

**UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS**  
**DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES**



**ESTUDIO DEL DIAGRAMA DE FASES  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CoO}$**

Como requisito parcial para obtener el Grado de  
**MAESTRIA EN CIENCIAS** con Especialidad en  
Ingeniería Cerámica

**POR:**

**BERTHA ALICIA VAZQUEZ MENDEZ**

**Septiembre, 1999**

TM

QD79

.T38

V3

1999

c.1



1080092542



UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON  
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS  
DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES



ESTUDIO DEL DIAGRAMA DE FASES  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CoO}$

**TESIS**

PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRIA  
EN CIENCIAS CON ESPECIALIDAD EN

**INGENIERIA CERAMICA**

PRESENTA

BERTHA ALICIA VAZQUEZ MENDEZ

SAN NICOLAS DE LOS GARZA, N.L.

SEPTIEMBRE DE 1999

TM  
QD79  
.T38  
V3  
1999



UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON  
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS  
DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES



ESTUDIO DEL DIAGRAMA DE FASES  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CoO}$

**TESIS**

PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRIA  
EN CIENCIAS CON ESPECIALIDAD EN

**INGENIERIA CERAMICA**

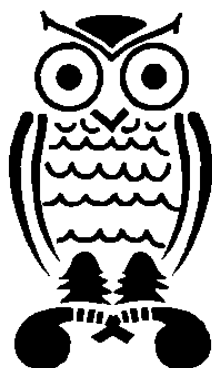
PRESENTA

BERTHA ALICIA VAZQUEZ MENDEZ

SAN NICOLAS DE LOS GARZA, N.L.

SEPTIEMBRE DE 1999

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON  
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS  
DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES



ESTUDIO DEL DIAGRAMA DE FASES  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CoO}$

**TESIS**

PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRIA  
EN CIENCIAS CON ESPECIALIDAD EN

**INGENIERIA CERAMICA**

PRESENTA

BERTHA ALICIA VAZQUEZ MENDEZ

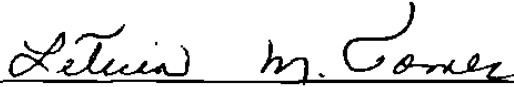
SAN NICOLAS DE LOS GARZA, N.L.

SEPTIEMBRE DE 1999

**UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON  
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS  
DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES**

**Aprobación de la Tesis:**

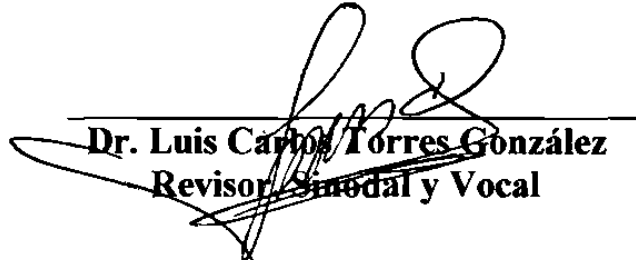
**“ESTUDIO DEL DIAGRAMA DE FASES CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CoO”**



**Dra. Leticia M. Torres Guerra  
Asesor, Director de tesis y  
Presidente**




**Dra. Patricia Quintana Owen  
Co-asesor y Secretario**



**Dr. Luis Carlos Torres González  
Revisor, Sindical y Vocal**



**Dr. Nelson Alvarez Alveláiz  
Revisor y Suplente**



**M.C. Martha A. Suárez Herrera  
Coordinadora de la Escuela de Graduados  
en Ciencias**

**Septiembre de 1999**



# Indice

# INDICE

Página

**Dedicatoria**

**Agradecimientos**

**Resumen**

**Capítulo I**

**Introducción** 2

**1.1 Generalidades** 2

**1.2 Antecedentes** 5

**1.3 Diagrama de fases** 9

**Capítulo II**

**Experimental** 15

**2.1 Preparación de las muestras** 15

**2.2 Caracterización de las muestras** 17

**Difracción de rayos x en polvos** 17

**Densidad** 18

**Análisis térmico (ATD)** 19

**Colorimetría** 19

**Microscopía electrónica de transmisión (TEM)** 20

**Capítulo III**

**Resultados y Discusión 23**

**3.1 Estudio del sistema CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CoO 23**

**3.2 Caracterización de la nueva fase Ca<sub>3</sub>Al<sub>4</sub>CoO<sub>10</sub> (F) 29**

**3.3 Determinación de las soluciones sólidas  
en las regiones ricas en CoO, CaO y CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 37**

**3.4 Determinación de color 43**

**3.5 Estudios por análisis de microscopía electrónica de  
transmisión 48**

**Capítulo IV**

**Conclusiones 52**

**Bibliografía 56**

**APENDICE**

**Tabla I.- Historia del tratamiento térmico de las  
composiciones estudiadas 61**

**T A B L A S**

<b>I.- Historia del tratamiento térmico de las composiciones estudiadas (Apéndice)</b>	<b>61</b>
<b>II.- Parámetros de la estructura cristalina obtenidos para <math>\text{Ca}_3\text{Al}_4\text{CoO}_{10}</math>, y su comparación con el compuesto de Mg.</b>	<b>33</b>
<b>III.- Datos de difracción de rayos x para la fase <math>\text{Ca}_3\text{Al}_4\text{CoO}_{10}</math> (F)</b>	<b>35</b>
<b>IV.- Propiedades físicas y químicas comparativas del Mg, Zn, Ni y Co</b>	<b>36</b>
<b>V.- Valores del parámetro de red obtenido por difracción de rayos x para la solución sólida de CoO</b>	<b>39</b>
<b>VI.- Valores del parámetro de red obtenido por difracción de rayos x para la solución sólida de CaO</b>	<b>40</b>
<b>VII.- Valores del parámetro de red obtenido por difracción de rayos x para la solución sólida de <math>\text{CoAl}_2\text{O}_4</math></b>	<b>41</b>
<b>VIII.- Valores de color <math>L^*a^*b^*</math> registrados , utilizando la ecuación CIELab, observador <math>10^\circ</math> e iluminante D65</b>	<b>46</b>

**FIGURAS**

- 1.- Diagrama de fases  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CoO}$ , donde se muestran los triángulos de compatibilidad, las soluciones sólidas y la nueva fase  $\text{Ca}_3\text{Al}_4\text{CoO}_{10}$  (F) 28
- 2.- Patrón de difracción de la nueva fase F (rojo) comparada con la de Mg ( $\text{Ca}_3\text{Al}_4\text{MgO}_{10}$ ) utilizada como patrón estándar (negro) 32
- 3.- Termograma del análisis térmico diferencial (ATD) 34
- 4.- Difractogramas que muestran el desplazamiento de las reflexiones en composiciones donde se observa la formación de la solución sólida de CoO. 39
- 5.- Difractogramas que muestran el desplazamiento de las reflexiones en composiciones donde se observa la formación de la solución sólida de CaO. 40
- 6.- Difractogramas que muestran el desplazamiento de las reflexiones en composiciones donde se observa la la solución sólida de  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  41
- 7.- Relación de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CoO}$  con respecto al parámetro de red de CoOss 42
- 8.- Colores representativos de las diferentes composiciones analizadas 45
- 9.- Escala  $L^*a^*b^*$  con la relación de color correspondiente a la tabla VIII 46
- 10.- Curvas espectrales de la variación de color, representativas de las diferentes composiciones del sistema  $\text{Ca}_3\text{Al}_4\text{CoO}_{10}$  47

	<b>Página</b>
<b>11.- Patrón de difracción de electrones para obtener los valores de los parámetros de red de <math>\text{Ca}_3\text{Al}_4\text{CoO}_{10}</math> (fase F)</b>	<b>50</b>
<b>12.- Micrografía que muestra la morfología del compuesto <math>\text{Ca}_3\text{Al}_4\text{CoO}_{10}</math> (fase F)</b>	<b>50</b>

***El sendero del éxito solo es recorrido  
por aquellos que creen en DIOS,  
en sí mismos y en lo bueno  
que la vida les pueda brindar***

# Dedicatoria



*Para quién en todo momento con paciencia,  
entusiasmo, sobre todo al final, supo tolerarme,  
porque me brindó su apoyo, comprensión, cariño,  
e hizo posible llegar a la culminación de esta tesis*

*ya que sin su ayuda no hubiera sido  
posible la realización de este trabajo*

*Con todo mi amor esta tesis está dedicada a mi esposo*

**José Loreto Benavides Ruiz**

*A quienes a pesar de su corta edad me han sabido  
comprender y perdonar por todo ese tiempo que no les  
he dedicado, quiero que sepan que los quiero mucho y son mi  
orgullo y felicidad*

**Mis hijos**

**José Alberto**

**Y**

**Luis Alejandro**

*Con gran cariño, gratitud y eterna veneración, al recuerdo  
viviente de mis queridos padres:*

***Manuela Méndez***

*y*

***José Vázquez***

*el cual conservo dentro de mi alma. Se alejaron de mi lado pero  
nunca de mi memoria, vivirán eternamente en mi corazón hasta  
en tanto Dios nos reúna nuevamente.*

*A mis hermanos:*

***Rosario***

***Juany***

***Pepe***

***Isaura***

***Lupita***

*De quienes siempre he recibido ayuda, un buen ejemplo y el  
sabio consejo oportuno.*

*A mis sobrinos:*

*Dianita, Pepito, Damaris, Adela, Rodrigo, Rolando, Rubén, Mayra,  
Caty, Rafita, Sara, Chuy, Jose Manuel, Adrianita, Ale, Karina,  
Miguel y Pepe Lalo.*

*A mis cuñados:*

*Mary, Rodolfo, Rafael, Manolo, Tere y Yola.*

*A mis suegros:*

*Sr. Loreto Benavides González y Sra: Rita Ruíz de B. †*

# Agradecimientos

***En primer lugar quiero agradecer a Dios por la oportunidad tan grande que me brinda al permitir concluir una etapa más de mi vida y a que gracias a su magia hace posible todo***

***De una forma muy especial quiero dar las gracias a la Dra. Patricia Quintana Owen por su valiosa y atinada asesoría, sobre todo por la paciencia que me tuvo durante el transcurso de redacción de la tesis, mil gracias por su preocupación, su tiempo y sobre todo por su amistad***

**GRACIAS POR TODO**

***Dra. Paty***

***Quiero agradecer a alguien, quién en todo momento me ha brindado su apoyo y confianza e hizo renacer en mí el amor por la ciencia después de tantos años, por todo ese entusiasmo que transmite y contagia, porque más que mi amiga fue mi asesora proporcionando acertados comentarios y valiosas aportaciones en la redacción de este trabajo.***

***A la Dra. Leticia M. Torres Guerra***

***Por la oportunidad que me brindaste y porque no tengo palabras para expresarte mi agradecimiento***

**MIL GRACIAS**

***A mi querida amiga Lety***

***A mi amado esposo JOSE LORETO y a mis queridos hijos JOSEALBERTO y LUIS ALEJANDRO por comprenderme en todo momento y quiero pedirles perdón por todo el tiempo que no he estado con ustedes por dedicarlo a la realización de este trabajo***

***Al Dr. NELSON, por sus consejos recomendaciones y apoyo en el inicio de este trabajo pero sobretodo por brindarme su amistad.***

***Al Dr. LUIS CARLOS, por sus sugerencias***

***Al Dr. ALFARO, por sus aportaciones***

***A la Dra. IDALIA por sus tan atinados comentarios***

***A JUANA MARIA MONTOYA (Juany), por su invaluable ayuda e incondicional apoyo en el área de computación.***

***A mis amigos Elvira, Victor, Bellanira, Vero, Margarita, Maryangel, Adriana, Magda, Ale, Claudia, maestra Esthelita y Aracely poro que en todo momento con sus palabras de aliento me impulsaron a seguir adelante.***

***A todo el departamento de CIDEMAC por compartir tiempos buenos y malos y mas por ser compañeros, al Dr. Antonio Dr. Azael, Lorena, Jorge, Sagrario, Isalás, Hugo, Cecy, Homar con H, Gerardo, Juan Carlos, Wendy, Lic. Rosy, Adrianita, Manolo,..... y todos los que se me puedan olvidar sin excepción alguna.***

***A todos los estudiantes que han estado conmigo durante el desarrollo de esta tesis Enrique, Alonso, Pablo, Javier, Gerardo Almeida, Claudia, Myriam, Yadira y Mine.***

***A todos los integrantes del departamento de Subdirección por darme la mano en todo momento Any, Cristy, Francisco y Karla***

***A todos los que de una u otra forma contribuyeron al desarrollo de este trabajo proporcionando material, equipo y mas que todo su tiempo (Lili, Lic. Cuauhtémoc, Claudia Rico y Rodríguez, Lic Angeles, Sr. Francisco Ibarra, etc.)***

***Al Dr. Luis Rendón Vázquez del Instituto Nacional de Investigación por el apoyo brindado en el área de microscopía electrónica de transmisión.***

***A la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica en especial para Ana María Guzmán y la Dra. Patricia Rodríguez del área de Doctorado por el apoyo en el análisis térmico diferencial.***

***Al CONACYT por el apoyo económico que me brindó como becaria (No. 118729-120447) durante el tiempo en que realicé la maestría.***

***Finalmente quiero agradecer a la UANL por permitirme terminar una etapa mas de mi vida académica, muy especialmente a la Fac. de Ciencias Químicas y a la Div. de Estudios Superiores.***

***MIL GRACIAS A TODOS .....POR TODO***

# Resumen

## R E S U M E N

En el presente trabajo se estudió el diagrama de fases del sistema  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CoO}$ , para el cual se prepararon aproximadamente 60 mezclas de diferentes composiciones, y se caracterizaron por difracción de rayos x en polvos. Se determinaron nueve triángulos de compatibilidad, tres soluciones sólidas y una nueva fase a la que se le llamó F cuya fórmula química estequiométrica es:  $\text{Ca}_3\text{Al}_4\text{CoO}_{10}$ .

Las soluciones sólidas se encontraron en las regiones ricas de  $\text{CoO}$ ,  $\text{CaO}$  y  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ . Se determinó la variación en los parámetros de red utilizando KCl como patrón estándar.

