

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



SUSTITUCIÓN DEL SiO_2 EN EL SISTEMA $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, POR EL MnO_2 Y
SU POSIBLE APLICACIÓN COMO PIGMENTO CERÁMICO

Por

JESÚS ALVARADO NAVARRO

Como requisito parcial para obtener el Grado de
MAESTRÍA EN CIENCIAS con orientación en
Química de los Materiales

Julio, 2011

RESUMEN

Jesús Alvarado Navarro

Fecha de graduación: Julio 2011

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del Estudio Sustitución del SiO_2 en el sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, por el MnO_2 y su posible aplicación como pigmento cerámico

Número de páginas: 231

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 los últimos años 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 regional, nacional e internacional, de tipo energético, de re-uso de desechos industriales, de contaminación ambiental y en general de tipo ecológico. En el presente trabajo se realizó el estudio del sistema ternario $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}_2$, para el cual se prepararon mezclas de diferente composición utilizando materias primas de alta pureza ($\geq 99,9\%$), se tamizaron a un tamaño menor a $38 \mu\text{m}$ y se prensaron de forma axial. Cada muestra se sometió a una descarbonatación, ya que uno de los materiales de partida utilizado era una sal de calcio (CaCO_3) que fue el precursor del óxido de calcio. Esta temperatura de descarbonatación se determinó utilizando la técnica de Análisis termogravimétrico y Análisis térmico diferencial de manera simultánea, posterior a la descarbonatación se realizó un análisis por difracción de rayos-X método de polvos. Se utilizó el método de reacción de estado sólido controlado, monitoreando parámetros como tamaño de partícula y prensado, controlando además la atmósfera con nitrógeno gas y reacción a vacío para los tratamientos térmicos. Una vez que las muestras llegaron al equilibrio se realizó una caracterización final de las fases por MOLR, MEB-EDX, XPS y Colorimetría.

Conclusiones y contribuciones: Se prepararon en total 14 muestras, los tratamientos térmicos variaron desde 350°C a 1200°C con tiempos de reacción desde 3 hasta 24 horas. Dentro del estudio se han encontrado 8 triángulos de compatibilidad, y se ha propuesto una fase nueva de 50-50% de Al_2O_3 y MnO_2 . Para cumplir con la parte de aplicación tecnológica se preparó un pigmento de acuerdo a especificaciones de pigmentos cerámicos utilizando como colorante las composiciones ricas en Mn, Ca, y Al_2O_3 .

Directora
Dra. Bertha Alicia Vázquez Méndez

Monterrey, Nuevo León, 27 de Abril de 2011

Tabla de contenido

1. Introducción	01
1.1. Propiedades influencia y peculiaridades del manganeso	03
1.2. Diagramas de equilibrio de fases	07
1.2.1. Sistemas de un componente	09
1.2.2. Sistemas de dos componentes	10
1.2.3. Sistemas de tres componentes	12
1.3. Pigmento cerámico	17
2. Antecedentes	18
2.1. Diagramas de equilibrio de fases binario	21
2.1.1. Sistema binario $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$	21
2.1.2. Sistema binario $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}_2$	24
2.1.3. Sistema binario $\text{MnO}_2\text{-CaO}$	24
2.1.4. Sistema binario $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$	25
2.1.5. Sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	26
2.1.6. Sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mn}_2\text{O}_3$	29
2.1.7. Sistema $\text{CaO-Mn}_2\text{O}_3$	30
2.1.8. Sistema binario CaO-SiO_2	31
2.2. Diagramas de equilibrio de fases ternarios	33
2.2.1. Sistema ternario $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$	34
2.2.2. Sistema ternario $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-NiO}$	36
2.2.3. Sistema ternario $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$	37
2.2.4. Sistema ternario $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-BaO}$	38
2.2.5. Sistema ternario $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$	39
2.2.6. Sistema ternario $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-CoO}$	44
2.3. Descripción de los óxidos de manganeso	46
3. Hipótesis y Objetivos	49
3.1. Hipótesis	49
3.2. Objetivo General	49
3.3. Objetivos Específicos	49
4. Materiales de Partida, Métodos y Técnicas Experimentales	50
4.1. Materiales de Partida	51
4.1.1. Carbonato de calcio (Calcita)	51

4.1.2. Oxido de aluminio (Corindón)	55
4.1.3. Oxido de manganeso (Pirolusita)	58
4.2. Métodos experimentales	60
4.2.1. Método de reacción de estado solido.....	60
4.3. Técnicas Experimentales	64
4.3.1. Espectrometría de rayos-X método de polvos	64
4.3.2. Métodos Térmicos.....	69
4.3.2.1. Métodos termogravimétricos.....	69
4.3.2.2. Análisis térmico diferencial	72
4.3.3. Análisis Microscópico	75
4.3.3.1. Microscopia Óptica de Luz Reflejada	75
4.3.3.2. Microscopia Electrónica de Barrido	79
4.3.4. Colorimetría.....	84
4.3.5. Espectroscopia de rayos-X de fotoelectrón.....	87
5. Metodología	91
5.1. Metodología con atmósfera inerte (N ₂).....	92
5.2. Metodología a vacío	95
5.2.1. Tratamiento con tubos de cuarzo sellados a vacío	95
5.2.2. Tratamiento usando un horno a vacío.....	98
5.3. Disposición de Residuos	99
6. Resultados y Discusión.....	100
6.1. Subsistema 1: CaO - Ca ₂ MnO ₄ – Ca ₃ Al ₂ O ₆	102
6.2. Subsistema 2: Ca ₂ MnO ₄ – Ca ₃ Al ₂ O ₆ –Ca ₁₂ A ₁₄ O ₃₃	109
6.3. Subsistema 3: Ca ₂ MnO ₄ – CaAl ₂ O ₄ – Ca ₁₂ A ₁₄ O ₃₃	116
6.4. Subsistema 4: Ca ₂ MnO ₄ – CaMnO ₃ – CaAl ₂ O ₄	122
6.5. Subsistema 5: CaMnO ₃ – CaAl ₂ O ₄ – CaAl ₄ O ₇	128
6.6. Subsistema 6: CaMnO ₃ – Al ₂ O ₃ – CaAl ₂ O ₇	134
6.7. Subsistema 7: CaMnO ₃ –Al ₂ O ₃ – MnAl ₂ O ₅	141
6.8. Subsistema 8: CaMnO ₃ – MnO ₂ * – MnAl ₂ O ₅	147
6.9. Análisis de color de las muestras.....	150
7. Conclusiones	155
8. Bibliografía	158
9. APÉNDICE A	170
10. APÉNDICE B	177

11. APÉNDICE C	208
12. APÉNDICE D	216
13. APÉNDICE E	225

Lista de Tablas

1) Análisis Químico del CaCO_3	52
2) Propiedades Físicas del Oxido de Aluminio (Alúmina)	56
3) Propiedades Físicas y Químicas del Manganeseo	58
4) Parámetros $L^*a^*b^*$ de los esmaltes	153

Lista de Figuras

1) Relación de fases en el sistema de un componente.....	10
2) Sistema de dos componentes sin compuestos intermedios o soluciones sólidas.....	11
3) Representación de la composición en sistema ternario empleando coordenadas triangulares	13
4) Dibujo con perspectiva de un modelo espacial del sistema ternario con eutéctico simple y sin compuesto ternario	14
5) Sistema binario $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ utilizado actualmente.....	24
6) Sistema binario $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$	25
7) Sistema binario $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ utilizado actualmente como referencia en el ámbito científico tecnológico.....	29
8) Sistema binario $\text{Mn}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$	30
9) Sistema binario $\text{CaO} - \text{Mn}_2\text{O}_3$	31
10) Sistema binario $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ más citado y utilizado como referencia bibliográfica.....	33
11) Sistema ternario $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$ donde se muestran todos los estudios realizados	36
12) Sistema ternario $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-NiO}$	37
13) Sistema ternario $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-ZnO}$	38
14) Sistema ternario $\text{CaO} -\text{Al}_2\text{O}_3\text{-BaO}$	39
15) Sistema ternario $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, publicado por A. de Haza.....	43
16) Diagrama de fases ternario $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-CoO}$ donde se muestran los nueve triángulos de compatibilidad y las tres regiones de solución sólida	44
17) Diagrama de fases ternario $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-CoO}$ donde se muestra la gama de colores	45
18) Difractograma de rayos-X del CaCO_3 (calcita) utilizado como precursor para el CaO en el presente trabajo	53

19) (a) Vista general obtenida por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) del CaCO_3 donde se pueden observar diferentes tamaños de partícula y (b) Vista a detalle de las partículas del CaCO_3 donde se aprecia que los granos son tamaños hasta de aproximadamente $10\ \mu\text{m}$	54
20) Análisis Térmico Diferencial y Termogravimétrico (ATD-TG) del CaCO_3 ...	54
21) Difractograma de rayos-X correspondiente al Al_2O_3 (corindón).	56
22) Estructura cristalina del corindón	57
23) (a) Vista general obtenida por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) del Al_2O_3 donde se pueden observar diferentes tamaños de partícula y (b) Vista a detalle de las partículas del Al_2O_3 donde se aprecia que los granos son de tamaños hasta de aproximadamente $10\ \mu\text{m}$	57
24) Difractograma de rayos-X correspondiente al MnO_2 (pirolusita).	59
25) Celda unidad de MnO_2	59
26) (a) Vista general obtenida por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) del MnO_2 donde se pueden observar diferentes tamaños de partícula aglomerados y (b) Vista a detalle de las partículas del MnO_2 donde se aprecia que los granos son alargados de longitudes hasta de aproximadamente $2\ \mu\text{m}$	60
27) Horno utilizado en RES.....	63
28) Difracción de rayos-X para un cristal.	66
29) (a) Difractómetro de rayos-X (DRX) método de polvos de la compañía Siemens modelo D-500 y (b) Fotografía tomada a detalle del dispositivo donde se coloca la muestra a analizar llamado goniómetro.	69
30) (a) DTA-TGA Simultáneo SDT 2960 de TA Instruments (b) Portamuestras de la referencia y la muestra problema.....	74
31) Disposición general del sistema de iluminación, reflector y objetivo en un sistema de microscopía de reflexión.....	76
32) (a) Sistema de iluminación utilizando un reflector plano. (b) Sistema de iluminación con un reflector de prisma.....	78

33) Microscopio Óptico de Luz Reflejada utilizado para esta investigación	79
34) Microscopio Electrónico de Barrido con dispersión de energías (MEB-EDS).	81
35) Espectrofotómetro Macbeth Color Eye CE-7000A.....	86
36) Equipo de XPS marca Riber	89
37) Mortero de ágata.....	92
38) Malla 200.	93
39) (a) Prensa CARVER y (b) partes del molde.....	93
40) Horno tubular Carbolite.....	94
41) Tubos sellados a vacío	95
42) (a) Sellado de los tubos (b) Válvula de alto vacío	96
43) Cámara Seca	97
44) Horno con tubo sellado a vacío.....	99
45) Representación en el diagrama de las composiciones propuestas y de las fases binarias reportadas	101
46) Sistema ternario $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}_2$, muestra el subsistema $\text{CaO-Ca}_2\text{MnO}_4\text{-Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	102
47) Difractograma de la muestra J5 a 1200°C por 12 horas.....	103
48) Micrografía a 200X de la muestra J5	104
49) Micrografía obtenida por MEB-EC de la muestra J5 tratada a 1200°C por un tiempo de 12 hrs, a) Vista general ($10\ \mu\text{m}$), b) Vista a detalle ($5\ \mu\text{m}$) fase C_3A c) Vista a detalle ($5\ \mu\text{m}$) fase C_2Mn d) Vista a detalle ($5\ \mu\text{m}$) fase CaO	105
50) XPS del subsistema 1, donde se aprecian los componentes del sistema .	106
51) XPS del manganeso en el Subsistema 1.....	107
52) XPS del calcio en el Subsistema 1.	108
53) XPS del aluminio en el Subsistema 1.	108
54) Sistema ternario $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}_2$, muestra el subsistema $\text{Ca}_2\text{MnO}_4\text{-Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6\text{-Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$	109

55) Difractograma de la muestra J12 a 1200°C por 12 horas.	110
56) Micrografía de MOLR de la muestra J12	111
57) Micrografía obtenida por MEB-EC de la muestra J12 tratada a 1200°C por un tiempo de 12 hrs, a) Vista general (10 µm), b) Vista a detalle (5 µm) fase C ₃ A c) Vista a detalle (5 µm) fase C ₁₂ A ₇ d) Vista a detalle (5 µm) fase C ₂ Mn	112
58) XPS baja resolución del Subsistema 2.	113
59) XPS del manganeso en el Subsistema 2.....	114
60) XPS del calcio en el Subsistema 2.	115
61) XPS del aluminio en el Subsistema 2.	115
62) Sistema ternario CaO-Al ₂ O ₃ -MnO ₂ , muestra el subsistema CaAl ₂ O ₄ - Ca ₂ MnO ₄ -Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	116
63) Difractograma de la muestra J11 a 1200°C por 12 horas.	117
64) Micrografía a 200X de la muestra J11	118
65) Micrografía obtenida por MEB-EC de la muestra J12 tratada a 1200°C por un tiempo de 12 hrs, a) Vista general (10 µm), b) Vista a detalle (5 µm) fase CA c) Vista a detalle (5 µm) fase C ₁₂ A ₇ d) Vista a detalle (5 µm) fase C ₂ Mn	118
66) XPS del subsistema 3 se aprecian los componentes del sistema	119
67) XPS del manganeso en el Subsistema 3.....	120
68) XPS del calcio en el Subsistema 3.	121
69) XPS del aluminio en el Subsistema 3.	121
70) Sistema ternario CaO-Al ₂ O ₃ -MnO ₂ , muestra el subsistema CaAl ₂ O ₄ - Ca ₂ MnO ₄ -CaMnO ₃	122
71) Difractograma de la muestra J6 a 1200°C por 12 horas.	123
72) Micrografía a 200X de la muestra J6	124
73) Micrografía obtenida por MEB-EC de la muestra J6 tratada a 1200°C por un tiempo de 12 hrs, a) Vista general (10 µm), b) Vista a detalle (5 µm)	

fase CA c) Vista a detalle (5 μm) fase CMn d) Vista a detalle (5 μm) fase C ₂ Mn.....	124
74) XPS baja resolución del Subsistema 4.	125
75) XPS del manganeso en el Subsistema 4.	126
76) XPS del calcio en el Subsistema 4.	127
77) XPS del aluminio en el Subsistema 4.	127
78) Sistema ternario CaO-Al ₂ O ₃ -MnO ₂ , muestra el subsistema CaAl ₂ O ₄ - CaMnO ₃ -Ca ₂ Al ₄ O ₈	128
79) Difractograma de la muestra J13 a 1200°C por 12 horas.	129
80) Micrografía a 200X de la muestra J13	130
81) Micrografía obtenida por MEB-EC de la muestra J13 tratada a 1200°C por un tiempo de 12 hrs, a) Vista general (10 μm), b) Vista a detalle (5 μm) fase CA ₂ c) Vista a detalle (5 μm) fase CMn d) Vista a detalle (5 μm) fase CA	130
82) XPS baja resolución del subsistema 5.....	131
83) XPS del manganeso en el subsistema 5.	132
84) XPS del calcio en el subsistema 5.	133
85) XPS del aluminio en el subsistema 5.....	134
86) Sistema ternario CaO-Al ₂ O ₃ -MnO ₂ , muestra el subsistema CaMnO ₃ - Al ₂ O ₃ -MnAl ₂ O ₅	135
87) Difractograma de la muestra J4 a 1200°C por 12 horas.	136
88) Micrografía a 200X de la muestra J4	137
89) Micrografía obtenida por MEB-EC de la muestra J4 tratada a 1200°C por un tiempo de 12 hrs, a) Vista general (10 μm), b) Vista a detalle (5 μm) fase CA ₂ c) Vista a detalle (5 μm) fase Al ₂ O ₃ d) Vista a detalle (5 μm) fase CMn.....	137
90) XPS baja resolución del subsistema 6.....	138
91) XPS del manganeso en el subsistema 6.	139
92) XPS del calcio en el subsistema 6.....	140

93) XPS del aluminio en el subsistema 6.....	140
94) Sistema ternario CaO-Al ₂ O ₃ -MnO ₂ , muestra el subsistema CaMnO ₃ - Al ₂ O ₃ -MnAl ₂ O ₅	141
95) Difractograma de la muestra J14 a 1200°C por 12 horas.	142
96) Micrografía a 200X de la muestra J14	143
97) Micrografía obtenida por MEB-EC de la muestra J14 tratada a 1200°C por un tiempo de 12 hrs, a) Vista general (10 µm), b) Vista a detalle (5 µm) fase MnA c) Vista a detalle (5 µm) fase CMn d) Vista a detalle (5 µm) fase Al ₂ O ₃	143
98) XPS baja resolución del subsistema 7.....	144
99) XPS del manganeso en el subsistema 7.	145
100) XPS del calcio en el subsistema 7.....	146
101) XPS del aluminio en el subsistema 7.....	146
102) Sistema ternario CaO-Al ₂ O ₃ -MnO ₂ , muestra el subsistema CaMnO ₃ - MnO ₂ -MnAl ₂ O ₅	147
103) Difractograma de la muestra J3 a 1200°C por 12 horas.	148
104) Micrografía a 200X de la muestra J3	149
105) Micrografía obtenida por MEB-EC de la muestra J3 tratada a 1000°C por un tiempo de 12 hrs, a) Vista general (10 µm), b) Vista a detalle (5 µm) fase MnA c) Vista a detalle (5 µm) fase Mn d) Vista a detalle (5 µm) fase MnAl	149
106) Sustrato en el que se aplicó el esmalte.	150
107) Esmalte de composición rica en óxido de aluminio.....	151
108) Esmalte de composición rica en óxido de manganeso.	152
109) Esmalte de composición rica en óxido de calcio.....	152
110) Localización de las muestras con respecto a la referencia.....	153

Nomenclatura utilizada en la química del cemento y los refractarios

Nomenclatura	Significado
C	CaO
A	Al ₂ O ₃
S	SiO ₂
M	MgO
Mn	MnO ₂
Co	CoO
C ₃ A	Ca ₃ Al ₂ O ₉
CA	CaAl ₂ O ₄
CA ₂	CaAl ₄ O ₇
C ₁₂ A ₇	Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃
C ₂ AS	Ca ₂ Al ₂ SiO ₇
C ₃ A ₂ M	Ca ₃ Al ₄ MgO ₁₀
CMn	CaMnO ₃
C ₂ Mn	Ca ₂ MnO ₄
MnA	MnAl ₂ O ₅

CAPÍTULO I

INTRODUCCION

INTRODUCCIÓN

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 regional, nacional e internacional, de tipo energético, de re-uso de desechos industriales, de contaminación ambiental y en general de tipo ecológico. El factor que ha contribuido en gran medida a este desarrollo, ha sido la búsqueda de optimizar la eficiencia de los procesos tecnológicos y como consecuencia una mayor competitividad económica de los sectores productivos, así como de protección al medio ambiente ^[1].

Hay que considerar que la mayoría de los materiales de partida utilizados, para la fabricación de productos en la industria cerámica, refractaria, vidrio, cemento, etc., son materias primas obtenidas de la naturaleza (minerales derivados de la corteza terrestre). Asimismo, en la actualidad la difusión de líneas de investigación de nuevos materiales, tales como cerámica avanzada y/o cerámica de alta tecnología, ha tenido gran auge en los últimos años, lo cual ha de revolucionar la tecnología del siglo XX ^[2].

Los elementos tóxicos, principalmente metales pesados, debido a que se generan como residuos industriales, crean una gran preocupación, así como la necesidad de realizar nuevos estudios basados en diagramas de fases, debido a la información que éstos proporcionan al sector industrial, principalmente al de materiales cerámicos.

Hoy por hoy, existe un interés tecnológico por incorporar desechos industriales peligrosos, como material alternativo a procesos industriales^[3], que contengan metales pesados como Pb, Co, Cd, Cu, Cr, Zn, Ni, Mn, Sn, entre otros, para estabilizarlos dentro de matrices con propiedades estables, que permitan incorporar estos metales a una estructura cristalina, y así poder observar y determinar de qué manera interactúan y/o cómo modifican sus propiedades para obtener nuevos materiales que sean de interés

tecnológico^[4]. Esta incorporación se emplea como alternativa para el uso de desechos industriales tóxicos y no tóxicos al medio ambiente como materia prima alterna.

Los estudios reportados sobre el sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MO}$, donde “M” representa un metal pesado, son escasos, solo existe conocimiento de los relacionados con $\text{Mg}^{[5]}$, $\text{Ni}^{[6]}$, $\text{Zn}^{[7,8]}$, $\text{Co}^{[9,10]}$, $\text{Sr}^{[11]}$, ó $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MO}_2$, donde “M” representa un metal pesado tetravalente, para el cual también son escasos los estudios, entre ellos se conocen los relacionados con $\text{Si}^{[12]}$, $\text{Zr}^{[13]}$.

El presente trabajo versa sobre la incorporación de un metal pesado peligroso como el óxido de manganeso tetravalente (MnO_2), ya que este puede estar en mayor o menor proporción en desechos industriales, por ejemplo de la industria de pigmentos^[14] o para decoloración en el proceso del vidrio^[15]. La incorporación se llevará a cabo en materiales altamente refractarios con propiedades estabilizadoras, como son los óxidos de calcio y aluminio.

1.1 Propiedades, influencia y peculiaridades del manganeso

El manganeso presenta propiedades físicas y químicas similares a las de los metales de silicio y zirconio^[16], como son el radio iónico, el punto de fusión, la estructura cristalina y estado de oxidación entre otras, por lo que existen condiciones apropiadas para encontrar un comportamiento similar con este elemento. En este trabajo se analizará el manganeso, estudiando su comportamiento como óxido tetravalente en la matriz de los aluminatos de calcio.

El manganeso es un metal de transición blanco grisáceo, parecido al hierro. Es un metal duro y muy frágil, refractario y fácilmente oxidable. El manganeso metal puede ser ferromagnético, pero sólo después de sufrir un tratamiento especial.

INTRODUCCIÓN

Sus estados de oxidación más comunes son 2+, 3+, 4+, 6+ y 7+, aunque se han encontrado compuestos con todos los números de oxidación desde 1+ a 7+; los compuestos en los que el manganeso presenta estado de oxidación 7+ son agentes oxidantes muy enérgicos. Dentro de los sistemas biológicos, el catión Mn^{2+} compete frecuentemente con el Mg^{2+} . Se emplea sobre todo aleado con hierro en aceros y en otras aleaciones.

El manganeso que se encuentra en el clinker del cemento proviene de la alimentación principal de materia prima así como de la alimentación secundaria. La cal puede contener arriba del 1.93% de Mn_2O_3 en forma de carbonato rodocrosita ($MnCO_3$), mientras que la lutita (SiO_2) y la bauxita ($Al_2O_3 \cdot 7H_2O$) pueden tener arriba de 0.59% y 0.37% en peso respectivamente ^[17]. En escorias de altos hornos, puede haber un 1.2% de Mn_2O_3 y en cenizas volantes puede haber un 1.44% en peso del mismo.

El cemento producido a partir de escorias puede contener más de 1% de Mn_2O_3 y usualmente esto le da un color café al cemento ^[18]. El polimorfismo del silicio en el clinker es afectado por la presencia de óxidos de manganeso en las materias primas. Knöfel et al ^[19] reportaron que el límite para el Mn_2O_3 en el silicato tricálcico (C_3S – alita) es de 2.2% a 1550°C, a concentraciones menores, se dice que hay ~0.1% Mn_2O_3 , y ocurre una sustitución del Si^{+4} por el Mn^{+4} , mientras que a concentraciones de 2.2% ocurre una sustitución doble de Si^{+4} por el Mn^{+4} y Ca^{+2} por Mn^{+2} . El polimorfo estabilizado de C_3S fue identificado como monoclinico. Gutt y Osborne ^[20] reportaron que este era triclinico. Miller ^[21] demostró que a concentraciones más bajas (<0.7%), el Mn estabiliza a la alita monoclinica, pero a altas concentraciones y en la presencia de fluoruros, se forma la alita trigonal y presenta una alta hidraulicidad.

El manganeso puede estar en un gran número de estados de oxidación, que dependen de las condiciones de quemado en el horno y las cuales pueden generar diferentes colores en el clinker, que van desde un rojizo-café hasta el azul. Puertas et al. ^[22] han estudiado la influencia de la atmósfera en el horno sobre las soluciones

sólidas del Mn en C_3S y C_2S . Se había reportado que bajo condiciones reductoras ocurre una sustitución isomórfica del Ca^{+2} por el Mn^{+2} , mientras que en aire teniendo un alto nivel de oxígeno, Mn^{+4} reemplaza Si^{+4} . De acuerdo con Knöfel et al. [23] el contenido de alita en el clinker aumenta con la adición de Mn, con un máximo de alita alcanzado a 0.5% de MnO_2 y 1% de Mn_2O_3 . Un alto contenido de Mn promueve la formación de velita en las fases del silicio, pero se incorpora preferencialmente en la fase de la ferrita, por la formación de aluminio-magnetita, en forma de C_4AMn . Esto reduce C_3A y aumenta lateralmente el contenido de cal libre, reduciendo la fuerza compresiva de la pasta.

El manganeso no se volatiliza a la temperatura del horno (P.E.=1960°C), y es poco probable que se concentre en el polvo de **horno de cemento (CKD)** o que se halle en las emisiones de la chimenea.

El manganeso [24] es un oligoelemento; es considerado un elemento químico esencial para todas las formas de vida. Se ha comprobado que el manganeso tiene un papel tanto estructural como enzimático. Está presente en distintas enzimas, destacando el superóxido dismutasa de manganeso (Mn-SOD), que cataliza la dismutación de superóxidos, O_2^- , la Mn-catalasa, que cataliza la dismutación de peróxido de hidrógeno, H_2O_2 ; así como en la concavanila A (de la familia de las lactinas), en donde el manganeso tiene un papel estructural.

En humanos, el manganeso se absorbe en el intestino delgado, acabando la mayor parte en el hígado, de donde se reparte a diferentes partes del organismo. El manganeso es un elemento esencial, siendo necesario un aporte de entre 1 a 5 mg por día, cantidad que se consigue a través de los alimentos.

El manganeso es uno de los tres elementos trazas tóxicos esenciales, lo cual significa que no es sólo necesario para la supervivencia de los humanos, pero que es también tóxico cuando está presente en elevadas concentraciones. Cuando la gente no

INTRODUCCIÓN

cumple con la ración diaria recomendada, su salud se afectará. Pero cuando la toma es demasiado alta, aparecerán problemas de salud.

La toma de manganeso por los humanos mayormente tiene lugar a través de la comida, como son las espinacas, el té y las hierbas. Las comidas que contienen las más altas concentraciones son los granos y arroz, las semillas de soya, huevos, frutos secos, aceite de oliva, ejotes y ostras. Después de ser absorbido en el cuerpo humano el manganeso será transportado a través de la sangre al hígado, los riñones, el páncreas y las glándulas endocrinas.

Los efectos del manganeso mayormente ocurren en el tracto respiratorio y el cerebro. Los síntomas por envenenamiento con manganeso son alucinaciones, olvidos y daños en los nervios. El manganeso puede causar Parkinson, embolia de los pulmones y bronquitis.

El manganeso es el duodécimo elemento más abundante de la corteza terrestre y se encuentra ampliamente distribuido, por lo que es muy factible que esté en materias primas provenientes de ésta y que puedan ser utilizadas en diversos procesos industriales, debido a que se encuentra en cientos de minerales aunque solo una docena tiene interés industrial dentro de los que destacan: la piroluscita (MnO_2), psilomelana ($\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), manganita ($\text{MnO}(\text{OH})$), braunita ($3\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnSiO}_3$), rodonita (MnSiO_3), rodocrosita (MnCO_3), hübnerita (MnWO_4), también se ha encontrado en nódulos marinos, donde el contenido de manganeso oscila entre el 15% y 30%. Los países con mayores yacimientos de manganeso son: Sudáfrica, Ucrania, Bolivia y China.

El dióxido de manganeso, MnO_2 se emplea como despolarizador en pilas secas. También se puede usar para decolorar vidrio que presente color verde debido a la presencia de trazas de hierro. Este óxido también se emplea para dar el color rojo de la amatista al vidrio, y es responsable del color de la amatista (una variedad del cuarzo).

Además, se utiliza en la producción de cloro y oxígeno. Algunas monedas de aluminio contienen manganeso como aleación.

En el presente trabajo se empleó óxido de manganeso (IV), que es una sustancia café oscuro casi negro. Tiene una estructura cristalina tetragonal a temperatura ambiente, es un material antiferromagnético, su punto de fusión es de 535°C, cuando es calentado en atmósfera de oxígeno se oxida para formar compuestos tales como Mn_2O_5 y MnO_3 , entre otros.

1.2 Diagramas de equilibrio de fases

Este proyecto se basa en el estudio de los diagramas de equilibrio de fases, que son considerados en sí la base de la química del estado sólido, y son una representación gráfica de la relación entre la temperatura, presión y composición para sistemas de 1 a n componentes. En el presente estudio el sistema consta de tres componentes, manteniendo constante la presión, por lo que su representación grafica será sólo en función de temperatura y composición de sus componentes ($CaO-Al_2O_3-MnO_2$).

El principio fundamental que rige las condiciones de equilibrio entre fases es la ley de Gibbs publicada en 1928^[25], aunque desde 1876 J. Willard Gibbs^[26] estableció por primera vez la regla de las fases con base en la termodinámica, cuando el concepto de diagramas de equilibrio de fases aún no existía, y a la fecha es la ley que rige el comportamiento de los diagramas. Esta ley proporcionó una relación entre el número de fases presentes en un sistema en equilibrio y el número de variables de estado independientes, en términos generales dicha ley indica la manera en la que el equilibrio heterogéneo responderá a los cambios con las variables mencionadas.

INTRODUCCIÓN

La regla de las fases no limita el número de componentes de un sistema, sin embargo a medida que aumentan, aumenta la complejidad de los cálculos necesarios para definir las condiciones termodinámicas de equilibrio y de su representación.

Actualmente se ha encontrado que los diagramas de equilibrio de fases que brindan 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 respecto al tiempo ^[27].

El equilibrio termodinámico de un sistema se reconoce ^[28]:

- 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; es decir si la composición química no se altera termodinámicamente por efecto de la temperatura, presión y/o tiempo.

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 el número de fases y los componentes del sistema, pero fue propuesta para su aplicación por Roozeboom, Schreinemakers y colaboradores ^[29], la ecuación matemática se representa de la siguiente manera (Ec. 01):

$$P + F = C + 2 \quad (\text{Ec. 01})$$

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 fases pueden estar constituidos por uno, dos, tres o más componentes y son referidos de acuerdo a la cantidad de éstos ^[30].

1.2.1 Sistemas de un componente

Las variables independientes en un sistema de un componente se limitan a la presión y temperatura porque la composición es única. De acuerdo a la regla de fases el sistema es bivariante si una fase está presente, univariante si dos fases están presentes e invariante si tres fases están presentes. El diagrama del sistema de un componente en el cual las variables independientes, temperatura y presión, son la abscisa y ordenada, respectivamente se muestra en la **Figura 01**, y se aprecian los siguientes aspectos:

1. Curva F – A (univariante) es la curva de sublimación para la modificación A.
2. Curva A – B (univariante) es la curva de sublimación para la modificación B.
3. Curva B – C (univariante) es la curva de presión de vapor para el líquido.
4. Curva A – D (univariante) es la curva de transición para la modificación A y B, y representa el cambio de fase con respecto a la presión.
5. Curva B – E (univariante) es la curva de fusión para la modificación B y representa el cambio del punto de fusión con la presión.
6. Punto A (invariante) es el punto de transición para las dos modificaciones cristalinas. Es llamado punto triple debido a que es un punto donde coexisten tres fases (dos sólidas y una vapor) en equilibrio.
7. Punto B (invariante) es el punto triple para el equilibrio entre la modificación B, líquido y vapor.

INTRODUCCIÓN

8. El sistema es bivariante en cualquier punto excepto en las líneas o sus intersecciones.

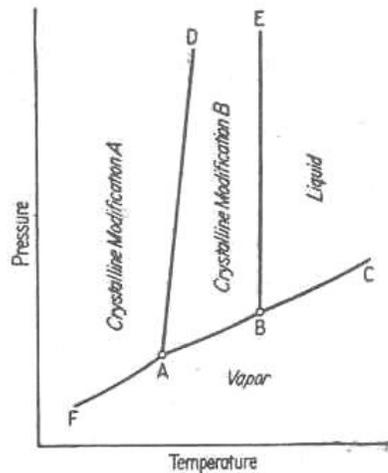


Figura 01 Relación de fases en el sistema de un componente

1.2.2 Sistemas de dos componentes (Binarios) ^[30].

Los sistemas de dos componentes tienen tres variables independientes, temperatura, presión y composición. En sistemas de importancia en cerámicos donde la presión de vapor permanece muy baja por variaciones largas de temperatura, ésta puede ser eliminada, así como la fase vapor.

Los sistemas a los que se le elimina la variable vapor son llamados sistemas condensados. La regla de fases utilizada para estos sistemas se muestra en la Ec. 02 donde P se refiere a fases sólidas y líquidas solamente.

$$P + F = C + 1 \quad (\text{Ec. 02})$$

INTRODUCCIÓN

En sistemas binarios bajo estas condiciones, un punto invariante se genera cuando tres fases coexisten, un punto univariante cuando hay dos fases y un punto bivariante cuando hay solamente una.

Para la representación gráfica de estos sistemas se acostumbra colocar en el eje de las ordenadas a la temperatura y en la abscisa a la composición. En la **Figura 02**. La intersección de la ordenada con la abscisa a T_0 representa el 100 por ciento de S_1 (0 por ciento de S_2); la intersección a T_X representa el 100 por ciento de S_2 (0 por ciento de S_1). La escala etiquetada, de izquierda a derecha, se refiere al porcentaje de S_2 presente. La variable composición usualmente se expresa en por ciento en peso o por ciento mol, y ocasionalmente en fracción peso o fracción mol, como sea más conveniente.

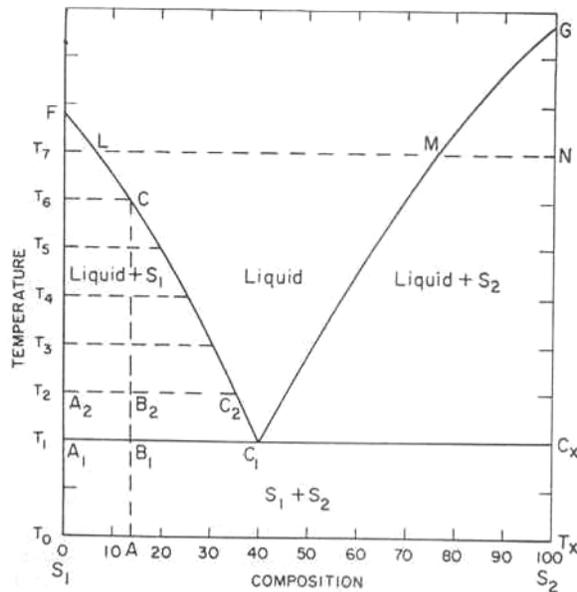


Figura 02 Sistema de dos componentes sin compuestos intermedios o soluciones sólidas

Los sistemas binarios se dividen en:

1. Sistemas Binarios con Solución Sólida
2. Sistemas Binarios sin Solución Sólida.
3. Sistemas Binarios con Inmiscibilidad de Líquidos
4. Sistemas Binarios de Naturaleza Compleja.

1.2.3 Sistemas de tres componentes (Ternarios).

Existen 4 variables independientes en un sistema de tres componentes, presión, temperatura y dos concentraciones debido a que una solución ternaria requiere fijar dos componentes antes de que la composición total sea establecida. Cinco fases coexistentes (punto quíntuple) producen un sistema invariante, cuatro generan un sistema univariante, tres son un sistema bivariante, etc. La representación gráfica de un sistema ternario es una tarea muy difícil. Sin embargo, si la presión de vapor es tan baja como para despreciarla el sistema puede ser tratado como un sistema condensado, así como el sistema binario y la regla de las fases se expresa nuevamente como: $P + F = C + 1$.

Las composiciones pueden ser representadas como coordenadas triangulares. Este método se ilustra en la **Figura 03**. En esta figura, cada lado del triángulo equilátero se divide en 100 partes, cada diez divisiones se interceptan líneas paralelas a los otros dos lados^[30].

Con la apropiada construcción las coordenadas de un punto en un diagrama triangular pueden ser leídas de cualquiera de los lados. En la **Figura 03** si las líneas XE y XF se dibujan paralelas a los lados BC y AB respectivamente, la longitud CE representa el porcentaje de A, la línea AF representa el porcentaje de C y por último la línea BC el porcentaje B.

INTRODUCCIÓN

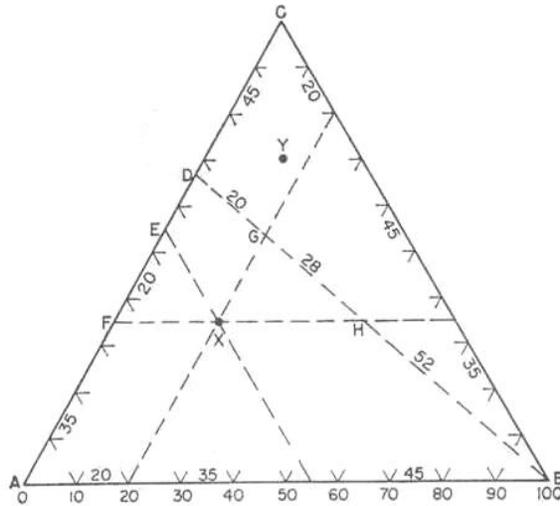


Figura 03 Representación de la composición en sistema ternario empleando coordenadas triangulares

La temperatura puede ser representada por longitudes perpendiculares al plano del triángulo de composición y por lo tanto no se pueden mostrar directamente en una superficie bidimensional, pero la temperatura en una de las superficies térmicas (usualmente la superficie del líquido) puede ser indicada por intervalos uniformes de temperatura por las isothermas, similar a las líneas de elevación en los mapas topográficos. Ese tipo de diagrama tiene la apariencia de la **Figura 04**.

Por tanto la superficie del líquido es una serie de superficies curvas intersecadas representando el campo primario de los compuestos en el sistema. El campo primario de un compuesto ternario con fusión congruente es un domo, la parte más alta del domo representa el punto de fusión del compuesto. En el caso de un compuesto con fusión incongruente la intersección del campo primario del primero con el del segundo sólido es un terraplén inclinado y no un valle.

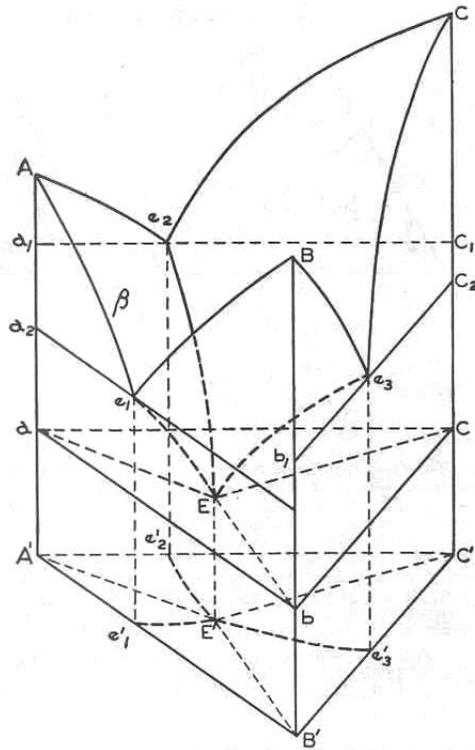


Figura 04 Dibujo con perspectiva de un modelo espacial del sistema ternario con eutéctico simple y sin compuesto ternario

Una de las aplicaciones más relevantes de los diagramas de equilibrio de fases está directamente relacionada con el diseño y desarrollo de materiales. Para dicho fin, el diagrama del sistema correspondiente es una herramienta fundamental, tanto para seleccionar rangos de composición y temperatura adecuados a la obtención de los materiales buscados, como a la hora de explicar o predecir la respuesta del material en las condiciones de trabajo (compatibilidades en estado sólido o en condiciones atmosféricas especiales, interacciones entre diferentes materiales, procesos de corrosión o ataque de cualquier tipo o por cualquier agente). No obstante, a la hora de aplicar los diagramas de equilibrio de fases, en muchas ocasiones la dificultad de la representación gráfica de los sistemas multicomponente hace muy complicado el análisis y ciertamente desalentador, debido a la falta de conocimiento, por la mayor parte de los ceramistas, de la teoría de los diagramas de equilibrio de fases, así como de los métodos de representación geométrica de los datos de equilibrio ^[30].

INTRODUCCIÓN

Actualmente, los diagramas de equilibrio de fases son válidos no sólo para determinar la tendencia termodinámica del sistema de un material cerámico sino también para predecir el estado final de equilibrio. Con un buen conocimiento de las relaciones de equilibrio es posible conocer el camino a través del cual el sistema se mueve hasta alcanzar el estado final de equilibrio.

Los diagramas de equilibrio son de gran interés en procesos tecnológicos, debido a que permiten conocer en condiciones de equilibrio termodinámico los siguientes aspectos ^[30]:

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

El estudio de los diagramas de equilibrio de fases es una línea de investigación básica desarrollada en los últimos años dentro de la Facultad de Ciencias Químicas. La forma de abordar la determinación de los diagramas de equilibrio de fases dentro del campo de la cerámica y el vidrio, se ha fundamentado en su determinación experimental.

INTRODUCCIÓN

Las ventajas que aporta realizar la determinación termodinámica de los diagramas de equilibrio de fases son muy numerosas y de diversa índole, aunque están relacionadas fundamentalmente con la capacidad de predicción y facilidad de análisis de resultados que esta técnica es capaz de ofrecer.

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 ^[31-35], en ellos se representa 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 tales como son los silicatos $[(\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)\cdot(\text{OH})_4, \text{Al}_2\text{SiO}_5]$, refractarios (Al_2O_3 , MgAl_2O_4), cerámica técnica y funcional (Al_2O_3 , MgAl_2O_4 , $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$), biomateriales (Al_2O_3 , CaSiO_3), cementos refractarios (CaAl_2O_4 , CaAl_4O_7), cementos de obra civil o cementos Portland ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, 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 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgAl}_2\text{O}_4$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaAl}_{12}\text{O}_{19}$), entre otras aplicaciones.

Como se puede ver los diagramas de fases son de gran utilidad, ya que gracias a ellos es posible explicar los cambios que ocurren 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 nuevos compuestos ternarios, binarios, 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 o

solidus, puntos triples (eutécticos, peritéticos), caminos de cristalización, etc. La mayor parte de los diagramas de fases se determinan con la ayuda de técnicas experimentales analíticas y de laboratorio especializadas.

Dada la importancia que tienen los materiales comprendidos en estos sistemas, el estudio preliminar del diagrama de equilibrio de fases ternario del sistema Al_2O_3 - CaO - MnO_2 es de gran utilidad e importancia en el ámbito tecnológico y ambiental, debido al impacto que pueda tener en las áreas de interés mencionadas, considerando además que éste aún no está estudiado como tal y a que es una manera de remediar la contaminación que pueda haber debido al MnO_2 .

1.3 Pigmento cerámico

Un pigmento cerámico es una sustancia inorgánica que, mezclada en proporciones entre 1-5% en peso con matrices vítreas o de pasta porcelánica genera la coloración uniforme de las mismas, para lo que debe reunir los siguientes requerimientos básicos ^[36]:

- a) **Termoestable:** Lo que significa que tengan una estructura cristalina estable a elevadas temperaturas y dependiendo de su estabilidad se pueden distinguir en pigmentos de baja y alta temperatura. Los primeros se utilizan en vajillería doméstica, revestimiento cerámico o incluso pavimento de gres y los de alta temperatura se utilizan para cerámica fina y porcelana, así como en monococión.
- b) **Insoluble en la matriz vítrea:** El pigmento que se añade a un esmalte cerámico de naturaleza básicamente vítrea debe mantener su entidad estructural en la cocción produciendo una coloración homogénea en la matriz.
- c) **No modificar las propiedades de la matriz:** El pigmento debe ser un material con buenas propiedades físicas que no modifiquen las características propias de

la matriz tales como resistencia mecánica a la abrasión, al agrietamiento y a los agentes atmosféricos.

Desde un punto de vista estructural un pigmento cerámico está integrado por una red cristalina huésped donde se integra el componente pigmentante o cromóforo y los posibles componentes modificadores que confieren o reafirman las propiedades pigmentantes tales como el rendimiento del color o la tonalidad ^[31].

Los sistemas cromóforos pueden ser simples o compuestos. Los simples, son los iones de los elementos de transición que introducidos como óxidos en la composición de un vidrio o un esmalte pueden colorearlo. Los sistemas compuestos, en cambio, presentan estos iones colorantes integrados en una estructura cristalina como granate, espinela, circón, piroxeno.

W.D.J. Evans en 1968 ofreció una clasificación sistemática de los pigmentos basada en la estructura cristalina. Por la forma física de cómo se produce la coloración en el esmalte, se pueden dividir en colores solubles y colores insolubles. Los solubles se producen por iones de elementos de transición y dan esmaltes coloreados transparentes, en los que influye el propio color del soporte cerámico. Los insolubles se obtienen mediante compuestos que presenten una gran inercia a la disolución en el esmalte quedando en suspensión dispersada en éste. Estos colores insolubles se dividen según Evans, en colores producidos por metales, por óxidos y no óxidos.

De acuerdo con el nivel adquirido en las investigaciones actuales, los pigmentos se pueden dividir en cuatro tipos ^[36]:

- a) **Pigmentos estructurales:** en ellos el agente cromóforo está integrado en la propia estructura que es estable frente a los vidriados; algunos ejemplos de este

tipo de pigmentos son la espinela de cobalto-aluminio y el silicato de cobalto con red de willemita.

- b) **Disoluciones sólidas de un cromóforo en una red huésped:** en este caso el ion se incorpora en la red sustituyendo alguno de los cationes formadores de la red cristalina, un ejemplo de este tipo es el amarillo de praseodimio-circón.
- c) **Pigmentos de oclusión o encapsulados:** En este caso los cristales de la sustancia cromófora están encapsulados dentro de un cristal de la red huésped, un ejemplo de éste es la combinación circón-oro (coloidal) que presenta un color violeta.
- d) **Pigmentos mordientes:** en los que el cromóforo está incorporado superficialmente en la estructura receptora, por ejemplo el pigmento amarillo de circona-vanadio.

En este sentido se clasificará el pigmento obtenido de acuerdo a la clasificación antes mencionada.

CAPÍTULO II
ANTECEDENTES

2.1 Diagramas de equilibrio de fases binario

A continuación, se presenta el análisis de los sistemas binarios que conforman el sistema ternario en estudio ($\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$, CaO-MnO_2 y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}_2$), además sistemas binarios y ternarios que en la actualidad son de gran importancia, en los que se muestra el estudio de Al_2O_3 , CaO y SiO_2 , donde se intercambia el SiO_2 por MnO_2 , o donde interviene el MnO_2 con otro óxido que muestra el componente de estabilidad del MnO_2 , lo cual ayudará a entender el estudio del presente trabajo.

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

Este sistema es uno de los sistemas binarios más importantes que componen el sistema ternario ya que entre sus aplicaciones sobresale la base para la formulación de los cementos refractarios basados en aluminatos cálcicos^[37].

Este sistema ha sido estudiado por diversos autores^[38-43]. El diagrama de fases original fue modificado por Rankin y Wright^[43], 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.*^[43] 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^[45] quienes observaron que los compuestos que resultan de la reacción entre estos dos componentes, presentan altos puntos de fusión. Nuevas investigaciones^[43, 46-50] demostraron que en la zona del diagrama de alto contenido en alúmina las fases no habían sido determinadas con exactitud, lo que dio lugar a nuevas y múltiples investigaciones^[46-50].

Según Rankin y Wright^[43] 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 ^[49, 50] sugieren una transformación alotrópica de la fase CA_6 (α - β) a 1833°C.

Según Nurse *et al.* ^[51] el CA y el CA_2 funden congruentemente pero según Rolin y Pham ^[48, 49], lo hacen incongruentemente. Una aportación más a estos estudios fue hecha por R. M. Ramakrishna ^[52]. Recientemente Hallsted ^[53] hace un cálculo termodinámico del sistema usando el programa de cálculo CALPHAD ^[54] (Calculation of Phase Diagrams), en el que trata de dar una explicación consistente del comportamiento de estos compuestos.

R. W. Nurse *et al.* ^[51], 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 $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ ($C_{12}A_7$) no existe.

Estos mismos autores ^[51] 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 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.* ^[55-57] afirma 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 α - Al_2O_3 conduce en primer lugar a la formación de una mezcla de CA_2 y α - Al_2O_3 , para posteriormente dar lugar a CA_6 . Finalmente afirma que la formación por reacción de estado sólido del CA_6 a partir de CA_2 tiene lugar a temperaturas del orden de 1110° C.

Estudios posteriores ^[52] 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* ^[58] proponen 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* ^[50].

En 1972 A. K. Chatterjee y G. I. Zhmoidin ^[59] estudian las relaciones de fase en el sistema en atmósfera de argón y dibujan el diagrama considerando las investigaciones anteriores ^[39, 51, 60, 61].

Una de las aportaciones más recientes a este sistema es la realizada por D. A. Jerebtstov y G. G. Mikhailov ^[62] 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 ^[58].

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 05** propuesto por A. K. Chatterjee y G. I. Zhmoidin en 1972 ^[59].

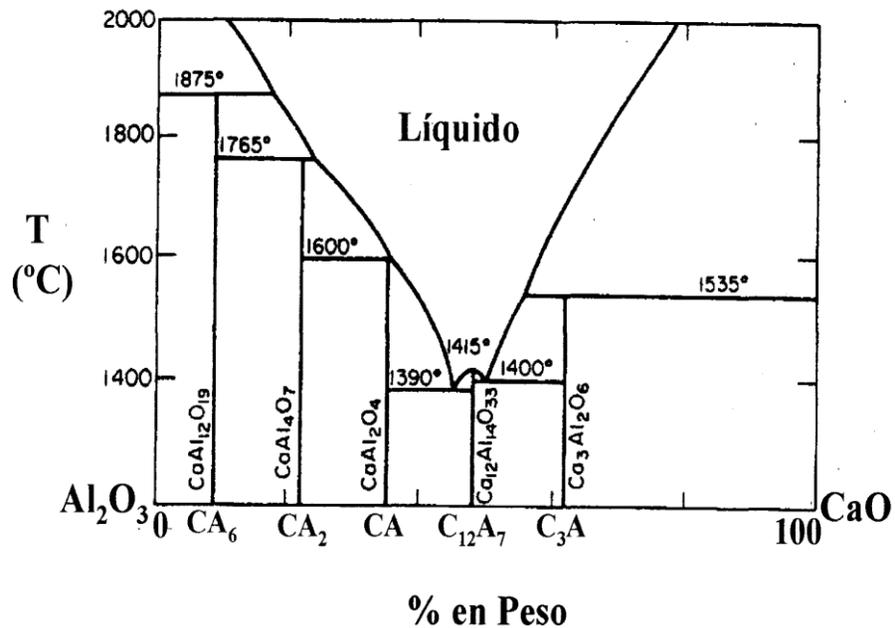


Figura 05. Sistema binario Al₂O₃ – CaO utilizado actualmente.

2.1.2 Sistema binario Al₂O₃-MnO₂

Sobre este diagrama binario, el cual forma parte del sistema ternario a estudiar no existe reportado ningún estudio en la literatura.

2.1.3 Sistema binario MnO₂-CaO

Sobre este diagrama binario que forma parte del sistema ternario en estudio, no se encuentra ningún estudio reportado en la literatura.

Diagramas donde interviene el óxido de aluminio con óxido de manganeso u otros óxidos

2.1.4 Sistema binario Al_2O_3 - MnO .

En el diagrama **Figura 06** se puede apreciar la formación de un compuesto con fórmula MnAl_2O_4 el cual tiene un punto de fusión de $1850^\circ\text{C} \pm 15^\circ\text{C}$, que presenta dos puntos eutécticos uno a $1520 \pm 10^\circ\text{C}$ y otro a $1770 \pm 15^\circ\text{C}$; el punto de fusión del MnO es de 1785°C y el del Al_2O_3 2050°C [63].

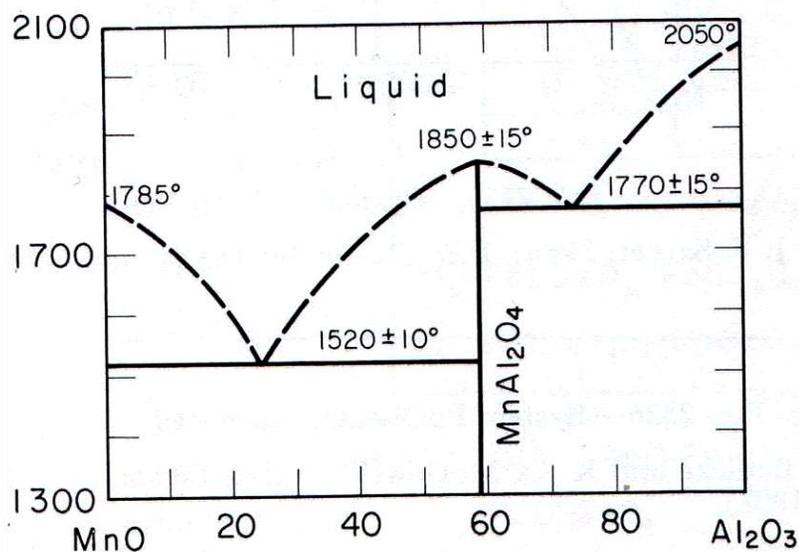


Figura 06. Sistema binario Al_2O_3 - MnO .

