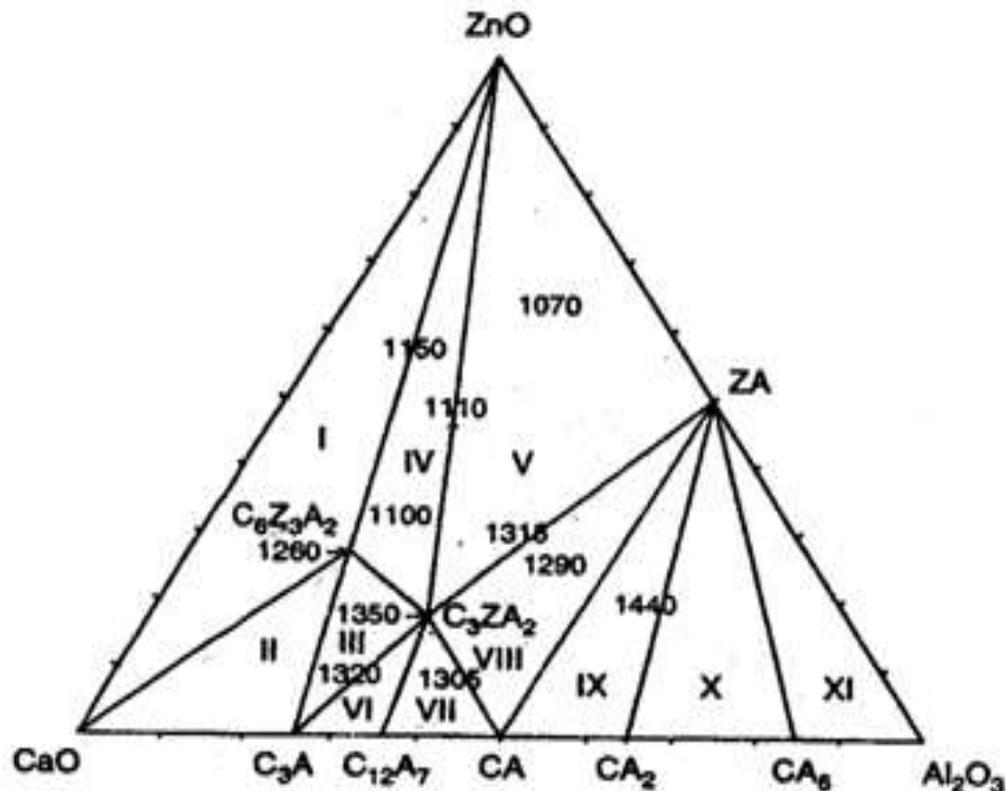


Figura 15. Sistema ternario Al_2O_3 - CaO - ZnO donde se muestran once triángulos de compatibilidad encontrados y las dos fases ternarias.

2.2.4 Sistema ternario Al_2O_3 - CaO - CoO

En 1999 B. A. Vázquez^[15], en su tesis de maestría, realizó un estudio del diagrama de fases ternario CaO - Al_2O_3 - CoO , y encontró las condiciones de equilibrio para el sistema isotérmicamente a $1350^\circ C$, obtuvo una nueva fase con fórmula estequiométrica $Ca_3Al_4CoO_{10}$, nueve triángulos de compatibilidad y tres regiones de solución sólida (**figura 16**).

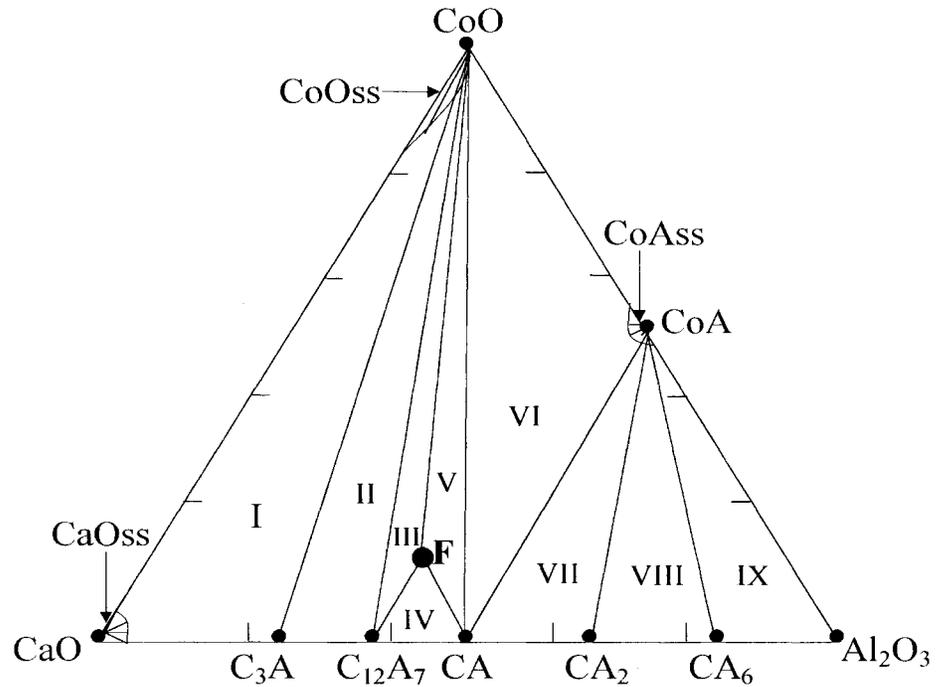


Figura 16. Diagrama de fases ternario Al_2O_3 -CaO-CoO donde se muestran los nueve triángulos de compatibilidad y las tres regiones de solución sólida.

Además determinó una gama de colores dependiendo del área del sistema estudiado en tonos de grises, verdes negros y azules (**figura 17**).

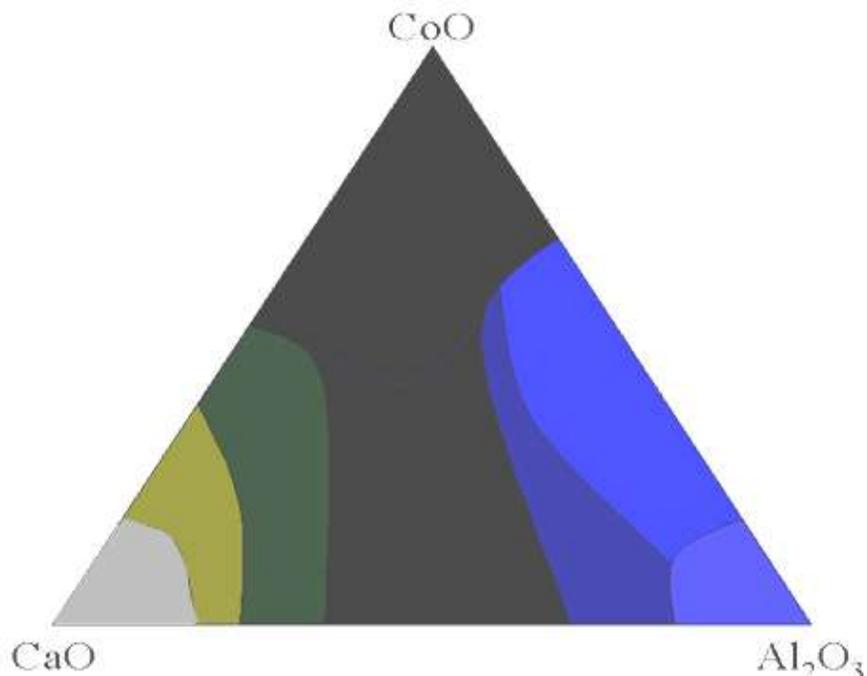


Figura 17. Diagrama de fases ternario Al_2O_3 -CaO-CoO donde se muestra la gama de colores.

Y en el 2002 B. A. Vázquez, *et al.*^[16], caracteriza y publica un estudio más detallado de la nueva fase $\text{Ca}_3\text{Al}_4\text{CoO}_{10}$ isoestructural a la fase $\text{Ca}_3\text{Al}_4\text{MgO}_{10}$ la cual esta presente como fase minoritaria en el clinker del cemento, encontrando que también es isoestructural a la fase $\text{C}_3\text{A}_2\text{Zn}$ publicada por H. Bolio *et al.*^[117] en estudios anteriores.

2.2.5 Sistema ternario $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-Fe}_2\text{O}_3$

El primer estudio reportado sobre este sistema, fue en 1954 por Cesare Brisi^[118], encontrando triángulos de compatibilidad a lo largo del diagrama y zonas de solución sólida. Posteriormente Newkirk T. F. and Thwaite R. D.^[119], realizaron una investigación más a fondo en el área del diagrama rica en CaO ($\text{CaO-CaAl}_2\text{O}_4\text{-Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$), realizando pequeños cambios al diagrama reportado en 1954.

Años más tarde R. R. Day y F. P. Glasser^[120], reportaron el trabajo realizado a diferentes secciones isotermales, publicando una serie de diagramas para este mismo sistema ternario a las temperaturas de 1145° C, 1170° C, 1300° C y 1330° C (**figura 18**), no reportando en ninguno de ellos fases ternarias.

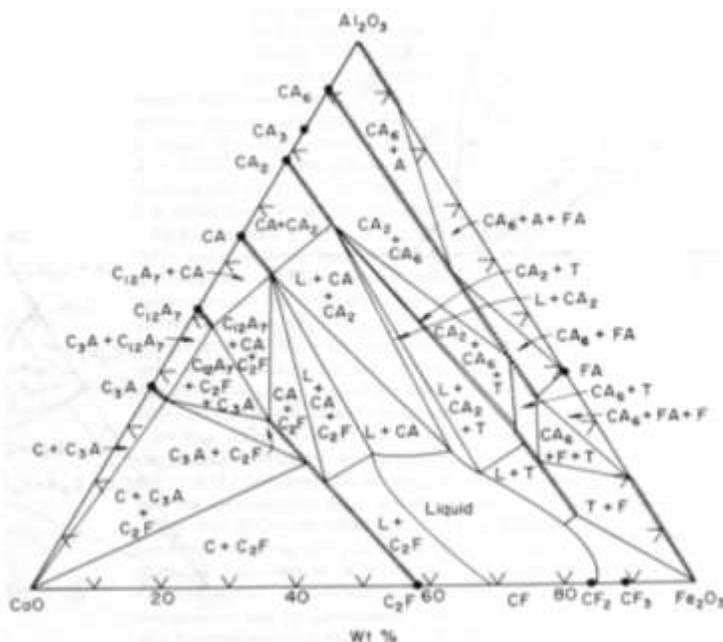


Figura 18. Sistema ternario $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-Fe}_2\text{O}_3$, sección isotermal a 1330° C.



2.2.6 Sistema ternario $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SnO}_2$

El siguiente sistema es el objeto de estudio del presente trabajo, acerca del cual solo se encuentran dos antecedentes, el primero de ellos realizado por Barbanyagre V. D., Kotlyarov, R. A., *et al.* en el 2001^[121], quienes estudiaron dos composiciones dentro de este sistema ($\text{Ca}_7\text{Al}_6\text{SnO}_{18}$ y $\text{Ca}_8\text{Al}_{10}\text{Sn}_7\text{O}_{37}$), con la finalidad de encontrar propiedades hidráulicas a altas temperaturas y resistencia a la corrosión de sulfa-aluminatos.

En el 2008 K. Silos^[122] en su tesis de licenciatura realizó el estudio de este diagrama ternario, reportando solo gamas de colores que varían de verde, café y azul a lo largo del diagrama para la isoterma de 1450°C por un tiempo de 72 horas (**figura 19**).

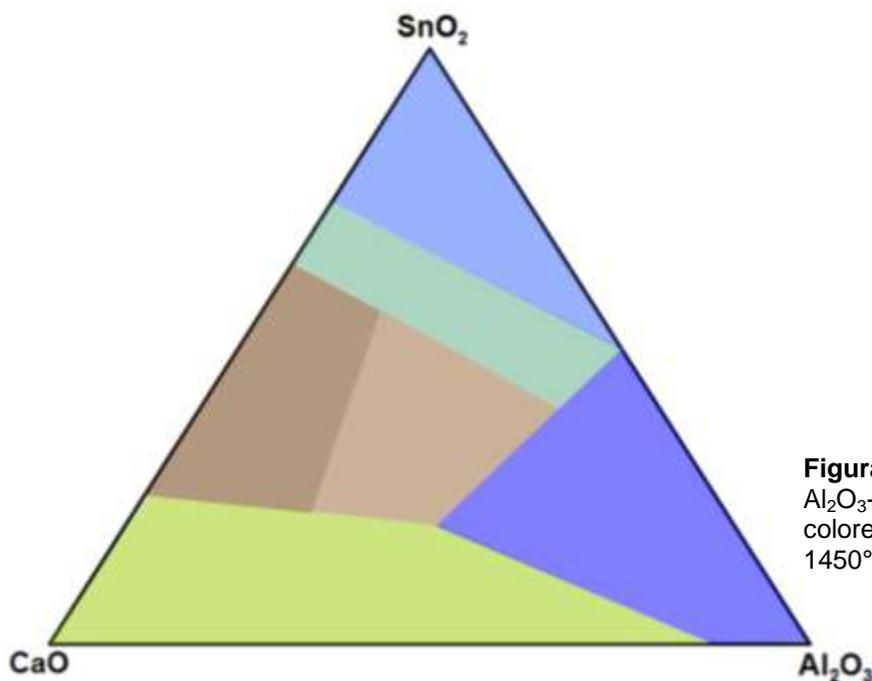


Figura 19. Sistema ternario $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SnO}_2$, gamas de colores en la isoterma de $1450^\circ\text{C}/72\text{h}$.

No obstante, pese a toda esta información bibliográfica apenas existen estudios realizados sobre diagramas binarios que componen el sistema ternario del presente estudio, así como la nulidad del ternario, teniendo como base materiales estables y de alto punto de fusión como la alúmina y óxido de calcio.



2.3 Método de Reacción de Estado Sólido.

Se podría mencionar que el método más ampliamente utilizado partiendo de una mezcla de materiales sólidos para la preparación de sólidos policristalinos (polvos) es el método de reacción por estado sólido. En el caso del presente trabajo se llevó a cabo la utilización de este método.

Los sólidos no reaccionan usualmente entre sí a temperatura ambiente en tiempos normales, para reaccionarlos es necesario calentarlos a temperaturas más altas para que la reacción ocurra a una velocidad apreciable. Esto indica que los factores termodinámicos y cinéticos son importantes en la Reacción de Estado Sólido (RES).

En la reacción de sólidos para formar un producto, se pueden identificar usualmente 2 etapas: la nucleación del producto y el seguido crecimiento. La nucleación requiere similitud estructural de los reactivos y productos, menos energía de reorganización, mayor nucleación de la fase producto con reactivos.

Aunque la nucleación es difícil la siguiente etapa que involucra el crecimiento de la capa del producto puede ser más difícil. Hay tres factores que influyen en la velocidad de reacción entre sólidos:

- Área de contacto entre los sólidos y por lo tanto sus áreas superficiales.
- La velocidad de nucleación de la fase del producto.
- Las velocidades de difusión de los iones a través de las diferentes fases y especialmente a través de la fase del producto.

Aunque el área superficial de los sólidos controla enormemente el área de contacto entre los granos que reaccionan en una mezcla, no aparece directamente en la ecuación de velocidad para la reacción; sin embargo, es incluida indirectamente ya que hay una correlación inversa entre el espesor de



la capa y el producto. Estas relaciones sugieren algunas estrategias para aumentar la velocidad en reacciones directas.

Métodos para incrementar la velocidad de Reacción de Estado Sólido:

- Disminuir el tamaño de partícula.
- Utilizar precursores nanocristalinos, puros, secos y homogéneos.
- Incrementar la reacción interfacial y disminuir el espesor de la interfase.
- Minimizar la distancia de la longitud.

El método utilizado en la investigación consiste en mezclar los reactivos, molerlos bien vía húmeda (utilizando un solvente que no interfiera con los reactivos) hasta quedar homogenizados y posteriormente meterlos a un horno de alta temperatura hasta que la reacción se lleve a cabo. Esta técnica ha sido utilizada por muchos años desde el inicio de los estudios de los materiales en estado sólido.



CAPÍTULO 3
HIPÓTESIS, OBJETIVOS Y METAS



HIPÓTESIS, OBJETIVOS Y METAS

3.1 Hipótesis

El diagrama de equilibrio de fases $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$ se determina por el método de reacción de estado sólido tradicional controlado para ser utilizado en el diseño de nuevos materiales con aplicaciones tecnológicas en la industria del cemento.

3.2 Objetivos

3.2.1 Objetivo general

Estudiar el sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SnO}_2$ y darle aplicación en el proceso de la industria del cemento.

3.2.2 Objetivos específicos

- Determinar la temperatura y composición de los puntos invariantes en aquellos en que sea posible fijar los tres componentes del sistema.
- Determinar las líneas y triángulos de compatibilidad en el sistema mediante el método de reacción de estado sólido controlado.
- Identificar zonas de solución sólida con base a lo observado por caracterización por difracción de rayos X.
- Detectar nuevas fases cristalinas, en caso de observarse picos de patrones no existentes en la caracterización por difracción de rayos X.
- Buscar su aplicación tecnológica en el proceso tecnológico del cemento.



3.3 Metas

- Establecer, experimentalmente, las relaciones de fusión en cada caso de las regiones del sistema ternario en cuestión a partir del cual se determinarán las secuencias de cristalización de las distintas fases en función de la temperatura.
- Buscar propiedades de estas nuevas fases encontradas.
- De acuerdo a las propiedades dar aplicación en la Industria del cemento.



CAPÍTULO 4
METODOLOGÍA



METODOLOGÍA

4.1 Metodología general

Se inició el estudio pesando diferentes composiciones de los reactivos en porciones estequiométricas, se mezclaron y molieron vía húmeda con acetona en un mortero de ágata hasta su completa volatilización con la finalidad de homogenizar el sistema y disminuir el tamaño de partícula de los componentes.

Una vez homogeneizadas las mezclas, se tamizaron en malla 400 para obtener un tamaño de partícula menor a $38\mu\text{m}$.

Posteriormente, cada mezcla fue prensada en pastillas a una presión entre 5 y 6 toneladas por un tiempo entre 1 y 3 minutos, de forma axial, en una prensa IMPERIAL PRESS modelo 2000.

Se prepararon un total de treinta y siete composiciones, en la **Tabla I**, se muestran las composiciones de las mezclas en % en peso y la **figura 20** presenta la ubicación de las muestras dentro del diagrama de equilibrio de fases ternario.

Después de ser prensadas las mezclas, se colocaron en crisoles de platino para ser sometidas a un primer tratamiento térmico, en un horno de cámara eléctrico LINDBERG BLUE M modelo BF51314 a una temperatura de 750°C por 3 horas, para asegurar la descarbonatación.

A partir de este primer tratamiento térmico, se procedió a la búsqueda de las condiciones adecuadas de reacción para llegar al equilibrio, sometiendo las composiciones a temperaturas que oscilan entre los 1100°C y 1675°C , variando los tiempos de reacción entre 12 y 144 horas, para promover la



reacción entre los reactivos y de esta manera buscar a la sinterización final y/o equilibrio de las fases.

Tabla I. Composiciones en % en peso preparadas dentro del sistema CaO-Al₂O₃-SnO₂.

COMPOSICIONES (% peso)			
Muestra	CaO	Al₂O₃	SnO₂
K1	20	20	60
K2	60	20	20
K3	20	60	20
K4	33.33	33.33	33.33
K5	50	33.33	16.66
K6	54.54	18.18	27.27
K7	50	0	50
K8	0	50	50
K9	16.67	36.46	46.87
K10	26.67	46.46	26.87
K11	40	50	10
K12	60	30	10
K13	10	10	80
K14	40	10	50
K15	80	10	10
K16	25	25	50
K17	50	25	25
K18	40	40	20
K19	30	60	10
K20	15	10	75
K21	12	28	60
K22	63	25	12
K23	15	48	37
K24	15	55	30
K25	26	66	08
K26	53	32	15
K27	35	57	08
K28	67	32	08
K29	65	11	24
K30	51	20	29
K31	46	20	34
K32	45	10	45
K33	0	50.37	49.63
K34	2.49	57.51	40
K35	10	60	30
K36	43.32	46.68	10
K37	50	40	10

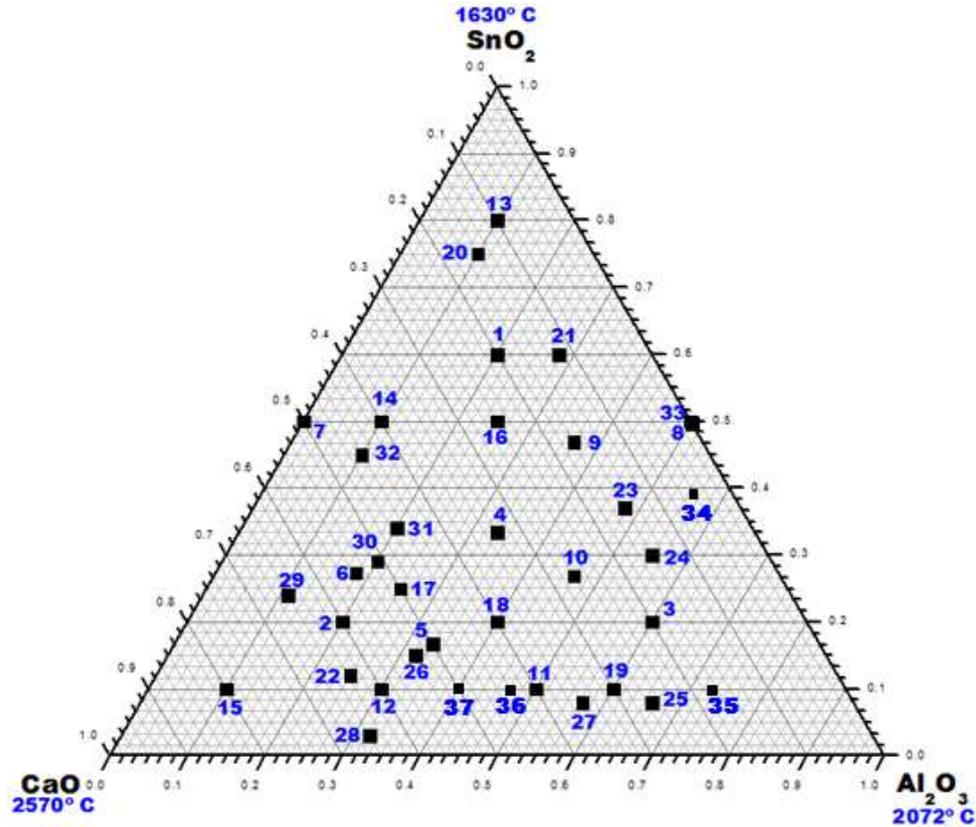


Figura 20. Diagrama de equilibrio de fases ternario en el que se representan las composiciones preparadas.

Durante los tratamientos térmicos, se llevaron a cabo registros periódicos por difracción de rayos X. Asimismo, fue necesario efectuar moliendas mecánicas intermedias para reactivar los materiales y tener un contacto más íntimo entre las partículas, favorecer así la difusión de los iones, obtener homogeneidad composicional y promover la reacción de los componentes hasta alcanzar el equilibrio de la reacción entre los reactivos. Esto es, lograr que las fases alcancen su equilibrio al calentar a temperaturas más elevadas o por tiempos más prolongados, hasta no observar cambios en la densificación.

Luego de cada tratamiento térmico, las muestras fueron sometidas a un enfriamiento brusco a través de la técnica de *quenching*, la cual consiste en congelar el equilibrio alcanzado mediante enfriamiento brusco, desde una alta temperatura de reacción ($>1000^{\circ}\text{C}$) hasta la temperatura ambiente, este enfriamiento puede ser a través de inmersión en agua fría, mercurio, aceite,



nitrógeno líquido, hielo o simplemente utilizando una corriente de aire como fue el caso del presente trabajo.

Al tener los resultados de difracción de todas las composiciones preparadas, se trazaron tentativas de triángulos de compatibilidad o subsistemas a lo largo del diagrama y para comprobar la compatibilidad entre las fases dentro de cada subsistema, se tomó una muestra representativa de cada uno, para proseguir con la caracterización final por Microscopía Electrónica de Barrido con Emisión de Campo y Microanálisis mediante espectroscopía de Dispersión de Energías de rayos X (MEB-EC / EDS) y Microscopía Óptica de Luz Reflejada (MOLR).

El procedimiento para los últimos dos subsistemas propuestos, en los cuales, una de las fases que forman el triángulo de compatibilidad es SnO_2 , la forma en que fueron sometidas las muestras a los diferentes tratamientos térmicos fue diferente, ya que se buscó crear una atmósfera de SnO_2 . Las muestras fueron colocadas en el centro de un crisol de platino, en seguida, fueron rodeadas por un exceso de óxido de estaño y tapadas con otro crisol de platino más pequeño de forma inversa, alrededor de éste, se agregó otra cantidad de SnO_2 para asegurar que no hubiera pérdida de éste, debido a su volatilización (**figura 21**).

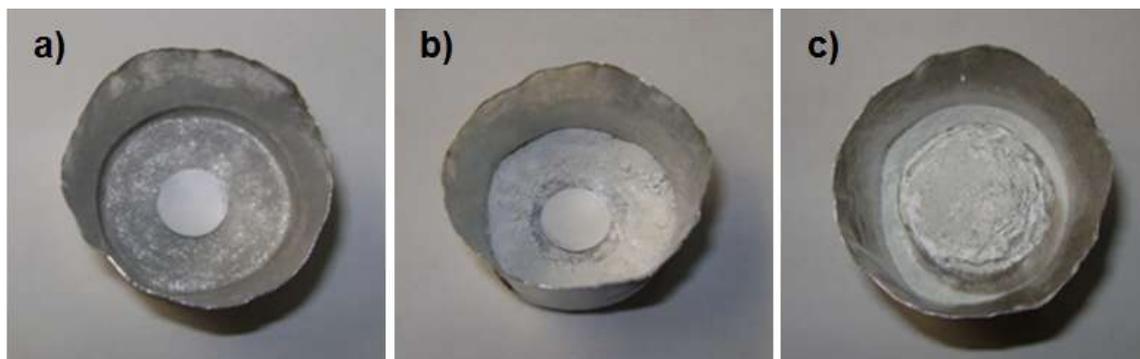


Figura 21. Montaje para la generación de atmósfera de SnO_2 , a) colocación de la muestra en el centro del crisol de platino, b) colocación de un exceso de SnO_2 alrededor de la muestra y c) montaje final.



4.2 Aplicación tecnológica

Para la preparación de la muestra, se utilizó la formulación correspondiente al clinker del cemento Portland ($\text{CaO}=65\%$, $\text{SiO}_2=24\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3=8\%$ y $\text{Fe}_2\text{O}_3=3\%$). Se preparó una composición con dicha fórmula intercambiando el porcentaje de SiO_2 por SnO_2 .

Con el fin de tener las fases mayoritarias del cemento Portland (**tabla II**), el cual, es obtenido a una temperatura de 1450°C por un tiempo de 7 horas, la composición preparada fue sometida a diferentes tratamientos térmicos que van desde 1150°C hasta 1300°C por un tiempo de 7 horas.

Tabla II. Fases mayoritarias del cemento Portland.

Fases mayoritarias
Ca_2SiO_4 (C_2S)
Ca_3SiO_5 (C_3S)
$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ (C_3A)
$\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$ (C_4AF)

Luego de cada tratamiento térmico, a la composición tratada se le realizó caracterización por difracción de rayos X para dar seguimiento a la formación de las fases. Posteriormente, se le realizó una caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido para corroborar la presencia de las fases.

Por último a la muestra se le agregó un 5% en peso de yeso, para realizar la medición del calor de hidratación mediante la técnica de calorimetría isotermal, como una de las propiedades más importantes del cemento Portland.



4.3 Calorimetría Isotermal

La técnica de calorimetría Isotermal permite medir el flujo de calor de una muestra a temperatura constante. El flujo de calor corresponde a las reacciones que van ocurriendo conforme pasa el tiempo, al poner en contacto el material cementante con el agua.

En la práctica hay tres propiedades que deben ser consideradas en las evaluaciones de los resultados calorimétricos: calibración coeficiente ε (WV^{-1}), la línea base (V) y el tiempo constante τ (s)^[123]. El uso de estos puede ser explicado con referencia a las siguientes ecuaciones para el cálculo de la potencia térmica P (W) de la señal de tensión U (V):

$$P = \varepsilon(U-U_0) \quad (\text{Ec. 7})$$

$$P_c = P + T (dP/dt) \quad (\text{Ec. 8})$$

Un calorímetro isotérmico consiste en un disipador de calor con sensor de flujo de calor y un portamuestras con una resistencia y el fondo de cobre adjunto al disipador. Primeramente se lleva a cabo una estabilización de la temperatura en el sistema por un tiempo de ocho horas, el portamuestras es insertado dentro del disipador en contacto con el sensor y contiene el material cementante, el equipo va registrando los cambios de temperatura dentro de un baño de agua, hasta que ésta permanezca constante.

Posterior a la estabilización, se lleva a cabo la medición del flujo de calor por un tiempo aproximado de 47 horas, en esta etapa la muestra se pone en contacto con el agua y se agita, se libera energía en forma de calor, la muestra cambia de temperatura y da lugar a un flujo de calor, el cual es transferido como voltaje por el sensor hacia un detector, el sensor de flujo de calor funciona de acuerdo al efecto Seebeck. Esta salida se puede convertir en energía térmica como función de tiempo e integrada para obtener calor.



Para realizar el cálculo del calor de la muestra, se realiza una tercera etapa que es de calibración, esta etapa se lleva a cabo por un tiempo de cuatro horas, a la muestra se le incide un valor de corriente de 0.08A y un potencial de 10.3V, el equipo va registrando diferencias de potencial conforme el tiempo. Los datos que se tienen como resultado se utilizan para obtener el valor de conductancia de la muestra, esto realizando una regresión lineal para ajustar los datos a una línea recta, graficando: $\ln\left(\frac{1 - mV}{mV_{m\acute{a}s.}}\right)$ vs. Tiempo en segundos.

Al obtener los valores de conductancia de la muestra (K_2) y los valores de conductancia del equipo (K_1), por medio de la ecuación siguiente:

$$W = \frac{VK_1}{\left\{1 - \left[\left(e^{\frac{K_1}{K_2}}\right) * t\right]\right\}} \quad (\text{Ec. 9})$$

Se calcula el calor de la muestra en watts y se cambia a Joules para ser graficados contra tiempo y comparar los resultados con una referencia. El equipo utilizado y el montaje que se llevó a cabo para la medición se encuentra en la **figura 1 del APÉNDICE B**.

Es útil recordar los principales acontecimientos del proceso de hidratación, y la escala de tiempo sobre las que se producen^[124]. Una representación gráfica de la evolución de las reacciones de hidratación de un cemento Portland con el tiempo se reproduce en la **figura 22**. Esta gráfica identifica cinco etapas distintas, cuyos límites están determinados por las variaciones en un parámetro de reacción, por lo general, el flujo de calor medido en función del tiempo. Estas cinco etapas corresponden respectivamente a (los tiempos son aproximados):

- I.- Proceso de hidratación inicial (0-15min)
- II.-Período de inducción o fase de retardo (15min - 4h)
- III.- Deceleración y endurecimiento (8-24h)
- IV.- Curado (1-28 días)

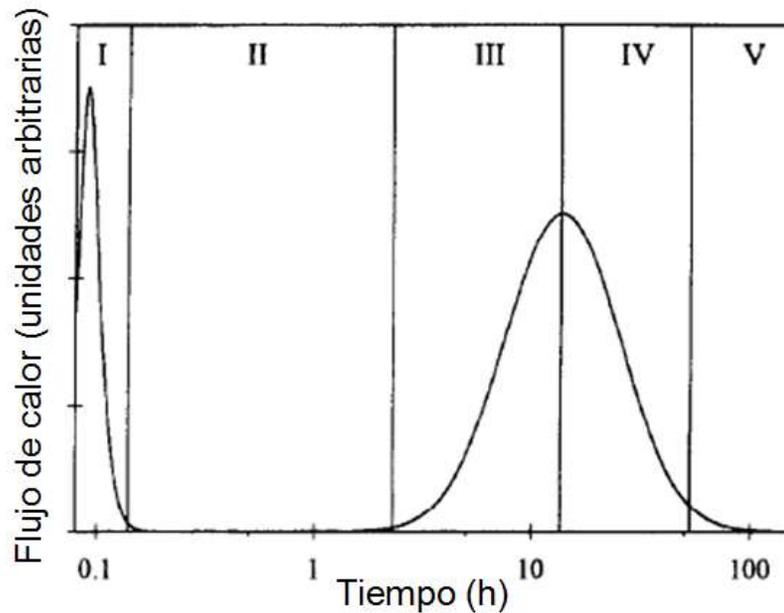


Figura 22. Representación gráfica de la evolución de las reacciones de hidratación de un cemento Portland.

La hidratación del cemento Portland es un proceso bastante complejo que normalmente resulta el endurecimiento de la pasta de cemento. Durante la hidratación del cemento reacciona con el agua dando lugar a la formación de hidratos diferentes^[125]. La Etringita ($C_3A \cdot 3Cs \cdot H_{32}$) es formada a partir de sulfato de calcio, principalmente aluminato tricálcico (C_3A) y el agua durante la reacción del aluminato. Las principales fases de sulfato de calcio son el yeso ($Cs \cdot 2H$), bassanita ($Cs \cdot 0.5H$) y anhidrita (Cs) dependiendo de la materia prima y proceso de molienda del cemento. La reacción del silicato describe la formación de portlandita (CH) y un gel CSH de la hidratación de tricálcico silicato (C_3S). La composición del gel CSH formado, en particular, la relación Ca/Si , se sabe que dependen de la relación agua:cemento ($w/c = 0.4$), la temperatura, así como la composición del cemento.

Para el presente trabajo fue importante tomar en cuenta las reacciones de hidratación que ocurren en el material cementante que fue preparado, sin embargo; las reacciones de hidratación que ocurren con el silicato tricálcico en este caso son diferentes, ya que para el material cementante preparado se intercambió el silicio por estaño.



CAPÍTULO 5
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación se describen los resultados obtenidos conforme se realizó el estudio del presente trabajo, tanto para los sistemas binarios que conforman el sistema ternario en cuestión (Al_2O_3 - SnO_2 y CaO - SnO_2) a excepción del sistema CaO - Al_2O_3 reportado por K. Chatterjee y G. I. Zhmoidin en 1972^[50], ya que este se sigue utilizando en la actualidad y también se presenta el estudio realizado dentro el sistema ternario CaO - Al_2O_3 - SnO_2 .

- **Sistema Binario Al_2O_3 - SnO_2**

Dentro de este sistema binario (Al_2O_3 - SnO_2) se encuentran ubicadas dos composiciones (K8 Y K33). Los resultados obtenidos fueron recopilados en la **Tabla I del APÉNDICE B**.

En los resultados de difracción de rayos X, se observó que al ir aumentando la temperatura de tratamiento disminuía la presencia de SnO_2 , de acuerdo a la disminución de las intensidades de sus picos. Las **Figuras 23 y 24**, son ejemplos de difractogramas que muestran la pérdida de SnO_2 para la composición ocho que fue tomada como representativa.

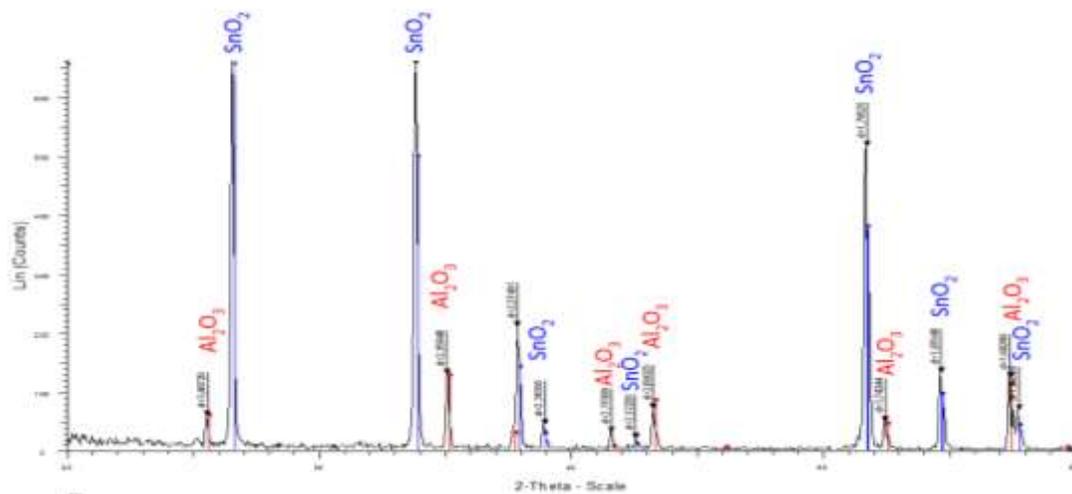


Figura 23. Difractograma de la composición ocho a 1200° C por un tiempo de reacción de 24 horas.

El difractograma de la **Figura 23** muestra la presencia de Al_2O_3 y SnO_2 presentando los picos de SnO_2 mayor intensidad en comparación con la intensidad de los picos del Al_2O_3 .

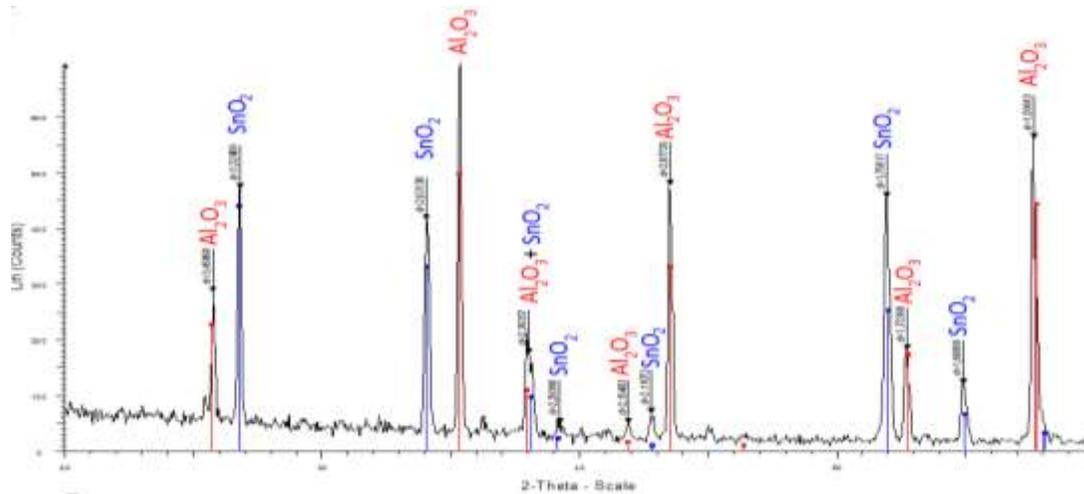


Figura 24. Difractograma de la composición ocho a 1350°C por un tiempo de reacción de 72 horas.