La nueva fase F es isoestructural a  $\text{Ca}_3\text{Al}_4\text{MgO}_{10}$ , se midió su patrón de difracción de rayos x y sus parámetros de celda por el método de refinamiento de mallas, utilizando KCl como patrón estándar. Los valores obtenidos fueron  $a_0=16.785\text{Å}$ ,  $b_0=10.722\text{Å}$  y  $c_0=5.139\text{Å}$  ( $\pm 0.0004\text{Å}$ )

Se determinó la densidad real a  $\text{Ca}_3\text{Al}_4\text{CoO}_{10}$  por el método de desplazamiento de tolueno y por rayos x. Se obtuvieron valores que difieren considerablemente ( $4.34$  y  $3.21 \text{ g/cm}^3$ ), lo que hace pensar en una posible oxidación del  $\text{Co}^{2+}$  a  $\text{Co}^{3+}$ , por lo que se sometió a un análisis térmico diferencial.



Se analizó por microscopía electrónica de transmisión para determinar los parámetros de red y observar la morfología del material. Mostró una simetría ortorrómbica, con valores en la celda de:  $a_0=18.88\text{\AA}$ ,  $b_0=10.69\text{\AA}$  y  $c_0=5.79\text{\AA}$ .

Se observa que el valor en el parámetro  $a_0$  difiere del obtenido por difracción de rayos x, lo que indica que es probable que haya algún cambio estructural o composicional, el cual pudiera reflejarse por la posible oxidación del Co.

Se observaron además varias tonalidades de color en todas las composiciones, que variaban desde un gris claro en la región rica en CaO, cambiando a tonos de verde al aumentar el contenido de óxido de aluminio. En las composiciones alrededor de la fase F, son negros y cambian a diferentes tonalidades de azul en la región rica en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ . Se reportan los valores  $L^*a^*b^*$ .

# Capítulo I

## Introducción

# INTRODUCCION

## 1.1 Generalidades

En la última década el interés por la ciencia y la tecnología de los materiales ha crecido de forma extraordinaria. Las razones de este inusitado crecimiento están basadas en las demandas que surgen de nuestra sociedad para resolver determinados problemas que se presentan a escala mundial y regional, de tipo energético, de reuso de desechos industriales, de contaminación ambiental y en general de tipo ecológico. El factor que ha contribuido a este desarrollo, ha sido la consecuencia de una mayor eficiencia y competitividad económica de los sectores productivos y de protección a la naturaleza [1].

Hay que considerar que la mayor parte de las materias primas utilizadas, para la fabricación de productos en la industria cerámica, refractaria, azulejos, vidrio, cemento, etc., son materiales que se obtienen de minerales que derivan de la corteza terrestre. Además, actualmente la difusión de líneas de investigación de nuevos materiales, como las cerámicas avanzadas y/o cerámicas de alta tecnología, han tenido gran auge en la última década, lo cual vendrá a revolucionar la tecnología mundial del siglo XXI [2].

Por otro lado, existe también la utilización de materias primas alternas como una opción para la disminución de desechos [3]. Los que por su origen, pueden contener en menor o mayor proporción elementos tóxicos, principalmente metales pesados; de los cuales es importante saber cómo o de que manera actúan y cómo modifican sus propiedades en los nuevos productos [4]. Entre algunos de los elementos de interés se encuentran el Ni, Mg, Mn, Cd, Co, Zn, Cr, Ba y Cu.

Actualmente, el interés que existe por incorporar desechos peligrosos de metales pesados en materiales con propiedades estables, se debe a que pueden ser reutilizados como material alternativo en procesos industriales.

Los elementos tóxicos, principalmente los metales pesados, dependiendo de su origen y su generación en los residuos industriales, han creado una preocupación y necesidad por realizar nuevos estudios basados en diagramas de fases, debido a la información que éstos proporcionan al sector industrial, principalmente al de materiales cerámicos.

En particular, se desea incorporar desechos industriales peligrosos, (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 [5]. Los estudios reportados sobre el sistema  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MO}$ , donde M representa un metal pesado divalente, son escasos, sólo se conocen los relacionados con Ni [6], Zn [7] y Mg [8].

El cobalto presenta propiedades físicas y químicas similares a las de los metales Mg, Zn y Ni; como son el radio iónico, el punto de fusión, la estructura cristalina, el estado de oxidación, entre otras, por lo que existen condiciones para encontrar un comportamiento similar con este elemento. En este trabajo se analizará al cobalto, estudiando su comportamiento como óxido en la matriz de los aluminatos de calcio.

El cobalto es comparativamente un elemento raro [9], ocupa el 32<sup>avo</sup> lugar en abundancia sobre la tierra, por lo que es factible que se encuentre en materias primas provenientes de ésta y que puedan ser utilizadas en diversos procesos industriales. Se encuentra en minas de sulfuro de cobre en el Zaire en Africa y en piritas de Ontario, Canadá. Está también presente en meteoritos y minerales como cobaltita ( $\text{CoAsS}$ ), esmaltita ( $\text{CoAs}^{2-3}$ ) y eritrita o lineita ( $\text{Co}_3\text{S}_4$ ). Rara vez está asociado con Ni, Ag, Pb, Cu y Fe del cuál es frecuentemente obtenido como un subproducto. Sin embargo, los compuestos de cobalto son conocidos desde la antigüedad y

usados para hacer vidrios cerámicos o vidrios coloreados. El elemento de Co fue aislado e identificado por primera vez por H. Brandt en 1742.

En el presente trabajo se utilizó óxido de cobalto  $2+$ , que es una sustancia de color verde obscuro (casi negro). Posee la estructura de la sal de roca, cúbica centrada en las caras. A temperatura ambiente es antiferromagnético [10], calentado a  $400-500^{\circ}\text{C}$  en atmósfera de oxígeno se obtiene el  $\text{Co}_2\text{O}_3$ , (del cual hasta el momento no existen pruebas de que se encuentre puro en la naturaleza) y a  $700^{\circ}\text{C}$  ocurre la conversión de  $\text{CoO}$  a  $\text{Co}_3\text{O}_4$  mezcla de  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Co}^{3+}$  [9].

## 1.2 Antecedentes

El primer estudio relacionado con el sistema  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MO}$ , fue hecho en 1916 por Rankin y Merwin [11] sustituyendo M por Mg. Centrarón su investigación en la región cerca del solidus y no encontraron ninguna fase ternaria, sólo algunos cambios en las composiciones de los aluminatos de calcio.

Welch [8] inició en 1961, estudios sobre la formación de compuestos ternarios en el sistema  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ , debido al interés en determinar las fases que se incorporan durante la formación del cemento de alta alúmina. Para ello, consideró las

investigaciones realizadas por Parker y Rayder en 1952 [12], en donde indicaron la posible existencia de un compuesto cuaternario de composición  $6\text{CaO}-4\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ . Welch sintetizó este compuesto y determinó por análisis de microscopía de alta temperatura, que la composición real era  $7\text{CaO}.5\text{Al}_2\text{O}_3.\text{MgO}$  (7:5:1), con propiedades ópticas y respuesta a los rayos x muy similares a las de la fase cuaternaria.

Al estudiar los caminos de cristalización en este sistema sugiere la presencia de una segunda fase, para la cual propone una composición inicial de  $3\text{CaO}.2\text{Al}_2\text{O}_3.\text{MgO}$  (3:2:1). Sin embargo, al tratar de sintetizarla encontró que la composición 3:2:1 era más compleja y la definió como  $25\text{CaO}.17\text{Al}_2\text{O}_3.8\text{MgO}$  (25:17:8).

Ambas fases, de composición 7:5:1 y 25:17:8 son metaestables, la primera funde a temperaturas superiores del solidus a  $1332^\circ\text{C}$  y la segunda fue preparada por fusión completa a  $1650^\circ\text{C}$ , efectuando posteriormente un enfriamiento rápido a  $1200^\circ\text{C}$ . Sin embargo, estos compuestos son difíciles de obtener en forma pura, ya que se descomponen en la fusión y aún con este tratamiento fueron necesarios varios intentos para su obtención, sin evitar la formación del óxido de magnesio el cual precipita a partir de la fase líquida.

Posteriormente, A. J. Majumdar en 1964 [13], realizó un estudio exhaustivo del diagrama ternario CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO. Determinó la existencia de las fases con composiciones 3CaO.2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.MgO (3:2:1) y 7CaO.5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.MgO (7:5:1), en lugar de la 25:17:8 propuesta por Welch [8]. La primera composición (3:2:1) es estable con la presencia de una fase metaestable aún no conocida, y la otra (7:5:1) es considerada no estable, por la presencia de CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como una segunda fase.

Majumdar encontró además un punto eutéctico, entre MgO, Ca<sub>5</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>8</sub> y Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub> con una composición de 46.40% de CaO, 47.85% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y 5.75% de MgO, a una temperatura de 1321± 3°C determinado por microscopía electrónica de alta temperatura.

Confirma también que los dos compuestos ternarios (3:2:1 y 7:5:1) y la fase cuaternaria (6CaO-4Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-SiO<sub>2</sub>), descritas inicialmente por Parker y Ryder [12], tienen las mismas propiedades ópticas y cristalográficas de rayos x y que, además pueden poseer estructuras cristalinas muy similares, las cuales sólo se pueden distinguir por la longitud del parámetro a<sub>0</sub>, de su respectiva celda unitaria.

Por otra parte, un estudio termodinámico del sistema CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO efectuado por Kumar y Kay [14], llevó a M. Göbbels [15-16] y colaboradores en



1995 a realizar una investigación de la región rica en aluminio del sistema ternario  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ , encontrando dos nuevas fases ternarias con fórmulas  $\text{Ca}_2\text{Mg}_2\text{Al}_{28}\text{O}_{46}$  (CAM-I) y  $\text{CaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}$  (CAM-II).

Recientemente, en 1996 estudios previos realizados por Shirasaka y colaboradores [17], han mostrado la influencia de ciertos elementos minoritarios como Cr, Cu, Zn y trazas de elementos presentes en la formación del clinker para producir cemento. En este trabajo, utilizan materias primas que contienen óxidos de calcio, aluminio, sílice y hierro y determinan los porcentajes permitidos de estos metales, para que puedan ser utilizados sin afectar el proceso.

Más adelante López A. y colaboradores [6], estudiaron en 1997 el efecto de la incorporación de Ni en el clinker del cemento, y determinaron los diagramas de fases de  $\text{CaO-NiO-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{CaO-NiO-Fe}_2\text{O}_3$ . No encontraron la formación de compuestos ternarios en ninguno de los dos sistemas. Sin embargo, observaron regiones de soluciones sólidas en la regiones ricas en NiO y CaO y para el sistema que contiene  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , en la composición cercana a  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . Definieron además las relaciones de equilibrio entre las fases binarias de ambos sistemas. Por otro lado, en 1998 Bolio-Arceo y F. D. Glasser [7], estudiaron la influencia del óxido de zinc en los sistemas  $\text{CaO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{CaO-ZnO-}$

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  y encontraron la formación de dos fases con las composiciones  $\text{Ca}_3\text{Al}_4\text{ZnO}_{10}$  y  $\text{Ca}_6\text{Zn}_3\text{Al}_4\text{O}_{15}$ .

Los conocimientos que se tienen, en relación con los sistemas binarios que constituyen el diagrama ternario son los siguientes: en el sistema  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$  se forman cinco compuestos con fórmula:  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ,  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ ,  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$ ,  $\text{CaAl}_6\text{O}_{10}$ . Estas fases son estequiométricamente estables y su diagrama de fases está bien definido [18]. Para el caso de  $\text{CoO-Al}_2\text{O}_3$  [19] sólo existe el  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  y para el sistema  $\text{CoO-CaO}$  no existe ningún compuesto binario reportado, a partir de cobalto con estado de oxidación 2+; sólo se conocen cuatro compuestos binarios con mezcla de  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Co}^{3+}$  y un compuesto binario con  $\text{Co}^{3+}$  [20].

Este trabajo versa sobre el estudio del sistema  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CoO}$ , en donde se pretende evaluar el comportamiento del óxido de  $\text{Co}^{2+}$  en los aluminatos de calcio y además, ver la posibilidad de formar nuevos compuestos ternarios y/o soluciones sólidas, así como determinar las relaciones de equilibrio entre las diferentes fases que constituyen el diagrama.

### 1.3 Diagrama de fases

Los diagramas de fases son considerados en sí la base de la química del estado sólido [21]. Son

una representación gráfica de la relación entre la temperatura, (ocasionalmente presión) y la composición molar de fases o mezclas, existentes bajo ciertas condiciones de equilibrio termodinámico. De los diagramas de fases se puede extraer información sobre el efecto de la temperatura en los sólidos y las reacciones que pueden o no ocurrir entre ellos, hasta llegar a su equilibrio o estabilización, es decir que no presenten cambios con el tiempo [22].

El equilibrio termodinámico de un sistema se reconoce [23]:

- 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, o los productos iniciales.

La definición termodinámica de equilibrio se basa en la regla 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 los números de fases y los componentes del sistema, pero fue propuesta para su aplicación por Roozeboom, Schreinemakers y colaboradores [24], la ecuación matemática que la representa es:

$$F=C-P+2$$

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.

En algunos sistemas con temperaturas altas de fusión, la presión de vapor de las fases sólidas y aún aquellas de la fase líquida son despreciables en comparación con la presión atmosférica. Por lo tanto, la fase vapor realmente no existe, y no necesita considerarse como una variable, dado que este trabajo experimental se realizó a presión atmosférica. Estos sistemas, son llamados sistemas condensados y la regla de las fases es modificada de acuerdo a la regla de las fases condensada, como:  $P+F=C+1$  [22].

Los diagramas de fases pueden estar constituidos por uno, dos, tres o más componentes y son referidos de acuerdo a la cantidad de éstos. Los sistemas ternarios se representan por un triángulo

equilátero, como se muestra en la Figura 1 del capítulo III, en donde la composición puede estar dada en porcentajes molares o en peso de cada uno de los componentes.

El conocimiento, sobre la compatibilidad o incompatibilidad de las fases a una determinada temperatura de reacción en equilibrio, esto es, la formación de líneas o triángulos en un diagrama de fases ternario son de gran interés práctico y tecnológico. Esta información es básica, para la utilización y desarrollo de nuevos productos o materiales de tecnologías más avanzadas en la industria cerámica y de otros procesos de alta tecnología. Dada la información que proporcionan, orientan o ayudan a deducir de manera práctica las condiciones de reacción y estabilidad térmica de la mayoría de los procesos industriales.