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

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 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}_2$ que conforma el sistema ternario en estudio se intercambia el SiO_2 por el MnO_2 .

La revisión cronológica ^[61] de este sistema comienza en 1909, Shepherd *et al* ^[38] 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 ($3\text{Al}_2\text{O}_3\bullet 2\text{SiO}_2$) fue observada por primera vez en 1924 por Bowen y Greig ^[64], quienes encontraron que funde incongruentemente a 1828°C y que presenta solución sólida de alúmina.

Bauer *et al.* ^[65] 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 ^[64].

En 1951 Toropov y Galakhov ^[66] calentaron mezclas de gel de alúmina y cuarzo, y obtuvieron una mullita que fundió congruentemente a aproximadamente 1900°C . Shears y Archibald ^[67] en 1954 definen el rango de solución sólida de la mullita desde $3\text{Al}_2\text{O}_3\bullet 2\text{SiO}_2$ ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$) (3·2) a $2\text{Al}_2\text{O}_3\bullet \text{SiO}_2$ (Al_4SiO_8) (2·1) y la fusión congruente a 1810°C .

Otras investigaciones ^[68, 69], 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 $3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{SiO}_2$ (71.8% Al_2O_3) a $2\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (77.3% Al_2O_3).

Welch ^[70] en 1960 confirmó estos datos, posteriormente Grofesick y Tamas ^[71] investigaron y llevaron a cabo una excelente revisión de los estudios realizados hasta 1959 de este sistema. Trömel *et al.* ^[72] mostraron algunos experimentos que soportaban la fusión congruente de la mullita.

Aramaky y Roy en 1962 ^[73] también concluyeron que la mullita funde congruentemente, pero además encontraron que el rango de estabilidad de solución sólida de la 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 ^[74-81] sobre este sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ y discusiones más extensas, han sido realizadas por varios autores ^[75-78]. Estudios más recientes ^[81,82, 86-88] utilizan el método sol-gel con la finalidad de alcanzar una más alta homogeneidad en los materiales de partida.

Otros autores realizaron 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 ^[75] 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 y a 1840°C , estables sólo a altas presiones. La mullita, cuya composición nominal es $3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{SiO}_2$, la única fase estable a alta temperatura, presenta 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 ^[71-89].

En esa dirección, Aramaky y Roy ^[73] 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 última revisión del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ fue realizada por F. J. Klug *et al* ^[90] en 1987, y se inició con S. Prochazka ^[91] en 1983, donde realizaron una revisión exhaustiva de la región de la mullita. Establecen que el límite de solución sólida de esta fase varía con la temperatura y que su punto de fusión incongruente es 1890°C a una composición del 77.15% de alúmina.

Estudios recientes ^[92] 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 ^[70, 73] así como por Toropov y Galakhov ^[76], F. J. Klug *et al* ^[90], redibujaron el diagrama incluyendo sus propios datos experimentales (**Figura 07**). Este diagrama es actualmente el más aceptado y citado en el ámbito científico, que incluye los datos de Aramaky y Roy ^[70, 73] y Toropov y Galakhov ^[76] para la parte del diagrama desde 0 a 70% de alúmina y los de Aksay y Pask ^[75] 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 ^[93].

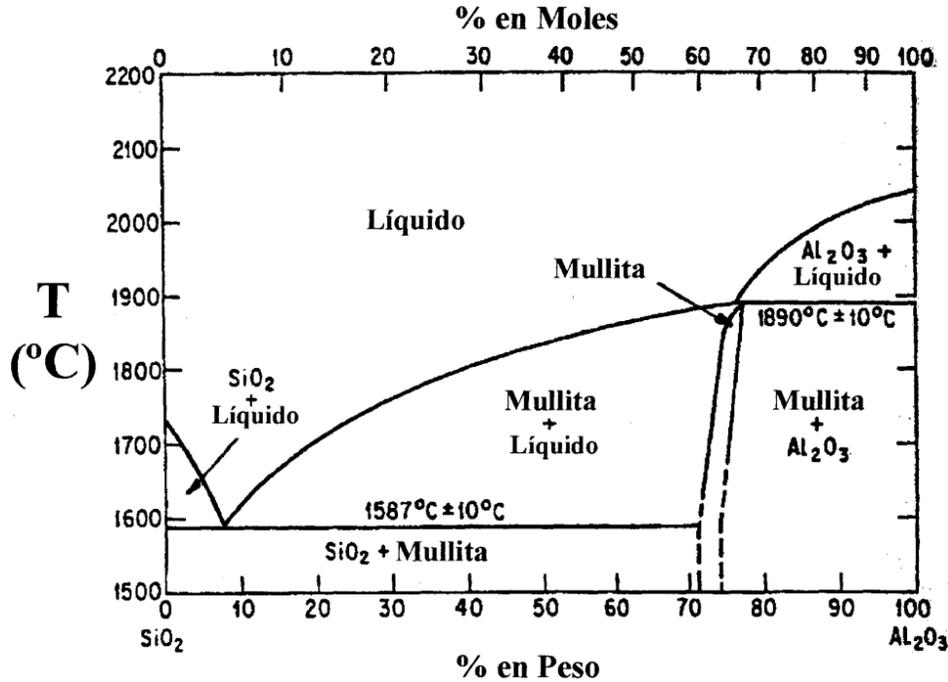


Figura 07. Sistema binario $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ utilizado actualmente como referencia en el ámbito científico tecnológico.

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

El sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mn}_2\text{O}_3$ presenta cambios de fase del óxido de manganeso y del óxido de aluminio, pero no la formación de compuestos intermedios. Hay un cambio de fase de Mn_2O_3 a Mn_3O_4 a 900°C , presenta una zona de solución sólida de Mn_3O_4 que comienza en 900°C y termina en 1170°C con una extensión máxima de 17% de Al_2O_3 . Presenta un punto eutéctico en 1000°C en el cual se pasa de Mn_3O_4 más corindón a espinela, en uno de los lados se tiene Mn_3O_4 más espinela y por el otro espinela más corindón, después se tiene un punto peritético a 1750°C donde se tiene corindón más líquido y aparte una zona de solución sólida completa donde la espinela funde a 1570°C [94].

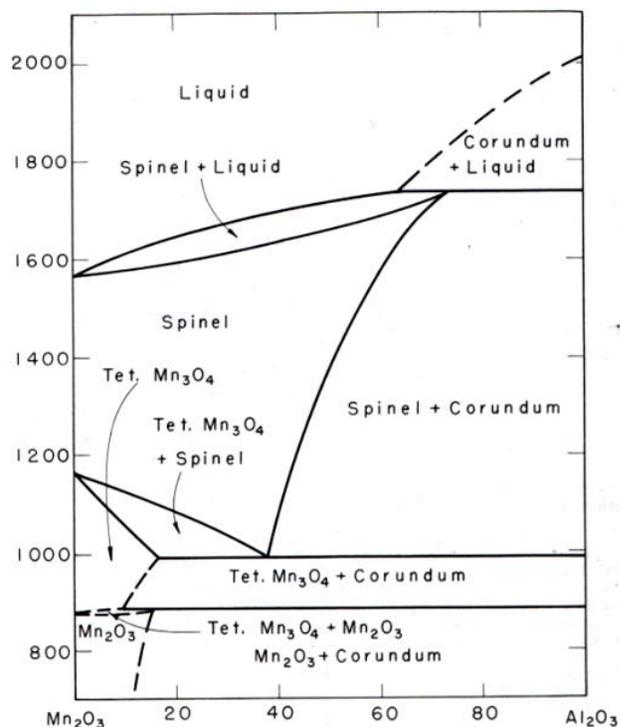


Figura 08. Sistema binario $Mn_2O_3 - Al_2O_3$.

Diagramas donde interviene el óxido de calcio con óxido de manganeso y otros óxidos

2.1.6 Sistema $CaO-Mn_2O_3$

En el diagrama $CaO-Mn_2O_3$ ^[95] se estudió en atmósfera de aire y se aprecia la formación de diversos compuestos intermedios los cuales se mencionan a continuación, por zonas de composición. La primera zona se aprecia desde un 0% de Mn_2O_3 hasta un 42% del mismo donde se encuentra una mezcla de cal y $CaMnO_3$ la cual funde congruentemente a una temperatura de $1570^{\circ}C$. Después se tiene una zona de $CaMnO_3$ y $CaMn_2O_4$ el cual funde incongruentemente a $1450^{\circ}C$, luego se tiene una

zona de CaMn_2O_4 puro, seguida de una zona mixta en la cual se encuentra espinela y CaMn_2O_4 que funde congruentemente a 1430°C . Por último las dos soluciones sólidas la primera es de limo la cual comienza en 100% de CaO a 1400°C se extiende hasta un 17% de Mn_2O_3 y tiene un punto de fusión cercano a los 2600°C . La segunda una zona de solución sólida de espinela y comienza al 97% de Mn_2O_3 , tiene una extensión máxima de un 95% y un punto de fusión de 1600°C .

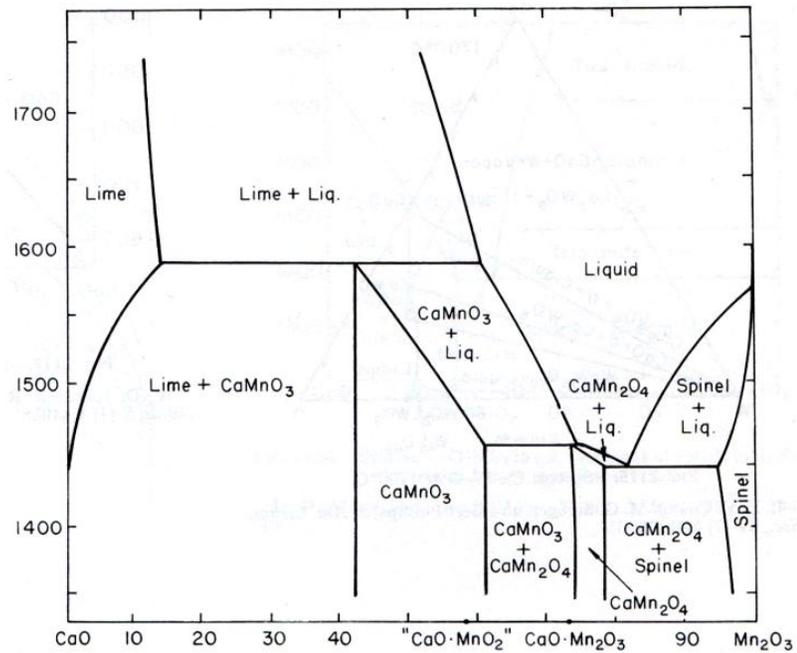


Figura 09. Sistema binario $\text{CaO} - \text{Mn}_2\text{O}_3$.

2.1.7 Sistema binario CaO-SiO_2

Este sistema binario se está tomando también como antecedente, ya que en el sistema binario CaO-MnO_2 que conforma el sistema ternario en estudio, se intercambia el SiO_2 por el MnO_2 .

El primer diagrama de fases de este sistema deriva de un trabajo original de A. L. Day y E. S. Shepherd^[96] realizado en 1906, más tarde Shepherd, Rankin y Wright^[43],

establecen el sistema $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ lo que da pie a la revisión del sistema CaO-SiO_2 y a las posteriores modificaciones realizadas por Greig^[97], Muan y Osborn^[98] y Welch y Gutt^[99].

El sistema es importante^[37] porque en él se encuentran las fases constituyentes de los cementos de obra civil, el silicato tricálcico C_3S (Ca_3SiO_5) y el silicato dicálcico C_2S (Ca_2SiO_4); de este último se conocen al menos cuatro formas polimorfas llamadas α - C_2S , α' - C_2S ó bredigita, β - C_2S ó larnita y γ - C_2S , de las cuales la β - C_2S es el segundo componente en importancia del cemento Portland. Estos compuestos también tienen especial interés como uno de los constituyentes de las escorias en la industria siderúrgica^[101], lo que ha dado lugar a numerosas investigaciones^[100-109] sobre el comportamiento químico, termodinámico y polimórfico de dichos compuestos, especialmente los del silicato dicálcico (C_2S).

Los estudios más recientes de las transformaciones polimórficas del silicato dicálcico han sido realizados en los años 80 del pasado siglo. F. Hanic^[108] quien confirmó la reversibilidad y existencia de la fase polimorfa β - C_2S de alta y baja temperatura, que exhibe un carácter martensítico en el rango de temperatura comprendida entre $963\text{-}973^\circ\text{C}$ durante el calentamiento y de $943\text{-}923^\circ\text{C}$ durante el enfriamiento.

En 1985 F. Puertas y F. Treviño^[109] estudiaron por espectrometría de infrarrojo la simetría estructural de las fases polimorfas α - C_2S y β - C_2S . F. Hanic^[110] determinó las transformaciones polimórficas γ , β y α' de baja temperatura (α'_L) del sistema P / T del silicato cálcico CS (CaSiO_3) por ATD, rayos-X y mediciones ópticas, estableciendo un punto triple a 1257°C a una presión de 0.34 GPa. Otros estudios^[111, 112] discuten sus transformaciones polimórficas en función del tamaño de partícula cuando se dispersa en una matriz de circonato cálcico (CaZrO_3), así como sus aspectos cristalográficos.

Actualmente el sistema CaO-SiO_2 más citado y utilizado como referencia bibliográfica es el descrito por B. Phillips y A. Muan^[113] en 1959, que se presenta en la **Figura 10** basado en los datos de Rankin y Right^[43], de J. W. Greig^[96] y en los cambios de las relaciones de estabilidad de los silicatos dicálcicos y tricálcicos establecidos por D. M. Roy^[107] y J. H. Welch y W. Gutt^[99].

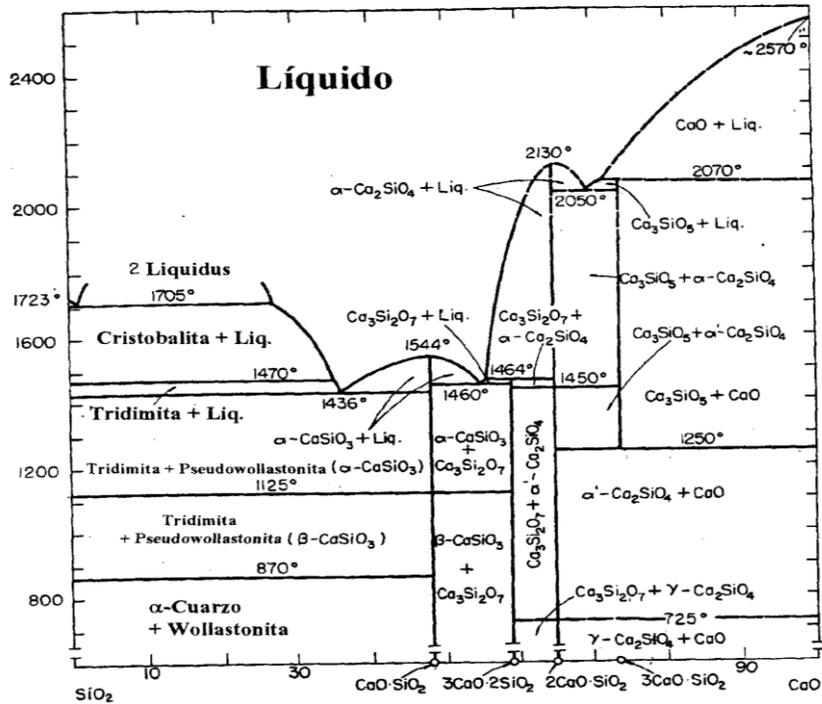


Figura 10. Sistema binario $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ más citado y utilizado como referencia bibliográfica.

2.2 Diagramas de equilibrio de fases ternarios

En el siguiente punto se presentará el análisis realizado a los sistemas ternarios, los cuales tienen como base el sistema binario $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ (donde se intercambia el tercer óxido por: SiO_2 , NiO , ZnO , BaO y CoO), además de otros sistemas de interés.

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 MnO_2 .

El diagrama original del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$ es el citado por Rankin y Wright [42]. Este muestra diferencias con el propuesto por Osborn y Muan [115] y tiene en cuenta los trabajos sobre los sistemas binarios que conforman el sistema [112-119]. 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 para los efectos de la presente investigación, van a ser estudiados detalladamente.

La gelenita $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ (C_2AS) [37] 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 [120] 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 [37].

La anortita $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (CAS_2) [37] 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 [121] y Welch [122] 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 hidrotérmicamente según Roy y Roy ^[40], pero no tienen campo de estabilidad en la superficie de líquidos 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 11** ^[123] 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).

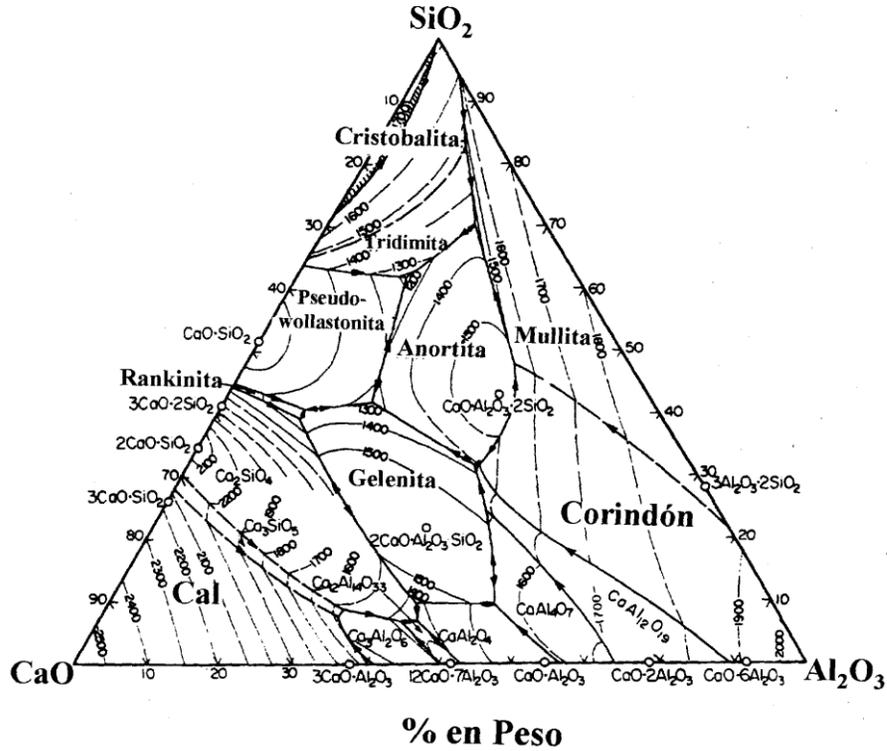


Figura 11. Sistema ternario $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$ donde se muestran todos los estudios realizados.

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

P. López ^[124], en su tesis de maestría incorporó óxido de níquel isotérmicamente en el clinker del cemento Portland con base en el diagrama de equilibrio de fases $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MO}$ (M= NiO). Encontró que este se distribuye en la fase líquida del clinker sin afectar las fases principales de éste y no encuentra fases nuevas, solo triángulos de compatibilidad **Figura 12**.

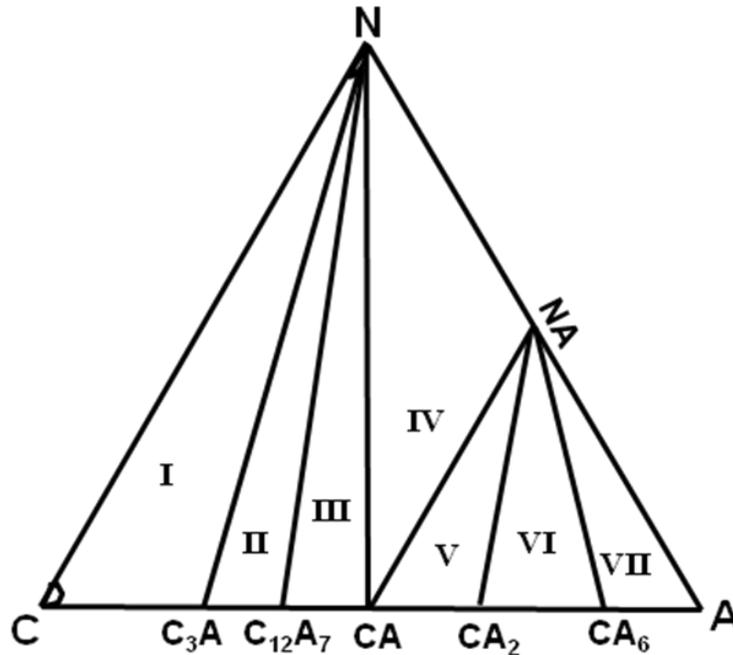


Figura 12. Sistema ternario $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-NiO}$.

2.2.3 Sistema ternario $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$

H. Bolio *et al.* ^[125], publicaron el estudio sobre las interacciones entre las fases de los sistemas $\text{CaO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ (C-Z-A) y $\text{CaO-ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ (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 reportaron nuevas fases en el sistema(C-Z-F).

Más tarde H. Bolio *et al.* ^[126] publicaron en el 2000 el estudio del efecto de la adición de sales solubles de Zn (ZnO) al clinker del cemento Portland **Figura 13** y determinaron que éstas se hallaban 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 $Ca(OH)_2$.

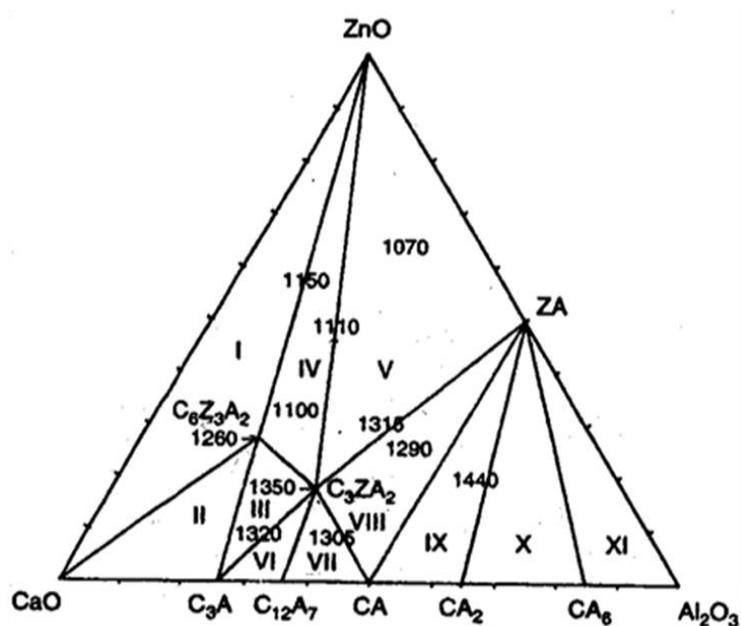


Figura 13. Sistema ternario Al_2O_3 - CaO - ZnO .

2.2.4 Sistema ternario CaO - Al_2O_3 - BaO

El sistema CaO - BaO - Al_2O_3 mostrado en la **Figura 14** presenta 11 triángulos de compatibilidad así como 10 regiones de solución sólida las cuales se encuentran primordialmente en la zona rica en Al_2O_3 y cabe mencionar que en la zona binaria de CaO - BaO no existe la formación de compuestos binarios. El diagrama se estudió a $1400^\circ C$ [127]

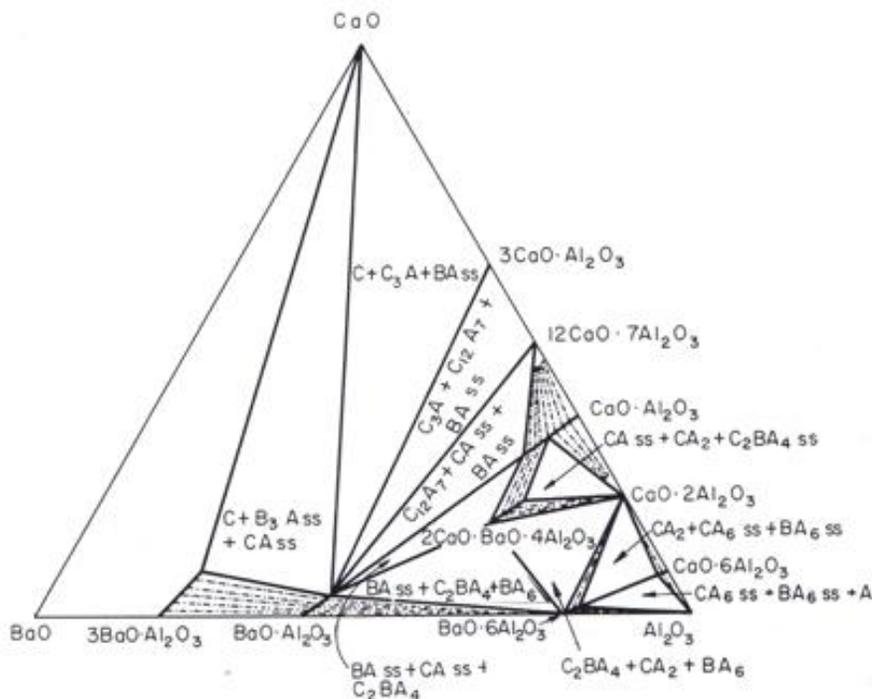


Figura 14. Sistema ternario CaO -Al₂O₃-BaO

2.2.5 Sistema ternario CaO-Al₂O₃-MgO

Este sistema fue inicialmente estudiado en 1916 por Rankin y Merwin ^[128] quienes concluyeron que no existían compuestos ternarios estables en equilibrio con el líquido a alta temperatura y establecieron seis puntos invariantes dentro del sistema fijando sus composiciones y temperaturas.

El diagrama fue muy revisado posteriormente ^[44, 46, 47, 128]. Considerando estos resultados Sossman y Andersen ^[129] publican el primer diagrama del sistema, donde dibujan seis puntos invariantes dando sus composiciones y temperaturas y no detectan la existencia de compuestos ternarios dentro del sistema.

Parker y Ryder ^[130] posteriormente, al estudiar el plano de 5% de MgO en el sistema cuaternario Al₂O₃-CaO-MgO-SiO₂ indican que existe un compuesto cuaternario

de composición $6\text{CaO}:4\text{Al}_2\text{O}_3:\text{MgO}:\text{SiO}_2$ ($\text{Ca}_6\text{A}_4\text{MS}$), y consideran que tiene un campo primario que es isomorfo con el C_{12}A_7 , ortorrómbico. Midgley ^[131] separa un cristal de esta fase cuaternaria y confirma la existencia del compuesto por difracción de rayos-X, y junto con Gross ^[132] determinan las dimensiones de la celda unidad y deducen un probable grupo espacial que puede ser $\text{P}2_12_12$ o Pmmn y/o $\text{Pmm}2$ aún sin definir. También determinaron el volumen de la celda unidad, y la densidad experimental, aunque dichos datos no coinciden con la fórmula química considerada para este compuesto.

Estos experimentos provocaron discusiones posteriores por lo que más adelante Welch ^[133] inicia una nueva investigación, donde examina a detalle el compuesto de composición $\text{C}_6\text{A}_4\text{MS}$ y lo compara con los cristales del compuesto C_{12}A_7 , considerado isomorfo con éste. Con sus resultados no confirmaron las composiciones del compuesto cuaternario, aunque finalmente en el desarrollo de las investigaciones indica que dicha fase quizá debería considerarse como una solución sólida de $\text{C}_7\text{A}_5\text{M}$ y de C_2AS (gelenita).

Más adelante ^[133] mediante microscopia de alta temperatura se pone de manifiesto la existencia de dos nuevos compuestos dentro del sistema ternario Al_2O_3 - CaO - MgO con propiedades ópticas muy similares a las del supuesto compuesto cuaternario, y además se sugiere la presencia de una nueva fase para la que propone una composición inicial de $\text{C}_3\text{A}_2\text{M}$. Sin embargo, al tratar de sinterizarla se encontró que dicha composición era más compleja y la definió como $\text{C}_{25}\text{A}_{17}\text{M}_8$, se menciona que ambas fases eran difíciles de obtener en forma pura ya que se descomponían en la fusión.

Sin embargo se puso de manifiesto que el compuesto $\text{C}_{25}\text{A}_{17}\text{M}_8$ presentaba un campo de estabilidad muy pequeño y que fundía incongruentemente a $1350\pm 5^\circ\text{C}$ para dar una mezcla de CA, MgO y líquido con un campo de fase primaria limitado por los campos de CA, MgO y C_{12}A_7 . En este estudio Welch ^[133] no aclara si este compuesto

tiene esta fórmula ($C_{25}A_{17}M_8$) o la de C_3A_2M de carácter totalmente similar, aunque la mayoría de los trabajos recientes apoyan la fórmula C_3A_2M .

El segundo compuesto de composición C_7A_5M es muy semejante al primero en propiedades ópticas pero se distingue con facilidad por difracción de rayos-X. Es un producto metaestable en el sistema y funde a 1332°C . Este compuesto será considerado en el sistema cuaternario Al_2O_3 -CaO-MgO-SiO₂.

Posteriormente Majumdar^[41] determina la existencia de la fase 3:2:1 en lugar de la fase 25:17:8 y la 7:5:1 propuesta por Welch^[133] y confirma que los dos compuestos ternarios 3:2:1, 7:5:1 y la fase cuaternaria descrita por Parker y Ryder^[130] tienen las mismas propiedades ópticas y cristalográficas, por lo que pueden poseer estructuras cristalinas muy similares, las cuales solo se pueden distinguir por la longitud del parámetro a de su respectiva celda unitaria.

De los estudios de Majumdar^[41] se pueden deducir los siguientes triángulos de compatibilidad en estado sólido CaO-MgO- C_3A ; MgO- C_3A - $C_{12}A_7$; MgO- $C_{12}A$ - C_3MA_2 ; MgO- C_3MA_2 -CA; MgO-CA-MA y $C_{12}A_7$ -CA- C_3MA_2 .

Otros trabajos^[48, 128, 134] plantean que no pueden encontrar puntos invariantes en el sistema CA-CA₂-MA, y además se debe resaltar que en ninguno de esos estudios sobre el sistema Al_2O_3 -CaO-MgO se tiene en cuenta la existencia del CA₆. Ramakrishna Rao^[51] publica un trabajo centrado en el subsistema $CaAl_2O_4$ - $CaAl_4O_7$ - $Ca_2Al_2SiO_7$ - $MgAl_2O_4$, realizando un estudio previo de las secciones $MgAl_2O_4$ - $CaAl_4O_7$ y $MgAl_2O_4$ - $CaAl_2O_4$.

Por otra parte un estudio termodinámico de sistemas de óxidos efectuados por Kumar y Kay^[135], llevó a B. Hallstedt^[136] tomando todos sus datos y usando el programa computarizado de cálculo (Calculation of Phase Diagrams), a publicar una revisión termodinámica del sistema Al_2O_3 -CaO-MgO^[54] haciendo una valoración exhaustiva de los datos experimentales ya existentes.

Nuevos estudios realizados en 1995 por M. Gobbles ^[137] e Iyi et al ^[138] muestran la existencia de dos nuevas fases en la zona de alto contenido en alúmina, cuyas composiciones denominaron:



Estudian estas fases por Microscopía Electronica de Transmision (MET) de alta resolución y concluyen que ambas tienen una estructura derivada del hexaluminato de calcio ^[137, 138], cabe mencionar que en dichos trabajos se indica que ambas fases funden peritécticamente por encima de 1850 °C, pero no aportan más datos que soporten esta afirmación.

A. H. de Aza ^[33, 34, 138] ha estudiado y establecido experimentalmente en la región de alto contenido de alúmina, la superficie de líquidus del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO}$, las compatibilidades en estado sólido, la composición, la temperatura y naturaleza de sus puntos invariantes y la extensión de los campos primarios de cristalización de las distintas fases.

También ha determinado los rangos de las soluciones sólidas a diferentes temperaturas y diversos triángulos de compatibilidad, CA, CA_2 , CA_6 , MA, CAM I y CAM II, todos estos datos verificados por A. de Aza, también se recogen en datos publicados ^[33, 34].

A. H. de Aza ^[139] concluye también en su trabajo que las altas temperaturas de primera formación de fase líquida ($1730^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$) en la región de alto contenido en alúmina, permiten obtener materiales altamente refractarios en el subsistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgAl}_2\text{O}_4\text{-CaAl}_{12}\text{O}_{19}$.

Asimismo se estableció la superficie de líquidus del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO}$ en la región de composiciones correspondiente al subsistema $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-CaAl}_4\text{O}_7\text{-CaO-MgO}$ y se confirmaron los valores de los puntos invariantes fijando una composición, temperatura y la naturaleza de los mismos.

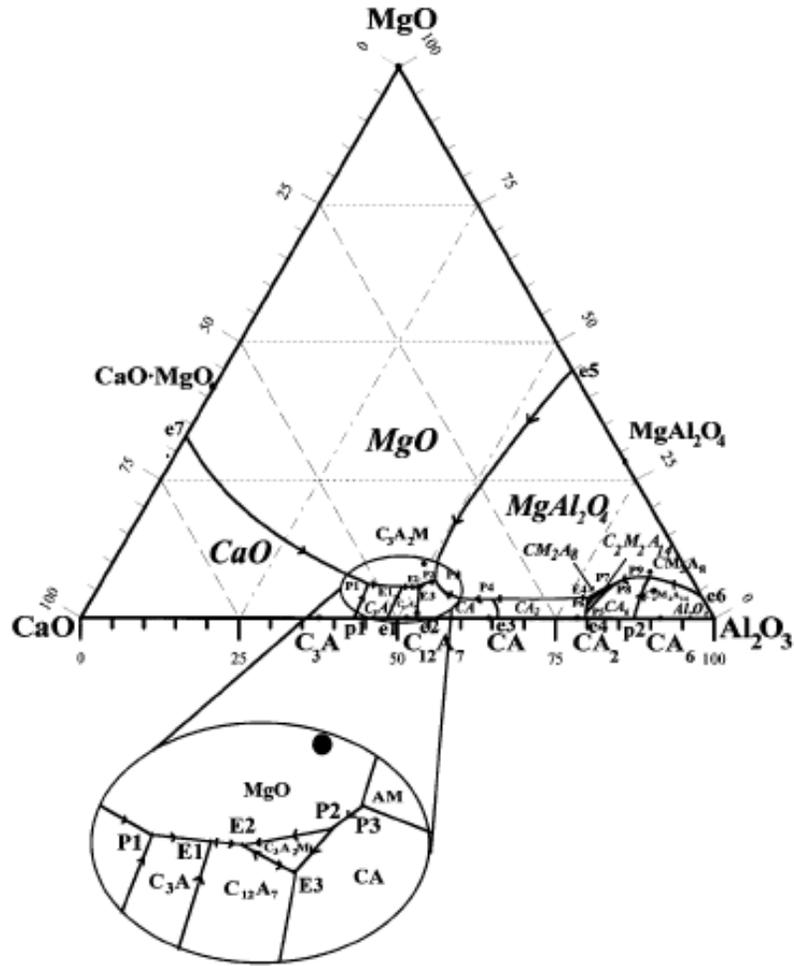


Figura 15. Sistema ternario $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, publicado por A. de Aza

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

En 1999 B. A. Vázquez ^[9], en su tesis de maestría, realizó un estudio del diagrama de fases ternario $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CoO}$, y encontró las condiciones de equilibrio para el sistema isotérmicamente a 1350°C . Obtuvo una nueva fase con fórmula estequiométrica $\text{Ca}_3\text{Al}_4\text{CoO}_{10}$, nueve triángulos de compatibilidad y tres regiones de solución sólida (**figura 16**).

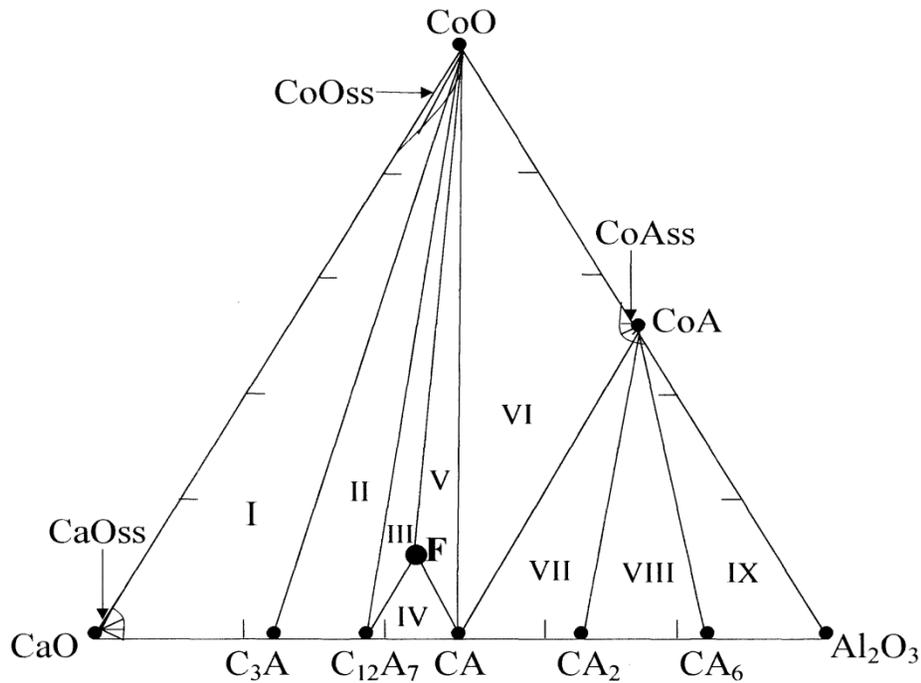


Figura 16. Diagrama de fases ternario $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-CoO}$ donde se muestran los nueve triángulos de compatibilidad y las tres regiones de solución sólida.

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

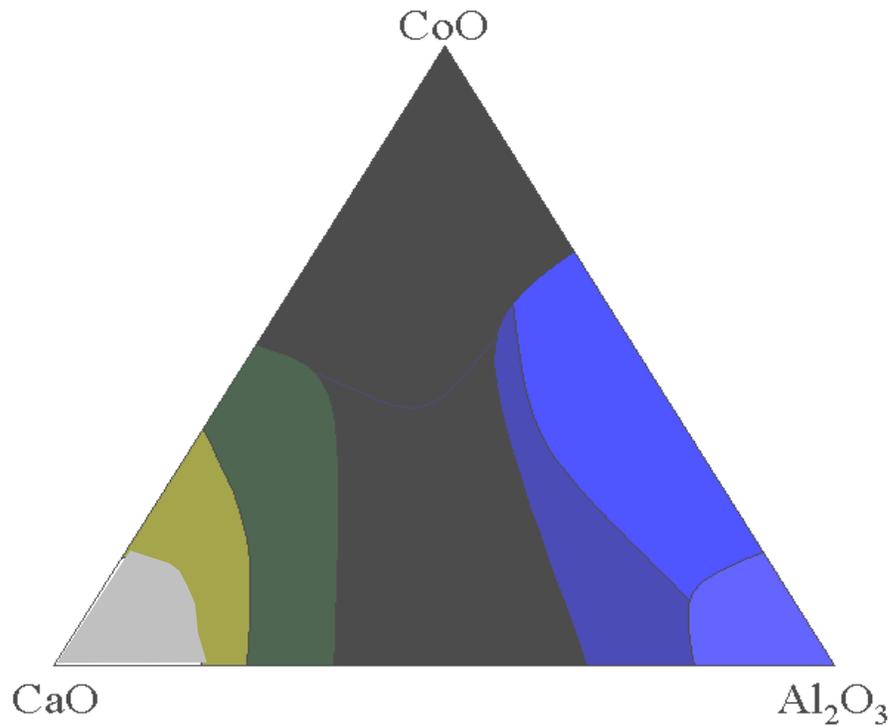


Figura 17. Diagrama de fases ternario CaO-Al₂O₃- CoO donde se muestra la gama de colores.

Y en el 2002 B. A. Vázquez *et al.* ^[10], caracterizaron y publicaron un estudio más detallado de la nueva fase Ca₃Al₄CoO₁₀ isoestructural a la fase Ca₃Al₄MgO₁₀ la cual está presente como fase minoritaria en el clinker del cemento, encontrando que también es isoestructural a la fase C₃A₂Zn publicada por H. Bolio *et al.* ^[7, 8] en estudios anteriores.

2.3 Descripción de color de los óxidos de manganeso

Las disoluciones de óxido de manganeso presentan cambios de color espectaculares los cuales se deben a: la variación del pH en las reacciones redox, y en estado sólido debido a la interacción con los otros iones de la reacción y a el lugar (octaédrico o tetraédrico) en el que se localiza este agente cromóforo [36].

El color púrpura característico del óxido de manganeso (VII), cambia a verde al pasar al estado de oxidación (V). Si pasa a dióxido de manganeso, Mn (IV), el color puede ser desde marrón muy oscuro hasta rojizo según sea el sitio octaédrico o tetraédrico. Si se transforma en Mn (III), el color es rosa-rojizo, si pasa a Mn (II), prácticamente es incoloro o rosa muy pálido en disoluciones concentradas.

El color rojo que aparece primero y en la frontera, cuando se reduce el óxido de manganeso en medio ácido, se debe a la formación de complejos acuosos de Mn^{3+} , pero esta especie no es especialmente estable, predominando el paso a Mn^{2+} . Hay que tener en cuenta que mientras que el paso de Mn^{7+}/Mn^{3+} tiene un potencial normal de reducción de 1.5V, tal como el del Mn^{3+}/Mn^{2+} , el del Mn^{7+}/Mn^{2+} es de 1,51 V. La diferencia es muy pequeña, de forma que la interrelación entre ambos procesos se va a dar siempre, pero si el medio es muy básico podría formarse Mn(V) de color azul, o los hidróxidos de Mn(II) crema claro, o Mn(III) crema más oscuro.

El Mn (VII), con estructura electrónica d^0 , debería ser incoloro, según la teoría del campo cristalino, sin embargo esto no es así debido a la transferencia de electrones p, desde los orbitales del oxígeno a los d del Mn. Esta transición electrónica, origina un enlace pi que dará lugar a unas bandas electrónicas del estado sólido, capaces de absorber en el espectro visible (verde) (primera banda a 18.000 cm^{-1} , responsable del color característico, debida a la transferencia de dos electrones desde los orbitales del oxígeno) con lo cual emiten en el púrpura. Todos los iones del manganeso con estructura tetraédrica, éstos es agrupaciones $[MnO_4]^{n-}$, producen colores intensos, por

eso son tan llamativas. En el caso del ion Mn^{5+} , está en d^2 , y la diferencia de energía para la transición electrónica es de 11000 cm^{-1} .

Los compuestos de Mn^{2+} y Mn^{3+} son octaédricos, y sus colores son mucho más pálidos. Mn^{3+} tiene una configuración en d^4 , lo cual implica la posibilidad de formación de compuestos de alto spin. La energía de desdoblamiento implica una absorción sobre 20.000 cm^{-1} (azul verdoso) con emisión en el rojo.

Dado que el óxido de manganeso presenta una serie de estados de oxidación y ésta es una variable la cual genera un acomodo diferente para cada ion, se generarán mezclas de colores siempre difíciles de interpretar, porque los colores naturales de dichos productos podrían confundirse con los producidos por las mezclas de colores de otros productos. Así el azul del Mn (V) se puede confundir por la mezcla de púrpura y verde ^[36].

De acuerdo a la revisión bibliográfica realizada para este proyecto se puede concluir que en los escasos estudios realizados sobre el óxido de manganeso no se controló la atmósfera y por lo tanto el estado de oxidación. Como se he visto previamente esta variación afecta el color del producto obtenido, por lo que este estudio es de gran interés, debido a que en esta investigación sí se realizó dicho control.

CAPÍTULO III
HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

3.1 Hipótesis

Es posible generar fases con la sustitución de SiO_2 en el sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ por el MnO_2 , que presenten propiedades de pigmento cerámico.

3.2 Objetivo general

Determinar las fases obtenidas por la sustitución del SiO_2 por MnO_2 en el sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ y su posible aplicación como pigmento cerámico.

3.3 Objetivos específicos

- Proponer diferentes composiciones de los óxidos que componen el sistema en estudio.
- Someter a diferentes temperaturas y tiempos de reacción las muestras seleccionadas.
- Investigar la ruta de síntesis de las fases a desarrollar de las composiciones propuestas por medio del método de reacción de estado sólido tradicional controlado.
- Caracterizar por difracción de rayos-X, método de polvos, los productos de reacción de las fases obtenidas para determinar:
 - Puntos invariantes (fases nuevas, en caso de observarse picos de patrones no existentes en la base de datos).
 - Líneas de compatibilidad (dos fases).
 - Triángulos de compatibilidad (tres fases).
 - Solución sólida.
- Con base en los resultados obtenidos buscar una aplicación tecnológica.

CAPÍTULO IV
MATERIALES DE PARTIDA, MÉTODOS Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES

4.1 MATERIALES DE PARTIDA

Los óxidos de partida utilizados en el desarrollo del presente trabajo fueron el carbonato de calcio, precursor del óxido de calcio, óxido de aluminio y el óxido de manganeso con una pureza mayor a un 99%. A continuación se detalla cada uno de los materiales.

4.1.1 Carbonato de calcio, CaCO_3 (calcita)

El carbonato cálcico o carbonato de calcio es el producto obtenido por molienda fina o micronización de calizas extremadamente puras, por lo general con más del 98.5% de contenido en CaCO_3 ^[141].

La Asociación de Productores de Caliza Pulverizada de Estados Unidos (PLA), lo define como un producto procedente de la molienda de caliza o dolomita con una pureza mínima del 97% y un tamaño de grano inferior a 45 mm. En idioma inglés se le conoce por GCC (ground calcium carbonate), en contraposición con el carbonato cálcico artificial, o PCC (precipitated calcium carbonate).

En Europa no se considera como tal el producto procedente de las dolomías, por lo que las materias primas para la fabricación de carbonato cálcico son calizas, mármol o cretas.

Las aplicaciones industriales del carbonato de calcio son incontables.

En términos generales se utiliza como carga para papel (en sustitución del caolín) y plásticos (mejora la velocidad de extrusión y las propiedades mecánicas del plástico), en la industria química básica, en la de pinturas y adhesivos, en la del vidrio, cerámica, para cosmética y en la industria farmacéutica. En las industrias agropecuarias se utiliza para alimentación animal y para el refinado de azúcar.

El carbonato cálcico compite ventajosamente con otros minerales utilizados para cargas, por su precio mucho más bajo que la sílice micronizada, el talco, el caolín, la mica y la wollastonita. Constantemente se le abren nuevos campos de aplicación.

Los productos industriales del carbonato de calcio son casi tan variados como sus aplicaciones. El tamaño de grano es determinante en el precio. Para cargas se exige, en general, una elevada blancura y tamaño de grano comprendido entre 40-20 μ m (masillas, brea de calafatear, sellantes, adhesivos) y 10-0.7 μ m (papel, pinturas, plásticos, caucho) ^[141].

También hay especificaciones referentes a la absorción de aceite, superficie específica y peso específico aparente.

El carbonato de calcio desprende dióxido de carbono por calor (por encima de 750 °C en el caso de CaCO₃), para formar óxido de calcio, comúnmente llamado cal viva:



En el presente trabajo el CaCO₃ se utilizó como fuente de CaO, proporcionado por la compañía comercial de Aldrich con una pureza de un 99.9%, en forma de polvo, de color blanco, insoluble en agua, precipita solo el 0.008% en NH₄OH. En la **tabla 01** se muestra el resultado del análisis químico, además de la pérdida por calcinación.

Tabla 01. Análisis Químico del CaCO₃

Análisis Químico	% peso	Análisis Químico	% peso
Cloruro	0.001	Amonio	0.003
Fluoruro	0.0003	Bario	0.001
Sust. oxidantes	0.005	Metales pesados	0.0002
Potasio	0.0002	Magnesio	0.0005
Sodio	0.0008	Hierro	0.0005
Estroncio	0.05	PPC(1000°C)	43,92

La caracterización realizada por rayos-X confirma que se trata de una calcita, cuyo difractograma se presenta en la **figura 18**.

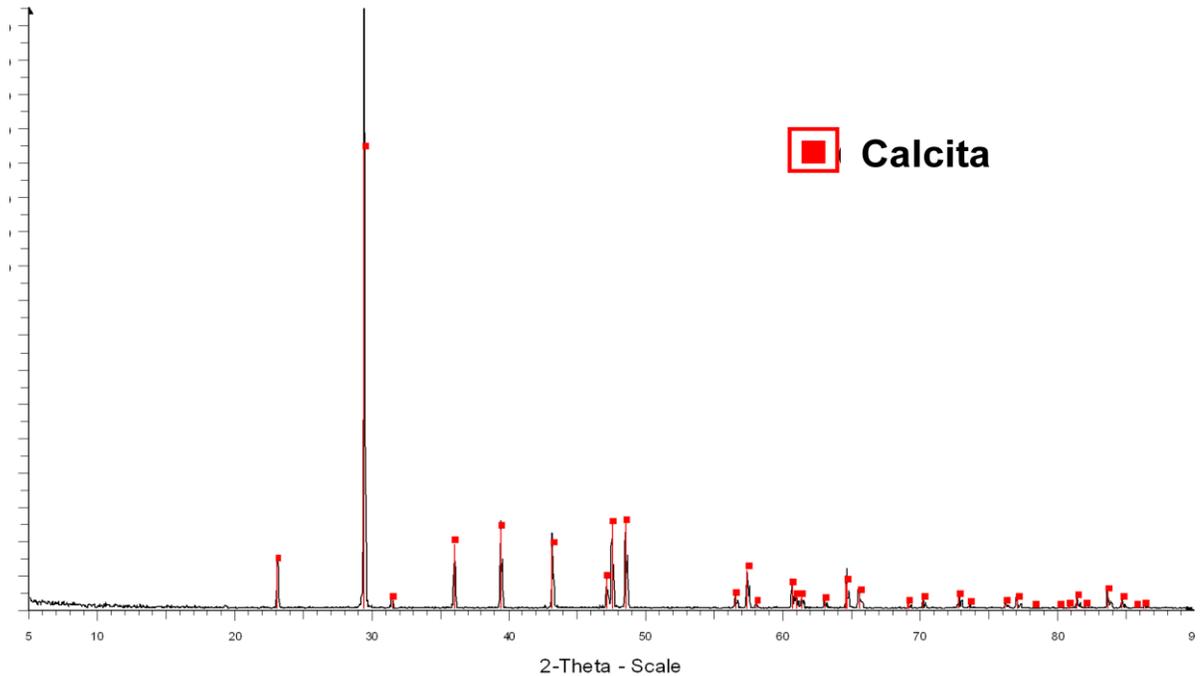


Figura 18. Difractograma de rayos-X del CaCO₃ (calcita) utilizado como precursor para el CaO en el presente trabajo.

El análisis por microscopía electrónica de barrido (MEB) se empleó para determinar que el material estaba conformado por partículas compactas con un tamaño de partícula entre 5 y 1 μm . Ver **Figura 19**.

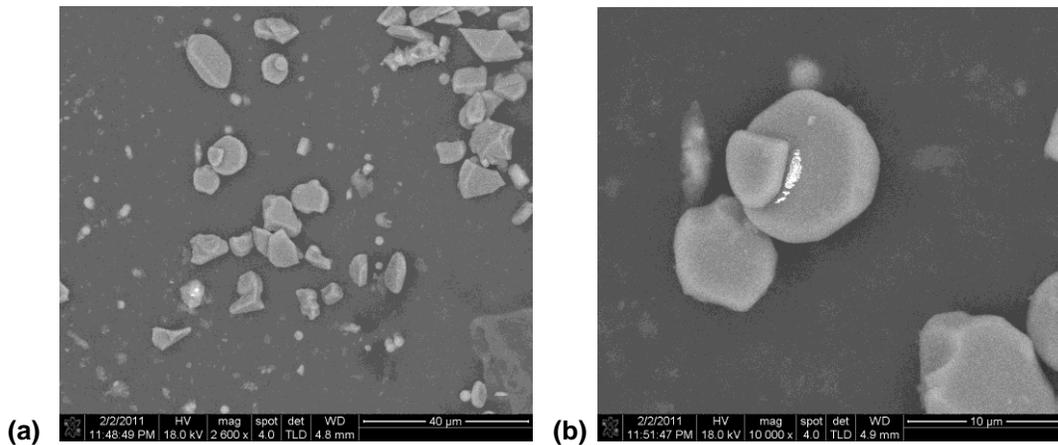


Figura 19. (a) Vista general obtenida por microscopia electrónica de barrido (MEB) del CaCO₃ donde se pueden observar diferentes tamaños de partícula y (b) Vista a detalle de las partículas del CaCO₃ donde se aprecia que los granos son tamaños hasta de aproximadamente 10 µm.

Se realizó el análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD-TG) del CaCO₃, en el cual se puede apreciar un único pico endotérmico a 750° C en el ATD, junto con la pérdida en peso de aproximadamente 44% en el TG, eventos que se pueden atribuir a la liberación del CO₂ eliminado durante la descomposición del CaCO₃, ver **Figura 20**.