La **Figura 24** muestra una disminución en la intensidad de los picos para el SnO_2 y un aumento en la intensidad para el Al_2O_3 para el tratamiento de 1350°C por 72 horas, en comparación con el difractograma de la **figura 23**.

Los tratamientos térmicos para ambas muestras fueron hasta 1675°C por 120 horas, encontrando que a temperaturas mayores de 1650°C ya no se tenía presencia de SnO_2 (**Figura 25**).

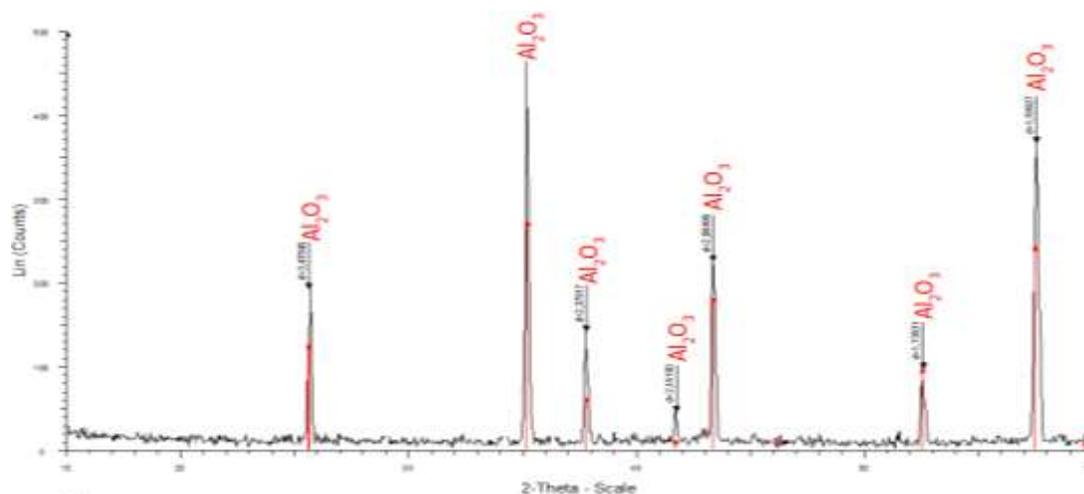


Figura 25. Difractograma de la composición ocho a 1650°C por un tiempo de reacción de 72 horas.



El difractograma de la **Figura 25** muestra la presencia solo de Al_2O_3 en la composición ocho tratada a una temperatura de 1650°C por un tiempo de 72 horas.

Para observar el numero de fases presentes, se tomaron las pastillas tratadas a 1650°C y 1675°C de la composición ocho para realizarles Microscopía Óptica de luz reflejada (MOLR). A continuación (**figura 26**) se muestra un ejemplo de las micrografías obtenidas, el resto de las micrografías se muestran en la **figura 2 del APÉNDICE C**.

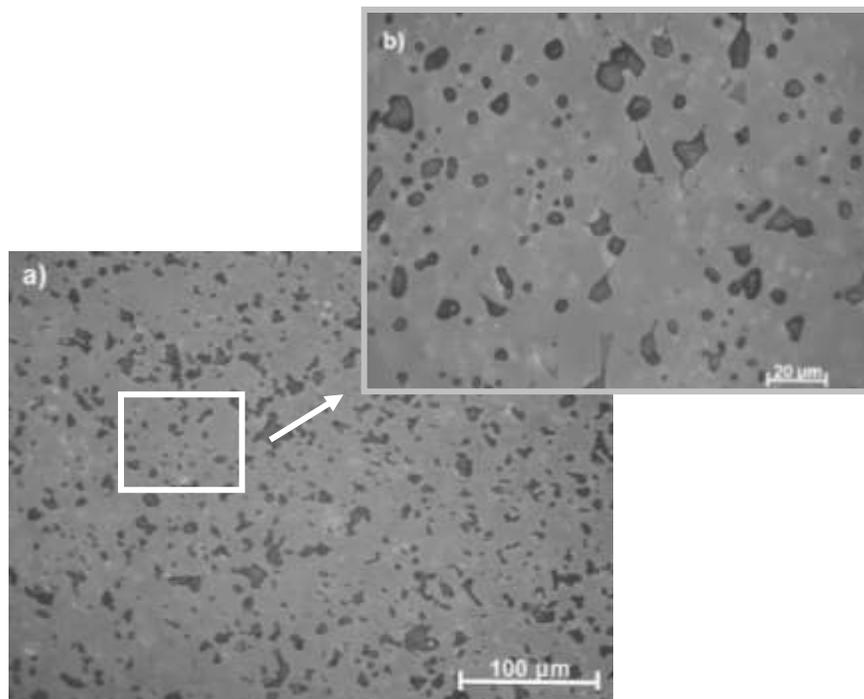


Figura 26. Micrografía obtenida por MOLR de la muestra ocho tratada a 1675°C por un tiempo de 120 horas, a) vista general a $100\mu\text{m}$ y b) vista a detalle a $20\mu\text{m}$.

En la **figura 26** se observa la microestructura de la muestra ocho para el tratamiento a 1675°C por 120 horas obtenida por Microscopía Óptica de Luz Reflejada (MOLR), en la vista general (**figura 26a**) se observa la presencia de poros (negro) y de una sola fase (gris), al realizar una vista a detalle a $20\mu\text{m}$ (**figura 26b**) se sigue observando la presencia de los poros y la fase gris pero también se presenta la aparición de una segunda fase (gris oscuro).

Para comprobar cuales son las fases presentes en la micrografía mostrada en la **Figura 26** realizada por MOLR y corroborar la desaparición del SnO_2 en las muestras, se le realizó la caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido con Emisión de Campo y Microanálisis mediante espectroscopía de Dispersión de Energías de rayos X (MEB-EC/EDS). En la **figura 27** se presentan algunas las micrografías obtenidas para esta muestra, el resto de las micrografías se encuentran en la **figura 3 del APÉNDICE C**.

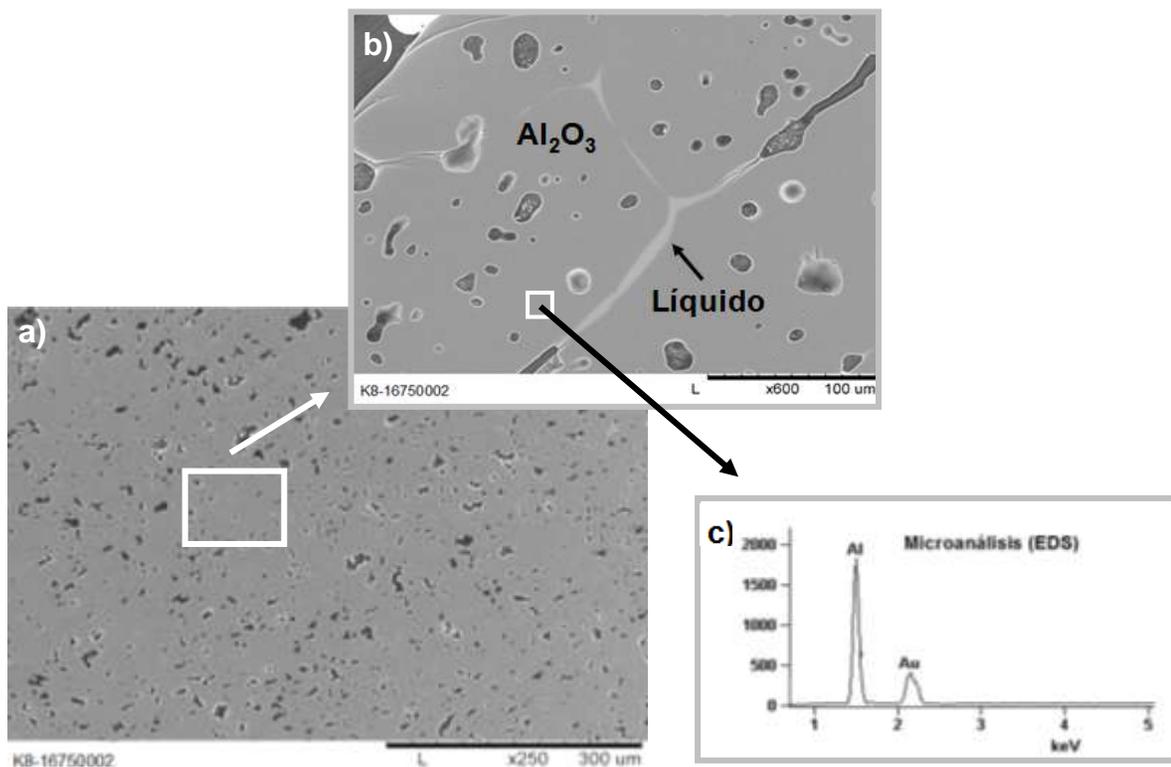


Figura 27. Micrografía obtenida por MEB-EC de la muestra ocho tratada a 1675°C por un tiempo de 120 horas, a) vista general a $300\mu\text{m}$, b) vista a detalle a $100\mu\text{m}$ y c) gráfico obtenido por microanálisis (EDS).

En la micrografía obtenida por Microscopía Electrónica de Barrido con Emisión de Campo (MEB-EC) de la vista general (**Figura 27a**), se observó la presencia de poros y de una sola fase tal como se observó en la micrografía por MOLR (**Figura 27a**), al realizar una vista a detalle (**Figura 27b**), se observó la presencia de una fase en los bordes de grano de la fase mayoritaria. Se le realizó Microanálisis mediante espectroscopía de Dispersión de Energías de rayos X (EDS) a tres puntos en la muestra, la **Figura 27c** muestra el gráfico que



resultó para uno de los puntos analizados, la presencia de oro se debe solamente al recubrimiento que se aplicó a la muestra para realizar la medición, mediante microanálisis (EDS) se determinó que la fase mayoritaria es Al_2O_3 y que la fase que se encuentra en los bordes de grano es líquido de SnO_2 . Los resultados de los microanálisis (EDS) en los tres puntos realizados para la muestra se encuentran en la **Tabla III**.

Tabla III. Resultados por Microanálisis (EDS) de la muestra K8 a 1675°C por 120h.

Punto	Composición %Peso	
	Al_2O_3	Líquido
1	99.99	0.01
2	99.05	0.95
3	99.88	0.12

Los resultados obtenidos por Microscopía Óptica de luz reflejada (MOLR), Microscopía Electrónica de Barrido con Emisión de Campo y Microanálisis mediante espectroscopía de Dispersión de Energías de rayos X (MEB-EC/EDS) corroboraron la desaparición de SnO_2 a temperaturas mayores a 1650°C , encontrando solamente la presencia de Al_2O_3 y líquido del SnO_2 .

Debido a los resultados anteriores que muestran la pérdida de SnO_2 , se efectuó una simulación de la estabilidad térmica del SnO_2 mediante cálculos termodinámicos utilizando el software HSC. Se tomaron en cuenta las reacciones de descomposición para el SnO_2 , las reacciones de descomposición para el Al_2O_3 , y los valores termodinámicos teóricos y las constantes de reacción para cada una de las especies presentes en cada reacción: $\text{SnO}_{2(s)}$, $\text{SnO}_{2(g)}$, $\text{SnO}_{(g)}$, $\text{O}_{2(g)}$, $\frac{1}{2}\text{O}_2$, $\text{Sn}_{(s)}$, $\text{Al}_2\text{O}_{3(s)}$, $\text{Al}_2\text{O}_{3(g)}$, $\text{AlO}_{2(g)}$, y AlO . Los cálculos del equilibrio para cada reacción se realizaron utilizando el subprograma GIBBS del software HSC, este subprograma utiliza el método de minimización de la energía de Gibbs.

De esta simulación resultó el gráfico de la **figura 4** del **APÉNDICE C**, en el cual se comparan las reacciones de descomposición de los óxidos de estaño



y aluminio, graficando la variación del ΔG (en Kcal/cal) de las posibles reacciones con la temperatura, resultando que la reacción más favorable a ocurrir a temperaturas mayores a los 1300°C es: $\text{SnO}_{2(\text{s})} \rightarrow \text{SnO}_{(\text{g})} + \frac{1}{2}\text{O}_2$.

Tomando en cuenta esta reacción, se llevó a cabo la simulación de la volatilización para el $\text{SnO}_{2(\text{s})}$ utilizando nuevamente el programa HSC, se consideraron los datos termodinámicos del SnO_2 y una cantidad inicial teórica de la fase (en este caso se eligió la cantidad de 1mol de SnO_2), el programa realiza los cálculos de la descomposición de la muestra y la formación de $\text{SnO}_{(\text{g})}$, los resultados fueron la pérdida y formación en %mol de las dos especies, posterior a ello, el programa grafica la concentración de las fases (sólida y gaseosa) en función de la temperatura (de 1100°C a 2000°C). Esta gráfica (**figura 5 en el APÉNDICE C**) muestra que a partir de la temperatura de 1300°C ocurre la descomposición del SnO_2 y a partir de los 1600°C la formación del $\text{SnO}_{(\text{g})}$.

También se realizó la comprobación experimental preparando cuatro mezclas de SnO_2 con Al_2O_3 (50%-50%), cada una de las mezclas se sometió a un tratamiento térmico diferente por un tiempo de 20 horas para observar el comportamiento de descomposición. A continuación se presenta la **Tabla IV** que contiene los resultados de cada tratamiento.

Tabla IV. Temperaturas a las cuales fueron tratadas cada una de las muestras y la pérdida en %Peso respectivamente.

Muestra	Temperatura	Perdida en %Peso
1	1350	1.82
2	1400	2.11
3	1450	4.77
4	1500	7.07

Utilizando los datos de la tabla anterior se realizó la gráfica de la pérdida de %Peso en las mezclas de $\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ con la temperatura (**figura 6 del APÉNDICE C**) la cual comprueba los resultados de la volatilidad simulada para el SnO_2 .

Con base en todos los resultados obtenidos para este sistema binario $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$ se propone un sistema ternario ($\text{Al} - \text{Sn} - \text{O}_2$) tomando en cuenta los elementos que forman parte del sistema binario y el comportamiento de descomposición que tiene el SnO_2 (**Figura 7 en el APÉNDICE C**).

- **Sistema Binario CaO - SnO_2**

Los resultados obtenidos por las técnicas utilizadas para la caracterización de la muestra dentro de este sistema binario se encuentran en la **Tabla II del APÉNDICE B**. Enseguida se presenta en las **figuras 28 y 29**, ejemplos de difractogramas para ésta muestra.

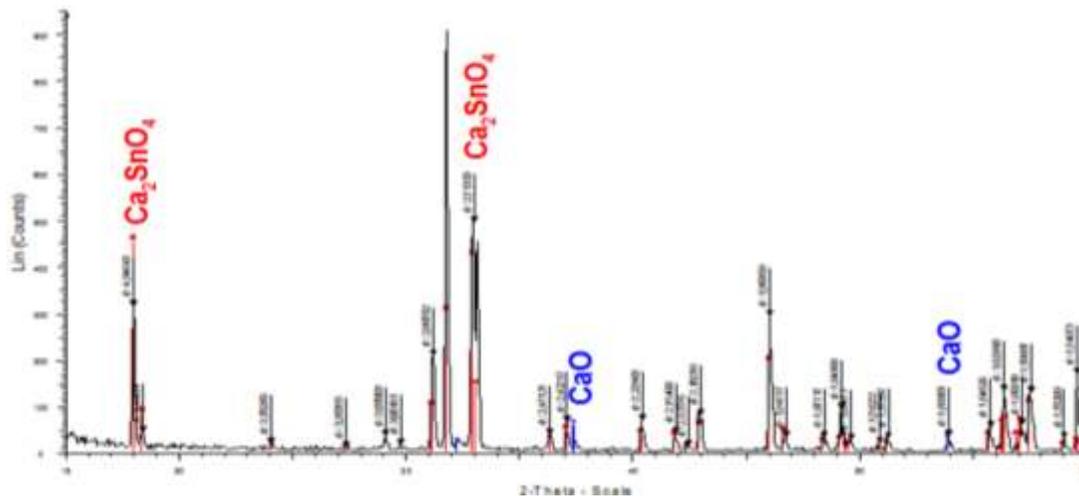


Figura 28. Difractograma de la muestra siete a 1500°C por un tiempo de reacción de 24 horas.

En el difractograma anterior (**Figura 28**) de la composición siete tratada a una temperatura de 1500°C por un tiempo de 24 horas se muestra la presencia de dos fases (Ca_2SnO_4 y CaO) y ausencia de ruido en el fondo lo que indica que existe una estabilidad de las fases y equilibrio.

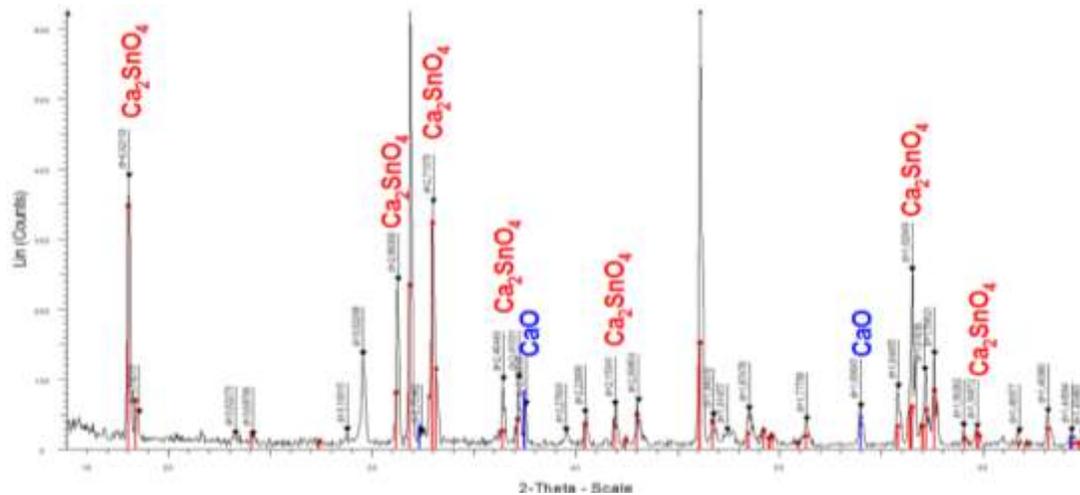


Figura 29. Difractograma de la muestra siete a 1550° C por un tiempo de reacción de 6 horas.

El difractograma de la **Figura 29** muestra la presencia de las fases Ca_2SnO_4 y CaO para la composición siete tratada a 1550° C por 6 horas, pero en comparación con la **Figura 29**, éste presenta inestabilidad en el fondo lo que indica no equilibrio.

A continuación (**Figuras 30 y 31**), se muestran las micrografías obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido con Emisión de Campo y Microanálisis mediante espectroscopía de Dispersión de Energías de rayos X (MEB-EC/EDS) para observar y comprobar la presencia de las fases (Ca_2SnO_4 y CaO) y dar una explicación para la inestabilidad presentada para la muestra tratada a 1550° C por 6 horas.

En las micrografías para la muestra siete tratada a 1500° C por 24 horas de la vista general (**figura 30a**) y la vista a detalle (**figura 30b**), se observó la presencia de poros y de dos fases. Se le realizó Microanálisis mediante espectroscopía de Dispersión de Energías de rayos X (EDS) a la fase mayoritaria en dos áreas de la muestra, la **figura 30c** muestra el gráfico que resultó para una de las áreas analizadas, la presencia de oro se debe solamente al recubrimiento que se aplicó a la muestra para realizar la medición, se determinó que la fase mayoritaria corresponde a Ca_2SnO_4 , la fase minoritaria corresponde a CaO de acuerdo a la morfología típica de ésta. Los resultados de

los microanálisis (EDS) realizados en las dos áreas para la muestra se promediaron y se obtuvo la desviación estándar (**Tabla IV**), éstos valores se compararon con los valores teóricos (**Tabla V**) de los óxidos que forman el compuesto (CaO y SnO_2), comprobando la existencia de la fase Ca_2SnO_4 .

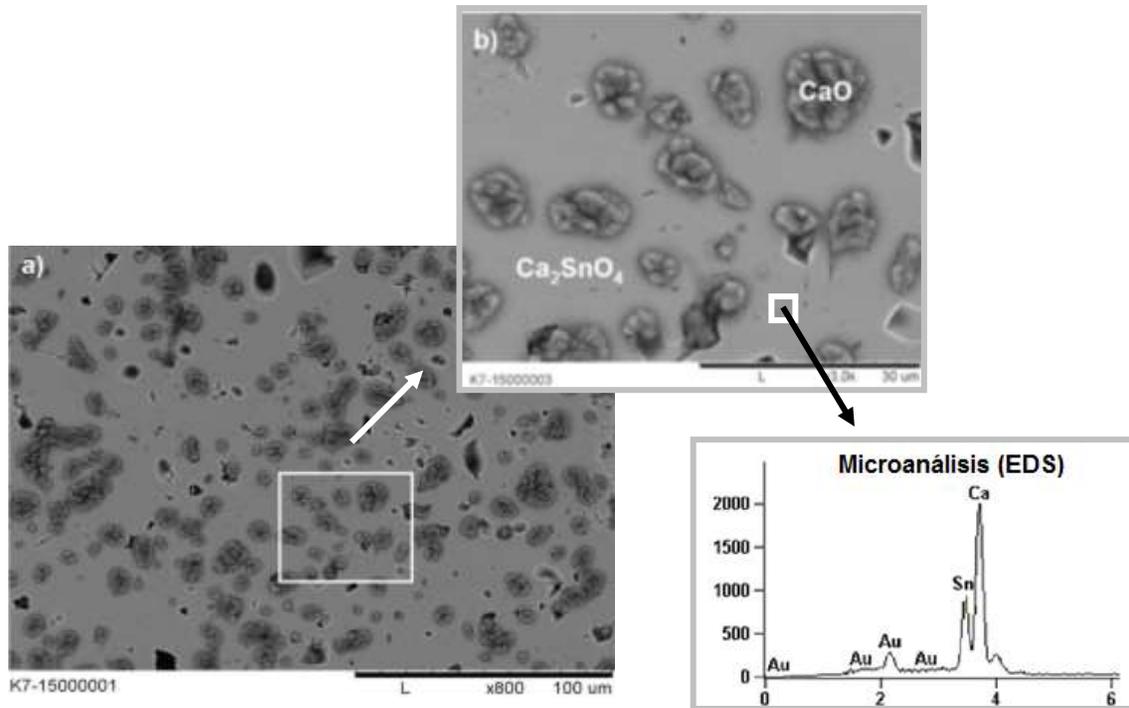


Figura 30. Micrografía obtenida por MEB-EC de la muestra siete tratada a 1500°C por un tiempo de 24 horas, a) vista general a $100\mu\text{m}$, b) vista a detalle a $30\mu\text{m}$ y c) gráfico obtenido por microanálisis (EDS).

Tabla V. Microanálisis (EDS) de la fase mayoritaria de la muestra siete tratada a 1500°C por 24 horas.

Punto	Composición %Peso	
	CaO	SnO ₂
1	42.81	57.19
2	42.80	57.20
Promedio	42.80	57.20
Desv. Est.	0.01	0.01

Tabla VI. Datos teóricos en %Peso de los óxidos que forman el compuesto CaSnO_3 .

CaSnO_3	CaO	SnO ₂
teórico	42.67	57.33

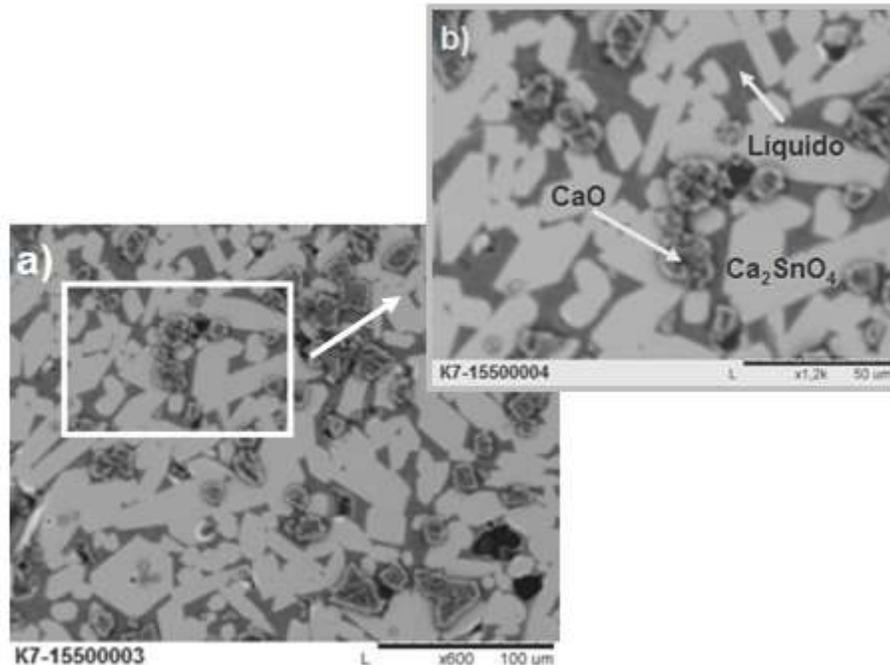


Figura 31. Micrografía obtenida por MEB-EC de la muestra siete tratada a 1550°C por un tiempo de 6 horas, a) vista general a $100\mu\text{m}$, b) vista a detalle a $50\mu\text{m}$.

En las micrografías anteriores obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido con Emisión de Campo (MEB-EC) para la muestra siete tratada a 1550°C por 6 horas de la vista general (**Figura 31a**) y la vista a detalle (**Figura 31b**), se observó la presencia de tres fases: CaO , Ca_2SnO_4 , y líquido del SnO_2 . La presencia de líquido para este tratamiento explica el ruido de fondo y la inestabilidad en el difractograma obtenido (**Figura 29**).

Con base en todos los resultados obtenidos para este sistema ($\text{CaO} - \text{SnO}_2$) se propone un diagrama binario (ya que éste no está reportado en la literatura) y uno ternario ($\text{Al} - \text{Sn} - \text{O}_2$) tomando en cuenta los elementos que forman parte del sistema binario y el comportamiento de volatilización que tiene el SnO_2 (**Figuras 8 y 9 del APÉNDICE C**).



- Sistema Ternario $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$

Para llevar a cabo el estudio del sistema ternario, se tomaron en cuenta los compuestos binarios reportados en la literatura y los compuestos ternarios (nombrados $\text{Ca}_7\text{Al}_6\text{SnO}_{18}$ = KAR1 y $\text{Ca}_8\text{Al}_{10}\text{Sn}_7\text{O}_{37}$ = KAR2) ya reportados en la literatura, éstos compuestos se ubicaron dentro del diagrama ternario junto con las composiciones preparadas (**Figura 32**).

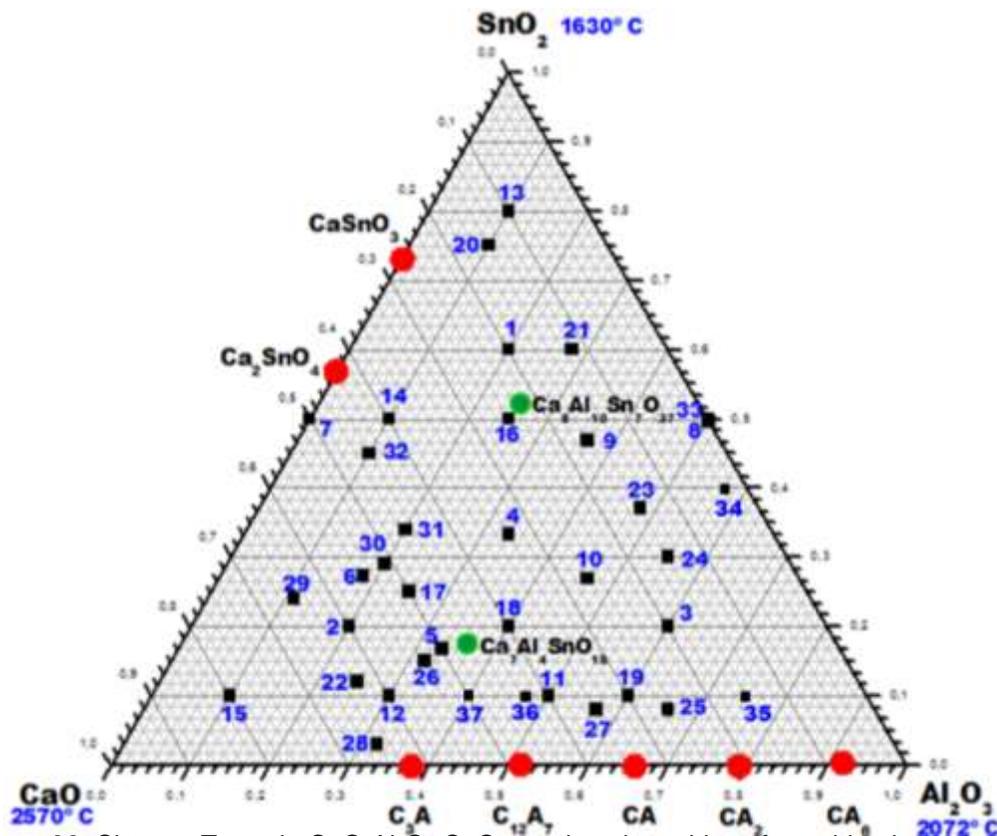


Figura 32. Sistema Ternario $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ en el cual se ubican fases binarias, ternarias y las composiciones preparadas.

Se propusieron subsistemas o triángulos de compatibilidad dentro del diagrama de fases ternario (**Figura 32**). Para comprobar la compatibilidad de cada triángulo, se tomaron en cuenta los resultados obtenidos por difracción de rayos X de las treinta y siete muestras y una muestra representativa dentro de cada subsistema para realizarle Microscopía Óptica de luz reflejada (MOLR), Microscopía Electrónica de Barrido con Emisión de Campo y Microanálisis



mediante espectroscopía de Dispersión de Energías de rayos X (MEB-EC/EDS). A continuación se presentan los resultados de los análisis realizados para la comprobación de la compatibilidad de cada subsistema.

Subsistema 1: $\text{CaO} - \text{Ca}_2\text{SnO}_4 - \text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$

Dentro de este triángulo de compatibilidad (**Figura 33**) se encuentran ubicadas las composiciones dos, seis, doce, quince, veintidós, veintiocho y veintinueve. La **Tabla III del APÉNDICE B** contiene los resultados de la caracterización realizada a estas muestras.

De las muestras ubicadas dentro del subsistema $\text{CaO} - \text{Ca}_2\text{SnO}_4 - \text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, se tomó como representativa la composición seis para mostrar un ejemplo del difractograma que presenta las tres fases compatibles (**Figura 34**).

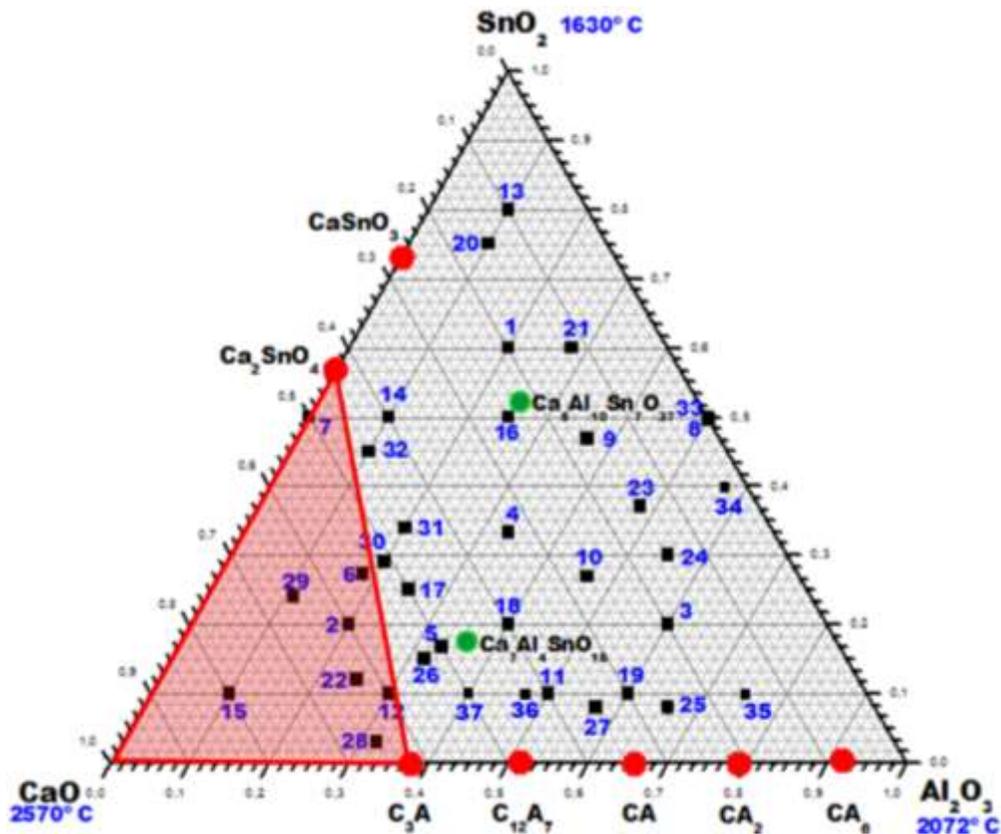


Figura 33. Sistema Ternario $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SnO}_2$, muestra el subsistema $\text{CaO} - \text{Ca}_2\text{SnO}_4 - \text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ (Triángulo rojo).

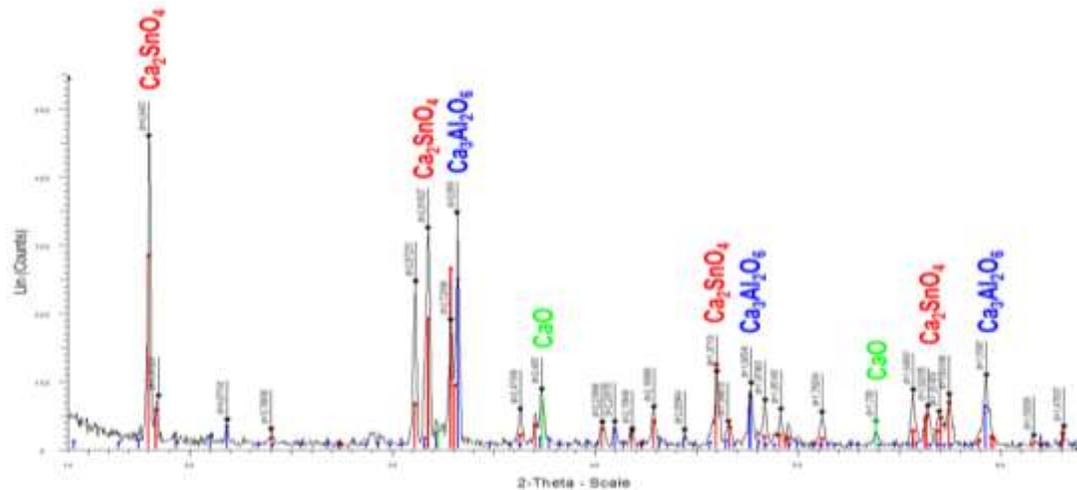


Figura 34. Difractograma de la muestra seis a 1475° C por un tiempo de reacción de 24 horas.

El difractograma anterior para la composición seis a 1475° C por 24 horas, muestra la presencia de las fases compatibles CaO, Ca₂SnO₄ y Ca₃Al₂O₆.

La comprobación de la compatibilidad se llevó a cabo por Microscopía Electrónica de Barrido con Emisión de Campo y Microanálisis mediante espectroscopía de Dispersión de Energías de rayos X, la cual se le realizó a la muestra K22 tratada a 1500° C por un tiempo de 48 horas (**figura 35**).

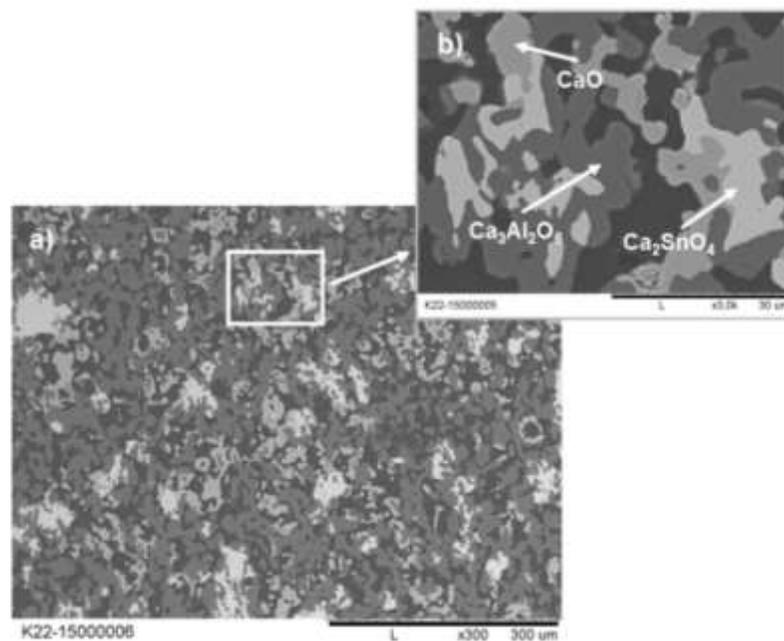


Figura 35. Micrografía obtenida por MEB-EC de la muestra veintidós tratada a 1500° C por un tiempo de 48 horas, a) vista general a 300μm, b) vista a detalle a 30μm.

En la micrografía de la **figura 35** se muestran las fases presentes para la muestra veintidós tratada a 1500° C por un tiempo de 48 horas, la muestra embutida antes de realizarle MEB se sometió a un ataque con ácido acético por espacio de un segundo, para observar mejor los bordes de grano de las fases. En la **figura 35a**, vista general (300µm), se observa la presencia de poros (negro) y de cuatro fases, al realizar una vista a detalle a 30µm (**figura 35b**) y microanálisis mediante espectroscopía de Dispersión de Energías de rayos X se confirmó la presencia de poros (negro) y de las fases compatibles: CaO (gris), $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ (gris oscuro) y Ca_2SnO_4 (gris claro).