Como se puede ver los diagramas de fases son de gran utilidad, ya que gracias a ellos es posible explicar los cambios que pueden ocurrir en los materiales al exponerlos a variaciones de temperatura y/o composición. Además, en todo proceso y manufactura de la mayoría de los productos cerámicos, las reacciones que ocurren son claramente comprendidas, si se conocen las relaciones de fases bajo ciertas condiciones de equilibrio.

Por otro lado, son una herramienta de apoyo muy útil en el desarrollo de nuevos materiales ya que proporcionan información sobre su comportamiento. Por ejemplo, al estudiarlos podemos encontrar, compuestos ternarios, binarios, la formación de soluciones sólidas, delimitar las regiones de las fases primarias, definir las líneas de unión entre los compuestos, los triángulos de compatibilidad, curvas de liquidus, puntos triples (eutécticos, peritécticos), caminos de cristalización, etc. [24]. La mayor parte de los diagramas de fases se determinan con la ayuda de técnicas experimentales analíticas y de laboratorio especializadas [22].

# Capítulo II

## Experimental

# EXPERIMENTAL

## 2.1 Preparación de las muestras

Para llevar a cabo este estudio, se prepararon diversas composiciones por el método cerámico tradicional. Las mezclas se prepararon a partir de los reactivos  $\text{CaCO}_3$  (Mallinckrodt),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Aldrich) y  $\text{CoO}$  (Aldrich) con una pureza de 99.97, 99.8 y 99.99%, respectivamente. Estos se sometieron a un tratamiento térmico previo para eliminar la humedad, dicho tratamiento consistió en calentar el  $\text{CaCO}_3$  y el  $\text{CoO}$  a una temperatura de  $250^\circ\text{C}$  durante 3h, y al  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $900^\circ\text{C}$ , también por 3h. Posteriormente, se registraron sus patrones por difracción de rayos x en polvos, para confirmar su pureza.

Se inició el estudio buscando las condiciones adecuadas de reacción, variando tiempo y temperatura hasta alcanzar el equilibrio y observar las fases estables. Para la preparación de las mezclas, se pesaron en proporciones estequiométricas de 1 a 2g diferentes composiciones. Las mezclas de los polvos se molieron previamente en un mortero de ágata, utilizando acetona hasta su completa volatilización, con la finalidad de homogeneizar el sistema y disminuir el tamaño de partícula de los componentes. Una vez homogeneizadas las mezclas, se colocaron en contenedores de platino para ser



sometidas a un primer tratamiento térmico en hornos eléctricos a temperaturas desde 600 hasta 900°C. Se aumentó la temperatura 50°C cada 0.5h, para asegurar la eliminación de los gases que provienen de las sales (como el CO<sub>2</sub> que se desprende del CaCO<sub>3</sub>).

A partir de 900°C se procede a la presinterización, se incrementó la temperatura 100°C cada 24h para promover la reacción entre los reactivos y posteriormente pasar a la sinterización final y/o equilibrio de las fases, la cual ocurre de 100 a 200°C después de la presinterización.

Durante el tratamiento térmico se llevaron registros periódicos por difracción de rayos x. Asimismo, fue necesario efectuar moliendas mecánicas intermedias para ayudar a tener un contacto más íntimo entre las partículas, favorecer la difusión de los iones, obtener homogeneidad composicional y promover la reacción de los componentes para alcanzar el equilibrio entre las fases. Esto es, lograr que las fases alcancen su equilibrio al calentar a temperaturas más elevadas o por tiempos más prolongados y no observar cambios en el color, ni en la consistencia del sólido.

Se llevaron a cabo también reacciones, en donde las muestras fueron sometidas a enfriamientos bruscos en hielo y/o en mercurio para observar si el

equilibrio entre las fases se mantenía, al variar la velocidad de enfriamiento. Otras muestras fueron tratadas directamente en polvos, o prensadas para formar tabletas o pastillas, y acelerar el proceso de la reacción.

## **2.2 Caracterización de las muestras**

### **Difracción de rayos x en polvos**

La metodología a seguir para la caracterización de los materiales estudiados, se llevó a cabo con el apoyo de varias técnicas de análisis. La caracterización, tanto para el proceso de la reacción como para el estudio de los productos, se realizó por difracción de rayos x, método de polvos. Se utilizó un difractómetro Siemens D-5000 con radiación monocromática  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ ) y filtro de Ni. Para este análisis, cada muestra se registró de 15 a 65 ( $2\theta$ ) con un paso de  $0.01^\circ$  y un tiempo de 0.3 s. La energía del tubo fue de 35kV y 25mA.

Durante el estudio de más de 60 composiciones, se encontró un compuesto nuevo ternario con una estequiometría de  $3\text{CaO}:2\text{Al}_2\text{O}_3:\text{CoO}$ , al cual se le llamó F. Esta fase también se identificó por difracción de rayos x en polvos, al comparar con los patrones que se encuentran en el archivo de datos JCPDF (Joint Comitte Difrraction Powder Standard

Files) [25]. El patrón de difracción se registró a una velocidad más lenta, con un campo difraccional de 10 a 90 ( $2\theta$ ), con intervalos de  $0.02^\circ$  y en un tiempo de 0.2s por paso; se utilizó monocromador de grafito y se giró el goniómetro a una velocidad de 15 rpm. La energía y corriente del tubo fue 35Kv y 25mA, respectivamente.

Las distancias interplanares ( $d$ ) y los parámetros de celda unitaria, se determinaron mediante el programa de refinamiento AFFMA [26]. Para esto fue necesario realizar un registro más lento, utilizando KCl como estándar interno.

El programa AFFMA es un método numérico que utiliza mínimos cuadrados para refinar los valores de las distancias interplanares, proporcionando los parámetros de celda unitaria mediante ciclos interactivos.

## **Densidad**

Se determinó la densidad real por el método de desplazamiento de tolueno según la norma ASTM C699 [27]. Esta técnica consiste en obtener básicamente la relación entre la masa de un material policristalino y la diferencia de volúmen que ocupa este material sumergido en un líquido. Las mediciones deben efectuarse a una temperatura

ambiente controlada de  $25^{\circ}\text{C}\pm 3$ . La ecuación utilizada fue la siguiente:

$$\rho = \frac{c-a}{(b-a)-(d-c)}$$

donde:

a= peso del picnómetro vacío

b= peso del picnómetro con líquido (tolueno)

c= peso del picnómetro con la muestra

d= peso del picnómetro con el líquido y la muestra después de someterla a vacío para eliminar el gas atrapado entre las partículas.

## **Análisis Térmico**

El Análisis Térmico Diferencial ATD se realizó en un detector Shimadzu DTA-50, utilizando una atmósfera inerte para observar posibles cambios en los estados de oxidación del cobalto presente en el nuevo compuesto F. Las condiciones para llevar a cabo este registro fueron, intervalos de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  hasta  $1200^{\circ}\text{C}$  en atmósfera de argón con un flujo de  $50\text{cc}/\text{min}$ .

## **Colorimetría**

Se observó variación en el color en las diferentes mezclas estudiadas. La determinación de esta variación se llevó a cabo con un espectrofotómetro Macbeth color eye CE-7000A. Las mediciones se realizaron en el modo de reflectancia, utilizando la ecuación CIELab con observador  $10^{\circ}$ ,

en condiciones CRIPSS, este término quiere decir calibrado para reflexión con espectro incluido parcialmente, área y lente de visión pequeña. Como iluminante, se utilizó la simulación de la luz del día, D65. El análisis se llevó a cabo colocando la muestra en un portamuestras, utilizando el color blanco como estándar.

### **Microscopía electrónica de transmisión**

La nueva fase F fue sometida a un análisis microestructural por microscopía electrónica de transmisión (TEM), modelo Electron Microscope JEOL JEM-4000 EX. Las condiciones de trabajo fueron las siguientes: energía del tubo 400kV, filamento de  $\text{LaB}_6$ , aberración monocromática de 1mm y constante de cámara de  $K=2.8313 \text{ mmxnm}$ .

Este análisis nos permite determinar el tipo de simetría de la red calculando, las distancias interplanares y los ángulos que se forman entre sí, asimismo, nos permite observar la morfología que presenta el material.

Para realizar el estudio microestructural se miden directamente del patrón de difracción de electrones, las distancias ( $r$ ) entre 2 puntos sucesivos cualesquiera y por medio de la ecuación  $d=K/r$  se obtiene el valor "d" en Å. El ángulo directamente se mide entre estas distancias [31].

A partir del patrón de difracción de rayos x, se seleccionan los índices de miller (hkl) de acuerdo a las (d) obtenidas de las micrografías, y a partir de la ecuación:

$$1/d^2 = h^2/a^2 + k^2/b^2 + l^2/c^2$$

se pueden calcular los parámetros de celda.

**Capítulo III**  
**Resultados**  
**y**  
**Discusión**

# RESULTADOS Y DISCUSION

## 3.1 Estudio del sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CoO}$

En esta sección, se presentan los resultados de las reacciones en estado sólido de las diversas composiciones en el sistema  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CoO}$ . Para cada muestra, se efectuaron diferentes tratamientos variando temperatura y tiempo hasta obtener el equilibrio, es decir hasta observar cuando no ocurran cambios en la naturaleza de los productos, ya sea elevando la temperatura o prolongando los tiempos de reacción.

Se inició con la preparación de la mezcla 50%  $\text{CaO}$ , 33.3%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y 16.7%  $\text{CoO}$ , que tiene una relación molar  $3\text{CaO}:2\text{Al}_2\text{O}_3:\text{CoO}$  (3:2:1), que corresponde a la composición No.1, cuyos resultados se muestran en el apéndice de la tabla I. Se observó por difracción de rayos x en polvos, la formación de una fase nueva, a la cual se le denominó F. Esta fase aparece a partir de  $1100^\circ\text{C}$  después de 15h de calentamiento, con la presencia de otro compuesto, cuyas reflexiones pertenecen a la mayenita ( $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ ), llamada M.

Se prolongó el tiempo de reacción por 96h más para eliminar estas impurezas, pero dada la dificultad de encontrar las condiciones de reacción



para obtener el equilibrio, se elevó la temperatura a 1200°C, la cual se mantuvo por 15 días. Durante este período se efectuaron diversos tratamientos a la muestra, para promover el proceso de la reacción; esto es, cada tercer día se realizó una molienda mecánica de 30 minutos sin embargo prevalecía la mayenita. Por consiguiente, se decidió elevar la temperatura hasta 1300°C, lo que ocasionó se favoreciera la formación de la mayenita, incrementando sus reflexiones hasta un 25% más, en relación con la fase F.

Dada la dificultad de encontrar las condiciones de reacción para obtener la fase F pura, debido a la elevada estabilidad y fácil formación de la mayenita, se procedió a preparar otras muestras a su alrededor, alejándose de la composición 3:2:1. En estas composiciones las únicas que mostraron picos más intensos de la fase F fueron la No. 2 y la 10, las cuales tienen un mayor contenido de CoO hasta un 30%. Se observa claramente en la tabla I, que el equilibrio de esta composición se alcanza a partir de 1150°C con la mezcla de las fases F más  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  (CA) y CoO, con períodos más cortos de reacción.

Por ser la composición No.10, la que presentaba un difractograma con las reflexiones más intensas de la fase F, se consideró preparar varias composiciones a lo largo de la línea, que se trazó aproximadamente desde el 40%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -50%CaO hacia

el vértice de CoO. Se estudiaron varias composiciones sobre ambos lados de la línea entre el intervalo de 5% hasta el 60% de CoO.

A partir de estos resultados se pudieron definir los siguientes triángulos de compatibilidad:

No. II  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6\text{-Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}\text{-CoO}$  ( $\text{C}_3\text{A-C}_{12}\text{A-CoO}$ )

No. III  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}\text{-CoO-F}$  ( $\text{C}_{12}\text{A}_7\text{-CoO-F}$ )

No. IV  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}\text{-CaAl}_2\text{O}_4\text{-F}$  ( $\text{C}_{12}\text{A}_7\text{-CA-F}$ )

No. V  $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{-CoO-F}$  ( $\text{CA-CoO-F}$ )

No. VI  $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{-CoO-CoAl}_2\text{O}_4$  ( $\text{CA-CoO-CoA}$ )

Los cuales se pueden observar en la Figura 1.

Para comprobar la formación de estos triángulos se estudiaron mezclas sobre las líneas CA-CoO, CoA-CA,  $\text{C}_3\text{A-CoO}$  y  $\text{C}_{12}\text{A}_7\text{-CoO}$ . En todas estas composiciones (al determinar los triángulos y las líneas en el sistema), se observó que en la formación del triángulo CA-CoO-F, la concentración de la fase F aumentaba a medida que disminuía el contenido de CoO hasta un 15%, por lo que se consideró necesario preparar nuevamente la composición 3:2:1 (No. 1a), con un tratamiento más exhaustivo.

Las condiciones de formación y estabilidad térmica de F, consistieron en someter la mezcla a una molienda mecánica de aproximadamente 1h, previa al tratamiento térmico hasta  $900^\circ\text{C}$ , para descarboxar (eliminar el  $\text{CO}_2$  del  $\text{CaCO}_3$ ).

Enseguida se volvió a moler por un tiempo de más de 1h, hasta lograr obtener un polvo fino, para compactar y formar pastillas aplicando una presión de 3 toneladas durante 1h. Después se sometió a un tratamiento térmico continuo desde 1000°C hasta 1200°C, aumentando la temperatura 50°C cada 24h y finalmente se mantuvo a 1200°C por 15 días; durante este proceso la muestra se sometió a moliendas mecánicas cada tercer día, formando pastillas en cada ocasión.

Al analizar por difracción de rayos x, se observó claramente la formación de la fase F pura. En la Figura 2 se muestra el patrón de difracción de F, donde se puede observar la similitud que tiene con la fase  $\text{Ca}_3\text{Al}_4\text{MgO}_{10}$ , utilizada como patrón estándar [28].