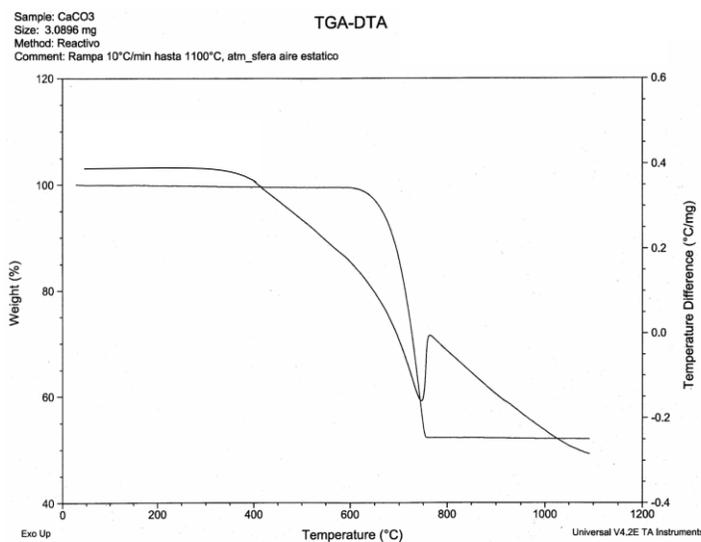


Figura 20. Análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD-TG) del CaCO₃.

4.1.2 Oxido de aluminio (Corindón)

El óxido de aluminio comúnmente llamado alúmina o corindón ^[16, 141, 142], se halla en la naturaleza algunas veces puro y cristalizado. Se puede encontrar en los minerales corindón Al_2O_3 . Los corindones se caracterizan por su extrema dureza, sus variedades transparentes en las que el aluminio y el oxígeno van unidos con cantidades menores de otros elementos – cromo, hierro, titanio – los cuales les conceden diversas coloraciones. También desde tiempos remotos se han empleado las variedades cristalinas menos puras, opacas, con coloraciones parda, gris, azulada y rojiza, como material abrasivo, pues sigue el diamante en lo que respecta a su dureza); diásporo $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; gibbsita $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y más frecuentemente en la bauxita. Estos minerales, que contienen con frecuencia óxido de hierro y sílice, forman depósitos arcillosos o pétreos, especialmente en los estratos sedimentarios del litoral marítimo. La bauxita contiene gran cantidad de oxido aluminico (del 50 – 70%) obtenido mediante electrofusión, se encuentra en depósitos principalmente en Rusia, Francia, Estados Unidos, Italia, Yugoslavia y en menores cantidades en Grecia e Irlanda del Norte ^[16, 141, 142]. El Al_2O_3 presenta una estructura tipo empaquetamiento hexagonal compacto (HCP).

En este estudio se utilizó el material refractario con 99% de pureza; proporcionado por una compañía. Sus características principales son: es un material extra denso de alta pureza, libre de fase vítrea, posee una excepcional resistencia al ataque químico por corrosión (tanto en atmósferas reductoras como oxidantes) y es especialmente resistente al ataque por hidrógeno a altas temperaturas. En la **tabla 02** se presentan algunas propiedades ^[16].

Tabla 02 Propiedades Físicas del Oxido de Aluminio (Alúmina)

Propiedades Físicas	
Punto de fusión:	2045°C
Densidad aparente:	2.99 g/cm ³
Porosidad abierta:	22.09
Módulo de resistencia a la compresión en frío:	71 N/mm ²
Módulo de resistencia a la flexión:	3.5 N/mm ² a 1350°C
Coefficiente de expansión térmica medio:	8.91/°C x 10 ⁻⁶
Variación lineal permanente:	0.2% aproximadamente 5hrs. a 1665°C
Contracción bajo carga:	3.1% aproximadamente a 1.7 kg/cm ² a 1500°C
Índice de resistencia al spilling:	24%
Conductividad térmica media:	2.6 W/K.m aproximadamente a 1200°C
Calor específico medio:	0.28 cal/g/°C

La **Figura 21** representa el análisis por difracción de rayos-X método de polvos de la alúmina utilizada en este proyecto, donde se confirma que efectivamente es mineralógicamente corindón.

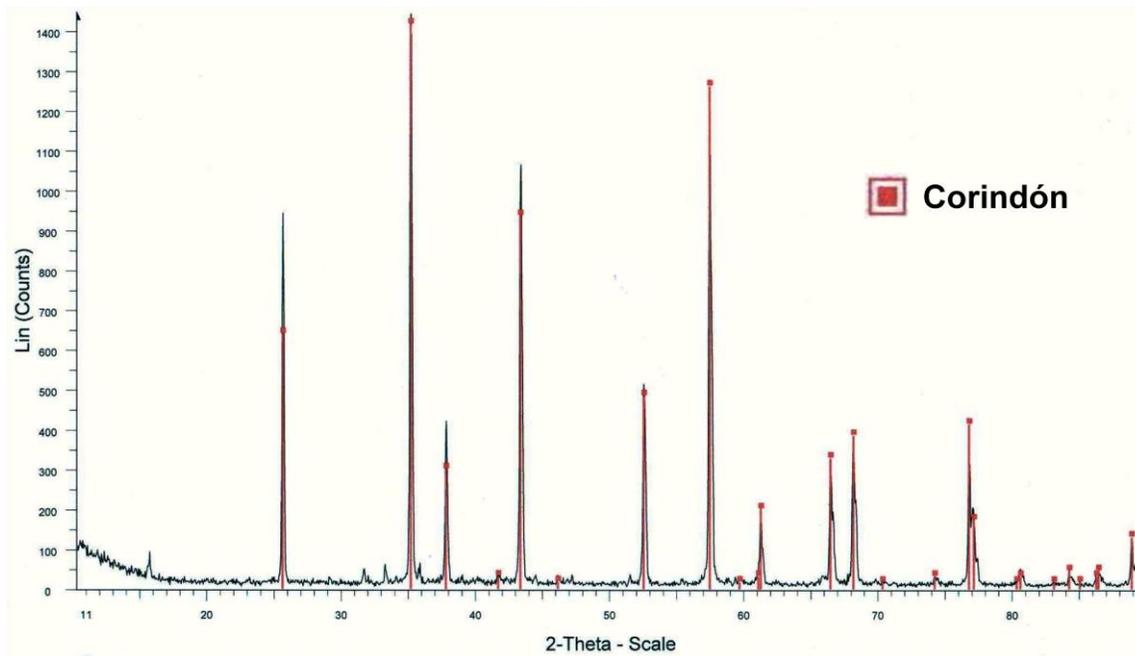


Figura 21. Difractograma de rayos-X correspondiente al Al₂O₃ (corindón).

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 ^[16] que se muestra en la **Figura 22**.

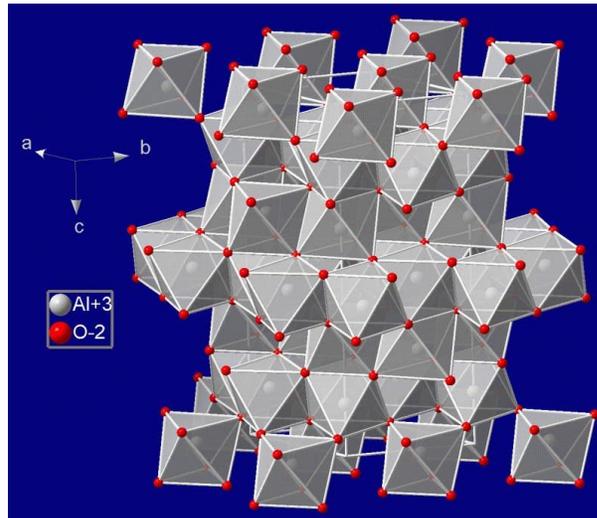


Figura 22. Estructura cristalina del corindón

En la **Figura 23** se puede apreciar el análisis por microscopía electrónica de barrido realizado al óxido de aluminio utilizado para esta investigación.

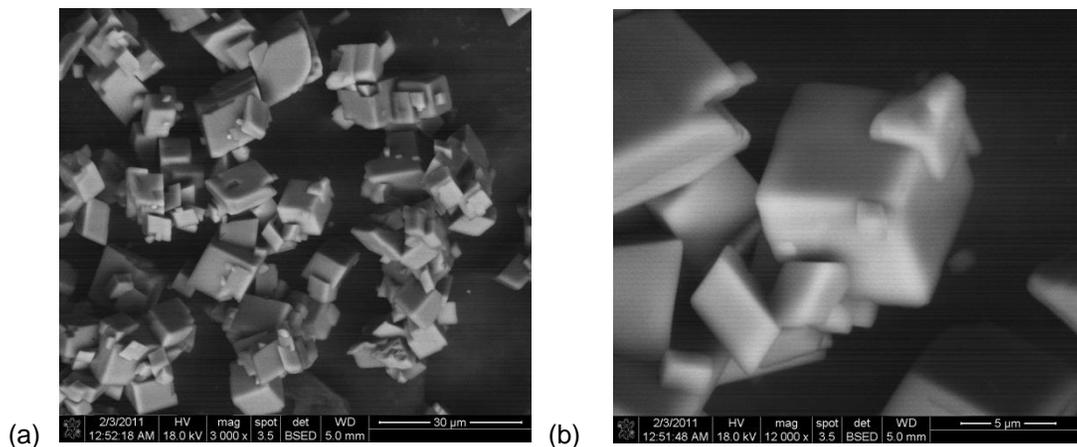


Figura 23. (a) Vista general obtenida por microscopía electrónica de barrido (MEB) del Al_2O_3 donde se pueden observar diferentes tamaños de partícula y (b) Vista a detalle de las partículas del Al_2O_3 donde se aprecia que los granos son de tamaños hasta de aproximadamente $10\ \mu\text{m}$.

4.1.3 Óxido de manganeso (IV) (Pirolusita)

El óxido de manganeso (IV), peróxido de manganeso o dióxido de manganeso (fórmula química: MnO_2), es un óxido covalente del manganeso. Conocido como pirolusita, es el óxido más importante del manganeso, pero no el más estable. Se utiliza en pinturas y barnices para pintar cristales y cerámica; en la obtención de cloro, yodo y como despolarizador en pilas secas. Su tenacidad es frágil. Se presenta en filones hidrotermales, en la zona de oxidación; en sedimentos como oolites [16, 141, 142]. Su origen es secundario, como resultado de la alteración de manganita y otros minerales de Mn primarios, también hidrotermal. Se conocen cristales de hasta 20 mm en Horní Blatná (República Checa). Es una de las principales menas de manganeso y su extracción se lleva a cabo por electrólisis. El manganeso es un mineral muy valorado estratégicamente, ya que es un componente del acero y otras aleaciones como el bronce-manganeso. Lo más normal es que la pirolusita tenga un origen sedimentario, formado por deposición de manganeso en un ambiente de sedimentación lacustre o en ciénagas.

También en otras ocasiones se forma como producto de la oxidación por factores climáticos de otros minerales del manganeso.

En la **Tabla 03** se presentan algunas propiedades físicas y químicas.

Propiedades	Manganeso
Punto de Fusión (°C)	1246
Punto de Ebullición (°C)	2061
Densidad (g/ml)	7440
Electronegatividad	1.55
Estructura Cristalográfica	Cúbica Centrada en el Cuerpo
Radio Iónico (pm)	52(+4), 91(+2)
Números de Oxidación	+2, +3, +4, +5, +6, +7

La **figura 24** representa el análisis por difracción de rayos-X método de polvos de la alúmina utilizada en este proyecto, donde se confirma que efectivamente es mineralógicamente pirolusita.

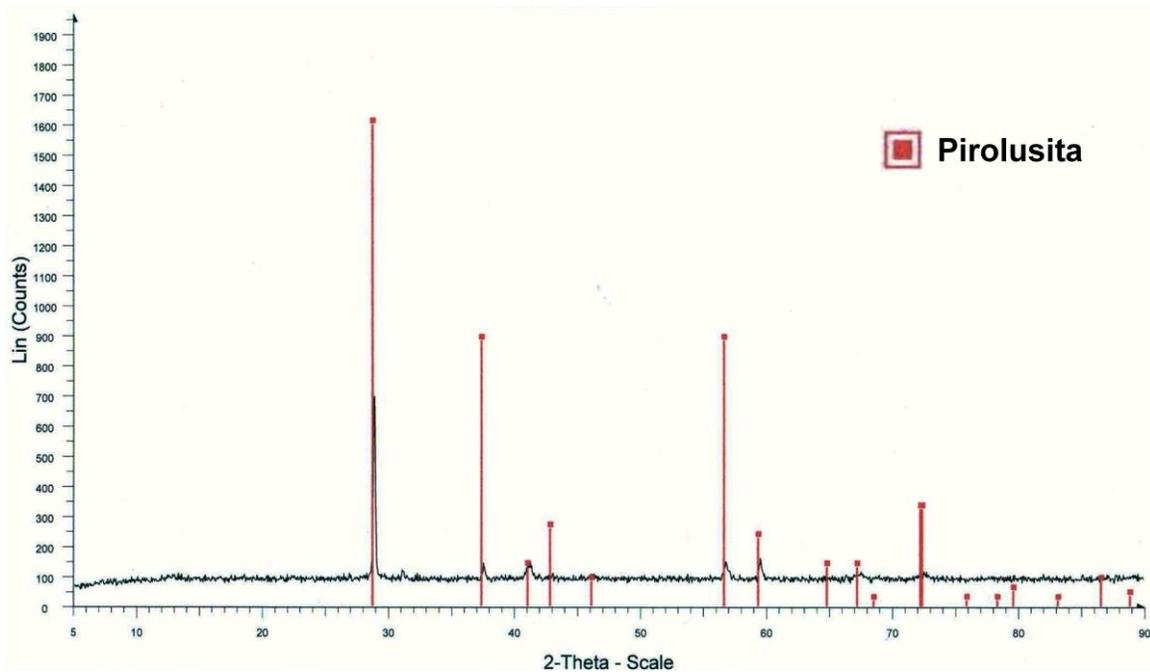


Figura 24. Difractograma de rayos-X correspondiente al MnO₂ (pirolusita).

La **Figura 25** representa la celda unidad del óxido de manganeso (IV), el cual tiene la estructura típica del rutilo.

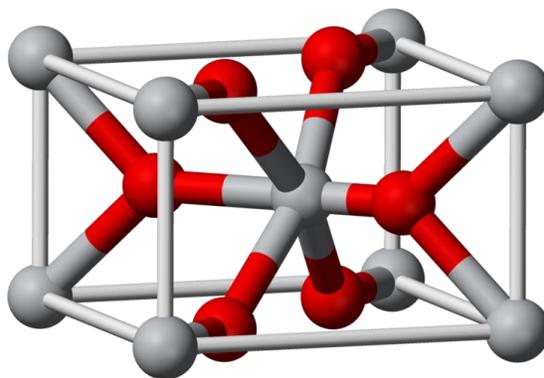


Figura 25. Celda unidad de MnO₂.

En la **Figura 26** se puede apreciar el análisis por microscopía electrónica de barrido realizado al óxido de manganeso utilizado para esta investigación.

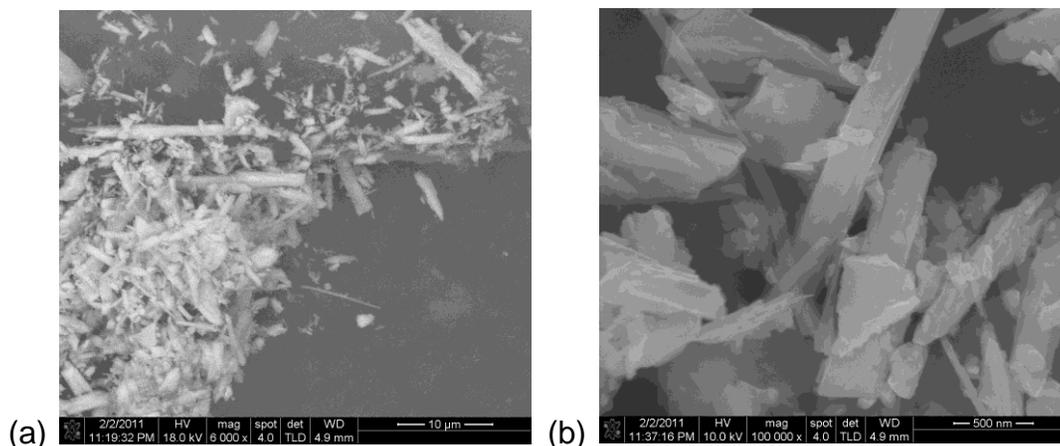


Figura 26. (a) Vista general obtenida por microscopía electrónica de barrido (MEB) del MnO_2 donde se pueden observar diferentes tamaños de partícula aglomerados y (b) Vista a detalle de las partículas del MnO_2 donde se aprecia que los granos son alargados de longitudes hasta de aproximadamente $2 \mu\text{m}$.

4.2 MÉTODOS EXPERIMENTALES

4.2.1 Método de Reacción de Estado Sólido (RES)

El método más ampliamente utilizado para la preparación de sólidos policristalinos es la reacción directa, en el estado sólido, de una mezcla de materiales sólidos de partida, por lo que este es el método que se aplicará para este estudio.

Los sólidos no reaccionan usualmente uno contra otro a temperatura ambiente en tiempos normales y es necesario calentarlos a temperaturas más altas, por lo regular de 1000°C a 1500°C , 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** ^[27,140].

En la reacción de dos sólidos para formar un producto, se pueden identificar usualmente 2 etapas: la nucleación del producto y el subsecuente crecimiento, ambos dependen de diferentes factores.

La nucleación requiere de similitud estructural por parte de los reactivos y los productos, lo que conlleva a necesitar una menor energía de reorganización, por tanto, una mayor nucleación de la fase del producto formado con los reactivos sin reaccionar [27,140].

La nucleación es difícil debido a:

- La considerable diferencia entre la estructura de los reactivos y los productos.
- La gran cantidad de reorganización estructural que está involucrada en la formación del producto: enlaces deben ser rotos y creados, átomos deben migrar, quizá considerables distancias (a escalas atómicas).

Aunque la nucleación es difícil la siguiente etapa que involucra el crecimiento de la capa del producto puede bien ser más difícil.

Existen tres factores que influyen en la velocidad de reacción entre sólidos.

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

El área superficial de los sólidos que reaccionan tiene gran influencia sobre las velocidades de reacción ya que el área de contacto entre los granos de los sólidos reactivos, depende del área superficial total de los granos.

Aunque es teóricamente factible en ciertos casos, para todas las superficies de los sólidos reactivos estar en íntimo contacto, esto es diferente a que ocurra en la práctica y usualmente el área de contacto es considerablemente menor que el área superficial total.

Si bien el área superficial de los sólidos controla en gran medida el área de contacto entre los granos que reaccionan en la mezcla, no aparece directamente en la ecuación de velocidad para la reacción ^[27,140]. 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.

Estrategias para incrementar la velocidad de RES:

- a) Disminuir el tamaño de partícula.
- b) Utilizar precursores nanocristalinos.
- c) Incrementar la reacción interfacial y disminuir el espesor de la interfase.
- d) Minimizar la distancia de la longitud entre las diferentes redes cristalinas pertenecientes a cada precursor.

Factores que influyen en el crecimiento de un cristal:

- a) La superficie más prominente crece lento.
- b) La velocidad de crecimiento de la superficie específica controla la morfología.
- c) Depende del área de la cara, estructura de la fase expuesta, accesibilidad de la cara, adsorción de los sitios superficiales, defectos superficiales.
- d) Todo tipo de defectos, intrínsecos, extrínsecos, vacancias, intersticios, líneas, planos, dislocaciones, los límites de grano mejoran la difusión de los iones.
- e) La reactividad, nucleación, crecimiento de cristal, propiedades de los materiales tales como transporte de carga, propiedades ópticas y electrónicas entre otras juegan un rol importante.

Síntesis de Reacción de Estado Sólido Directa: Método Shake and Bake

Este es el método usado en la investigación de diagramas de fases y consiste en mezclar los reactivos, molerlos muy bien hasta quedar homogenizados y posteriormente meterlos a un horno de alta temperatura (mufla) hasta que la reacción se lleve a cabo ^[27,140].

Aunque este enfoque puede parecer un poco irracional al momento de verlo, esta técnica ha sido muy utilizada por muchos años en reacción de estado sólido.

Este método ha dado la pauta del nacimiento de la mayoría de los dispositivos y productos de alta tecnología que se usan en la vida diaria.

El equipo utilizado para llevar a cabo los tratamientos preparados por este método fue una mufla u horno eléctrico tubular con control de atmósfera el cual se muestra en la **Figura 27**.



Figura 27 Horno utilizado en RES.

4.3 TÉCNICAS EXPERIMENTALES

4.3.1 Espectrometría de rayos-X método de polvos

Desde su descubrimiento en 1912 por von Laue, la difracción de rayos-X ha proporcionado una gran cantidad de importante información a la ciencia. Es en la actualidad de primordial importancia en la elucidación de estructuras de productos naturales complejos como esteroides, vitaminas y antibióticos ^[143,144].

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 el hecho de 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 ^[150,151].

Principios Fundamentales

La espectroscopia de rayos-X, al igual que la espectroscopia óptica, se basa en la medida de la emisión, absorción, dispersión, fluorescencia y difracción de la radiación electromagnética ^[37].

Los rayos-X son una radiación electromagnética de longitud de onda corta producida por el frenado de electrones de elevada energía o por transiciones electrónicas de electrones que se encuentran en orbitales internos de los átomos. El intervalo de longitudes de onda de los rayos-X comprende desde aproximadamente 10^{-5} hasta 100 Å; sin embargo, la espectroscopia de rayos-X convencional se limita, en su mayor parte, a la región de aproximadamente 0.1 Å a 25 Å ($1 \text{ Å} = 0.1 \text{ nm} = 10^{-10} \text{ m}$).

La técnica experimental de espectrometría atómica de rayos-X que se utilizó para la investigación fue la difracción de rayos-X, basada en la **Ley de Bragg**.

Ley de Bragg

Su fundamento consiste en que 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 28**). 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: primero que el espaciado entre las capas de átomos sea aproximadamente el mismo que la longitud de onda de la radiación y en segundo lugar, que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de manera muy regular^[150,151].

En 1912 *W. L. Bragg* trató la difracción de rayos-X por cristales como muestra la **figura 28**. 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.

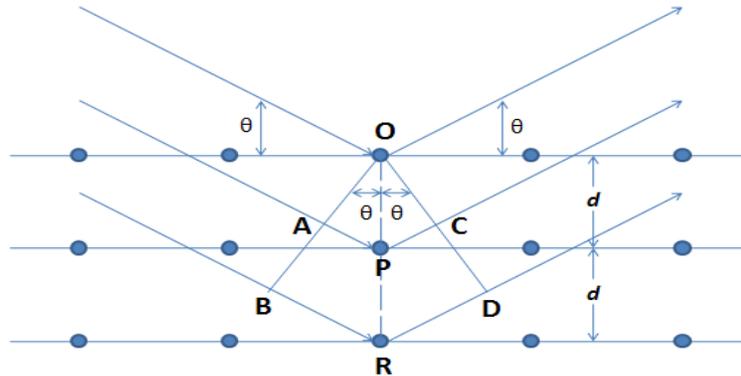


Figura 28: Difracción de rayos-X para un cristal.

Tomando en cuenta también con base a esta figura, que $AP = PC = d \text{ sen } \theta$.

Donde d es la distancia interplanar del cristal. Entonces, se puede escribir que 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 partiendo desde 1 (1, 2, 3, etc....)

λ = es la longitud de onda

d = distancia interplanar

$\text{Sen } \theta \leq 1$, 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^[143,144].

Identificación de compuestos cristalinos:

Preparación de la muestra

Para los estudios analíticos de difracción, la muestra se muele hasta obtener un polvo fino homogéneo. De esta forma, los numerosos y pequeños cristales se orientan en todas las direcciones posibles; por tanto, cuando el haz de rayos-X atraviesa el material, se puede esperar que un número significativo de partículas estén orientadas de tal manera que cumplan la condición de *Bragg* de la reflexión para todos los espacios interplanares posibles.

Las muestras se colocan dentro de la cámara del difractómetro en el goniómetro, en su portamuestras correspondiente y comienza el análisis.

Interpretación de los diagramas de difracción

La identificación se basa en la posición de las líneas (en términos de θ ó 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 las líneas 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 2008, este fichero contenía diagramas de polvo cristalino de alrededor de 594 000 compuestos. Debido a que el fichero es tan grande, la búsqueda se hacía difícil y lenta. Por este motivo los ficheros de datos de difracción se han dividido en subficheros que contienen listados de compuestos inorgánicos, orgánicos, minerales, metales, aleaciones, muestras forenses y otros. Los datos que contienen estos ficheros son los espacios d y las intensidades de línea relativas. Las entradas están acomodadas 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 ^[150,151].

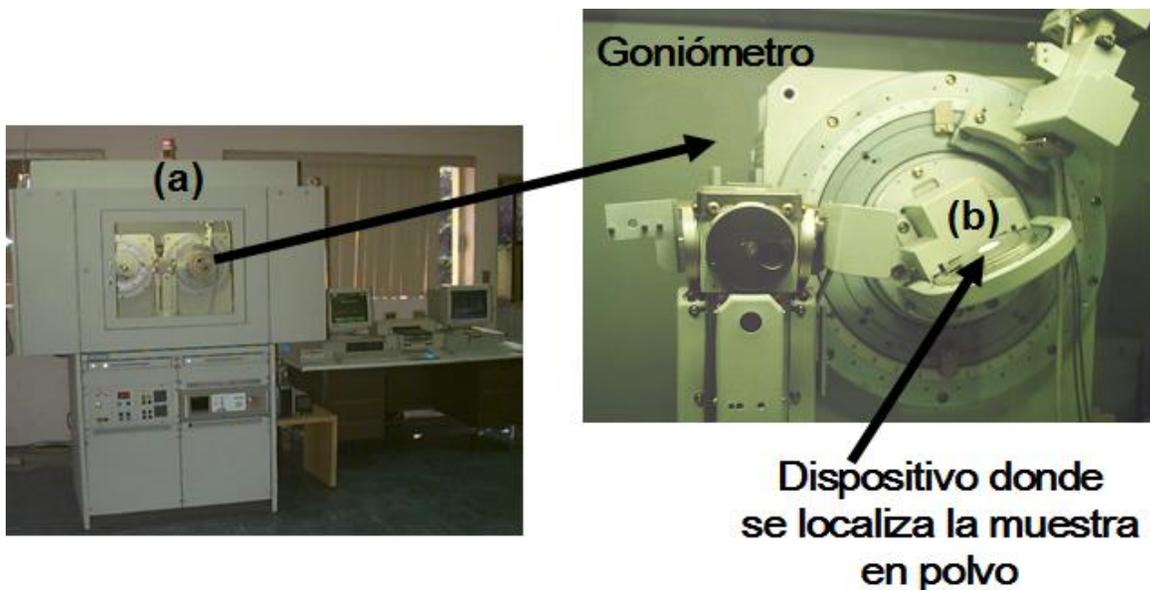
Actualmente se dispone de programas de búsqueda por computadora, que consiste en comparar con los patrones de que se encuentran en el archivo de datos del Centro Internacional de Datos de Difracción.

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 ICDD (International Center for Diffraction Data), 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.

En la metodología a seguir para la caracterización se utilizó un difractor Siemens D-5000 con radiación monocromática Cu K_α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) y filtro de níquel. Para este análisis, cada muestra se registró de 10° a 90° (2θ) con un paso de 0.01° y un tiempo de 0.3 s. La energía fue de 35 KV y 25 mA.

La figura 29 (a) y (b) muestra el difractor utilizado para la caracterización del desarrollo experimental en la presente investigación.



Figuras 29 (a) Difractor de rayos-X (DRX) método de polvos de la compañía Siemens modelo D-5000 y (b) Fotografía tomada a detalle del dispositivo donde se coloca la muestra a analizar llamado goniómetro.

4.3.2 Métodos térmicos

La definición generalmente aceptada de análisis térmico es “un grupo de técnicas en las que se mide una propiedad física de una sustancia y/o de sus productos de reacción en función de la temperatura mientras la sustancia se somete a un programa de temperatura controlado” [145]. Se pueden distinguir más de una docena de métodos térmicos, que difieren en las propiedades medidas y en los programas de temperatura [152-154]. Estos métodos encuentran una amplia aplicación tanto en el control de calidad como en investigación de productos industriales, tales como polímeros, productos farmacéuticos, arcillas y minerales, metales y aleaciones.

Debido a que en este trabajo se utilizaron dos de los diferentes métodos térmicos, la discusión se centrará solamente en ellos. Los métodos utilizados fueron: termogravimetría (TG) y el análisis térmico diferencial (ATD). Estos métodos proporcionan información química básica más que información física acerca de las muestras.

4.3.2.1 Métodos Termogravimétricos

En un análisis termogravimétrico se registra continuamente la masa de una muestra, colocada en una atmósfera controlada, en función de la temperatura o el tiempo al ir aumentando la temperatura de la muestra (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 [145-147].

Principios Generales

El análisis termogravimétrico es llevado a cabo 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^[145-147].

Instrumentación

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.

Aplicaciones de los métodos termogravimétricos

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 desorción^[145-147].

4.3.2.2 Análisis Térmico Diferencial (ATD)

Definición

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 ^[145-147].

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, tal como se muestra en la **figura 20**, que muestra un termograma diferencial con un evento térmico de una pérdida de peso debido a la descarbonatación del carbonato de calcio (CaCO_3)

Principios Generales

En el termograma de la figura anterior se observan dos máximos y un mínimo, todos ellos se llaman picos. Los dos máximos son el resultado de los procesos exotérmicos en los que el calor se desprende de la muestra, provocando que su temperatura aumente. El mínimo llamado “fusión”, es la consecuencia de un proceso endotérmico en el que el calor es absorbido por el analito.

Los picos del análisis térmico diferencial son el resultado tanto de cambios físicos como de reacciones químicas, 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 ^[145-147].

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:

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

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

Aplicaciones del Análisis Térmico Diferencial

El análisis térmico diferencial encuentra amplia utilización en la determinación del comportamiento térmico y de la composición de productos naturales y manufacturados [146]. El análisis térmico diferencial es una herramienta poderosa y ampliamente utilizada para el estudio y caracterización de polímeros.

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.

Uno de los usos 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 [145-147].

El análisis térmico diferencial (ATD) se realizó en un detector SDT 2960 Simultáneos DTA-TGA de TA Instruments (**Figura 30**), para conocer la temperatura a la cual sucedía la descarbonatación del precursor del óxido de calcio (CaO) el cual fue el carbonato de calcio (CaCO₃). Las condiciones para llevar a cabo este registro fueron, intervalos de 10 °C/min hasta 1300 °C con un flujo de aire extra seco de 100 mL/min.

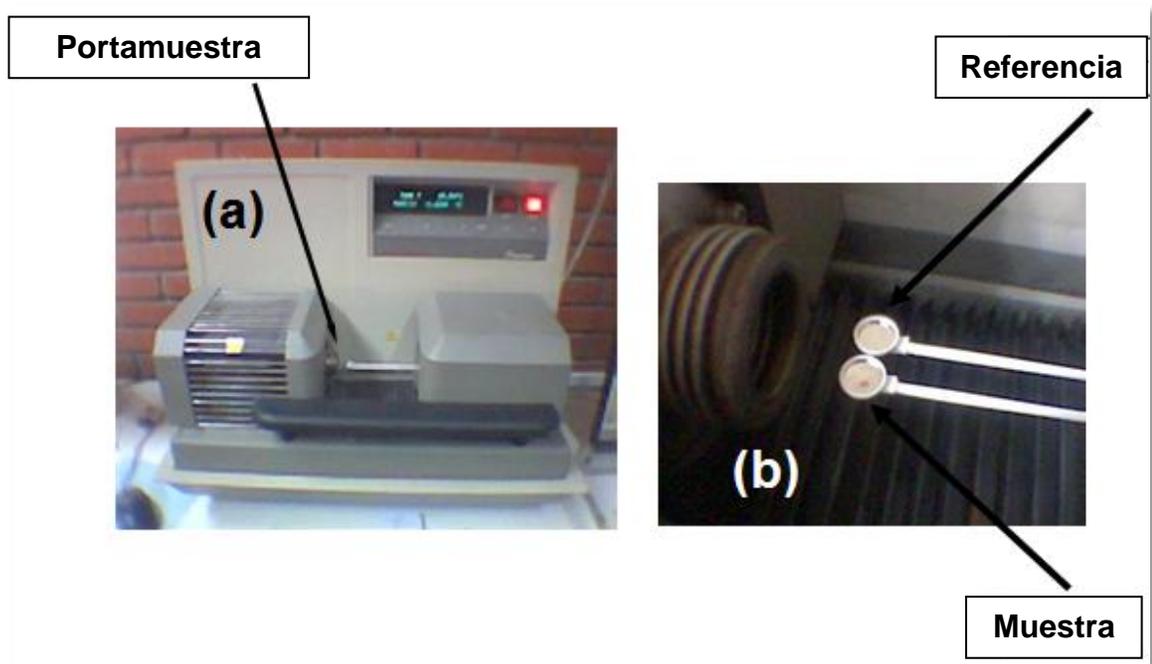


Figura 30 (a) SDT 2960 Simultáneos DTA-TGA de TA Instruments (b) Portamuestras de la referencia y la muestra problema.

4.3.3 ANÁLISIS MICROSCÓPICO

Generalmente la composición química de un sólido difiere con frecuencia de forma significativa de la composición interior o del volumen del sólido. Esta sección del apartado de las técnicas de caracterización se concentra en los métodos analíticos que proporcionan información sobre la composición del volumen de los sólidos. En ciertas áreas de la ingeniería y de la ciencia, conocer la composición química de la capa superficial de un sólido es muy importante.

La forma de examinar tanto la estructura cristalina como los defectos es el análisis microscópico. Este análisis es importante porque permite por un lado, establecer la relación entre las propiedades y la estructura y cuando esas relaciones están establecidas, y por otro permite predecir las propiedades^[148].

Los métodos microscópicos de superficies informan tanto cualitativa como cuantitativamente sobre la composición química de la capa superficial de un sólido que tiene unos pocos angstroms o décimas de angstrom de espesor. En este apartado se describe una de las técnicas microscópicas.

4.3.3.1 Microscopia Óptica de Luz Reflejada (MOLR)

El microscopio de luz reflejada

El microscopio de polarización para trabajos con luz reflejada, debe incorporar algunos cambios, especialmente en el sistema de iluminación. La geometría general de los microscopios de reflexión se puede ver en la **Figura 31**.

En estos equipos la muestra es opaca y no puede ser iluminada por transmisión. La luz debe llegar desde la parte superior de la preparación y reflejarse en ella. Esa es la luz que se utiliza para formar la imagen, por lo tanto, las particularidades del microscopio de reflexión son la lámpara y el condensador (incluyendo el polarizador incorporado), y el reflector de la luz que manda el haz procedente del condensador hacia la muestra ^[148].

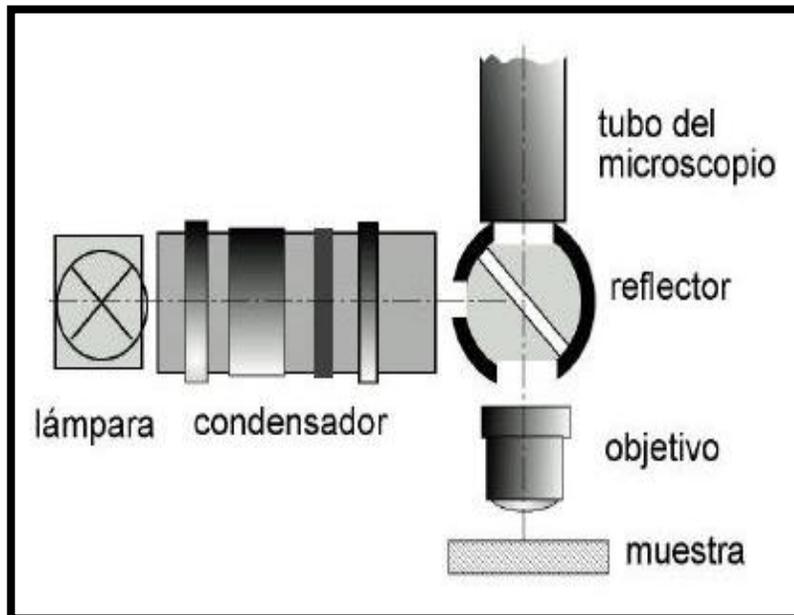


Figura 31 Disposición general del sistema de iluminación, reflector y objetivo en un sistema de microscopía de reflexión.

Lámpara de iluminación

En los equipos de reflexión se pierde buena parte de la intensidad de la lámpara en algunos reflectores, y la muestra sólo refleja una parte de la luz que recibe. Esto hace necesario el uso de lámparas halógenas de elevada potencia (entre 50 y 100W). Estas lámparas desprenden mucho calor, por lo que el empleo de filtros anticorrosivos resulta indispensable.

En trabajos con luz polarizada una moderada potencia luminosa suele ser suficiente, pero en condiciones de polarizadores cruzados, es necesario incrementar la emisión de la lámpara. Es por ésto que en los equipos de reflexión, la intensidad de la lámpara suele ser regulable para poder suministrar la totalidad del voltaje nominal para poder aprovechar al máximo su emisión.

Condensador

Sistema óptico de lentes que sitúan la imagen real de la lámpara en el plano focal imagen del objetivo, de tal manera que se genera un haz de luz que incide normalmente sobre la muestra. La disposición de las lentes del condensador de reflexión condiciona que los diafragmas de apertura y de campo ocupen posiciones diferentes de las de los condensadores de transmisión. Así, el diafragma más cercano a la fuente de iluminación es el de apertura (DA), mientras que el que ocupa una posición intermedia en el sistema es el de campo (DC).

Polarizador

Sistema donde la luz polarizada es desviada en el reflector (prisma o placa de vidrio), sobre el que incide bajo un cierto ángulo. Para evitar que, tras la reflexión, la composición de las correspondientes componentes transversal o longitudinal modifique el estado de polarización de la luz, el plano del polarizador debe ser perpendicular al plano de incidencia en el reflector. El plano de polarización debe estar de izquierda a derecha.

Reflector

El reflector es un sistema de desviación de la luz, necesario para hacer incidir sobre la muestra la luz proveniente del sistema de iluminación, que ocupa una posición externa al propio eje del microscopio ^[148].

Objetivos

Los de baja apertura numérica son iguales, mientras que los de elevada apertura numérica suelen ser específicos para luz reflejada.

La **Figura 32 (a y b)** muestran el sistema de iluminación del equipo

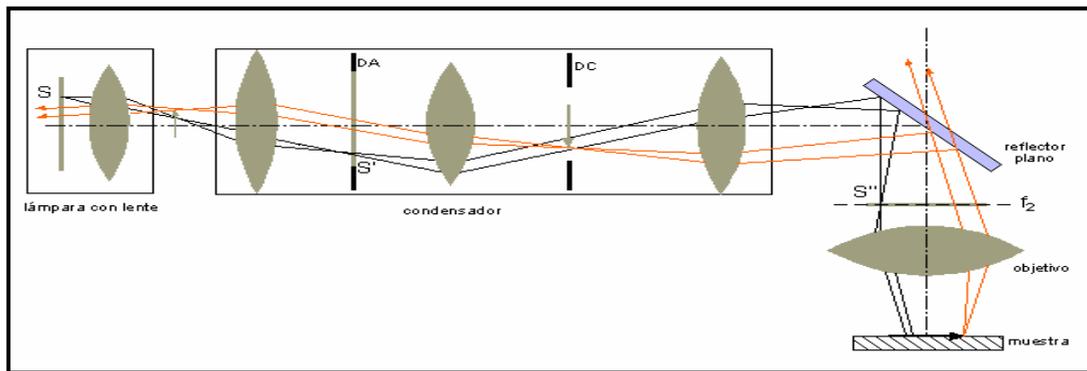


Figura 32. (a) Sistema de iluminación utilizando un reflector plano.

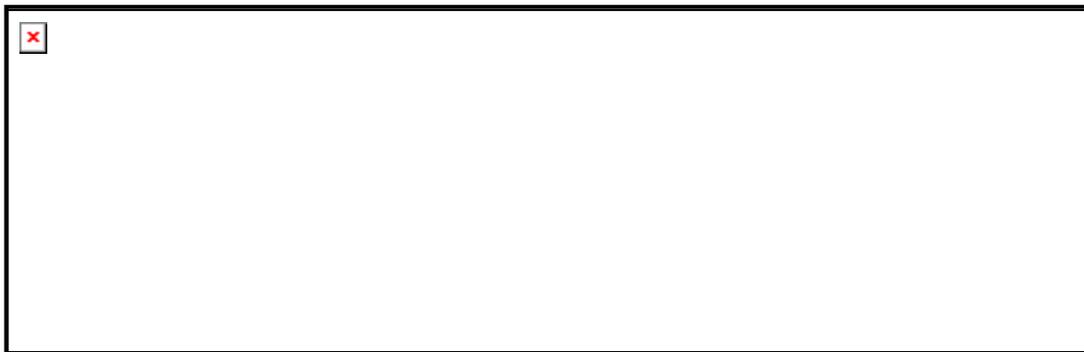


Figura 32. (b) Sistema de iluminación con un reflector de prisma.

El MOLR (**Figura 33**) permite estudiar la estructura cristalina de acuerdo a la interferencia que las ondas luminosas causan con la estructura cristalina. La utilización de esta técnica ayudó a observar la morfología de las fases cristalinas presentes en nuestro sistema. El análisis de las muestras por MOLR fue realizado en un equipo Olympus modelo BX60 que incorpora un equipo fotográfico HITACHI modelo KP-050 color digital automático.



Figura 33. Microscopio óptico de luz reflejada utilizado para esta investigación.

4.3.3.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

En un microscopio electrónico de barrido, 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.

Las 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:

- a) Electrones retrodispersados y secundarios, en los que se fundamenta el microscopio electrónico de barrido y
- b) 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 una capa delgada de un metal pesado (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 secundarios (únicamente brindan información de la morfología) y retrodispersados (además brindan información acerca de la composición de acuerdo al tono de gris que tengan) 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 (**figura 34**).

El microscopio electrónico de barrido se conforma de diversos sistemas los cuales se describen a continuación ^[149]:



Figura 34. Microscopio electrónico de barrido con dispersión de energías (MEB-EDS).

Sistema de Vacío.

Si se desea obtener un haz uniforme de electrones, es necesario mantener la columna del microscopio a un alto vacío. Se denomina sistema de vacío al conjunto de dispositivos y procedimientos que se utilizan para este fin.

Un alto vacío corresponde a una baja presión, y la unidad que se utiliza es el mmHg o Torr. Se recomienda utilizar el Pascal (Pa), que es la fuerza de presión que ejerce un Newton sobre 1 m^2 ($1 \text{ atmósfera} = 101325 \text{ Pa}$).

Un alto vacío correspondiente aproximadamente a 10^{-5} Torr. Se considera bajo vacío aquel comprendido entre 10^{-3} a 10^{-5} Torr. Un muy buen vacío es 10^{-6} Torr; un cm^3 de aire a esta presión contiene aproximadamente 10×10^{10} moléculas.

Unidad óptico-electrónica.

Esta unidad incluye un cañón electrónico, un sistema de barrido y un sistema de lentes electromagnéticas que producen un haz finamente colimado.

Cañón de electrones.

La fuente emisora de electrones más utilizada es un filamento de tungsteno que se calienta al rojo-blanco por medio de una corriente eléctrica, en un vacío del orden de 10^{-5} Torr.

Es posible obtener una fuente electrónica más brillante y de mayor duración utilizando un cátodo de hexaboruro de lantano (LaB_6), pero requiere un vacío de aproximadamente de 10^{-7} Torr.

Otra forma de aumentar la emisión es utilizar el llamado cátodo frío. Este nuevo cañón electrónico está compuesto fundamentalmente por un cátodo de tungsteno de punta muy aguda, y un ánodo situado muy cerca del cátodo conectado a un potencial positivo. El campo eléctrico resultante, de aproximadamente 107 volt/cm sobre la punta, es suficiente para arrancar electrones de la misma. En esta forma, se obtiene un brillo considerablemente mayor que el producido por una emisión termiónica. Este tipo de cañón electrónico requiere de un vacío de aproximadamente 10^{-10} Torr.

Sistema de barrido.

Este sistema consiste en un campo de deflexión simple o doble, que puede ser electrostático o electromagnético, y que produce el desplazamiento del haz electrónico

sobre la superficie de la muestra. Este campo se localiza cerca de la última lente condensadora (objetiva).

El haz de electrones se mueve en líneas rectas superpuestas, barriendo la superficie del espécimen en un área rectangular.

Usualmente se trabaja con un tiempo de barrido de 10 segundos, durante la observación preliminar de la muestra. Las fotografías se toman con un tiempo de 50 segundos, con lo cual se tiene un mayor número de líneas de barrido, y por lo tanto, una mayor definición.

Sistemas de lentes electrónicas.

El microscopio electrónico de barrido emplea dos, tres o cuatro lentes electromagnéticas, cuya función es disminuir el diámetro del haz de electrones de aproximadamente de 50 μm en su origen, a valores comprendidos entre 25 y 10 nm al incidir sobre la muestra. Así se obtiene un haz de electrones extremadamente fino y, de acuerdo con el voltaje de aceleración, penetra un poco en el espécimen, determinando un volumen de interacción haz/objeto de una forma aproximada, de donde se desprenden electrones secundarios, retrodispersados y rayos-X, además de otras radiaciones.

Sistema de detección.

El sistema de detección sirve para la visualización final de las señales detectadas, el microscopio de transmisión cuenta con una pantalla de fosforo para la observación directa, además de contar con una cámara digital como sistema de registro de imágenes, los microscopios suelen contar con detectores de electrones secundarios, retrodispersados y rayos-X.

Para el análisis de microscopía electrónica de barrido se utilizó un microscopio JEOL JSM-6510LV con un voltaje de aceleración de 15 KV, se utilizó el detector de electrones secundarios debido a que se buscaba información de la morfología de la muestra además de que se necesitaba la identificación de fases, además se empleó el detector EDAX debido a que se necesitaban caracterizar dichas fases por medio de rayos-X.

4.3.4 Colorimetría

La mayoría de los instrumentos utilizados para medir el color son los espectrofotómetros. Esta tecnología de espectrometría mide y transmite la luz en muchos puntos en el espectro visual, lo que se traduce en una curva ^[150]. Debido a que la curva de cada color es única como una firma o huella digital, es una excelente herramienta para identificar y especificar un color determinado.

Los colorímetros no son espectrofotómetros, son dispositivos que hacen uso del rojo, verde, azul, amarillo y filtros que simulan la respuesta del ojo humano a la luz y el color. Como los colorímetros utilizan un solo tipo de luz (incandescentes o de impulsos de xenón) y no registran la reflectancia espectral de los medios de comunicación, no son capaces de predecir este cambio.

Cuando es necesario identificar el color de un objeto, lo más factible es que primero se hable de su tono. Sencillamente, el tono es la forma en que percibimos el color de un objeto (rojo, naranja, verde, azul, etc.). El croma describe la intensidad o palidez del color.

Nuestros ojos necesitan tres cosas para ver el color:

- a) Fuente de luz
- b) Objeto
- c) Observador / procesador

De la misma manera lo hacen los instrumentos para ver el color. Los instrumentos realizan la medición de color de la misma manera que lo hacen nuestros ojos, por la reunión y filtrado de las longitudes de onda de la luz reflejada de un objeto.

El instrumento percibe la luz reflejada a las longitudes de onda como valores numéricos. Estos valores se registran como puntos de todo el espectro visible y se llaman los datos del espectro. Los datos espectrales se representan como una curva espectral. Esta curva de color, su huella dactilar, una vez que se obtiene un color de la curva de reflexión, se pueden aplicar las matemáticas a un mapa del color en un espacio de color^[150].

Para ello, tomamos la curva de reflectancia y se multiplican los datos de la fuente luminosa estándar. La luz es una representación gráfica de la fuente de luz en virtud de la cual las muestras se consideran. Cada fuente de luz tiene una distribución de energía que afecta a la forma en que vemos el color.

Algunos ejemplos de diferentes fuentes son:

- a) Incandescente
- b) D65 - la luz del día
- c) F2 - fluorescente

El CIE Color utiliza tres sistemas de coordenadas para localizar un color en un espacio de color. Estos espacios de color incluyen:

- a) * CIEXYZ
- b) * CIE L * a * b
- c) * Ole L * C * ho

En el presente trabajo se utilizó el CIE L*a*b*. Esta escala de color se basa en la teoría de la visión de colores, que dice que dos colores no pueden ser verde y rojo al

mismo tiempo, ni azul y amarillo, cuando un color se expresa en CIE L^*a^*b , L^* denota la intensidad, “a” denota el rojo / verde y el valor “b” amarillo / azul.

Para la determinación de color cada muestra se analizó con un espectrofotómetro Macbeth Color Eye CE-7000A (**figura 35**), en modo de reflectancia, con observador 10° , en condiciones de CRIPSS. Este término significa que está calibrado para reflexión como espectro incluido parcialmente. Se utilizó la simulación de la luz de día, D65. Las muestras utilizadas fueron placas de arcilla a las que se les aplicó el esmalte el cual contenía el pigmento cerámico. El esmalte es una mezcla de vidrio molido, arena sílica, alúmina calcinada, arcilla, óxido de titanio y el pigmento. El análisis se llevó a cabo colocando la muestra en un portamuestras, utilizando una pieza a la que se le aplicó un esmalte blanco como estándar, el cual estaba compuesto por los componentes del esmalte antes descritos, a excepción del pigmento cerámico.

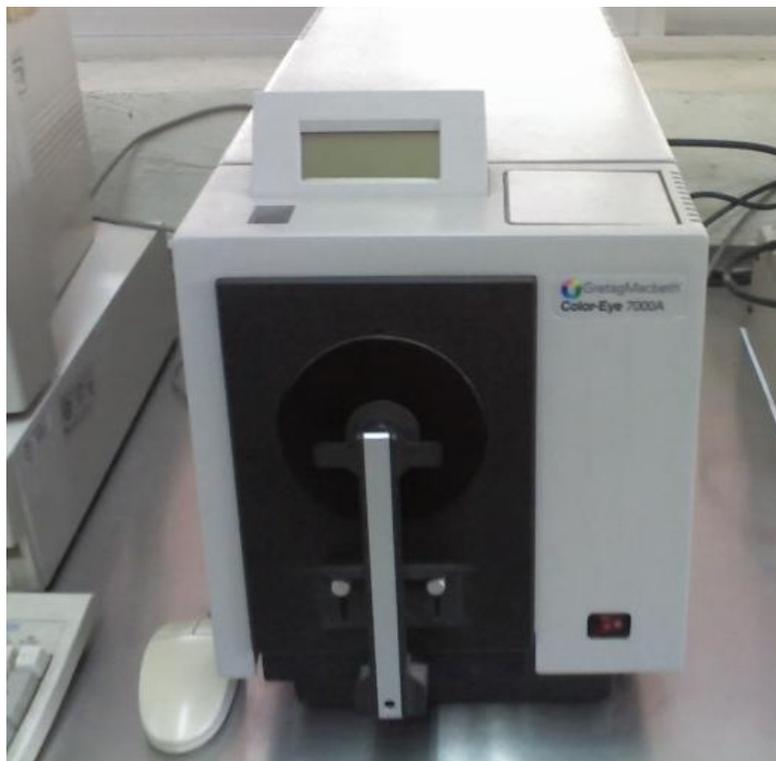


Figura 35. Espectrofotómetro Macbeth Color Eye CE-7000A.

4.3.5 Espectroscopia de rayos-X de fotoelectrones (XPS)

La espectroscopia de rayos-X de fotoelectrón o XPS por su nombre en inglés X-Ray Photoelectron Spectroscopy, es una técnica desarrollada a mediados de la década de los sesentas por Kai Siegbahn y su grupo de investigación en la Universidad de Uppsala en Suiza. La técnica fue conocida en un principio como ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis). La comercialización de este tipo de dispositivos en los setenta, hizo posible el equipamiento de los laboratorios a través del mundo. En 1981 Siegbahn ganó el Nobel en Física por su trabajo en XPS. El análisis mediante XPS es superficial e involucra el irradiar a un sólido en ultra alto vacío con energía monocromática (rayos-X) y analizar los electrones emitidos por esta energía. El espectro obtenido es un gráfico que relaciona el número de electrones obtenidos por intervalo de energía contra la energía cinética. Cada elemento tiene un espectro único y para muestras con varios elementos el espectro obtenido es simplemente la suma de los constituyentes de la muestra ^[151]. La técnica es superficial debido a que el camino libre medio (mean free path) es muy corto y sólo se puede obtener información de unas cuantas capas atómicas, lo que la hace una técnica con especial aplicación en películas delgadas. El análisis cuantitativo puede ser realizado a partir de las alturas y anchuras de los picos así como del área de éstos, y la identificación química se realiza a partir de las posiciones donde se encuentran los picos debido a que son características para cada especie.

Principio de la Técnica.

El análisis por XPS se logra al irradiar una muestra con energía monocromática y al analizar la energía de los electrones detectados. Usualmente se utiliza como fuente de rayos-X: Mg K_{α} (1253.6 eV) o Al K_{α} (1486.6 eV). Estos fotones tienen un poder limitado de penetración en el orden de 1 – 10 micrómetros. Esta radiación interactúa con los átomos de la superficie, provocando que se emitan electrones por el efecto

fotoeléctrico. Los electrones emitidos tienen una energía cinética que está dada por la ecuación 03.

$$KE = h\nu - BE - \phi \quad (\text{ec. 03})$$

Donde $h\nu$ es la energía del fotón, BE es la energía de enlace del orbital atómico del cual proviene el electrón, y ϕ es la función trabajo del equipo ^[151].