Subsistema 2: $\text{Ca}_2\text{SnO}_4 - \text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 - \text{Ca}_7\text{Al}_4\text{SnO}_{18}$

En este subsistema (**Figura 36**) se encuentran ubicadas las composiciones cinco, diecisiete, veintiséis, treinta, treinta y uno y treinta y dos, la **Tabla IV del APÉNDICE B** contiene todos los resultados obtenidos.

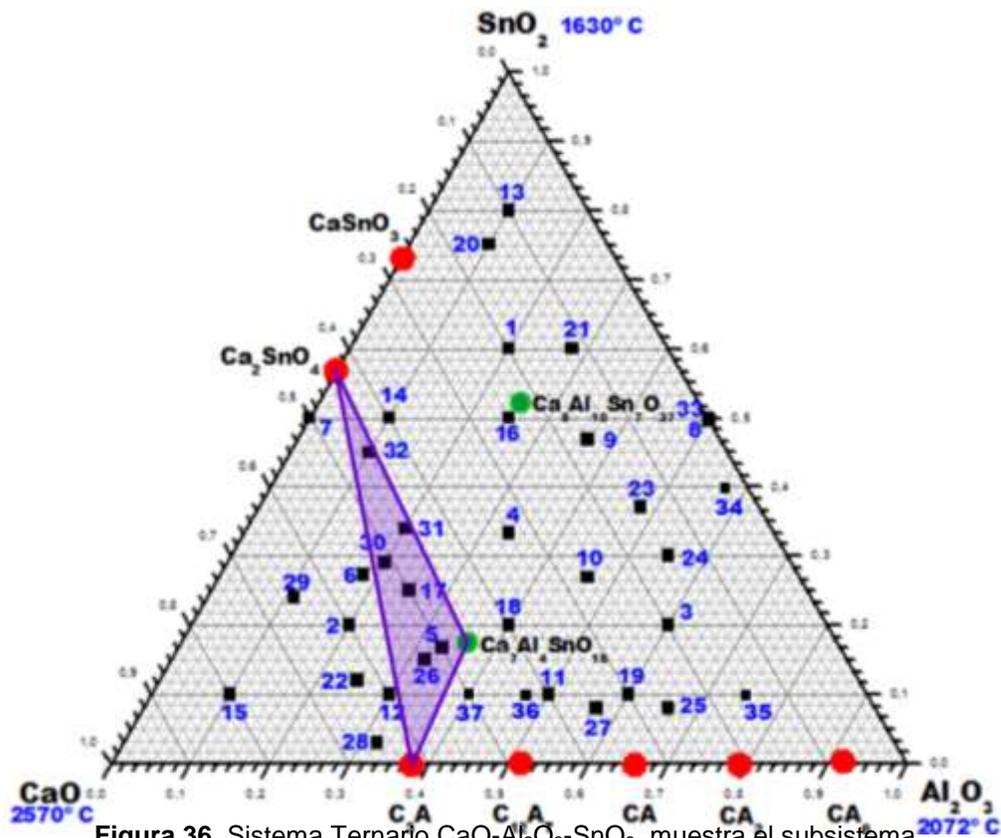


Figura 36. Sistema Ternario $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SnO}_2$, muestra el subsistema $\text{Ca}_2\text{SnO}_4 - \text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 - \text{Ca}_7\text{Al}_4\text{SnO}_{18}$ (Triángulo morado).

De las muestras que se encuentran dentro de este subsistema, se tomó como representativa la muestra cinco tratada a 1450° C por un tiempo de 72 horas para presentar el resultado por difracción de rayos X (**figura 37**).

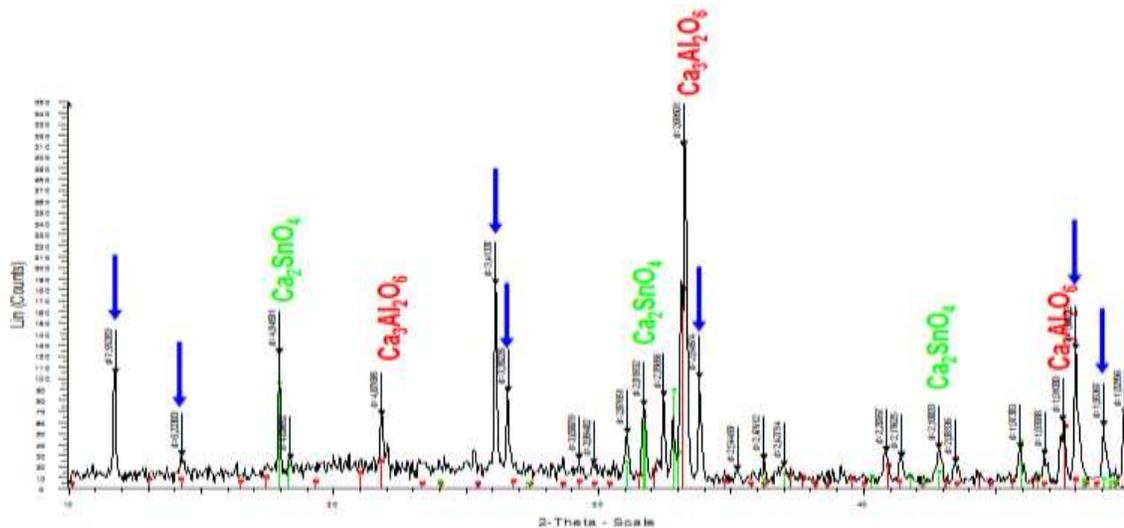


Figura 37. Difractograma de la muestra cinco a 1450° C por un tiempo de 72 horas.

En el difractograma de la **figura 37** se muestra la presencia de las tres fases que forman el triángulo de compatibilidad (Ca_2SnO_4 – $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ – $\text{Ca}_7\text{Al}_4\text{SnO}_{18}$), la fase Ca_2SnO_4 en color verde limón, la fase $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ en color rojo y la fase $\text{Ca}_7\text{Al}_4\text{SnO}_{18}$ (KAR1) marcada con flechas azules, ya que no se encuentra el patrón de difracción dentro de la base de datos de difracción.

Se prosiguió después de las difracciones de rayos X, a comprobar la compatibilidad de las fases del subsistema propuesto. Se utilizó la técnica de Microscopía Óptica de Luz Reflejada y Microscopía Electrónica de Barrido con Emisión de Campo y Microanálisis mediante espectroscopía de Dispersión de Energías de rayos X, la cual se le realizó a la muestra treinta y dos tratada a 1450° C por un tiempo de 120 horas, antes de realizar las micrografías, la muestra fue sometida a un ataque con ácido acético por un tiempo de un segundo, para observar mejor los bordes de grano de las fases (**figuras 38 y 39**).

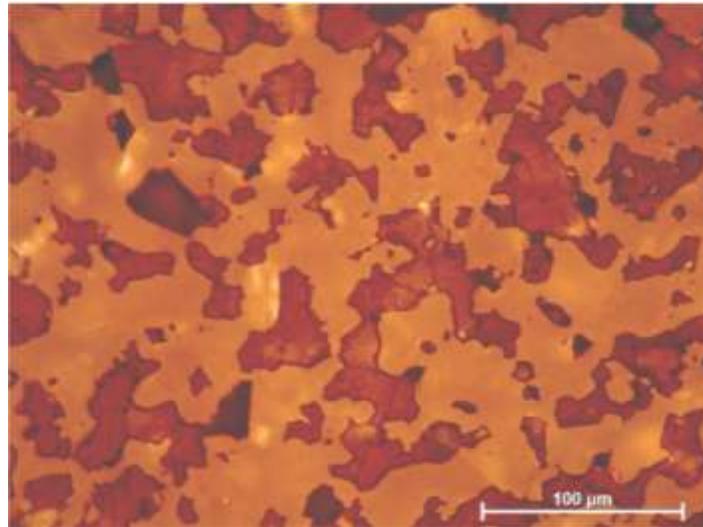


Figura 38. Micrografía realizada por MOLR, en la cual se observan tres fases presentes para la muestra treinta y dos a 1450° C por 120 horas.

En la micrografía de la **figura 38** obtenida por la técnica de microscopía Óptica de Luz Reflejada (MOLR), de la muestra treinta y dos tratada a 1450° C por 120 horas, se pueden apreciar tres fases presentes, las cuales se comprobaron por Microscopía Electrónica de Barrido (**figura 39**).

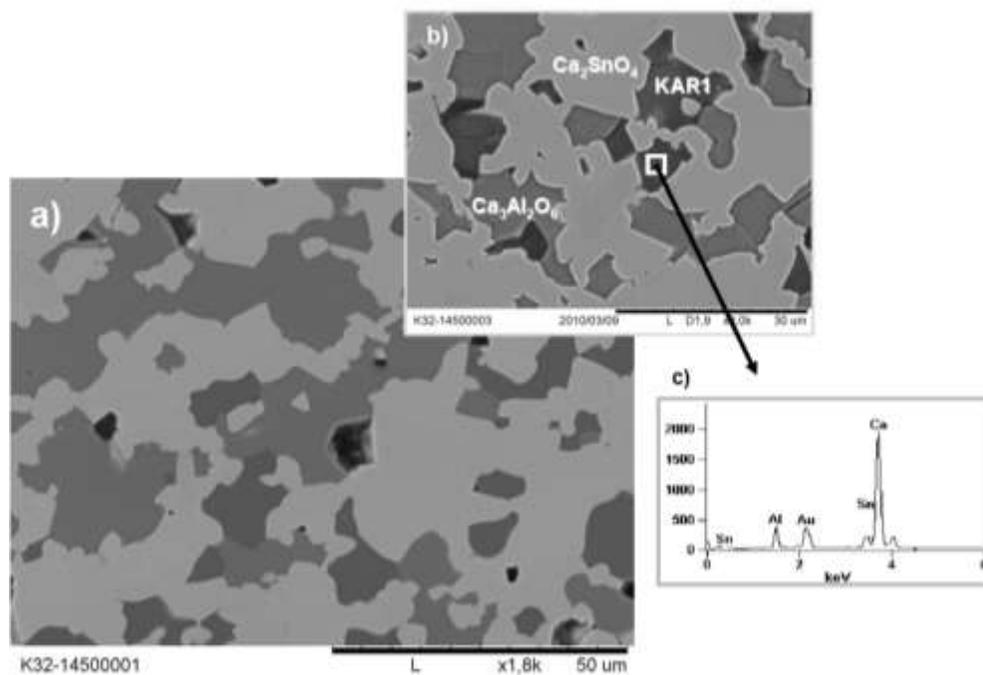


Figura 39. Micrografía obtenida por MEB-EC de la muestra treinta y dos tratada a 1450° C por un tiempo de 120 horas, a) vista general a 50μm, b) vista a detalle a 30μm y c) gráfico obtenido por microanálisis (EDS).

La micrografía anterior (**figura 39**) fue obtenida por Microscopía Electrónica de Barrido con Emisión de Campo y Microanálisis mediante espectroscopía de Dispersión de Energías de rayos X. En la vista general (**figura 39a**) se observa la presencia de poros (negros) y de tres fases, al realizar una micrografía más a detalle (**figura 39b**) y microanálisis se comprueba la presencia de las tres fases que forman el subsistema: Ca_2SnO_4 (gris claro), $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ (gris) y $\text{Ca}_7\text{Al}_4\text{SnO}_{18}$ (gris oscuro). El gráfico de la **figura 39c** es el obtenido para un punto de la fase ternaria al realizar microanálisis, el oro presente se debe solamente al utilizado para recubrir la muestra antes de realizar Microscopía Electrónica de Barrido.

Subsistema 3: $\text{Ca}_2\text{SnO}_4 - \text{CaSnO}_3 - \text{Ca}_7\text{Al}_4\text{SnO}_{18}$

Este triángulo de compatibilidad propuesto está representado en la **figura 40**, dentro del cual solo se encuentra presente la muestra catorce.

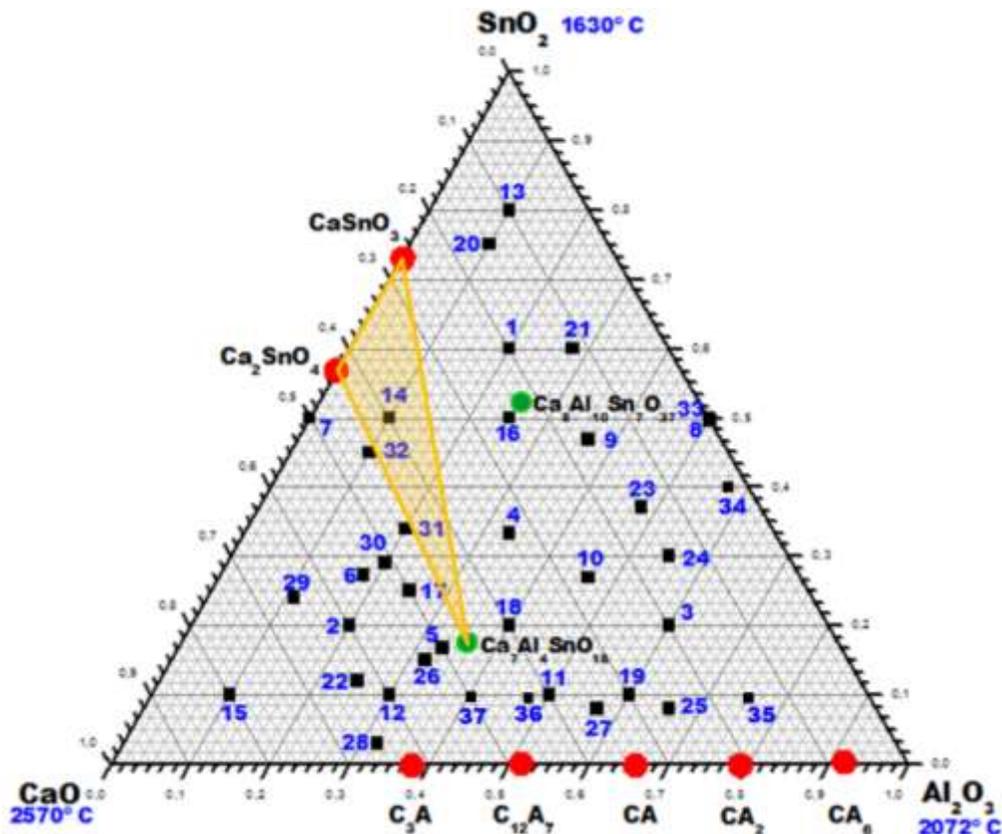


Figura 40. Sistema Ternario $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SnO}_2$, muestra el subsistema $\text{Ca}_2\text{SnO}_4 - \text{CaSnO}_3 - \text{Ca}_7\text{Al}_4\text{SnO}_{18}$ (Triángulo amarillo).

Para comprobar la compatibilidad entre las fases Ca_2SnO_4 , CaSnO_3 y $\text{Ca}_7\text{Al}_4\text{SnO}_{18}$ dentro de este subsistema, se tomaron en cuenta los resultados obtenidos por la caracterización, presentados en la **Tabla V del APÉNDICE B**. En seguida se muestra un ejemplo de los difractogramas obtenidos (**figura 41**).

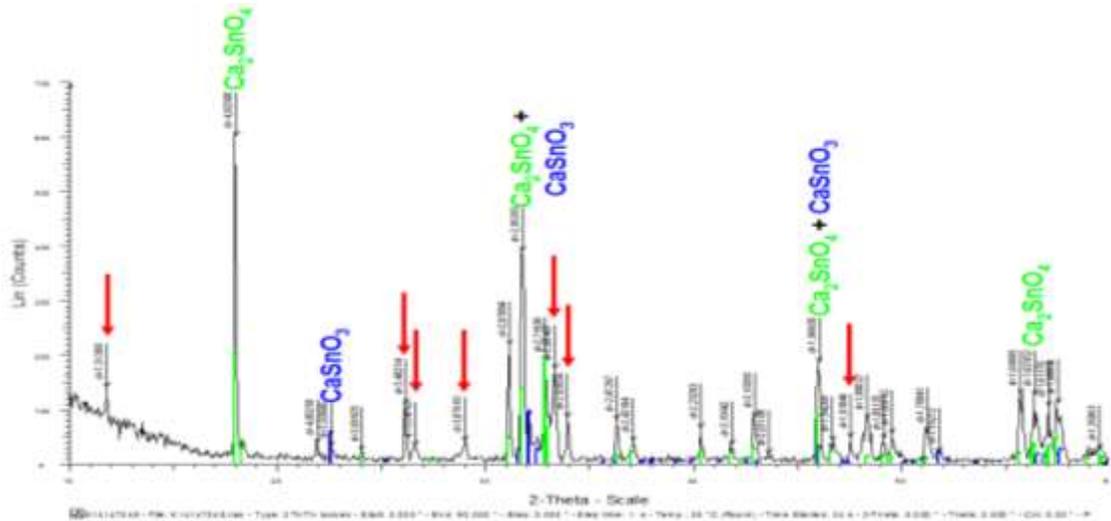


Figura 41. Difractograma de la muestra catorce a 1475°C por un tiempo de 48 horas.

El difractograma de la **figura 41**, fue obtenido para la muestra catorce tratada a una temperatura de 1475°C por un tiempo de 48 horas, en él se puede ver la presencia de las tres fases compatibles que forman este subsistema: Ca_2SnO_4 en color verde limón, CaSnO_3 en color azul y $\text{Ca}_7\text{Al}_4\text{SnO}_{18}$ marcada con flechas rojas, ya que el patrón de esta fase ternaria no se encuentra dentro de la base de datos de difracción.

Después se realizó a la misma muestra, Microscopía Óptica de Luz Reflejada para observar el número de fases presentes (**figura 42**) y Microscopía Electrónica de Barrido con Emisión de Campo y Microanálisis mediante espectroscopía de Dispersión de Energías de rayos X (**figura 43**) para corroborar que las fases que se encontraban presentes, eran las mismas fases que forman el triángulo de compatibilidad propuesto.

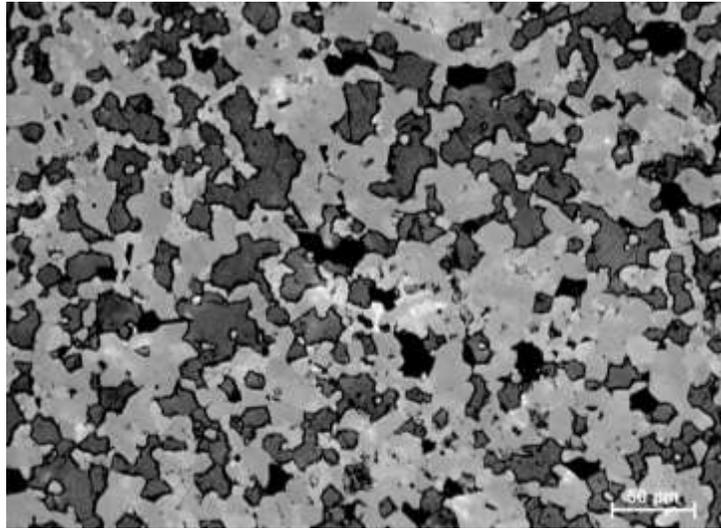


Figura 42. Micrografía obtenida por MOLR de la muestra catorce a 1475° C por 48 horas.

En la micrografía de la **figura 42**, de la muestra K14 tratada a 1475° C por un tiempo de 48 horas, se observa la presencia de poros (negro) y de tres fases (gris oscuro, gris y gris claro), coincidiendo con el número de fases mineralógicas que tienen que estar presentes en el subsistema.

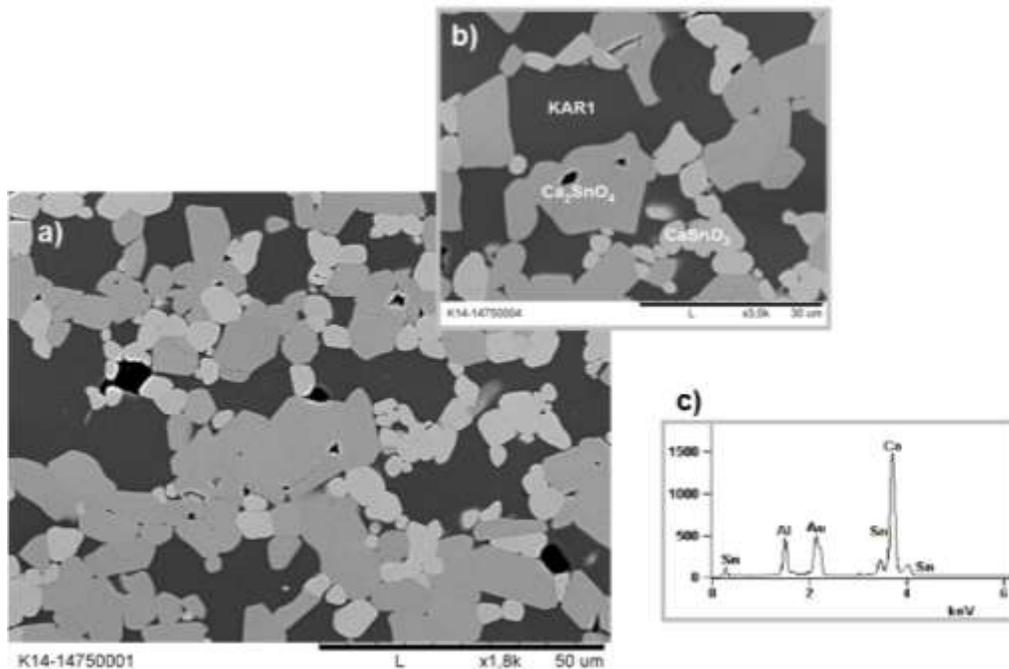


Figura 43. Micrografía obtenida por MEB-EC de la muestra catorce tratada a 1475° C por un tiempo de 48 horas, a) vista general a 50μm, b) vista a detalle a 30μm y c) gráfico obtenido por microanálisis (EDS).

La micrografía de la **figura 43** obtenida por Microscopía Electrónica de Barrido se le realizó a la misma muestra catorce tratada a 1475° C por 48 horas, en la cual se aprecian las tres fases ya observadas por MOLR (vista general en la **figura 43a**), al realizar una vista mas a detalle (**figura 43b**) y microanálisis mediante espectroscopía de Dispersión de Energías de rayos X, se corroboró la compatibilidad de este subsistema con la presencia de las fases: Ca_2SnO_4 (gris claro), CaSnO_3 (gris) y $\text{Ca}_7\text{Al}_4\text{SnO}_{18}$ (gris oscuro), también en la vista a detalle se pudo presenciar desvitrificación (**figura 10, APÉNDICE C**). El gráfico de la **figura 43c** es el obtenido para un punto de la fase ternaria al realizar microanálisis, el oro presente se debe solamente al utilizado para recubrir la muestra antes de realizar Microscopía Electrónica de Barrido.

Subsistema 4: $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 - \text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33} - \text{Ca}_7\text{Al}_4\text{SnO}_{18}$

Este triángulo de compatibilidad propuesto (**figura 44**), esta formado por las fases: $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ y $\text{Ca}_7\text{Al}_4\text{SnO}_{18}$, dentro del cual se encuentra la composición treinta y siete. Todos estos resultados se resumen en la **Tabla VI del APÉNDICE B**.

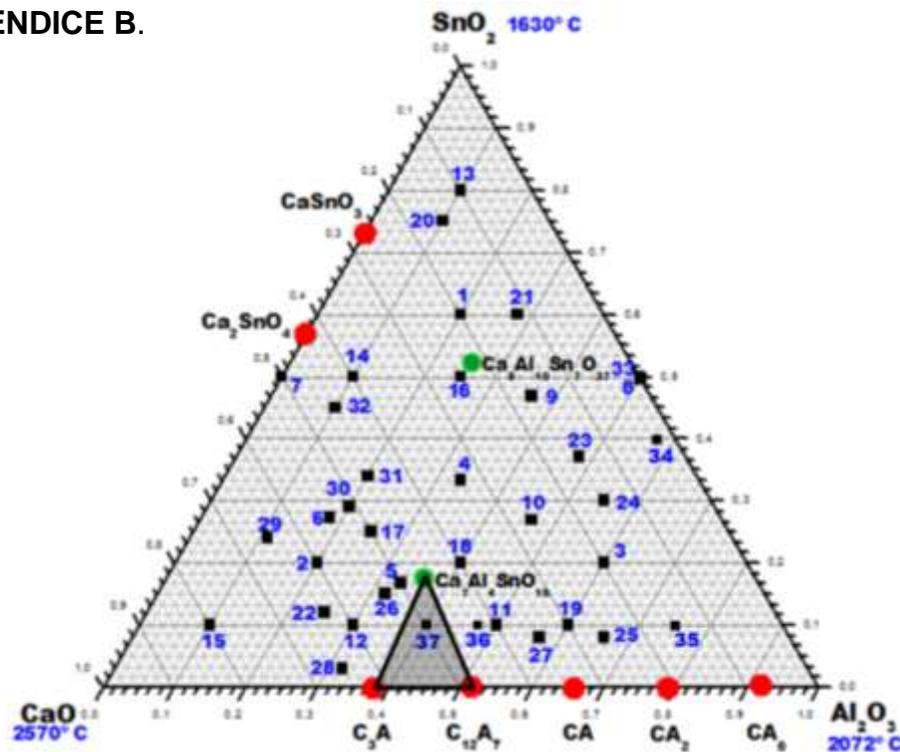


Figura 44. Sistema Ternario $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SnO}_2$, muestra el subsistema $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 - \text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33} - \text{Ca}_7\text{Al}_4\text{SnO}_{18}$ (Triángulo negro).



En la micrografía de la **figura 46** obtenida por Microscopía Electrónica de Barrido se le realizó a la muestra treinta y siete (en polvo) tratada a 1300° C por 144 horas, se aprecian las tres fases ya observadas por difracción de rayos X, se corroboró la compatibilidad de este subsistema con la presencia de las fases: $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ (hábito de cristalización en forma de tablón), $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ (gris oscuro) y $\text{Ca}_7\text{Al}_4\text{SnO}_{18}$ (pequeñas partículas), el fondo negro se debe a la cintilla de carbón que se utiliza para colocar la muestra en polvo para ser observada por esta técnica.

Subsistema 5: $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ – CaAl_2O_4 – $\text{Ca}_7\text{Al}_4\text{SnO}_{18}$

Dentro de este triángulo de compatibilidad (**Figura 47**) se encuentra ubicada la composición treinta y seis. Los resultados obtenidos de su caracterización se juntaron en la **Tabla VII del APENDICE B**.

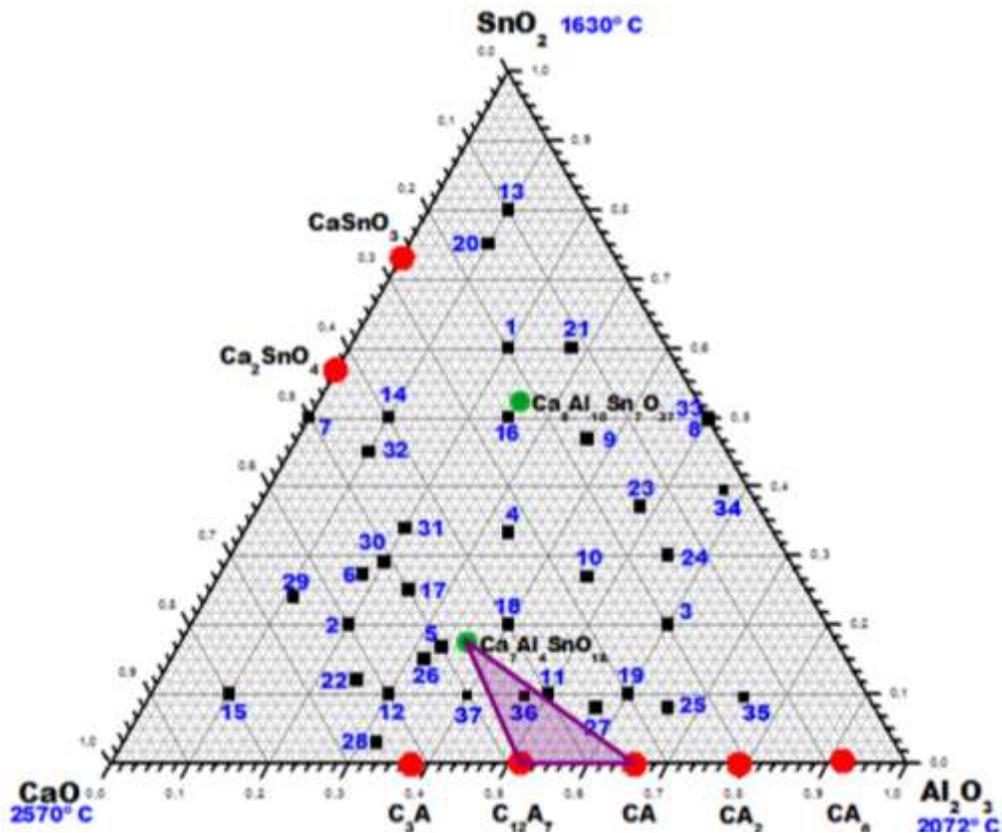


Figura 47. Sistema Ternario $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SnO}_2$, muestra el subsistema $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ – CaAl_2O_4 – $\text{Ca}_7\text{Al}_4\text{SnO}_{18}$ (Triángulo violeta).

Se tomó la muestra treinta y seis tratada a 1300 por un tiempo de 72 horas para mostrar un ejemplo de difractograma que presenta las tres fases compatibles (**Figura 48**).

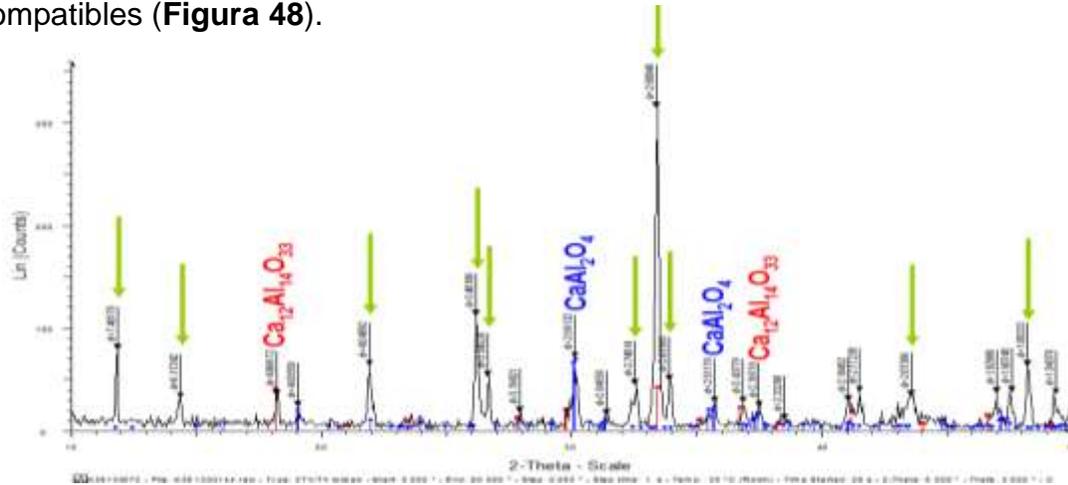


Figura 48. Difractograma de la muestra K37 a 1300° C por un tiempo de 144 horas.

El difractograma de la **figura 48** muestra la presencia de las fases compatibles $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ (rojo), CaAl_2O_4 (azul) y $\text{Ca}_7\text{Al}_4\text{SnO}_{18}$ (marcada con flechas verde limón, ya que el patrón de esta fase ternaria no se encuentra dentro de la base de datos de difracción).

Los resultados por Microscopía Electrónica de Barrido y Microanálisis mediante espectroscopía de Dispersión de Energías de rayos X se muestra en la **figura 49**.

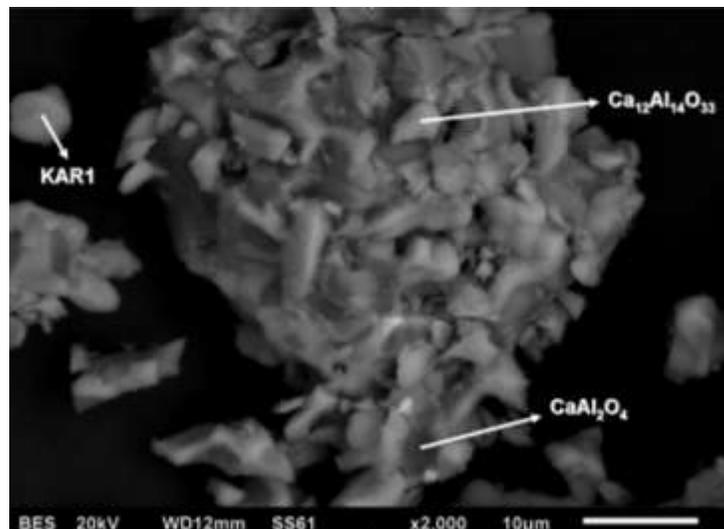


Figura 49. Micrografía obtenida por MEB/EDX de la muestra treinta y seis tratada a 1300° C por 144 horas vista a 2,000x.



En la micrografía de la **figura 49** obtenida por Microscopía Electrónica de Barrido que se le realizó a la muestra treinta y seis (en polvo) tratada a 1300° C por 144 horas, se aprecia un aglomerado de las tres fases ya observadas por difracción de rayos X, se corroboró la compatibilidad de este subsistema con la presencia de las fases: CaAl_2O_4 (gris oscuro), $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ (forma de pequeños tabloncitos) y $\text{Ca}_7\text{Al}_4\text{SnO}_{18}$ (tiende a ser circular), el fondo negro se debe a la cintilla de carbón que se utiliza para colocar la muestra en polvo para ser observada por esta técnica.

Subsistema 6: $\text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{CaSnO}_3 - \text{Ca}_7\text{Al}_4\text{SnO}_{18}$

El siguiente triángulo de compatibilidad propuesto, está formado por las fases CaAl_2O_4 , CaSnO_3 y $\text{Ca}_7\text{Al}_4\text{SnO}_{18}$, dentro del cual se encuentran ubicadas las muestras cuatro, once, dieciocho y veintisiete (**figura 50**).

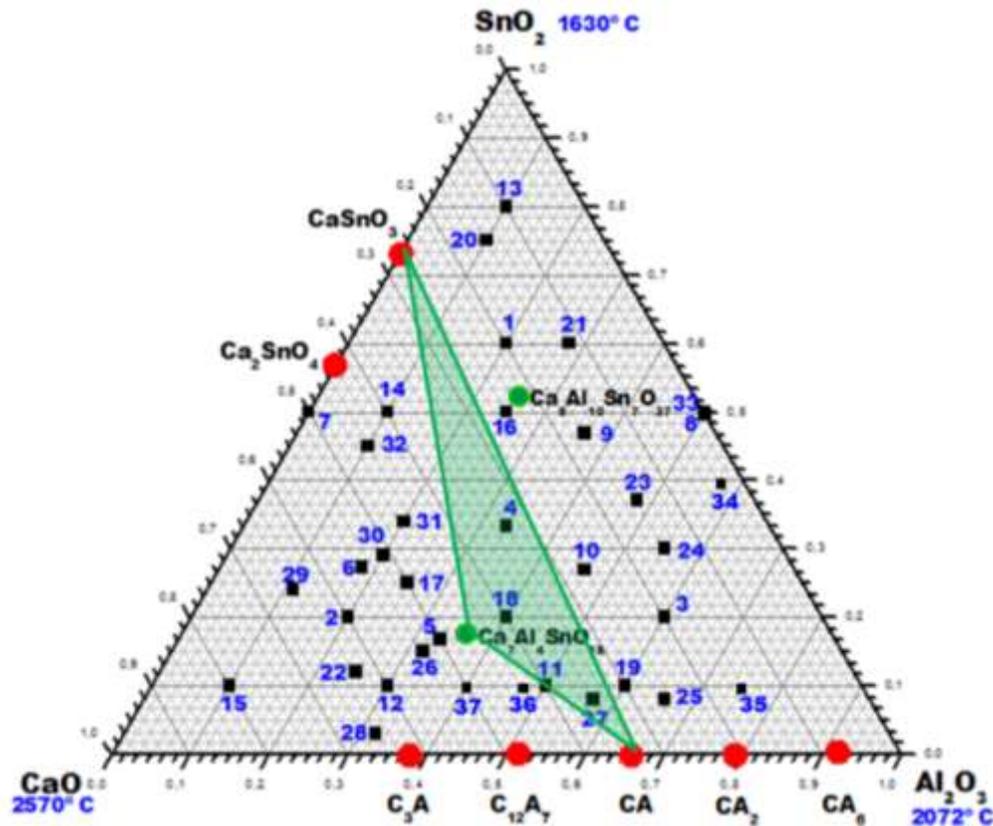


Figura 50. Sistema Ternario $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SnO}_2$, muestra el subsistema $\text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{CaSnO}_3 - \text{Ca}_7\text{Al}_4\text{SnO}_{18}$ (Triángulo verde).

Los resultados de la caracterización por las técnicas ya mencionadas, fueron recopilados en la **tabla VIII del APÉNDICE B** y a continuación en la **figura 51**, se muestra un ejemplo de los difractogramas obtenidos, tomando como muestra representativa la muestra cuatro a 1450° C por 24 horas.