Para finalizar la triangulación de este diagrama se prepararon algunas composiciones hacia los vértices del  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y el  $\text{CaO}$  lo que permitió definir los siguientes triángulos:

- No. I  $\text{CaO-C}_3\text{A-CoO}$  ( $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{-Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6\text{-CoO}$ )
- No. VII  $\text{CA-CoA-CA}_2$  ( $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{-CoAl}_2\text{O}_4\text{-CaAl}_4\text{O}_7$ )
- No. VIII  $\text{CA}_2\text{-CoA-CA}_6$  ( $\text{CaAl}_4\text{O}_7\text{-CoAl}_2\text{O}_4\text{-CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ )
- No. IX  $\text{CA}_6\text{-CoA-Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}\text{-CoAl}_2\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ ),  
como se muestra en la Figura 1.

Se hicieron también dos preparaciones con una composición de  $\text{Ca}_{25}\text{Mg}_8\text{Al}_{34}\text{O}_{84}$  (No. 50), propuesta

por Welch [8] y la de  $\text{Ca}_6\text{Zn}_3\text{Al}_4\text{O}_{15}$  (No. 45), estudiada por H. Bolio-Arceo y Glasser [6], de las cuales la primera tiene una composición muy similar a F. En ninguna de las dos composiciones se observó la formación de estas fases ternarias, solo se obtuvieron las mezclas de F+CA+CoO y  $\text{C}_3\text{A}+\text{CoO}$ , respectivamente.

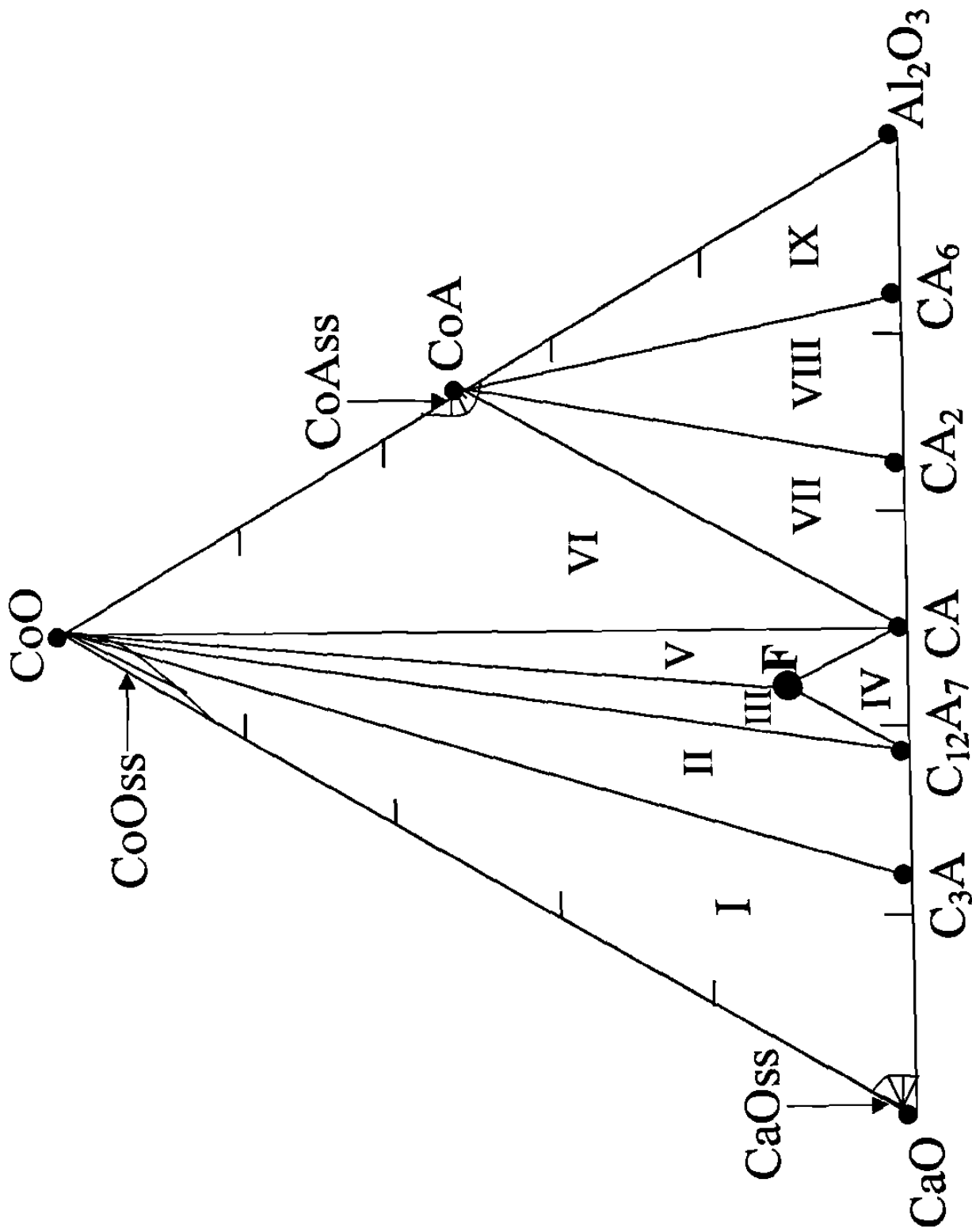


Figura No. 1 Diagrama de fases que muestra los triángulos de compatibilidad, las soluciones sólidas y la fase  $\text{Ca}_3\text{Al}_4\text{CoO}_{10}$  (F)

### 3.2 Caracterización de la nueva fase $\text{Ca}_3\text{Al}_4\text{CoO}_{10}$ (F)

Como se menciona en el inciso anterior, se encontró la formación de un nuevo compuesto ternario (F) en la composición 3:2:1 de  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CoO}$ . Esta fase se identificó por difracción de rayos x en polvos, por comparación con el archivo de datos del JCPDF [28], y se encontró que es isoestructural al compuesto que contiene Mg reportado por Majumdar [13] y a la de Zn publicada por Bolio-Arceo y Glasser [7]. Por consiguiente, la nueva fase tiene una fórmula estequiométrica de  $\text{Ca}_3\text{Al}_4\text{CoO}_{10}$ . En la Figura 2 se muestra el patrón de difracción de la fase F y se compara con el de Mg de fórmula  $\text{Ca}_3\text{Al}_4\text{MgO}_{10}$ .

Se midió la densidad real experimentalmente, utilizando la norma oficial del método técnico analítico estandarizado ASTM O699 [27], y se obtuvo un valor de  $4.34\text{g/cm}^3$ . También se calculó la densidad a partir de difracción de rayos x obteniéndose un resultado de  $3.21\text{g/cm}^3$ . Estos valores se muestran en la tabla II y se comparan con los de la fase que contiene Mg [8]. Como se puede observar existe una diferencia entre los resultados de la densidad experimental y la calculada, por lo que es probable que parte del  $\text{Co}^{2+}$  se haya oxidado a  $\text{Co}^{3+}$  [9].

Cabe hacer notar que durante el estudio del diagrama, en algunas composiciones que se encuentran en la vecindad de la línea del binario CaO-CoO se identificaron compuestos con  $\text{Co}^{3+}$  como  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_8$ .

Por consiguiente, para poder observar la posible oxidación de la fase F, durante el transcurso del tratamiento térmico, se sometió a un análisis térmico diferencial (ATD) en atmósfera inerte de argón, para tratar de detectar una reducción. En la Figura 3 se observan dos inflexiones endotérmicas muy pequeñas a las temperaturas de 325 y 850°C, los cuales coinciden con cambios de oxidación para el cobalto, reportados en la literatura [9].

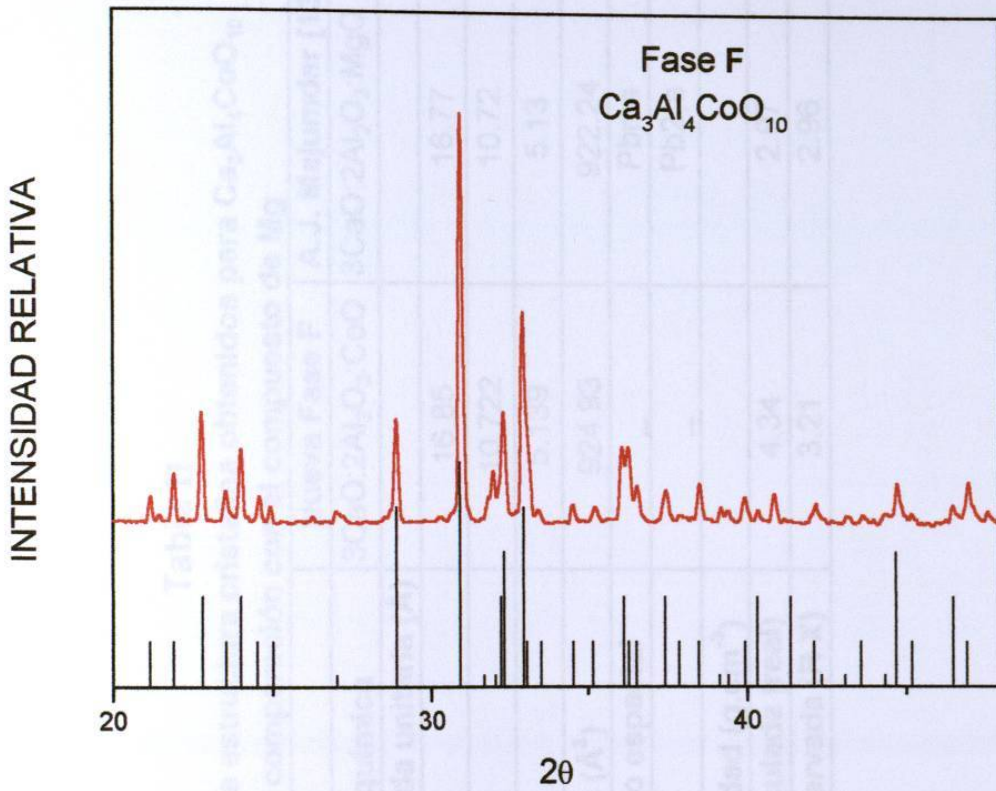
Se determinó su patrón de difracción de rayos x, los parámetros de celda unitaria y el volumen por el método de refinamiento de mallas AFFMA [26], los resultados se muestran en la tabla III. Presenta una simetría ortorrómbica con  $a_0=16.785\text{Å}$ ,  $b_0=10.722\text{Å}$  y  $c_0=5.139\text{Å}$  ( $\pm 0.0004\text{Å}$ ).

Los estudios que hasta ahora se han realizado, relacionados con el diagrama CaO- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -MO (M= metal divalente), como son Ni [6], Zn [7] y Mg [8], solamente con Ni no se ha podido sintetizar la fase F, a pesar de que se llevó la reacción hasta una temperatura de 1350°C. Respecto al compuesto

$\text{Ca}_3\text{Al}_4\text{MO}_{10}$  donde M es Zn y Mg, no se ha determinado su estructura cristalina, solo Majumdar [13] sugiere para el Mg una simetría ortorrómbica y propone dos grupos espaciales  $\text{Pbma}$  y  $\text{Pb2}_1\text{a}$  (tabla II).

Si se comparan las propiedades físicas y químicas [29,30] entre estos metales y entre sus óxidos, para buscar una posible relación en su comportamiento (tabla IV), se observa que las características de sus propiedades son semejantes. Fue posible sintetizar la fase F con Mg, Zn y Co ( $\text{Ca}_3\text{Al}_4\text{MO}_{10}$ ,  $\text{M}=\text{Mg}, \text{Zn}$  y  $\text{Co}$ ), a excepción del Ni. Es posible que para obtener la fase con Ni sea necesario elevar la temperatura y/o prolongar los tiempos de reacción o buscar otro método de síntesis, por ejemplo el de sol-gel.





**Figura No. 2**  
 Patrón de difracción de la fase F (rojo) comparada con la fase de Mg ( $\text{Ca}_3\text{Al}_4\text{MgO}_{10}$ ) utilizada como patrón estándar (negro).

**Tabla II**  
**Parámetros de la estructura cristalina obtenidos para  $\text{Ca}_3\text{Al}_4\text{CoO}_{10}$**   
**y su comparación con el compuesto de Mg**

	<b>Nueva Fase F</b>	<b>A.J. Majumdar [13]</b>
<b>Fórmula química</b>	$3\text{CaO}:2\text{Al}_2\text{O}_3:\text{CoO}$	$3\text{CaO}:2\text{Al}_2\text{O}_3:\text{MgO}$
<b>Parámetros de celda unitaria (Å)</b>		
$a_0$	16.85	16.77
$b_0$	10.722	10.72
$c_0$	5.139	5.13
<b>Volumen (Å<sup>3</sup>)</b>	924.93	922.24
<b>Probable grupo espacial</b>		Pbma
	-	Pb2 <sub>1</sub> a
<b>Densidad (g.cm<sup>-3</sup>)</b>		
<b>Calculada (real)</b>	4.34	2.97
<b>Observada (R X)</b>	3.21	2.96