La energía de enlace puede ser descrita como la diferencia de energía entre los estados inicial y final después de que el electrón deja el átomo. Debido a que existe una variedad de estados para los iones de cada átomo, existe de igual manera una variedad de energía cinética para los electrones emitidos. Por otra parte, existe una diferente probabilidad o “*cross-section*” para cada estado final. El nivel de Fermi corresponde al cero de energía de enlace por definición, y la profundidad bajo el nivel de Fermi indica la energía relativa del ion restante después de la emisión del electrón, o la energía de enlace del electrón. La longitud de las líneas indica la probabilidad de los diferentes procesos de ionización. Los niveles p, d y f se dividen después de la ionización, lo que lleva a vacancias en $p^{1/2}$, $p^{3/2}$, $d^{3/2}$, $d^{5/2}$ y $f^{7/2}$. La razón en que se divide el spin-órbita es de 1:2 para niveles p, 2:3 para niveles d y 3:4 para niveles f ^[151].

Debido a que cada elemento cuenta con un conjunto único de energías de enlace, la técnica de XPS puede ser utilizada para identificar y determinar la concentración de los elementos en la superficie. Las variaciones de la energía de enlace son debidas a diferencias en el potencial químico y la polarizabilidad de los compuestos. Estos cambios químicos pueden ser usados para identificar el estado químico del material a analizar.

El análisis de las muestras se llevó a cabo en un espectrómetro marca Riber, con radiación de Al K_{α} ($h\nu=2800$). El voltaje de la fuente de rayos-X fue de 15 kV, con un amperaje de 20 mA, la presión de la cámara se mantuvo a 1×10^{-8} torr durante el análisis.

Para el análisis de baja resolución se utilizó una ventana de 1300 a 0 eV con un paso de 1 eV, 10 ciclos, una resolución de 3 eV y un tiempo de residencia de 50 ms. Mientras que para los espectros de alta resolución se utilizó una ventana de 10 eV por encima y por debajo del pico principal dependiendo del elemento; con una energía de paso de 0.2 eV, 100 ciclos, resolución de 0.8 eV y un tiempo de residencia de 50 ms.

Para realizar dicho análisis, se utilizó un portamuestras de molibdeno, al cual se le colocó una cinta adherible de aluminio de doble cara y sobre ella fue colocada la muestra para evitar que se desprendiera, después fue introducido a la cámara de análisis y una vez que se alcanzó la presión necesaria se cambió a la cámara de análisis para la posterior evaluación del material. En la **figura 36** se muestra el equipo utilizado para dicho análisis.



Figura 36. Equipo de XPS marca Riber.

CAPÍTULO V

METODOLOGÍA

El método utilizado para llevar a cabo la parte experimental de este proyecto fue el método cerámico o de reacción de estado sólido. Para la presente investigación se seleccionaron diferentes composiciones, las cuales se prepararon a partir de óxidos libres de humedad y con una pureza mayor al 99%. La composición mineralógica de cada óxido se confirmó por difracción de rayos-X método de polvos, las materias primas utilizadas para el estudio del sistema fueron óxidos para el Al_2O_3 y MnO_2 , mientras que para el CaO se utilizó como precursor el CaCO_3 , el cual fue sometido a un análisis térmico diferencial con análisis termogravimétrico simultáneo para determinar la temperatura de descarbonatación y convertirlo en CaO .

En la investigación se estudiaron las condiciones de la reacción para llegar al equilibrio. Los parámetros utilizados para conseguir el equilibrio termodinámico fueron: tiempo de reacción, temperatura, atmósfera, forma de preparación de la muestra. Para tal efecto se realizaron diferentes variantes del método tradicional comúnmente usado en la reacción de estado sólido. En principio se pesaron de forma estequiométrica las diferentes composiciones seleccionadas estratégicamente del diagrama. Como se mencionó anteriormente, se probaron diferentes alternativas al método de reacción de estado sólido, a continuación se describirá cada una de ellas detalladamente.

Cabe mencionar que la nomenclatura utilizada para identificar la muestra se expresa en el siguiente ejemplo: **J1 – 1200 – 12**. Todas las muestras comenzarán con la letra “J” y los números se explicarán a continuación:

1 = Número de muestra

1200 = Temperatura a la cual fue sometida la muestra.

12 = Tiempo de reacción

5.1 Metodología con atmósfera inerte (N₂)

En este procedimiento los componentes de partida de las muestras se molieron previamente en morteros de ágata (**figura 37**), se utilizó acetona con la finalidad de homogenizar el sistema (vía húmeda) y disminuir el tamaño de partícula de los componentes. Se realizaron dos homogeneizaciones debido a que el óxido de manganeso se descompone a 523°C, por lo que como primer paso se homogeneizó el carbonato de calcio con el óxido de aluminio. Ésta mezcla se llevó a tratar térmicamente a 900°C durante 3 horas para asegurar que se descarbonatara por completo la muestra. El horno utilizado fue el que se muestra en la **figura 40**. Posterior a este tratamiento se agregó el óxido de manganeso (IV) de manera estequiométrica a la mezcla y ésta se homogeneizó vía húmeda.



Figura 37. Mortero de ágata.

Una vez homogeneizadas las mezclas, se tamizaron en malla 200 (**figura 38**) para obtener un tamaño de partícula menor a 75 µm.



Figura 38. Malla 200.

Después de haber tamizado la muestra se prensó a una presión entre 7 y 8 toneladas por un tiempo entre 1 y 3 minutos, de forma axial, en una prensa Carver modelo 4350-L (**figura 39**).



Figura 39. (a) Prensa CARVER y (b) partes del molde.

Después de prensar cada muestra, ésta se coloca en un crisol de platino para ser sometida a su tratamiento térmico correspondiente, en un horno tubular eléctrico Carbolite modelo CTF (**Figura 40**).



Figura 40. Horno Tubular Carbolite.

Las muestras se trataron térmicamente a partir de los 300°C con incrementos de 50°C hasta los 1000°C, se empezó a baja temperatura debido a que el manganeso descompone a 523°C, los tiempos de reacción fueron variando desde las 3 h hasta 12 h, para promover la reacción entre los reactivos y de esta manera buscar la sinterización final y/o el equilibrio de las fases.

Durante los tratamientos térmicos de las composiciones preparadas se llevaron registros periódicos por difracción de rayos-X método de polvos. Asimismo, fue necesario efectuar moliendas mecánicas intermedias para reactivar los materiales y tener un contacto más íntimo entre las partículas, y así favorecer la difusión de los iones, para obtener la homogeneidad composicional y promover la reacción de los componentes hasta alcanzar el equilibrio de la reacción entre los materiales de partida.

Esto es, lograr que las fases alcanzaran su equilibrio al calentar a temperaturas más elevadas o por tiempos más prolongados, hasta no observar cambios en la densificación.

Después de analizar los resultados obtenidos de las muestras, se concluyó que este método no era el adecuado para llevar a cabo esta investigación, debido a que en

todos los difractogramas se apreció que el manganeso cambia de estado de oxidación a temperaturas superiores de 800°C, por lo que se decidió trabajar bajo otra metodología.

5.2 Metodología a vacío

5.2.1 Tratamiento con tubos de cuarzo sellados a vacío

Debido a que el tratamiento en atmósfera inerte no dio los resultados esperados, se vio la posibilidad de trabajar a vacío, por lo que se pensó en trabajar con tubos sellados a vacío **Figura 41**. Este procedimiento tenía la desventaja de que la cantidad de muestra que cabía en los tubos era menor a los 25 mg, sin embargo fue la primera opción para trabajar a vacío.



Figura 41. Tubos Sellados a Vacio

El procedimiento comenzaba al igual que en atmósfera inerte con la homogeneización del carbonato de calcio y el óxido de aluminio vía húmeda, seguida de su descarbonatación, y posterior adición del óxido de manganeso (IV), también vía húmeda, para seguir con el tamizado y el prensado. Al ya tener las muestras, éstas se introdujeron en tubos de cuarzo, los cuáles fueron sellados. Para el sellado de los tubos, primero se sellaba un lado del tubo (con una flama oxígeno-acetileno (**Figura 42**), posteriormente se introducía la muestra y el tubo se conectaba a una válvula de alto vacío mediante mangueras como se observa en la **Figura 42**. Luego esta válvula

se conectaba a la bomba de vacío, donde al tubo que contenía la muestra, se le hacía vacío por espacio de media hora. Después se cerraba la válvula. Para conservar el vacío en el tubo, se apagaba la bomba y se procedía a sellar el tubo por el otro lado. Con ésto se aseguró que el tubo estaba a vacío y la probeta quedaba lista para ser tratada térmicamente.

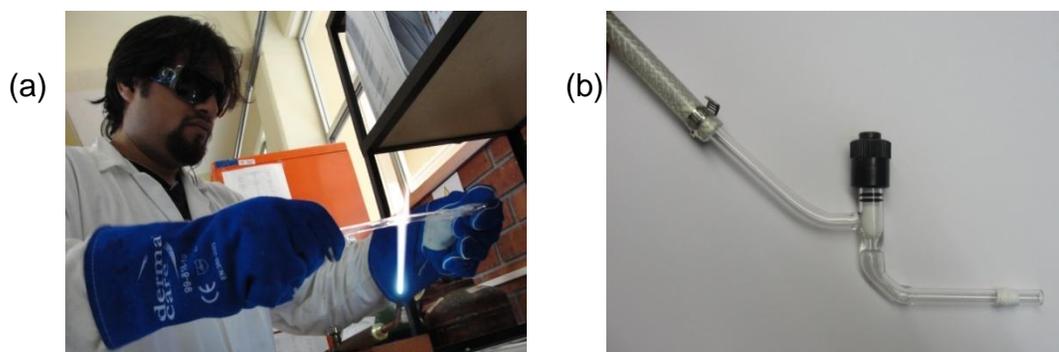


Figura 42 (a) Sellado de los tubos (b) Válvula de alto vacío

El tiempo de residencia para estos tratamientos fue de 12 horas y después se realizó la caracterización por rayos-X. Al analizar los difractogramas obtenidos se pudo apreciar que el óxido de calcio se encontraba hidratado, por lo que se buscó alguna explicación que pudiera satisfacer este hecho. Al analizar el procedimiento anterior, se tomó la decisión de trabajar en cámara seca (**Figura 43**) para evitar la hidratación del óxido de calcio. También se decidió no usar acetona en la homogenización y al analizar los difractogramas de las muestras, se pudo apreciar que la acetona era responsable de la hidratación del óxido de calcio, por lo que se probó el procedimiento sin el uso de la cámara seca y se obtuvieron los mismos resultados.



Figura 43. Cámara seca

Una vez establecido el procedimiento, las muestras se trataron térmicamente a 1000 y 1100°C, debido a que a 1200°C el cuarzo comenzaría a reaccionar con los materiales de partida, se estaría migrando hacia un sistema cuaternario y ésto no es de interés para el proyecto, por lo que había que encontrar una manera de trabajar a vacío y llegar a más temperatura.

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

5.2.2 Tratamiento usando un horno a vacío

Debido a la limitante que se tenía con la temperatura y de la pobre cantidad de muestra obtenida con el procedimiento anterior, se analizó la forma de solucionar este problema. Lo que se hizo fue acondicionar un tubo de alúmina que se colocó en el horno a vacío y se aplicó la misma metodología de los tubos de cuarzo. Primero se introdujeron las muestras dentro del tubo de alúmina en el horno tubular, posterior a ésto se selló un extremo del tubo usando tapones de plástico duro del tamaño apropiado para el sellado, los cuales soportaban temperaturas cercanas a los 300°C. Después de ésto se sellaba el otro extremo del tubo utilizando un tapón del mismo material, pero éste debía de ser horadado con un diámetro igual al de un tubo de cuarzo, el cual se conectaba a la válvula de alto vacío por medio de conexiones de plástico reforzado, y esta válvula de igual manera a la bomba de vacío, de tal forma que se pudiera evacuar el aire en el interior del tubo de alúmina.

El tiempo por el cual se realizó el vacío en el tubo fue por espacio de una hora para asegurar que no hubiera aire contenido dentro de éste (**Figura 44**). El tratamiento previo de la muestra fue de la siguiente manera: se realizó la primera homogenización del carbonato y la alúmina vía seca, después esta mezcla se llevó a descarbonatar, luego se agregó el óxido de manganeso (IV) correspondiente para cada muestra, enseguida se tamizó la mezcla para obtener un tamaño de partícula menor a 75 µm. La mezcla se prensó y ésta es la que se introdujo dentro del horno sobre un crisol de platino como soporte. Los tratamientos térmicos realizados de esta manera fueron a 1000, 1100 y 1200°C.



Figura 44. Horno con tubo sellado a vacío

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

Al analizar la información de los difractogramas realizados a las muestras tratadas con este procedimiento, se puede asumir que este método fue el correcto.

5.3 Disposición de Residuos

Los residuos que se generarán durante la presente investigación se depositaron en el contenedor “B” (sólidos inorgánicos, sales inorgánicas), de acuerdo a como lo establece el reglamento de seguridad del laboratorio de materiales III y la normativa de la facultad de ciencias químicas.

CAPÍTULO VI
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el presente apartado se describen y discuten los resultados de acuerdo al seguimiento del estudio del proyecto. Inicialmente se prepararon 5 muestras, en el APÉNDICE A se muestran las composiciones de las mezclas en por ciento peso. De acuerdo a los resultados obtenidos se formularon 5 muestras más (anexo B), por último, en concordancia con los resultados de las muestras anteriores se propusieron 4 muestras más (APÉNDICE A) para definir el equilibrio termodinámico del diagrama. A continuación se presentan los resultados obtenidos de las muestras en equilibrio del sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}_2$. En la **figura 45** se muestra la ubicación de las catorce composiciones seleccionadas en el diagrama.

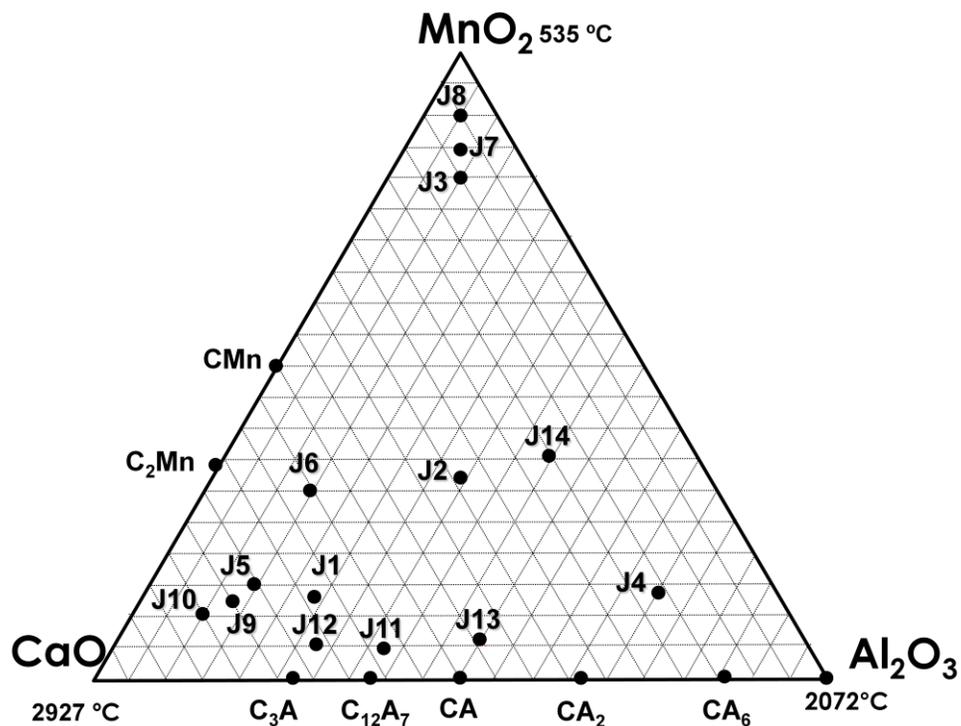


Figura 45. Representación en el diagrama de las composiciones propuestas y de las fases binarias reportadas

Se propusieron subsistemas o triángulos de compatibilidad dentro del diagrama de fases ternario (**figura 45**). Para comprobar la compatibilidad de cada uno de los triángulos, se analizaron los resultados obtenidos de las catorce muestras

y se seleccionó una muestra representativa para cada subsistema, a la cual se le realizó 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/EDS) y espectroscopia de fotoelectrón emitido por rayos-X (XPS), para corroborar el estado de oxidación de partida del manganeso (+4), y así comprobar que se mantuvo en dicho estado después de cada tratamiento térmico.

A continuación se presentan los resultados de todos los análisis realizados para la comprobación de la compatibilidad y equilibrio termodinámico de cada subsistema.

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

Dentro de este triángulo de compatibilidad (figura 46) se encuentran las composiciones 5, 9 y 10. Las **tablas 14, 18, 19 del APÉNDICE A** contienen los resultados de la caracterización realizada a estas muestras.

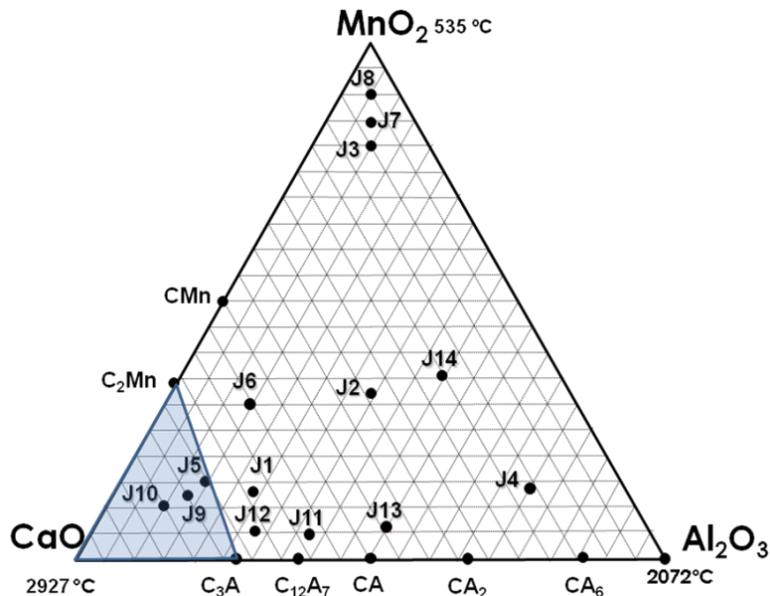


Figura 46. Sistema ternario $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MnO}_2$, mostrando al subsistema $\text{CaO}-\text{Ca}_2\text{MnO}_4-\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$.

De las muestras ubicadas dentro del subsistema $\text{CaO}-\text{Ca}_2\text{MnO}_4-\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, se tomó como representativa la composición cinco. El difractograma de la **figura 47** presenta las tres fases compatibles correspondientes a este triángulo, las cuales alcanzaron el equilibrio termodinámico a 1200°C en un tiempo de reacción de doce horas.

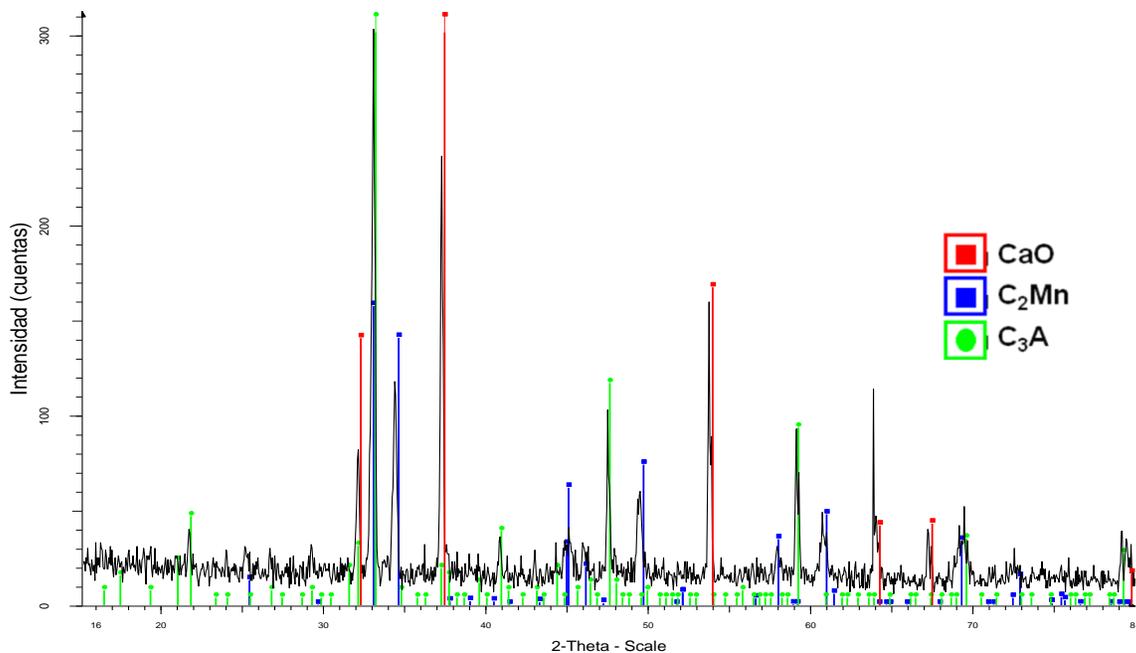


Figura 47. Difractograma de la muestra J5 tratada a 1200°C por 12 horas.

El difractograma muestra la presencia de las fases presentes en el triángulo de compatibilidad CaO (rojo), Ca_2MnO_4 (azul) y $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ (verde).

En la **figura 48** se muestra el análisis realizado por microscopía óptica de luz reflejada (MOLR) a la muestra J5, dicha muestra se analizó utilizando aumentos desde 50X hasta 400X. Todas las muestras se analizaron en pastilla. Cabe mencionar que el análisis reportado es el de mejor resolución aunque es notorio que no posible definir de forma clara las fases presentes, debido a la baja magnificación

del equipo, por lo que fue necesario realizar un análisis por microscopía electrónica de barrido para definir las fases encontradas en el análisis por difracción de rayos-X.

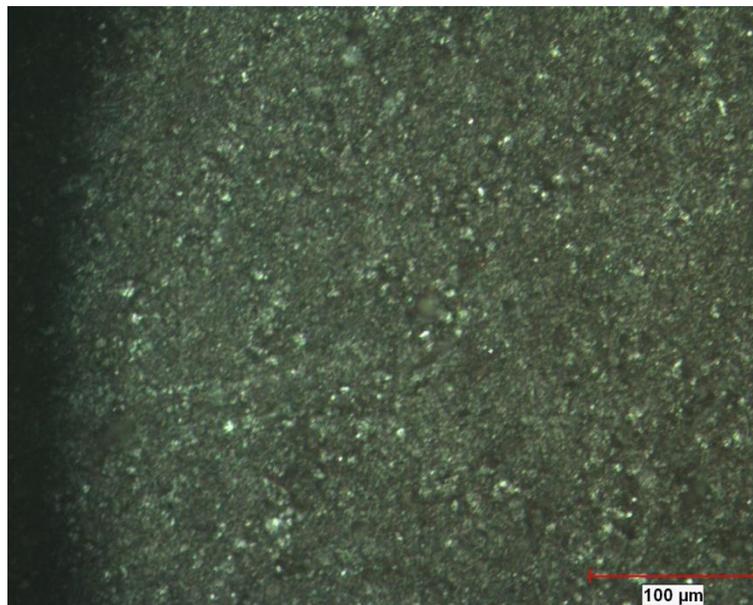


Figura 48. Micrografía a 200X de la Muestra J5.

Los resultados por microscopía electrónica de barrido y microanálisis mediante espectroscopía de dispersión de energías de rayos-X, se muestran en la **figura 49**.

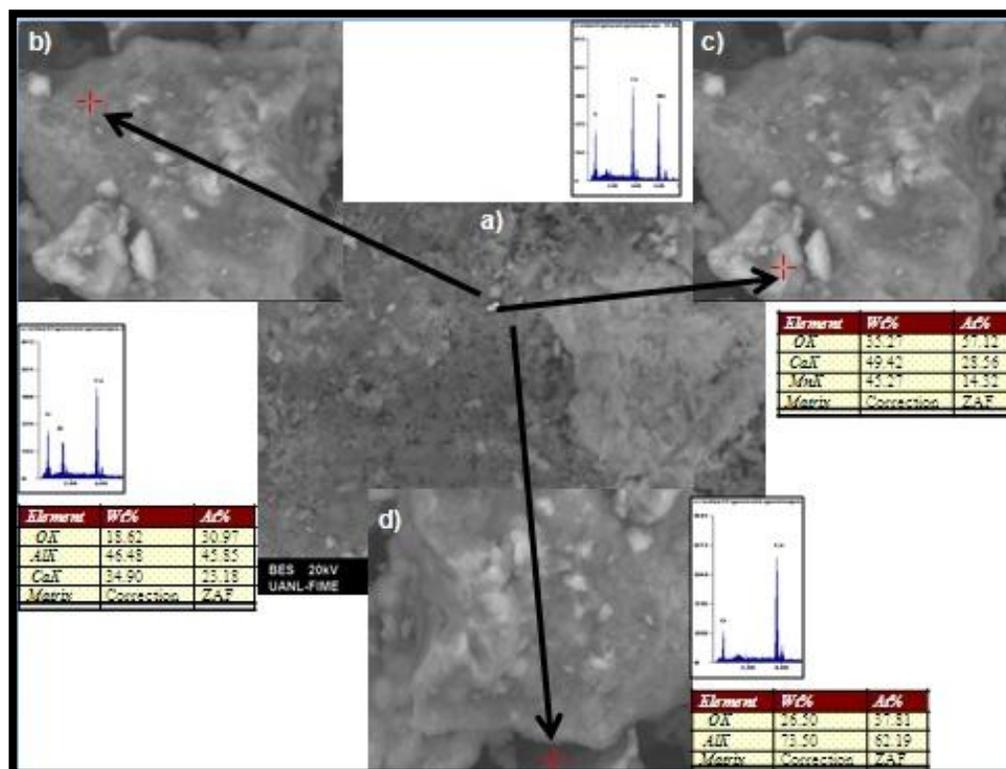


Figura 49. Micrografía obtenida por MEB-EDX de la muestra J5 tratada a 1200°C por un tiempo de 12 h. a) Vista general (10 µm), b) Vista a detalle (5 µm) fase C₃A, c) Vista a detalle (5 µm) fase C₂Mn y d) Vista a detalle (5 µm) fase CaO.

En la **figura 49** se puede observar en a) una vista general donde están presentes las tres fases que componen el triángulo de compatibilidad y en las vistas a detalle (b,c,d), la presencia de las tres fases que conforman el triángulo de compatibilidad correspondiente al subsistema. En la figura también se pueden ver los resultados obtenidos al realizar un análisis por EDX de forma puntual, para cada una de las fases presentes, lo que confirma los resultados obtenidos por DRX método de polvos.

En la **figura 50** se presentan los resultados de XPS de baja resolución para la muestra J5, el cual se utilizó para la identificación de los componentes del sistema. El carbón se utilizó como una referencia para conocer cuánto se desplazan los picos de

los elementos debido a interacciones no deseadas, y poder eliminar este desplazamiento, de manera que sólo sea debido a cambios en estados químicos.

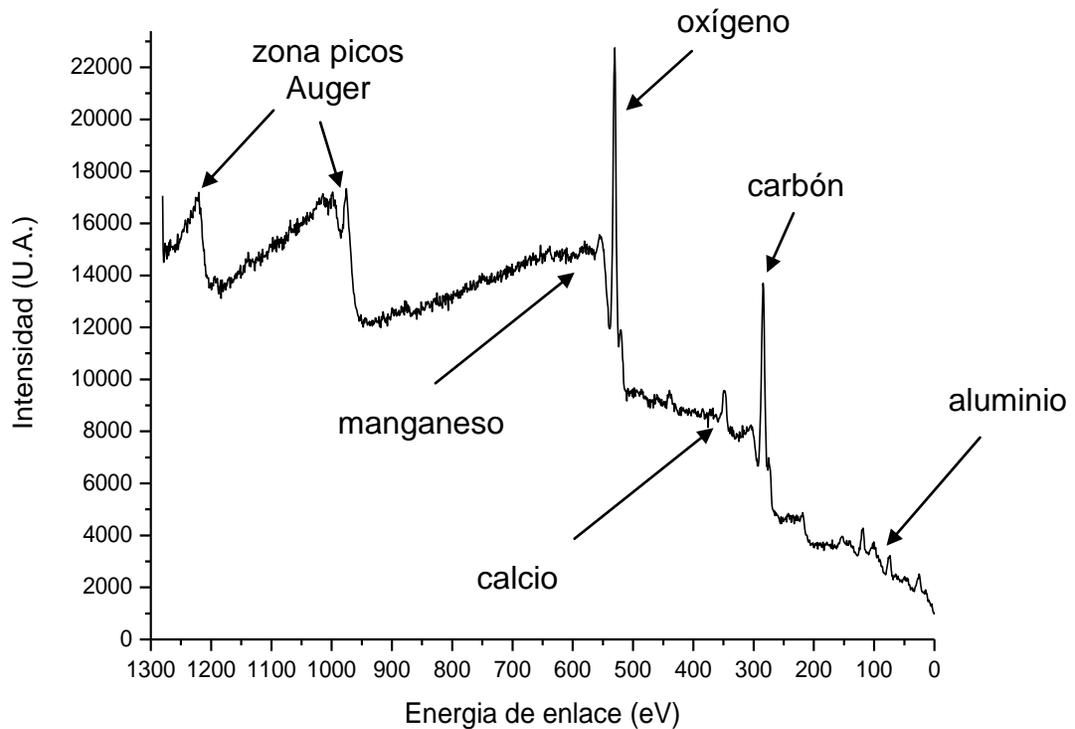


Figura 50. XPS del subsistema 1 donde se aprecian los componentes del sistema.

En el XPS de la **figura 50** se observa la presencia de los diferentes elementos del sistema, junto con la referencia (carbón). Cabe destacar que en esta resolución no se puede hacer un análisis de especiación de la muestra, para lo cual se deben realizar XPS's de alta resolución para cada elemento.

A continuación se presentan los resultados de XPS de alta resolución, en los cuales se puede hacer un análisis de especiación de los elementos.

En la **figura 51** se presenta el XPS de alta resolución para el manganeso, este análisis es el que se utilizó para definir si existían diferentes estados de oxidación.

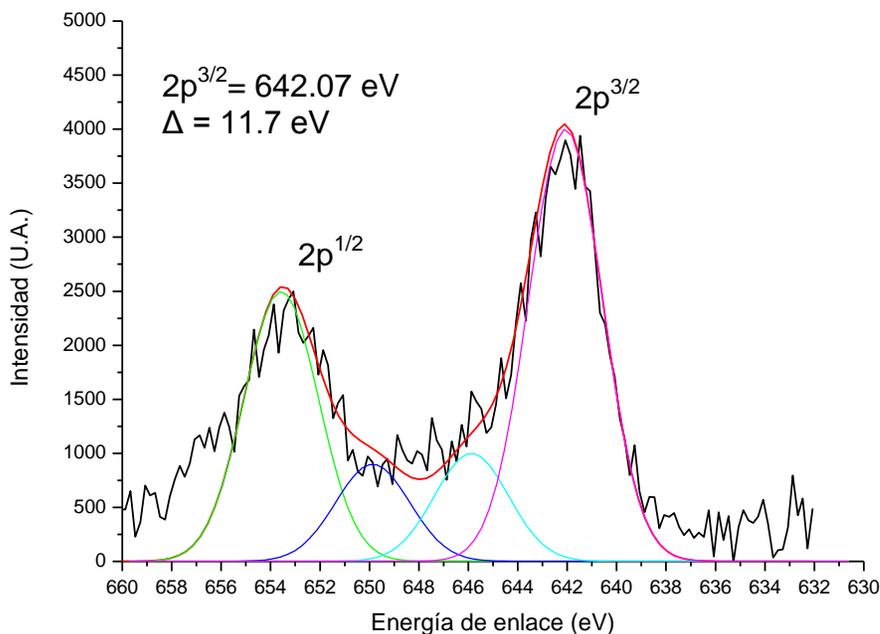


Figura 51. XPS del manganeso en el subsistema 1.

En el gráfico anterior se aprecian las transiciones $2p^{1/2}$ y $2p^{3/2}$ del manganeso. El pico correspondiente a la transición $2p^{3/2}$ se encuentra localizado a 642.07 eV, la transición $2p^{1/2}$ se tiene a 653.14 eV por lo que hay un $\Delta=11.7$ eV entre ambas transiciones lo cual es característico para el MnO_2 (Mn^{+4}), las dos gaussianas del centro se le atribuyen a la radiación no monocromática del equipo y no a otros estados de oxidación debido a que son necesarias ambas transiciones ($2p^{1/2}$ y $2p^{3/2}$) con $\Delta=11.7$ eV, para considerar cualquier otro estado de oxidación.

En la **figura 52** se presenta el XPS del calcio, se aprecian las transiciones $2p^{1/2}$ y $2p^{3/2}$, las cuales se describen con una gaussiana cada una, lo que indica que sólo se encuentra un estado de oxidación del calcio.

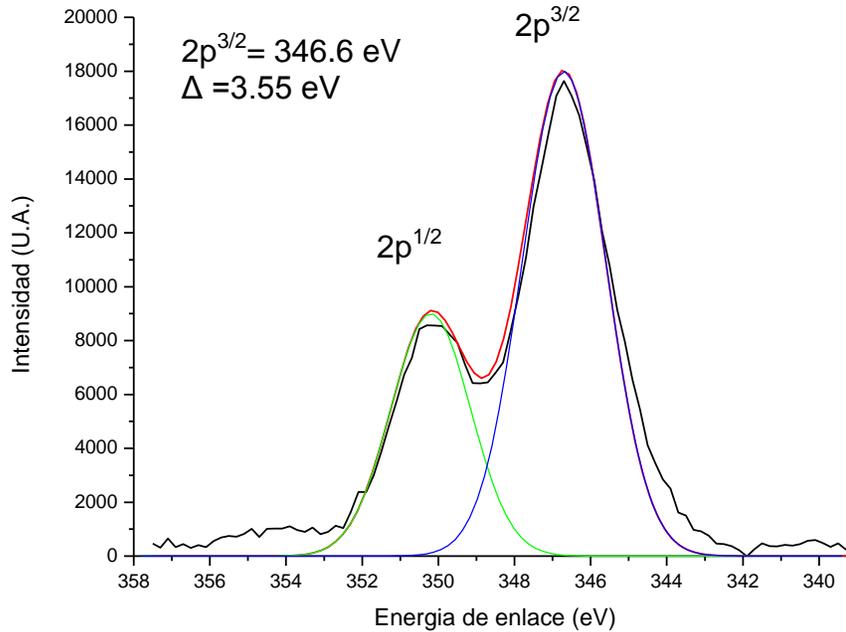


Figura 52. XPS del calcio en el subsistema 1.

A continuación se presenta en la **figura 53**, el gráfico del espectro del aluminio, el cual es descrito con una gaussiana, lo que indica que sólo está presente con un estado de oxidación.

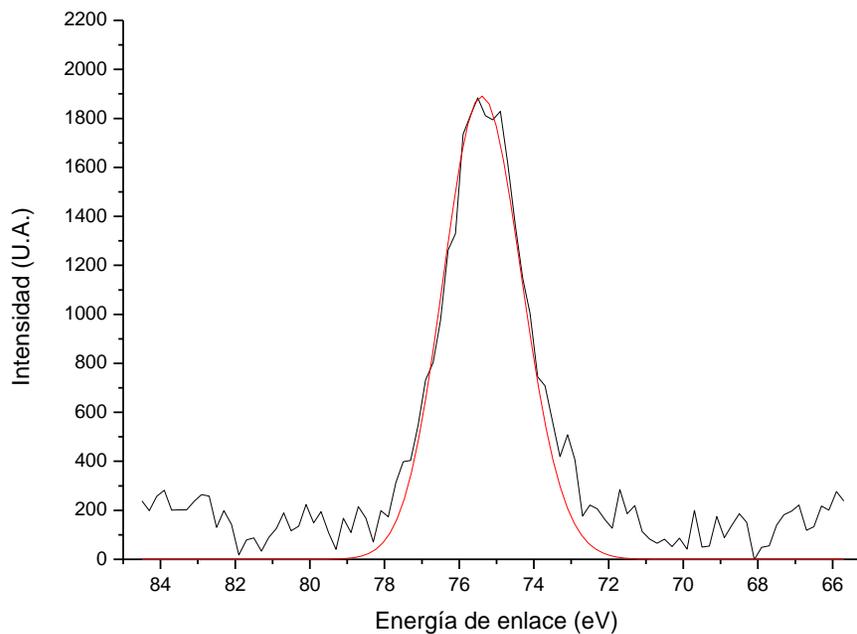


Figura 53. XPS del aluminio en el subsistema 1.

Como parte del estudio de XPS se obtuvieron los espectros del oxígeno y del carbón, este último se utiliza como referencia en el equipo. Los espectros de estos elementos se muestran en el APÉNDICE D.

6.2 Subsistema 2: $\text{Ca}_2\text{MnO}_4 - \text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 - \text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$.

Este subsistema está representado por el triángulo de compatibilidad que se muestra en la **figura 54**, dentro del cual se localiza la muestra J12.

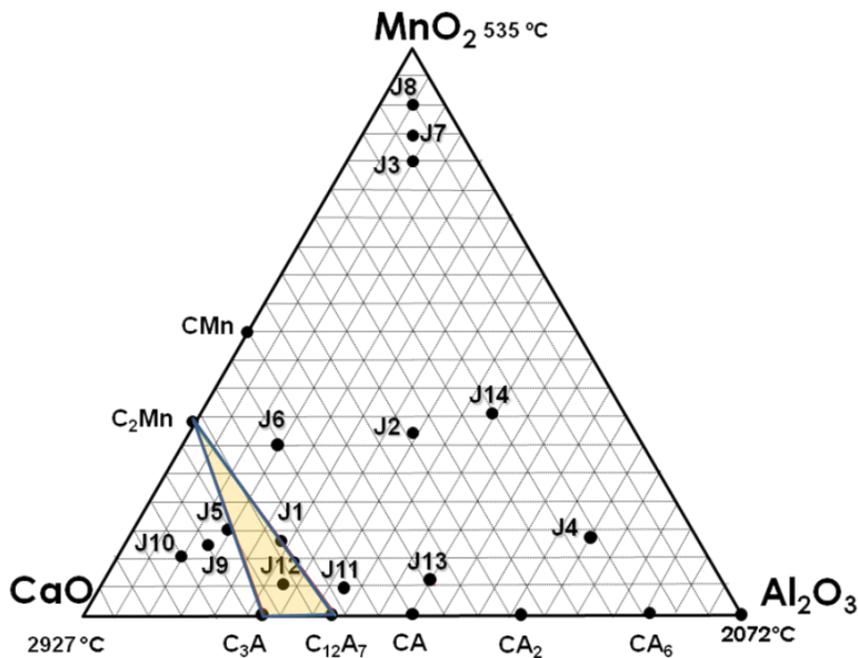


Figura 54. Sistema ternario $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MnO}_2$ que muestra el subsistema $\text{Ca}_2\text{MnO}_4-\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6-\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$.

A continuación se presenta en la **figura 55**, el difractograma de la muestra J12 tratada a una temperatura de 1200°C por doce horas.

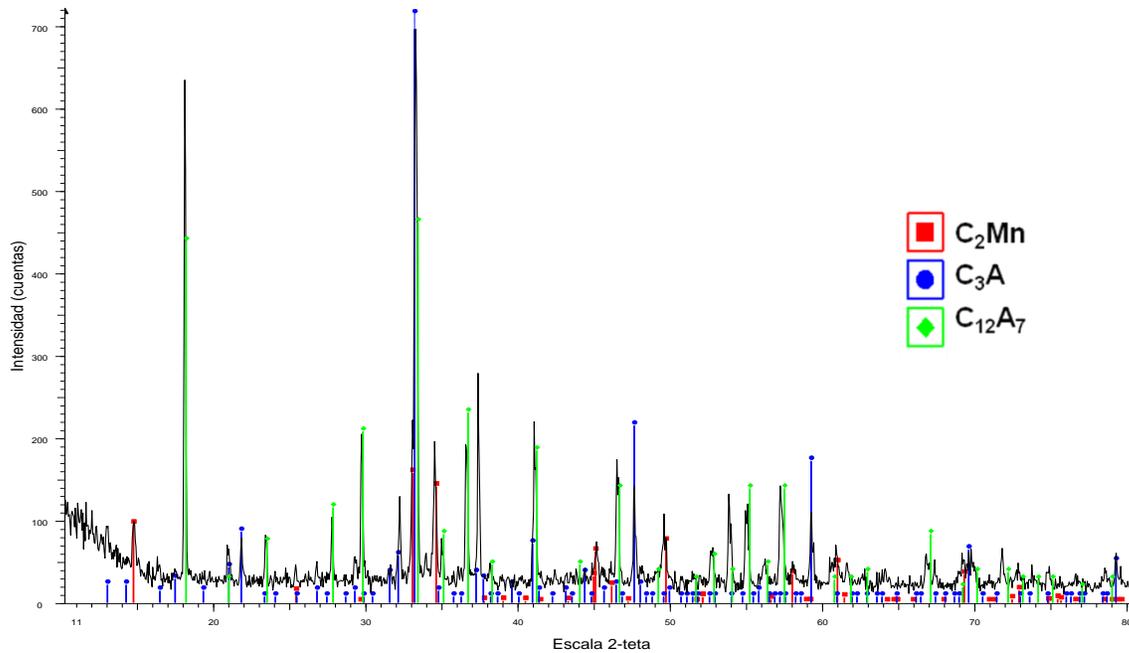


Figura 55. Difractograma de la muestra J12 tratada a 1200°C por 12 horas.

En el difractograma de la **figura 55**, se puede apreciar que la muestra ha llegado al equilibrio termodinámico, dado que sólo aparecen las fases pertenecientes al subsistema o triángulo de compatibilidad correspondiente: Ca_2MnO_4 (rojo), $Ca_3Al_2O_6$ (azul), $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ (verde).

En la **figura 56** se muestra el análisis realizado por microscopía óptica de luz reflejada (MOLR) a la muestra J12, que se analizó utilizando aumentos desde 50X hasta 400X.

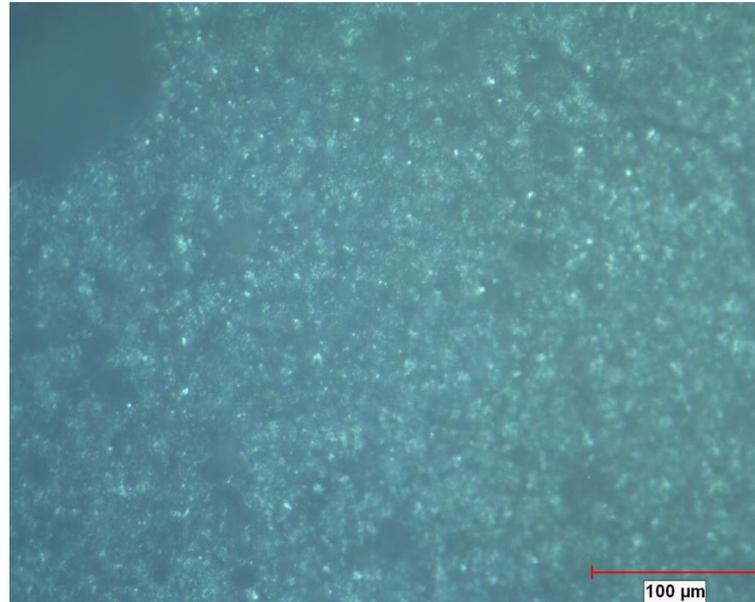


Figura 56. Micrografía a 200X de la muestra J12.

Los resultados por microscopía electrónica de barrido y microanálisis mediante espectroscopía de dispersión de energías de rayos-X, se muestra en la **figura 57**.

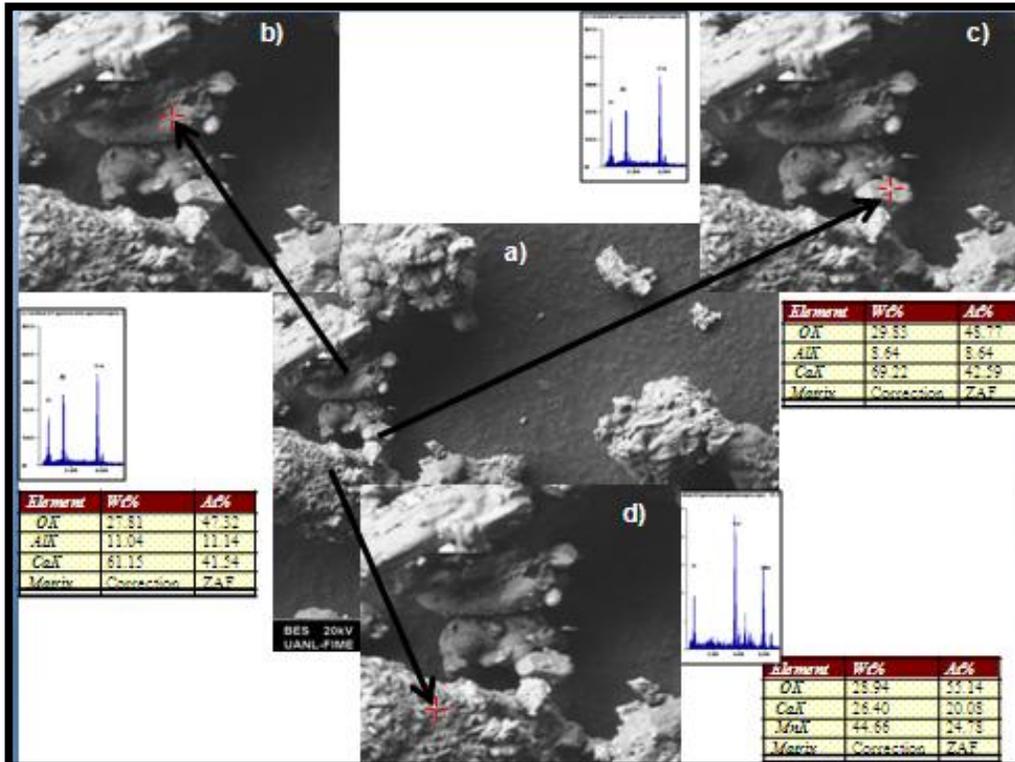


Figura 57. Micrografía obtenida por MEB-EDX de la muestra J12 tratada a 1200°C por un tiempo de 12 h. a) Vista general (10 µm), b) Vista a detalle (5 µm) fase C₃A, c) Vista a detalle (5 µm) fase C₁₂A₇ y d) Vista a detalle (5 µm) fase C₂Mn.

En la **figura 57** se puede observar en a) vista general donde están presentes las tres fases que componen el triángulo de compatibilidad y en las vistas a detalle (b,c,d), la presencia de las tres fases que conforman el triángulo de compatibilidad correspondiente al subsistema. En la figura también se pueden ver los resultados obtenidos al realizar un análisis por EDX de forma puntual para cada una de las fases presentes, lo que confirma los resultados obtenidos por DRX método de polvos.

A continuación se presentan los resultados de XPS de la muestra J12 de baja resolución en la **figura 58**, el cual se utiliza para la identificación de los componentes del sistema.

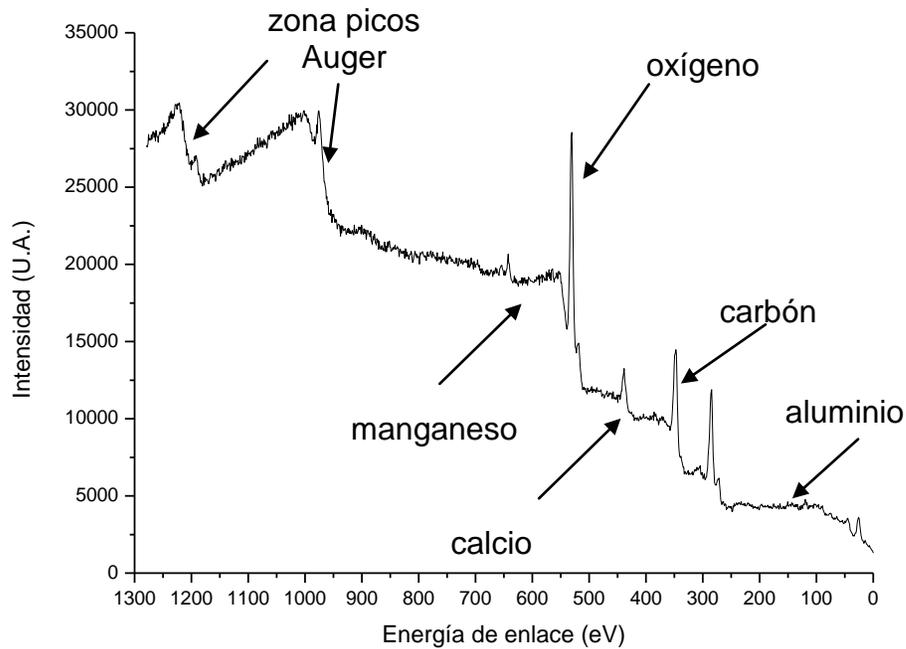


Figura 58. XPS baja resolución del subsistema 2.

En el XPS de la **figura 58** se observa la presencia de los diferentes elementos componentes del sistema, junto con la referencia (carbón), este análisis no brinda información acerca del estado químico de la muestra, por lo cual es necesario realizar XPS's de alta resolución.

A continuación se presentan los resultados de XPS de alta resolución de cada uno de los componentes de la muestra, en los cuales se puede hacer un análisis químico de los elementos.

En la **figura 59** se presenta el XPS de alta resolución para el manganeso, que se utilizó para poder definir si existían diferentes estados de oxidación.

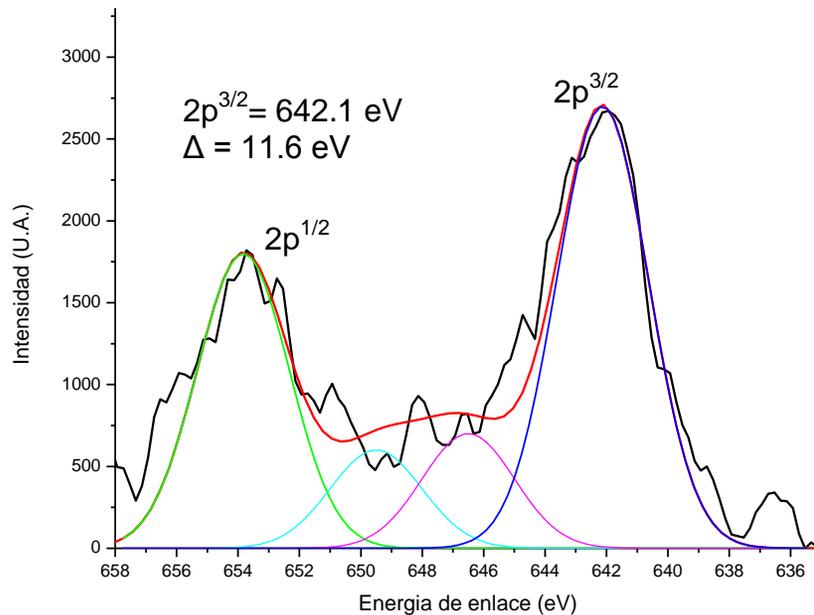


Figura 59. XPS del manganeso en el subsistema 2.

Las transición $2p^{3/2}$ del manganeso para esta muestra se encuentra a 642.1 eV lo cual es característico para el MnO_2 y al no presentarse más picos de este tipo y que este se describe mediante una sola gaussiana, se puede decir que sólo se tiene un estado de oxidación para dicha muestra.

En la **figura 60** se presenta el XPS del calcio, en el cual se puede apreciar, la presencia de una gaussiana para cada uno de los picos, lo que indica que sólo se encuentra un estado de oxidación del calcio.

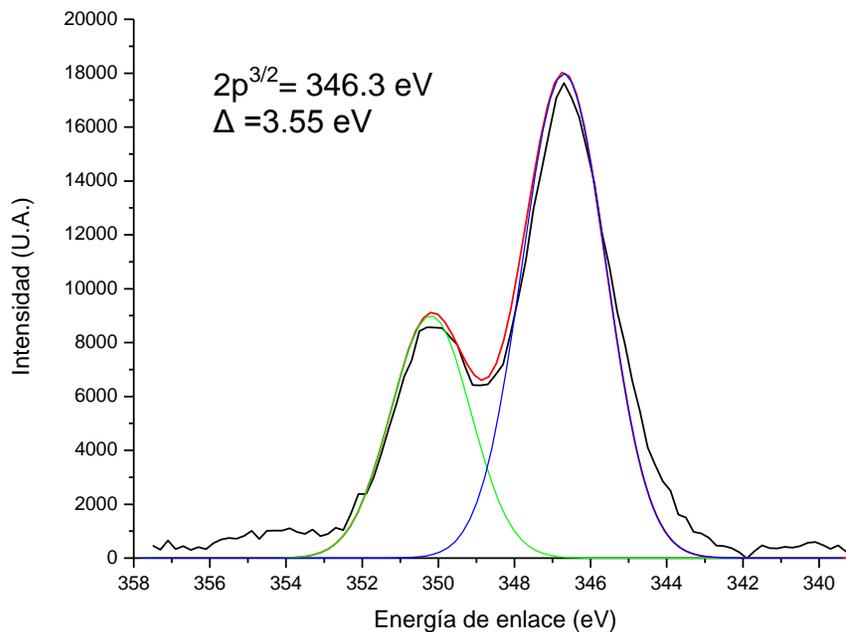


Figura 60. XPS del calcio en el subsistema 2.

A continuación se presenta el gráfico del espectro del aluminio en la **figura 61**, el cual es descrito con una gaussiana, lo que indica que solo está presente con un estado de oxidación.