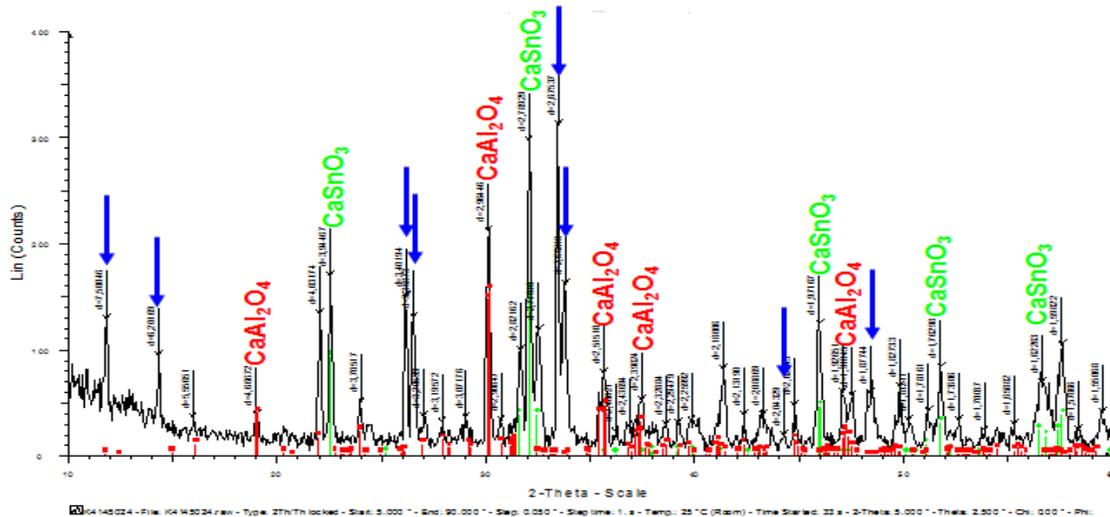


Figura 51. Difractograma de la muestra cuatro a 1450° C por un tiempo de 24 horas.

El difractograma de la **figura 51** muestra la presencia de las tres fases compatibles: CaAl_2O_4 en color rojo, CaSnO_3 en color verde limón y $\text{Ca}_7\text{Al}_4\text{SnO}_{18}$ se encuentra marcada con flechas azules, ya que el patrón de esta fase ternaria no se encuentra dentro de la base de datos de difracción.

La micrografía de la **figura 52** obtenida por Microscopía Electrónica de Barrido se le realizó a la muestra veintisiete tratada a 1475° C por 48 horas, en la cual se aprecian poros (negro) y tres fases (gris, gris oscuro y blanco) en la vista general (**figura 52a**), al realizar una vista mas a detalle (**figura 52b**) y microanálisis mediante espectroscopía de Dispersión de Energías de rayos X, se corroboró la presencia de las fases: CaSnO_3 (blanca), CaAl_2O_4 (gris oscuro) y se determinó que la fase que aparece de color gris es líquido (desvitricaciones). La gráfica de la **figura 52c** fue obtenido para un punto de la fase gris (líquido) al realizar microanálisis, el cual presenta los tres metales de la fase ternaria, el oro presente se debe solamente al utilizado para recubrir la muestra antes de realizar Microscopía Electrónica de Barrido.

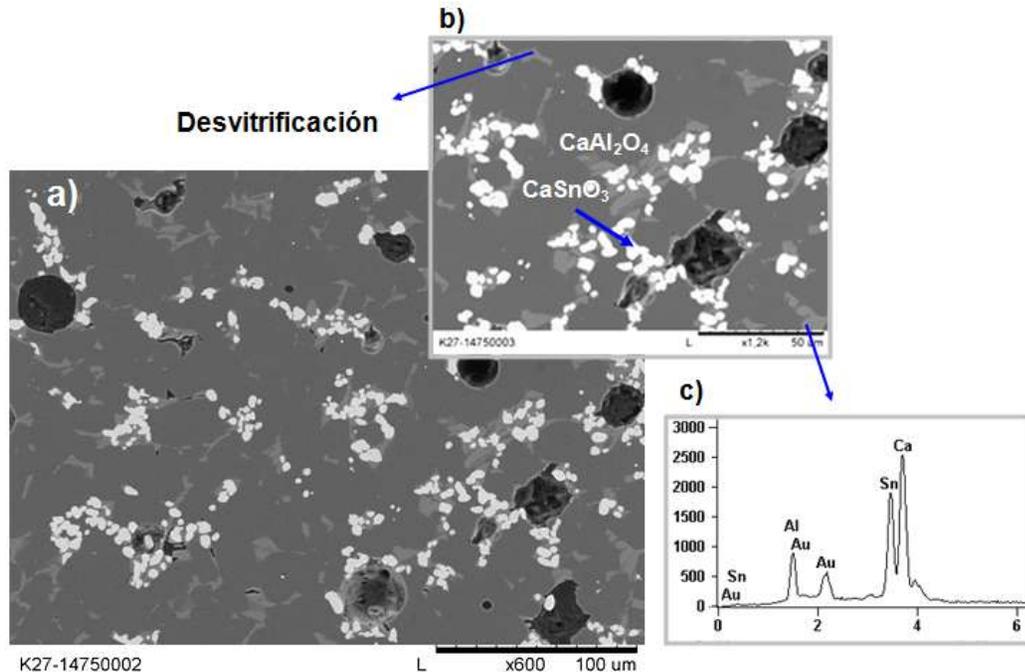


Figura 52. Micrografía obtenida por MEB-EC de la muestra veintisiete tratada a 1475°C por un tiempo de 48 horas, a) vista general a $100\mu\text{m}$, b) vista a detalle a $50\mu\text{m}$ y c) gráfico obtenido por microanálisis (EDS).

Fue posible comprobar la compatibilidad en este subsistema utilizando la técnica de difracción de rayos X y corroborando solamente la presencia de dos fases binarias por medio de Microscopía Electrónica de Barrido con Emisión de Campo, ya que esta muestra (K27) a la temperatura de 1475°C presenta desvitrificaciones.

Subsistema 7: $\text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{CaSnO}_3 - \text{Ca}_8\text{Al}_{10}\text{Sn}_7\text{O}_{37}$

En este subsistema (**Figura 53**) se encuentra ubicada solamente la composición dieciséis.

La **Tabla IX del APÉNDICE B** contiene los resultados obtenidos por medio de las técnicas de caracterización utilizadas (Difracción de rayos X, y Microscopía Electrónica de Barrido con emisión de campo y Microanálisis mediante espectroscopía de Dispersión de Energías de rayos X).

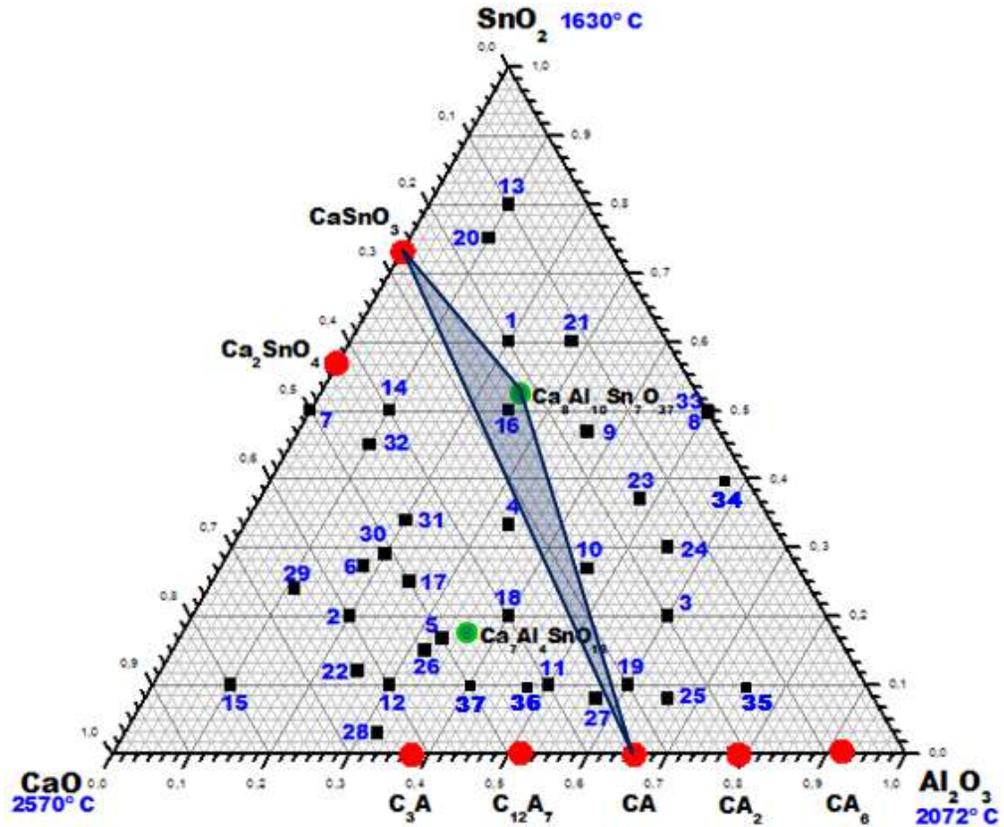


Figura 53. Sistema Ternario CaO-Al₂O₃-SnO₂, muestra el subsistema CaAl₂O₄ – CaSnO₃ – Ca₈Al₁₀Sn₇O₃₇ (Triángulo azul).

En seguida se muestra un ejemplo de un difractograma obtenido para la muestra dieciséis a 1350° C por 72 horas (figura 54).

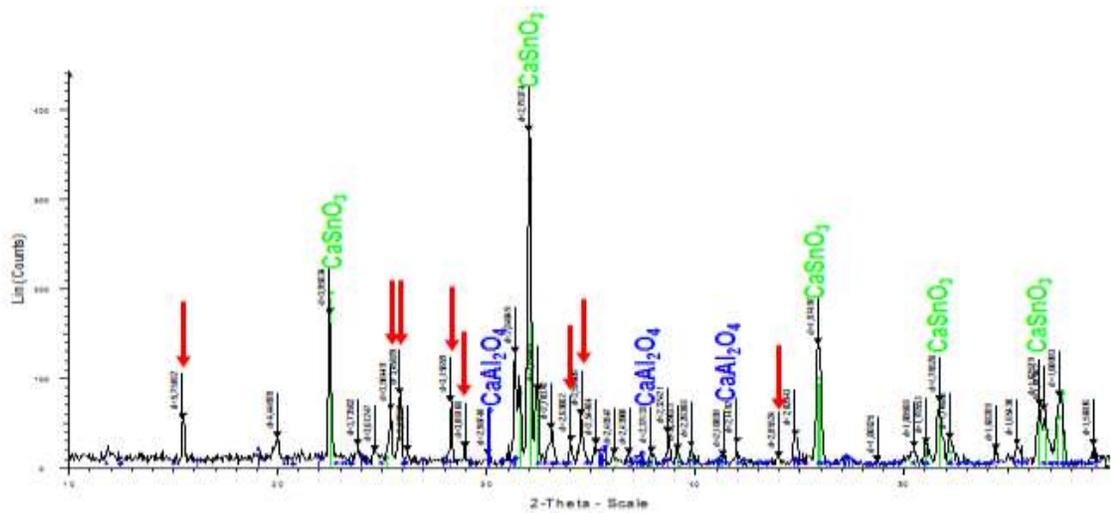


Figura 54. Difractograma de la muestra dieciséis a 1350° C por un tiempo de 72 horas.

En el difractograma de la **figura 54** se muestra la presencia de las tres fases que forman el triángulo de compatibilidad propuesto (CaAl_2O_4 – CaSnO_3 – $\text{Ca}_8\text{Al}_{10}\text{Sn}_7\text{O}_{37}$), la fase CaSnO_3 en color verde limón, la fase CaAl_2O_4 en color azul y la fase $\text{Ca}_8\text{Al}_{10}\text{Sn}_7\text{O}_{37}$ (KAR2) marcada con flechas rojas, ya que no se encuentra el patrón de difracción dentro de la base de datos.

La corroboración de la compatibilidad de las fases mediante Microscopía Electrónica de Barrido con Emisión de Campo y Microanálisis mediante espectroscopia de Dispersión de Energías de rayos X se le realizó a la muestra dieciséis tratada a 1500°C por un tiempo de 24 horas (**figura 55**).

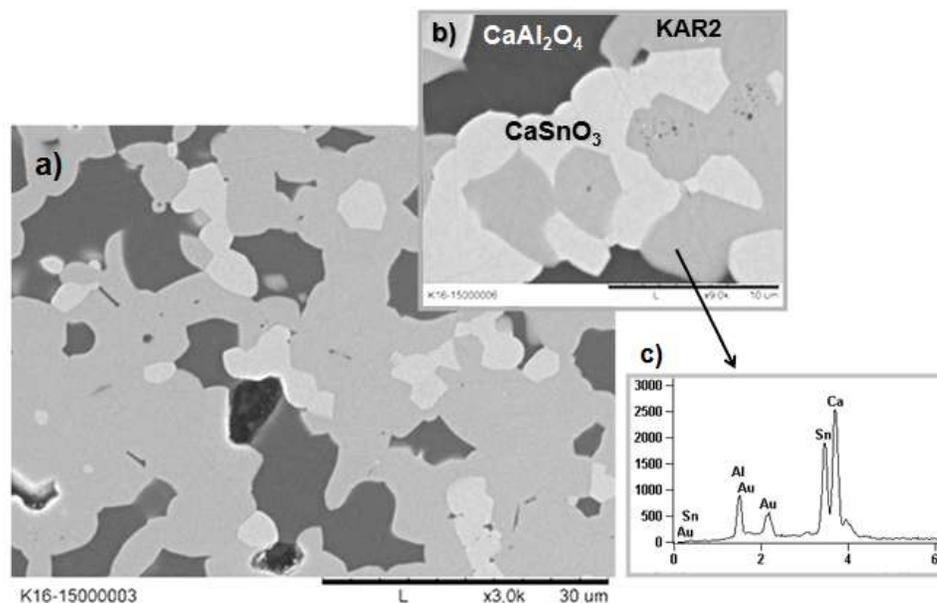


Figura 55. Micrografía obtenida por MEB-EC de la muestra dieciséis tratada a 1500°C por un tiempo de 24 horas, a) vista general a $30\mu\text{m}$, b) vista a detalle a $10\mu\text{m}$ y c) gráfico obtenido por microanálisis (EDS).

La micrografía anterior (**figura 55**) fue obtenida por Microscopía Electrónica de Barrido con Emisión de Campo y Microanálisis mediante espectroscopia de Dispersión de Energías de rayos X. En la vista general (**figura 55a**) se observa la presencia de poros (negros) y de tres fases mineralógicas, al realizar una micrografía más a detalle (**figura 55b**) y microanálisis se comprueba la presencia de las tres fases que forman el subsistema: CaSnO_3 (gris claro), CaAl_2O_4 (gris oscuro) y $\text{Ca}_8\text{Al}_{10}\text{Sn}_7\text{O}_{37}$ (gris).



La gráfica de la **figura 55c**, es la obtenida para un punto de la fase ternaria al realizar microanálisis, el oro presente se debe solamente al utilizado para recubrir la muestra antes de realizar Microscopía Electrónica de Barrido.

Subsistema 8: $\text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{CaAl}_4\text{O}_7 - \text{Ca}_8\text{Al}_{10}\text{Sn}_7\text{O}_{37}$

Dentro de este subsistema se encuentran localizadas las composiciones diez, diecinueve y veinticinco. Este subsistema esta representado en la **figura 56**. Los resultados obtenidos por medio de las técnicas de caracterización utilizadas (Difracción de rayos X, y Microscopía Electrónica de Barrido con emisión de campo y Microanálisis mediante espectroscopía de Dispersión de Energías de rayos X) se encuentran reunidos en la **Tabla X del APENDICE B**.

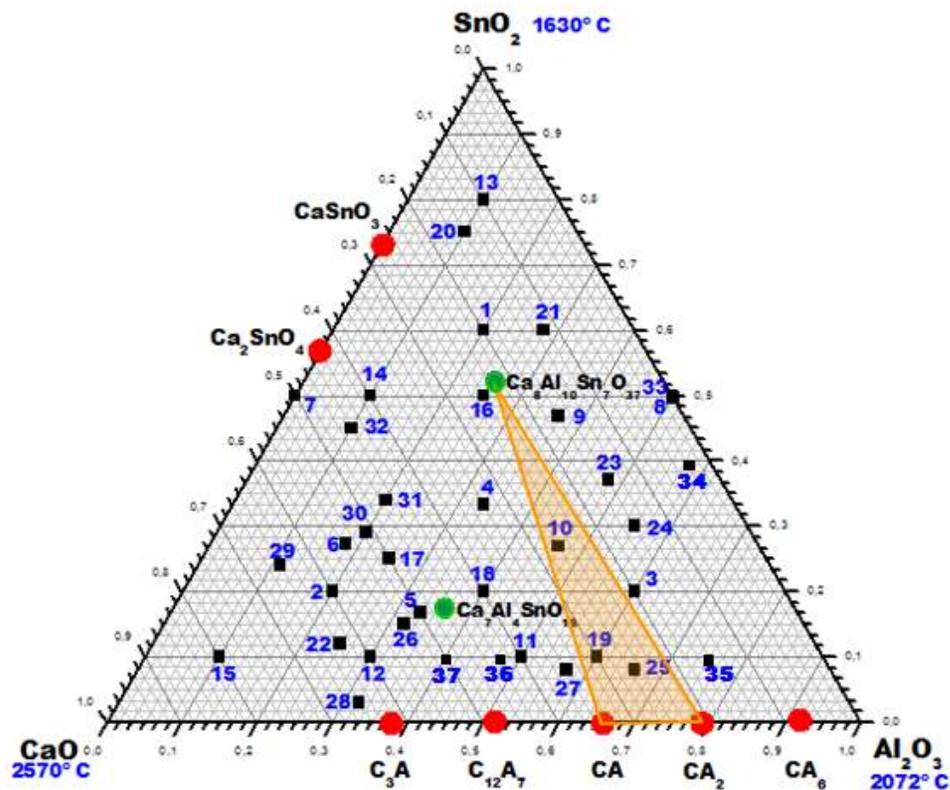


Figura 56. Sistema Ternario $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SnO}_2$, muestra el subsistema $\text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{CaAl}_4\text{O}_7 - \text{Ca}_8\text{Al}_{10}\text{Sn}_7\text{O}_{37}$ (Triángulo naranja).

En seguida se muestra un ejemplo de los difractogramas obtenidos para las muestras diez a 1450° C por 72 horas y veinticinco a 1475° C por 12 horas (**figuras 57 y 58** respectivamente).

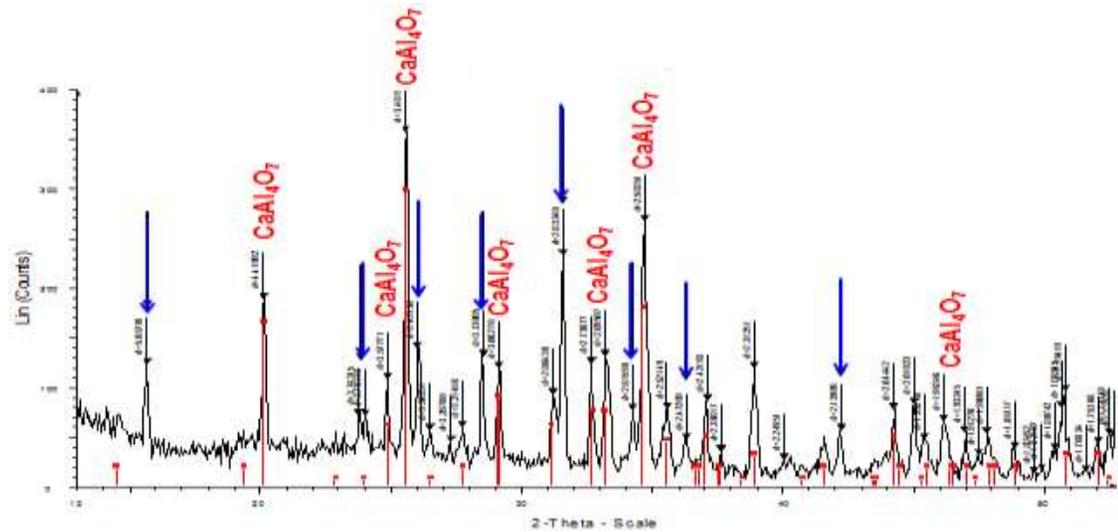


Figura 57. Difractograma de la muestra diez a 1450° C por un tiempo de 72 horas.

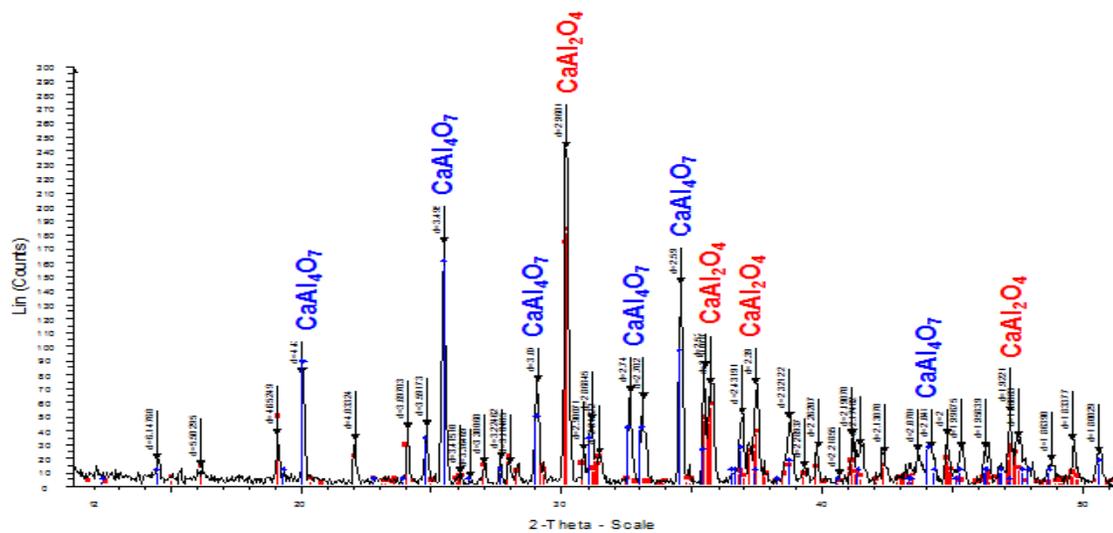


Figura 58. Difractograma de la muestra veinticinco a 1475° C por un tiempo de 12 horas.

En el difractograma de la **figura 57**, se muestra la presencia de dos fases de las tres que forman el triángulo de compatibilidad propuesto, la fase CaAl_4O_7 en color rojo y la fase $\text{Ca}_8\text{Al}_{10}\text{Sn}_7\text{O}_{37}$ (KAR2) marcada con flechas azules, ya que no se encuentra el patrón de difracción dentro de la base de datos. Por otro lado, en el difractograma de la **figura 58**, también se muestran solo dos fases: CaAl_4O_7 en color azul y CaAl_2O_4 en color rojo.

Teniendo en cuenta el comportamiento de volatilización del SnO_2 a altas temperaturas y juntando los resultados de los dos difractogramas mostrados anteriormente, se puede decir que se comprueba la compatibilidad en este subsistema propuesto, ya que se encuentran presentes las tres fases que forman el triángulo de compatibilidad.

Para corroborar la compatibilidad de las tres fases, se utilizó la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido con Emisión de Campo y Microanálisis mediante espectroscopía de Dispersión de Energías de rayos X. A continuación se muestra la micrografía obtenida para la muestra veinticinco tratada a 1475°C por un tiempo de 72 horas (**figura 59**).

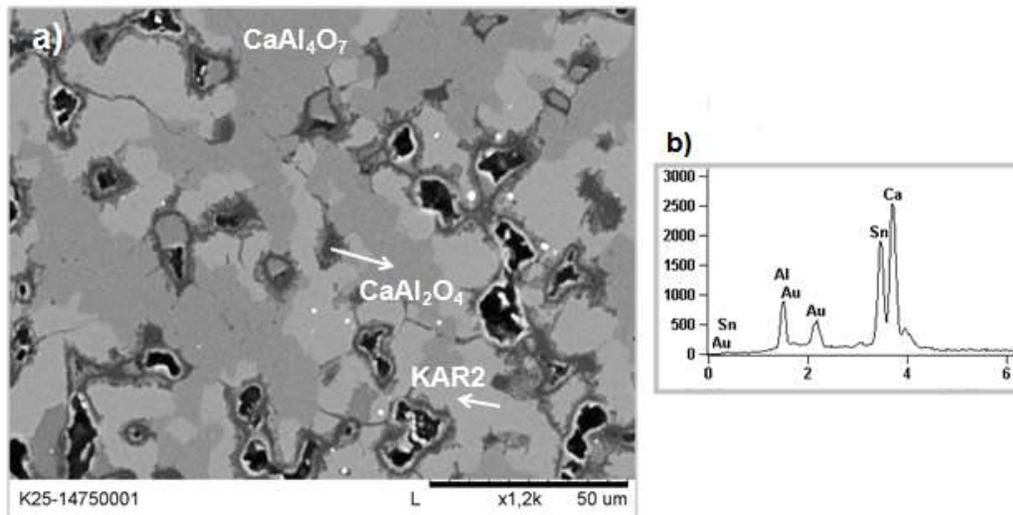


Figura 59. Micrografía obtenida por MEB-EC de la muestra veinticinco tratada a 1475°C por un tiempo de 72 horas, a) vista a $50\mu\text{m}$, b) gráfico obtenido por microanálisis (EDS).

La micrografía anterior (**figura 59**) obtenida por Microscopía Electrónica de Barrido con Emisión de Campo y Microanálisis mediante espectroscopía de Dispersión de Energías de rayos X, muestra la presencia de poros (negros) y de tres fases mineralógicas (**figura 59a**), al realizar microanálisis se comprueba la presencia de las tres fases que forman el subsistema: CaAl_4O_7 (gris), CaAl_2O_4 (gris oscuro) y $\text{Ca}_8\text{Al}_{10}\text{Sn}_7\text{O}_{37}$ (gris claro), también la presencia de líquido en los bordes de grano. El gráfico de la **figura 59b** es el obtenido para un punto de la fase ternaria al realizar microanálisis, el oro presente se debe solamente al



utilizado para recubrir la muestra antes de realizar Microscopía Electrónica de Barrido.

Se comprobó la compatibilidad de las fases por medio de las técnicas utilizadas para la caracterización: Difracción de rayos X, Microscopía óptica de luz reflejada y Microscopía Electrónica de Barrido con Emisión de Campo y Microanálisis mediante espectroscopia de Dispersión de Energías de rayos X.

Subsistema 9: $\text{SnO}_2 - \text{CaSnO}_3 - \text{Ca}_8\text{Al}_{10}\text{Sn}_7\text{O}_{37}$

El siguiente triángulo de compatibilidad propuesto, está formado por las fases SnO_2 , CaSnO_3 y $\text{Ca}_8\text{Al}_{10}\text{Sn}_7\text{O}_{37}$, dentro del cual se encuentran ubicadas las muestras uno, trece y veinte (**figura 60**).

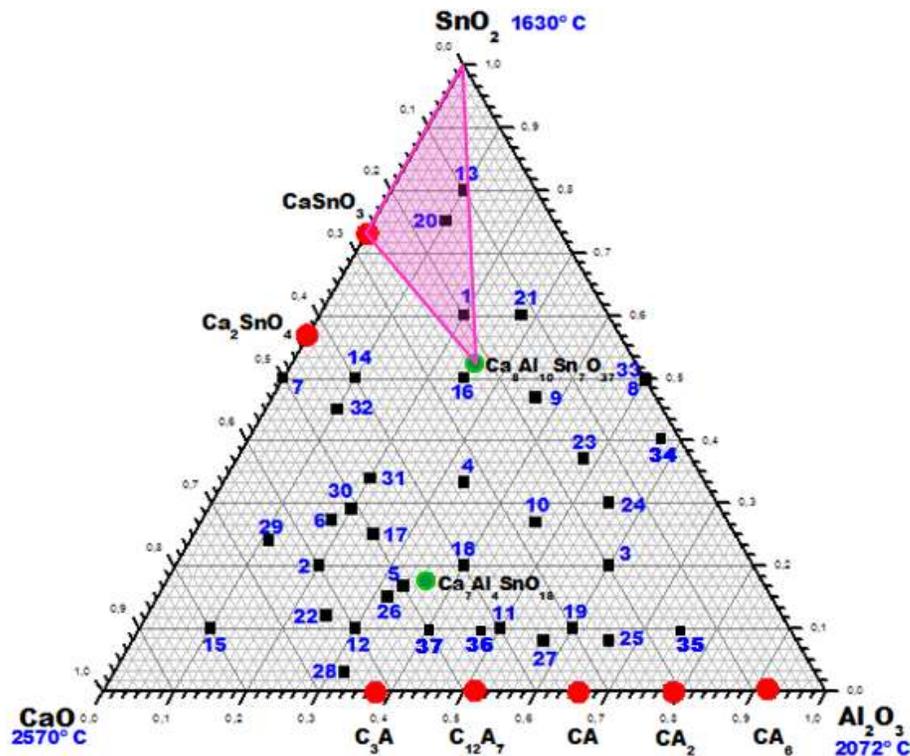


Figura 60. Sistema Ternario $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$, muestra el subsistema $\text{SnO}_2 - \text{CaSnO}_3 - \text{Ca}_8\text{Al}_{10}\text{Sn}_7\text{O}_{37}$ (Triángulo rosa).

Los resultados de la caracterización por las técnicas antes mencionadas, fueron recopilados en la **tabla XI del APÉNDICE B** y a continuación en la **figura 61**, se muestra un ejemplo de los difractogramas obtenidos, tomando como muestra representativa la muestra uno a 1500° C por 72 horas.

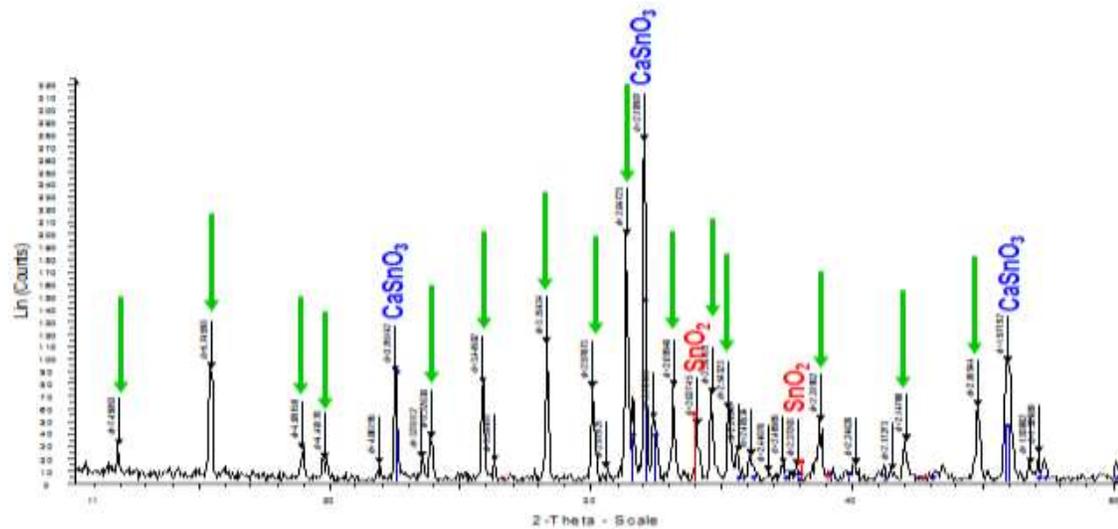


Figura 61. Difractograma de la muestra uno a 1500° C por un tiempo de 72 horas.

El difractograma de la **figura 61** muestra la presencia de las tres fases compatibles: SnO₂ en color rojo, CaSnO₃ en color azul y Ca₈Al₁₀Sn₇O₃₇ marcada con flechas en color verde limón, ya que el patrón de esta fase ternaria no se encuentra dentro de la base de datos de difracción.

Para mostrar los resultados que se obtuvieron por Microscopía Electrónica de Barrido, se tomó como muestra representativa la veinte tratada a 1500° C por 48 horas (**figura 62**). En la vista general (**figura 62a**) se aprecia el comportamiento de volatilización del SnO₂ en la parte derecha de la micrografía, al realizar una vista mas a detalle (**figura 62b**) y microanálisis mediante espectroscopía de Dispersión de Energías de rayos X, se corroboró la presencia de las fases: SnO₂, CaSnO₃ y Ca₈Al₁₀Sn₇O₃₇. El gráfico de la **figura 62c** fue obtenido para un punto de la fase ternaria al realizar microanálisis, el oro presente se debe solamente al utilizado para recubrir la muestra antes de realizar Microscopía Electrónica de Barrido.

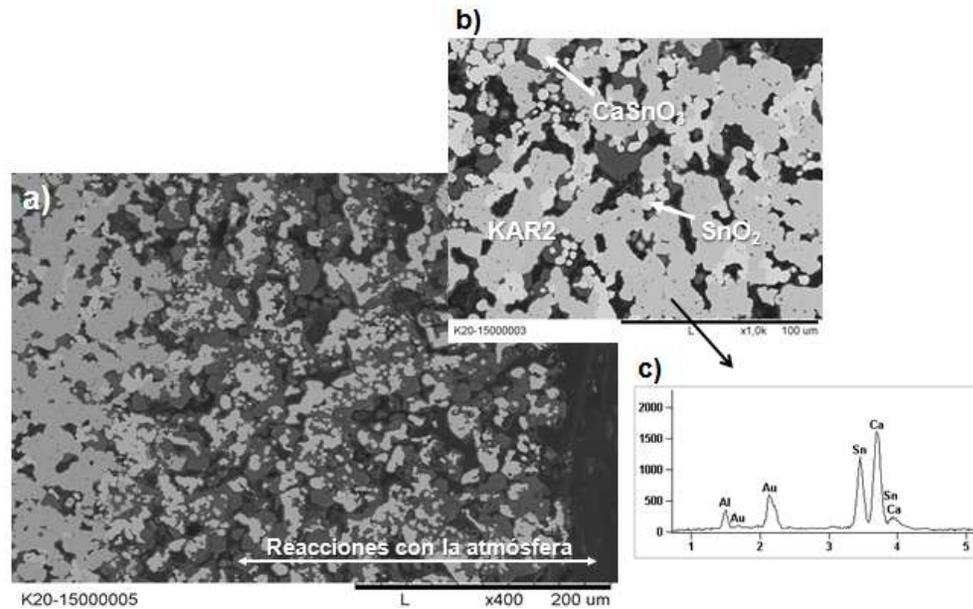


Figura 62. Micrografía obtenida por MEB-EC de la muestra veinte tratada a 1500° C por un tiempo de 72 horas, a) vista general a 200µm, b) vista a detalle a 100µm y c) gráfico obtenido por microanálisis (EDS).

Fue posible comprobar la compatibilidad en este subsistema utilizando la técnica de difracción de rayos X y corroborando la presencia de las tres fases por medio de Microscopía Electrónica de Barrido con Emisión de Campo, a pesar de la pérdida considerable que se tuvo en la muestra de la fase de SnO₂.

Subsistema 10: SnO₂ – CaAl₄O₇ – Ca₈Al₁₀Sn₇O₃₇

Dentro de este triángulo de compatibilidad se encuentran localizadas las composiciones tres, nueve, veintiuno, veintitrés y veinticuatro. Este subsistema esta representado en la **figura 63**.

La **Tabla XII del APÉNDICE B** contiene las fases identificadas por medio de su caracterización por Difracción de rayos X y Microscopía Electrónica de Barrido con emisión de campo y Microanálisis con dispersión de energía.

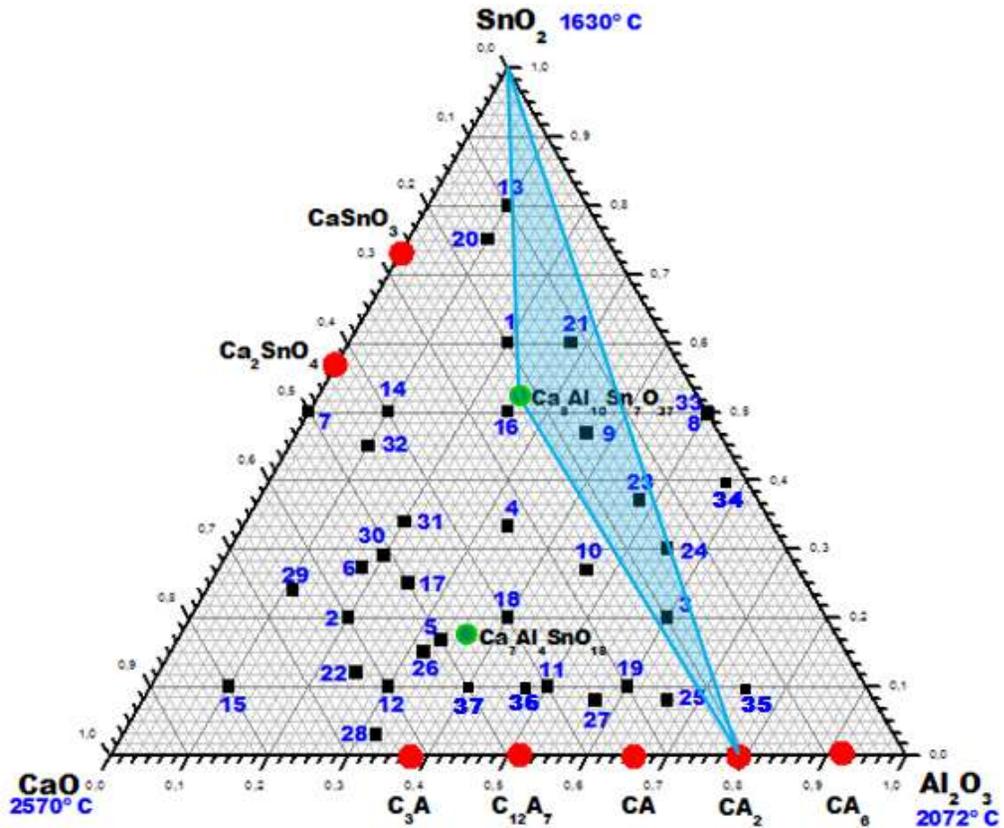


Figura 63. Sistema Ternario CaO-Al₂O₃-SnO₂, muestra el subsistema CaAl₂O₄ – CaAl₄O₇ – Ca₈Al₁₀Sn₇O₃₇ (Triángulo naranja).

En seguida se muestra un ejemplo de los difractogramas obtenidos, este para la muestra tres a 1450° C por 24 horas (figura 64).