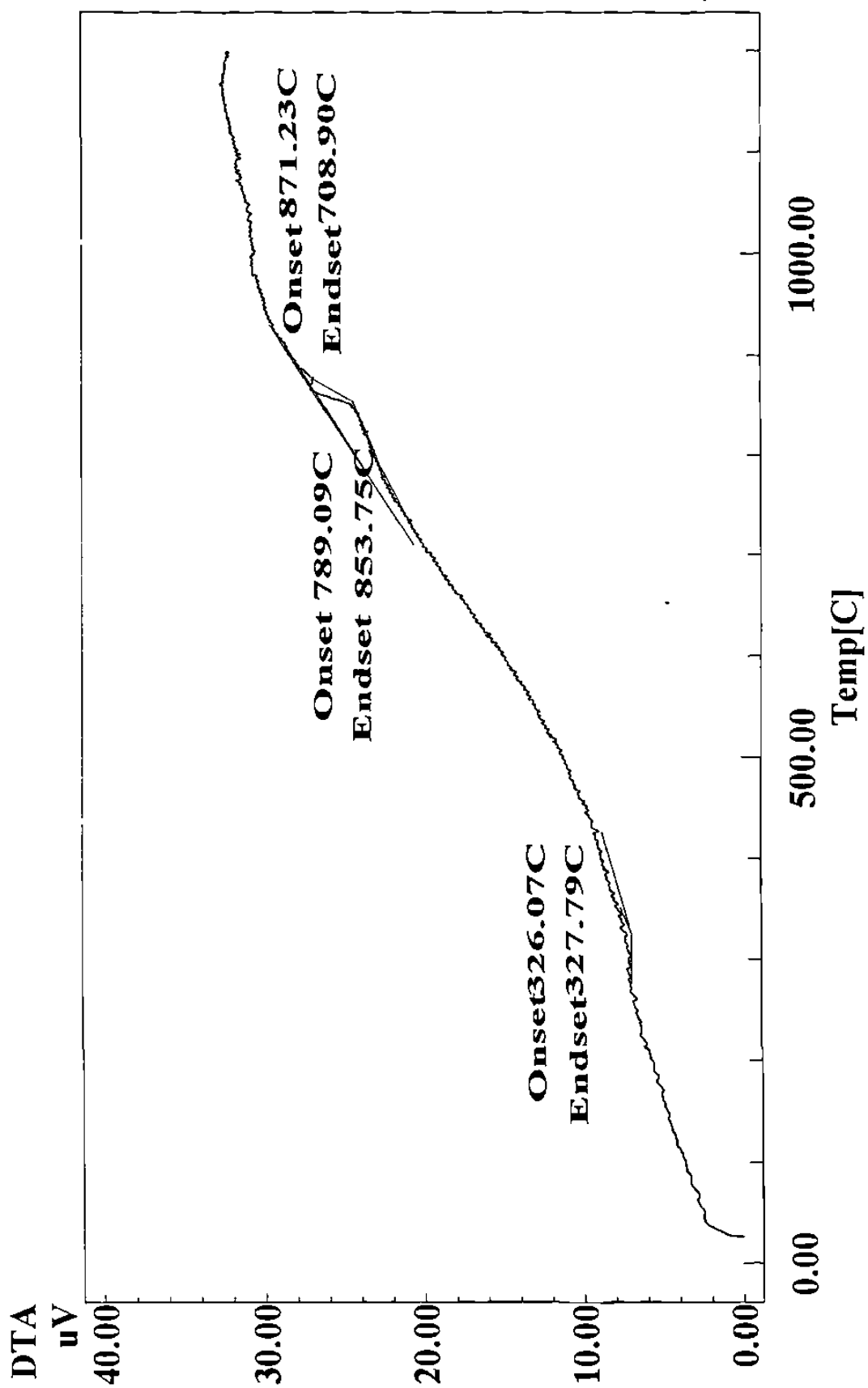


Figura No.3

Termograma obtenido del análisis térmico diferencial (ATD) de  $\text{Ca}_3\text{Al}_4\text{CoO}_{10}$  (Fase F)

**Tabla III**

**Datos de difracción de rayos x para la fase  $\text{Ca}_3\text{Al}_4\text{CoO}_{10}$  (F)**

Parámetros de celda refinados  $a_0=16.7848\text{Å}$ ,  $b_0=10.722\text{Å}$  y  $c_0=5,1395\text{Å}$

Volumen de celda unitaria  $924.93\text{Å}^3$

Desviación estándar  $a_0=0.00005$ ,  $b_0=0.00002$  y  $c_0=0.00004$

No.	$d_{\text{obs}}$ (Å)	$d_{\text{calc}}$ (Å)	$I/I_0$	h	k	l
1	4.1921	4.2161	8	4	0	0
2	1.0555	4.0778	14	2	1	1
3	3.9021	3.9212	28	4	1	0
4	3.7807	3.7966	9	3	0	1
5	3.7073	3.7224	20	0	2	1
6	3.6196	3.5791	8	3	1	1
7	3.5697	3.3107	6	4	2	0
8	3.3003	3.0959	5	3	2	1
9	3.0881	2.8927	27	1	3	1
10	2.8861	2.8131	100	5	0	1
11	2.8108	2.7997	7	6	0	0
12	2.7944	2.7831	15	4	2	1
13	2.7718	2.7721	6	2	3	1
14	2.7664	2.7211	29	5	1	1
15	2.7165	2.7049	53	6	1	0
16	2.7054	2.6805	25	0	4	0
17	2.6776	2.5987	5	3	3	1
18	2.5955	2.5476	7	0	0	2
19	2.5441	2.4896	6	6	2	0
20	2.4865	2.4788	20	0	1	2
21	2.4742	2.4622	20	1	1	2
22	2.4561	2.4008	11	7	0	0
23	2.3982	2.3738	10	0	4	1
24	2.3677	2.3378	3	7	1	0
25	2.3361	2.2974	11	2	4	1
26	2.2959	2.2848	6	1	2	2
27	2.2799	2.2571	5	4	0	0
28	2.2554	2.2355	8	6	2	1
29	2.2331	2.2079	5	6	3	0
30	2.2065	2.1423	9	4	1	2
31	2.1415	2.1341	7	3	2	2
32	2.1269	2.0943	3	2	5	0
33	2.0921	2.0715	3	4	4	1
34	2.0694	2.0371	2	5	0	2
35	2.0396	2.0247	6	4	2	2
36	2.0244	2.0071	12	3	5	0
37	1.9521	1.9516	6	3	3	2
38	1.9332	1.9328	12	2	5	1

**Tabla IV**  
**Propiedades físicas y químicas comparativas del Mg, Zn, Ni y Co**

<b>Metal</b>	<b>Estado de oxidación</b>	<b>No. de coordinación</b>	<b>Radio iónico (pm)</b>	<b>P. de Fusión del óxido MO (°C)</b>	<b>Est. Crist. del óxido (MO)</b>
<b>Mg</b>	2+	6	0.72	2852	cúbica
<b>Zn</b>	2+	6	0.74	1975	hexagonal
<b>Ni</b>	2+	6	0.69	1984	cúbica
<b>Co</b>	*2+	6	0.65	1795	cúbica
<b>Co</b>	*3+	6	0.61	895	hexagonal

\* El Co posee estados de oxidación 2+ y 3+ con radios iónicos muy semejantes

### **3.3 Determinación de las soluciones sólidas en las regiones ricas de CoO, CaO y CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.**

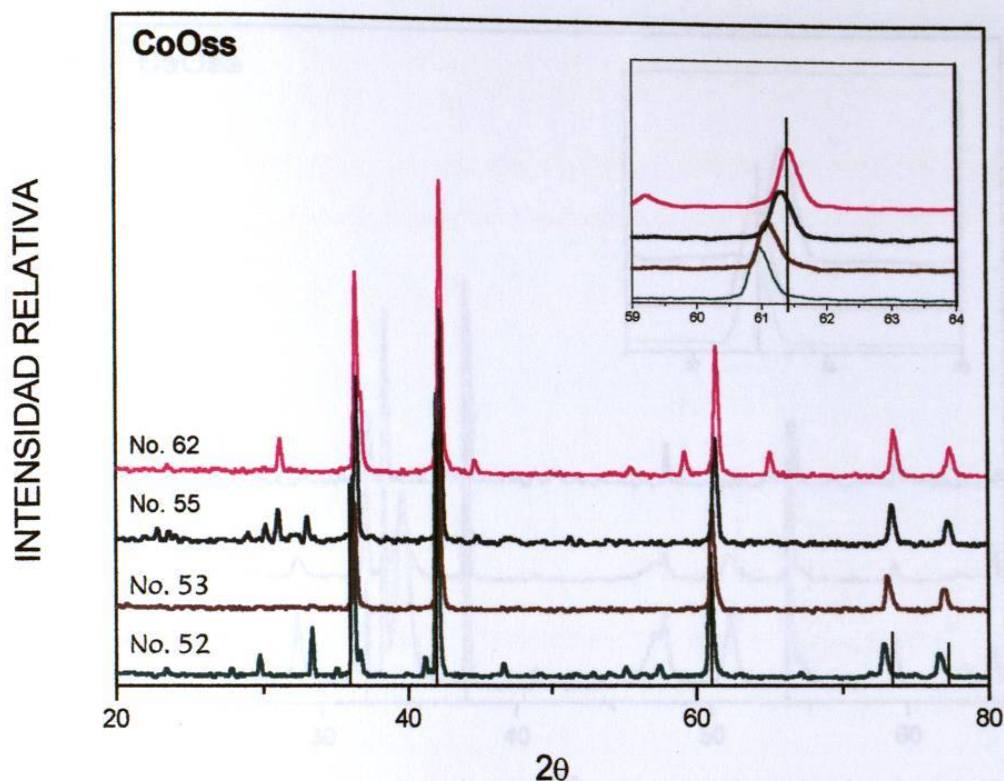
Analizando con más cuidado los resultados de los difractogramas, en las áreas cercanas a los binarios que conforman el sistema, se observó un desplazamiento en las distancias interplanares en las composiciones ricas en CoO, CaO y en CoA, lo que indicó la formación de soluciones sólidas.

Los patrones de difracción se presentan en las Figuras 4,5 y 6 respectivamente, y los valores de los parámetros de celda que muestran el desplazamiento de las distancias interplanares, se registran en las tablas V, VI y VII. Por consiguiente, el equilibrio entre las fases que contienen estos compuestos estará constituido por la solución sólida y sus respectivos binarios y/o la fase correspondiente a los vértices del triángulo estudiado, como se indica en la Figura 1, en las regiones con líneas convergentes.

Cabe mencionar que las composiciones seleccionadas no se encuentran dentro de la región de la solución sólida, por lo tanto los difractogramas de las Figuras 4,5 y 6 muestran además del óxido (en solución sólida) los binarios que constituyen el triángulo de compatibilidad correspondiente.

Después de seleccionar las composiciones que mostraron en los difractogramas el desplazamiento en los valores de las distancias interplanares, se analizaron con el programa de refinamiento AFFMA [26]. Para determinar la variación en los parámetros de la celda unitaria fue necesario realizar un registro de sus patrones de difracción de rayos x, en polvos, a una velocidad más lenta. El intervalo del campo difraccional seleccionado fue desde 10 a 90 ( $2\theta$ ) con intervalos de  $0.02^\circ$ , en un tiempo de 0.2s por paso, se utilizó monocromador de grafito, la energía del tubo de Cu fue de 35kV y 25mA. Se utilizó KCl como estándar interno.

Para la solución sólida de CoO se hizo una relación graficando  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$  contra el parámetro de celda ( $a_0$ ), se encontró que, se favorece la formación de la solución sólida cuando la relación de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$  tiende a cero (Figura 7). Este efecto se observa claramente (Figura 4) cuando la concentración de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  disminuye los picos de la solución sólida se alejan del estándar de CoO.



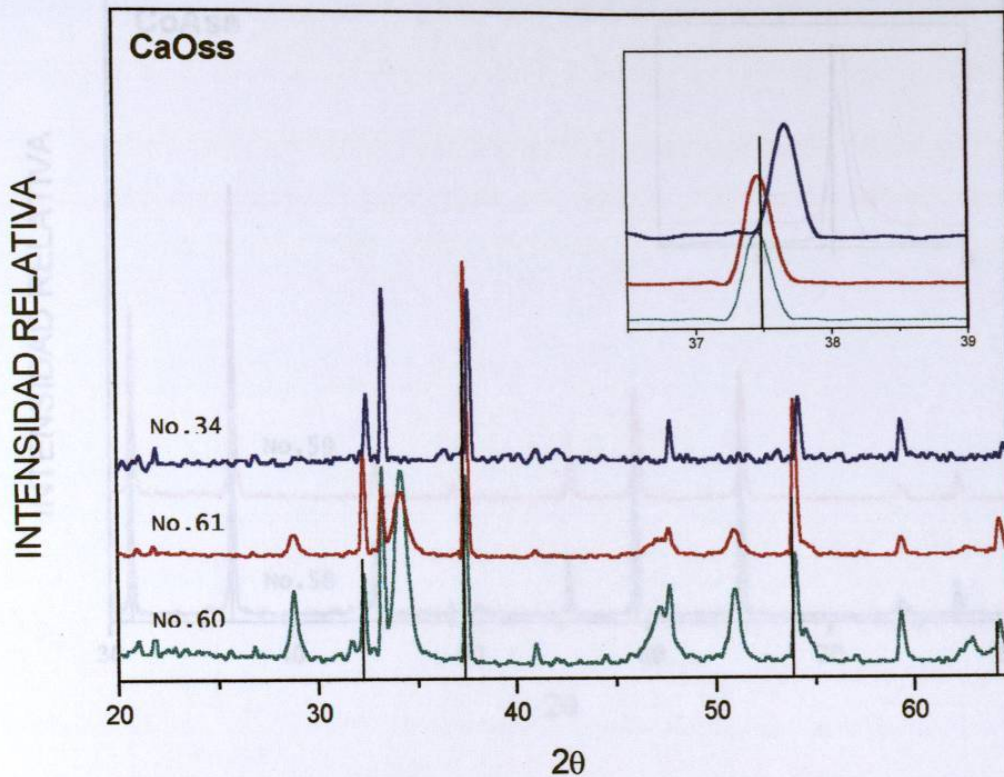
**Figura No. 4**  
 Difractogramas que muestran el desplazamiento de las reflexiones en composiciones donde se observa la formación de la solución sólida de CoO.