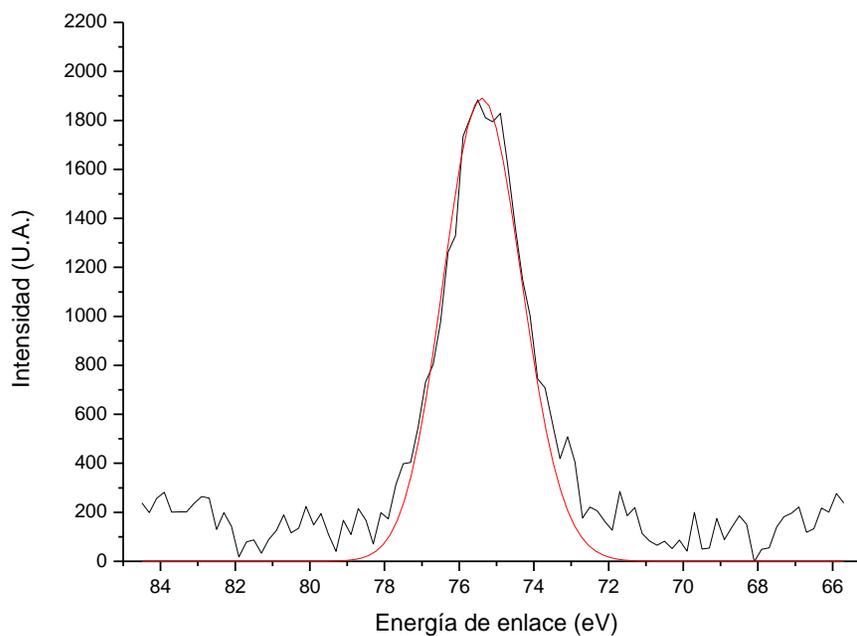


Figura 61. XPS del aluminio en el subsistema 2.

6.3 Subsistema 3: $\text{Ca}_2\text{MnO}_4 - \text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$.

Este subsistema está representado por el triángulo de compatibilidad que se muestra en la **figura 62**, dentro del cual se localiza la muestra J11.

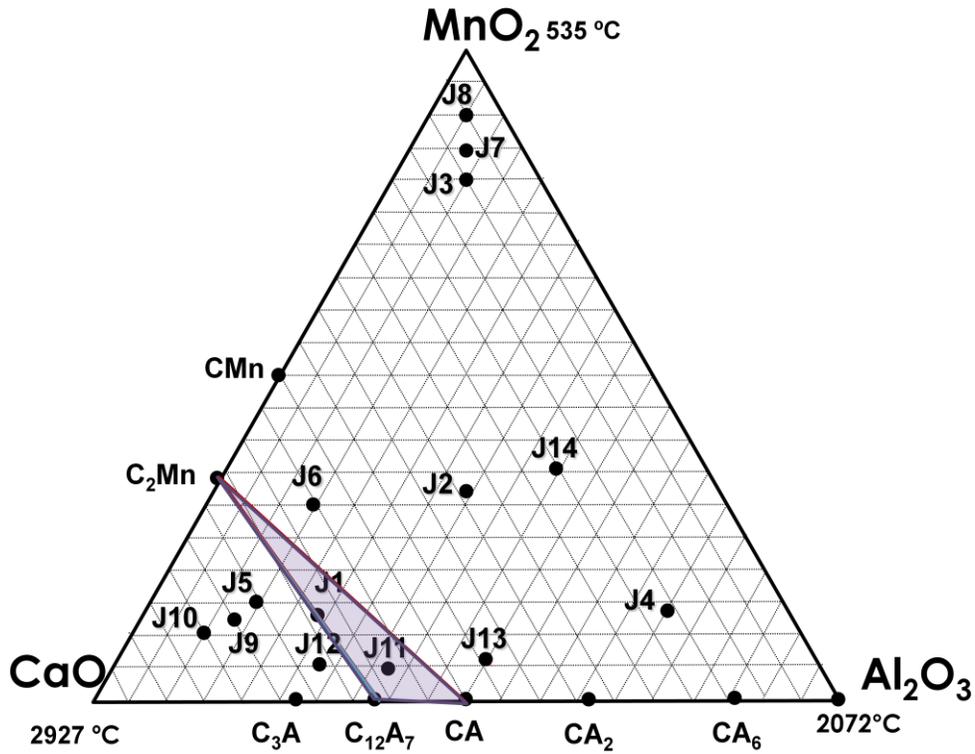


Figura 62. Sistema ternario $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MnO}_2$ que muestra el subsistema $\text{CaAl}_2\text{O}_4-\text{Ca}_2\text{MnO}_4-\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$.

A continuación se presenta el difractograma de la muestra J11 tratada térmicamente a una temperatura de 1200°C por espacio de doce horas, en la **figura 63**.

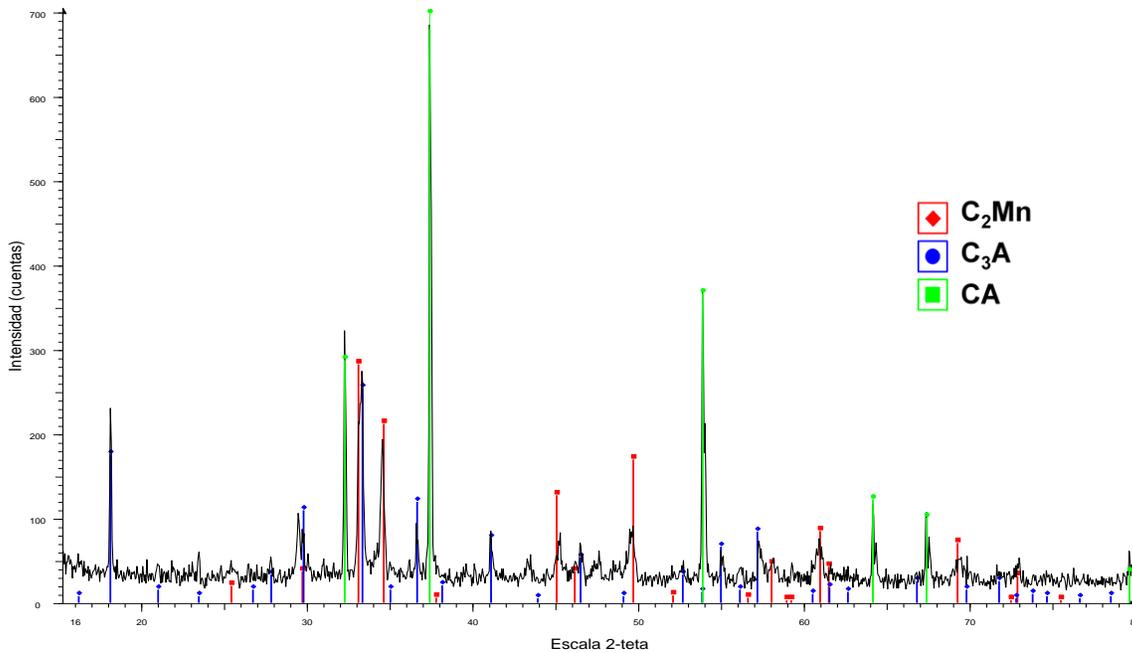


Figura 63. Difractograma de la muestra J11 tratada a 1200°C por 12 horas.

En el difractograma de la **figura 63**, se aprecia que la muestra ha llegado al equilibrio termodinámico, dado el bajo ruido de fondo y que sólo aparecen las fases correspondientes al subsistema: Ca_2MnO_4 (rojo), $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ (azul) y CaAl_2O_4 (verde).

En la **figura 64** se muestra el análisis realizado por MOLR a la muestra J11, dicha muestra se analizó utilizando aumentos desde 50X hasta 400X. De acuerdo a lo que se aprecia en la imagen se puede decir que las magnificaciones a las que realizó la medición no son suficientes como para realizar la determinación de fases, por lo que fue necesario realizar un análisis por microscopía electrónica de barrido para confirmar las fases encontradas en el análisis por difracción de rayos-X.

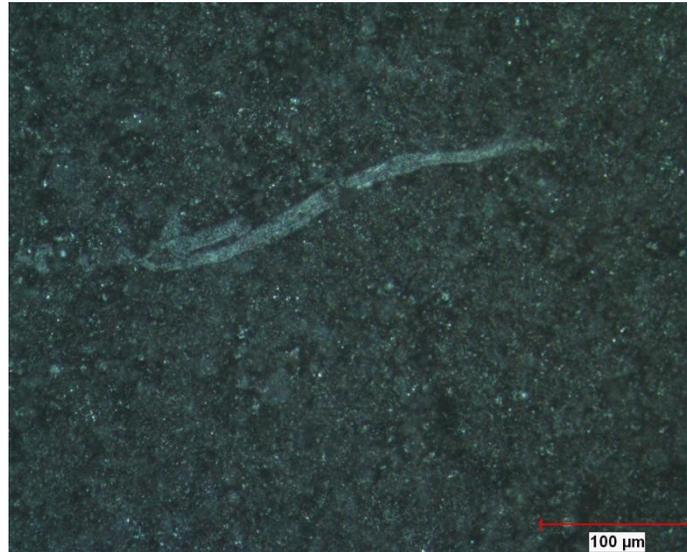


Figura 64. Micrografía a 200X de la muestra J11.

Los resultados por microscopía electrónica de barrido y microanálisis mediante espectroscopía de dispersión de energías de rayos-X, se muestra en la **figura 65**.

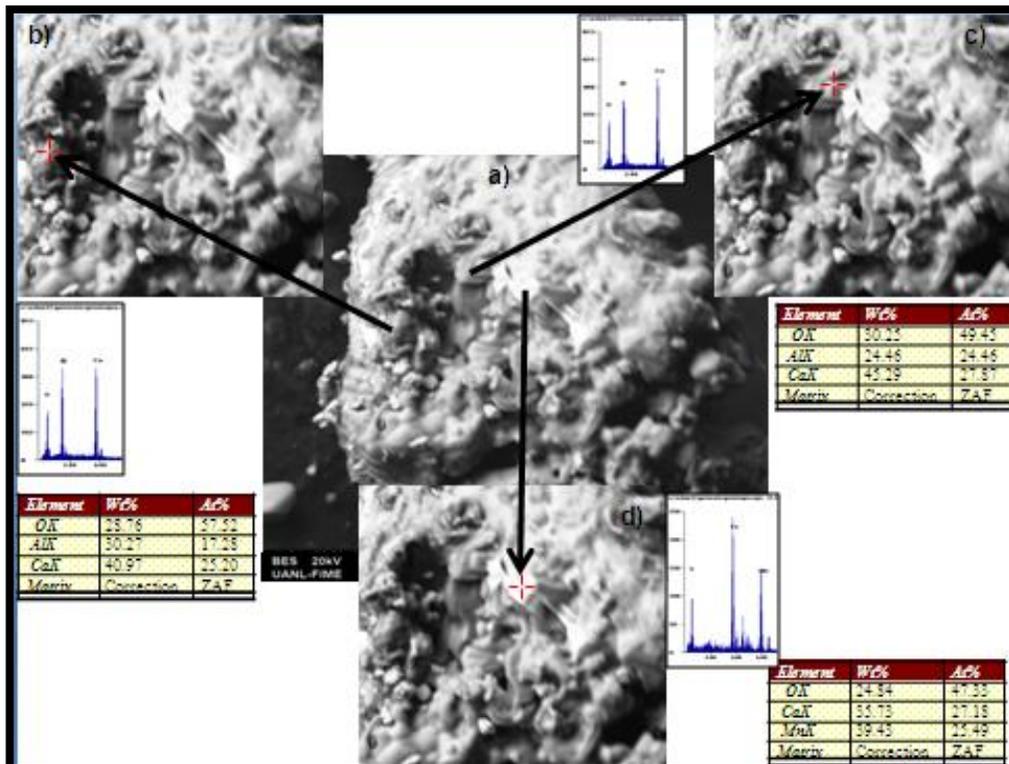


Figura 65. Micrografía obtenida por MEB-EDX de la muestra J11 tratada a 1200°C por un tiempo de 12 h. a) Vista general (10 μm), b) Vista a detalle (5 μm) fase CA, c) Vista a detalle (5 μm) fase C₁₂A₇ y d) Vista a detalle (5 μm) fase C₂Mn.

En la **figura 65** se presenta la vista general (a) y la vista a detalle (b,c,d), de las tres fases que conforman el triángulo de compatibilidad correspondiente al subsistema, junto con el análisis por EDX realizado de forma puntual para cada una de las fases presentes, lo que confirma los resultados obtenidos por DRX método de polvos.

El resultado de XPS de baja resolución para de la muestra J11 se exhibe en la **figura 66**, el cual se utilizó para la identificación de los componentes del sistema. El carbón se utilizó como una referencia para conocer cuánto se desplazan los picos de los elementos debido a interacciones no deseadas, y poder eliminar este desplazamiento, de manera que sólo sea debido a cambios en estados químicos.

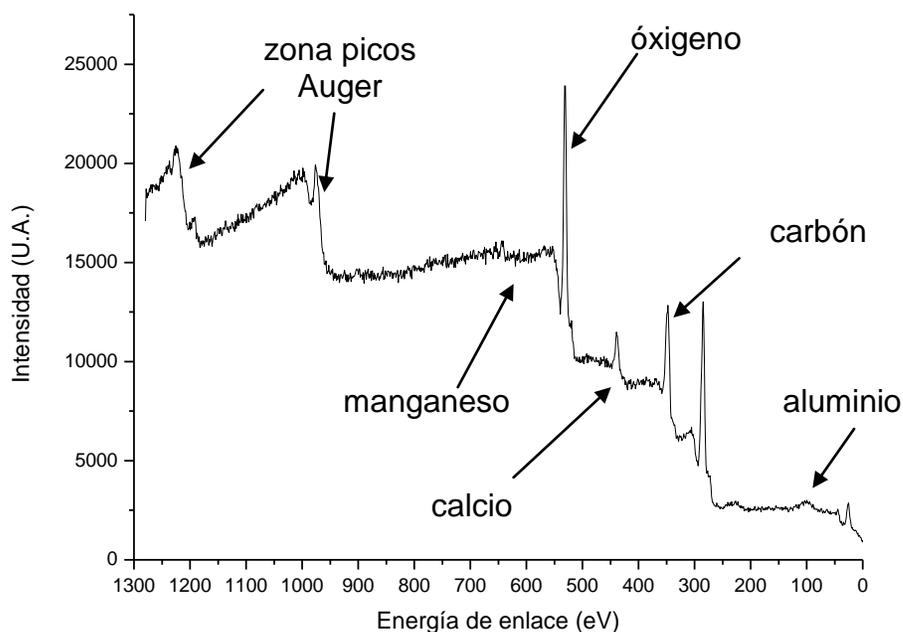


Figura 66. XPS del subsistema 3 donde se aprecian los componentes del sistema.

En el XPS de baja resolución de la **figura 66** solo se puede realizar la identificación de los componentes de la muestra, por lo que es necesario realizar un análisis de alta resolución para conocer el estado químico de los componentes de dicha muestra.

En la **figura 67** se presenta el XPS de alta resolución para el manganeso, este análisis se utilizó para poder definir si existen diferentes estados de oxidación.

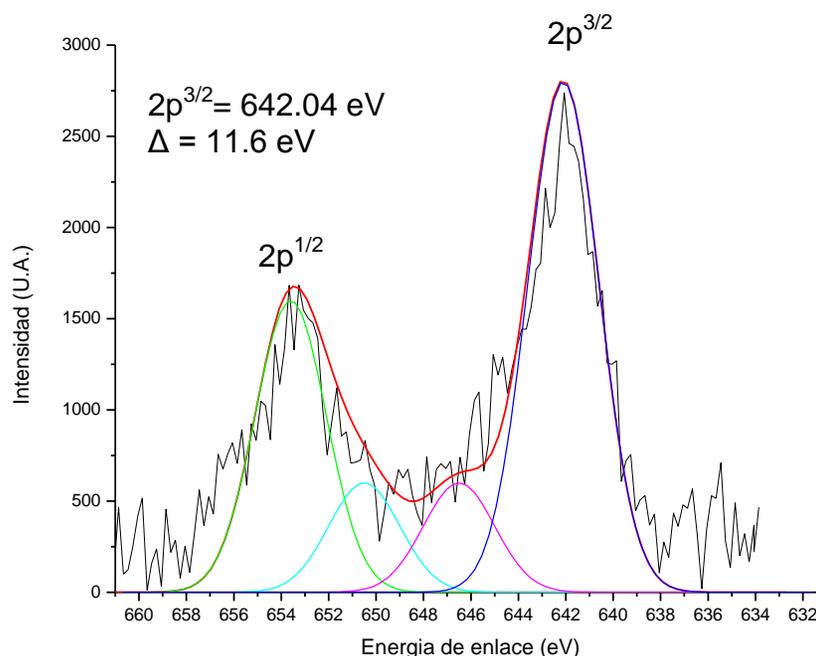


Figura 67. XPS del manganeso en el subsistema 3.

La transición $2p^{3/2}$ para esta muestra se encuentra a 242.04 eV la cual se le puede atribuir al MnO_2 y debido a que el pico se describe mediante una sola gaussiana se puede decir que solo existe este estado de oxidación, además que la transición $2p^{1/2}$ se presenta a 653.10 eV ($\Delta=11.6 \text{ eV}$) lo que es característico para este compuesto.

En la **figura 68** se presenta el XPS del calcio, en el cual se puede describir mediante una gaussiana para cada pico lo que indica que sólo se encuentra un estado de oxidación del calcio.

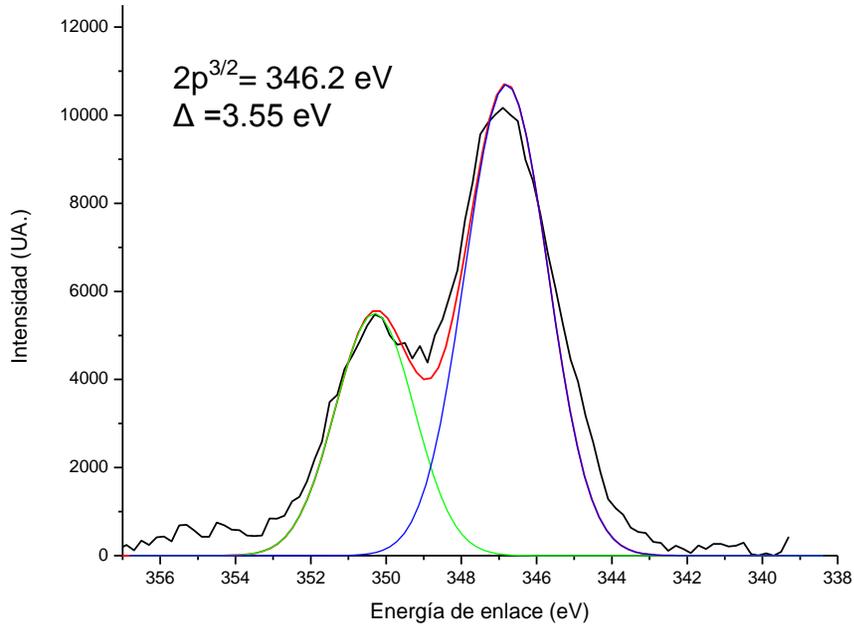


Figura 68. XPS del calcio en el subsistema 3.

En la **figura 69** se presenta el XPS de alta resolución del aluminio en que se aprecia la transición 2p de éste y por la cual se puede decir que sólo se presenta un tipo de aluminio.

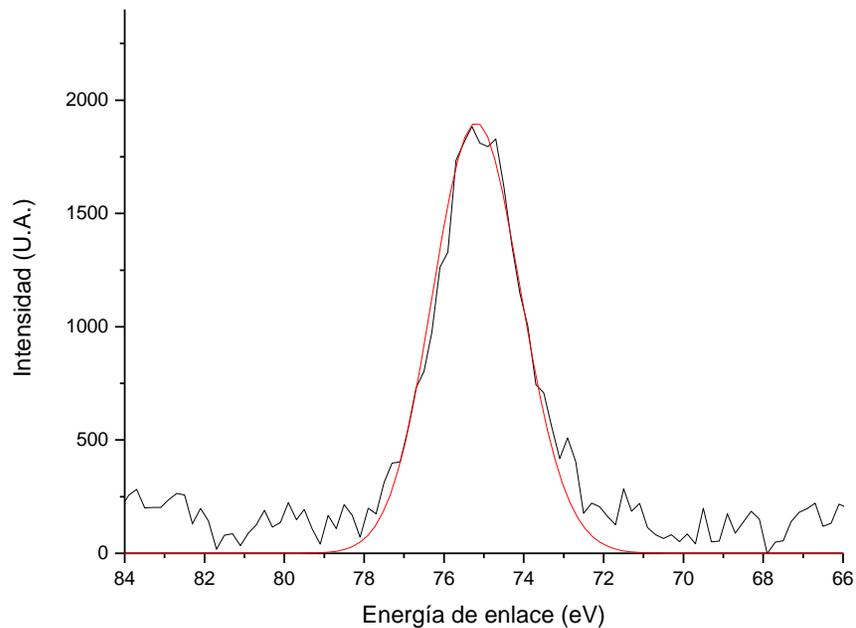


Figura 69. XPS del aluminio en el subsistema 3.

6.4 Subsistema 4: $\text{Ca}_2\text{MnO}_4 - \text{CaMnO}_3 - \text{CaAl}_2\text{O}_4$.

Este subsistema está representado por el triángulo de compatibilidad que se muestra en la **figura 70**, dentro del cual se localiza la muestra J6.

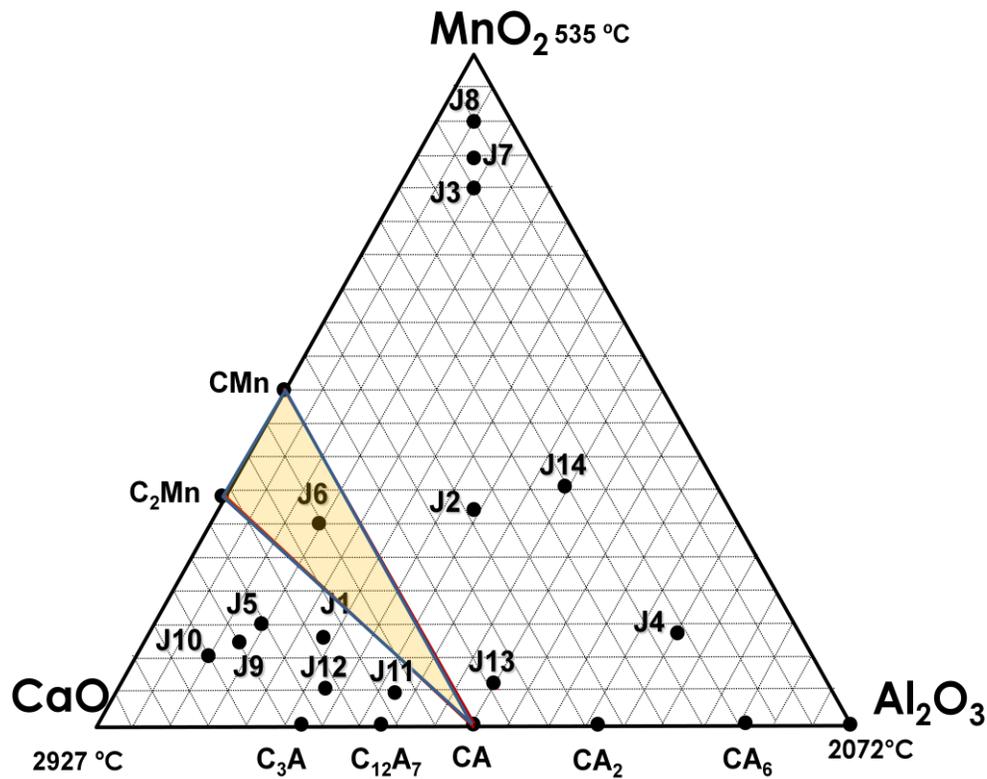


Figura 70. Sistema ternario $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MnO}_2$ que muestra el subsistema $\text{CaAl}_2\text{O}_4-\text{Ca}_2\text{MnO}_4-\text{CaMnO}_3$.

A continuación se presenta el difractograma de la muestra J6 tratada térmicamente a una temperatura de 1200°C por espacio de doce horas, en la **figura 71**.

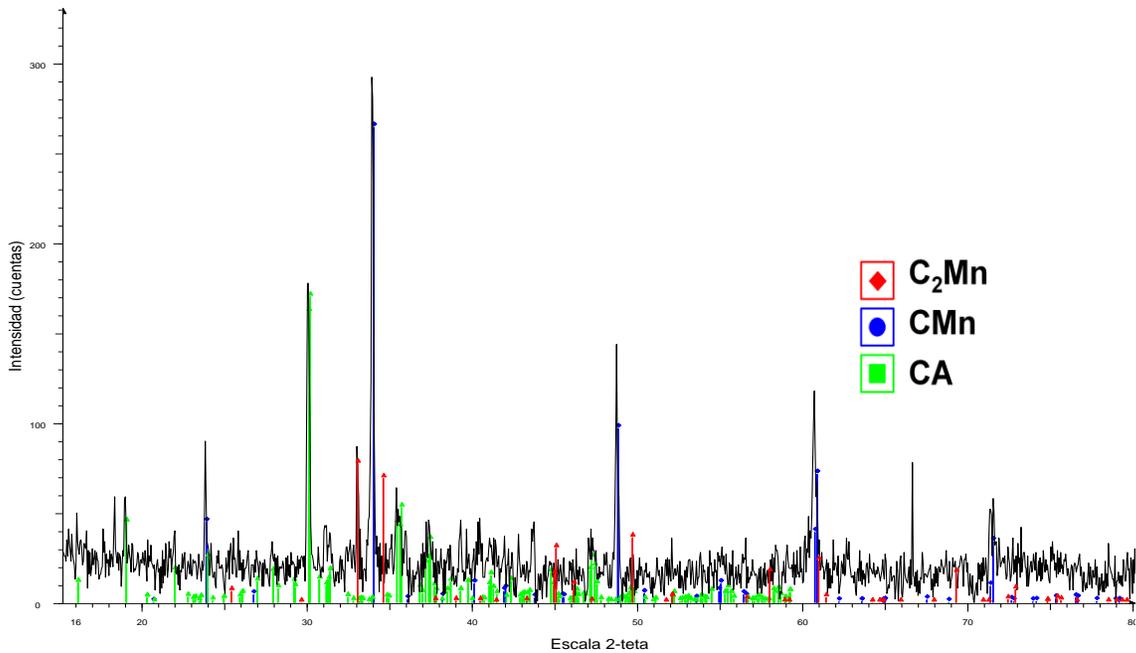


Figura 71. Difractograma de la muestra J6 tratada a 1200°C por 12 horas.

En el difractograma de la **figura 71**, se puede apreciar que la muestra ha llegado al equilibrio termodinámico, debido a que el ruido de fondo es bajo y a que sólo aparecen 3 fases, las cuales corresponden al subsistema: Ca_2MnO_4 (rojo), CaMnO_3 (azul) y CaAl_2O_4 (verde).

En la **figura 72** se muestra el análisis realizado por MOLR a la muestra J6, dicha muestra se analizó utilizando aumentos desde 50X hasta 400X. Las muestras se analizaron en pastilla, debido a la baja magnificación con la que cuenta el equipo, fue necesario realizar un análisis por MEB para definir las fases encontradas en el análisis por difracción de rayos-X.

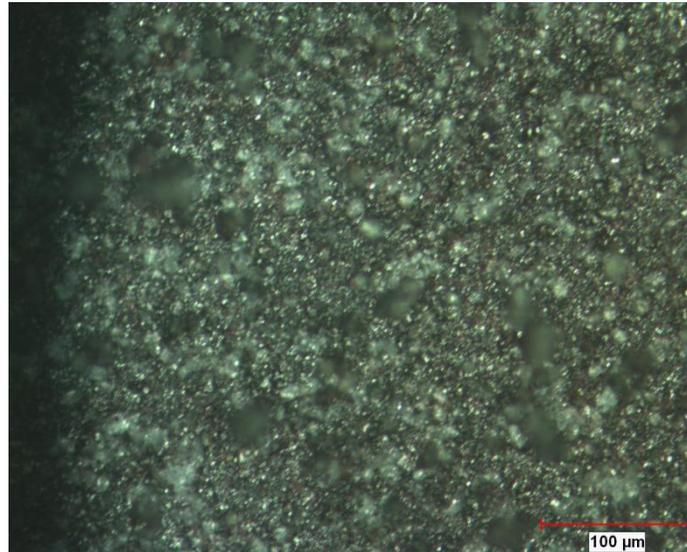


Figura 72. Micrografía a 200X de la Muestra J6.

Los resultados por microscopía electrónica de barrido y microanálisis mediante espectroscopía de dispersión de energías de rayos-X se muestran en la figura 73.

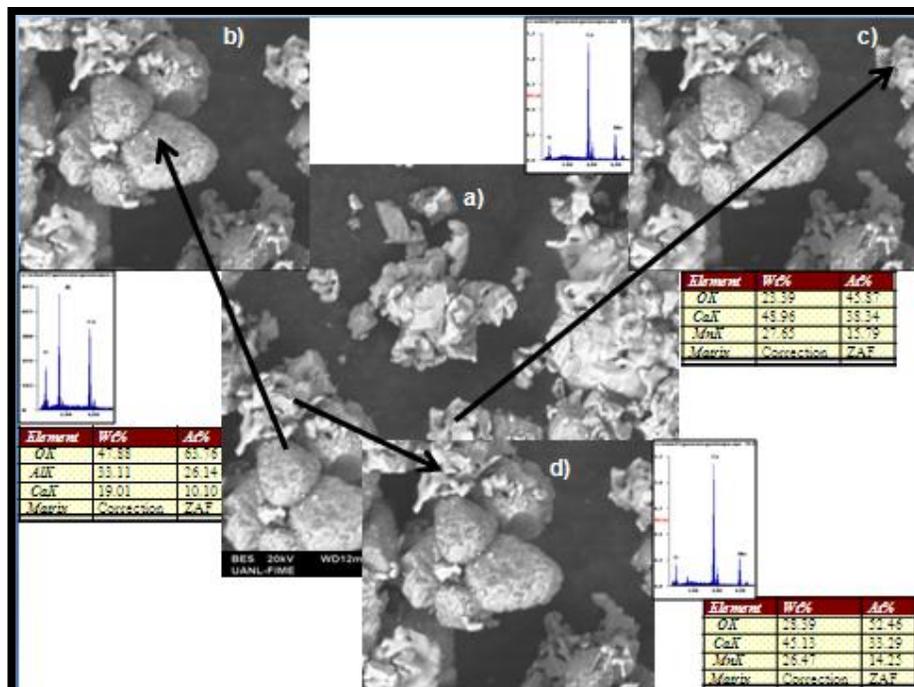


Figura 73. Micrografía obtenida por MEB-EC de la muestra J6 tratada a 1200°C por un tiempo de 12 hrs, a) Vista general (10 µm), b) Vista a detalle (5 µm) fase CA, c) Vista a detalle (5 µm) fase CMn y d) Vista a detalle (5 µm) fase C₂Mn.

En la **figura 73** se observa en a) una vista general de las las tres fases presentes que componen el triángulo de compatibilidad y en los incisos b,c,d las vistas a detalle de dichas fases, junto con su correspondiente análisis por EDX.

A continuación se presentan los resultados de XPS de baja resolución de la muestra J6 en la **figura 74**, el cual se utiliza para la identificación de los componentes del sistema, el carbón que se utiliza como una referencia para conocer cuánto se desplazan los picos de los elementos debido a interacciones no deseadas, y poder eliminar este desplazamiento, de manera que sólo sea debido a cambios en estados químicos.

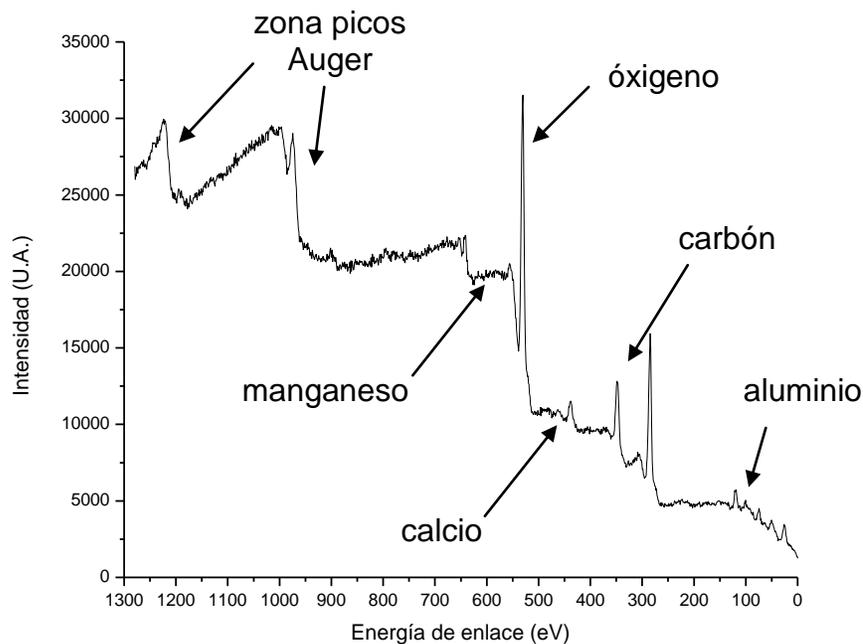


Figura 74. XPS de baja resolución del subsistema 4.

En el XPS de la **figura 74** se observa la presencia de los diferentes componentes del sistema, junto con la referencia (carbón).

A continuación se presentan los resultados de XPS de alta resolución en los cuales se puede hacer un análisis químico de los elementos.

En la **figura 75** se presenta el XPS de alta resolución para el manganeso, este análisis fue utilizado para definir si existen diferentes estados de oxidación.

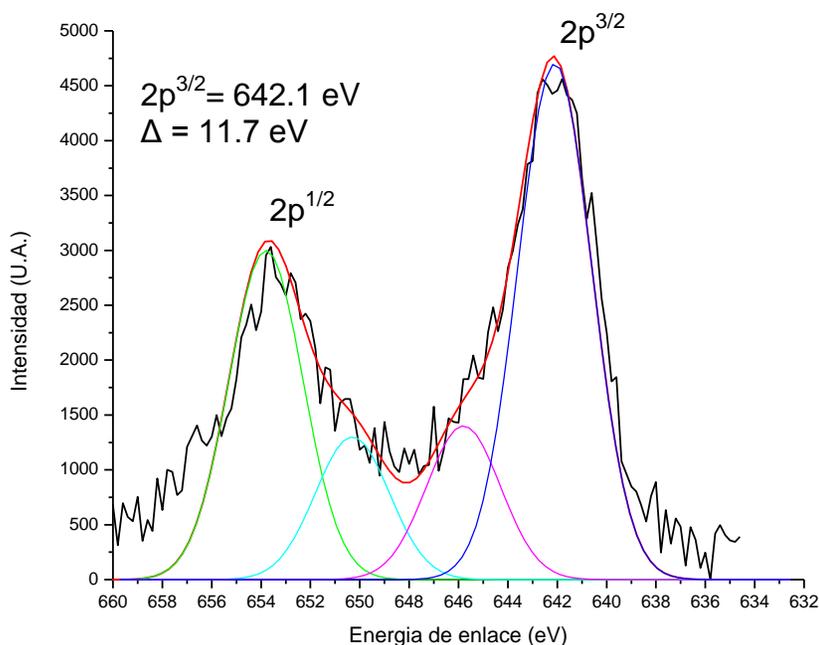


Figura 75. XPS del manganeso en el subsistema 4.

En el gráfico anterior se aprecian las transiciones $2p^{1/2}$ y $2p^{3/2}$ del manganeso, la transición $2p^{3/2}$ se encuentra localizada a 642.1 eV, la transición $2p^{1/2}$ se encuentra a 653.8 eV, se tiene una diferencia de 11.7 eV entre ambas transiciones, lo cual es característico para el MnO_2 (Mn^{+4}).

En la **figura 76** se presenta el XPS del calcio, en el cual se puede apreciar, la presencia de una gaussiana para cada transición ($2p^{1/2}$, $2p^{3/2}$), lo que indica que sólo se encuentra un estado de oxidación del calcio.

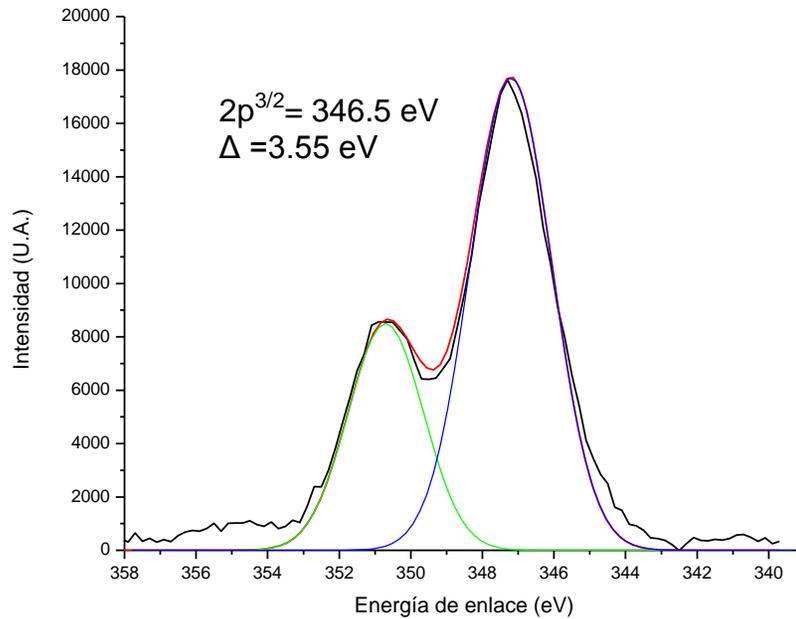


Figura 76. XPS del calcio en el subsistema 4.

A continuación se presenta el gráfico del espectro del aluminio **figura 77** el cual es descrito con una gaussiana, lo que nos indica que sólo está presente con un estado de oxidación.

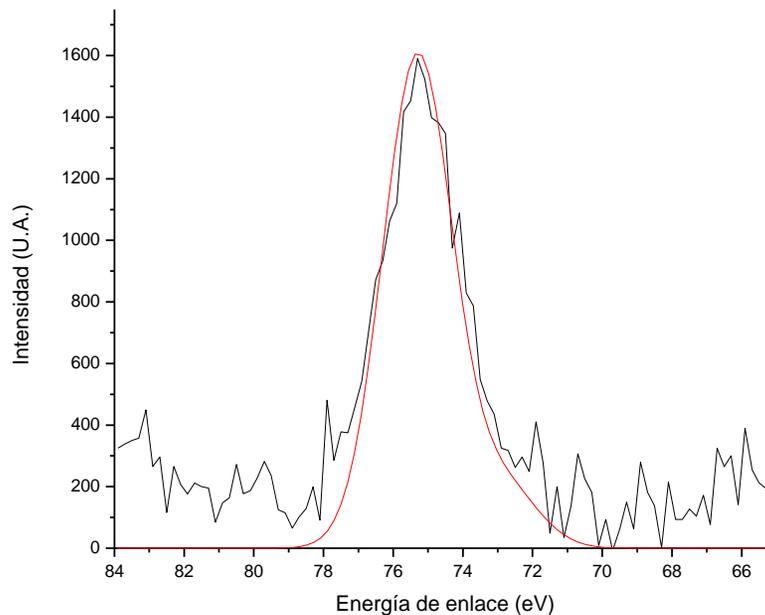


Figura 77. XPS del aluminio en el subsistema 4.

6.5 Subsistema 5: $\text{CaMnO}_3 - \text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{CaAl}_4\text{O}_7$.

Este subsistema está representado por el triángulo de compatibilidad que se muestra en la **figura 78**, dentro del cual se localiza la muestra J13.

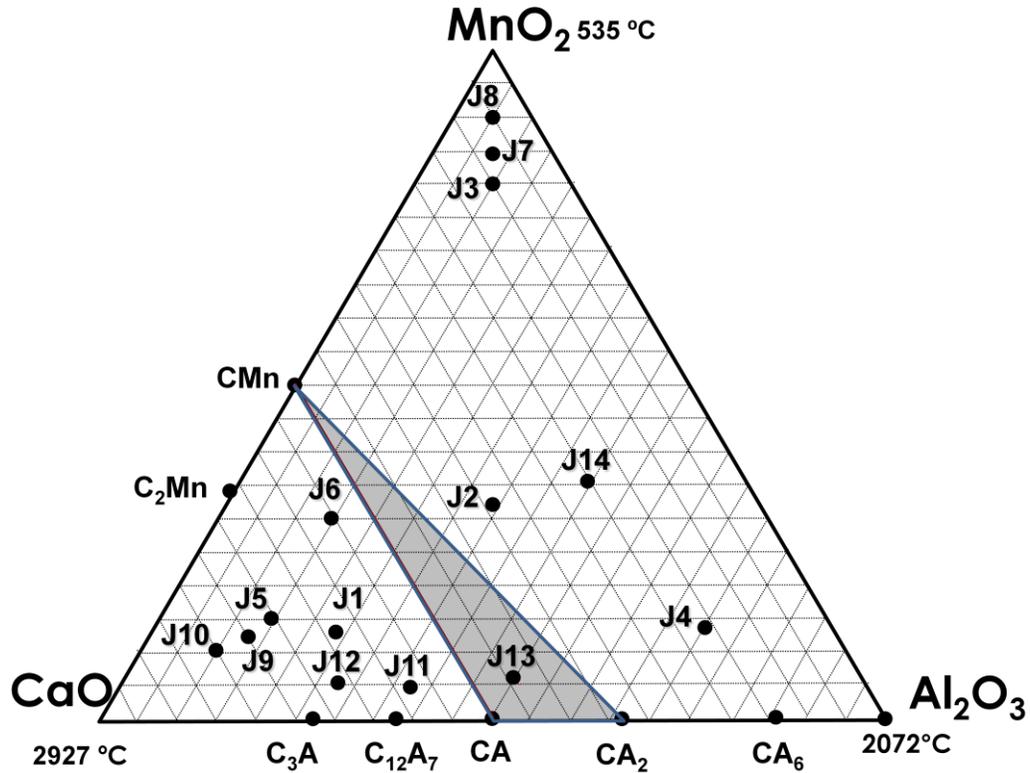


Figura 78. Sistema ternario $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}_2$, muestra el subsistema $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{-CaMnO}_3\text{-CaAl}_4\text{O}_7$.

A continuación se presenta el difractograma de la muestra J13 tratada térmicamente a una temperatura de 1200°C por espacio de doce horas (**figura 79**).

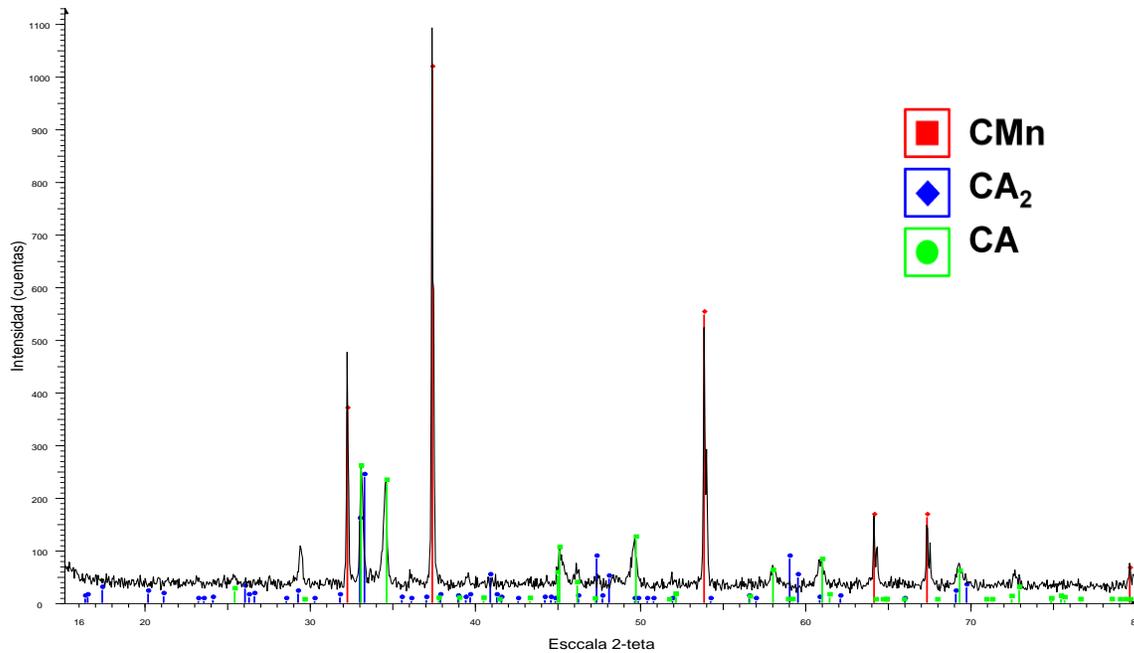


Figura 79. Difractograma de la muestra J13 tratada a 1200°C por 12 horas.

En el difractograma de la **figura 79** se puede apreciar que la muestra ha llegado al equilibrio termodinámico, debido a que el ruido de fondo es bajo y a que sólo aparecen 3 fases las cuales corresponden al subsistema: CaMnO_3 (rojo), CaAl_4O_7 (Azul) y CaAl_2O_4 (verde).

El análisis realizado por MOLR a la muestra J13 se presenta en la **figura 80**, dicho análisis se realizó utilizando aumentos desde 50X hasta 400X. El análisis reportado es el de mejor resolución y no es posible definir de forma clara las fases presentes, por lo que fue necesario realizar un análisis por MEB para definir las fases encontradas en el análisis por difracción de rayos-X.

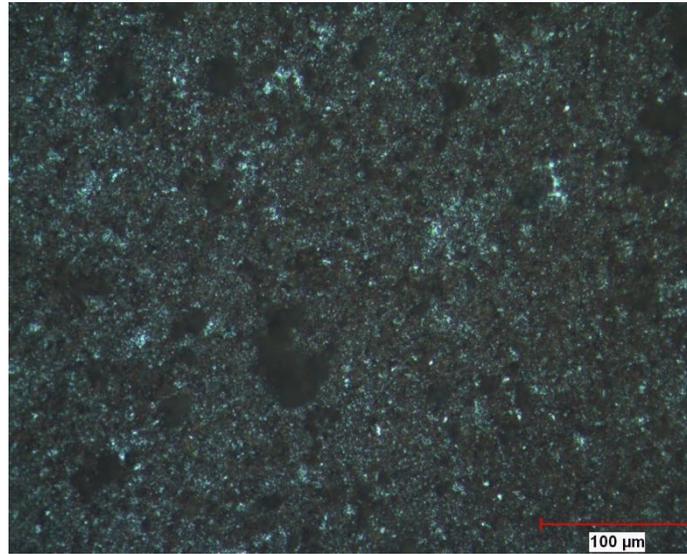


Figura 80. Micrografía a 200X de la muestra J13.

Los resultados por microscopía electrónica de barrido y microanálisis mediante espectroscopía de dispersión de energías de rayos-X, se muestra en la **figura 81**.

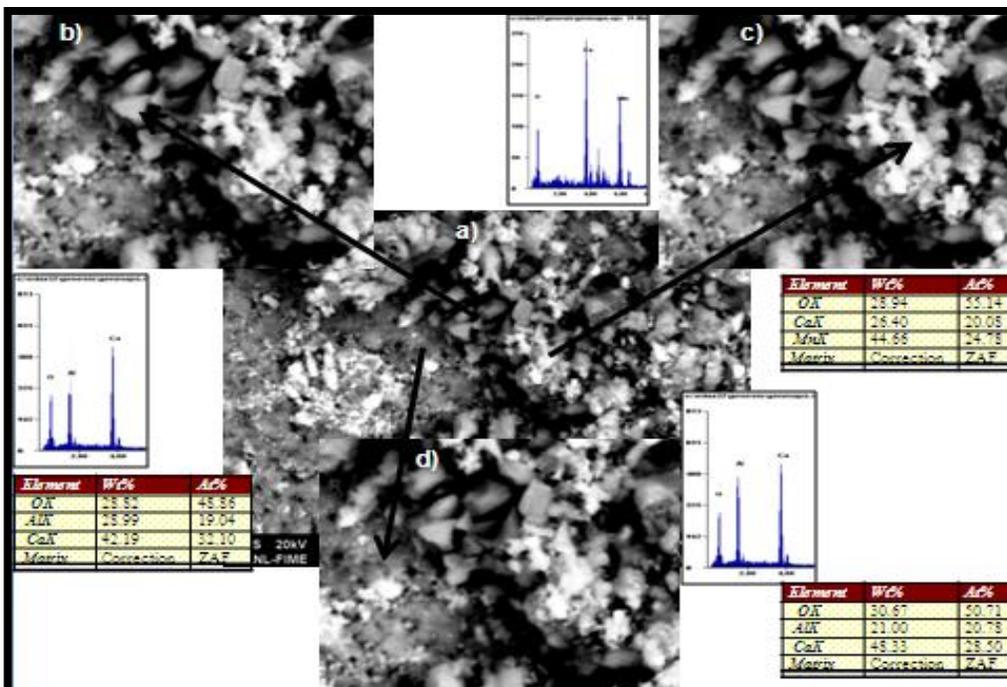


Figura 81. Micrografía obtenida por MEB-EC de la muestra J13 tratada a 1200°C por un tiempo de 12 hrs, a) Vista general (10 µm), b) Vista a detalle (5 µm) fase CA₂, c) Vista a detalle (5 µm) fase CMn y d) Vista a detalle (5 µm) fase CA.

En el la **figura 81** (a) se observa la vista general donde están presentes las tres fases que componen el triángulo de compatibilidad y en los demás incisos se presentan la vistas a detalle (b,c,d) de las fases junto con el EDX para confirmar las fases y el resultado de DRX método de polvos.

Se realizó un análisis mediante XPS de alta y baja resolución de la muestra J13. En la **figura 82** se muestra el XPS de baja resolución, en el cual sólo se pueden identificar los componentes del sistema o muestra y no del estado químico, para lo cual es el de alta resolución que se presenta.

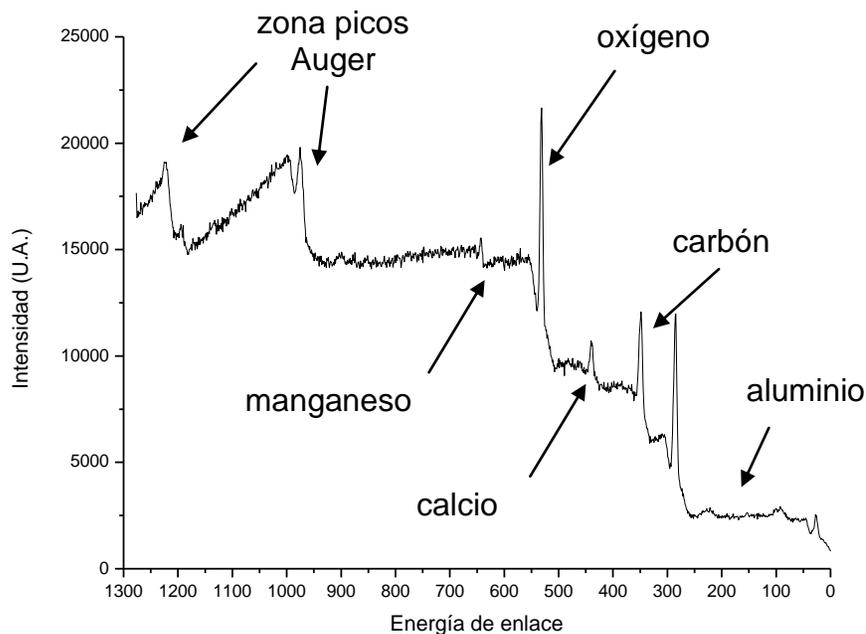


Figura 82. XPS baja resolución del subsistema 5.

En el XPS de la **figura 82** se observa la presencia de los diferentes componentes del sistema, junto con la referencia (carbón).

En la **figura 83** se presenta el XPS de alta resolución para el manganeso, este análisis se utilizó para poder definir si existían diferentes estados de oxidación.

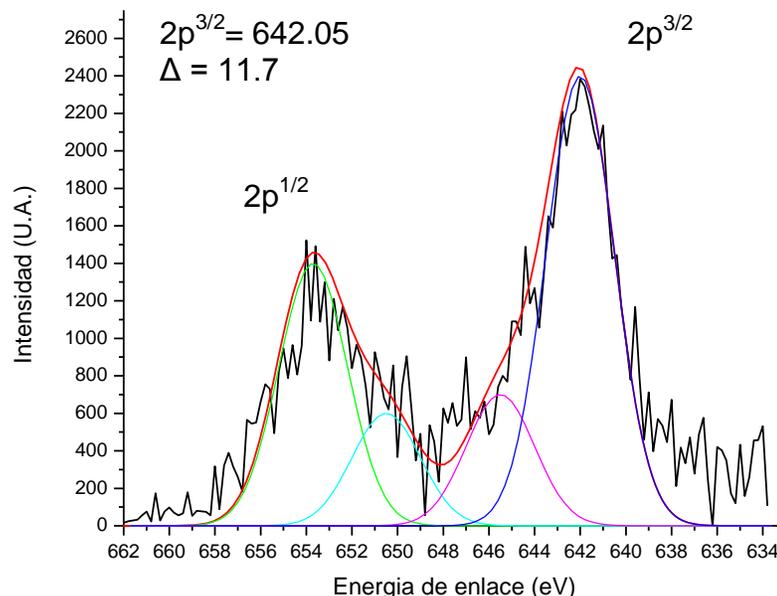


Figura 83. XPS del manganeso en el subsistema 5.