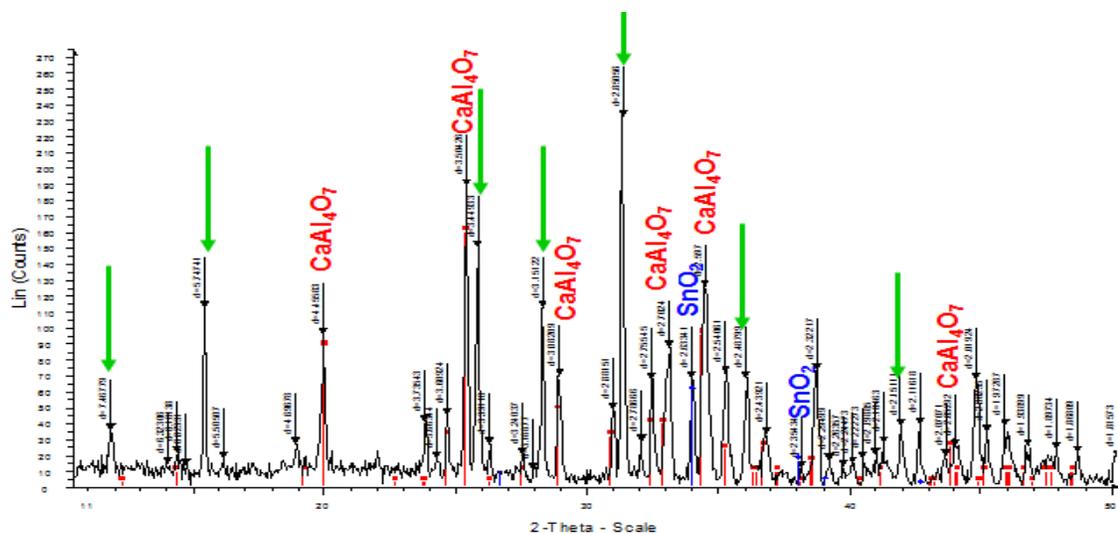


Figura 64. Difractograma de la muestra tres a 1450° C por un tiempo de 24 horas.

En el difractograma de la **figura 64**, se muestra la presencia de las tres fases que forman el triángulo de compatibilidad propuesto, la fase SnO_2 de color azul, la fase CaAl_4O_7 en color rojo y la fase $\text{Ca}_8\text{Al}_{10}\text{Sn}_7\text{O}_{37}$ (KAR2) marcada con flechas verde limón, ya que no se encuentra el patrón de difracción dentro de la base de datos.

A continuación se muestran las micrografías obtenidas para las muestras nueve tratada a 1500°C por 48 horas y veinticuatro tratada a 1550°C por 24 horas (**figura 65 y 66** respectivamente).

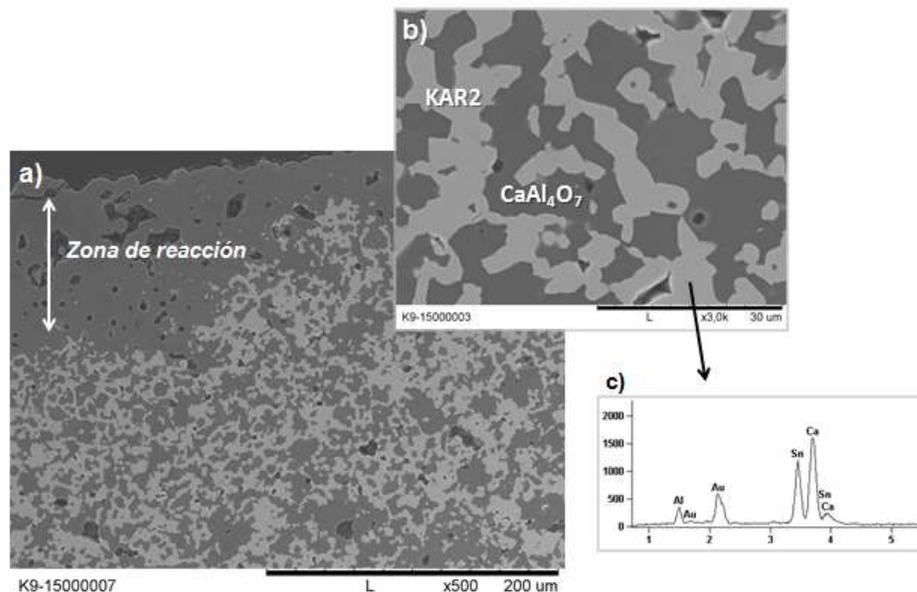


Figura 65. Micrografía obtenida por MEB-EC de la muestra K9 tratada a 1500°C por un tiempo de 48 horas, a) vista a $200\mu\text{m}$, b) vista a detalle $30\mu\text{m}$ y c) gráfico obtenido por microanálisis (EDS).

La micrografía de la **figura 65**, fue obtenida por Microscopía Electrónica de Barrido con Emisión de Campo y Microanálisis mediante espectroscopía de Dispersión de Energías de rayos X, muestra nuevamente el comportamiento de volatilización del SnO_2 en la parte superior de la micrografía (**figura 65a**), en una vista a detalle (**figura 65b**) se observa la presencia de poros (negros), de dos fases mineralógicas, al realizar microanálisis se comprueba la presencia de las fases: CaAl_4O_7 (gris oscuro) y $\text{Ca}_8\text{Al}_{10}\text{Sn}_7\text{O}_{37}$ (gris), también la desaparición de la fase de SnO_2 . El gráfico de la **figura 65c** es el obtenido para un punto de la fase ternaria al realizar microanálisis, el oro presente se debe solamente al



utilizado para recubrir la muestra antes de realizar Microscopía Electrónica de Barrido.

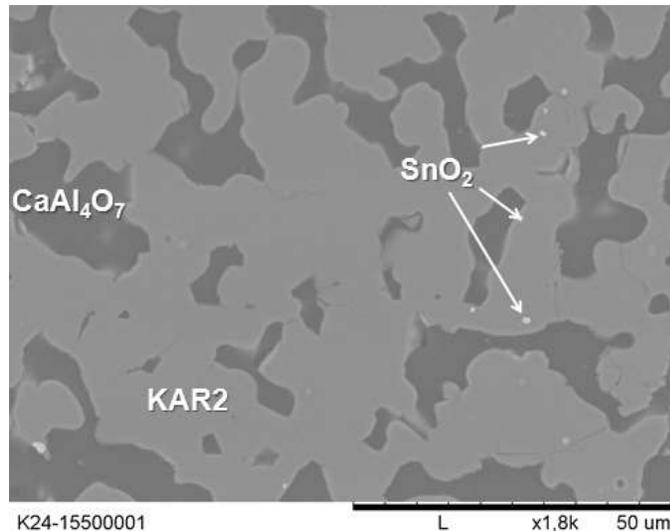


Figura 66. Micrografía obtenida por MEB-EC de la muestra K24 tratada a 1550° C por un tiempo de 24 horas, vista a 50µm.

Así mismo, para la micrografía de la **figura 66** se observan las dos fases (CaAl_4O_7 y $\text{Ca}_8\text{Al}_{10}\text{Sn}_7\text{O}_{37}$) mostradas en la micrografía de la **figura 65b** y trazas de SnO_2 .

Subsistema 11: SnO_2 – CaAl_4O_7 – $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$

Este triángulo de compatibilidad propuesto (**Figura 67**) está formado por las fases SnO_2 , CaAl_4O_7 y $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$, dentro del cual se encuentra la composición treinta y cinco, la manera en que se llevaron a cabo los tratamientos térmicos fue generando una atmósfera de SnO_2 (procedimiento descrito en el capítulo V).

Las composiciones identificadas y caracterizadas por las técnicas de Difracción de rayos X y Microscopía Electrónica de Barrido con Emisión de Campo y Microanálisis con Dispersión de Energía, se reunieron en **la Tabla XIII del APÉNDICE B**.

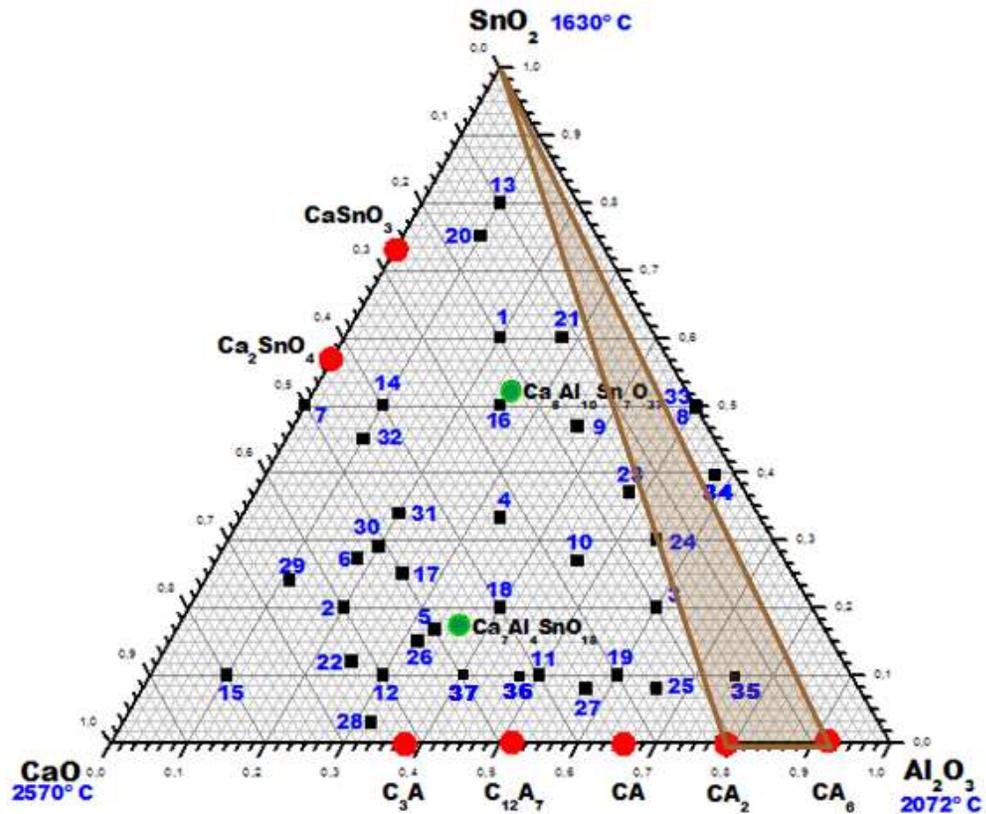


Figura 67. Sistema Ternario CaO-Al₂O₃-SnO₂, muestra el subsistema SnO₂ – CaAl₄O₇ – CaAl₁₂O₁₉ (Triángulo café).

En la **figura 68** se muestra un ejemplo de los difractogramas obtenidos, para la muestra treinta y cinco tratada a 1300° C por un tiempo de 48 horas.

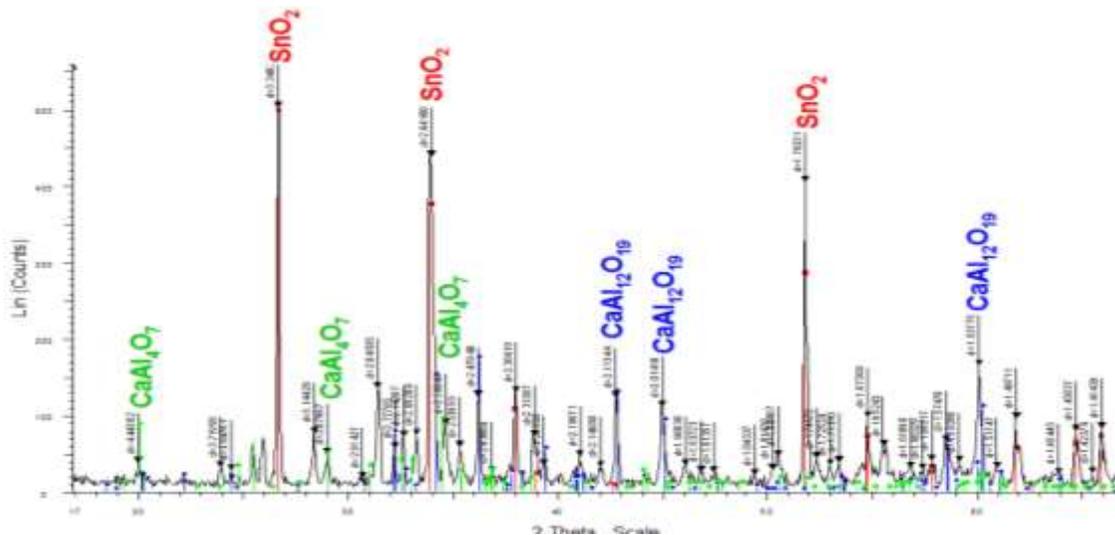


Figura 68. Difractograma de la muestra treinta y cinco a 1300 por un tiempo de 48 Horas.



El difractograma de la **figura 68** muestra la presencia de las tres fases que forman el subsistema: SnO_2 en color rojo, CaAl_4O_7 en color verde limón y $\text{Al}_{12}\text{O}_{19}$ en color azul.

Dentro de las micrografías obtenidas por Microscopía Electrónica de barrido para la muestra treinta y cinco tratada a 1350 por 48 horas, se presenta el siguiente ejemplo (**figura 69**).

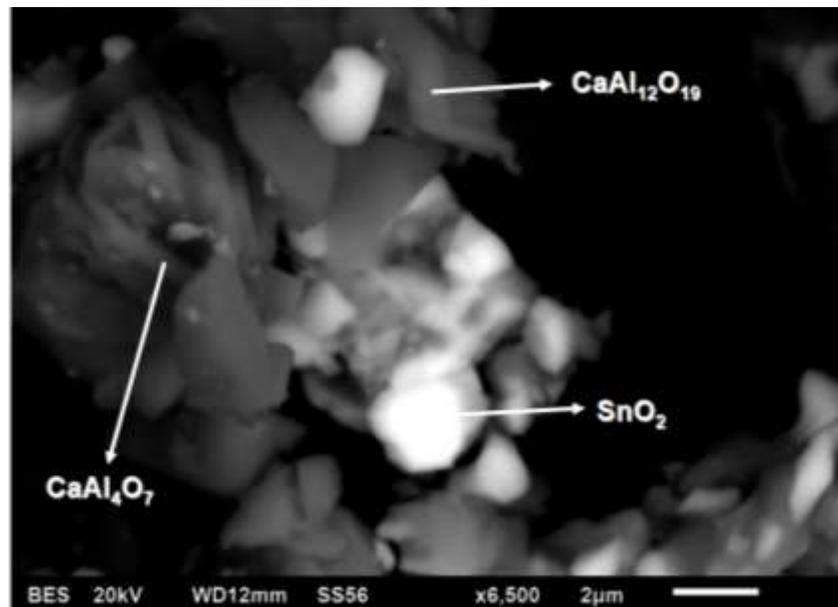


Figura 69. Micrografía obtenida por MEB-EC de la muestra treinta y cinco tratada a 1350° C por un tiempo de 48 horas, vista a 6,500x.

La micrografía de la **figura 69**, fue obtenida por Microscopía Electrónica de Barrido y Microanálisis mediante espectroscopía de Dispersión de Energías de rayos X, se observa la presencia de tres fases mineralógicas, al realizar microanálisis para estas tres fases se comprobó la presencia de las fases: SnO_2 (blanco), CaAl_4O_7 (gris) y $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ (gris oscuro), el fondo negro se debe a la cintilla de carbón que se utiliza para la depositación del polvo de la muestra.



Subsistema 12: $\text{SnO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$

Dentro de este subsistema propuesto (**Figura 70**) se encuentra ubicada la composición treinta y cuatro, la manera en que se llevaron a cabo los tratamientos térmicos fue generando una atmósfera de SnO_2 (procedimiento descrito en el capítulo IV).

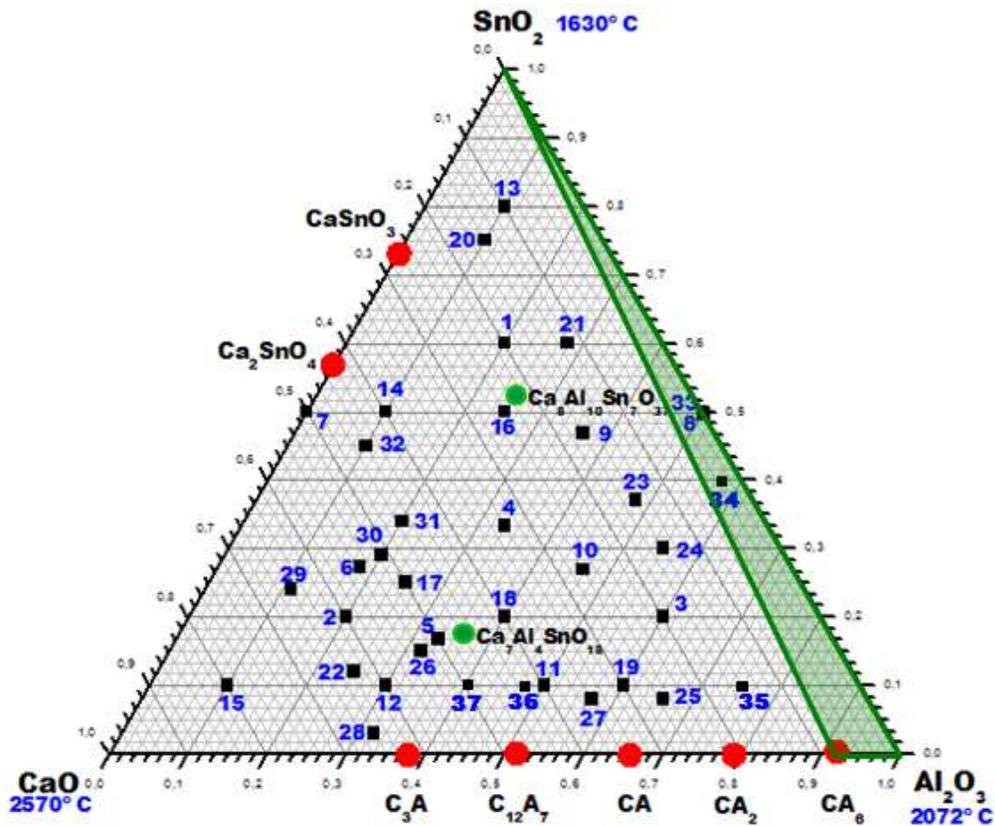


Figura 70. Sistema Ternario $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SnO}_2$, muestra el subsistema $\text{SnO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ (Triángulo verde oscuro).

Los resultados obtenidos por las técnicas utilizadas para la caracterización se juntaron en la **Tabla XIV del APÉNDICE B**.

Se tomó el difractograma realizado a la muestra treinta y cuatro tratada a 1300°C por un tiempo de 72 horas para mostrar un ejemplo de difractograma que presenta las tres fases compatibles (**Figura 71**).

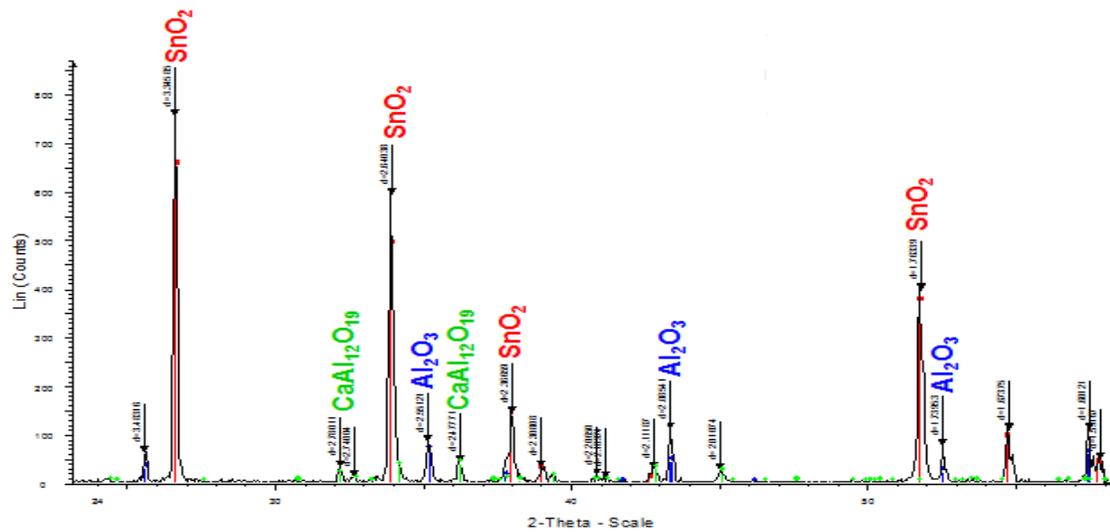


Figura 71. Difractograma de la muestra treinta y cuatro a 1300° C por un tiempo de 72 horas.

El difractograma anterior muestra la presencia de las tres fases compatibles SnO_2 (rojo), Al_2O_3 (azul) y $\text{CaAl}_{12}\text{SnO}_{19}$ (verde limón).

La caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido y Microanálisis mediante espectroscopía de Dispersión de Energías de rayos X, se le realizó a la muestra treinta y cuatro tratada a 1300° C por 72 horas (**figura 72**).

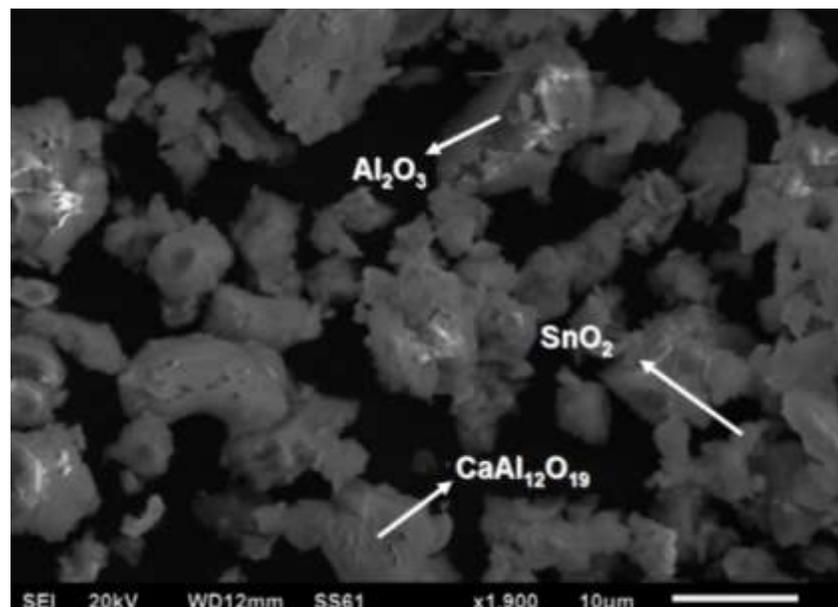


Figura 72. Micrografía obtenida por MEB de la muestra treinta y cuatro tratada a 1300° C por un tiempo de 72 horas, vista a 1,900x.



La micrografía de la **figura 72** vista a 1,900x, muestra la presencia de tres fases mineralógicas: Al_2O_3 (en forma de tabloncillos gris), SnO_2 (partículas pequeñas blancas) y $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ (partículas sobre los tabloncillos de Al_2O_3). El fondo negro se debe a la cintilla de carbón que se utiliza para depositar la muestra en polvo para observarla.

Mediante el estudio realizado para el diagrama de fases ternario $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SnO}_2$, se comprobaron los doce triángulos de compatibilidad (**figura 73**), de los cuales, fueron comprobados por su caracterización por Difracción de rayos X (DRX), Microscopía Óptica de Luz Reflejada y Microscopía Electrónica de Barrido con Emisión de Campo y Microanálisis mediante espectroscopía de Dispersión de Energías de rayos X.

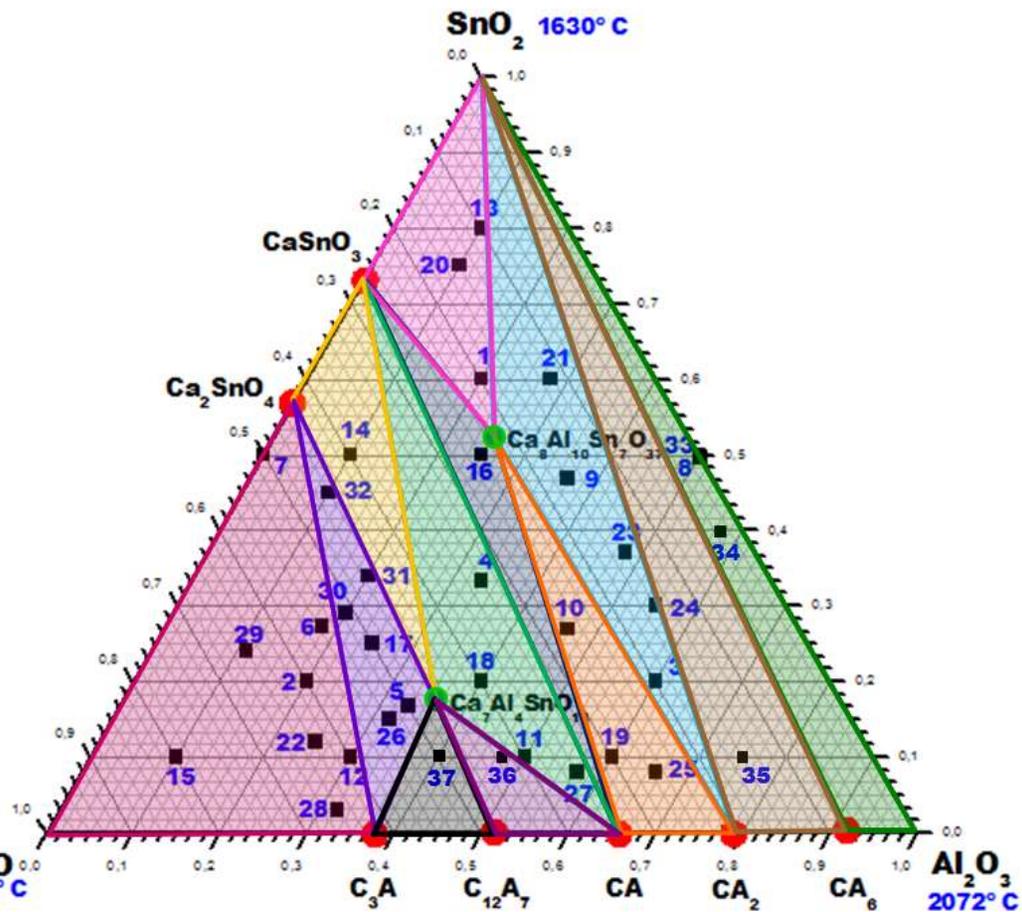


Figura 73. Diagrama de fases ternario $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SnO}_2$ en el que están representados los triángulos de compatibilidad propuestos.

De acuerdo a todos los resultados obtenidos y considerando el comportamiento de volatilización del SnO_2 , se propone un diagrama de fases cuaternario (**figura 74**) tomando en cuenta cada uno de los elementos que forma parte del sistema ternario en el presente trabajo, en el se ubican cada una de las fases binarias y ternarias reportadas en la literatura formando un tetraedro (**figura 74b**), dentro del cual se localizan todas las composiciones que fueron preparadas.

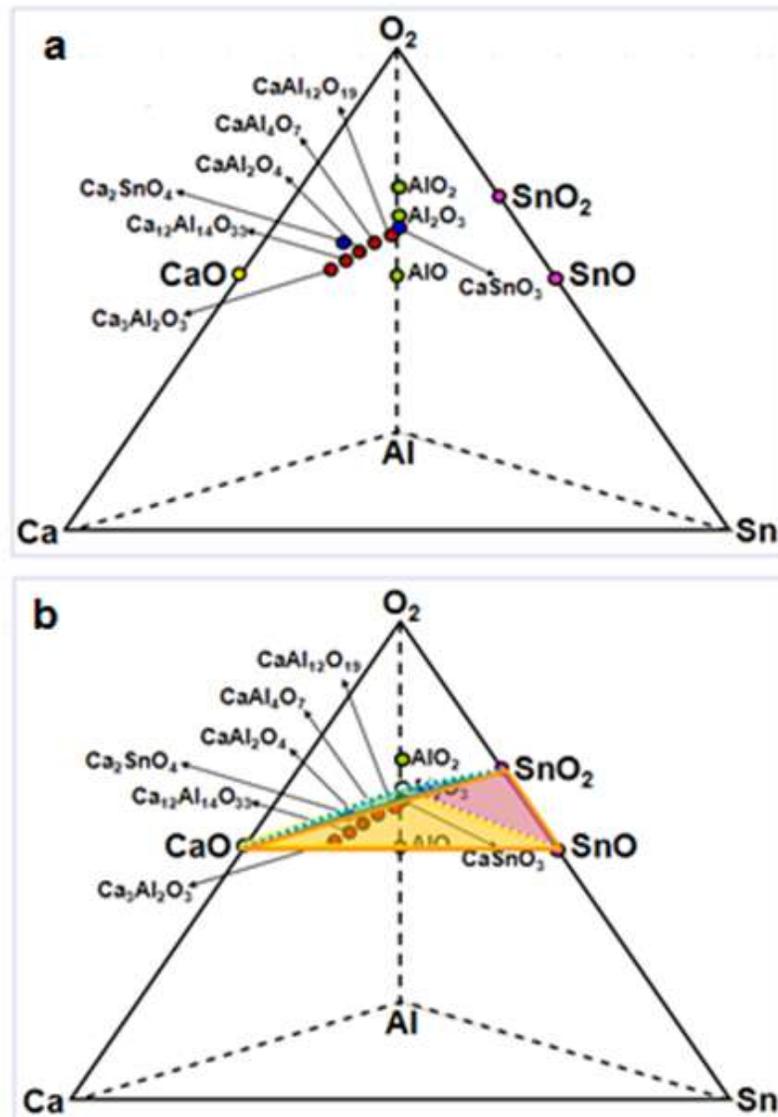


Figura 74. Diagrama cuaternario propuesto (Ca – Al - Sn – O₂), a) Ubicación de las fases binarias y ternarias reportadas en la literatura y b) Representación del tetraedro dentro del cual de localizan las composiciones preparadas.



- **APLICACIÓN TECNOLÓGICA**

De acuerdo a la hipótesis planteada para el presente trabajo, la aplicación tecnológica fue enfocada para la industria del cemento.

Para tal efecto se preparó un cemento Portland, utilizando la formula general, donde se sustituyó el SiO_2 por el SnO_2 . La **figura 75** muestra el material cementante color café claro obtenido.



Figura 75. Material cementante de color café claro.

Los resultados del cemento obtenido se caracterizaron por Difracción de rayos X para comprobar la existencia de la formación de las fases mayoritarias de éste (**tabla VII**).

Tabla VII. Resultados de la caracterización por DRX de la composición preparada con la formulación del Clinker del cemento Portland intercambiando el porcentaje de SiO_2 por SnO_2 .

Temperatura (° C)	Tiempo (h)	Fases identificadas por DRX
1150	7	CaO , Ca_2SiO_4 , $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$
1200	7	CaO , Ca_2SiO_4 , $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$
1250	7	CaO , Ca_2SiO_4 , $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$
1300	7	CaO , Ca_2SiO_4 , Ca_3SiO_5 , $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$

Como puede observarse las fases del cemento se obtuvieron a 1300°C por un tiempo de 7 horas, el difractograma (**figura 76**), muestras los patrones correspondientes a dichas fases.

Cabe mencionar que es evidente que una de las fases mayoritarias del cemento (C_3S) resultó ser isoestructural a la formada como C_3Sn al sustituir el SiO_2 por el SnO_2 .

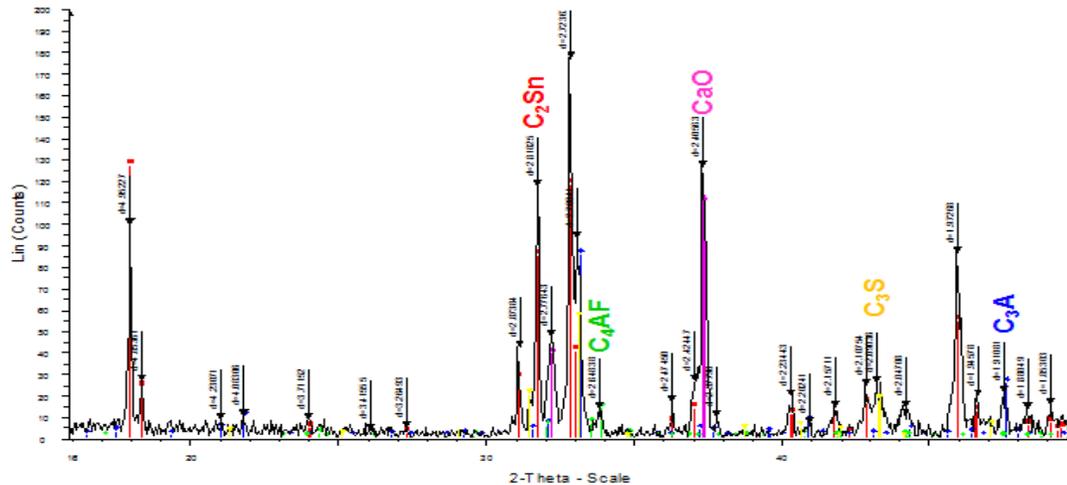


Figura 76. Difractograma obtenido de la composición tratada a 1300° C por 7 horas

En el difractograma se muestran las fases etiquetadas en los picos representativos de máxima intensidad, correspondientes al C_2Sn en color rojo, C_3Sn en color amarillo (isoestructural a la fase C_3Sn), C_3A en color azul y la fase C_4AF en color verde limón. Estas fases, son las fases mayoritarias del Clinker cemento Portland.

Por otro lado, además de las cuatro fases mayoritarias del cemento, éste presenta siempre la fase CaO conocida como cal libre, la cual también esta presente en el difractograma.

El cemento obtenido también fue sometido a un análisis por Microscopía Electrónica de Barrido y Microanálisis mediante espectroscopía de Dispersión de Energías de rayos X (MEB-EDX), los resultados se pueden ver en la micrografía de la **figura 77**.

En la micrografía (**Figura 77**), se observa la presencia de las fases mayoritarias del cemento Portland: C_3S (isoestructural a la fase C_3Sn), C_2Sn , C_3A y la fase C_4AF , analizadas por Microanálisis mediante espectroscopía de Dispersión de Energías de rayos X, donde se comprueba la presencia de estas.

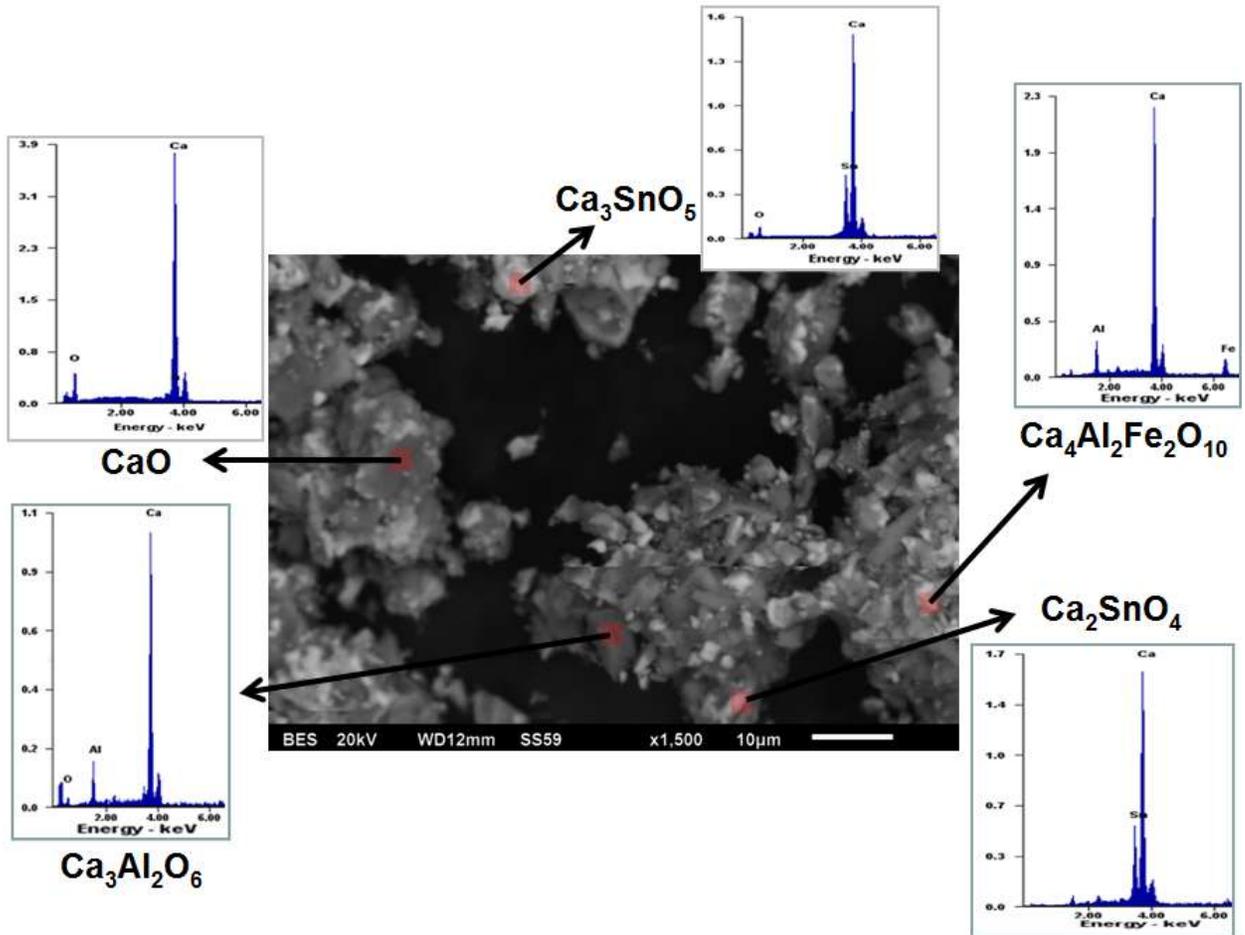


Figura 77. Micrografía obtenida por MEB de la composición formulada mediante el Clinker del cemento Portland tratada a 1300° C por un tiempo de 7 horas, vista a 1,500x.

Para revisar el comportamiento de las propiedades del cemento obtenido, se sometió a un análisis de medición del flujo de calor, obteniéndose los resultados que se muestran en la **figura 78a** comparados con la curva de flujo de calor de un cemento tomado como referencia (**figura 78b**). Para esta prueba, el tipo de cemento utilizado como referencia fue un CPC40 de la marca CEMEX MONTERREY, elaborado principalmente con clinker gris, yeso natural, puzolanas naturales y caliza. Este cemento corresponde a la clasificación de CPC (Cementos Portland Compuestos) de la actual norma mexicana para cementos en México, NMX- C-414-ONNCCE.