**Tabla V**  
 Valores del parámetro de red determinado por difracción de rayos x para la solución sólida de CoO.

Composición %molar			Sistema cristalino (cúbico)	Volumen
CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CoO	a <sub>0</sub> (Å)	(Å <sup>3</sup> )
9.0	1.0	90.0	4.57	95.82
30.0	3.0	67.0	4.34	81.92
15.0	5.0	80.0	4.31	79.56
11.0	9.0	80.0	4.29	78.73
0.0	0.0	100.0*	4.26	77.31

\* Valores reportados del patrón estándar [32]



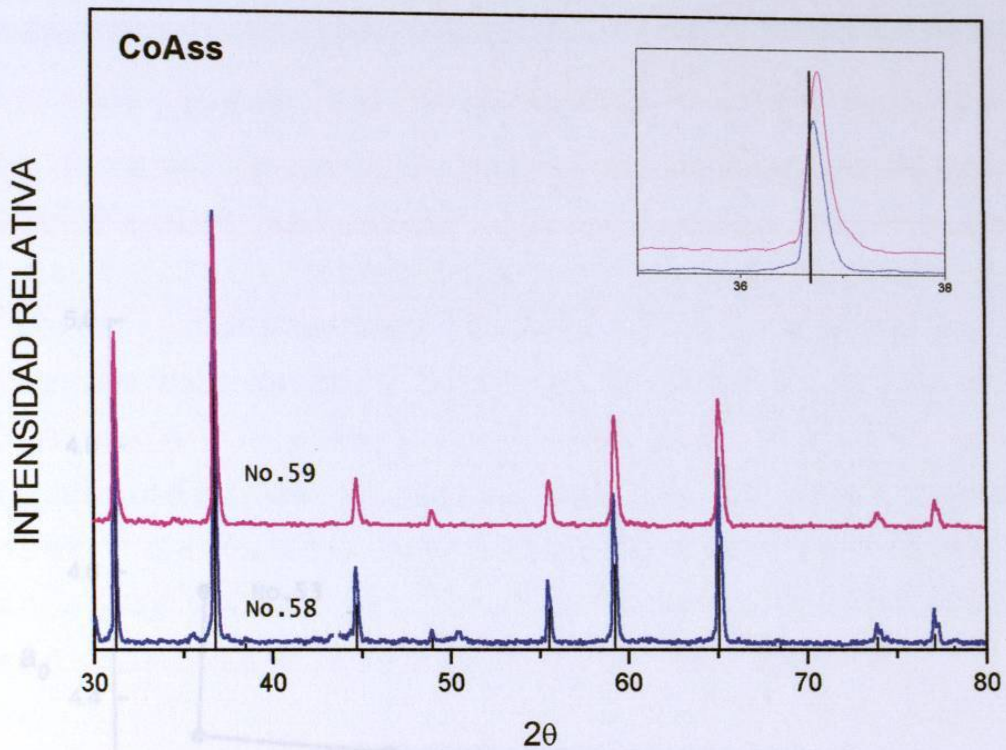


**Figura No. 5**  
 Difractogramas que muestran el desplazamiento de las reflexiones en composiciones donde se observa la formación de la solución sólida de CaO.

**Tabla VI**  
 Valores del parámetro de red determinado por difracción de rayos x para la solución sólida de CaO.

Composición % molar			Sistema cristalino (cúbico)	Volumen
CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CoO	a <sub>0</sub> (Å)	Å <sup>3</sup>
75.0	10.0	15.0	4.807	111.08
94.0	3.0	3.0	4.807	111.08
90.0	5.0	5.0	4.802	110.77
0.0	0.0	100.0*	4.810	111.33

\*Valores reportados JCPDF [33]

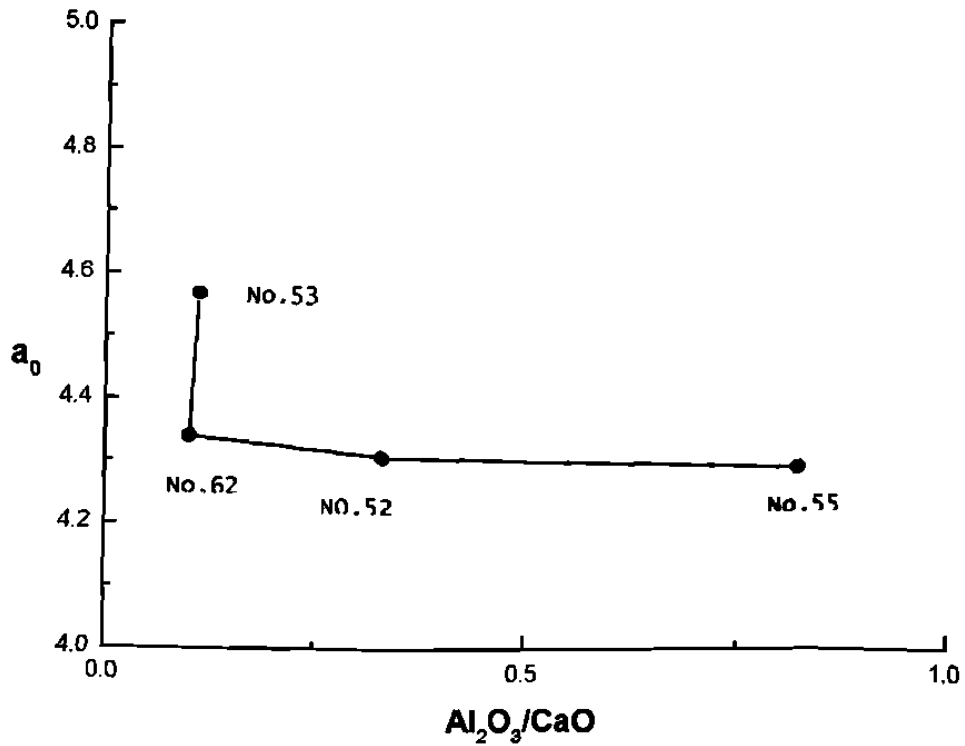


**Figura No. 6**  
**Difractogramas que muestran el desplazamiento de las reflexiones en composiciones donde se observa la formación de la solución sólida de CoA.**

**Tabla VII**  
**Valores del parámetro de red determinado por difracción de rayos x para la solución sólida de CoA.**

Composición % molar			Sistema cristalino (cúbico)	Volumen
CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CoO	a <sub>0</sub> (Å)	Å <sup>3</sup>
6.0	54.0	40.0	8.12	535.39
5.0	45.0	50.0	8.11	533.41
0.0	0.0	100.0*	8.10	532.23

\*Valores reportados JCPDF [34].



**Figura No. 7**  
**Gráfica de la relación  $Al_2O_3/CaO$  respecto al parámetro de celda  $a_0$  obtenida para la solución sólida de  $CoO$ .**

### 3.4 Determinación de color

En todas las composiciones estudiadas se observaron a simple vista, varias tonalidades de colores que van desde un gris claro (en la región rica en CaO), cambiando a tonos de verdes en la región comprendida entre los intervalos de composiciones en % molar de CaO de 35 a 94, de 3 a 20% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y de 3 a 25% de CoO, mientras que en la vecindad de la nueva fase F el color tiende a negro. En cambio las muestras hacia la región rica en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CoA, adquieren diferentes tonalidades del azul como se puede observar en la Figura 8.

Se midió el color con un espectrofotómetro Macbeth color eye CA-7000A de varias muestras representativas para cada región, los resultados de los valores L\*a\*b\* se muestran en la tabla VIII y su correspondiente gráfica en la Figura 9, y en la Figura 10 se presenta la curva espectral.

Se observa en la Figura 9, como en la 10 que los colores tienden a ser definidos y oscuros ya que no rebasan el 50% en L\*, con respecto al estándar. En la gráfica a\*b\* se puede ver la tendencia hacia el centro, en todas las muestras, que representa los colores oscuros; mientras que la muestra 6 (No.60 tabla I), que es de color gris claro representativo de la región rica en CaO tiende hacia el amarillo. La muestra 4 (No.32, tabla I) es de color

azul intenso, representativo de la región rica en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y por último la muestra 1 (No.1, tabla I) tiene una tonalidad casi negra y representa la región del centro, que corresponde a la composición de la fase F (Fig.8).

Por las variaciones de color que presenta el cobalto en sus diferentes composiciones, se han utilizado combinaciones de óxido de cobalto con aluminio y sílice para colorear de azul y verde, vidrios cerámicos y pigmentos. El cobalto es también usado en la industria del vidrio para dar color azul y enmascarar el tinte verdoso de los vidrios o porcelanas causado por las impurezas de hierro.

Tabla No. VIII  
 Valores de color L\*a\*b\* registradas  
 utilizando la ecuación CIE Lab, observador 10° y luminancia 95%

No.	Composición %Mol			L*	a*	b*
	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CoO			
1*	50.0	33.3	16.7	19.7	1.76	1.69
2	34.3	40.0	25.7	24	2.16	2.75
3	30.0	50.0	20.0	27.9	2.82	3.21
4	20.0	65.0	15.0	34.8	3.42	3.92
5	50.0	15.0	35.0	27.4	2.32	2.32
6	90.0	5.0	5.0	14	1.4	1.4
7	94.0	3.0	3.0	12.4	1.24	1.24

\*nueva fase F

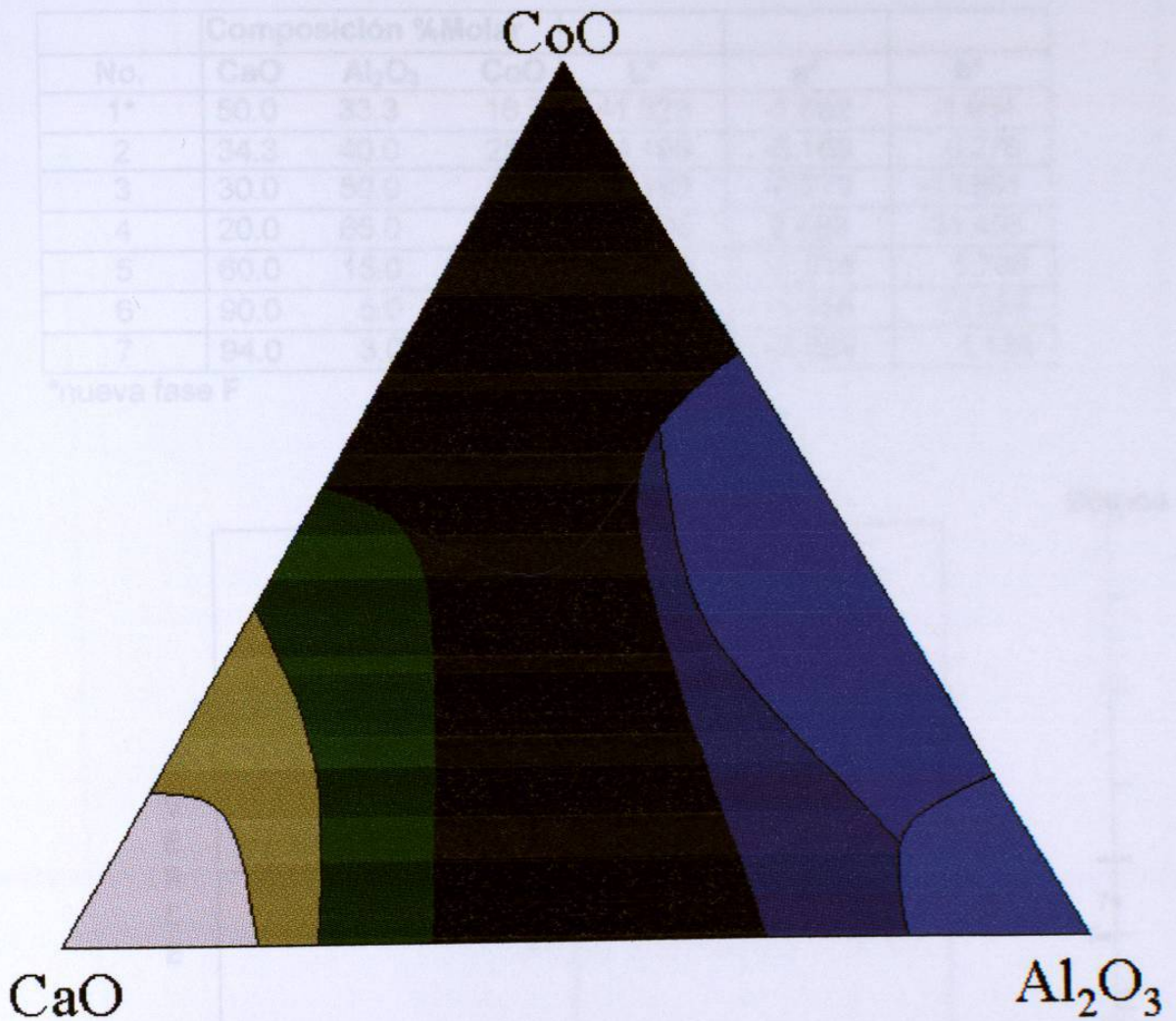


Figura No 8

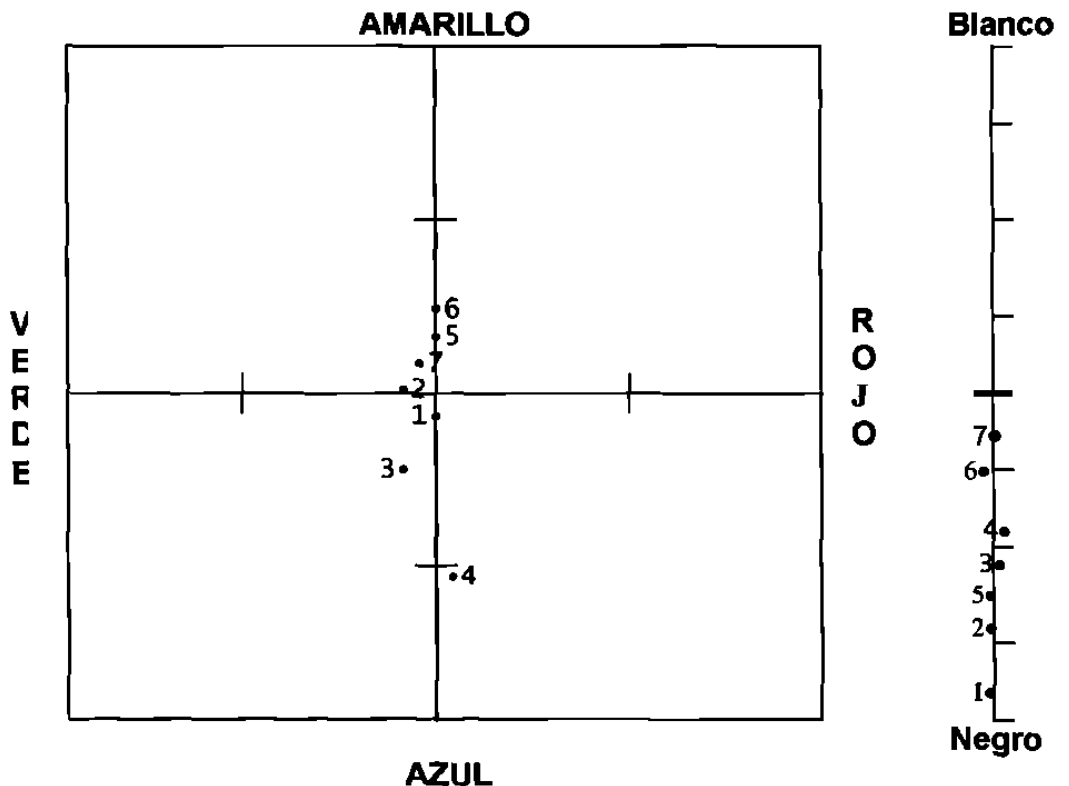
Colores representativos de las diferentes composiciones analizadas