En el gráfico anterior se aprecian las transiciones del manganeso ($2p^{1/2}$ y $2p^{3/2}$), el pico correspondiente a la transición $2p^{3/2}$ se encuentra localizado a 642.05 eV, y la diferencia con respecto a la transición $2p^{1/2}$ fue de $\Delta=11.7$ eV, lo cual es característico para el MnO_2 , por lo que se puede decir que en la muestra sólo se tiene manganeso tetravalente, ya que las dos gaussianas del centro se le atribuyen a la radiación no monocromática del equipo.

En la **figura 84** se presenta el XPS del calcio, el cual se puede describir mediante una gaussiana para cada transición y entre las cuales se tiene un $\Delta=3.55$ eV, lo que indica que sólo se encuentra un estado de oxidación del calcio.

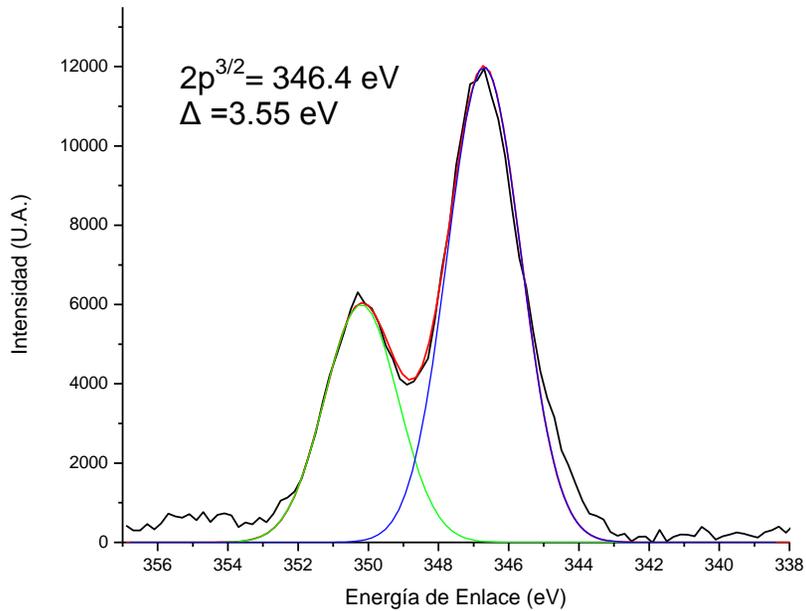


Figura 84. XPS del calcio en el subsistema 5.

A continuación se presenta el gráfico del espectro del aluminio (**figura 85**) en el cual no se puede apreciar la gaussiana que describe a este elemento, lo que quiere decir que el aluminio no se encuentra en la superficie del material, se encuentra por debajo del área de penetración del equipo (2 – 3 nm).

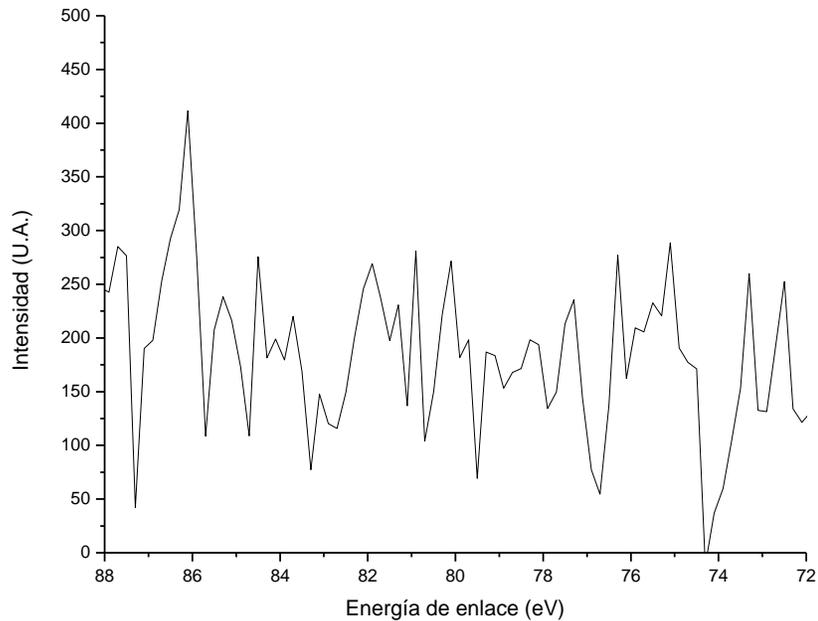


Figura 85. XPS del aluminio en el subsistema 5.

Como parte del estudio de XPS se obtuvieron los espectros del oxígeno y del carbón, este último se utiliza para realizar un ajuste debido a desplazamientos no deseados ocasionados por las condiciones dentro de la cámara de análisis. Los espectros de estos elementos se muestran en el APÉNDICE D.

Subsistema 6: $\text{CaMnO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaAl}_2\text{O}_7$.

La **figura 86** representa el triángulo de compatibilidad del sistema seis, dentro de este triángulo de compatibilidad se encuentran las composiciones 2 y 4. Las **tablas 11 y 13 del APÉNDICE A** contienen los resultados de la caracterización realizada a estas muestras.

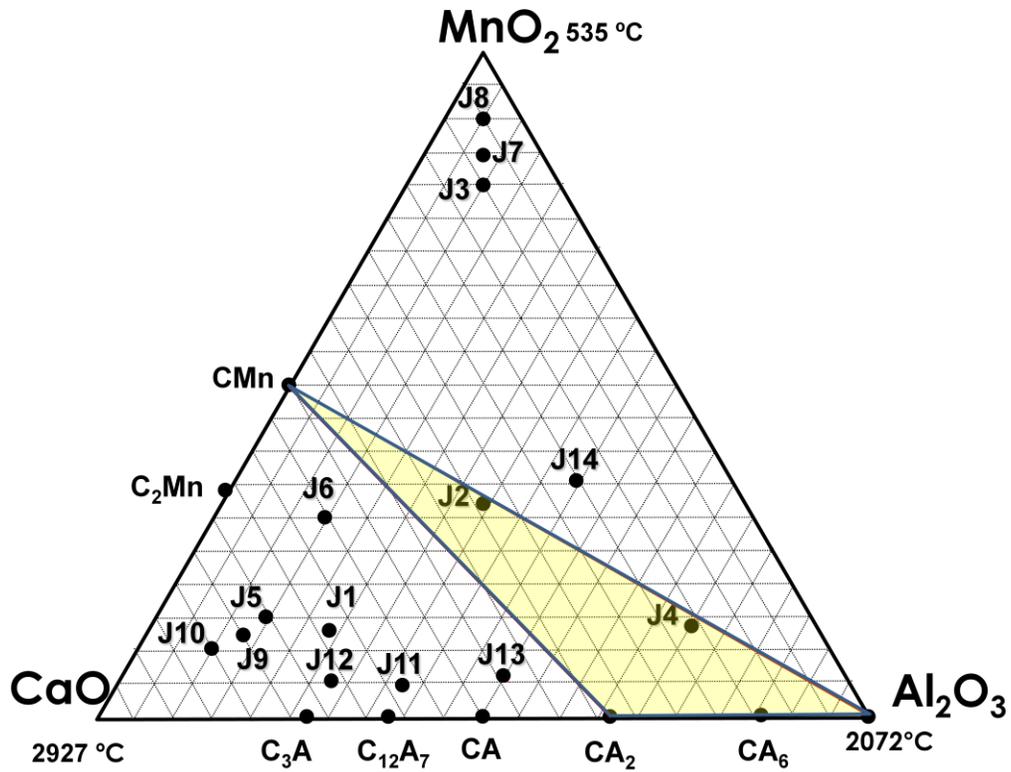


Figura 86. Sistema ternario CaO-Al₂O₃-MnO₂ que muestra el subsistema CaMnO₃-Al₂O₃-CaAl₂O₇.

A continuación se presenta el difractograma de la muestra J4 tratada térmicamente a una temperatura de 1200°C por espacio de doce horas (figura 87).

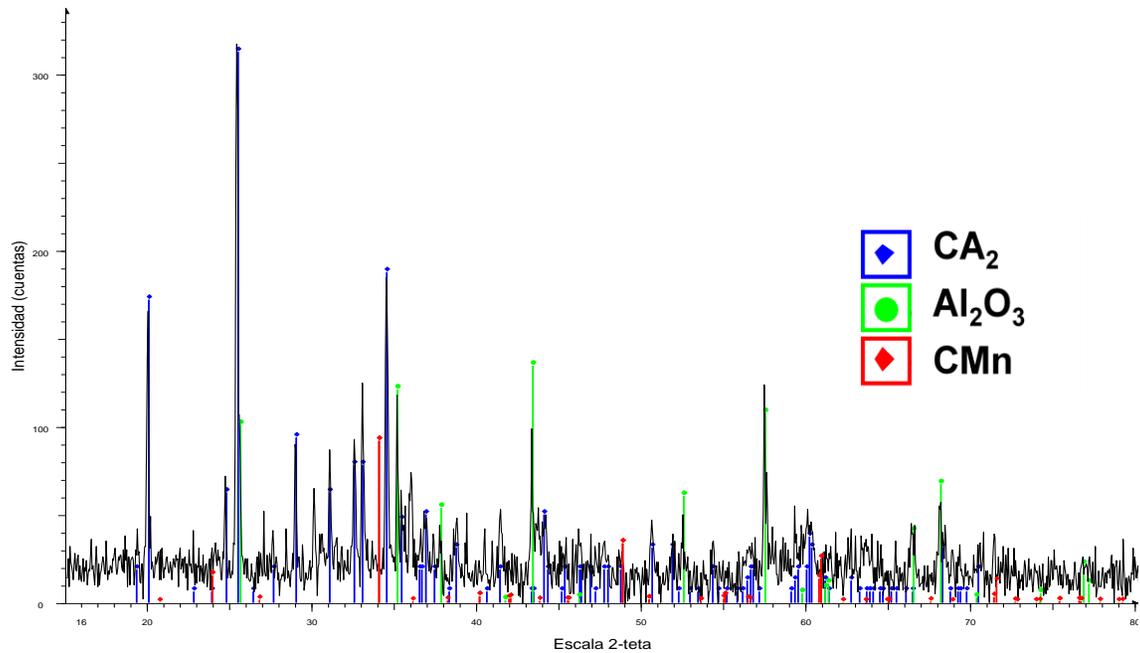


Figura 87. Difractograma de la muestra J4 tratada a 1200°C por 12 horas.

En el difractograma de la **figura 87** se puede apreciar que la muestra ha llegado al equilibrio termodinámico, debido a que el ruido de fondo es bajo y a que sólo aparecen 3 fases las cuales corresponden al subsistema: CaAl_4O_7 (rojo), Al_2O_3 (Verde) y CaMnO_3 (verde).

En la **figura 88** se muestra el análisis realizado por MOLR a la muestra J4, que se analizó utilizando aumentos desde 50X hasta 400X. Las muestras se analizaron en pastilla y cabe mencionar que no posible definir de forma las fases presentes claramente, por lo que fue necesario realizar un análisis por MEB para confirmar las fases encontradas en el análisis por difracción de rayos-X.

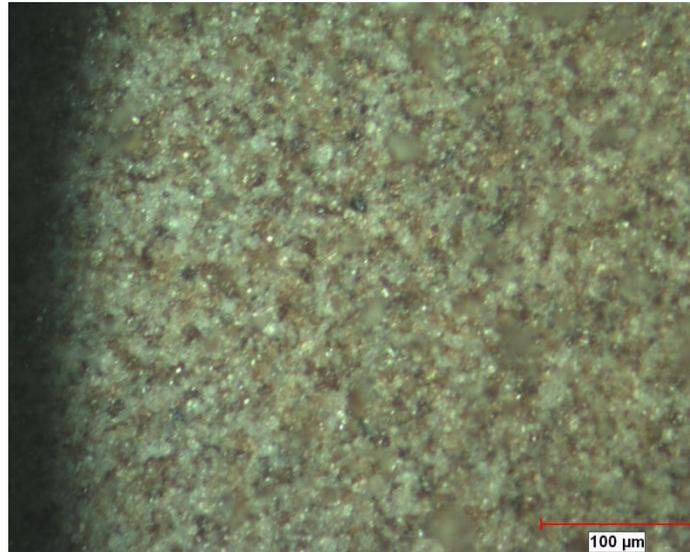


Figura 88. Micrografía a 200X de la muestra J4.

Los resultados por microscopía electrónica de barrido y microanálisis mediante espectroscopía de dispersión de energías de rayos-X, se muestra en la **figura 89**.

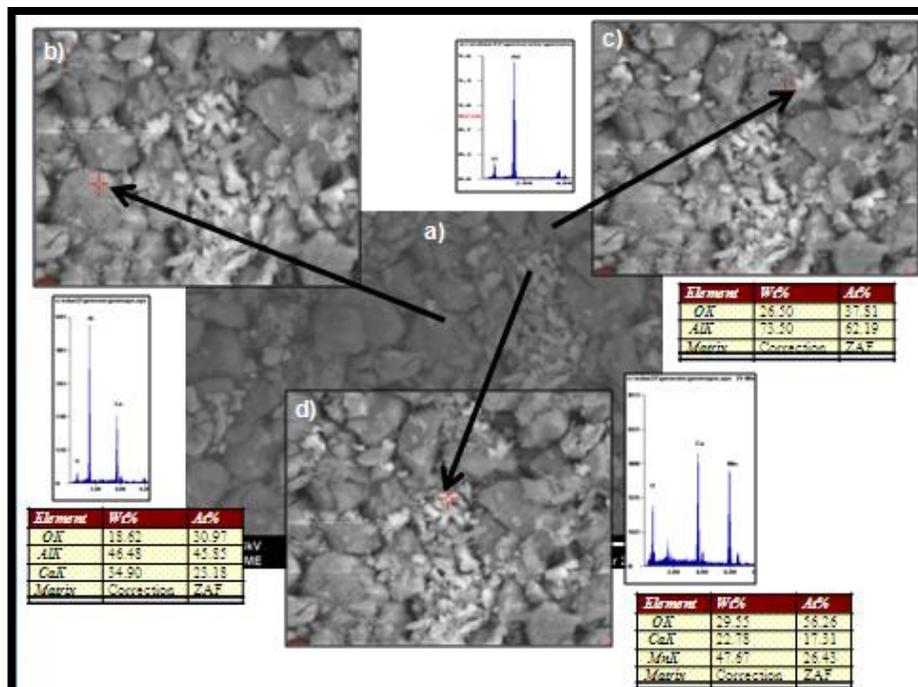


Figura 89. Micrografía obtenida por MEB-EC de la muestra J4 tratada a 1200°C por un tiempo de 12 hrs. a) Vista general (10 μm), b) Vista a detalle (5 μm) fase CA₂, c) Vista a detalle (5 μm) fase Al₂O₃ y d) Vista a detalle (5 μm) fase CMn.

En la **figura 89** se puede observar una vista general de las tres fases que componen el subsistema, además de una vista a detalle de cada una de las fases que conforman el subsistema, junto con su correspondiente análisis por EDX, el cual fue de forma puntual para cada una de las fases, para confirmar los resultados obtenidos por DRX método de polvos.

A continuación se presentan los resultados de XPS de la muestra J4 de baja resolución en la **figura 90**, el cual se utilizó para la identificación de los componentes del sistema. El carbón se utilizó como una referencia para conocer cuánto se desplazan los picos de los elementos debido a interacciones no deseadas, y poder eliminar este desplazamiento.

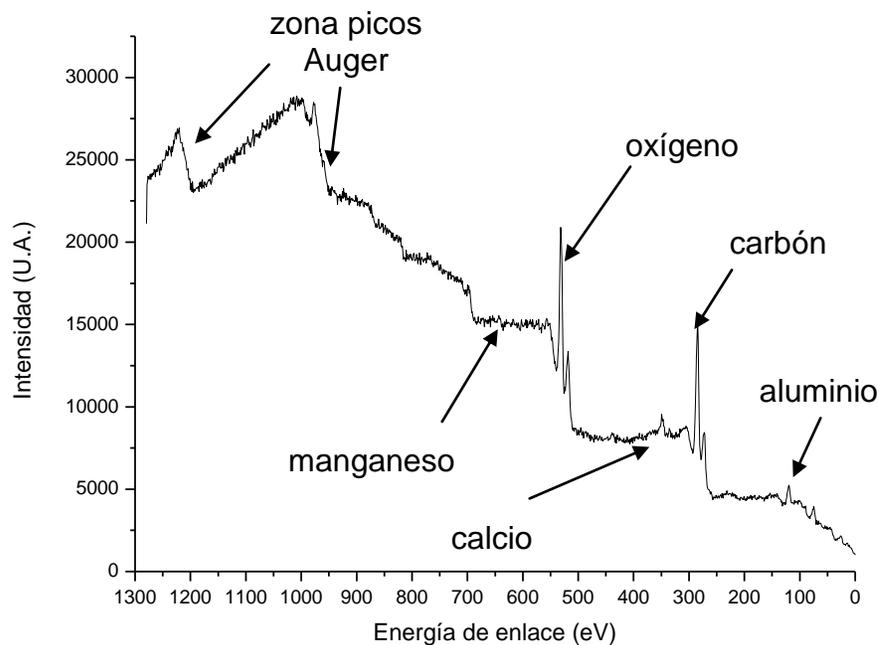


Figura 90. XPS baja resolución del subsistema 6.

En el XPS de la **figura 90** se observa la presencia de los diferentes componentes del sistema, junto con la referencia (carbón). En esta resolución no se puede hacer un análisis químico de la muestra, por lo cual se deben realizar XPS's de alta resolución.

A continuación se presentan los resultados de XPS de alta resolución en los cuales se puede hacer un análisis químico de los elementos.

En la **figura 91** se presenta el XPS de alta resolución para el manganeso, este análisis se utilizó para poder definir si existían diferentes estados de oxidación.

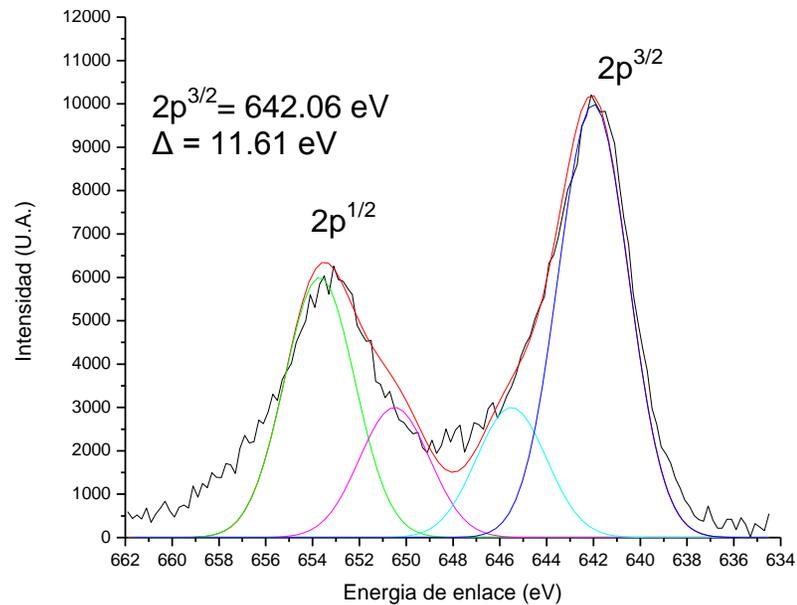


Figura 91. XPS del manganeso en el subsistema 6.

En el gráfico anterior se aprecian las transiciones $2p^{1/2}$ y $2p^{3/2}$ del manganeso, el pico correspondiente a la transición $2p^{3/2}$ se encuentra localizado a 642.06 eV, la transición $2p^{1/2}$ se localiza a 653.67 eV, existiendo un $\Delta=11.61 \text{ eV}$ entre ambas transiciones, lo cual es característico del manganeso en estado de oxidación +4.

El XPS del calcio de la **figura 92**, muestra la transición $2p^{3/2}$ a 346.5 eV y la $2p^{1/2}$ a 342.95, existe un $\Delta=3.55 \text{ eV}$, lo cual es característico para el óxido calcio.

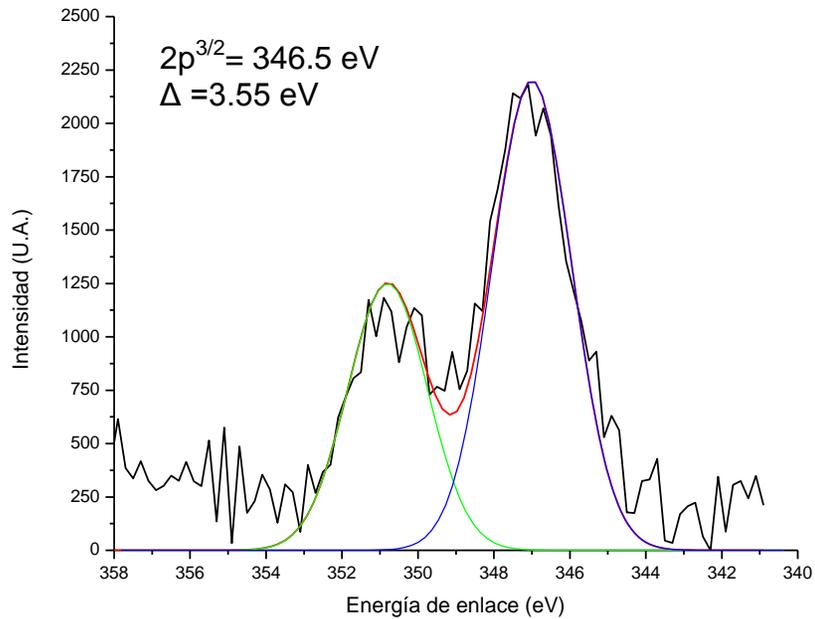


Figura 92. XPS del calcio en el subsistema 6.

A continuación se presenta el gráfico del espectro del aluminio (**figura 93**) el cual es descrito con una gaussiana, lo que indica que sólo está presente con un estado de oxidación.

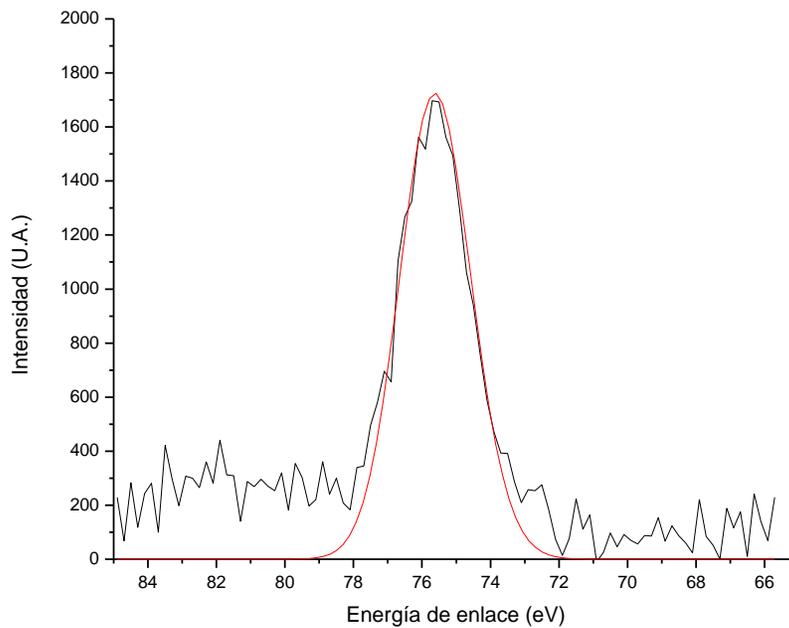


Figura 93. XPS del aluminio en el subsistema 6.

6.7 Subsistema 7: $\text{CaMnO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MnAl}_2\text{O}_5$.

Este subsistema está representado por el triángulo de compatibilidad que se muestra en la **figura 94**, dentro del cual se localiza la muestra J14 y en el cual se propone la fase MnAl_2O_5 .

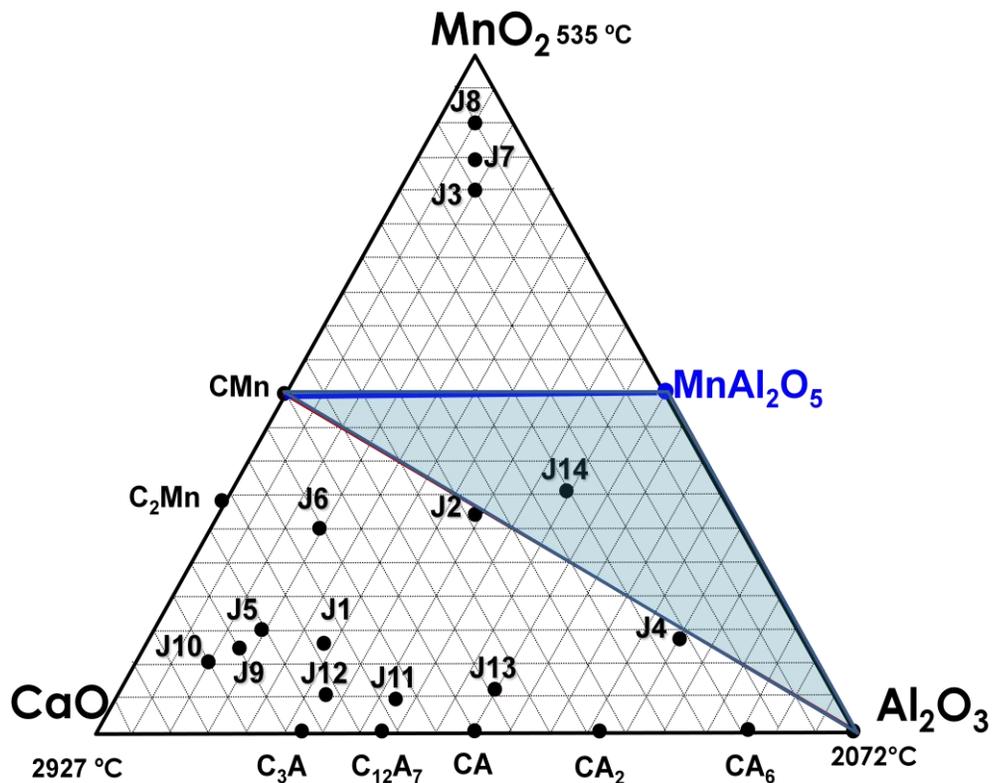


Figura 94. Sistema ternario $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MnO}_2$, muestra el subsistema $\text{CaMnO}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MnAl}_2\text{O}_5$.

En el difractograma de la **figura 95**, se pueden identificar picos correspondientes a dos fases del subsistema CaMnO_3 (rojo) y Al_2O_3 (azul). Los picos sin identificar se atribuyen a la formación de una nueva fase de aluminio-manganeso relación molar uno a uno y con fórmula química MnAl_2O_5 , la cual no se encuentra reportada en la base de datos del JCPDS o en bibliografía.

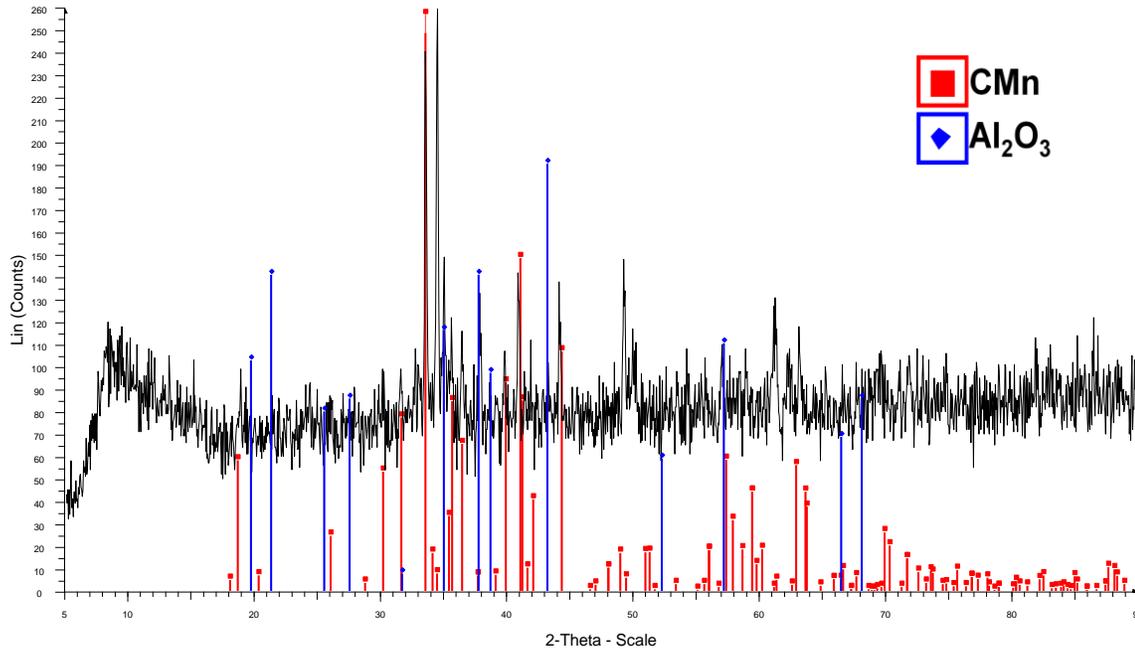


Figura 95. Difractograma de la Muestra J14 a 1000°C por 12 horas.

El análisis realizado por MOLR a la muestra J14 (**figura 96**), fue utilizando aumentos desde 50X hasta 400X. De acuerdo a lo que se observa en la figura es notorio que no posible definir de forma clara las fases presentes, debido a ésto fue necesario realizar un análisis por MEB para confirmar las fases encontradas en el análisis por difracción de rayos-X.

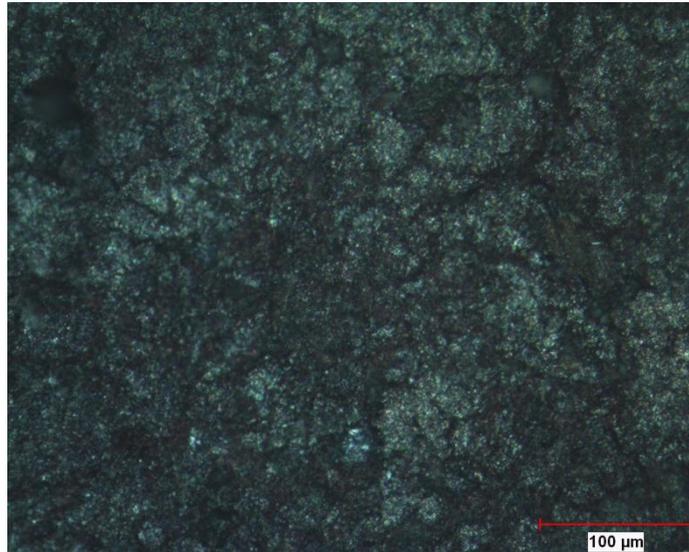


Figura 96. Micrografía a 200X de la muestra J14.

En la **figura 97** se muestran las micrografías de la muestra J14 realizadas por MEB-EDX.

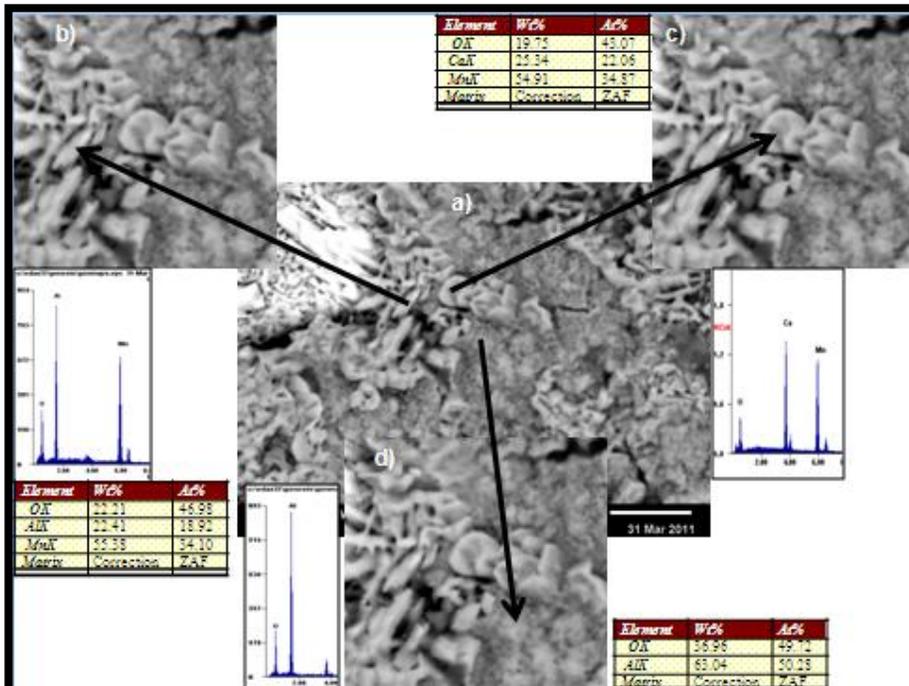


Figura 97. Micrografía obtenida por MEB-EDX de la muestra J14 tratada a 1200°C por un tiempo de 12 h. a) Vista general (10 µm), b) Vista a detalle (5 µm) fase MnA, c) Vista a detalle (5 µm) fase CMn y d) Vista a detalle (5 µm) fase Al₂O₃.

La **figura 97** (a) es una vista general de las fases presentes y (b,c,d) son la vista a detalle de cada una de las fases del subsistema, además se presenta el análisis de EDX de cada una de las fases para confirmar lo obtenido por DRX método de polvos.

En la **figura 98** se presenta el análisis de XPS de baja resolución, el cual se utilizó para la identificación de los componentes del sistema. Este análisis no brinda información sobre la especiación química de los elementos por lo que se realizó un análisis de alta resolución.

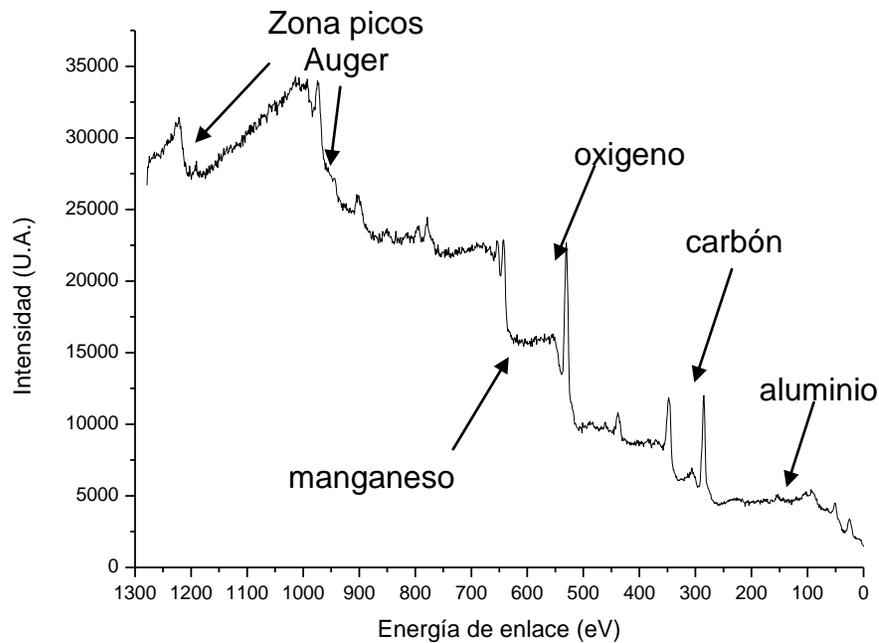


Figura 98. XPS de baja resolución del subsistema 7.

A continuación se presentaran los resultados de XPS de alta resolución en los cuales se puede hacer un análisis químico de los elementos.

En la **figura 99** se presenta el XPS de alta resolución para el manganeso, este análisis fue utilizado para poder definir si existían diferentes estados de oxidación.

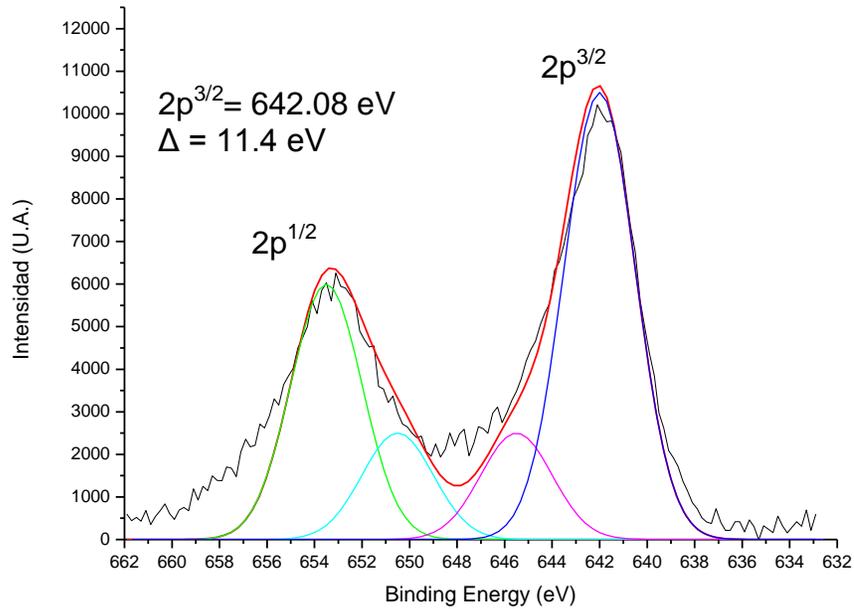


Figura 99. XPS del manganeso en el subsistema 7.

Las transición $2p^{3/2}$ del manganeso para esta muestra se encuentra a 642.08 y la $2p^{1/2}$ a 653.48 eV con un $\Delta=11.4$ eV entre ambas transiciones característico para el Mn^{+4} y debido a que los picos se describen mediante una sola gaussiana, se puede decir que solo se tiene un estado de oxidación para dicha muestra, las gaussianas del centro son atribuibles a la radiación monocromática del equipo.

En la **figura 100** se presenta el XPS del calcio, en el cual se puede apreciar, la presencia de una gaussiana para cada pico, lo que indica que sólo se encuentra una especie de calcio.

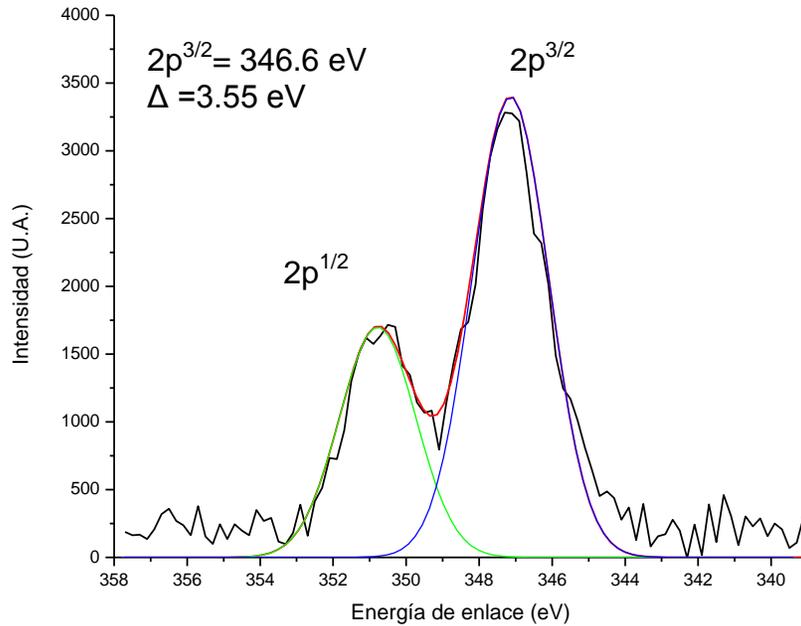


Figura 100. XPS del calcio en el subsistema 7.

A continuación se presenta el gráfico del espectro del aluminio (**figura 101**) en el cual no se puede apreciar la gaussiana que describe a este elemento, lo que quiere decir que el aluminio no se encuentra en la superficie del material, sino que se encuentra por debajo del área de penetración del equipo (2 – 3 nm).

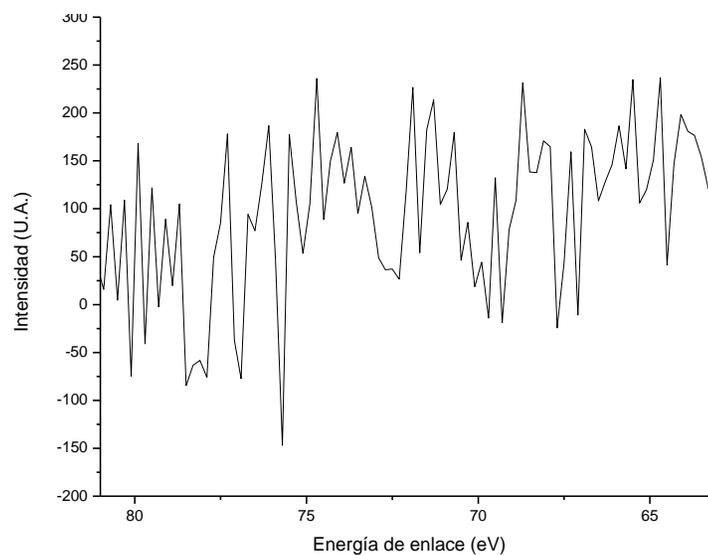


Figura 101. XPS del aluminio en el subsistema 7.

6.8 Subsistema 8: $\text{CaMnO}_3 - \text{MnO}_2 - \text{MnAl}_2\text{O}_5$.

Este subsistema está representado por el triángulo de compatibilidad que se muestra en la **figura 102**, dentro del cual se localizan las muestras tres, siete y ocho. De éstas se seleccionó la tres como representativa, las **tablas 12, 16 y 17 del APÉNDICE A**, contienen los resultados de la caracterización realizada a estas muestras.

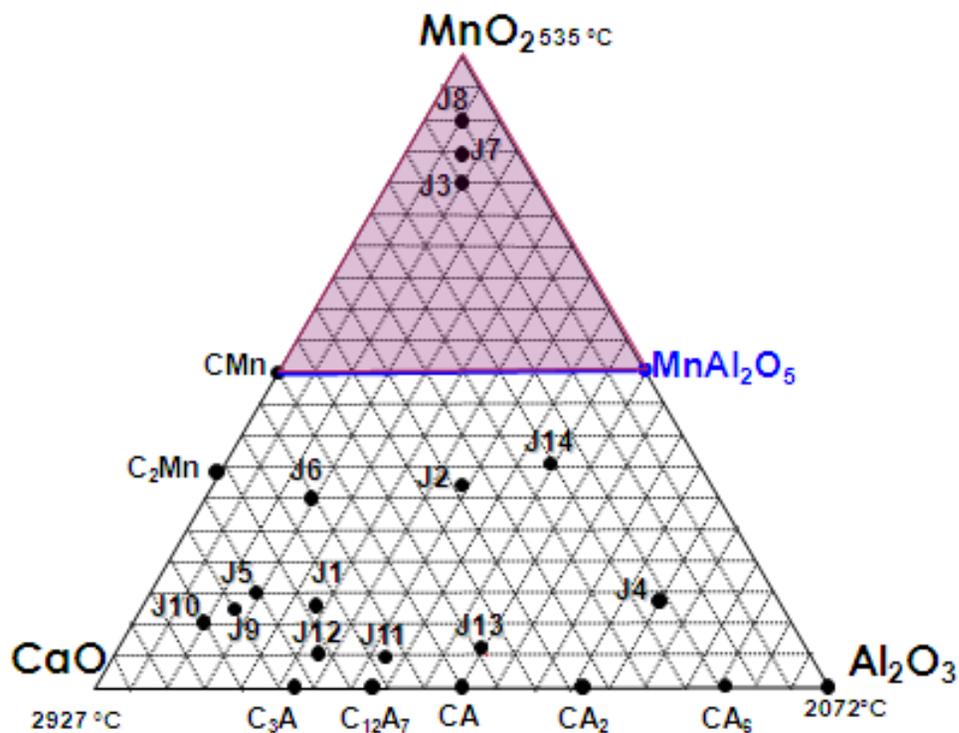


Figura 102. Sistema ternario $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MnO}_2$ que muestra el subsistema $\text{CaMnO}_3-\text{MnO}_2-\text{MnAl}_2\text{O}_5$.

En el difractograma de la **figura 103**, se pueden identificar picos correspondientes a dos fases del subsistema MnO_2 (rojo) y CaMnO_3 (azul). Los picos no identificados se atribuyen a la formación de una nueva fase de aluminio-

manganeso relación molar uno a uno y con fórmula química MnAl_2O_5 , la cual no se encuentra reportada en la base de datos del JCPDS o en bibliografía.

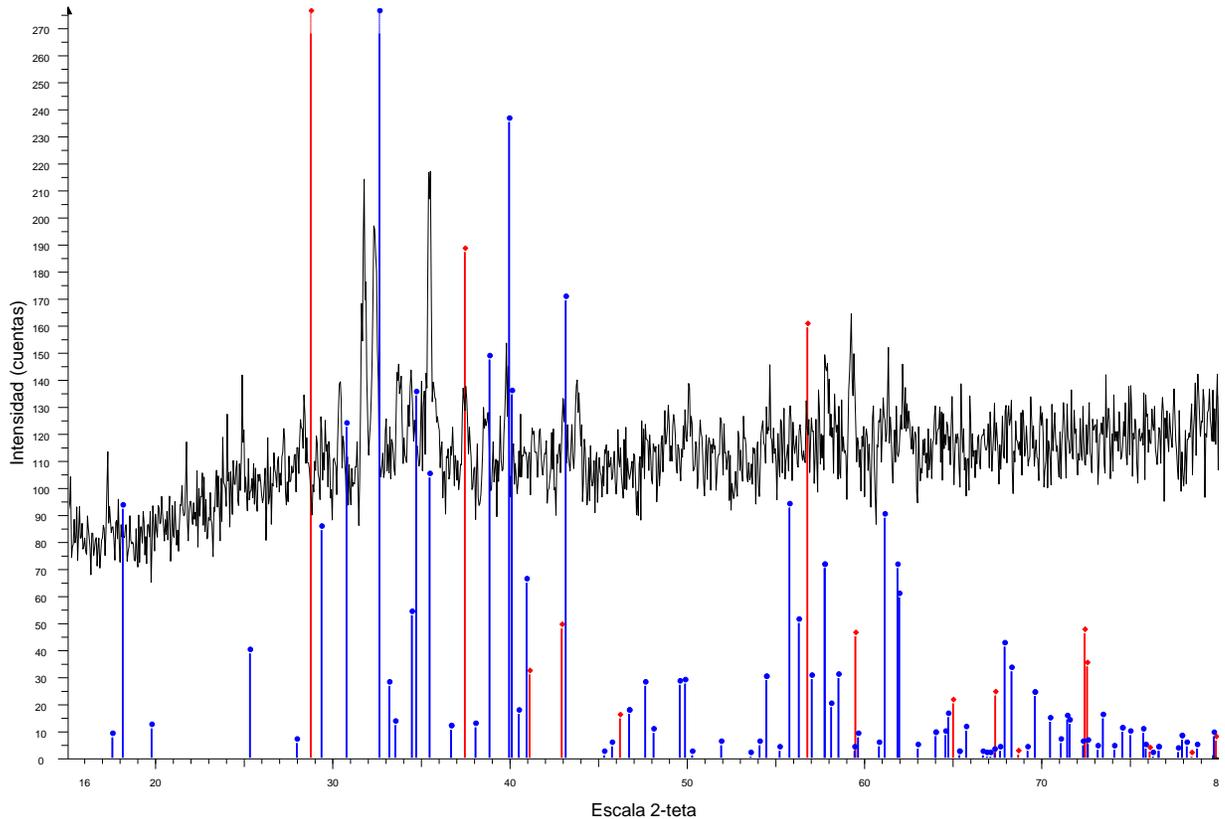


Figura 103. Difractograma de la muestra J3 tratada a 1000°C por 12 horas.

En la **figura 104** se muestra el análisis realizado por MOLR a la muestra J3, dicha muestra se analizó utilizando aumentos desde 50X hasta 400X. Debido a que no fue posible realizar una clara identificación de la fases se recurrió a la técnica de MEB para definir las fases encontradas en el análisis por difracción de rayos-X.

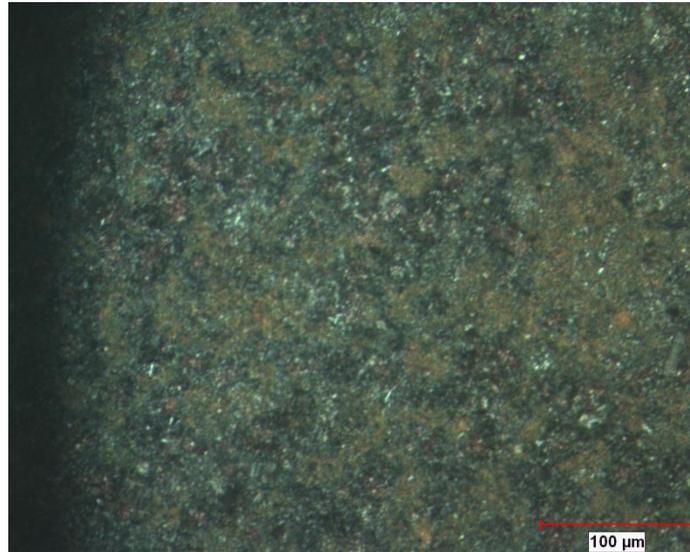


Figura 104. Micrografía a 200X de la muestra J3.

En la figura 105 se presentan los resultados por MEB-EDX de la muestra.

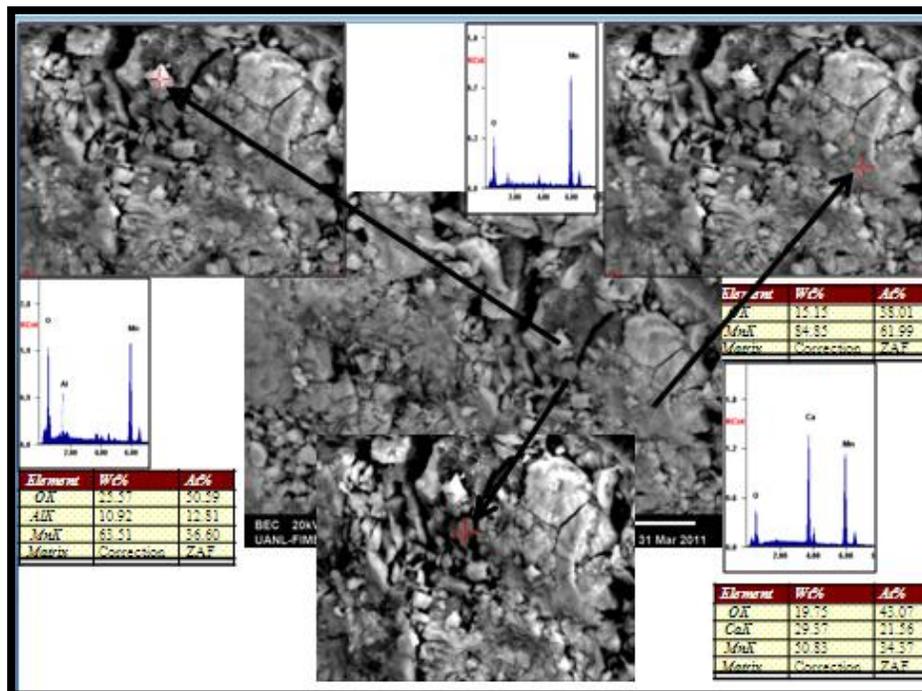


Figura 105. Micrografía obtenida por MEB-EDX de la muestra J3 tratada a 1000°C por un tiempo de 12 h.

a) Vista general (10 μm), b) Vista a detalle (5 μm) fase MnA, c) Vista a detalle (5 μm) fase Mn y d) Vista a detalle (5 μm) fase MnAl.

En la **figura 105** se puede observar en a) una vista general donde están presentes las tres fases que componen el triángulo de compatibilidad y en las vistas a detalle (b,c,d), la presencia de las tres fases que conforman el triángulo de compatibilidad correspondiente al subsistema. En la figura también se pueden ver los resultados obtenidos al realizar un análisis por EDX de forma puntual para cada una de las fases presentes, lo que indica y confirma los resultados obtenidos por DRX método de polvos.

6.9 Análisis de color de las muestras

En lo que respecta a la aplicación propuesta, se tomó la decisión de elaborar un esmalte de las composiciones ricas en manganeso (J3), aluminio (J4) y calcio (J5), para así tener un amplio panorama de las tonalidades que las composiciones son capaces de adquirir.

En la **figura 106** se presenta una pieza de arcilla quemada a 1000°C por una hora, sobre la cual se aplicó el sustrato blanco sobre el cual fue utilizado como base para los diferentes esmaltes.



Figura 106 Sustrato en el que se aplicó el esmalte.

El sustrato se preparó de acuerdo a las especificaciones utilizadas en la industria cerámica y se quemó a 1000°C por tres horas, los esmaltes tuvieron el mismo tratamiento térmico.

En la **figura 107** se muestra la probeta sobre la cual se aplicó el esmalte que contenía el pigmento de composición rica en óxido de aluminio.



Figura 107 Esmalte de composición rica en óxido de aluminio.

El esmalte se preparó de manera similar al sustrato blanco, agregándole un cinco por ciento del pigmento cerámico.