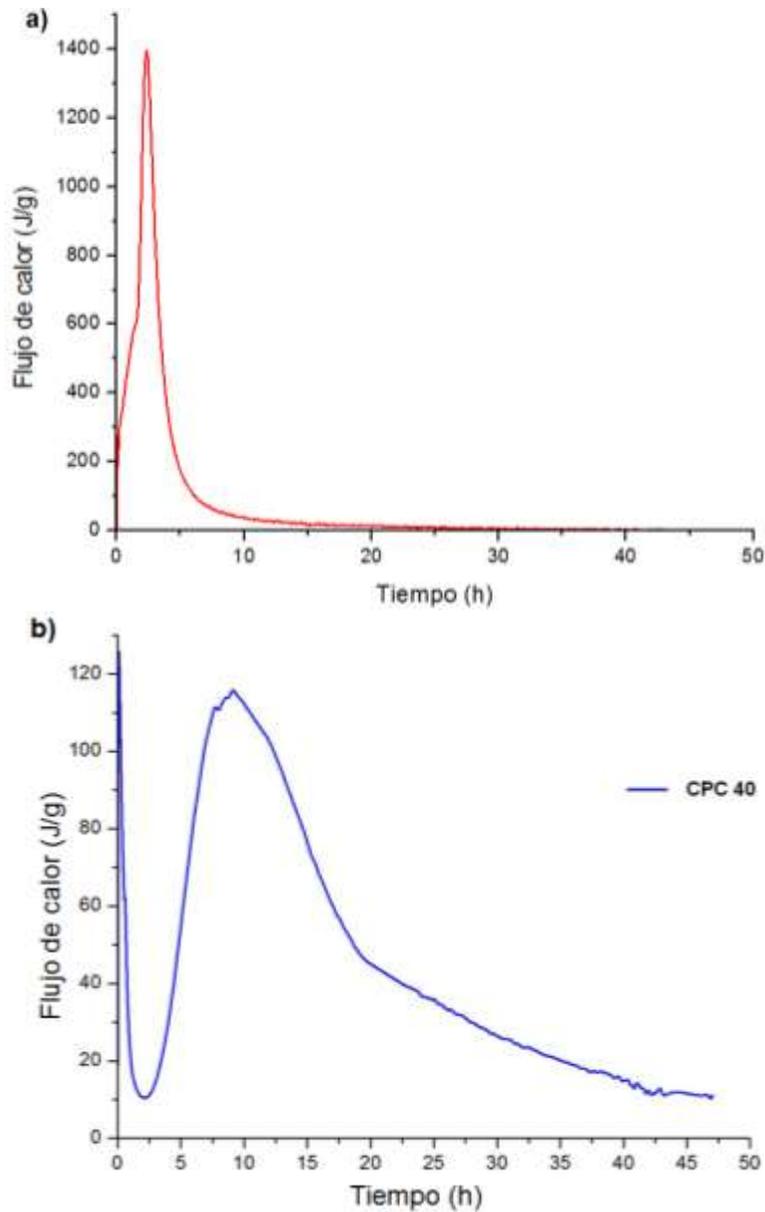


Figura 78. a) Flujo de calor de la muestra y b) flujo de calor del cemento de referencia.

Como se puede observar, el grafico de la **figura 78a** muestra un comportamiento muy diferente al del cemento tomado como referencia de la **figura 78b**, ya que la muestra cementante termina de reaccionar con el agua a las 10 horas en una sola etapa, llevándose a cabo en esa etapa una serie de reacciones entre los materiales involucrados siendo estas muy exotérmicas (aprox. 1400J/g), mientras que el cemento de referencia su reacción la hace en cuatro etapas (Proceso de hidratación inicial, Período de inducción o fase de

retardo, Desaceleración y endurecimiento, y Curado), además las reacciones que ocurren en el cemento Portland de referencia son menos exotérmicas que las del material cementante (aprox. 125J/g).

Para el comportamiento de rápido fraguado, como ocurre en este caso para el material cementante obtenido en el presente trabajo, presenta propiedades de agrietamiento y baja resistencia, para estos casos, se recomienda el uso de materiales que retarden las reacciones de hidratación y que eviten el agrietamiento como lo son los aditivos químicos, algunos ejemplos son: Inorgánicos (ZnO , PbO , PO_4H_3 , BO_4H_3), Orgánicos (ácido orgánico, glicerina)^[126]. En estudios más recientes se han realizado trabajos con el uso de N_2 para desacelerar las reacciones de hidratación^[127], y también el uso de azúcar de mesa comercial como retardador de las reacciones de hidratación y evitar así agrietamientos^[128].

Como un experimento más (prueba física), para comprobar si el uso del azúcar podría ser efectivo como retardador a la hidratación del cemento obtenido, se prepararon tres mezclas de muestra cementante con 1, 3 y 5 por ciento en peso de azúcar respectivamente en contacto con agua ($w/c = 0.4$) y se aplicaron como recubrimiento a un ladrillo comercial para observar el comportamiento del material. En la **figura 79** se muestra el material cementante de color café claro obtenido y el azúcar morena comercial utilizada para hacer las pruebas de retardado de hidratación y la **figura 80a** presenta el material cementante al ladrillo recién aplicado y en **figura 80b** la evolución del fraguado a los tres días de la aplicación.

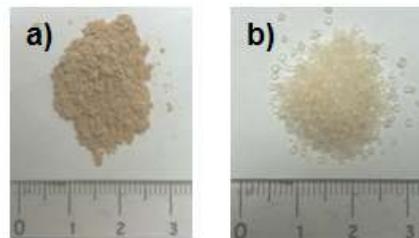


Figura 79. Material cementante color café claro obtenido y b) azúcar morena comercial.

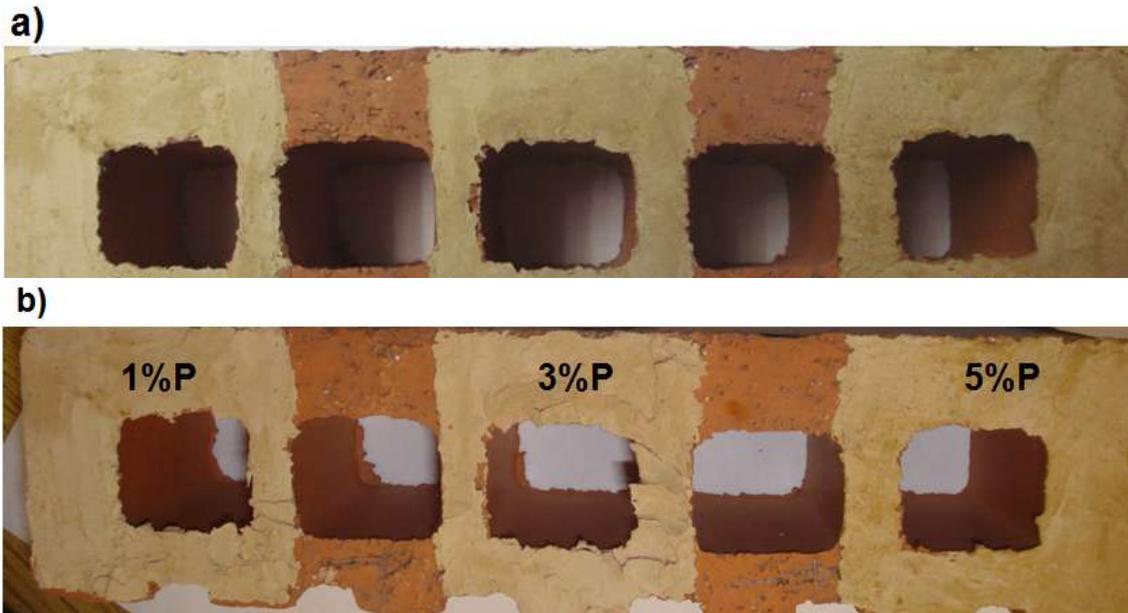


Figura 80. a) Inicio de la aplicación de las mezclas (material cementante y azúcar) al ladrillo y b) evolución del fraguado de las mezclas a los tres días de la aplicación.

La **figura 80a** presenta el cemento con azúcar recién aplicado, donde se observa un comportamiento similar en los tres casos (1,3 y 5% en peso de azúcar), al observar las mezclas aplicadas después de un tiempo de tres días (**figura 80b**), en las mezclas con 1% y 3% en peso de azúcar se puede ver notablemente agrietamiento en la parte inferior de la aplicación, mientras que en la mezcla de 5% en peso de azúcar no se aprecia dicho comportamiento, lo que nos indica que con un 5% en peso de azúcar el material cementante mejora su comportamiento al retardar las reacciones de hidratación y previene el agrietamiento.

Por lo cual consideramos que el material obtenido resultó ser un material con aplicación tecnológica de la industria del cemento.



CAPÍTULO 6
CONCLUSIONES



CONCLUSIONES

Se estudió el diagrama de fases ternario CaO-Al₂O₃-SnO₂ a temperaturas que varían desde 1100° C a 1675° C por tiempos de reacción de 12 hasta 144 horas.

Se encontró que el SnO₂ a temperaturas superiores a los 1300° C se volatiliza.

Se propuso un diagrama binario para el sistema Al₂O₃-SnO₂ y otro para el sistema CaO-SnO₂.

También se propuso un diagrama de fases ternario para cada uno de los sistemas binarios (Al₂O₃-SnO₂ y CaO-SnO₂) tomando en cuenta los elementos que los componen.

Se determinaron doce triángulos de compatibilidad o subsistemas a lo largo del diagrama en la isoterma de 1450° C por 72 horas:

- Subsistema 1: CaO – Ca₂SnO₄ – Ca₃Al₂O₆
- Subsistema 2: Ca₂SnO₄ – Ca₃Al₂O₆ – Ca₇Al₄SnO₁₈
- Subsistema 3: Ca₂SnO₄ – CaSnO₃ – Ca₇Al₄SnO₁₈
- Subsistema 4: Ca₃Al₂O₆ – Ca₁₂Al₁₄O₃₃ – Ca₇Al₄SnO₁₈
- Subsistema 5: Ca₁₂Al₁₄O₃₃ – CaAl₂O₄ – Ca₇Al₄SnO₁₈
- Subsistema 6: CaAl₂O₄ – CaSnO₃ – Ca₇Al₄SnO₁₈
- Subsistema 7: CaAl₂O₄ – CaSnO₃ – Ca₈Al₁₀Sn₇O₃₇
- Subsistema 8: CaAl₂O₄ – CaAl₄O₇ – Ca₈Al₁₀Sn₇O₃₇
- Subsistema 9: SnO₂ – CaSnO₃ – Ca₈Al₁₀Sn₇O₃₇
- Subsistema 10: SnO₂ – CaAl₄O₇ – Ca₈Al₁₀Sn₇O₃₇
- Subsistema 11: SnO₂ – CaAl₄O₇ – CaAl₁₂O₁₉
- Subsistema 12: SnO₂ – Al₂O₃ – CaAl₁₂O₁₉



Se propuso un diagrama de fases cuaternario tomando en cuenta los elementos que componen el sistema ternario que fue estudiado ($\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$).

Se confirmaron dos nuevas fases: $\text{Ca}_7\text{Al}_6\text{SnO}_{18}$ y $\text{Ca}_8\text{Al}_{10}\text{Sn}_7\text{O}_{37}$, KAR1 Y KAR2 respectivamente.

Se obtuvo el Clinker del cemento Portland con las fases: Ca_2SnO_4 (C_2Sn), Ca_3SnO_5 (C_3Sn), $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ (C_3A), $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$ (C_4AF), CaO (C).

Las fases del cemento C_2S y C_3S resultaron ser isoestructurales a C_2Sn y C_3Sn al intercambiar en la formulación del cemento Portland el SiO_2 por el SnO_2 .

Se obtuvo un material cementante con comportamiento de rápido fraguado pero con propiedades de agrietamiento y baja resistencia. Para mejorar las propiedades del material cementante se agregó azúcar como aditivo, obteniendo mejor resultado con 5% en peso de adición de azúcar.

Se obtuvo un cemento portland el cual se comparó con un cemento comercial de la localidad.

El cemento obtenido resultó ser un material con aplicación tecnológica para la industria del cemento, como un recubrimiento de fachada.

Se ha podido incorporar un metal pesado (SnO_2) en una matriz estable ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$) como la del cemento Portland.



REFERENCIAS



REFERENCIAS

1. Martín Lomas M. y Veciana Miró J., "Diseño y preparación de nuevos sistemas moleculares", Revista El futuro de la química en Europa, Volumen 31.
2. López Mateo L., "La Nueva Cerámica una Revolución Tecnológica del siglo XXI", Revista química, No. 20, Volumen 53 (2000).
3. Encino Landero A., "Disminuir y Minimizar Residuos", Revista manufactura, Enero, Volumen 16. (1996)
4. Francis A.A., Journal of the American Ceramic Society. 88:1859-1863 (2005).
5. Bernardo E., Varraso M., Cadamuro F. and Hreglicg S., Journal of Non-Crystalline Solids. 352:4017-4023 (2006).
6. La Grega D. M., Buckingham L. P. y Evans J. C., "Gestión de Residuos Tóxicos", Mc. Graw Hill, Madrid (1996).
7. Henao Hector, Itagaki Kimo, Metallurgical and Materials Transactions B, Volume 35, Number 6, 1041-1049 (2004).
8. Kreith F., "Handbook of Solid Waste Management", Mc. Graw-Hill, 1.1 y 15.1, (1994).
9. López Armendáriz P., "Efecto de la Incorporación de Níquel en el Clinker del Cemento", Tesis de Maestría en Ingeniería Cerámica, UANL, Octubre (1997).
10. Bolio-Arceo H. y Glasser F. P., "Journal Advances in Cement Research", Volumen 10, 25, (1998).
11. Welch J. H., "Nature.", 191, 559 (1961).
12. Gentile A. L. and Foster W. R., "Calcium Hexaluminate and Its Stability Relations in the System $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_3$ ". J. Am. Ceram. Soc., 46, 74-76, (1963).
13. Massazza F. and Sirchia E., Ann. Chim., Rome, 49, 1369, (1959).
14. Koelmans H. and Verhagen C. M. C., J. Electro-chem. Soc., 106 [8] 679, (1959).
15. Vázquez B., "Estudio del diagrama de fases $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CoO}$ ", Tesis de maestría en ciencias con esp. en Ingeniería Cerámica; Esc. Posgrado F.C.Q.-UANL, (1997).
16. Vázquez B., Torres-Martínez L. M., Alvarez N., Vente J. F. and Quintana P., "Subsolidus Phase Equilibria in the System $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CoO}$ and the Crystal Structure of Novel $\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$ ", Journal of Solid State Chemistry, 166, 191-196 (2002).
17. Gibbs J. M., The Collected Work of J. W. Gibbs, Volumen I, Longmans, Green and Co., New York, 54-371, (1928).



18. Gibbs J. M., The collected work of J. W. Gibbs, Trans. Conn. Acad. Sci., 3, 108-248 y 343-524, (1876).
19. Smart L. y Moore E.; Química del Estado Sólido, Una Introducción, Editorial Addison Wesley Iberoamericana, (1995).
20. Floyd A. H., Introduction to Phase Equilibria in Ceramic System, Marcel Dekker, Inc. USA, (1984).
21. Levin E. M., Robbins C. R. and McMurdie H. F., Phase Diagrams for Ceramics, Compiled at the National Bureau of Standards, Editor M. K. Reser, Copyright by the American Ceramic Society, Printed in USA, Metal Oxide Systems, (Figuras 712, 598 y 630), p 246, 210 y 219, (1960).
22. de Aza A. H., Diseño y Desarrollo de Materiales de Alta Alúmina con Matrices de Espínela y Hexaluminato Cálcico, Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, España, Octubre, (1997).
23. de Aza A. H., Pena P., de Aza S., Ternary System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO}$: I, Primary Phase Field of Crystallization of Spinel in the Subsystem $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-CaAl}_4\text{O}_7\text{-CaO-MgO}$, J. American Ceramic Society, p 2193-2203, (1999).
24. de Aza A. H., Iglesias J. E., Pena P. and de Aza S., Ternary system: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO}$: Part II, Phase Relationships in the Subsystem $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgAl}_2\text{O}_4\text{-CaAl}_4\text{O}_7$, J. American Ceramic Society, p 919-927, (2000).
25. Osborn E. F., De Vries R. C., Gee K. H. and Kraner H. M.; Optimum Composition of Blast Furnace Slags Deduced from Liquidus Data for the Quaternary System $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, J. Metals, (1954).
26. Rodríguez J. y López T., "Gran enciclopedia de Minerales y Fósiles", Editorial Servilibro, Madrid, España, 68, 106 y 107, (1990).
27. Ararat-Ibarguen Carlos E., Montenegro Alejandra, Rodríguez-Páez Jorge E. y Urresta Aragón Julián, Efecto de la naturaleza del precursor sobre las características de las nanopartículas de SnO_2 sintetizadas, *Química Nova*, Vol. 30, No. 7, 1578-1583, (2007).
28. Taylor H. F. W. "La Química de los Cementos"; Vol. II, cuarta parte; Cap. 2 J. H. Welch, "Equilibrio de fases y química de altas temperaturas en el sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ y sistemas relacionados", Ed. URMO, S. A. de Bilbao, (1978).
29. Shepherd E. S., Rankin G. A. and Wrigth F. E., "The Binary System of Alumina with Silica, Lime and Magnesia", Amer. J. Sci., 28[4], 293-301, (1909).
30. Lee F. M. and Desh C. H., "The Chemistry of Cement and Concret" 2º Edición Edward Arnold and Co. p 52 London, (1956).
31. Roy D. M. and Roy R., "Chemistry of Cement", Proceedings of the Fourth International Symposium, Washington 1960, U. S. Department of Commerce. National Bureau of Standars, Monografía 43, p 307, (1962).
32. Majumdar A. J., "The Quaternary Phase in High-Alumina Cement" Trans. Brit. Ceram. Soc., 63[7] 357, (1964).



33. Lagerquist V. K., Wallmark S. Y., Westgren A. Z., X-Ray Study of the System $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (in Ger) *Anorg. Chem.*, 234, 1-16, (1937).
34. Rankin G. A. and Wright F. E., "The Ternary System $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ " *J. Amer. Sci*; 39 [4th series] 1-79, (1915).
35. Fililenko N. E. and Lavrov I. V., "Calcium Hexaluminate in the System $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ (in Russ)", *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 66, 673-676 and "The System $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ ", 64, 529-532, (1949).
36. Williamson J. and Glasser F. P., *J. Appl. Chem.*, 12, 535, (1962).
37. Goldsmith J. R., "The Compound $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ ", *J. Geol.*, 56, 80-81, (1948).
38. Gloria C. and Burdese A., "The Binary System Calcium Oxide-Aluminum Oxide", *Roentgenographic Studies. Conducted with Mono-Crystals of $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ Isolated from Aluminous Cement.*, *Ric., Sci*, 21, 1613-1622, (1951).
39. Wisnyi L. G., "The High Alumina Phases in the System Lime-Alumina", Ph. D. Thesis Rutgers University, New Brunswick, NJ, (1965).
40. Rolin M. and Pham H. T., "Phase Diagram of Mixtures not Reacting with Molybdenum" (in Fr.), *Rev. Hutes. Temp. Refract.*, 2, 175-185, (1965).
41. Rolin M. and Pham H. T., "Le Systeme Aluminate de Calcium-Alumine", *Rev. Hutes. Temp. Refract.*, 2 [2] 181, (1965).
42. R. W. Nurse, J. H. Welch and A. J. Majumdar, "The $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ System in a Moisture-free Atmosphere", *Trans. Br. Ceram. Soc.*, 64, 409-18, (1965).
43. Ramakrishna Rao R., "Liquidus Relation in the Quaternary Subsystem $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{-CaAl}_4\text{O}_7\text{-CaAl}_2\text{SiO}_7\text{-MgAl}_2\text{O}_4$ ", *J. Am. Ceram. Soc.*, 51 [1] 50-54, (1968).
44. Hallstedt B., "Assessment of the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ System", *J. Am. Ceram. Soc.*, 73 [1] 15-23, (1990).
45. Sundman B., Jansson B. and Andersson J. O., "The Thermo-Cal Data Bank System, CALPHAD: Comput Coupling Phase Diagrams Thermochem", 9, 153-90 (1985).
46. Criado E., De Aza S. and Estrada D. A., "Características dilatométricas de los aluminatos de calcio", *Bol. Soc. Esp. Ceram. y V.*, 14 [3] 271-73 (1975).
47. Criado E., De Aza S. and Estrada D. A., "Estudio dilatométrico sobre la formación de dialuminato y hexaluminato de calcio en cementos y hormigones refractarios", *Bol. Soc. Esp. Ceram. y V.*, 15 [5] 319-21 (1976).
48. Criado E., Caballero A. and Pena P., "Microestructural and Mechanical Properties of Alumina-Calcium Hexaluminate Composites", Printed at the World Congress on High Tech Ceramics (Milan, Italy June 23-28 1986), también en *High Tech Ceramics* edited by P. Vincenzini, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, Printed in The Netherlands pp 2279-89 (1987).



49. Eliézer N., Howald R. A. and Roy B. N., "Reply to Hemingway's Comment on Thermodynamic Properties of Calcium Aluminates", *J. Phys. Chem.*, 86, 2803-804 (1982).
50. Chatterjee A. K. and Zhmoidin G. I., *J. Mater. Sci.*, 7 [1] 93 (1972).
51. Barezak V. J. and Insley R. H., "Phase Diagram for Ceramist", System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$, Fig. 315, *Journal American Ceramic Society*, 45, [3] 144 (1972).
52. Pfaff Gerhard, Chemical synthesis of calcium stannates from peroxo precursors, *Materials Science and Engineering*, 156-161, (1995).
53. Muan Arnulf y Gee C. L., "Phase Diagram for Ceramist", System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fig. 27 y 2095, *Journal American Ceramic Society*, (1958).
54. Muan Arnulf y Phillips Bert, Phase Diagram for Ceramist, System $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$, Fig. 43 y 44, *Journal American Ceramic Society*, (1958).
55. Cassedanne J., Phase Diagram for Ceramist, System $\text{SnO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fig. 4210, *Journal American Ceramic Society*, (1966).
56. Pask J. A., "Importance of Starting Materials on Reactions and Phase Equilibria in the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ System", *J. of the European Ceram. Soc.*, 16, 101-08, (1996).
57. Bowen N. L. and Greig J. W., "The System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ", *J. Am. Ceram. Soc.*, 7, 238-254 (1924), *ibid*, p. 410, (1924).
58. Bauer W. H. and Gordon I., *J. Am. Ceram. Soc.*, 33, 140 (1950) y 34, 250, (1951).
59. Toropov N. A. and Galakhov F. Y., "New Results on the System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ " *Voprosy Petrograf. iMineral, Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 78, 299-302, (1951).
60. Shears E. C. and Archibald W. A., *Iron Steel (London)*, 27, 26, (1954).
61. Toropov N. A. and Galakhov F. Y., "The Mullite Problem" *Voprsy Petrograf, iMineral, Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 2, 245-55, (1953).
62. Aramaki S. and Roy R., "Revised Equilibrium Diagram for the System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ " *Nature*, 184, 631-632, (1959).
63. Welch J. H., *Nature, Land*, 186, 545 (1960) and *Trans. 7th Int. Ceram. Cong. Londres* p. 197, (1960).
64. Grofcsik J. and Tamás F., "Mullite, Its Structure, Formation and Significance" *Akadémicas Kiado, Budapest*. (1961).
65. Trômél G., Obst K. H., Konopicky K., Bauer H. and Patza J., "Untersuchungen in System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ " *Ber. Deut. Keram. Ges.*, 34, 397-402 (1957) y 34, 108 (1958).
66. Aramaki S. and Roy R., "Revised Phase Diagram for the System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ", *J. Am. Ceram. Soc.*, 45 [5] 229-242, (1962).
67. Davis R. F. and Pask J. A., Davis R. F. and Pask J. A., "High Temperature Oxides" Part IV, Ed. A. M. Alper p.33, (1971).



68. Aksay I. A. and Pask J-A., "Stable and Metaestable Equilibria in the System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ", J. Am. Ceram. Soc., 58 [11 y 12] 507-512, (1975).
69. Toropov N. A. and Galakhov F. Y., Izvest. Akad. Nauk. SSSR Otdel. Khim. Nauk., 9 (1958).
70. Sacks *et al.*, J. Am. Ceram. Soc., (1991).
71. Guse W., J. Crystal Growth, 26 y 151, (1974).
72. Guse W. and Mateika D., J. Crystal Growth, 26 y 237, (1974).
73. Shindo I. D., Thesis, TOHOKU University, Japan, (1980).
74. Davis R. F. and Pask J. A., "Diffusion and Reaction Studies in the System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ", J. Am. Ceram. Soc., 55 [10] 525-531, (1972).
75. Pask J. A., "Mullite and Mullite Matrix Composites", eds S. Somiya, R. F. Davis and J. A. Pask; Am. Ceram. Soc. Trans., Vol 6, p. 1, (1990).
76. Pask J. A., Ceramics Int., 9, 107, (1983).
77. Pask J. A., Ceramics Developments-Materials Science Forum, part 1, eds C. C. Sorred and B. Ben-Nisan, p 1, (1988).
78. Yoldas B. E., "Mullite and Mullite Matrix Composites", eds S. Somiya, R. F. Davis and J. A. Pask; Am. Ceram. Soc. Trans., Vol 6, p 255, (1990).
79. Zhang X. W., Tomsia A. P., Yoldas B. E. and Pask J. A., J. Am. Ceram. Soc., 70, 704, (1987).
80. Sacks M. D., Lee H. W. and Pask J. A., "Mullite and Mullite Matrix Composites" eds S. Somiya, R. F. Davis and J. A. Pask, Am. Ceram. Soc. Trans., Vol 6, p 167, (1990).
81. Risbud S. H., Draper V.F. and Pask J. A., J. Am. Ceram. Soc., 61, 471, (1978).
82. Krivier W. M. and Pask J. A., J. Am. Ceram. Soc., 66 y 649, (1983).
83. Klug F. J., Prochaska S. and Doremus R. H., "Alumina-Silica Phase diagram in the Mullite Region", J. Am. Ceram. Soc., 71 [10] 750-759, (1987).
84. Prochazka S. and Klug F. J., Infrared-Transparent Mullite Ceramic, J. Am. Ceram. Soc., 66 [5] 874-880 (1983).
85. Sainz Trigo M^o Antonia, "Obtención de mullita a partir de la transformación térmica de Cianita. Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, España, (1995).
86. Horibe T. and Kuwabara S., Thermo-Analytical Investigation of the Phase Equilibria in the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ System, Bull. Chem. Soc. Jpn., 40 [4] 972-82, (1967).
87. Day A. L. and Shepherd E. S., "The Lime-Silica Series of Minerals", J. Am. Chem. Soc., 28 [9] 1089-1114, (1906).



- 88.** Greig J. W., "Immiscibility in Silicate Melts", Amer. J. Sci., 13 [5thseries] 1,154 (1927).
- 89.** Nurse R. W., proceedings of the Third International Symposium on the Chemistry of Cement, London 1952, p 56. Cement and Concrete Association, Londres (1954).
- 90.** Welch J. H. and Gutt W., "Tricalcium Silicate and its Stability within the System CaO-SiO₂", J. Am. Ceram. Soc., 42 [4] 11-15, (1959).
- 91.** Tromel G., Naturwissenschaften, 36, 88, (1949).
- 92.** Yannaquis N. and Guinier A., Bull. Soc. Franc. Minér., 82, 126, (1959).
- 93.** Smith D. K., Majumdar A. J. and Ordway F., J. Am. Ceram. Soc., 44, 405 (1961).
- 94.** Vasenin F. I., Zh. Prikl. Khim., Leningr., 21, 429 (1948).
- 95.** Toropov N. A., Volkonskii B. V. and Sadkov V.I., Dokl. Akad, Nauk, SSSR, 112, 467 (1957).
- 96.** Newman E. S. and Wells L. S., J. Res. Nat. Bur. Stand., 36, 137 (1946).
- 97.** Bogue R. H., "The Chemistry of Portland Cement" 2^{da} Ed. Reinhold, Publishing Co. New York, (1955).
- 98.** Roy D. M., "Studies in the System CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O: III. New Data on the Polymorphism of Ca₂SiO₄ and Its Stability the System CaO-SiO₂-H₂O", J. Am. Ceram. Soc. 41, 293-299, (1958).
- 99.** Burggraaf A. J., "Science of Ceramics", edited by K. J. de Vries, Vol. 9, Published by the Nederlandse Keramische Vereniging, p. 292 (1977).
- 100.** Hanic F., Kaprálik I., Figus V. and Stracelsky J., "Polymorphism and Transformation of β-Ca₂SiO₄", Trans J. Br. Ceram. Soc., 82, 205-07, (1983).
- 101.** Puertas F. and Treviño F., "Examinations by Infra-red Spectroscopy for the Polymorphs of Dicalcium Silicate", Cement and Concrete Research, Printed in USA, Vol. 15, 127-32 (1985).
- 102.** Hanic F., Kamarad J., Stracelsky J. and Kaprálik I., "The p-T Diagram of Ca₂SiO₄", Br. Ceram. Trans. J., 86, 194-98, (1987).
- 103.** Kriven W. M., Chan C. J. and Barinek E. A., "The Particle-Size Effect of Dicalcium Silicate in a Calcium Zirconate Matrix", Science and Technology of Zirconia III, Copyright the American Ceramic Society Advances in Ceramics, Vol. 24, 145-155 (1988).
- 104.** Kriven W. M., "Possible Alternative Transformation Tougheners to Zirconia: Crystallographic Aspects", J. Am. Ceram. Soc. 71,[12] 1021-30, (1988).
- 105.** Philips B. and Muan A., J. Am. Ceram. Soc., 42 [9] 414, (1959).
- 106.** Osborn E. F. and Muan A., Phase Equilibrium Diagrams of Oxide Systems Plate 1, 2, 3 Publishing by the Am. Ceram. Soc., and the Edward Orton, Jr., Ceramic Foundation, Columbus, Ohio, (1960).



- 107.** Filonenco N. E. and Lavrov I. V., "Investigations of Equilibrium Conditions in the Al_2O_3 Corner of the System $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ". Zhur. Priklad. Khim. (USSR), 23, 1040-1046 (1950), J. Appl. Chem. (USSR), 23, 1105-1112 (1950), (English Translation); Chem. Abstr., 46, 786a, (1952).
- 108.** Langenberg F. C. and Chipman J., "Determination of 1600°C and 1700°C Liquidus Lines in $\text{CaO-2Al}_2\text{O}_3$ and Al_2O_3 Stability Fields of the System $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_3$ ". J. Am. Ceram. Soc., 39, 423-433, (1956).
- 109.** Aramaki S. and Roy R., "The Mullite-Corundum Boundary in the System $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_3$ and $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ". J. Am. Ceram. Soc., 42, 644-645, (1959).
- 110.** Criado E. and de Aza S., "Phase Relationships in the Subsystem: Gelhenithe-Anorthite-Calcium Hexaluminate". Refractari e Laterizi , 2 [6] 285-289 (1977), Italy. Also in Cerámica Informazione, Italy, 39 (8) 430-432, (1977).
- 111.** Welch J. H., J. Sci. Instrum., 31, 458 (1954) y en: J. Sci. Instrum., 38, 402 (1961).
- 112.** Davis G. L. y Tuttle O. F., J. Am. Sci. Volumen de Bowen 107, (1958).
- 113.** Welch J. H., Proc. 3rd International Symposium on Reactivity of Solids, Madrid, 1956, Vol. 2, p 667, (1958).
- 114.** Levin E. M., Robbins C. R. and McMurdie H. F., "Phase Diagrams for Ceramist", Compiled at the National Bureau of Standards. Editor M. K. Reser; Copyright by the Am. Ceram. Soc., Printed in USA. Metal Oxide System "Sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ", Figura 630, p. 219, (1964).
- 115.** López P., "Estudio del diagrama de fases $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ "; Tesis de maestría en ciencias con esp. en Ingeniería Cerámica Esc. Posgrado F.C.Q.-UANL, (1997).
- 116.** Bolio-Arceo H. and Glasser F. P., "Zinc oxide in cement clinkering: part I. Systems $\text{CaO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{CaO-ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ ", J. Adv. in Cem. Res., Vol. 10, No. 1 p. 25-32, (1998).
- 117.** Bolio-Arceo H., "Zinc Oxide in Portland Cement. Part II: Hydration, Strength Grain and Hydrate Mineralogy", J. Adv. in Cem. Res. Vol. 12, No. 4 p. 173-179, (2000).
- 118.** Brisi Cesare, Ann. Chim., Rome, 44, 510, (1954).
- 119.** Newkirk T. F. and Thwaite R. D., J. Research Natl. Bur. Standards, 61, 242, (1958).
- 120.** Day R. R. y Glasser F. P., Science of Ceramics, Vol. 3, Edited by G. H. Stewart, Academic Press Inc., London, (1967).
- 121.** Barbanyagre, V. D., Kotlyarov, R. A. *et al.*, "Synthesis and some properties of new three-component compounds in the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ system", J. Tsement I Ego Primenenie, (2001).



- 122.** Silos K., Estudio preliminar del diagrama de equilibrio fases ternario CaO-Al₂O₃-SnO₂, Tesis Licenciatura, F. C. Q. – UANL, (2008).
- 123.** Wadso L., Operational issues in isothermal calorimetry, *Cement and Concrete Research*, vol. 40, 1129–1137, (2010).
- 124.** Jolicoeur C. y Simard M., Chemical Admixture-Cement Interactions: Phenomenology and Physico-chemical Concepts, *Cement and Concrete Composites*, vol. 20, 87-101, (1998).
- 125.** Hesse C., Goetz-Neunhoeffler F. y Neubauer J., A new approach in quantitative in-situ XRD of cement pastes: Correlation of heat flow curves with early hydration reactions, *Cement and Concrete Research*, vol. 41, 123–128, (2011).
- 126.** Taylor H. F. W., Química de los componentes del cemento anhidro y de la producción del cemento Portland, Parte I, Ed. URMO, S.A., Bilbao, (1978).
- 127.** Juenger M., The effects of liquid nitrogen on concrete properties, CTR Technical Report, Octubre (2007).
- 128.** Juenger M. y Jennings H., New insights into the effects of sugar on the hydration and microstructure of cement pastes, *Cement and Concrete Research*, Volume 32, Issue 3, 393-399, March 2002.



APÉNDICES



APÉNDICE A. Materiales de partida y Técnicas experimentales de caracterización

- Materiales de partida

Los óxidos de partida utilizados en el desarrollo del presente trabajo fueron el óxido de aluminio y el óxido de estaño y como precursor del óxido de calcio fue utilizado el carbonato de calcio, también con una pureza mayor al 99%. A continuación se detalla cada uno de los reactivos.

- **Carbonato de calcio, CaCO_3 (calcita)**

Después del cuarzo, la calcita es el mineral más común de la corteza terrestre^[1]. Aparte de como mineral cristalino, también aparece en forma de mineral masivo o rocas compactas (calizas). El hombre ha conocido y usado la caliza desde tiempos muy antiguos, como se demuestra por los templos, palacios y esculturas hechas de mármol, la variedad cristalina metamórfica de la caliza.

La calcita se origina de muy diversas formas. Aparece en rocas magmáticas, volcánicas, sedimentarias y metamórficas, y también se forma secundariamente por la descomposición de minerales ricos en calcio. De acuerdo a este origen, puede aparecer como agregados granulares o terrosos o como cristales, costras porosas y otras formas extrañas. En las rocas eruptivas, la calcita primaria sólo es incluida en algunas sienitas.

Grandes cantidades de calcita magmatogénica se encuentran en cavidades de rocas volcánicas y de otros tipos, donde la calcita cristalizó mayoritariamente a partir de soluciones hidrotermales en diversas vetas. La caliza sedimentaria se deposita en gruesos estratos o en los fondos de lagos o mares por la actividad de los organismos vivos. En el transcurso de la



recristalización estos sedimentos se transforman en caliza cristalina, llamada mármol.

Como fuente de CaO se ha empleado en el presente trabajo CaCO_3 adquirido en Aldrich, pureza de un 99.9%, en forma de polvo, de color blanco, insoluble en agua, precipita solo el 0.008% en NH_4OH . En la **tabla I** se muestran los resultados del análisis químico del material y de su pérdida por calcinación.

Tabla I. Análisis Químico del CaCO_3

Análisis Químico	% peso
Cloruro	0.001
Fluoruro	0.0003
Sust. oxidantes	0.005
Potasio	0.0002
Sodio	0.0008
Estroncio	0.05
Amonio	0.003
Bario	0.001
Metales pesados	0.0002
Magnesio	0.0005
Hierro	0.0005
PPC(I0000c)	43,92

La caracterización mineralógica realizada por difracción de rayos X confirma que se trata de una calcita, cuyo difractograma se presenta en la **figura 1**.

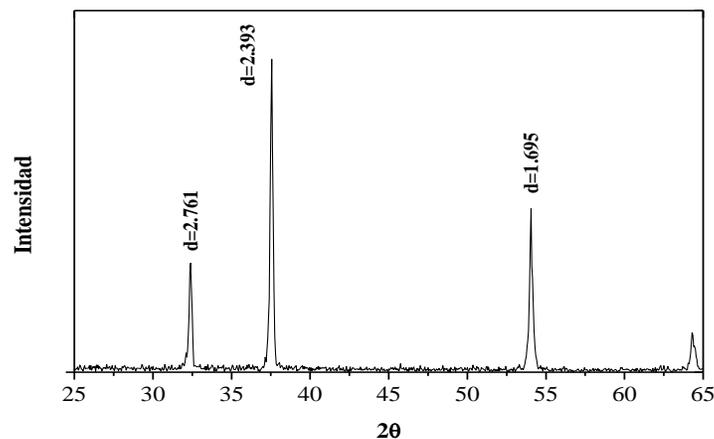


Figura 1. Difractograma de rayos X correspondiente al CaCO_3 empleado como precursor de CaO.

El análisis por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) permitió observar, **figura 2**, que el material está formado por partículas compactas con tamaños comprendidos entre 5 y 1 μm .