Figura No 9  
 Escala L\*a\*b\* para composiciones  
 correspondientes a la tabla VIII

**Tabla No. VIII**  
**Valores de color L\*a\*b\* registrados**  
**utilizando la ecuación CIELab, observador 10° e iluminante D65**

No.	Composición %Molar			L*	a*	b*
	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CoO			
1*	50.0	33.3	16.7	41.323	-1.662	-1.954
2	34.3	40.0	25.7	54.199	-5.169	0.276
3	30.0	50.0	20.0	48.189	-8.279	-13.891
4	20.0	65.0	15.0	56.535	2.588	-31.453
5	60.0	15.0	25.0	50.205	-1.515	5.798
6	90.0	5.0	5.0	67.426	-1.056	12.029
7	94.0	3.0	3.0	74.386	-3.059	1.134

\*nueva fase F



**Figura No. 9**

**Escala L\*a\*b\* con la relación de color correspondiente a la tabla VIII.**

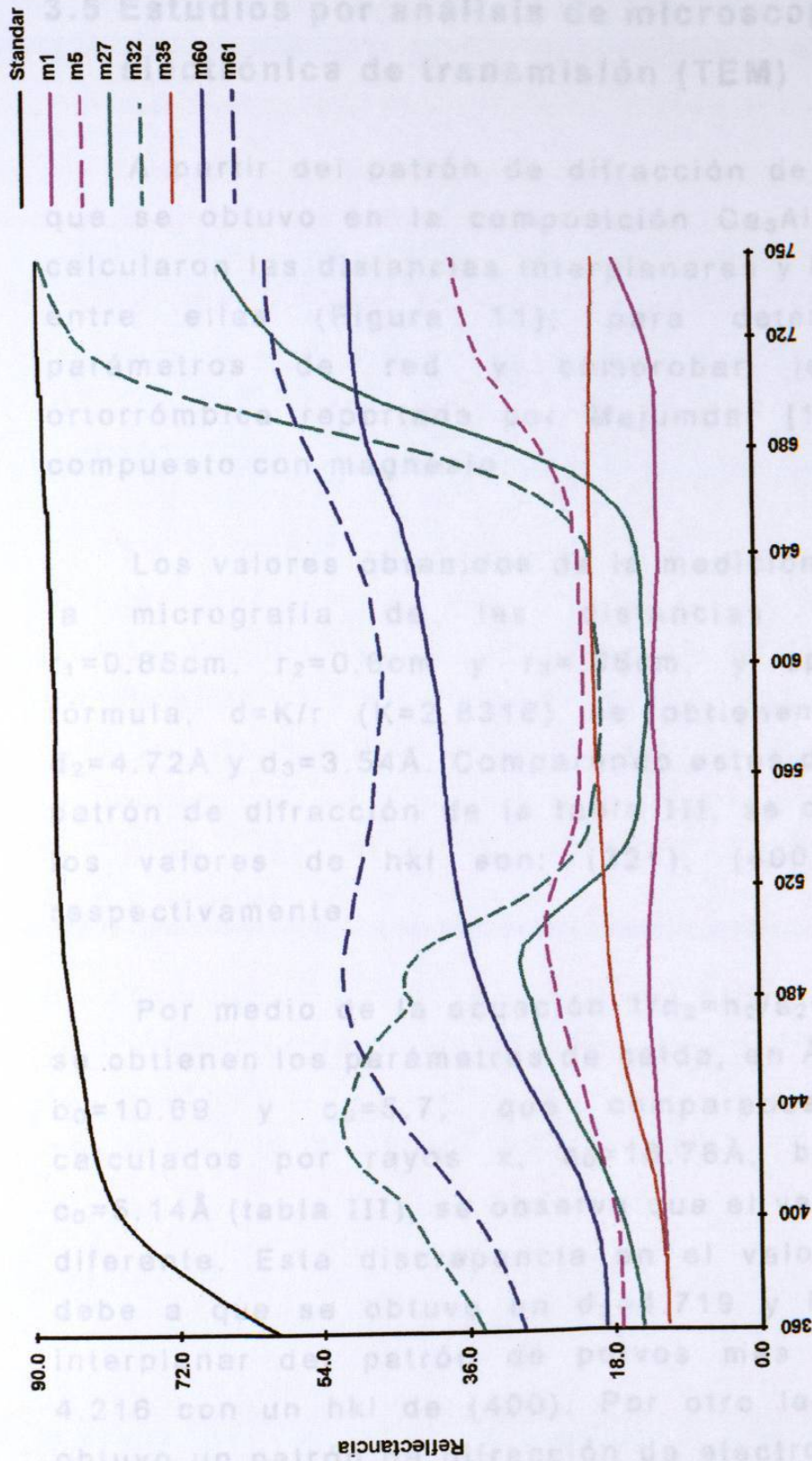


Figura No. 10  
 Curvas espectrales de la variación de color, representativas de las diferentes composiciones  
 del sistema  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CoO}$



### **3.5 Estudios por análisis de microscopía electrónica de transmisión (TEM)**

A partir del patrón de difracción de electrones que se obtuvo en la composición  $\text{Ca}_3\text{Al}_4\text{CoO}_{10}$ , se calcularon las distancias interplanares y los ángulos entre ellas (Figura 11), para determinar los parámetros de red y comprobar la simetría ortorrómbica reportada por Majumdar [12] para el compuesto con magnesio.

Los valores obtenidos de la medición directa en la micrografía de las distancias "r" fueron  $r_1=0.85\text{cm}$ ,  $r_2=0.6\text{cm}$  y  $r_3=.08\text{cm}$ , y aplicando la fórmula,  $d=K/r$  ( $K=2.8318$ ) se obtienen  $d_1=3.31\text{Å}$ ,  $d_2=4.72\text{Å}$  y  $d_3=3.54\text{Å}$ . Comparando estos datos con el patrón de difracción de la tabla III, se observa que los valores de hkl son: (321), (400) y (420), respectivamente.

Por medio de la ecuación  $1/d_2^2=h_2^2/a_2^2+k_2^2/b_2^2+l_2^2/c_2^2$  se obtienen los parámetros de celda, en Å:  $a_0=18.88$ ,  $b_0=10.69$  y  $c_0=5.7$ , que comparados con los calculados por rayos x,  $a_0=16.78\text{Å}$ ,  $b_0=10.72\text{Å}$  y  $c_0=5.14\text{Å}$  (tabla III), se observa que el valor de  $a_0$  es diferente. Esta discrepancia en el valor de  $a_0$  se debe a que se obtuvo un  $d_2=4.719$  y la distancia interplanar del patrón de polvos más cercano es 4.216 con un hkl de (400). Por otro lado, sólo se obtuvo un patrón de difracción de electrones, lo que

indica que se analizó un solo cristal en un solo eje, por consiguiente, sería conveniente hacer este análisis seleccionando otros cristales tomando otros ejes.

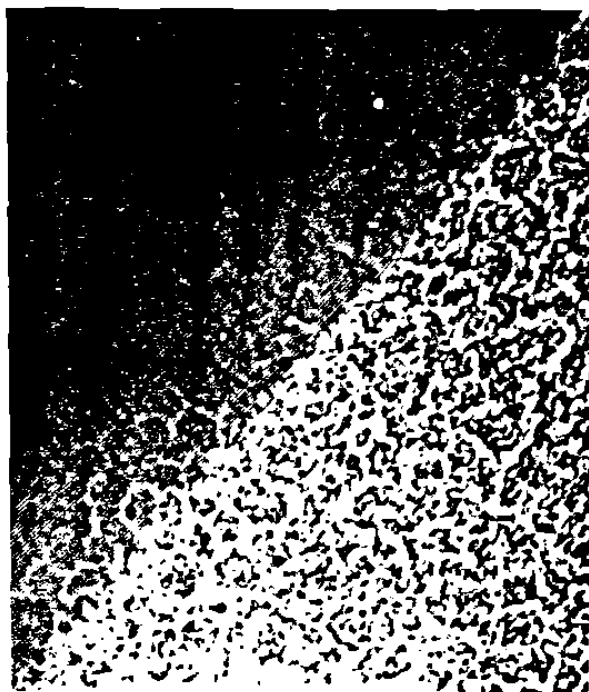
Los ángulos entre las distancias "r" de las familias de los planos medidos directamente de la micrografía son: entre  $r_1$  y  $r_3$   $90^\circ$ , entre  $r_2$  y  $r_4$   $90^\circ$  por lo que, se infiere, corresponde al sistema ortorrómbico.

Se preparó la muestra de Zn [7] y se determinaron también los parámetros de celda por la técnica de microscopía electrónica de transmisión, encontrando valores en Å de:  $a_0=17.025$ ,  $b_0=11.36$  y  $c_0=5.14$ . Se midieron los ángulos entre sus planos los cuales resultaron ser de  $90^\circ$  por lo que, son similares a los del Mg reportados por Majumdar [13] y se muestran en la tabla II.

También se analizó por microscopía electrónica de transmisión la morfología del patrón de difracción de electrones del material ( $\text{Ca}_3\text{Al}_4\text{CoO}_{10}$ ), ésta se muestra en la micrografía de la Figura No. 12.



**Figura No.11**  
**Patrón de difracción de electrones para determinar los valores de los parámetros de red de  $\text{Ca}_3\text{Al}_4\text{CoO}_{10}$  (Fase F)**



**Figura No.12**  
**Micrografía que muestra la morfología del compuesto  $\text{Ca}_3\text{Al}_4\text{CoO}_{10}$  (Fase F)**

# Capítulo IV

## Conclusiones

## CONCLUSIONES

En el presente trabajo se pudieron determinar las condiciones de equilibrio para el sistema  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CoO}$ . Se encontraron nueve triángulos de compatibilidad, se establecieron los intervalos de extensión de tres soluciones sólidas ricas en  $\text{CoO}$ ,  $\text{CaO}$  y  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ . Se observa, que se favorece la formación de la solución sólida de  $\text{CoO}$  cuando la relación  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$  tiende a valores de uno. Se obtuvo una nueva fase que se le llamó F, con fórmula estequiométrica  $\text{Ca}_3\text{Al}_4\text{CoO}_{10}$ . Es isoestructural al compuesto que contiene  $\text{Mg}$  ( $\text{Ca}_3\text{Al}_4\text{MgO}_{10}$ ) y al de  $\text{Zn}$  ( $\text{Ca}_3\text{Al}_4\text{ZnO}_{10}$ ).

La fase  $\text{Ca}_3\text{Al}_4\text{CoO}_{10}$  se sintetizó por el método cerámico a  $1200^\circ\text{C}$  durante 15 días, se descompone parcialmente a la mayenita a  $1300^\circ\text{C}$ . Se refinó su patrón de difracción de rayos x utilizando  $\text{KCl}$  como estándar interno. Presenta una simetría ortorrómbica y sus parámetros de red son:  $a_0=16.784\text{Å}$ ,  $b_0=10.722\text{Å}$  y  $c_0=5.139\text{Å}$ , con una desviación estándar de  $\pm 0.00004\text{Å}$ .

Se determinó la densidad a  $\text{Ca}_3\text{Al}_4\text{CoO}_{10}$  por el método de desplazamiento de tolueno y por difracción de rayos x, obteniéndose valores de  $4.34\text{g/cm}^3$  y  $3.21\text{g/cm}^3$ , respectivamente. Debido a la diferencia en estos resultados, es probable que parte del  $\text{Co}^{2+}$  se haya oxidado a  $\text{Co}^{3+}$ . Por tal

motivo, se sometió a un análisis térmico diferencial en atmósfera reductora. El termograma mostró ligeras inflexiones que pudieran atribuirse a la posible oxidación del CoO.

Se analizó la nueva fase,  $\text{Ca}_3\text{Al}_4\text{CoO}_{10}$ , por microscopía electrónica de transmisión para corroborar la simetría, mostró una celda ortorrómbica y los parámetros de celda fueron:  $a_0=18.88\text{\AA}$ ,  $b_0=10.69\text{\AA}$  y  $c_0=5.7\text{\AA}$ . Se observa que el valor de  $a_0$  es diferente comparado al obtenido por difracción de rayos x, lo que indica que es probable que haya algún cambio estructural o composicional, reflejado por la posible oxidación del CoO.

Se midieron los valores  $L^*a^*b^*$  para determinar la variación en el color de diferentes muestras. Presentan color gris hacia 100% de CaO, cambiando a diferentes tonalidades de amarillo y verde oscuros al desplazarse hacia el centro, y finalmente tienden al negro (F es de color casi negro), mientras que hacia la región rica en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  cambian a diferentes tonos de azul.

Podemos concluir que los estudios de los diagramas de fases son una herramienta de apoyo y gran utilidad, ya que gracias a ellos es posible buscar nuevos compuestos estequiométricos, como soluciones sólidas. En este trabajo se pudo incorporar un metal pesado en una matriz estable,

resultando un material cerámico termodinámica y cinéticamente estable. Además permiten deducir de manera práctica las condiciones de reacción y estabilidad térmica de la mayoría de los procesos industriales.

# Bibliografia



## B I B L I O G R A F I A

- 1. Martín Lomas M. y Veciana Miró J.,** Diseño y preparación de nuevos sistemas moleculares. Revista El futuro de la Química en Europa, 31.
- 2. López Mateo L.,** La Nueva Cerámica una Revolución Tecnológica del siglo XXI. Revista Química 2000 No.20, 53.
- 3. Encino Landero A.,** Disminuir y Minimizar Residuos. Revista Manufactura. Enero 1996, 16.
- 4. La Grega D.M., Buckingham L.P. y Evans J. C.,** Gestión de Residuos Tóxicos Mc. Graw Hill, Madrid 1996.
- 5. Kreith F.,** "Handbook of Solid Waste Management", Mc. Graw-Hill 1994, 1.1 y 15.1
- 6. López Armendáriz P.,** Efecto de la incorporación de níquel en el clinker del cemento, tesis de maestría en Ingeniería Cerámica UANL Octubre 1997.
- 7. Bolio-Arceo H. y Glasser F.P.,** J. Advances in Cement Research.,10, 1998,25.
- 8. Welch J.H.** Nature.,191,1961,559.
- 9. Schrauzer G. N.,** Cobalt en: Metals and their compounds, in the environment: occurrence, analysis and biological relevance, editor Merian E.L., Editorial VCH Verlagsgesellschaft Weinheim Alemania,1991,879.
- 10, Cotton F.A. y Wilkinson G.,** Química Inorgánica Avanzada, Limusa-Wiley, 1973, 894.