En la **figura 108** se muestra la probeta sobre la cual se aplicó el esmalte que contenía el pigmento de composición rica en óxido de manganeso.



Figura 108 Esmalte de composición rica en óxido de manganeso.

El esmalte se preparó de manera similar al sustrato blanco, agregándole un cinco por ciento del pigmento cerámico.

En la **figura 109** se muestra la probeta sobre la cual se aplicó el esmalte que contiene el pigmento de composición rica en óxido de calcio.



Figura 109 Esmalte de composición rica en óxido de calcio.

El esmalte se preparó de manera similar al sustrato blanco, agregándole un cinco por ciento del pigmento cerámico.

Una vez aplicado el esmalte a las piezas cerámicas se procedió a realizar el análisis por colorimetría para poder determinar los parámetros $L^*a^*b^*$ de los diferentes pigmentos. Dichos valores se presentan en la tabla 04 y son una medida estandarizada para expresar el color.

Tabla 04. Parámetros $L^*a^*b^*$ de los esmaltes.

Standard	L	a	b
Blanco	90.254	1.350	3.996
Trial			
Al₂O₃	65.096	10.646	30.740
MnO₂	49.779	6.308	16.547
CaO	60.173	4.197	16.364

En la **figura 110** se presentan de manera esquemática la localización de los esmaltes con respecto al blanco utilizado como referencia, según el sistema CIE* $L^*a^*b^*$.

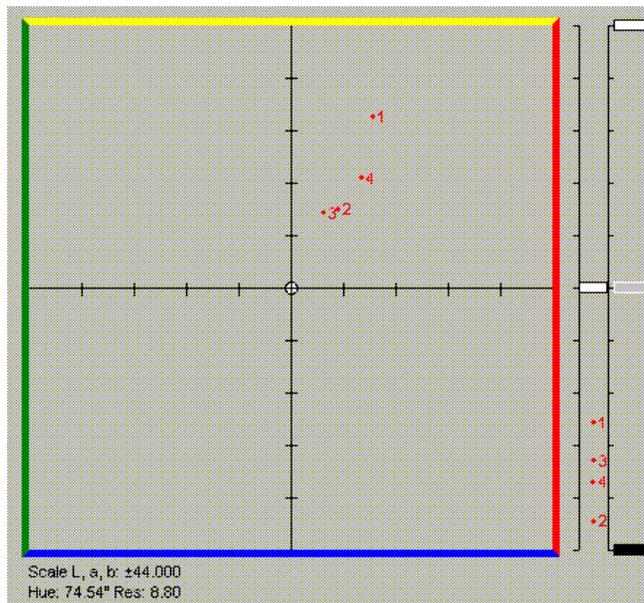


Figura 110 Localización de las muestras con respecto a la referencia.

Se puede decir de acuerdo con la **figura 110**, que los esmaltes son una combinación de amarillo y rojo, además de que son colores fríos debido a que tienden hacia el negro en luminosidad.

Debido a que el pigmento sólo se dispersa dentro de la matriz vítrea, lo que significa que no reacciona con la matriz, sólo ocurre un efecto físico de dispersión, se puede decir que los pigmentos son del tipo mordiente.

CAPÍTULO VII
CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

- Se obtuvieron las condiciones de equilibrio termodinámico para la síntesis por reacción de estado sólido controlado, determinándose que para los subsistemas del 1 al 8 la temperatura fue de 1200° C por 12 horas de reacción, mientras que para los subsistemas 7 y 8 el equilibrio se alcanzó a los 1000° C por espacio de 12 horas.
- Se determinó por difracción de rayos-X (DRX), método de polvos y se comprobó mediante MEB-EDX lo siguiente:
 - ❖ Una línea de compatibilidad. (dos fases)
 - $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33} - \text{Ca}_2\text{MnO}_4$ ($\text{C}_{12}\text{A}_7 - \text{C}_2\text{Mn}$)
 - ❖ Ocho triángulos de compatibilidad. (tres fases)
 - $\text{CaO} - \text{Ca}_2\text{MnO}_4 - \text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$. ($\text{C} - \text{C}_2\text{Mn} - \text{C}_3\text{A}$)
 - $\text{Ca}_2\text{MnO}_4 - \text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 - \text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$. ($\text{C}_2\text{Mn} - \text{C}_3\text{A} - \text{C}_{12}\text{A}_7$)
 - $\text{Ca}_2\text{MnO}_4 - \text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$. ($\text{C}_2\text{Mn} - \text{CA} - \text{C}_{12}\text{A}_7$)
 - $\text{Ca}_2\text{MnO}_4 - \text{CaMnO}_3 - \text{CaAl}_2\text{O}_4$. ($\text{C}_2\text{Mn} - \text{CMn} - \text{CA}$)
 - $\text{CaMnO}_3 - \text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{CaAl}_4\text{O}_7$. ($\text{CMn} - \text{A} - \text{CA}_2$)
 - $\text{CaMnO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaAl}_2\text{O}_7$. ($\text{CMn} - \text{A} - \text{CA}_2$)
 - $\text{CaMnO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MnAl}_2\text{O}_5$. ($\text{CMn} - \text{A} - \text{MnA}$)
 - $\text{CaMnO}_3 - \text{MnO}_2 - \text{MnAl}_2\text{O}_5$. ($\text{CMn} - \text{Mn} - \text{MnA}$)
 - ❖ Tres soluciones sólidas.
 - $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$.
 - Ca_2MnO_4
 - CaO
- De acuerdo a los resultados obtenidos por DRX método de polvos se ha identificado una posible nueva fase, a la cual se le ha propuesto una composición del 50% - 50% de $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MnO}_2$ (Al_2MnO_5).

CONCLUSIONES

- El estado de oxidación del manganeso (+4) permaneció en su estado inicial, en todo el rango de temperaturas y composiciones estudiado, lo cual se determinó por medio de XPS.
- Se obtuvieron tres pigmentos cerámicos, utilizando un blanco para comparar los colores obtenidos. Para la composición rica en manganeso (CaO= 10%, Al₂O₃= 10% y MnO₂= 80%) se obtuvo un color rojizo a simple vista, con parámetros L*a*b* (49.779, 6.308, 16.547). Para la composición rica en Al₂O₃ (CaO= 15%, Al₂O₃= 70% y MnO₂= 15%) un color a simple vista crema con parámetros L*a*b* (65.096, 10.646, 30.740). Y finalmente para la rica en CaO (CaO= 70%, Al₂O₃= 15% y MnO₂= 15%) el color observado a simple vista fue café claro con parámetros de L*a*b* (60.173, 4.197, 16.364).
- De acuerdo a la clasificación de pigmentos descrita en la tesis los pigmentos obtenidos se clasifican como mordientes debido a que el agente cromóforo (pigmento) solo está incorporado superficialmente en la estructura receptora.

CAPÍTULO VII
BIBLIOGRAFIA

REFERENCIAS

- 1) Lomas M Martín. y Miró J. Veciana, "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 (2000), No. 20, Volumen 53.
- 3) European Commission."Construction and Demolition Waste Practices and their Economics Impact". Report to DGXI, Symonds, February 2003.
- 4) La Grega D. M., Buckingham L. P. y Evans J. C., "Gestión de Residuos Tóxicos", Mc. Graw Hill, Madrid (1996).
- 5) Bolio-Arceo H. y Glasser F. P., "Journal Advances in Cement Research", Volumen 10, (1998), 25.
- 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 H. et al; J. Adv. in Cem. Res. Vol. 10, No. 1 p. 25-32, 1998.
- 8) Bolio H. et al. J. Adv. in Cem. Res. Vol. 12, No. 4 p. 173-179, 2000.
- 9) Vázquez B.; Tesis maestría en ciencias con esp. en Ingeniería Cerámica Esc. Posgrado F.C.Q.- UANL, 1997.
- 10) Vázquez B. et al; Journal of Solid state chemistry, 166, p 191-196 2002.
- 11) Levin E.M., Robbins C.R., McMurdie H.F., Phase Diagram for Ceramists. The American Ceramic Society Inc. USA, vol.2, fig 2484-2487, vol. 6, fig 6679, 1964
- 12) Levin E.M., Robbins C.R., McMurdie H.F., Phase Diagram for Ceramists. The American Ceramic Society Inc. USA, vol.1, fig 630-639, 672, vol. 2, fig 2493-2498, vol. 6, fig 6684, 6685, vol. 92-046, 1964.
- 13) Levin E.M., Robbins C.R., McMurdie H.F., Phase Diagram for Ceramists. The American Ceramic Society Inc. USA, vol.1, fig 275, vol. 2, fig 2321, vol. 92-004, 1964.
- 14) Sánchez Muñoz L., Carda Castello J.B., tomo 1 esmaltes y pigmentos cerámicos, ed. Faenza editrice ibérica, 2002.

- 15) Fernández Navarro J.M., El Vidrio, ed. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid España, 1991.
- 16) Lide D.R., Handbook of Chemistry and Physics, 71st ed. p 4–100 y 118, 1991
- 17) Bucchi, R., “Feature on the Role of Minor Compounds in Cement Clinker – Part 1, “ World Cement Technology, London, U.K., pp. 210-231, June(1981).
- 18) Lea, F.M. Chemistry of Cement and Concrete, 3rd. Ed., Arnold, Chemical Publishing Co., New York, U.S.A., London, U.K., (1971).
- 19) Knöfel, D., Strunge, J., and Bambauer, H.U., “Incorporation of Manganese in Tricalcium Silicate,” Zement-Klink-Gips, Bauverlag GMBH/Maclean Hunter, Wiesbaden, Germany, Vol. 12, pp. 651-655, (1984).
- 20) Gutt, W., and Osborne, G.J., “Effect of Manganese, iron and fluorine on the properties of tricalcium silicate,” Transactions of British Ceramic Society, Stoke-on-Trent, England, Vol.68, No.3, pp. 129-136, (1969).
- 21) Miller, F.M., “Minor Elements in Cement Clinker,” Paper No.16, PCA Cement Chemist’s Seminar, Portland Cement Association, Skokie, Illinois, U.S.A., (1976).
- 22) Puertas. F., Glasser, F.P., Blanco-Varela Ma. T., and Vásquez, T., “Influence of the Kiln Atmosphere on Manganese Solid Solution in C₃S and C₂S,” Cement and Concrete Research, Elmsford, New York, U.S.A., Vol. 18, pp, 783-788 (1988).
- 23) Knöfel, D., and Gies, A., “Effect of Manganese on the Properties of Portland Cement Clinker and Portland Cement,” Zement-Klink-Gips, Bauverlag GMBH/Maclean Hunter, Wiesbaden, Germany, No.7, pp. 402-408, (1983).
- 24) Voet “Bioquímica” editorial Panamericana 3^aEd. (2006).
- 25) Gibbs J. M. The Collected Work of J. W. Gibbs, Volumen I, Longmans, Green and Co., New York, 1928, Pp 54-371.
- 26) Gibbs J. M. The collected work of J. W. Gibbs, Trans. Conn. Acad. Sci., 3, (1876), pp 108-248 y 343-524.
- 27) West A. R.; Solid State Chemistry and its Application, Editorial John Wiley and Sons, (1996).

-
- 28) Floyd A. H.; Introduction to Phase Equilibria in Ceramic System, Marcel Dekker, Inc. USA, (1984).
- 29) Merian E. L., Carl R. R. and Howard F. M., Phase Diagrams for Ceramist, The American Ceramic Society Inc. USA, Vol. 1, (1964).
- 30) 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, Copyrighth by the American Ceramic Society, Printed in USA, Metal Oxide Systems, pp 09-25.
- 31) 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, Copyrighth by the American Ceramic Society, Printed in USA, Metal Oxide Systems, (Figuras 712, 598 y 630), (1960), pp 246, 210 y 219.
- 32) 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).
- 33) 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, (1999), Pp 2193-2203.
- 34) 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, (2000), Pp 919-927.
- 35) 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).
- 36) Monrós G., Badenes J.A., García A., Tena M. A., "El color de la cerámica: Nuevos Mecanismos en pigmentos para los nuevos procesados de la industria cerámica" Publicacions de la Universitat Jaume I, D.L. 2003.
- 37) Taylor H. F. W.; "La Química de los Cementos"; Vol. II, cuarta parte; Cap. 2 Welch J. H.; "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).

-
- 38) Shepherd E. S., Rankin G. A. and Wright F. E.; "The Binary System of Alumina with Silica, Lime and Magnesia", Amer. J. Sci., 28[4], 293-301, (1909).
- 39) Lee F. M. and Desh C. H.; "The Chemistry of Cement and Concret" 2° Edición Edward Arnold and Co. p 52 London, (1956).
- 40) 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).
- 41) Majumdar A. J.; "The Quaternary Phase in High-Alumina Cement" Trans. Brit. Ceram. Soc., 63[7] 357 (1964).
- 42) Lagerquist V. K.; Wallmark S. Y., A. Z. "Westgren; X-Ray Study of the System CaO-Al₂O₃-SiO₂" (in Ger) Anorg. Chem., 234, 1-16, 1937.
- 43) Rankin G. A. and Wright F. E.: "The Ternary System CaO-Al₂O₃-SiO₂" J. Amer. Sci; 39 [4th series] 1-79, (1915).
- 44) Fililenko N. E. and Lavrov I. V.; "Calcium Hexaluminate in the System CaO-Al₂O₃ (in Russ)", Dokl. Akad. Nauk SSSR, 66, 673-676 (1949), and "The System CaO-Al₂O₃", 64, 529-532, (1949).
- 45) Williamson J. and Glasser F. P.; J. Appl. Chem., 12, 535, (1962).
- 46) Goldsmith J. R.; "The Compound CaO.2Al₂O₃", J. Geol, 56, 80-81, 1948.
- 47) Gloria C. and Burdese A., "The Binary System Calcium Oxide-Aluminum Oxide", Roentgengraphic Studies. Conducted with Mono-Crysatls of CaO-Al₂O₃ Isolated from Aluminous Cement., Ric., Sci, 21, 1613-1622, (1951).
- 48) Wisnyi L. G.; "The High Alumina Phses in the System Lime-Alumina", Ph. D. Thesis. Rutgers University, New Brunswick, NJ, (1965).
- 49) Rolin M. and Pham H. T.; "Phase Diagram of Mixtures not Reacting with Molybdenum" (in Fr.), Rev. Hutes. Temp. Refract., 2, 175-185, (1965).
- 50) Rolin M. and Pham H. T.; "Le Systeme Aluminate de Calcium-Alimune", Rev. Hutes. Temp. Refract., 2 [2] 181, (1965).
- 51) Nurse R. W., Welch J. H. and Majundar A. J., "The CaO-Al₂O₃ System in a Moisture-free Atmosphere", Trans. Br. Ceram. Soc., 64, 409-18, (1965).

-
- 52) Ramakrishna Rao R.; "Liquidus Relation in the Quaternary Subsystem CaAl_2O_4 - CaAl_4O_7 - $\text{CaAl}_2\text{SiO}_7$ - MgAl_2O_4 ", J. Am. Ceram. Soc. 51 [1] 50-54, (1968).
- 53) Hallstedt B., "Assessment of the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ System", J. Am. Ceram. Soc. 73 [1] 15-23 (1990).
- 54) Sundman B., Jansson B. and Andersson J. O.; "The Thermo-Cal Data Bank System, CALPHAD: Comput Coupling Phase Diagrams Thermochem", 9, 153-90 (1985).
- 55) 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).
- 56) 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).
- 57) 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).
- 58) Eliezer 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).
- 59) Chatterjee A. K. and Zhmoldin G. I.; J. Mater. Sci. 7 [1] 93 (1972).
- 60) Barezak V. J. and Insley R. H., "Phase Diagram for Ceramist", System Al_2O_3 - SnO_2 , Fig. 315, Journal American Ceramic Society, 45, [3] 144 (1972).
- 61) Pask J. A.; "Importance of Starting Materials on Reactions and Phase Equilibria in the Al_2O_3 - SiO_2 System", J. of the European Ceram. Soc., 16, 101-08 (1996).
- 62) Jeresbtsov D.A., Milkhaïlov G.G.; "Phase Diagram $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ System", Ceram. International, 27, 25-28 (2001).

-
- 63) Novokhatskii, I.A., Lenev, L.M., Savinskaya, A.A., and Gorokh A.V., Zh. Neorgan. Khim., 11 [2] 427 (1966); Russ. J. Inorg. Chem. (English Transl.), 232 (1966).
- 64) 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).
- 65) Bauer W. H. and I Gordon.; J. Am. Ceram. Soc., 33, 140 (1950) y 34, 250 (1951).
- 66) 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).
- 67) Shears E. C. and Archibald W. A.; Iron Steel (London), 27,26 (1954).
- 68) Toropov N. A. and Galakhov F. Y.; "The Mullite Problem" Voprsy Petrografi Mineral, Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 2, 245-55 (1953).
- 69) 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).
- 70) Welch J. H., Nature, Land, 186, 545 (1960) and Trans. 7th Int. Ceram. Cong. Londres p. 197 (1960).
- 71) Grofcsik J. and Tamás F.; "Mullite, Its Structure, Formation and Significance" Akadémicas Kiado, Budapest. (1961).
- 72) Trômel 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).
- 73) 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).
- 74) 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).
- 75) 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).
- 76) Toropov N. A. and Galakhov F. Y., Izvest. Akad. Nauk. SSSR Otdel. Khim. Nauk., 9 (1958).

-
- 77) Sacks *et al.*, J. Am. Ceram. Soc., (1991).
- 78) Guse W., J. Crystal Growth, 26 y 151, (1974).
- 79) Guse W. and Mateika D., J. Crystal Growth, 26 y 237, (1974).
- 80) Shindo I. D., Thesis, TOHOKU University, Japan, (1980).
- 81) 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).
- 82) 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).
- 83) Pask J. A., Ceramics Int., 9, 107, (1983).
- 84) Pask J. A., Ceramics Developments-Materials Science Forum, part 1, eds C. C. Sorred and B. Ben-Nisan, p 1, (1988).
- 85) 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).
- 86) Zhang X. W., Tomsia A. P., Yoldas B. E. and Pask J. A., J. Am. Ceram. Soc., 70, 704, (1987).
- 87) 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).
- 88) Risbud S. H., Draper V.F. and Pask J. A., J. Am. Ceram. Soc., 61, 471, (1978).
- 89) Krivier W. M. and Pask J. A., J. Am. Ceram. Soc., 66 y 649, (1983).
- 90) 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).
- 91) Prochazka S. and Klug F. J., Infrared-Transparent Mullite Ceramic, J. Am. Ceram. Soc., 66 [5] 874-880 (1983).
- 92) 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).
- 93) 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).
- 94) Raganathan, T., MacKean, B.E., and Muan, A., J. Am. Ceram. Soc., 45 [6] 280 (1962).
- 95) Riboud, P.V., and Muan, A., J. Am. Ceram. Soc., 46 [1] 35 (1963).

-
- 96) Day A. L. and Shepherd E. S., "The Lime-Silica Series of Minerals", J. Am. Chem. Soc., 28 [9] 1089-1114, (1906).
- 97) Greig J. W., "Inmiscibility in Silicate Melts", Amer. J. Sci., 13 [5thseries] 1,154 (1927).
- 98) Nurse R. W., proceedings of the Third International Symposium on the Chemistry of Cement, London 1952, p 56. Cement and Concrete Association, Londres (1954).
- 99) 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).
- 100) Tromel G., Naturwissenschaften, 36, 88, (1949).
- 101) Yannaquis N. and Guinier A., Bull. Soc. Franc. Minér., 82, 126, (1959).
- 102) Smith D. K., Majumdar A. J. and Ordway F., J. Am. Ceram. Soc., 44, 405 (1961).
- 103) Vasenin F. I., Zh. Prikl. Khim., Leningr., 21, 429 (1948).
- 104) Toropov N. A., Volkonskii B. V. and Sadkov V.I., Dokl. Akad. Nauk, SSSR, 112, 467 (1957).
- 105) Newman E. S. and Wells L. S., J. Res. Nat. Bur. Stand., 36, 137 (1946).
- 106) Bogue R. H., "The Chemistry of Portland Cement" 2da Ed. Reinhold, Publishing Co. New York, (1955).
- 107) 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).
- 108) Burggraaf A. J., "Science of Ceramics", edited by K. J. de Vries, Vol. 9, Published by the Nederlandse Keramische Vereniging, p. 292 (1977).
- 109) Hanic F., Kaprálik I., Figus V. and Stracelsky J., "Polymorphism and Transformation of β -Ca₂SiO₄", Trans J. Br. Ceram. Soc., 82, 205-07, (1983).
- 110) 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).
- 111) Hanic F., Kamarad J., Stracelsky J. and Kaprálik I., "The p-T Diagram of Ca₂SiO₄", Br. Ceram. Trans. J., 86, 194-98, (1987).
- 112) 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 Zircona III, Copyright the American Ceramic Society Advances in Ceramics, Vol. 24, 145-155 (1988).

- 113) Kriven W. M., "Possible Alternative Transformation Tougheners to Zirconia: Crystallographic Aspects", *J. Am. Ceram. Soc.* 71, [12] 1021-30, (1988).
- 114) Philips B. and Muan A., *J. Am. Ceram. Soc.*, 42 [9] 414, (1959).
- 115) 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).
- 116) 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).
- 117) 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 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ". *J. Am. Ceram. Soc.*, 39, 423-433, (1956).
- 118) 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).
- 119) 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).
- 120) Welch J. H., *J. Sci. Instrum.*, 31, 458 (1954) y en: *J. Sci. Instrum.*, 38, 402 (1961).
- 121) Davis G. L. y Tuttle O. F., *J. Am. Sci. Volumen de Bowen* 107, (1958).
- 122) Welch J. H., *Proc. 3rd International Symposium on Reactivity of Solids*, Madrid, 1956, Vol. 2, p 667, (1958).
- 123) 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).
- 124) 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).
- 125) 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).
- 126) 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).

-
- 127) Massazza, F., *Ann. Chim. (Rome)*, 53, 1016 (1963).
- 128) Rankin, G. A., and Merwin, H.E., "The Ternary System CaO-Al₂O₃-MgO". *Z. Anorg. U. Allgem. Chem.*, 96, 309 (1916), el mismo trabajo en: *J. Am. Chem. Soc.*, 38.
- 129) Sosman, R.B., and Andersen, O., "Composite Phase Equilibrium Diagram CaO-Al₂O₃-MgO", U.S. Steel Corporation, (1933).
- 130) Parker, T.W., and Ryder, J.F., 3er Proc. Int. Symp. Chem., Publ. by "The Cement and Concrete Association", London p 485 (1954).
- 131) Midgley, C.M., Proc. 3rd Int. Symp. Chem. London 1952. Publ. by the Cement and Concrete Association, London (1954).
- 132) Midgley, C.M., and Gross, K.A., Proc. 3rd Int. Symp. Chem. London (1951).
- 133) Welch, J.H., *Nature, London*, 191, 559 (1961); *J. Sci. Inst.*, 38, 402 (1961).
- 134) Nurse, R.W., and Welch, J.H., *J. Sci. Inst.*, 27, 97, (1950).
- 135) Kumar, R.V., and Kay, D.A.R., *Metall. Trans. B.*, 16, 107 (1985).
- 136) Hallstedt, B. "Thermodynamic Assessment of the System CaO-MgO-Al₂O₃", *J. Am. Ceram. Soc.* 78 [1] 193-98 (1995).
- 137) Góbbels, M., Woermann, E., and Jung, J., "The Al-Rich Part of the System CaO-Al₂O₃-MgO. Part I. Phase Relationships", *J. Solid State Chem.*, 120, 358-63 (1995).
- 138) Iyi, N., Góbbels, M., Matsui, Y., "The Al-Rich Part of the System CaO-Al₂O₃-MgO. Part II. Structure Refinement of Two New Magnetoplumbite-Related Phases", *J. Solid State Chem.* 120, 364-71 (1995).
- 139) Aza, A.H., "Diseño y desarrollo de materiales de alta alumina con Matrices de Espinela y Hexaluminato Calcico. Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias, Universidad Autonoma de Madrid, Madrid, España, Octubre (1997).
- 140) Smart L. y Moore E.; *Química del Estado Sólido. Una Introducción*, Editorial Addison Wesley Iberoamericana, (1995).
- 141) Geoff Rayner-Canham, "Química Inorgánica Descriptiva", Editorial Prentice Hall, Segunda Edición en español, México (2000), Págs. 248, 249, 285-298.

- 142) Rodríguez J. y López T., "Gran enciclopedia de Minerales y Fósiles", Editorial Servilibro, Madrid, España, Págs. 68, 106 y 107, (1990).
- 143) Jenkins, R., & Snyder, R.L., "Introduction to X-Ray Powder Diffractometry" Ed. John Wiley & Sons Inc., 1996.
- 144) Cullity, B.D., & Stock, S.R., "Elements of X-Ray Diffraction" Ed. Prentice Hall, Third Edition., 2001.
- 145) William, D., Callister, Jr. "Materials Science and Engineering an Introduction" Ed. Wiley, Sixth Edition, 2003.
- 146) Gabbott, P., "Principles and Applications of Thermal Analysis" Ed. Blackwell Publishing Ltd, 2008.
- 147) Haines, P. J., "Thermal Methods of Analysis", London, Blackie, (1995).
- 148) Barrera H., Plaza C. R. R., "El microscopio Óptico", Valdez editores, España (1997).
- 149) Lee, W.E., Rainforth, W.M., "Ceramic Microstructures Property control by processing", Kluwer Academic Publishers 1ª edición 1994.
- 150) Elemental Analysis User's Manual 2400 Series II CHNS/O Analyzer Perkin Elmer Instruments LLC; United Kingdom, Abril (1998).
- 151) Moulder J.F., Stickle W.F., Sobol P.E., Bomben K.D.: Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy; Perkin-Elmer Corporation Physical Electronics Division; segunda edición; E.U.A.; 1992.

APÉNDICE A
CONTROL TÉRMICO DE LAS MUESTRAS

CONTROL TÉRMICO DE LAS MUESTRAS

Tabla 05 Control Térmico de la Muestra J1 en Atmósfera controlada de N₂.

Muestra	Composición (%p) CaO-Al ₂ O ₃ -MnO ₂	T (°C)	t (Hrs.)	FASES PRESENTES
J1	50 – 33.3 – 16.7%	300	3	Al ₂ O ₃ , MnO ₂ , Ca(OH) ₂ , CaCO ₃
		350	3	Al ₂ O ₃ , MnO ₂ , Ca(OH) ₂ , CaCO ₃
		400	3	Al ₂ O ₃ , MnO ₂ , Ca(OH) ₂ , CaCO ₃
		450	3	Al ₂ O ₃ , MnO ₂ , Ca(OH) ₂ , CaCO ₃
		500	3	Al ₂ O ₃ , MnO ₂ , Ca(OH) ₂ , CaCO ₃
		550	3	Al ₂ O ₃ , MnO ₂ , Ca(OH) ₂ , CaCO ₃
		600	3	Al ₂ O ₃ , MnO ₂ , Ca(OH) ₂ , CaCO ₃
		650	3	Al ₂ O ₃ , MnO ₂ , Ca(OH) ₂ , CaCO ₃
		700	3	Al ₂ O ₃ , MnO ₂ , Ca(OH) ₂ , CaCO ₃
		750	3	CaO, Al ₂ O ₃ , Ca(OH) ₂ , MnO ₂
		800	5	Al ₂ O ₃ , MnAl ₂ O ₄ , MnO ₂ , Ca(OH) ₂
		850	5	CaO, Al ₂ O ₃ , Mn ₂ O ₃ , Mn ₃ O ₄ , MnO ₂ , Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃
		J1	50 – 33.3 – 16.7%	900

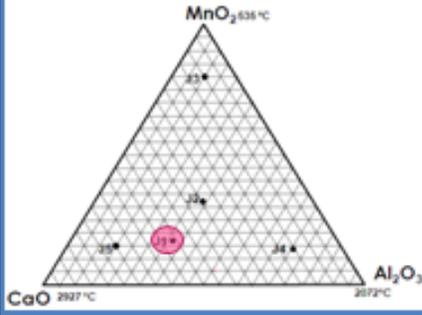
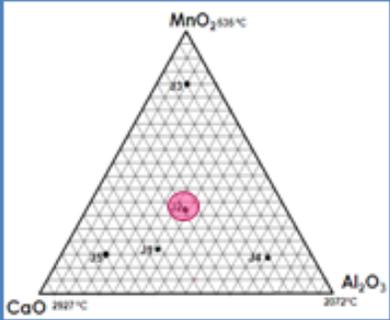


Tabla 06 Control Térmico de la Muestra J2 en Atmósfera controlada de N₂.

Muestra	Composición CaO-Al ₂ O ₃ -MnO ₂	T (°C)	t (Hrs.)	Fases Presentes
J2	33.3 – 33.3 – 33.3%	300	3	Al ₂ O ₃ , MnO ₂ , Ca(OH) ₂ , CaCO ₃
		350	3	Al ₂ O ₃ , MnO ₂ , Ca(OH) ₂ , CaCO ₃
		400	3	Al ₂ O ₃ , MnO ₂ , Ca(OH) ₂ , CaCO ₃
		450	3	Al ₂ O ₃ , MnO ₂ , Ca(OH) ₂ , CaCO ₃
		500	3	Al ₂ O ₃ , MnO ₂ , Ca(OH) ₂ , CaCO ₃
		550	3	Al ₂ O ₃ , MnO ₂ , Ca(OH) ₂ , CaCO ₃
		600	3	Al ₂ O ₃ , MnO ₂ , Ca(OH) ₂ , CaCO ₃
		650	3	Al ₂ O ₃ , MnO ₂ , Ca(OH) ₂ , CaCO ₃
		700	3	Ca(OH) ₂ , CaCO ₃ , Al ₂ O ₃ , MnO ₂ , Ca ₃ (Al ₅ O ₁₃)
		750	3	CaO, Al ₂ O ₃ , MnO ₂ , MnAl ₂ O ₄ , CaMnO ₃ , Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃
		800	5	CaO, Al ₂ O ₃ , Mn ₃ O ₄ , Mn ₂ O ₃ , MnO ₂ , Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃
		850	5	CaO, Al ₂ O ₃ , Mn ₃ O ₄ , MnO ₂
		J2	33.3 – 33.3 – 33.3%	900



CONTROL TÉRMICO DE LAS MUESTRAS

Tabla 07 Control Térmico de la Muestra J3 en Atmosfera controlada de N₂.

Muestra	Composición CaO-Al ₂ O ₃ -MnO ₂	T (°C)	t (Hrs.)	Fases Presentes
J3	10 – 10 – 80%	300	3	Al ₂ O ₃ , MnO ₂ , Ca(OH) ₂ , CaCO ₃
		350	3	Al ₂ O ₃ , MnO ₂ , Ca(OH) ₂ , CaCO ₃
		400	3	Al ₂ O ₃ , MnO ₂ , Ca(OH) ₂ , CaCO ₃
		450	3	Al ₂ O ₃ , MnO ₂ , Ca(OH) ₂ , CaCO ₃
		500	3	Al ₂ O ₃ , MnO ₂ , Ca(OH) ₂ , CaCO ₃
		550	3	Al ₂ O ₃ , MnO ₂ , Ca(OH) ₂ , CaCO ₃
		600	3	Al ₂ O ₃ , MnO ₂ , Ca(OH) ₂ , CaCO ₃
		650	3	Al ₂ O ₃ , MnO ₂ , Ca(OH) ₂ , CaCO ₃
		700	3	Ca(OH) ₂ , CaCO ₃ , Al ₂ O ₃ , MnO ₂
		750	3	Ca(OH) ₂ , Al ₂ O ₃ , MnO ₂
		800	5	Al ₂ O ₃ , Mn ₃ O ₄ , MnO ₂ , CaMnO ₃
		850	5	Al ₂ O ₃ , Mn ₃ O ₄ , MnO ₂ , CaMnO ₃
J3	10 – 10 – 80%	900	5	Al ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ , CaMnO ₃ , MnAl ₂ O ₄ desaparece el de 800

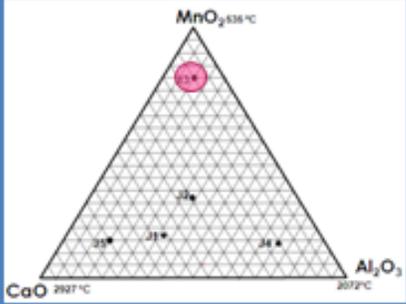
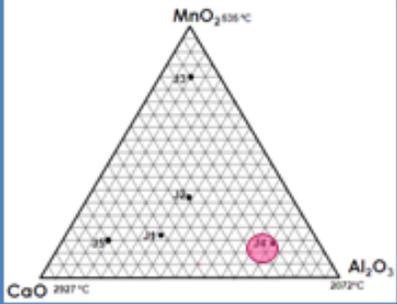


Tabla 08 Control Térmico de la Muestra J4 en Atmosfera controlada de N₂.

Muestra	Composición CaO-Al ₂ O ₃ -MnO ₂	T (°C)	t (Hrs.)	Fases Presentes
J4	15 – 70 – 15%	300	3	Al ₂ O ₃ , MnO ₂ , Ca(OH) ₂ , CaCO ₃
		350	3	Al ₂ O ₃ , MnO ₂ , Ca(OH) ₂ , CaCO ₃
		400	3	Al ₂ O ₃ , MnO ₂ , Ca(OH) ₂ , CaCO ₃
		450	3	Al ₂ O ₃ , MnO ₂ , Ca(OH) ₂ , CaCO ₃
		500	3	Al ₂ O ₃ , MnO ₂ , Ca(OH) ₂ , CaCO ₃
		550	3	Al ₂ O ₃ , MnO ₂ , Ca(OH) ₂ , CaCO ₃
		600	3	Al ₂ O ₃ , MnO ₂ , Ca(OH) ₂ , CaCO ₃
		650	3	Al ₂ O ₃ , MnO ₂ , Ca(OH) ₂ , CaCO ₃
		700	3	Al ₂ O ₃ , MnO ₂ , Ca(OH) ₂ , CaCO ₃
		750	3	Al ₂ O ₃ , CaO, Mn ₃ O ₄ , MnO ₂
		800	5	Al ₂ O ₃ , CaO, Mn ₃ O ₄ , MnO ₂
		850	5	Al ₂ O ₃ , CaO, Mn ₃ O ₄ , MnO ₂
J4	15 – 70 – 15%	900	5	Al ₂ O ₃ , CaO, Mn ₃ O ₄



CONTROL TÉRMICO DE LAS MUESTRAS

Tabla 09 Control Térmico de la Muestra J5 en Atmosfera controlada de N₂.

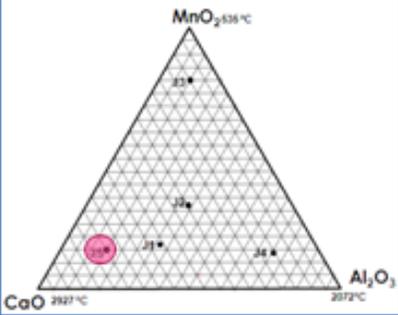
Muestra	Composición CaO-Al ₂ O ₃ -MnO ₂	T (°C)	t (Hrs.)	Fases Presentes
	70 – 15 – 15%	300	3	Al ₂ O ₃ , MnO ₂ , Ca(OH) ₂ , CaCO ₃
		350	3	Al ₂ O ₃ , MnO ₂ , Ca(OH) ₂ , CaCO ₃
		400	3	Al ₂ O ₃ , MnO ₂ , Ca(OH) ₂ , CaCO ₃
		450	3	Al ₂ O ₃ , MnO ₂ , Ca(OH) ₂ , CaCO ₃
		500	3	Al ₂ O ₃ , MnO ₂ , Ca(OH) ₂ , CaCO ₃
		550	3	Al ₂ O ₃ , MnO ₂ , Ca(OH) ₂ , CaCO ₃
		600	3	Al ₂ O ₃ , MnO ₂ , Ca(OH) ₂ , CaCO ₃
		650	3	Al ₂ O ₃ , MnO ₂ , Ca(OH) ₂ , CaCO ₃
		700	3	Al ₂ O ₃ , CaO, Mn ₃ O ₄ , MnO ₂
		750	3	Al ₂ O ₃ , CaO, Mn ₃ O ₄ , MnO ₂
		800	5	CaPbO _{3-x} , b-Ca ₄ Fe ₁₄ O ₂₅
		850	5	CaPbO _{3-x} , b-Ca ₄ Fe ₁₄ O ₂₅
	J5	70 – 15 – 15%	900	5

Tabla 10 Control Térmico de la Muestra J1 en Atmosfera de Vacío.

Muestra	Composición CaO-Al ₂ O ₃ -MnO ₂	Temperatura	Fases Presentes
J1	50 – 33.3 – 16.7%	1000	Ca ₂ MnO ₄ , Al ₂ O ₃ , Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃
J1	50 – 33.3 – 16.7%	1100	Ca ₂ MnO ₄ , Al ₂ O ₃ , Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃
J1	50 – 33.3 – 16.7%	1200	Ca ₂ MnO ₄ , Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃

Tabla 11 Control Térmico de la Muestra J2 en Atmosfera de Vacío.

Muestra	Composición CaO-Al ₂ O ₃ -MnO ₂	Temperatura	Fases Presentes
J2	33.3 – 33.3 – 33.3%	1000	Ca ₂ MnO ₄ , Al ₂ O ₃ , CaMnO ₃ , CaAl ₂ O ₄
J2	33.3 – 33.3 – 33.3%	1100	Ca ₂ MnO ₄ , Al ₂ O ₃ , CaMnO ₃ , CaAl ₂ O ₄
J2	33.3 – 33.3 – 33.3%	1200	Al ₂ O ₃ , CaMnO ₃ , CaAl ₂ O ₇

CONTROL TÉRMICO DE LAS MUESTRAS

Tabla 12 Control Térmico de la Muestra J3 en Atmosfera de Vacío.

Muestra	Composición CaO-Al ₂ O ₃ -MnO ₂	Temperatura	Fases Presentes
J3	10 – 10 – 80%	1000	Al ₂ O ₃ , CaMnO ₃ , MnAl ₂ O ₅
J3	10 – 10 – 80%	1100	Ca ₂ SiO ₃ , Ca ₂ CuO ₃ *N.I.
J3	10 – 10 – 80%	1200	Ca ₂ SiO ₃ , Ca ₂ CuO ₃ *N.I.

Tabla 13 Control Térmico de la Muestra J4 en Atmosfera de Vacío.

Muestra	Composición CaO-Al ₂ O ₃ -MnO ₂	Temperatura	Fases Presentes
J4	15 – 70 – 15%	1000	Ca ₂ MnO ₄ , Al ₂ O ₃ , CaMnO ₃
J4	15 – 70 – 15%	1100	Ca ₂ MnO ₄ , Al ₂ O ₃ , CaMnO ₃
J4	15 – 70 – 15%	1200	Al ₂ O ₃ , CaMnO ₃ , CaAl ₂ O ₇

Tabla 14 Control Térmico de la Muestra J5 en Atmosfera de Vacío.

Muestra	Composición CaO-Al ₂ O ₃ -MnO ₂	Temperatura	Fases Presentes
J5	70 – 15 – 15%	1000	CaO, Ca ₂ MnO ₄ , *N.I
J5	70 – 15 – 15%	1100	CaO, Ca ₂ MnO ₄ , *N.I
J5	70 – 15 – 15%	1200	CaO, Ca ₂ MnO ₄ , Ca ₃ Al ₂ O ₈

Tabla 15 Control Térmico de la Muestra J6 en Atmosfera de Vacío.

Muestra	Composición CaO-Al ₂ O ₃ -MnO ₂	Temperatura	Fases Presentes
J6	55-15 – 30%	1200	Ca ₂ MnO ₄ , CaMn ₂ O ₅ , CaAl ₂ O ₄ .

Tabla 16 Control Térmico de la Muestra J7 en Atmosfera de Vacío.

Muestra	Composición CaO-Al ₂ O ₃ -MnO ₂	Temperatura	Fases Presentes
J7	7,5-7,5-85%	1000	Al ₂ O ₃ , CaMnO ₃ , MnAl ₂ O ₆
J7	7,5-7,5-85%	1200	Ca ₂ SiO ₃ , Ca ₂ CuO ₃ *N.I.

Tabla 17 Control Térmico de la Muestra J8 en Atmosfera de Vacío.

Muestra	Composición CaO-Al ₂ O ₃ -MnO ₂	Temperatura	Fases Presentes
J8	5-5-90%	1000	Al ₂ O ₃ , CaMnO ₃ , MnAl ₂ O ₆
J8	5-5-90%	1200	Ca ₂ SiO ₃ , Ca ₂ CuO ₃ *N.I.

Tabla 18 Control Térmico de la Muestra J9 en Atmosfera de Vacío.

Muestra	Composición CaO-Al ₂ O ₃ -MnO ₂	Temperatura	Fases Presentes
J9	75-12,5-12,5%	1200	CaO, Ca ₂ MnO ₄ , Ca ₃ Al ₂ O ₆

Tabla 19 Control Térmico de la Muestra J10 en Atmosfera de Vacío.

Muestra	Composición CaO-Al ₂ O ₃ -MnO ₂	Temperatura	Fases Presentes
J10	80-10-10%	1200	CaO, Ca ₂ MnO ₄ , Ca ₃ Al ₂ O ₆

Tabla 20 Control Térmico de la Muestra J11 en Atmosfera de Vacío.

Muestra	Composición CaO-Al ₂ O ₃ -MnO ₂	Temperatura	Fases Presentes
J11	57-38-5%	1200	Ca ₂ MnO ₄ , Ca ₃ Al ₂ O ₈ , CaAl ₂ O ₄

Tabla 21 Control Térmico de la Muestra J12 en Atmosfera de Vacío.

Muestra	Composición CaO-Al ₂ O ₃ -MnO ₂	Temperatura	Fases Presentes
J12	67-180-5%	1200	Ca ₂ MnO ₄ , Ca ₃ Al ₂ O ₈ , Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃

Tabla 22 Control Térmico de la Muestra J13 en Atmosfera de Vacío.

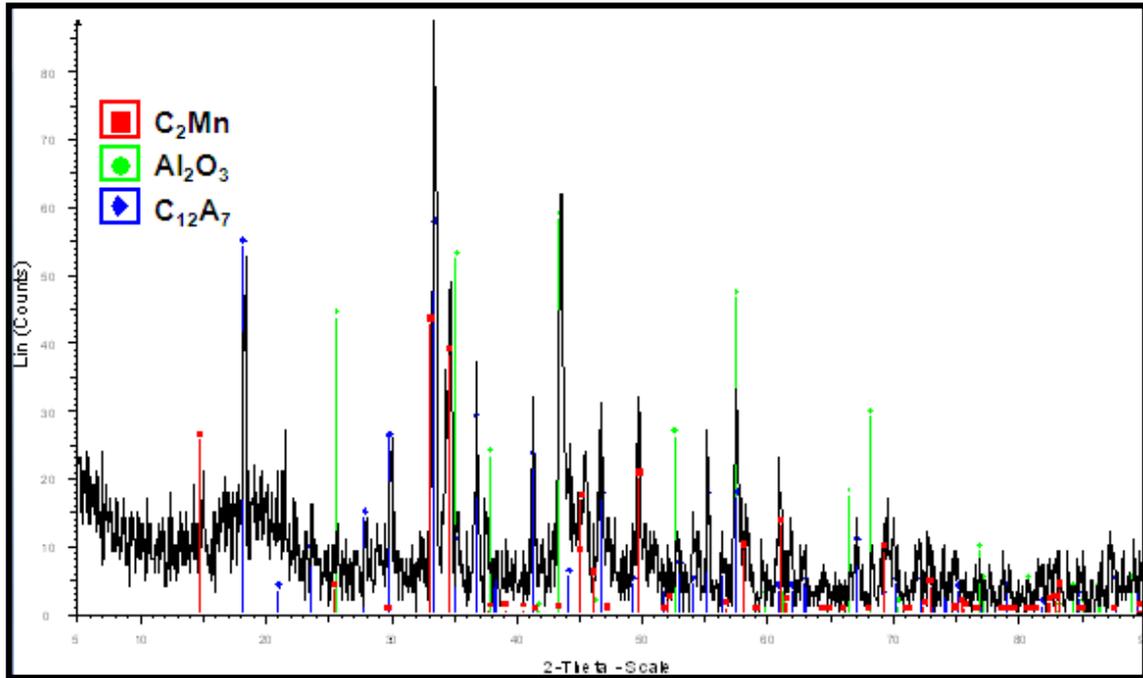
Muestra	Composición CaO-Al ₂ O ₃ -MnO ₂	Temperatura	Fases Presentes
J13	45-50-5%	1200	CaMnO ₃ , CaAl ₄ O ₇ , CaAl ₂ O ₄

Tabla 23 Control Térmico de la Muestra J14 en Atmosfera de Vacío.

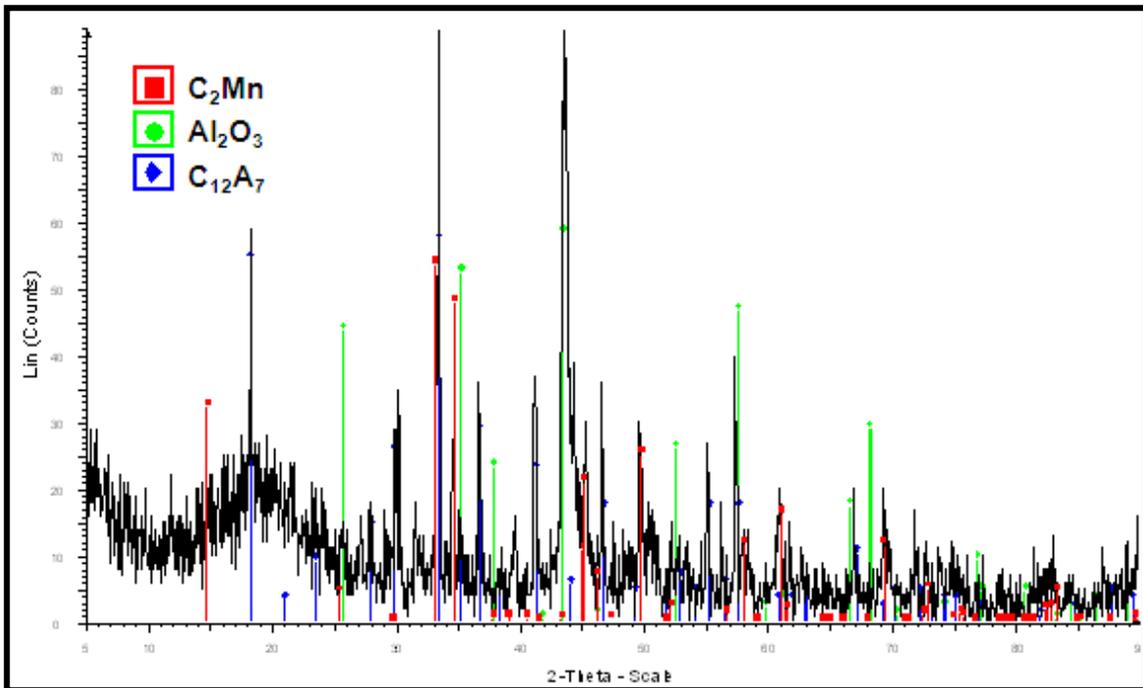
Muestra	Composición CaO-Al ₂ O ₃ -MnO ₂	Temperatura	Fases Presentes
J14	20-45-35%	1200	Al ₂ O ₃ , CaMnO ₃ , MnAl ₂ O ₅

APÉNDICE C
DIFRACTOGRAMAS DE LAS
MUESTRAS EN ATMOSFERA VACIO

DIFRACTOGRAMAS DE LAS MUESTRAS EN ATMOSFERA VACIO

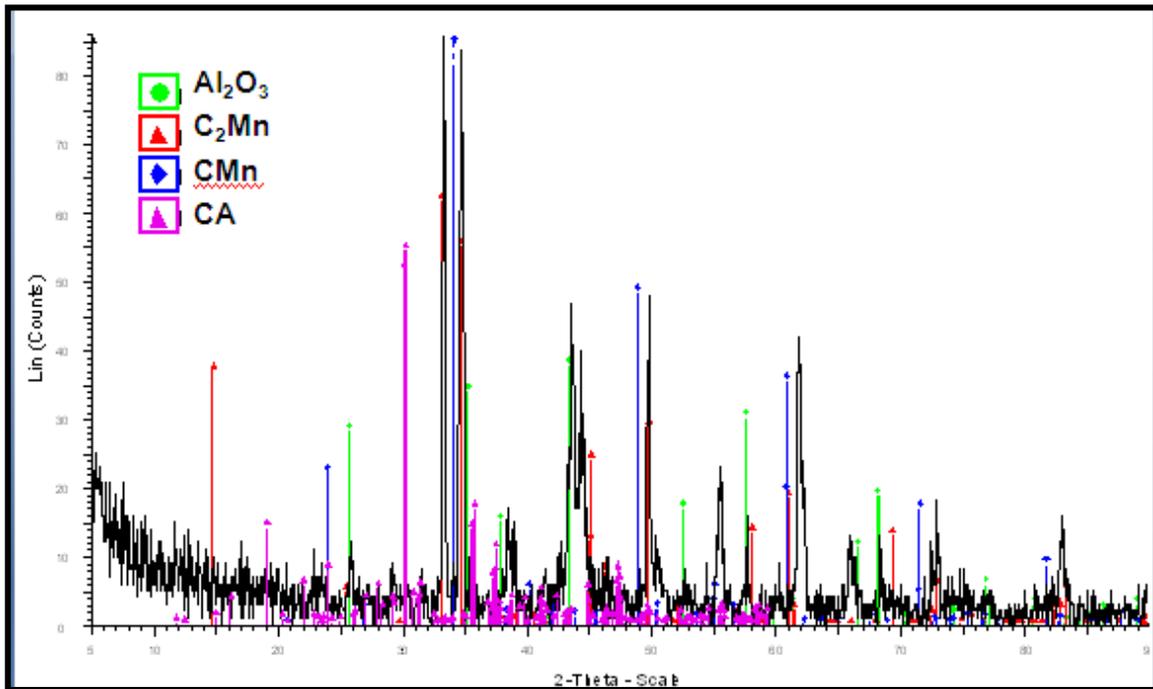


Difractograma de la Muestra uno a 1000°C por 6 horas.

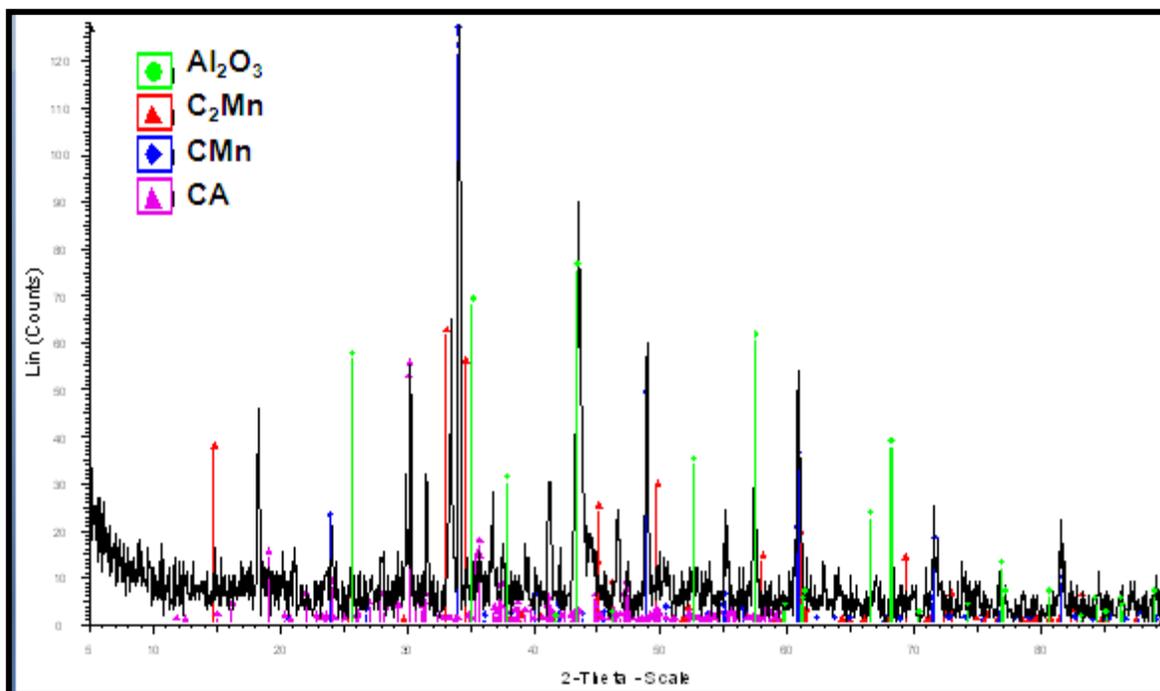


Difractograma de la Muestra uno a 1100°C por 6 horas.