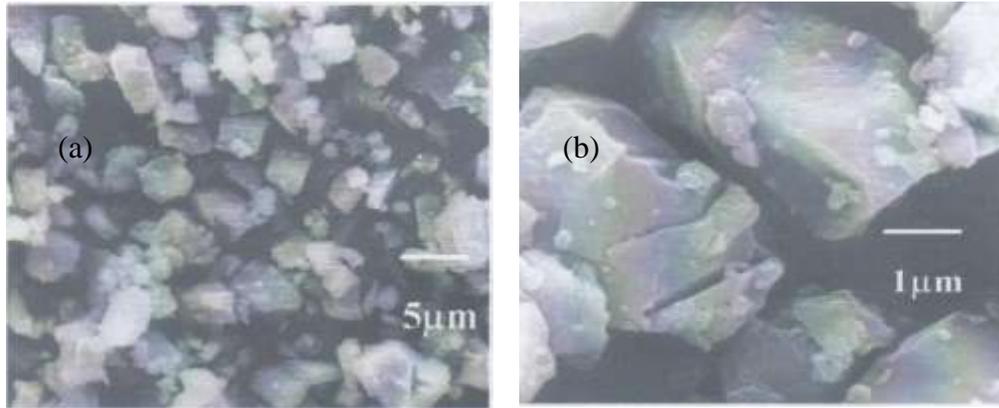


Figura 2. (a) y (b) Micrografía obtenida por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) del CaCO_3 donde se pueden observar los aglomerados compactos que conforman el reactivo.

La **figura 3** muestra el Análisis Térmico Diferencial y Termogravimétrico (ATD-TG) del CaCO_3 , donde se observa un único pico endotérmico a 750° C, con una pérdida en peso de aproximadamente 58%, que corresponde al CO_2 eliminado durante la descomposición del CaCO_3 .

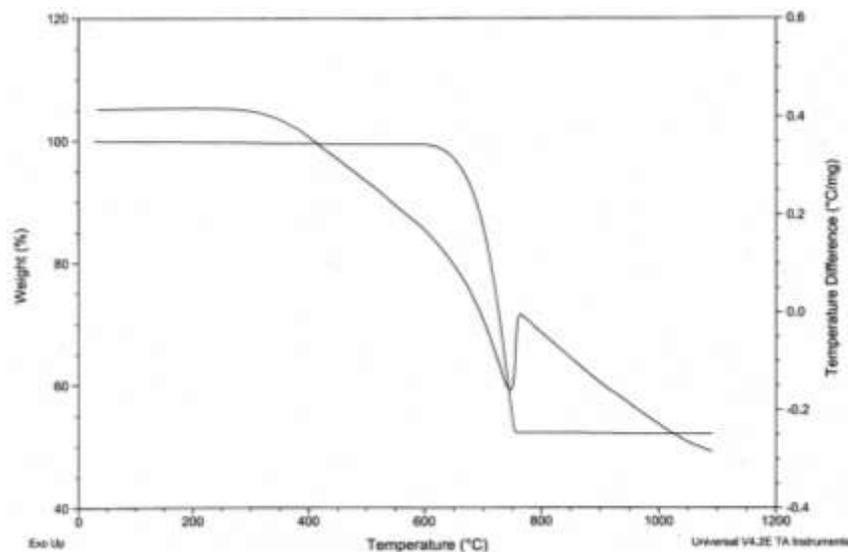


Figura 3. Análisis Térmico Diferencial y Termogravimétrico (ATD-TG) del CaCO_3 .

La estructura del carbonato de calcio tipo calcita^[2], se puede describir como un apilamiento según el eje “c” de octaedros aislados de calcio en coordinación 6 con el oxígeno formando capas, unidos por grupos triangulares CO₃ tal como se muestra en la **figura 4**.

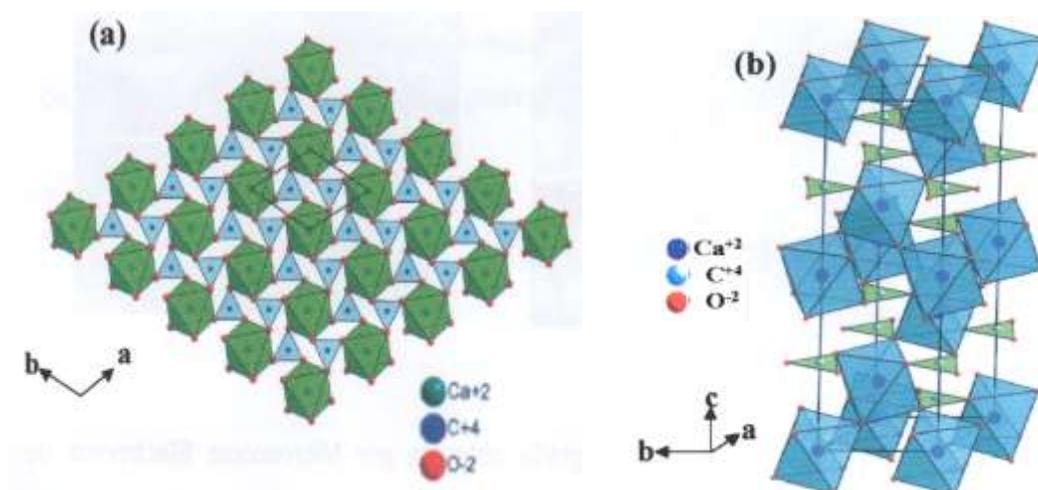


Figura 4. Estructura del CaCO₃ tipo calcita. (a) proyección de la estructura según el plano “ab” descrito como octaedros aislados de calcio en coordinación con el oxígeno formando capas, unidas por grupos triangulares de CO₃, (b) celda unidad de la calcita.

Como se mencionó anteriormente el CaCO₃ se utilizó como precursor del CaO una vez descarbonatado, entonces ahora se puede decir que la estructura cristalina del CaO es del tipo cloruro de sodio con grupo espacial Pm $\bar{3}$ m, en el que todos los huecos octaédricos están ocupados por el catión Ca²⁺ o por el anión O²⁻. En la **figura 5** se representa la estructura y dentro de esta se muestra un ejemplo de la celda unidad del poliedro en coordinación octaédrica del átomo de oxígeno con el calcio.

Los parámetros cristalinos del CaO (**115**, **116**) mediante refinamiento Rietveld muestran valores de $a=b=c=0.4799\text{nm}$ y $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ (**116**) y $a=b=c=0,4797\text{nm}$ y $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ (**115**).

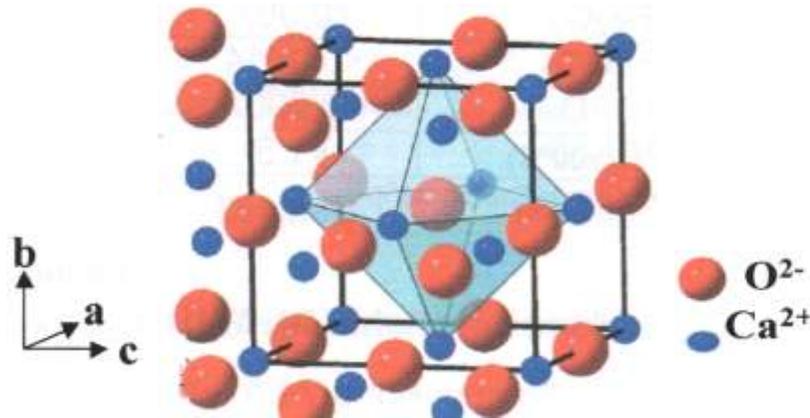


Figura 5. Estructura cristalina del CaO y Celda unitaria del tipo NaCl donde se puede observar que el oxígeno de rojo (O^{2-}) está en coordinación octaédrica con seis iones de calcio (Ca^{2+}) en color azul.

- **Óxido de aluminio, Al_2O_3 (corindón)**

El óxido de aluminio conocido mineralógicamente como corindón es un mineral fácil de encontrar que se origina en el curso de diversos procesos de formación de rocas en presencia de grandes cantidades de aluminio^[1]. Por tanto, aparece principalmente en rocas ígneas, en pegmatitas graníticas, en esquistos cristalinos (gneis) y en calizas y dolomías por metamorfismo de contacto. A partir de estas rocas madre también llega a formar parte de depósitos aluviales. La mezcla de grano fino de corindón, magnetita, hematites y cuarzo se conoce como esmeril y utilizada como abrasivo. Se trabaja en isla de Naxos, Grecia; cerca de Esmirna, Turquía, y en Chester, USA.

El corindón está ampliamente distribuido pero no es abundante. En Europa se encuentra en Routivara, Suecia; Pokojovice, República Checa; San Gotardo, Suiza, y Mias, Rusia. Hay importantes depósitos en Georgia, USA; Renfrew, Canadá; Pietersburg, Transvaal, Sudáfrica, y Chittering, oeste de Australia.



Las dos variedades preciosas de corindón —rubí y zafiro— fueron conocidas mucho antes que el corindón común. Estas dos piedras preciosas han sido extraídas desde tiempos antiguos de los depósitos aluviales y calizas cristalinas en Ratnapura, Ceilán; India; Madagascar; Mogok, Burma, y Tailandia. Los depósitos de rubíes y zafiros descubiertos recientemente están en Pailin, Camboya; Borneo; Carolina del Norte, USA; África y Australia.

El corindón utilizado fue adquirido en la compañía Sigma-Aldrich con 99.7% de pureza, en forma de polvo, de color blanco. Las impurezas minoritarias se muestran en la **tabla 2**.

Tabla 2. Análisis Químico de las impurezas del Al_2O_3

Análisis Químico	% peso
Na_2O	0.0024
SiO_2	0.0015
CaO	0.0005
MgO	0.0004
Fe_2O_3	0.0007
ZrO_2	0.0006
CuO	0.0002
TiO_2	0.0003

La caracterización mineralógica realizada por rayos X confirma que se trata del corindón, cuyo difractograma se presenta en la **figura 6**.

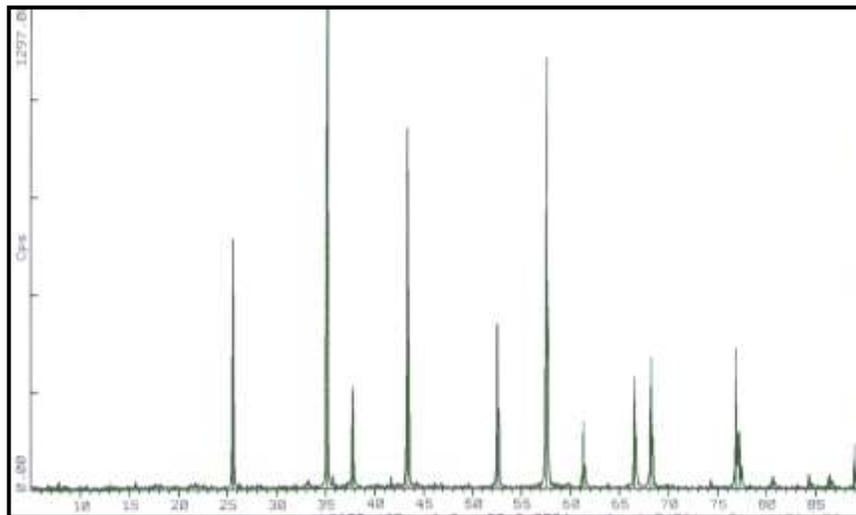


Figura 6. Difractograma de rayos X correspondiente al Al_2O_3 (corindón).

La textura del polvo de Al_2O_3 se ha estudiado por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), **figura 7**, observándose agregados de partículas de diferentes tamaños.

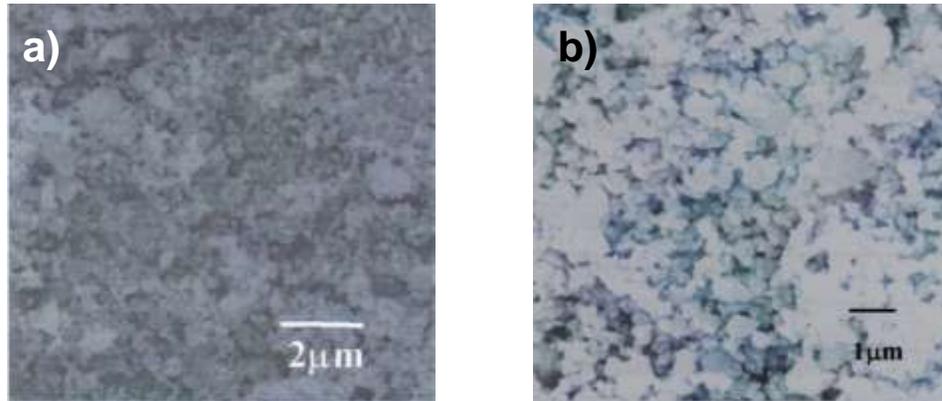


Figura 7. (a) Micrografía obtenida por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) del α -alúmina donde se observan aglomerados de 2 μm . (b) A mayores magnificaciones se constata que los aglomerados presentan diferente tamaño.

El óxido de aluminio (Al_2O_3) presenta a alta temperatura una estructura tipo corindón, estructura hexagonal compacta con 12 iones de aluminio y 18 de oxígeno. Una forma especial de representar esta red hexagonal es la celda unitaria con forma de prisma sesgado^[124] que se muestra en la **figura 8**.

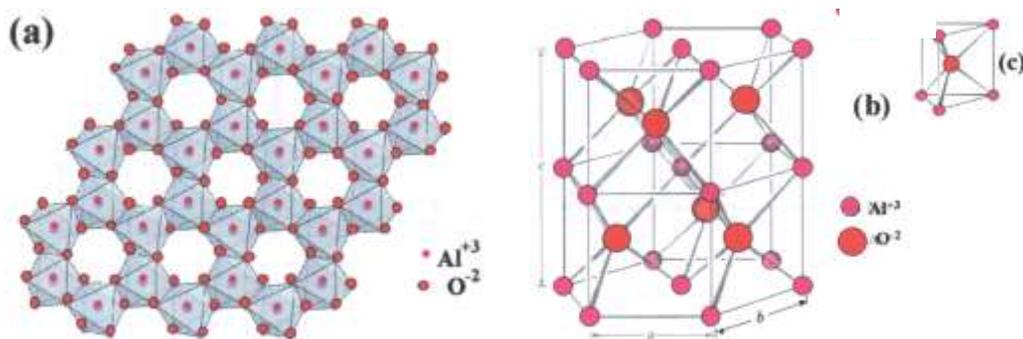


Figura 8. Estructura del corindón basada en (a) láminas de octaedros de aluminios con oxígenos en los vértices que comparten tres aristas y se apilan según el eje “c”, (b) mitad de celda unitaria y (c) prisma sesgado.



• Óxido de estaño, SnO₂

La casiterita (SnO₂) fue uno de los primeros minerales conocidos por el hombre y ha sido utilizado desde los tiempos primitivos^[1]. Los descubrimientos de la edad de Bronce muestran que hace unos 8,000 años el hombre aprendió a fundir estaño de la casiterita y con la mezcla de cobre produjo una aleación muy útil.

La casiterita es el mineral más rico y más importante de estaño. Aparece en los depósitos primarios, y secundariamente en depósitos aluviales. La casiterita primaria se origina en la mineralización del magma granítico cuando se enfría. Como mineral accesorio aparece diseminado en el granito y en grandes cantidades se concentra en pegmatitas de granito. La asociación mineral puede aparecer también en rocas que cubren granitos o en vetas de cuarzo. Algunas de estas vetas de alta temperatura contienen calcopirita, estanina, pirita, magnetita, esfalerita y galena, y en Bolivia contiene también minerales de plata.

Los depósitos primarios de casiterita aparecen en muchas áreas con intrusiones graníticas; en Bretaña, Francia, y en Cornualles, Gran Bretaña. Hay ricos depósitos en África, Australia y Sudamérica. Casi la mitad de la producción mundial procede de depósitos secundarios de Indonesia y Malasia.

El SnO₂ fue adquirido en Aldrich con 99.9% de pureza, en forma de polvo, de color blanco.

La caracterización mineralógica realizada por difracción rayos X confirma que se trata de casiterita, cuyo difractograma se presenta en la **figura 9**.

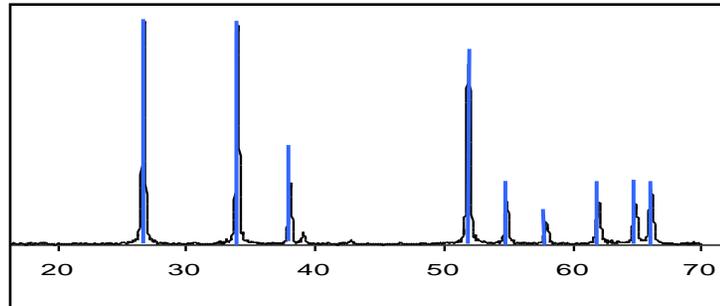


Figura 9. Difractograma de rayos X correspondiente al SnO_2 (Casiterita).

La textura del polvo de SnO_2 se ha estudiado por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) (**figura 10**), observándose agregados de partículas de diferentes tamaños.

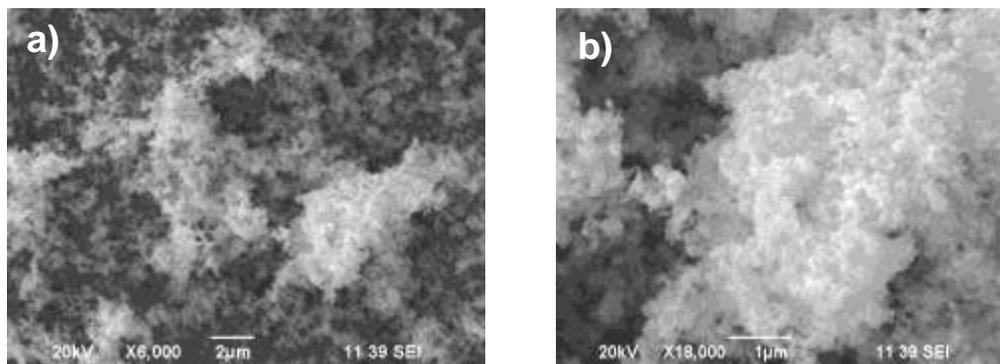


Figura 10. (a) y (b) Micrografía obtenida por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) del SnO_2 donde se pueden observar los aglomerados compactos que conforman el material.

El óxido de estaño (SnO_2) presenta una estructura tipo casiterita, estructura tetragonal. Una forma especial de representar esta red es la que se muestra en la **figura 11**.

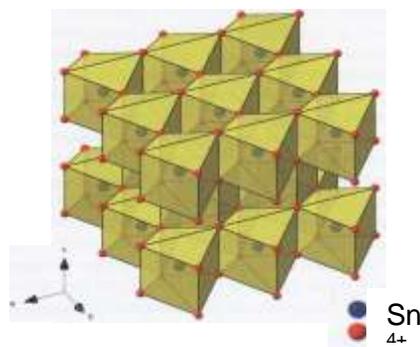


Figura 11. Estructura del SnO_2 tipo casiterita.



- Técnicas experimentales de caracterización

La metodología a seguir para la caracterización de los materiales estudiados se llevó a cabo con el apoyo de varias técnicas de análisis: Difracción de rayos X método de polvos, Análisis térmico diferencial, Análisis termogravimétrico, Microscopía electrónica de barrido, Microscopía Óptica de Luz Reflejada y Calorimetría isothermal.

- **Difracción de rayos X método de polvos**

Desde el descubrimiento de esta técnica en 1912 por von Lue, la difracción de rayos X ha proporcionado una gran cantidad de información a la ciencia. Es en la actualidad de primordial importancia en la elucidación de estructuras de productos naturales complejos.

La difracción de rayos X también proporciona un medio adecuado y práctico para la identificación cualitativa de compuestos cristalinos. El método de difracción de rayos X de polvo cristalino es el único método analítico capaz de suministrar información cualitativa sobre los compuestos presentes en una muestra sólida.

Los métodos de rayos X de polvo cristalino se basan en que cada sustancia cristalina presenta un diagrama de difracción único. Así, si se encuentra una igualdad exacta entre el diagrama de una muestra desconocida y el de una muestra fiable, se puede dar por sentada su identidad química.

Al igual que con los otros tipos de radiación electromagnética, la interacción entre el vector eléctrico de la radiación X y los electrones de la materia que atraviesa da lugar a la dispersión. Cuando los rayos X son dispersados por el entorno ordenado de un cristal, tienen lugar interferencias entre los rayos dispersados, ya que las distancias entre los centros de

dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. El resultado es la difracción^[3].

La Difracción de rayos X está fundamentada en la ley de Bragg, cuando un haz de rayos X choca contra una superficie de un cristal formando un ángulo θ , una porción del haz es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada del haz penetra en la segunda capa de átomos donde, de nuevo, una fracción es dispersada y la que queda pasa a la tercera capa (figura 12).

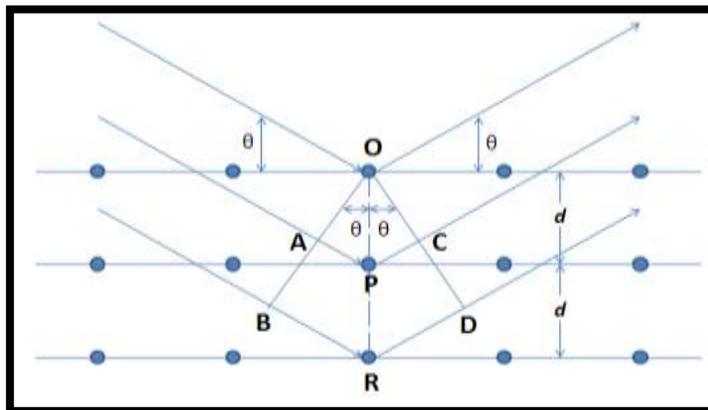


Figura 12. Modelo de difracción de rayos X producida por un cristal.

El efecto acumulativo de esta dispersión producida por los centros regularmente espaciados es la difracción del haz, de la misma forma que la radiación visible se difracta en una red de reflexión. Los requisitos para la difracción de rayos X son:

- Que el espaciado entre las capas de átomos sea aproximadamente el mismo que la longitud de onda de la radiación.
- Que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de manera muy regular.

En 1912 *W. L. Bragg* trató la difracción de rayos X por cristales como muestra la **figura 12** En este caso, un haz estrecho de radiación choca contra la superficie del cristal formando un ángulo θ ; la dispersión tiene lugar como



consecuencia de la interacción de la radiación con los átomos localizados en los puntos **O**, **P**, y **R**, siempre y cuando la trayectoria sea igual a dos veces la distancia entre dos planos o a **n** veces la longitud de onda o sea:

$$AP + PC = n\lambda$$

Donde **n** es un número entero y λ es la longitud de onda, por lo que la radiación dispersada estará en fase en OCD y el cristal parecerá reflejar la radiación X.

Tomando en cuenta también con base en esta figura que:

$$AP = PC = d \text{ sen } \theta$$

Donde **d** es la distancia interplanar del cristal. Las condiciones para que tenga lugar una interferencia constructiva de un haz que forma un ángulo θ con la superficie del cristal, se puede escribir como:

$$n\lambda = 2d \text{ sen } \theta$$

Ecuación conocida como la Ley de Bragg, ésta indica la diferencia de la trayectoria entre 2 rayos difractados y entre 2 planos de la misma forma.

Donde:

n = orden de reflexión y puede tomar cualquier valor de un número entero

λ = es la longitud de onda

d = distancia interplanar

Sen $\theta \leq 1$, equivale al número de λ de diferencia en la trayectoria descrita por los rayos difractados por átomos localizados en los planos adyacentes.

Cabe señalar que los Rayos-X son reflejados por el cristal sólo si el ángulo de incidencia satisface la condición:

$$\text{sen } \theta = n\lambda / 2d$$



Ya que para todos los demás ángulos, solo tienen lugar las interferencias destructivas.

La identificación de los diagramas de difracción se basa en la posición de las líneas (en términos de θ o 2θ) y en sus intensidades relativas. El ángulo de difracción 2θ se determina por el espaciado entre un grupo particular de planos; con la ayuda de la ecuación de *Bragg*, esta distancia d se calcula a partir de una longitud de onda de la fuente conocida y del ángulo medido. Las intensidades de la línea dependen del número y del tipo de centros atómicos de reflexión que existen en cada grupo de planos.

El Centro Internacional de Datos de Difracción (International Center for Diffraction Data, Swarthmore, PA) dispone de un fichero de difracción de polvo cristalino. En 1998, este fichero contenía diagramas de polvo cristalino de alrededor de 50 000 compuestos. Los datos que contienen estos ficheros son los espacios d y las intensidades de línea relativas. Las entradas están ordenadas por orden del espacio d de la línea más intensa; de este fichero se separan las entradas en las que el espaciado d difiera de la línea más intensa del analito. La eliminación posterior de los posibles compuestos se lleva a cabo considerando el espaciado de la segunda línea más intensa, después la tercera y así sucesivamente.

Actualmente se dispone de programas de búsqueda por computadora, que consiste en comparar con los patrones de que se encuentran en el archivo de datos del Centro internacional de Datos de Difracción (CIDD).

Si la muestra contiene dos o más compuestos cristalinos, se utilizan varias combinaciones de las líneas más intensas hasta encontrar una similitud con el patrón.



También es posible hacer un análisis semicuantitativo de mezclas cristalinas por medición de intensidades de las líneas de difracción, el cual consiste en comparar a través de los patrones proporcionados por el equipo con los datos del CIDD, tomando como base el 100% de la fase de mayor intensidad, así hasta sacar el porcentaje de todas las fases presentes, por último sumar las minoritarias y restar al 100% para obtener de esta manera el porcentaje de la mayoritaria, para tener un análisis semicuantitativo con la suma del 100% entre todas las fases presentes.

La caracterización, tanto para el proceso de la reacción como para el estudio de los productos en el presente trabajo, se realizó por difracción de rayos X método de polvos. Se utilizó un Difractómetro Siemens D-5000 con radiación monocromática $\text{Cu}_{k\alpha}$ ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$) y filtro de Ni. Para este análisis, cada muestra se registró de 0 a 90 (2θ en grados) con un paso de 0.01° y un tiempo de 0.3s. La energía del tubo fue de 35kV y 25mA.

- **Análisis térmico diferencial**

El análisis térmico diferencial es una técnica en la que se mide la diferencia de temperatura entre una sustancia y un material de referencia en función de la temperatura cuando la sustancia y el patrón se someten a un programa de temperatura controlado^[4].

Normalmente el programa de temperatura implica el calentamiento de la muestra y del material de referencia de tal manera que la temperatura de la muestra T_s aumenta linealmente con el tiempo. La diferencia de temperatura ΔT entre la temperatura de la muestra y la temperatura de la sustancia de referencia T_r ($\Delta T = T_r - T_s$) se controla y se representa frente a la temperatura de la muestra para dar una termograma diferencial como se mostró en la **figura 3**.



Los picos del análisis térmico diferencial son el resultado tanto de cambios físicos como de reacciones químicas inducidas por los cambios de temperatura en la muestra.

Entre los procesos físicos que son endotérmicos se incluyen la fusión, la vaporización, la sublimación, la absorción y la desorción. La adsorción y la cristalización son generalmente procesos exotérmicos.

Las reacciones químicas pueden ser exotérmicas o endotérmicas. Entre las reacciones endotérmicas se encuentran la deshidratación, la reducción en una atmósfera gaseosa y la descomposición. Las reacciones exotérmicas incluyen la oxidación en aire u oxígeno, la polimerización y las reacciones catalíticas.

Las áreas de los picos en los termogramas diferenciales dependen de la masa de la muestra m , de la entalpía ΔH , del proceso químico o físico y de ciertos factores geométricos y de conductividad calorífica. Estas variables están relacionadas por la ecuación:

$$A = -kGm\Delta H = -k^{\prime}m\Delta H$$

Donde A es el área del pico, G es un factor calibrado que depende de la geometría de la muestra y k es una constante relacionada con la conductividad térmica de la muestra.

El análisis térmico diferencial encuentra amplia utilización en la determinación del comportamiento térmico y de la composición de productos naturales y manufacturados.

Las medidas térmicas diferenciales han sido utilizadas en estudios sobre el comportamiento de compuestos inorgánicos puros al igual que otras sustancias inorgánicas, tales como silicatos, ferritas, arcillas, óxidos, cerámicos, catalizadores y vidrios. Se obtiene información de procesos tales como



desolvatación, fusión deshidratación, oxidación, reducción, adsorción y reacciones en estado sólido.

Una de las utilizaciones más importantes del análisis térmico diferencial es la obtención de diagramas de fases y el estudio de las transiciones de fase.

El método térmico diferencial proporciona una manera sencilla y exacta para determinar los puntos de fusión, ebullición y descomposición de compuestos orgánicos. Generalmente, los resultados parecen ser más consistentes y más reproducibles que los obtenidos con una placa caliente o con un tubo capilar.

- **Análisis termogravimétrico**

En un análisis termogravimétrico se registra continuamente la masa de una muestras, colocada en una atmósfera controlada, en función de la temperatura o el tiempo al ir aumentando la temperatura de la muestras (normalmente de forma lineal con el tiempo). La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo se denomina termograma o curva de descomposición térmica^[5].

En la mayoría de los casos, el análisis termogravimétrico es llevado a cabo en una atmósfera oxidativa con una rampa lineal de temperatura. La temperatura máxima es seleccionada de manera tal que el peso de la muestra sea estable al final del experimento, es decir, que todas las reacciones químicas se hayan llevado a cabo al alcanzar la temperatura final (por ejemplo, que todo el carbón haya pasado a CO₂, quedando solo en la muestra óxidos metálicos). Esta aproximación provee dos datos numéricos importantes: el contenido de cenizas (la masa residual M_{res}) y la temperatura de oxidación (T_o).



Mientras que la definición del contenido de cenizas es ambigua, la temperatura de oxidación puede ser definida de muchas maneras, incluyendo la temperatura del máximo en la velocidad de pérdida de peso (dm/dT_{max}) y la pérdida de peso en la temperatura inicial (T_{onset}). El primero se refiere a la temperatura de la máxima velocidad de oxidación, mientras que el último se refiere a la temperatura a la cual la oxidación comienza.

Los instrumentos comerciales modernos empleados en termogravimetría constan de: (1) una balanza analítica sensible, (2) un horno, (3) un sistema de gas de purga para proporcionar una atmósfera inerte (o algunas veces reactiva) y (4) un microprocesador para el control del instrumento y la visualización de datos. Además, existe la opción de añadir un sistema para cambiar el gas de purga en las aplicaciones en las que este gas debe cambiarse durante el experimento.

La información que proporcionan los métodos termogravimétricos es más limitada que la que se obtiene con otros métodos térmicos, ya que en este método un cambio de temperatura tiene que causar un cambio en masa del analito. Por lo tanto, los métodos termogravimétricos están limitados en su mayor parte a las reacciones de descomposición y de oxidación y a procesos tales como la vaporización, la sublimación y la deserción.

Los métodos térmicos se realizaron en un analizador con un detector SDT 2960 Simultaneous DTA-TGA de TA Instruments, para conocer la temperatura a la cual sucedía la descarbonatación del Carbonato de Calcio ($CaCO_3$) que se utiliza como precursor del óxido de calcio (CaO). Para llevar a cabo este registro se utilizó un índice de calentamiento de $10^{\circ} C/min$, desde temperatura ambiente hasta $1300^{\circ} C$ con un flujo de aire de $100 mL/min$ en una celda de platino.



- **Microscopia electrónica de barrido**

En un microscopio electrónico de barrido^[6], se barre mediante un rastreo programado la superficie del sólido con un haz de electrones de energía elevada y como consecuencia de ello se producen en la superficie diversos tipos de señales.

Estas señales incluyen electrones retrodispersados, secundarios y Auger; fotones debidos a la fluorescencia de rayos X y otros fotones de diversas energías. Todas estas señales se han utilizado en estudios de superficies, pero las más usuales son las que corresponden a:

(1) Electrones retrodispersados y secundarios, en los que se fundamenta el microscopio de barrido de electrones y

(2) la emisión de rayos X, que se utiliza en el análisis con microsonda de electrones.

El microscopio electrónico de barrido proporciona información morfológica y topográfica sobre la superficie de los sólidos que normalmente es necesaria para entender el comportamiento de las superficies. Así, un examen por microscopia de electrones es a menudo la primera etapa en el estudio de las propiedades de las superficies de un sólido.

Se usa para observar la superficie de un espécimen sólido. Con esta técnica es posible ver una imagen tridimensional del objeto. Por lo general, el objeto que se observa se prepara en forma especial, en la superficie del objeto se deposita un capa delgada de un metal pesado, con oro o paladio.

A medida que el haz de electrones explora la superficie del objeto, se reflejan algunos (electrones secundarios) desde la capa de metal pesado. Los electrones retrodispersados y secundarios son capturados por detectores de



electrones y se interpretan, comparan y muestran en un monitor como una imagen tridimensional. Es posible representar una imagen permanente fotografiándola o digitalizándola para guardarla en una computadora.

Para realizar Microscopia Electrónica de Barrido, las muestras prensadas (en pastilla) se cortaron por la mitad y se embutieron en resina, después se pulieron para poder observar los bordes de grano de las fases formadas y se recubrieron con oro, algunas de las muestras fueron sometidas a un ataque con ácido acético para observar mejor los bordes de grano.

4.3.5 Microscopía Óptica de Luz Reflejada

Este tipo de análisis se usa más comúnmente para analizar superficies de materiales opacos^[7] y consiste en hacer incidir un haz de luz sobre la muestra y observar su imagen, por el fenómeno de reflexión, a través del microscopio.

Mediante esta técnica se pueden observar partículas en un intervalo de magnificación de 10x a 100x. El tipo de información que se obtiene con esta técnica es: textura del sólido, fases presentes, contrastes de color de las mismas, su identificación, número, tamaño y distribución de partícula. Todo esto es a través de un análisis visual de la imagen.

El microscopio óptico de reflexión consiste en un haz paralelo de rayos procedentes de una fuente luminosa adecuada, que se refleja en un vidrio plano inclinado, para que, a través del objetivo, alcance la probeta metalográfica. Una fracción de la luz incidente sobre la superficie de la probeta es reflejada por ella, y vuelve a pasar a través del objeto dando una imagen amplificada del área iluminada. La luz continúa hacia arriba a través del reflector de vidrio plano y se amplifica una vez más al pasar por el sistema superior de lentes, denominado



ocular. A continuación se presenta la disposición general de los microscopios de reflexión (**figura 13**).

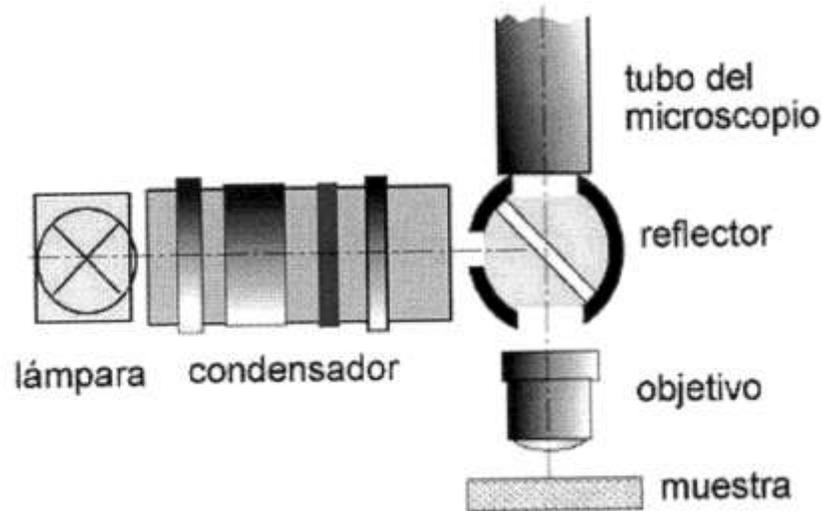


Figura 13. Disposición general del sistema de iluminación, reflector y objetivo en un sistema de microscopía de reflexión.

REFERENCIAS

1. Bolio-Arceo H. y Glasser F. P., "Journal Advances in Cement Research", Volumen 10, 25, (1998).
2. Sanchez Muñoz L. y Cerda Castello J. B., "Materias Primas y Aditivos Cerámicos", Enciclopedia Cerámica Tomo II, Fza. Editrice Ibérica S. L. Castellón, p 182, 183 y 298, (2002).
3. Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), Difracción de Rayos-X, Hurgando en la Estructura de las Moléculas, Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón (ICMA), España, (2005).
4. Skoog, Holler y Nieman, "Principios de Análisis Instrumental", Quinta Edición, McGraw Hill, España, (2001).
5. Haines P. J., "Termal Methods of Analysis", London, Blackie, (1995).
6. Albella J. M., Cintas A. M., Miranda T. y Serratosa J.M., "Introducción a la Ciencia de los Materiales"; Técnicas de Preparación y Caracterización, Editado por el Consejo Superior de Investigaciones Científicas; Edición EBCOMP, S.A., Bergantín, I. -28042 Madrid, España.
7. Lide D. R., Handbook of Chemistry and Physics, 71st, Edition CRC Press, Inc., (1990-1991).



APÉNDICE B. Tablas

Las tablas (I a la XIII) contienen la composición de las muestras en %Peso, las temperaturas a las cuales fueron tratadas, los tiempos de reacción (el signo “+” indica que se realizó una molienda y prensado antes del siguiente tratamiento térmico) y las fases identificadas por medio de su caracterización por Difracción de rayos X (DRX), Microscopía Óptica de luz reflejada (MOLR) y Microscopía Electrónica de Barrido con Emisión de Campo y Microanálisis mediante espectroscopía de Dispersión de Energías de rayos X (MEB-EC/EDS).

Tabla I. Contiene los resultados de la caracterización por DRX, MOLR y MEB-EC/EDX de las muestras en el sistema binario $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$.

Sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$ (Compatibilidad $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$)						
No. Mta	Composición (% Peso) $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$	Temperatura (° C)	Tiempo (h)	Fases identificadas		
				Mayoritaria	Intermedia	Indicios
8	0 - 50 - 50	1200	24	SnO_2	Al_2O_3	
8	0 - 50 - 50	1350	72	Al_2O_3	SnO_2	
8	0 - 50 - 50	1450	72	Al_2O_3		SnO_2
8	0 - 50 - 50	1500	24+48	Al_2O_3		SnO_2 , Pt
8	0 - 50 - 50	1600	12+60	Al_2O_3		SnO_2 , Pt
8	0 - 50 - 50	1650	7+65	Al_2O_3		Pt
8	0 - 50 - 50	1675	24+96	Al_2O_3		Líqu.
33	0 - 50.37 - 49.63	1200	24	SnO_2	Al_2O_3	
33	0 - 50.37 - 49.63	1350	72	Al_2O_3	SnO_2	
33	0 - 50.37 - 49.63	1450	72	Al_2O_3		SnO_2
33	0 - 50.37 - 49.63	1500	24+48	Al_2O_3		SnO_2 , Pt
33	0 - 50.37 - 49.63	1600	12+60	Al_2O_3		SnO_2 , Pt
33	0 - 50.37 - 49.63	1650	7+65	Al_2O_3		Pt, Líq.
33	0 - 50.37 - 49.63	1675	24+96	Al_2O_3		Líqu.