- 10. Cotton F.A. y Wilkinson G., Química Inorgánica Avanzada, Limusa-Wiley, 1973, 894.**
- 11. Rankin G.A. y Merwin H.E., J. Amer. Chem. Soc., 38, 1916, 568.**
- 12. Parker T.W. y Ryder J.F., The Cement and Concrete Association, 1954, 485.**
- 13. Majumdar A.J., The Quaternary Phase in High-Alumina Cement. J. Amer. Ceram. Soc., 63, 1964, 347.**
- 14. Kumar R.V. y Kay D.A.R., Metall. Trans. B., 16, 1985, 107.**
- 15. Göbbels M., Woermann E. y Jung J., The Al-rich part of the System CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO Part I. Phase Relationships. J. of Solid State Chem., 120, 1995, 358.**
- 16. Nobuo I., Göbbels M. y Matsui Y., The Al-Rich Part of the System CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO Part II. Structure Refinement of Two New Magnetoplumbite-Related Phases. J. of Solid State Chem., 120, 1995, 364**
- 17. Shirasaka T., Hanehara S. y Uchikawa H., Influence of six minor and trace elements in raw materials on the composition and structure of clinker. World Cement, March 1996, 102.**
- 18. Merian E.L., Carl R.R. y Howard F.M., Phase Diagrams for Ceramist, USA, vol III, 1975, 103.**
- 19. McHale A. E., Phase Diagrams for Ceramist National. Institute of Standards and Technology. The American Ceramic Society INC. USA, 1991, 8.**

- 20. Merian E.L., Carl R.R. y Howard F.M., Phase Diagrams for Ceramist. The American Ceramic Society, Inc. USA, vol. 3, 1975, 21.**
- 21. Smart L. y Moore E., Química del Estado Sólido. Una Introducción. Editorial Addison Wesley Iberoamericana. 1995.**
- 22. West A.R., Solid State Chemistry and its Applications, Editorial John Wiley & Sons, 1996.**
- 23. Floyd A.H., Introduction to phase Equilibria in Ceramic Systems. Marcel Dekker, Inc. USA 1984.**
- 24. Merian E.L., Carl R.R. y Howard F.M., Phase Diagrams for Ceramist. The American Ceramic Society Inc. USA, vol. 1, 1964, 8.**
- 25. JCPDF, Joint Committe on Powder Diffraction Standars Files. International Centre for Diffraction Data. 1997.**
- 26. Rodríguez Carvajal J., AFFMA, Programa Fortran de Refinamiento de Mallas; modificado por Comberton 1970; por Filhol 1972 y 1978, 1985.**
- 27. Norma Oficial., ASTM 0699. Método Técnico Analítico Estandarizado para medir Densidad real, por de desplazamiento de tolueno.**
- 28. JCPDF., International Centre for Diffraction Data. 1997. Tarjeta No.17-0737 ( $\text{Ca}_3\text{MgAl}_4\text{O}_{10}$ ). Majumdar. Trans. Br. Ceram. Soc., 63.347, 1964.**

**29. Shannon R.D., Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. Acta Cryst. A32,1976,752.**

**30. Lide D.R., Handbook of Chemistry and Physics. 71<sup>st</sup>. Edition CRC Press, Inc. 1990-1991.**

**31. Cavazos García José Luis., Tratamiento Térmico de una aleación de aluminio 6063, Tesis de Doctorado en Ingeniería de Materiales UANL, Junio 1998.**

**32. JCPDF., International Centre for Diffraction Data.1997. Tarjeta 09-0402 (CoO) National Bur. Stand. U.S. Circ. 539, 9, 28, 1960.**

**33. JCPDF., International Centre for Diffraction Data.1997. Tarjeta 37-1497 (CaO) McMurdie. H et al. Powder Diffraction, 1, 266, 1986.**

**34. JCPDF., International Centre for Diffraction Data.1997. Tarjeta 44-0160 (CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) Sailer. R. McCarthy, G. North Dakota State University. Fargo, North Dakota, USA. ICDD Grant-in-Aid, 1992**

# Apéndice

Tabla I

Historia del tratamiento térmico de las composiciones estudiadas

Muestra No.	Composición % Molar			Temperatura °C	Tiempo hr	Fases Observadas
	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CoO			
0	55.6	33.3	11.1	1150	39	M,F, CoOss
				1200	48	M,F,CoOss
1	50.0	33.3	16.7	1100*	15	M,F
				1100*	96	M,F
				1150*	72	M,F
				1200*	360	Mtr,F
				1300*	24	M,F
1a	50.0	33.3	16.7	1200*	72	M,F
				1200*	72	M,F
				1200*	72	Mtr,F
				1200	72	F
2	40.8	32.7	26.5	1100*	40	Mtr,F,CA,CoOss
				1150	15	F,CA,CoOss
				1150	48	F,CA,CoOss
				1200	2	F,CA,CoOss
3	30.6	32.8	36.6	1150	15	CoOss,CoAtrss,CA
				1150	160	CoOss,CoAtrss,CA
				1200	96	CoOss,CoAtrss,CA
				1200	24	CoOss,CoAtrss,CA
4	58.4	28.6	13.0	1150	24	M,C <sub>3</sub> A,CoOss
				1150	48	M,C <sub>3</sub> A,CoOss
				1200	24	M,C <sub>3</sub> A,CoOss
5	34.3	40.0	25.7	1100*	48	Mtr. CoAss,CA,CoOss
				1150	18	CoAss,CA,CoOss
				1200	18	CoAss,CA,CoOss
6	47.0	27.6	25.4	1100	15	M,Ftr,CoOss
				1150	15	M,Ftr,CoOss
				1200	20	M,Ftr,CoOss
				1200	24	M,Ftr,CoOss

**Continuación Tabla I**

7	35.4	17.3	47.3	1000*	20	Mtr, CoOss, CA, CoAss
				1150	24	Mtr, CoOss, C <sub>3</sub> A
				1200	20	Mtr, CoOss, C <sub>3</sub> A
8	17.3	25.1	57.6	1000*	20	Mtr, CoOss, CA, CoAss
				1150	24	CoAss, CA, CoOss
				1200	20	CoAss, CA, CoOss
9	18.3	45.0	36.7	1000	20	CoOss, CoAss, CA, Mtr
				1150	24	CoOss, CoAss, CA
				1200	12	CoOss, CoAss, CA
10	40.0	30.0	30.0	1250	3	F, CoOss, CA
				1250	2	F, CoOss, CA
11	35.0	35.0	30.0	1250	14	CoOss, CA
				1300	1	CoOss, CA
12	46.0	30.0	24.0	1250	12	F, Mtr, CoOss
13	40.0	36.0	24.0	1250	12	F, CA, CoOss
14	40.0	33.0	27.0	1250	6	F, CA, CoOss
15	43.0	32.0	25.0	1250	8	F, CA, CoOss
16	40.0	34.0	26.0	1250	9	F, CA, CoOss
17	44.7	33.5	21.8	1250	6	F, Mtr, CoOss
18	41.5	32.5	26.0	1250	9	F, CA, CoOss
19	44.0	35.0	21.0	1250	6	F, CA, CoOss
20	43.0	34.0	23.0	1250	3	F, CA, CoOss
21	44.0	33.0	23.0	1200	5	F, CA, CoOss
22	42.0	31.0	27.0	1200	5	F, CA, CoOss
23	46.0	35.0	19.0	1200	5	F, CA, CoOss

**Continuación Tabla I**

24	38.5	28.5	33.0	1200	5	F, CA, CoOss
25	34.0	26.0	40.0	1150 1200	6.5 48	F, CA, CoOss F, CA, CoOss
26	45.0	20.0	35.0	1150 1200	6.5 6	M, C <sub>3</sub> A, CoOss M, C <sub>3</sub> A, CoOss
27	30.0	50.0	20.0	1150 1200 1250 1300	2.5 48 48 24	CA, CoAss CA, CoAss CA, CoAss CA, CoAss
28	20.0	30.0	50.0	1150 1200	6.5 2	CA, CoAss, CoOss CA, CoAss, CoOss
29	36.0	27.0	37.0	1200	2	F, CA, CoOss
30	37.0	28.0	35.0	1200	2	F, CA, CoOss
31	15.0	60.0	25.0	1200	2	CA <sub>6</sub> , CA <sub>2</sub> , CoAss
32	20.0	65.0	15.0	1300	48	CA <sub>6</sub> , CA <sub>2</sub> , CoAss
33	10.0	80.0	10.0	1500	48	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CoAss, CA <sub>6</sub>
34	75.0	10.0	15.0	1250	24	CaOss, C <sub>3</sub> A, CoOss
35	60.0	15.0	25.0	1250	24	CaOss, C <sub>3</sub> A, CoOss
36	47.0	35.0	18.0	1200* 1200 1250	6 20 6	M, CA, CoOss, F F, CA, CoOss F, CA, CoOss
37	70.0	05.0	25.0	1150 1200	12 12	CaOss, C <sub>3</sub> A, CoOss CaO, C <sub>3</sub> A, CoOss
38	50.0	05.0	45.0	1100* 1150* 1200	24 36 6	CaOss, CoOss, C <sub>3</sub> A, C <sub>3</sub> Co <sub>2</sub> CaOss, CoOss, C <sub>3</sub> A, C <sub>3</sub> Co <sub>2</sub> CaOss, C <sub>3</sub> A, CoOss



**Continuación Tabla I**

39	45.0	05.0	50.0	1100*	24	CaOss, C <sub>3</sub> A, CoOss, C <sub>3</sub> Co <sub>2</sub>
				1150*	36	CaO, C <sub>3</sub> A, CoOss, C <sub>3</sub> Co <sub>2</sub>
				1200	6	CaOss, C <sub>3</sub> A, CoOss
40	30.0	10.0	60.0	1150*	36	C <sub>3</sub> Co <sub>2</sub> , C <sub>3</sub> A, CoOss
				1200	6	C <sub>3</sub> A, CoOss
				1200	6	C <sub>3</sub> A, CoOss
				1200	24	C <sub>3</sub> A, CoOss
41	40.0	23.0	37.0	1200	12	M, CoOss
				1200	20	M, CoOss
				1250	6	M, CoOss
42	52.0	30.0	18.0	1200	12	M, CoOss
				1200	20	M, CoOss
				1250	6	M, CoOss
43	55.0	40.0	05.5	1200	12	M, CA, F
				1200	20	M, CA, F
44	50.0	40.0	10.0	1200	12	M, CA, F
				1200	20	M, CA, F
45	54.5	18.2	27.3	1200*	36	Mtr, C <sub>3</sub> A, CoOss
				1250	20	C <sub>3</sub> A, CoOss
46	60.0	31.0	09.0	1200	24	M, C <sub>3</sub> A, CoOss
				1250	24	M, C <sub>3</sub> A, CoOss
47	51.0	34.0	15.0	1200	24	F, M
				1250	24	F, M
48	48.0	32.0	20.0	1200	24	F, CA, CoOss
				1250	24	F, CA, CoOss
49	60.0	20.0	20.0	1200	24	C <sub>3</sub> A, CoOss
				1250	24	C <sub>3</sub> A, CoOss

**Continuación Tabla I**

50	50.0	34.0	16.0	1200 1200	24 120	F, CA, CoOss F, CA, CoOss
51	23.0	07.0	70.0	1100* 1200	30 24	Mtr, C <sub>3</sub> A, CoOss C <sub>3</sub> A, CoOss
52	15.0	05.0	80.0	1100 1200 1200	30 48 72	Mtr, CoOss Mtr, CoOss Mtr, CoOss
53	09.0	01.0	90.0	1100 1200 1200	30 48 72	CoOss CoOss CoOss
54	20.0	10.0	70.0	1150 1200	48 48	Mtr, C <sub>3</sub> A, CoOss Mtr, C <sub>3</sub> A, CoOss
55	11.0	09.0	80.0	1200 1200	24 72	F, CA, CoOss F, CA, CoOss
56	03.0	07.0	90.0	1200 1200	24 72	CA, CoOss, CoAss CA, CoOss, CoAss
57	33.0	03.0	64.0	1200 1200	72 72	CaOss, C <sub>3</sub> A, CoOss CaOss, C <sub>3</sub> A, CoOss
58	06.0	54.0	40.0	1200 1200	72 72	CA <sub>2</sub> , CoAss, CA <sub>6</sub> CA <sub>2</sub> , CoAss, CA <sub>6</sub>
59	05.0	45.0	50.0	1200* 1200	24 72	CoAss, CA, CoOss CoAss
60	90.0	05.0	05.0	1200 1200	24 72	CaOss, C <sub>3</sub> Atr, CoOss CaOss, C <sub>3</sub> Atr, CoOss
61	94.0	03.0	03.0	1200 1200	72 72	CaOss CaOss
62	30.0	03.0	67.0	1200 1200*	72 72	CaOss, C <sub>3</sub> A, CoOss CaOss, C <sub>3</sub> A, CoOss

**Continuación Tabla I**

63	02.0	52.0	46.0	1200	72	CAss, CoO, CoAss
				1200	72	CAss, CoO, CoAss

**Descripción de las Abreviaturas**

F	nueva fase $\text{Ca}_3\text{Al}_4\text{CoO}_{10}$
M	mayenita ( $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ )
CA	$\text{CaAl}_2\text{O}_4$
C <sub>3</sub> A	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$
C <sub>3</sub> Co <sub>2</sub>	$\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$
CoOss	solución sólida de CoO
CaOss	solución sólida de CaO
CoAss	solución sólida de $\text{CoAl}_2\text{O}_4$
CA <sub>6</sub>	$\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$
CA <sub>2</sub>	$\text{CaAl}_4\text{O}_7$
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	óxido de aluminio
tr	trazas
*	composición que aún no está en equilibrio