Tabla II. Contiene los resultados de la caracterización por DRX, MOLR y MEB-EC/EDX de la muestra en el sistema binario $\text{CaO} - \text{SnO}_2$.

Sistema $\text{CaO} - \text{SnO}_2$ (Compatibilidad $\text{CaO} - \text{Ca}_2\text{SnO}_4$)						
No. Mta	Composición (% Peso) $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$	Temperatura (° C)	Tiempo (h)	Fases identificadas		
				Mayoritaria	Intermedia	Indicios
7	50 - 0 - 50	1200	24	Ca_2SnO_4		
7	50 - 0 - 50	1350	72	Ca_2SnO_4		CaO
7	50 - 0 - 50	1450	72+48	Ca_2SnO_4		CaO
7	50 - 0 - 50	1500	24+48	Ca_2SnO_4		CaO
7	50 - 0 - 50	1550	6+6+18+18	Ca_2SnO_4		CaO + Líq.



Tabla III. Contiene los resultados de la caracterización por DRX y MEB-EC/EDX de las muestras dentro del subsistema $\text{CaO} - \text{Ca}_2\text{SnO}_4 - \text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$.

Subsistema $\text{CaO} - \text{Ca}_2\text{SnO}_4 - \text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$						
No. Mta	Composición (% Peso) $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$	Temperatura (° C)	Tiempo (h)	Fases identificadas		
				Mayoritaria	Intermedia	Indicios
2	60 - 20 - 20	1450	24+24+24	Ca_2SnO_4	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	CaO
6	54.54-18.18-27.27	1250	72	Ca_2SnO_4	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	CaO
6	54.54-18.18-27.27	1350	72	Ca_2SnO_4	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	CaO
6	54.54-18.18-27.27	1450	72+48	Ca_2SnO_4	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	CaO
6	54.54-18.18-27.27	1475	12+12+24	Ca_2SnO_4	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	CaO
12	60 - 30 - 10	1350	72	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	Ca_2SnO_4	
12	60 - 30 - 10	1450	72	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	Ca_2SnO_4	
15	80 - 10 - 10	1450	72	Ca_2SnO_4	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, CaO	
15	80 - 10 - 10	1475	12+12+24	Ca_2SnO_4	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, CaO	
22	63 - 25 - 12	1500	24+24		Sn_2CaAlO	Liq.
28	67 - 32 - 08	1475	72+48	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	Ca_2SnO_4 , CaO	
28	67 - 32 - 08	1500	24	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	Ca_2SnO_4 , CaO	Liq.
29	65 - 11 - 24	1500	24	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	Ca_2SnO_4 , CaO	Liq.

Tabla IV. Contiene los resultados de la caracterización por DRX, MOLR y MEB-EC/EDX de las muestras dentro del subsistema $\text{Ca}_2\text{SnO}_4 - \text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 - \text{Ca}_7\text{Al}_6\text{SnO}_{18}$ (KAR1).

Subsistema $\text{Ca}_2\text{SnO}_4 - \text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 - \text{Ca}_7\text{Al}_6\text{SnO}_{18}$ (KAR1)						
No. Mta	Composición (% Peso) $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$	Temperatura (° C)	Tiempo (h)	Fases identificadas por DRX y MEB		
				Mayoritaria	Intermedia	Indicios
5	50 - 33.33 - 16.66	1250	72	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	Ca_2SnO_4	KAR1
5	50 - 33.33 - 16.66	1350	72	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	Ca_2SnO_4	KAR1
5	50 - 33.33 - 16.66	1450	72+24	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	Ca_2SnO_4	KAR1
17	50 - 25 - 25	1350	72	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	Ca_2SnO_4	KAR1
17	50 - 25 - 25	1450	72	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	Ca_2SnO_4	KAR1
30	51 - 20 - 29	1500	24	Ca_2SnO_4	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ (desvitrificación)	Líquido
31	46 - 20 - 34	1500	24	Ca_2SnO_4	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	Líquido
32	45 - 10 - 45	1450	72+48	Ca_2SnO_4	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	KAR1
32	45 - 10 - 45	1475	12+12+24	Ca_2SnO_4	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	KAR1



Tabla V. Contiene los resultados de la caracterización por DRX, MOLR y MEB-EC/EDX de la muestra dentro del subsistema $\text{CaSnO}_3\text{-Ca}_2\text{SnO}_4\text{-Ca}_7\text{Al}_6\text{SnO}_{18}$ (KAR1).

Compatibilidad CaSnO_3 - Ca_2SnO_4 - $\text{Ca}_7\text{Al}_6\text{SnO}_{18}$ (KAR1)						
No. Mta	Composición (% Peso) $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$	Temperatura (° C)	Tiempo (h)	Fases identificadas		
				Mayoritaria	Intermedia	Indicios
14	40 - 10 - 50	1350	72	Ca_2SnO_4	CaSnO_3	KAR1
14	40 - 10 - 50	1450	72+48	Ca_2SnO_4	CaSnO_3	KAR1
14	40 - 10 - 50	1475	12+12+24	Ca_2SnO_4	CaSnO_3 (desvitrificación)	KAR1
14	40 - 10 - 50	1500	24	Ca_2SnO_4	CaSnO_3	KAR1

Tabla VI. Contiene los resultados de la caracterización por DRX de la muestra dentro del subsistema $\text{CaSnO}_3\text{-Ca}_2\text{SnO}_4\text{-Ca}_7\text{Al}_6\text{SnO}_{18}$ (KAR1).

Compatibilidad $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ - $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ - $\text{Ca}_7\text{Al}_6\text{SnO}_{18}$						
No. Mta	Composición (% Peso) $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$	Temperatura (° C)	Tiempo (h)	Fases identificadas por DRX		
				Mayoritaria	Intermedia	Indicios
37	50 - 40 - 10	1200	72	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	KAR1	$\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$, SnO_2
37	50 - 40 - 10	1300	72 + 72	KAR1	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	$\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$

Tabla VII. Contiene los resultados de la caracterización por DRX de la muestra dentro del subsistema CaAl_2O_4 - $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ - $\text{Ca}_7\text{Al}_6\text{SnO}_{18}$ (KAR1).

Compatibilidad CaAl_2O_4 - $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ - $\text{Ca}_7\text{Al}_6\text{SnO}_{18}$						
No. Mta	Composición (% Peso) $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$	Temperatura (° C)	Tiempo (h)	Fases identificadas por DRX		
				Mayoritaria	Intermedia	Indicios
36	43.32 - 46.68 - 10	1200	72	$\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$	KAR1	CaAl_2O_4 , SnO_2
36	43.32 - 46.68 - 10	1300	72 + 72	KAR1	CaAl_2O_4	$\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$

Tabla VIII. Contiene los resultados de la caracterización por DRX y MEB-EC/EDX de las muestras dentro del subsistema $\text{CaSnO}_3\text{-CaAl}_2\text{O}_4\text{-Ca}_7\text{Al}_6\text{SnO}_{18}$ (KAR1).

Compatibilidad CaSnO_3 - CaAl_2O_4 - $\text{Ca}_7\text{Al}_6\text{SnO}_{18}$						
No. Mta	Composición (% Peso) $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$	Temperatura (° C)	Tiempo (h)	Fases identificadas		
				Mayoritaria	Intermedia	Indicios
4	33.3 - 33.3 - 33.3	1450	24+24+24	CaSnO_3	CaAl_2O_4	KAR1
4	33.3 - 33.3 - 33.3	1500	24	CaSnO_3	CaAl_2O_4	KAR1 + Líqu.
11	40 - 50 - 10	1350	72	CaAl_2O_4	KAR1	
11	40 - 50 - 10	1450	72	CaAl_2O_4	KAR1	
18	40 - 40 - 20	1500	24	CaSnO_3	CaAl_2O_4	Líquido
27	35 - 57 - 08	1450	72+48	CaAl_2O_4	CaSnO_3	
27	35 - 57 - 08	1475	12+12+24	CaAl_2O_4	CaSnO_3	Líquido



Tabla IX. Contiene los resultados de la caracterización por DRX y MEB-EC/EDX de la muestra dentro del subsistema CaSnO_3 - CaAl_2O_4 - $\text{Ca}_8\text{Al}_{10}\text{Sn}_7\text{O}_{37}$ (KAR2).

Compatibilidad CaSnO_3 - CaAl_2O_4 - $\text{Ca}_8\text{Al}_{10}\text{Sn}_7\text{O}_{37}$						
No. Mta	Composición (% Peso) $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$	Temperatura (° C)	Tiempo (h)	Fases identificadas		
				Mayoritaria	Intermedia	Indicios
16	25 - 25 - 50	1350	72	CaSnO_3	KAR2	CaAl_2O_4
16	25 - 25 - 50	1450	72	CaSnO_3	CaAl_2O_4	KAR2
16	25 - 25 - 50	1500	24	CaAl_2O_4	CaSnO_3	KAR2

Tabla X. Contiene los resultados de la caracterización por DRX y MEB-EC/EDX de la muestra dentro del subsistema CaAl_4O_7 - CaAl_2O_4 - $\text{Ca}_8\text{Al}_{10}\text{Sn}_7\text{O}_{37}$ (KAR2).

Compatibilidad CaAl_4O_7 - CaAl_2O_4 - $\text{Ca}_8\text{Al}_{10}\text{Sn}_7\text{O}_{37}$						
No. Mta	Composición (% Peso) $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$	Temperatura (° C)	Tiempo (h)	Fases identificadas		
				Mayoritaria	Intermedia	Indicios
10	26.67-46.46-26.87	1250	72	CaAl_4O_7	KAR2	
10	26.67-46.46-26.87	1350	72	CaAl_4O_7	KAR2	
10	26.67-46.46-26.87	1450	72	CaAl_4O_7	KAR2	CaAl_2O_4
10	26.67-46.46-26.87	1500	24	CaAl_4O_7	KAR2	Líquido
19	30 - 60 - 10	1500	24	CaAl_2O_4	KAR2	Líquido
25	26 - 66 - 08	1450	72+48	CaAl_2O_4	CaAl_4O_7	KAR2
25	26 - 66 - 08	1475	12+12+48	CaAl_2O_4	CaAl_4O_7	KAR2
25	26 - 66 - 08	1500	24	CaAl_2O_4	CaAl_4O_7	Líquido

Tabla XI. Contiene los resultados de la caracterización por DRX y MEB-EC/EDX de la muestra dentro del subsistema SnO_2 - CaSnO_3 - $\text{Ca}_8\text{Al}_{10}\text{Sn}_7\text{O}_{37}$ (KAR2).

Compatibilidad SnO_2 - CaSnO_3 - $\text{Ca}_8\text{Al}_{10}\text{Sn}_7\text{O}_{37}$						
No. Mta	Composición (% Peso) $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$	Temperatura (° C)	Tiempo (h)	Fases identificadas		
				Mayoritaria	Intermedia	Indicios
1	20 - 20 - 60	1350	72	CaSnO_3	KAR2	SnO_2
1	20 - 20 - 60	1450	24+24+24	CaSnO_3	KAR2	SnO_2
13	10 - 10 - 80	1350	72	CaSnO_3	SnO_2	KAR2
13	10 - 10 - 80	1450	72	CaSnO_3	SnO_2	KAR2
13	10 - 10 - 80	1475	48	CaSnO_3	SnO_2	KAR2 + Líq.
20	15 - 10 - 75	1500	24+24	KAR2	CaSnO_3	SnO_2 + Líq.



Tabla XII. Contiene los resultados de la caracterización por DRX y MEB-EC/EDX de la muestra dentro del subsistema SnO_2 - CaAl_4O_7 - $\text{Ca}_8\text{Al}_{10}\text{Sn}_7\text{O}_{37}$ (KAR2).

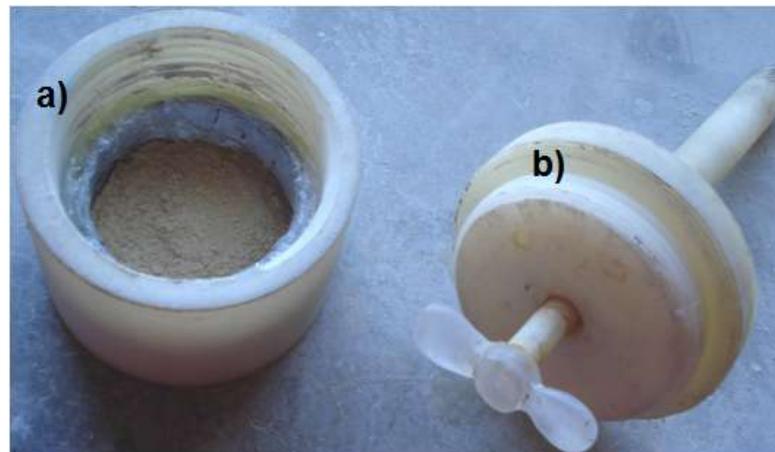
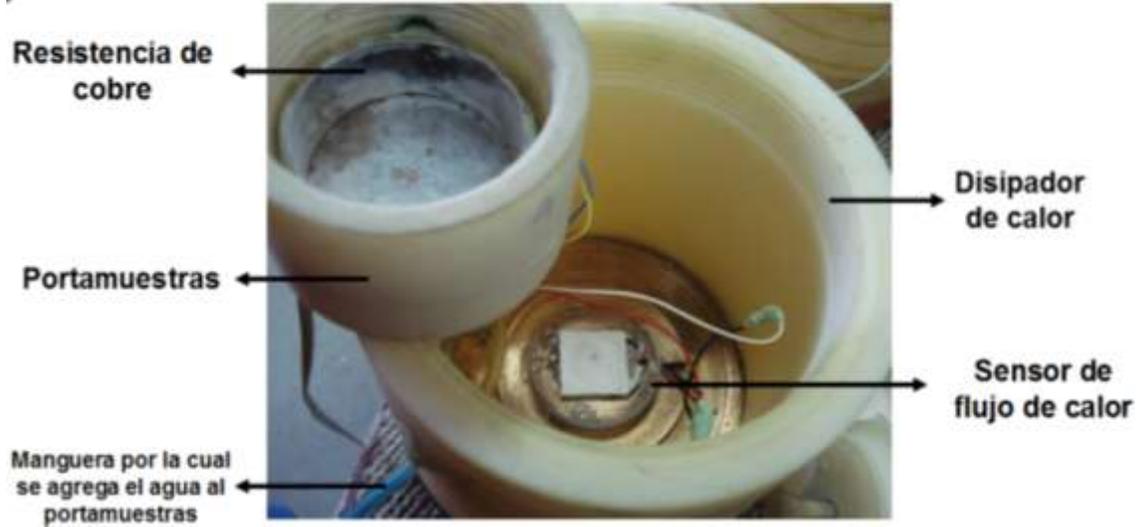
Compatibilidad SnO_2 - CaAl_4O_7 - $\text{Ca}_8\text{Al}_{10}\text{Sn}_7\text{O}_{37}$						
No. Mta	Composición (% Peso) $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$	Temperatura (° C)	Tiempo (h)	Fases identificadas		
				Mayoritaria	Intermedia	Indicios
3	20 - 60 - 20	1450	24+24+24	CaAl_4O_7	SnO_2	KAR2
3	20 - 60 - 20	1500	24	CaAl_4O_7		KAR2 + Líq.
9	16.67-36.46-46.87	1250	72	KAR2	SnO_2 , CaAl_4O_7	
9	16.67-36.46-46.87	1350	72	KAR2	CaAl_4O_7	SnO_2
9	16.67-36.46-46.87	1500	24	CaAl_4O_7		KAR2 + Líq.
23	15 - 48 - 37	1450	72+48	CaAl_4O_7	KAR2	
23	15 - 48 - 37	1475	12	CaAl_4O_7	KAR2	
24	15 - 55 - 30	1500	24	CaAl_4O_7	KAR2	Líqu.

Tabla XIII. Contiene los resultados de la caracterización por DRX y MEB-EC/EDX de la muestra dentro del subsistema SnO_2 - Al_2O_3 - $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$.

Compatibilidad SnO_2 - Al_2O_3 - $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$						
No. Mta	Composición (% Peso) $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$	Temperatura (° C)	Tiempo (h)	Fases identificadas		
				Mayoritaria	Intermedia	Indicios
34	2.49 - 57.51 - 40	1200	72	SnO_2	Al_2O_3	$\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$
34	2.49 - 57.51 - 40	1300	72	SnO_2	Al_2O_3	$\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$



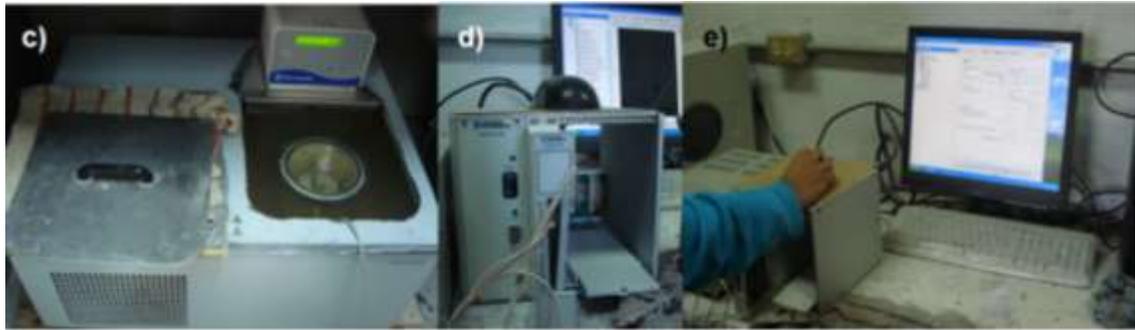
APÉNDICE C. Figuras



a) Muestra colocada en el portamuestras y b) agitador y tapa del portamuestras



Montaje del portamuestras en el disipador de calor



c) Baño de agua para mantener la temperatura constante, d) Detector y e) Software.

Figura 1. Partes del Calorímetro Isothermal

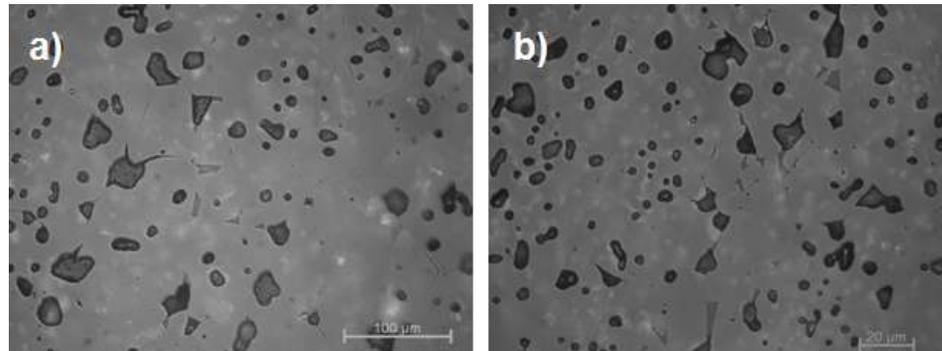


Figura 2. Micrografías obtenidas por MOLR de la muestra K8 tratada a 1675° C por un tiempo de 120 horas, a) vista general a 100μm y b) vista a detalle a 20μm.

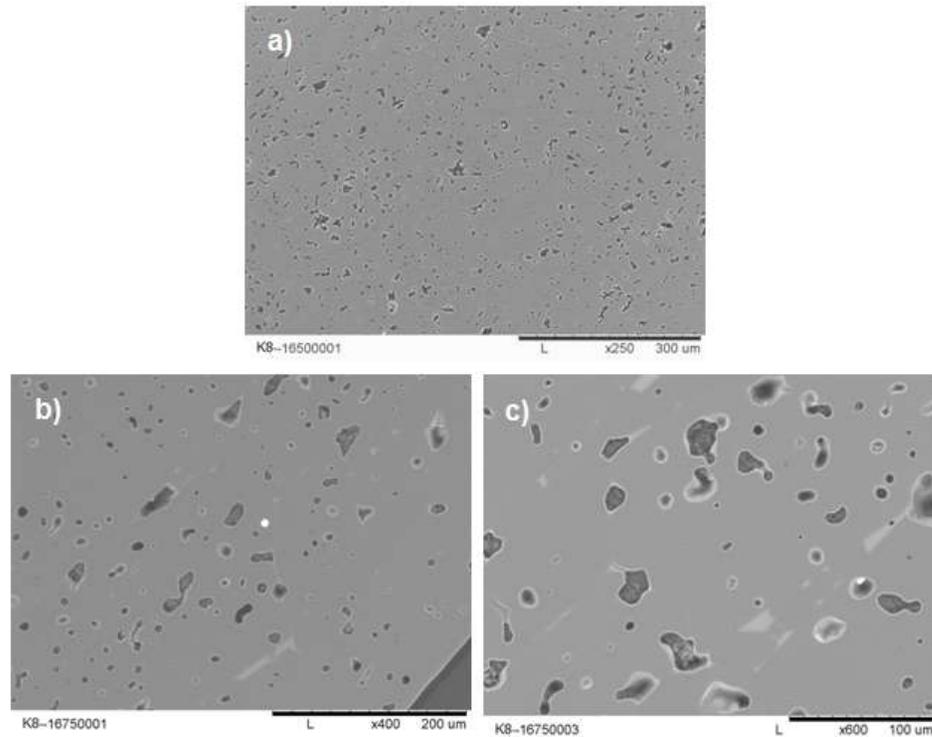


Figura 3. Micrografía obtenida por MEB-EC de la muestra 8 tratada a 1675° C por un tiempo de 120 horas, a) vista general a 300μm, b) vista a detalle a 200μm y c) vista a detalle a 100μm.

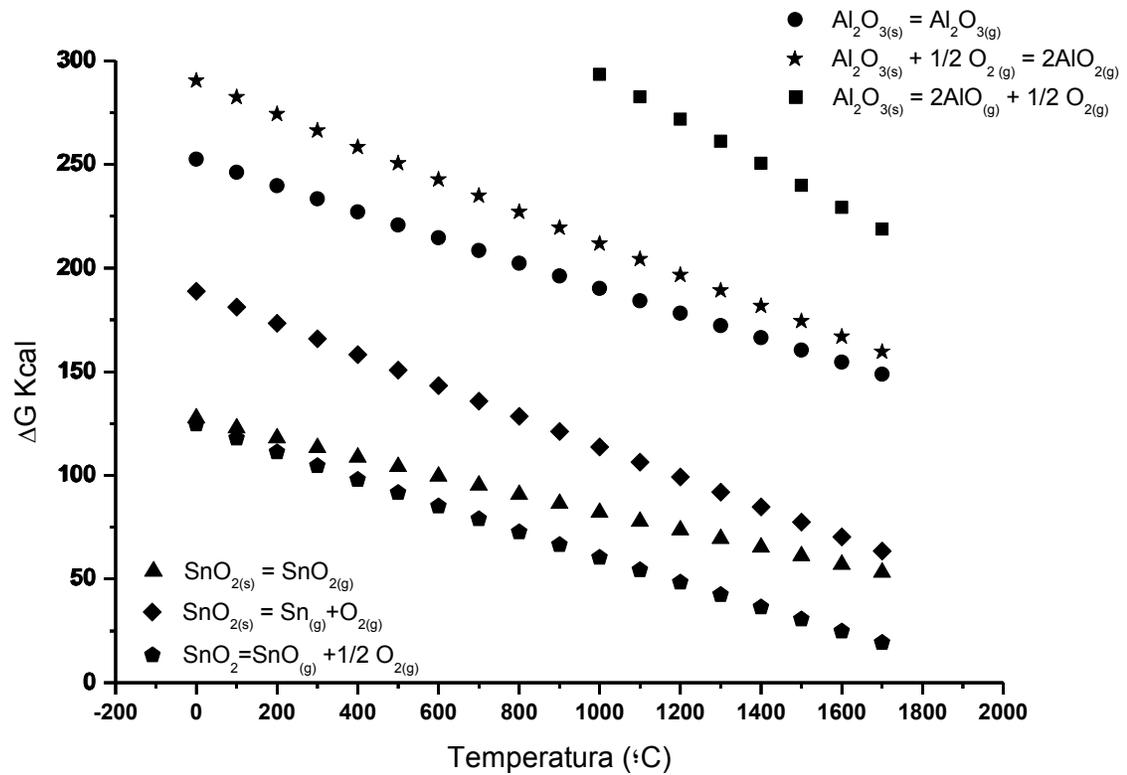


Figura 4. Gráfico de las reacciones de descomposición del SnO_2 y Al_2O_3 , representando la variación del ΔG (en Kcal/cal) de las posibles reacciones con la temperatura.

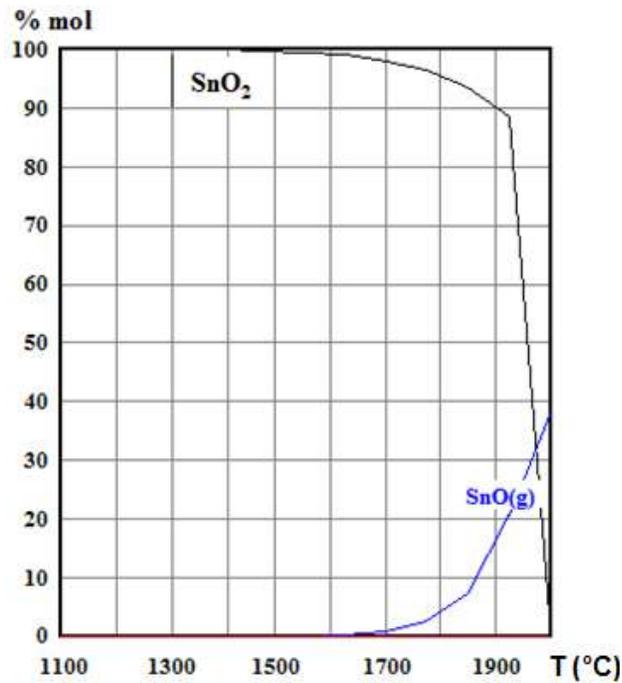


Figura 5. Gráfico que muestra los resultados de la pérdida de $SnO_{2(g)}$ y formación de $SnO_{(g)}$ en %mol.

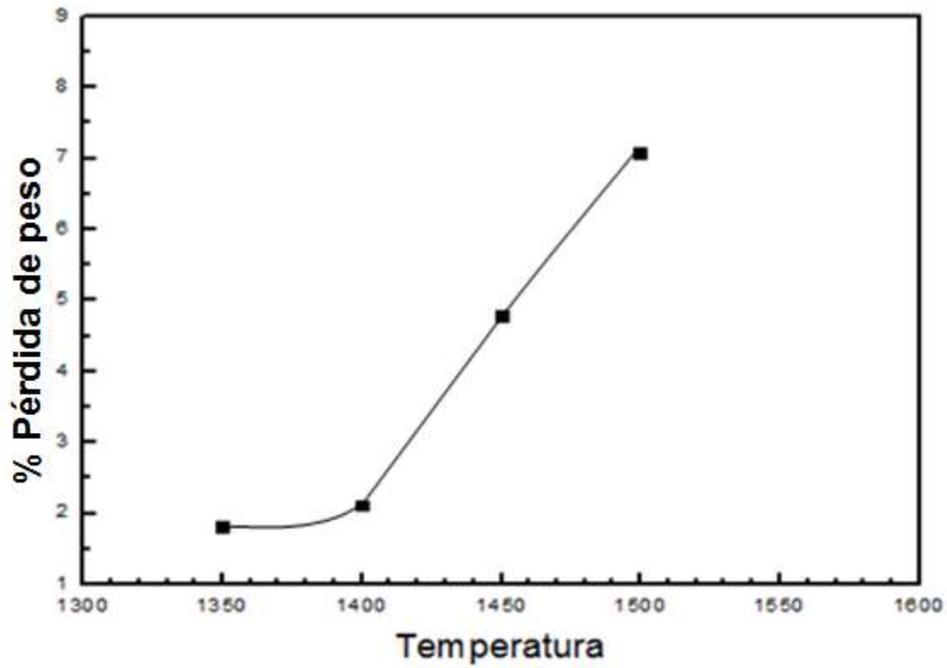


Figura 6. Gráfica de la pérdida de %Peso en las mezclas de SnO₂/Al₂O₃ con la temperatura.

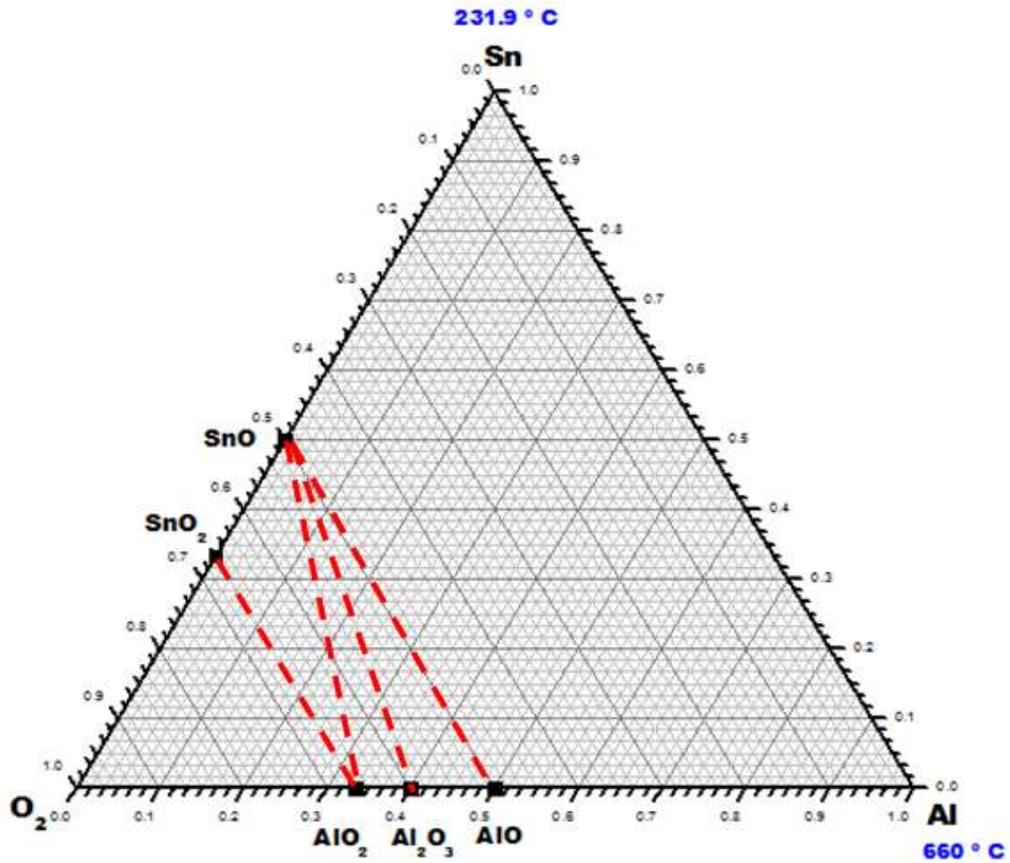


Figura 7. Diagrama ternario propuesto (Al – Sn – O₂) para los óxidos Al₂O₃ Y SnO₂.

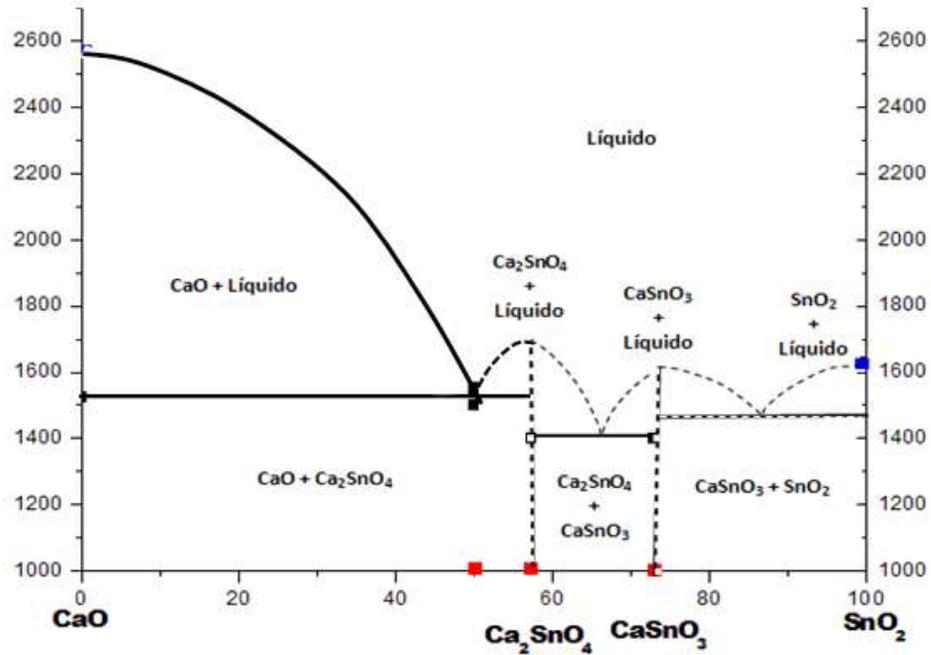


Figura 8. Diagrama binario propuesto para los óxidos de estaño y aluminio.

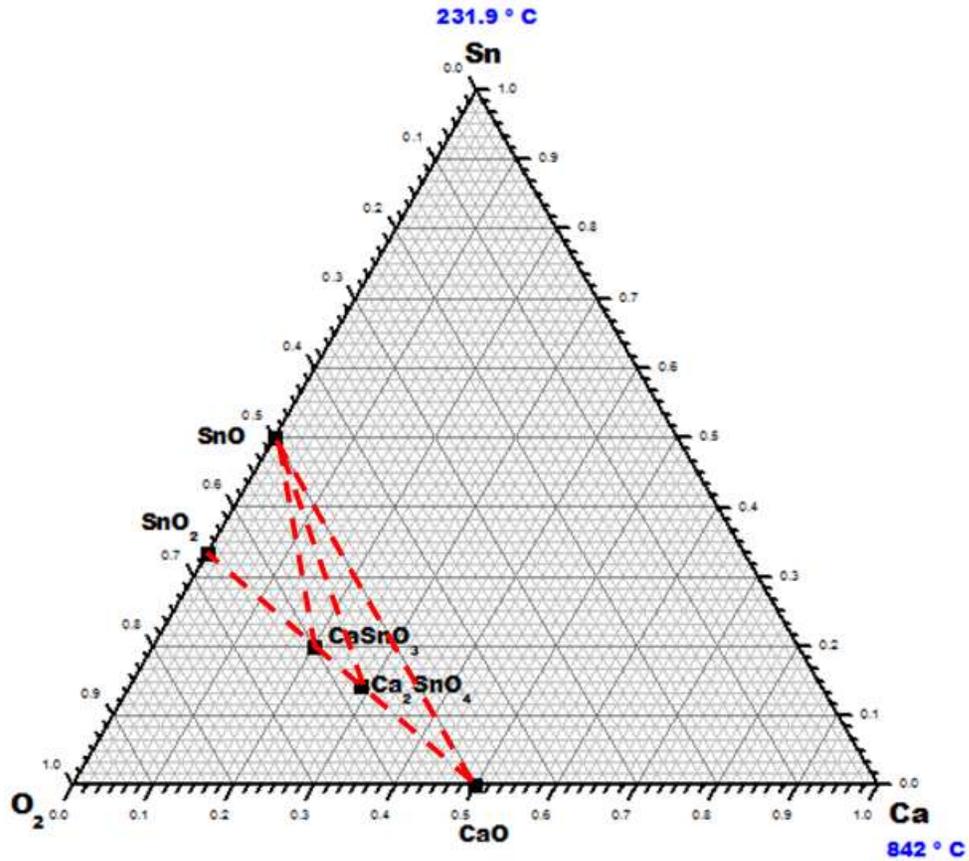


Figura 9. Diagrama ternario propuesto para los óxidos de estaño y calcio (Ca – Sn – O₂).

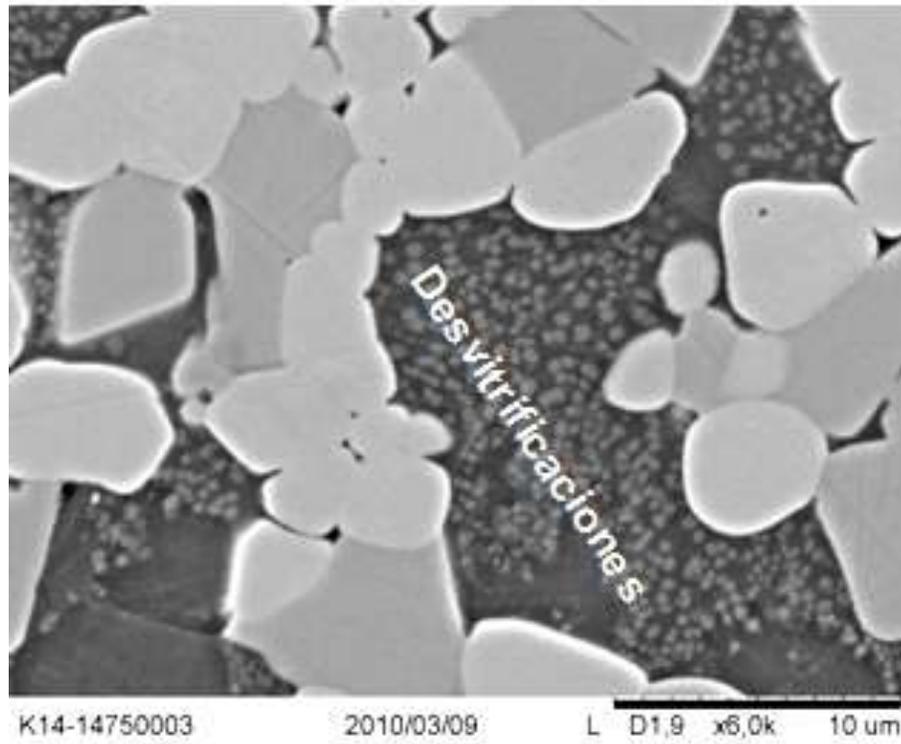


Figura 10. Micrografía obtenida por MEB de la muestra K14 a 1475° C por 48 horas, vista a 10µm donde se observan desvitrificaciones.