DIFRACTOGRAMAS DE LAS MUESTRAS EN ATMOSFERA VACIO

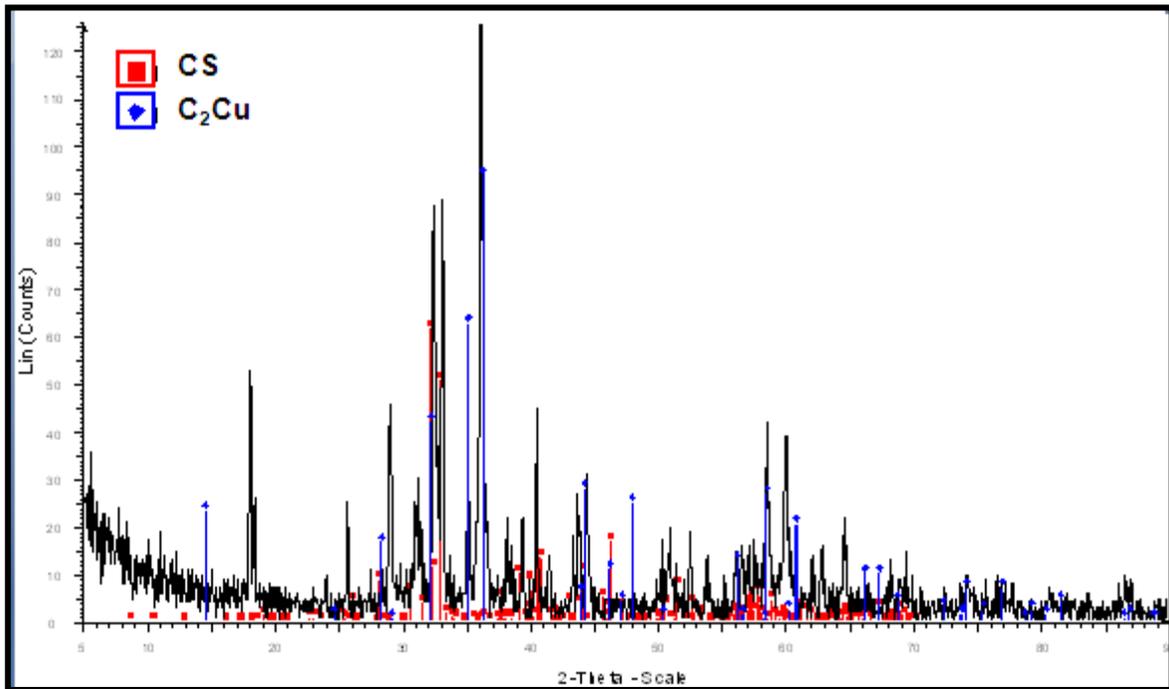


Difractograma de la Muestra dos a 1000°C por 6 horas.

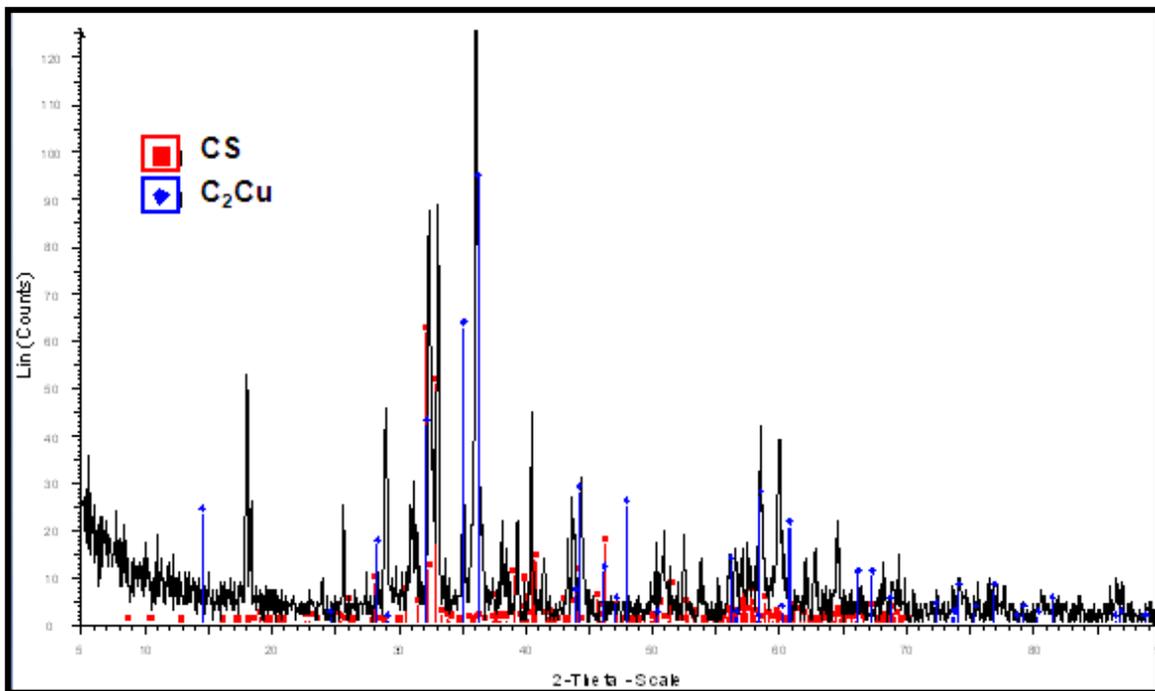


Difractograma de la Muestra dos a 1100°C por 6 horas.

DIFRACTOGRAMAS DE LAS MUESTRAS EN ATMOSFERA VACIO

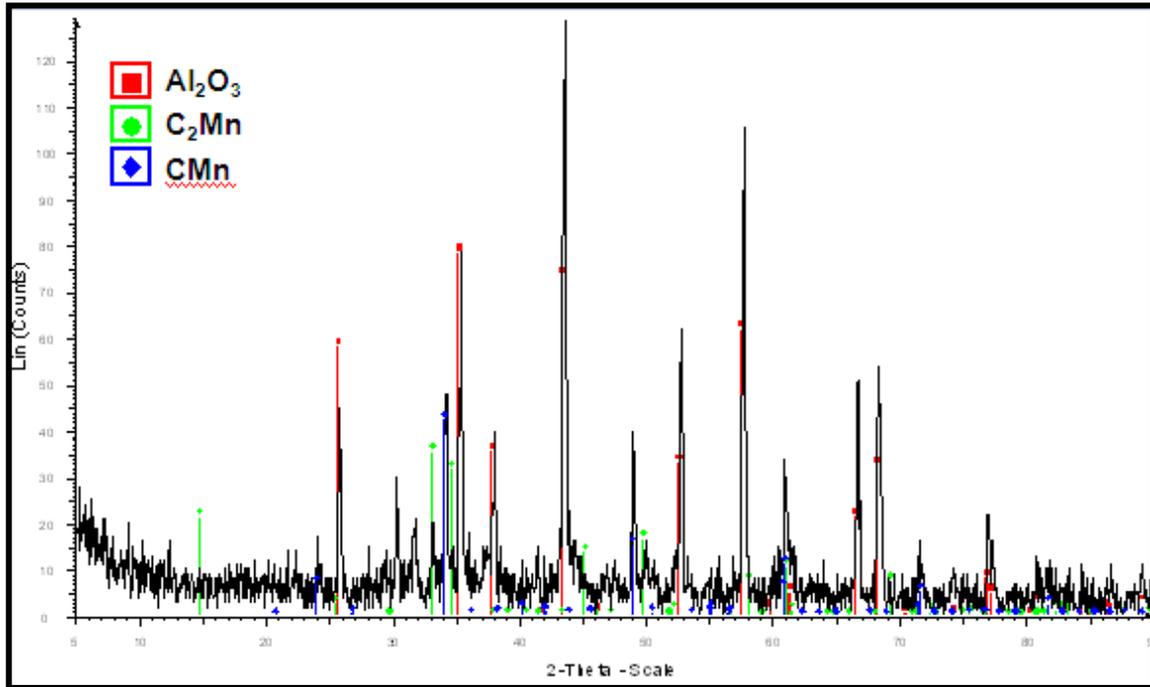


Difractograma de la Muestra tres a 1100°C por 6 horas.

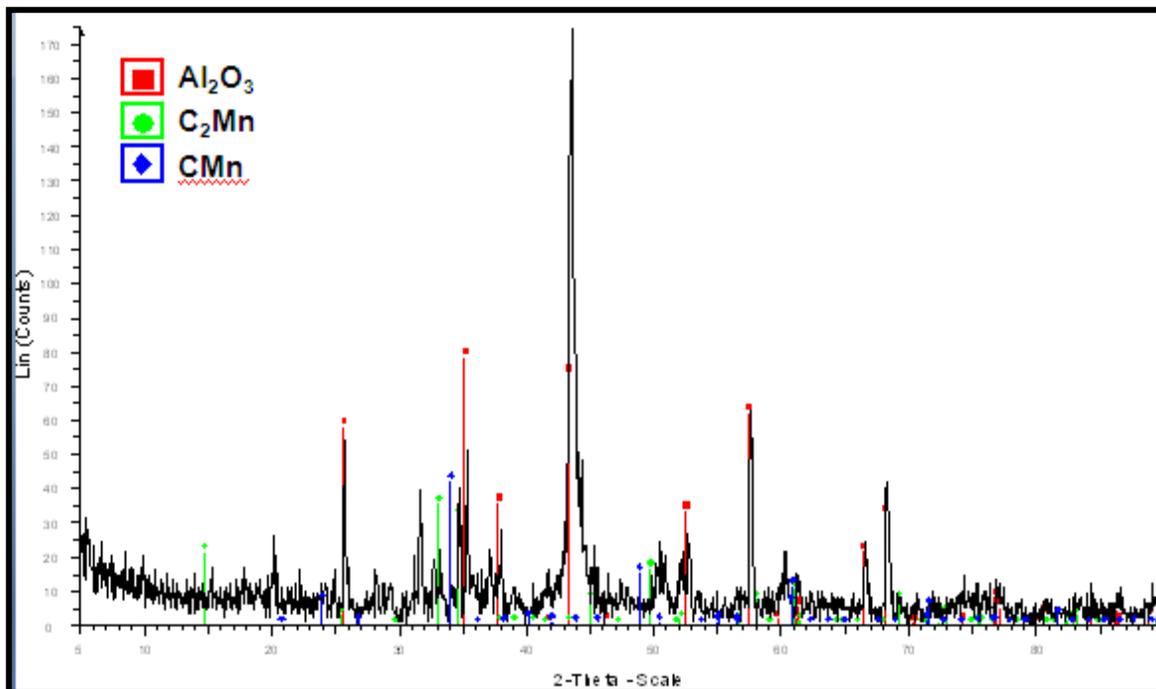


Difractograma de la Muestra tres a 1200°C por 12 horas.

DIFRACTOGRAMAS DE LAS MUESTRAS EN ATMOSFERA VACIO

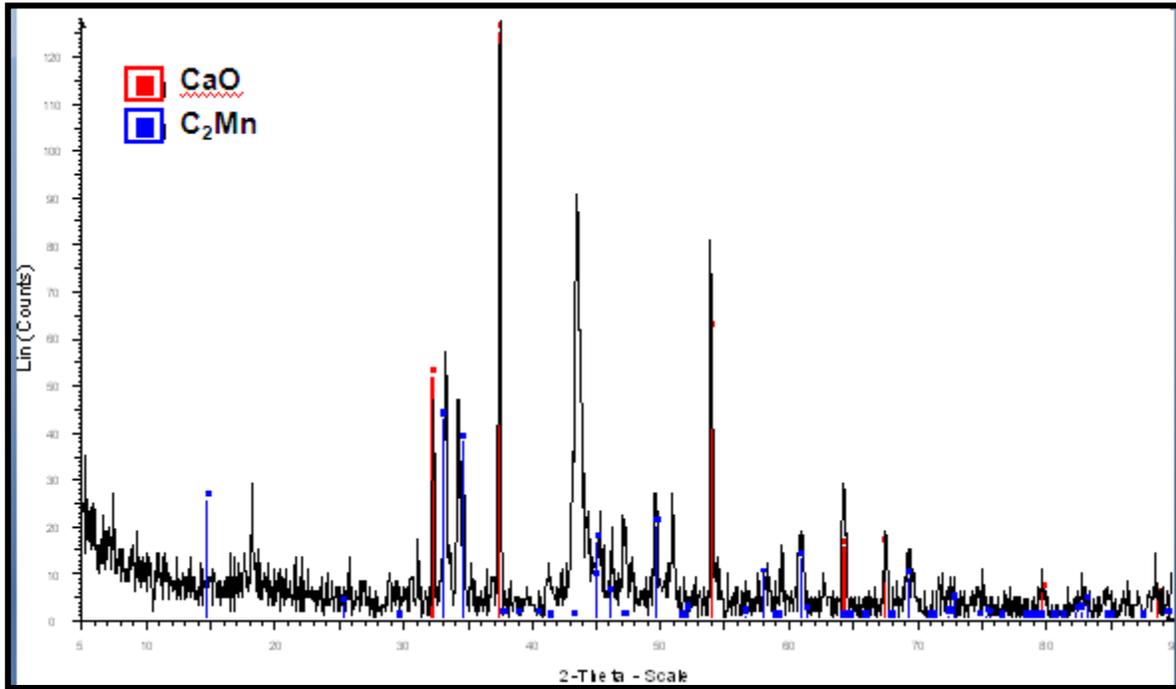


Difractograma de la Muestra cuatro a 1000°C por 6 horas.

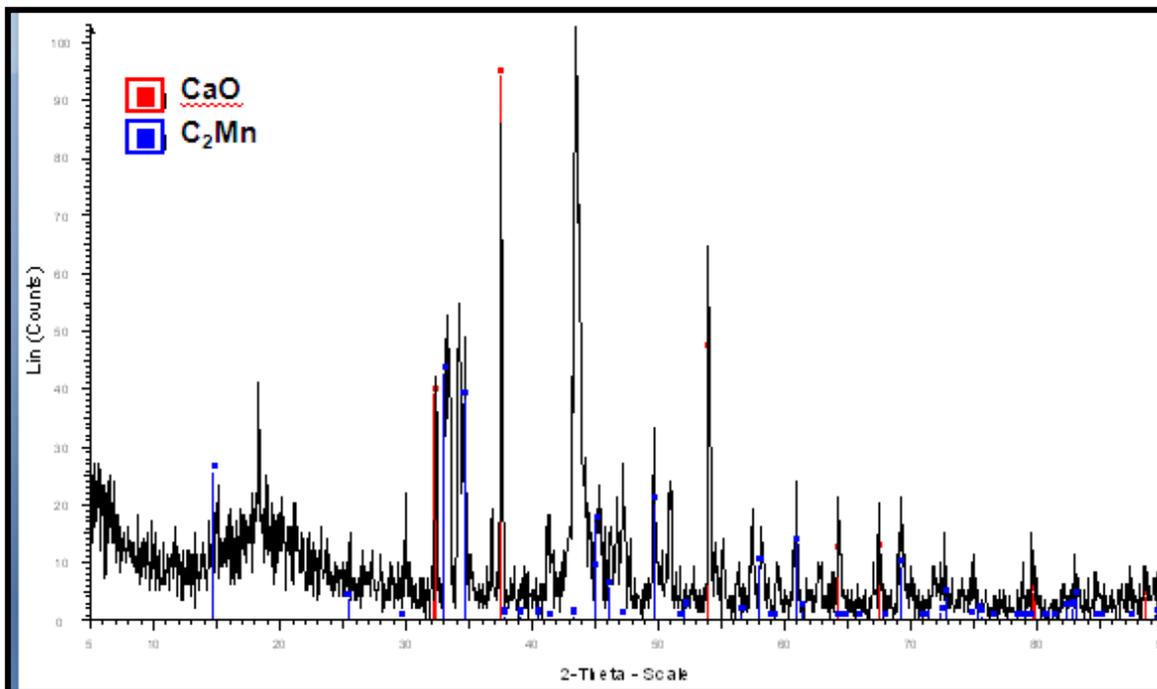


Difractograma de la Muestra cuatro a 1100°C por 6 horas.

DIFRACTOGRAMAS DE LAS MUESTRAS EN ATMOSFERA VACIO

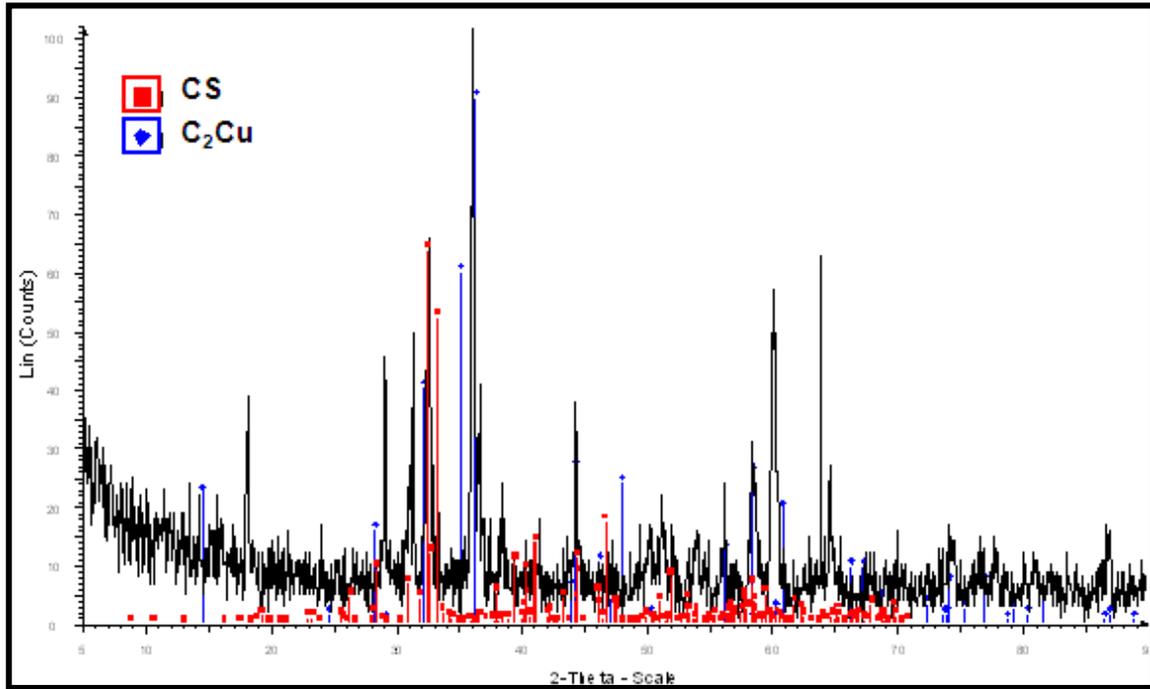


Difractograma de la Muestra cinco a 1000°C por 6 horas.

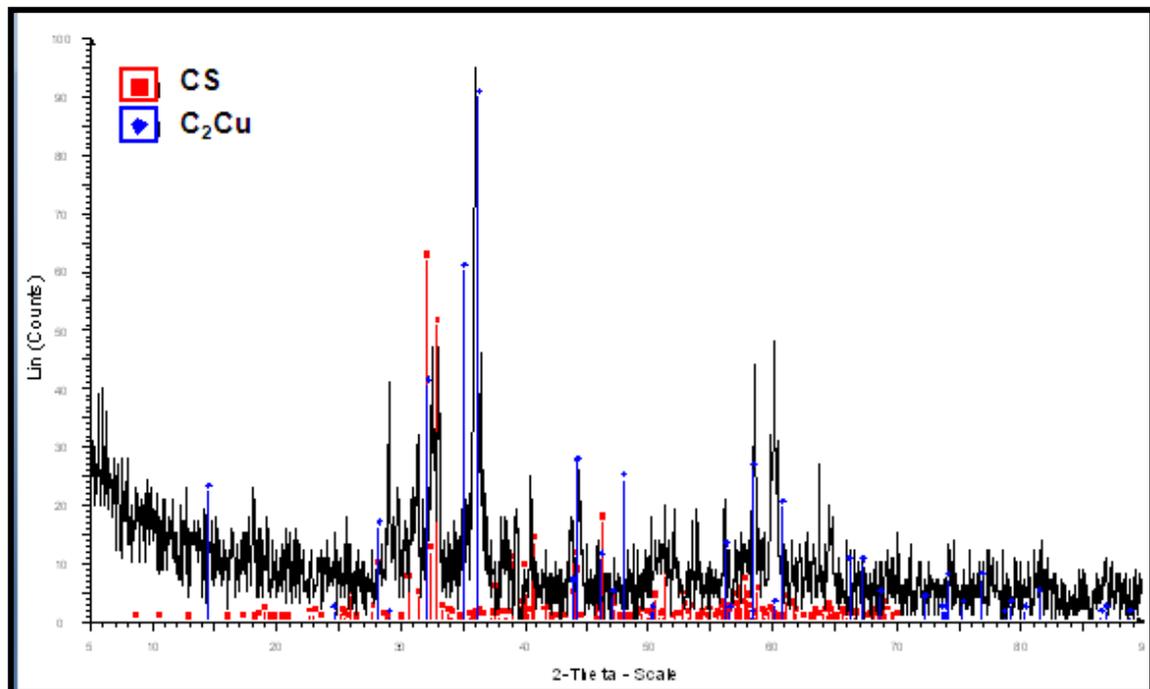


Difractograma de la Muestra cinco a 1100°C por 6 horas.

DIFRACTOGRAMAS DE LAS MUESTRAS EN ATMOSFERA VACIO

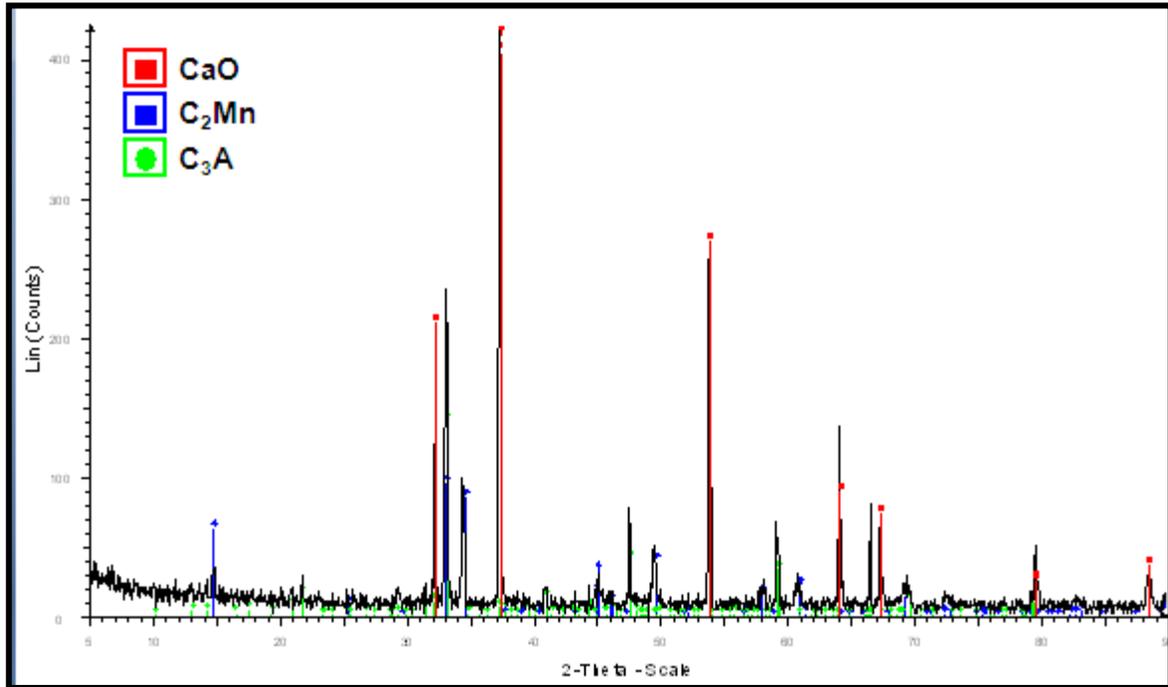


Difractograma de la Muestra siete a 1200°C por 12 horas.

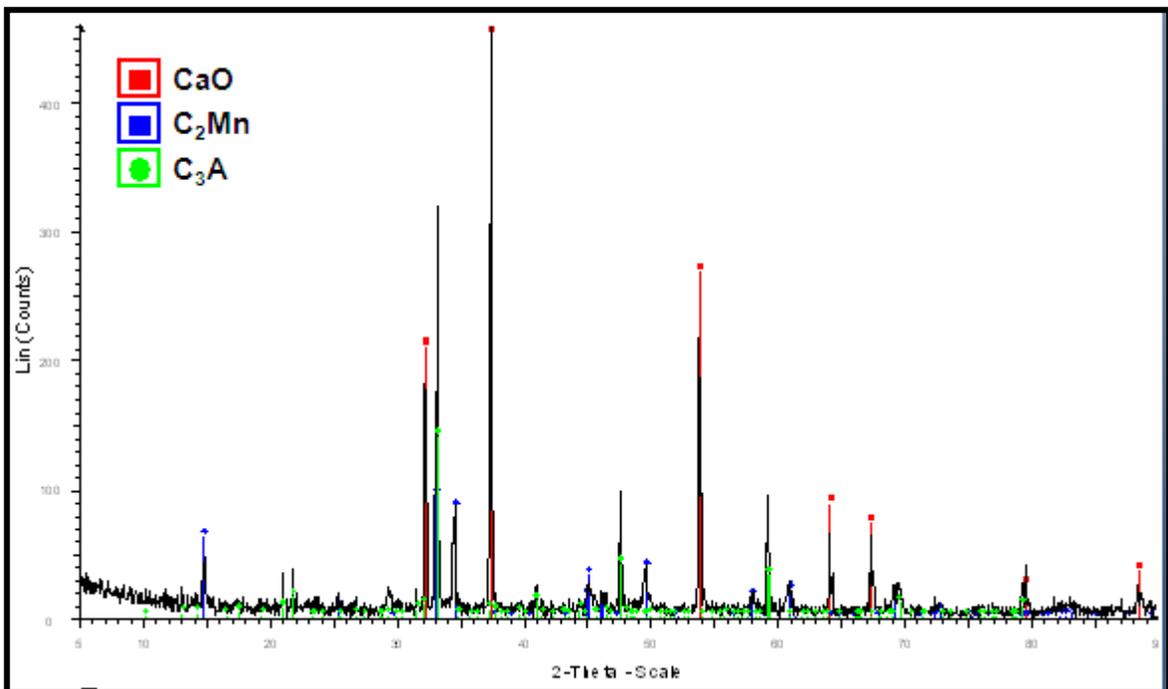


Difractograma de la Muestra ocho a 1200°C por 12 horas.

DIFRACTOGRAMAS DE LAS MUESTRAS EN ATMOSFERA VACIO

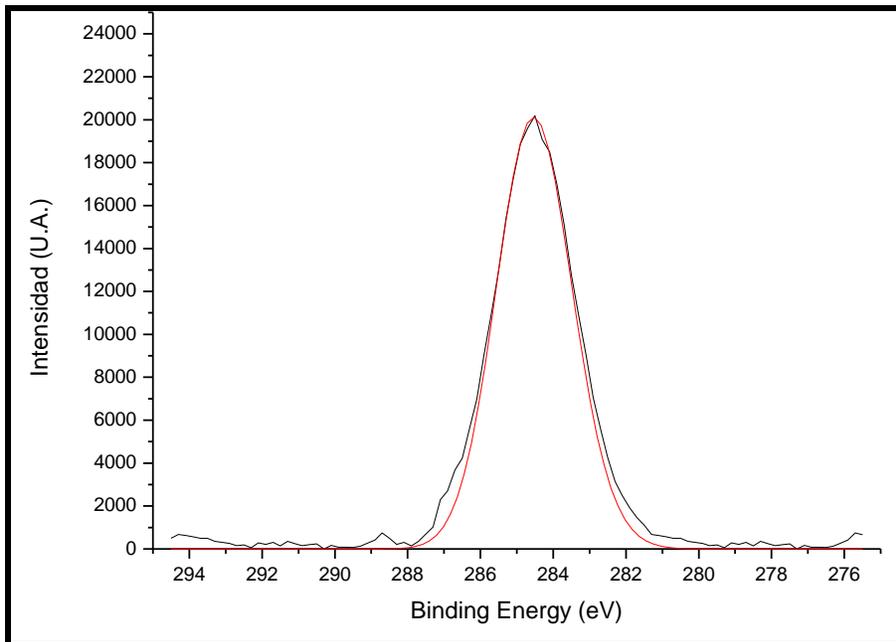


Difractograma de la Muestra nueve a 1200°C por 12 horas.

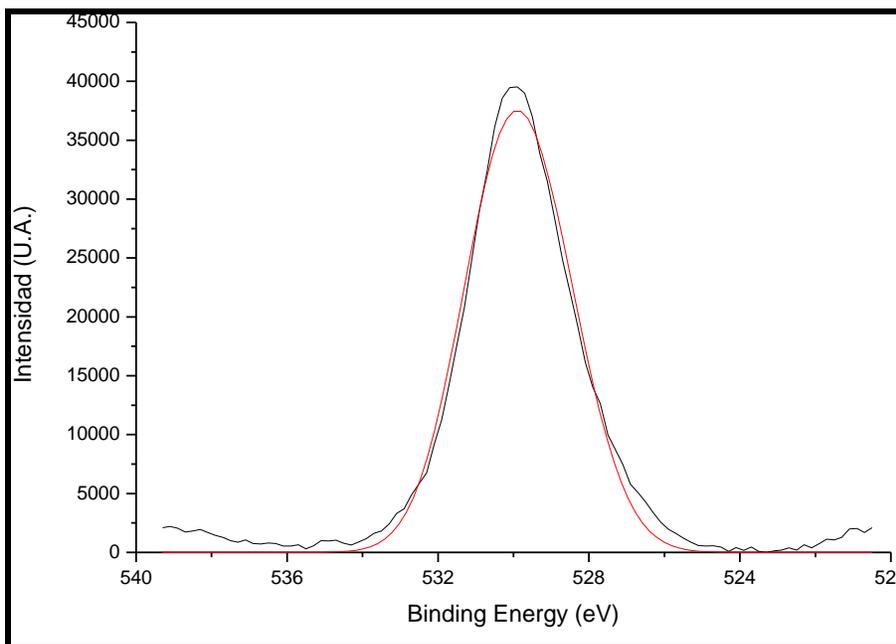


Difractograma de la Muestra diez a 1200°C por 12 horas.

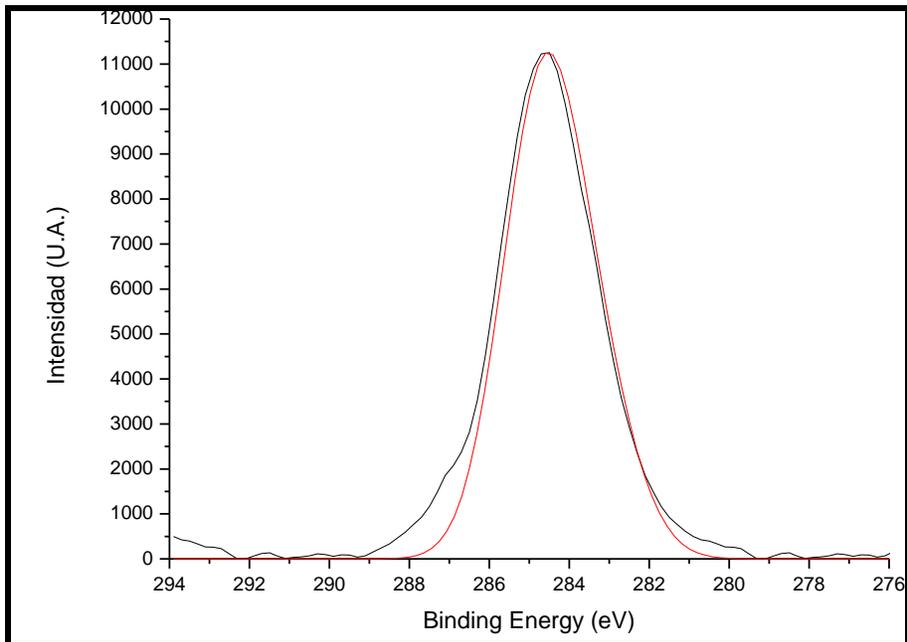
APÉNDICE D
XPS DE CARBON Y OXIGENO
DE LOS SUBSISTEMAS



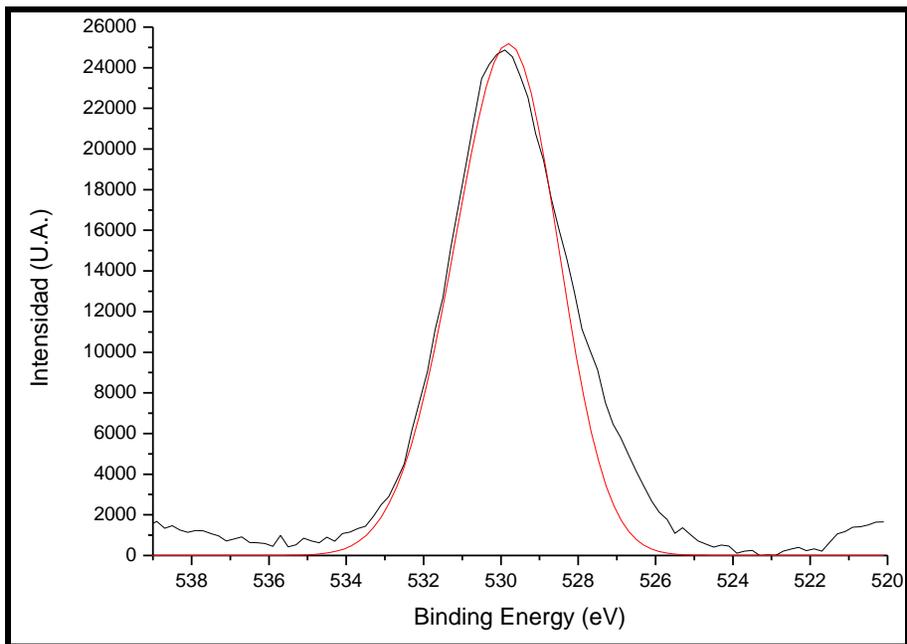
XPS del Carbón en el Subsistema 1.



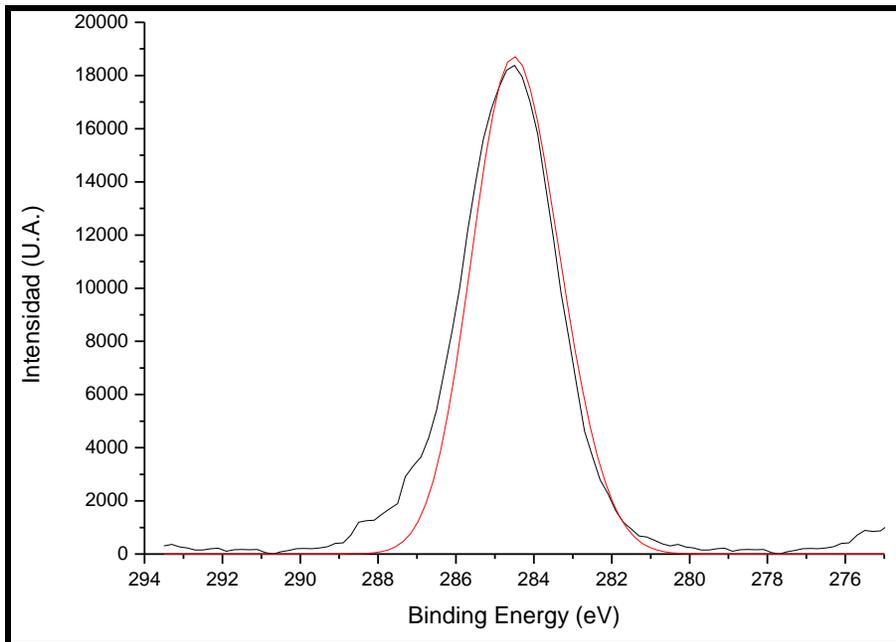
XPS del Oxígeno en el Subsistema 1.



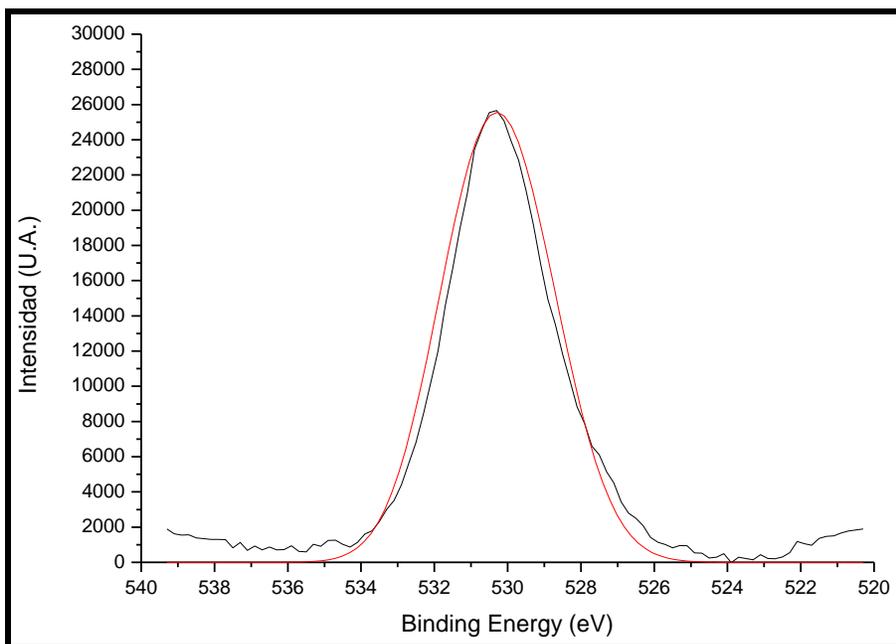
XPS del Carbón en el Subsistema 2.



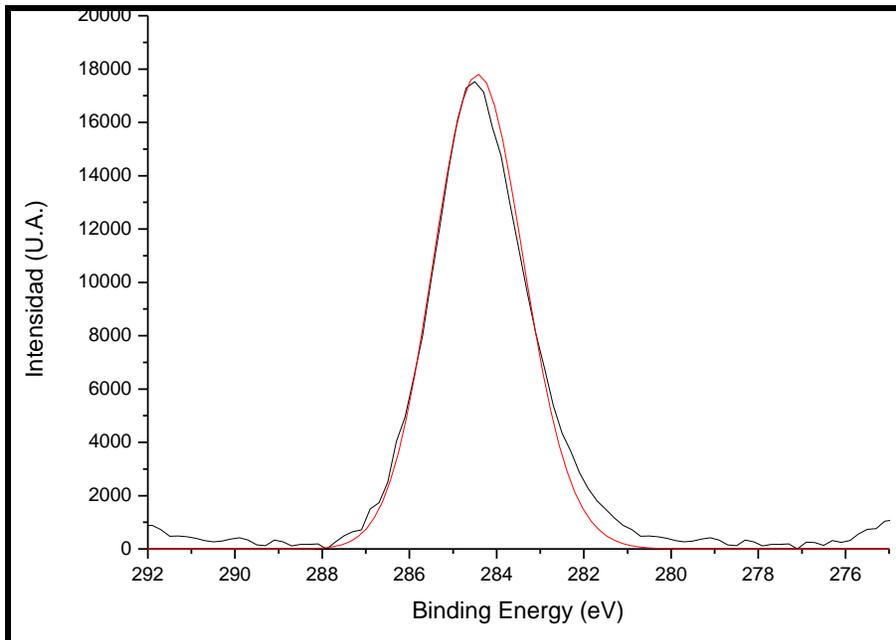
XPS del Oxígeno en el Subsistema 2.



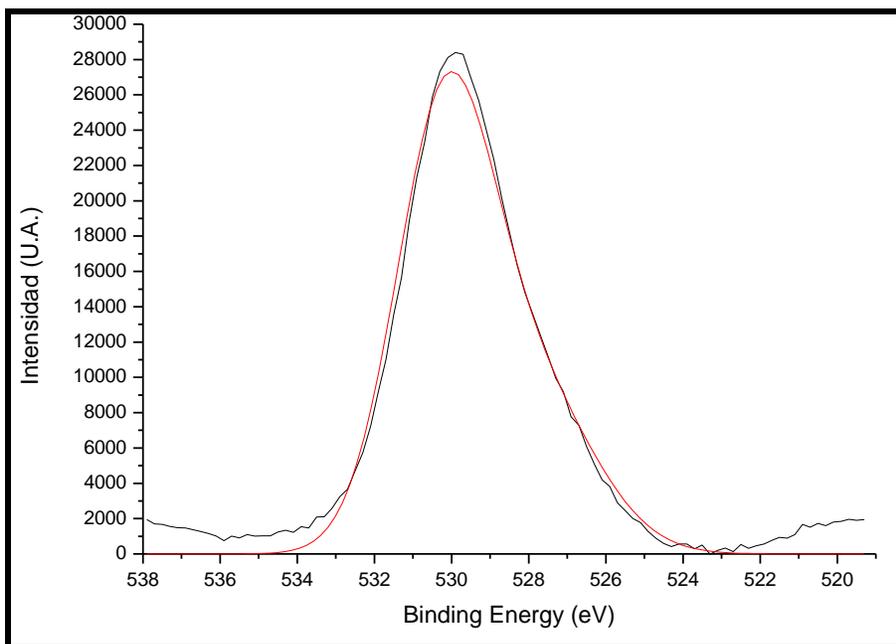
XPS del Carbón en el Subsistema 3.



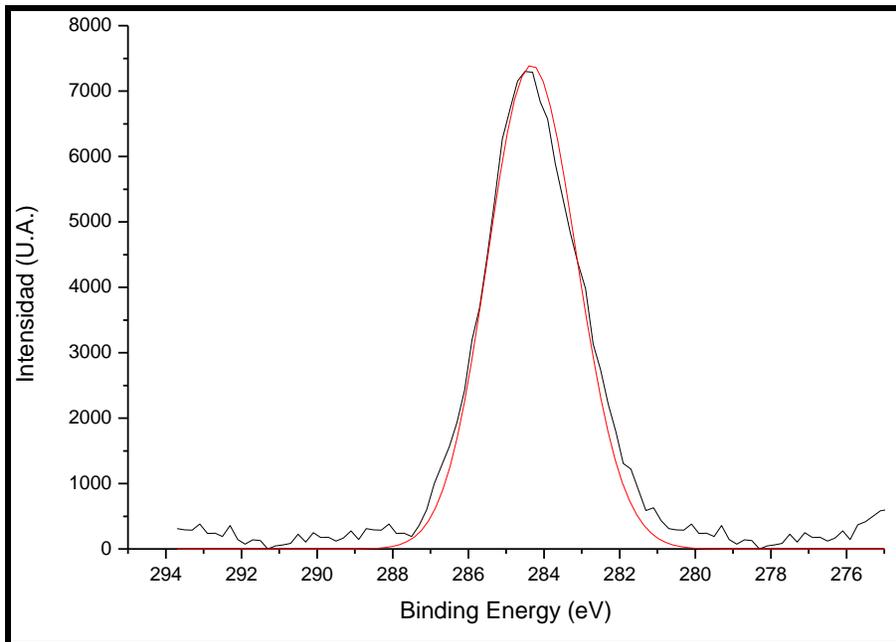
XPS del Oxígeno en el Subsistema 3.



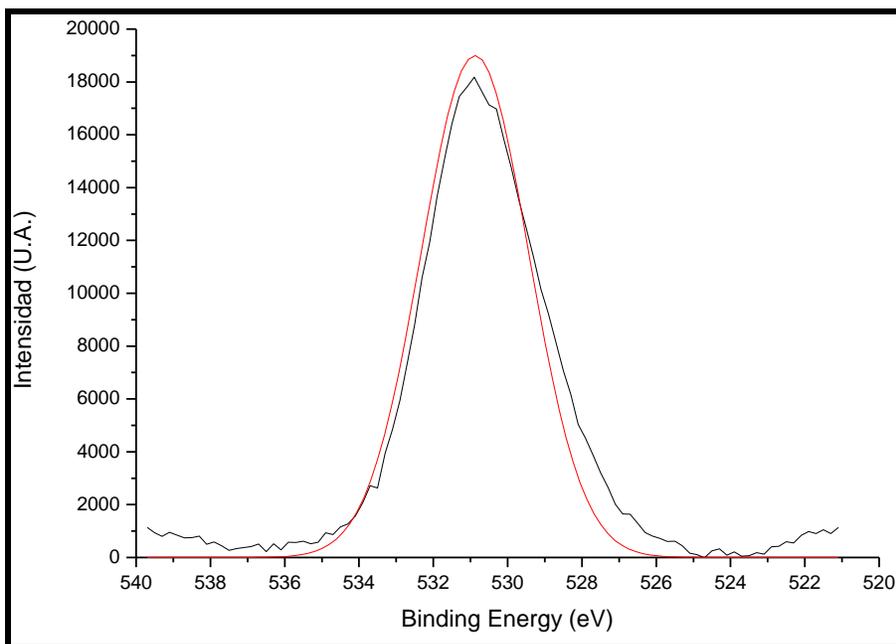
XPS del Carbón en el Subsistema 4.



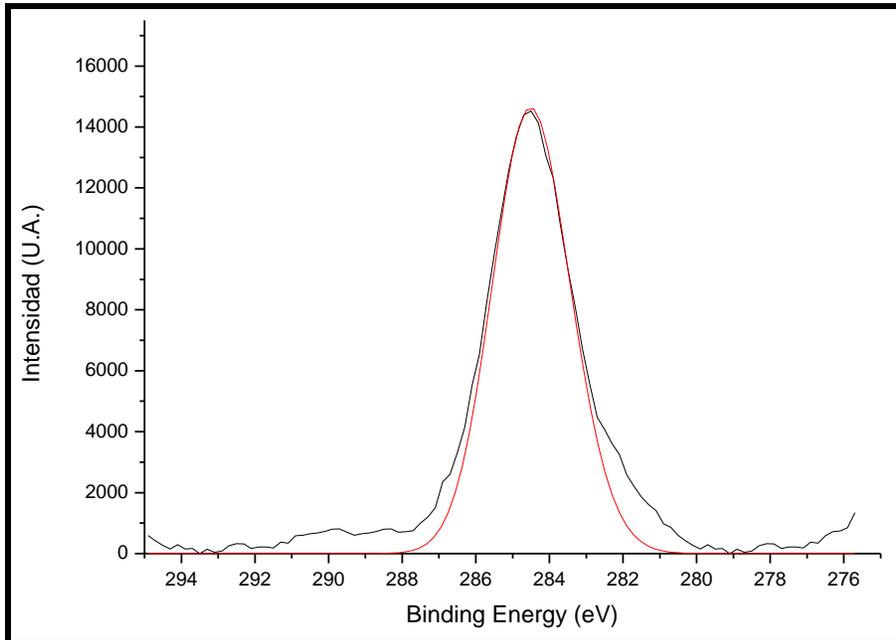
XPS del Oxígeno en el Subsistema 4.



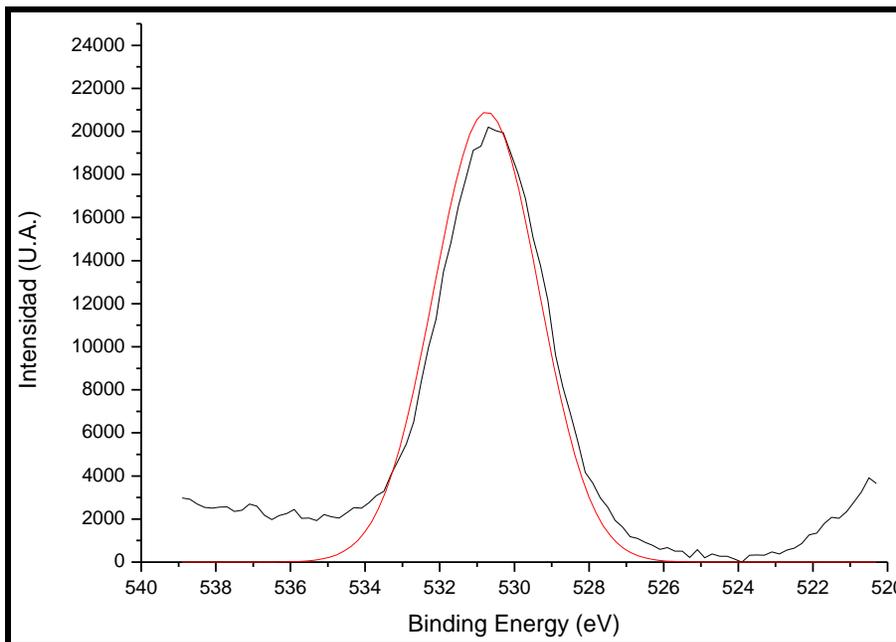
XPS del Carbón en el Subsistema 5.



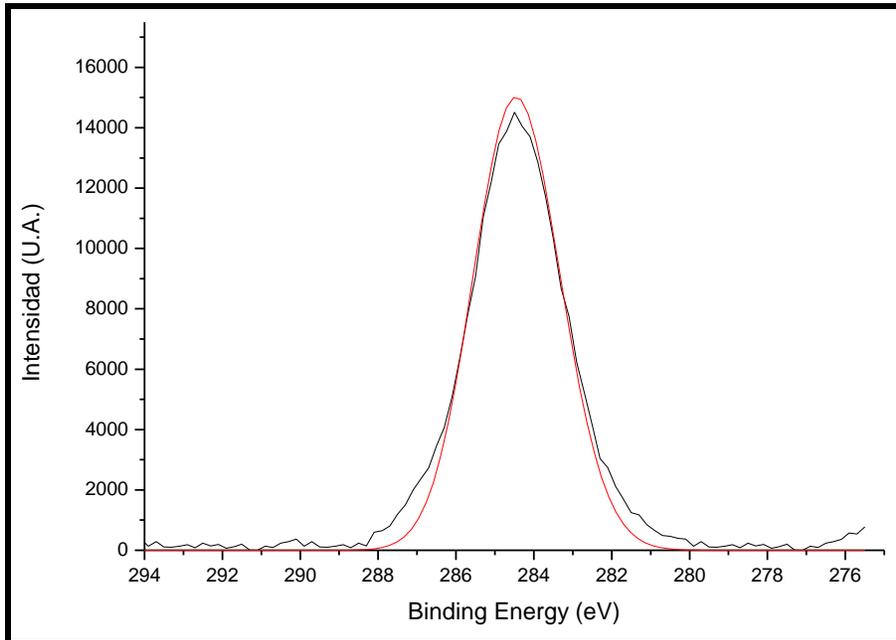
XPS del Oxígeno en el Subsistema 5.



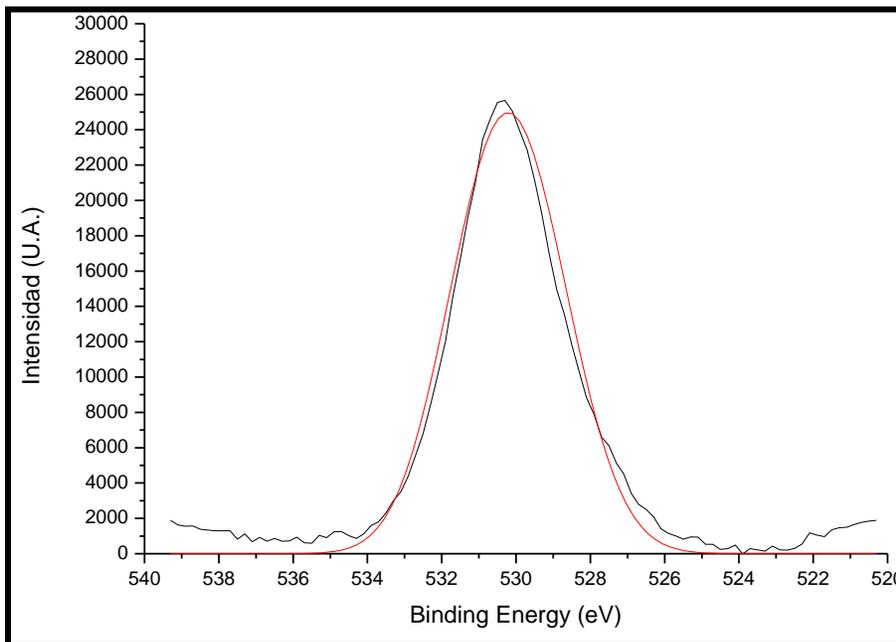
XPS del Carbón en el Subsistema 6.



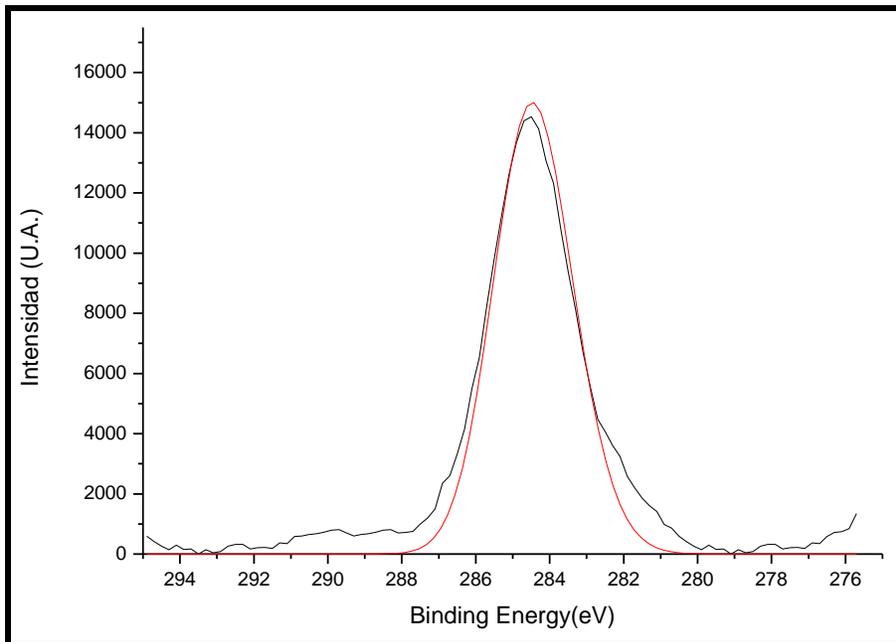
XPS del Oxígeno en el Subsistema 6.



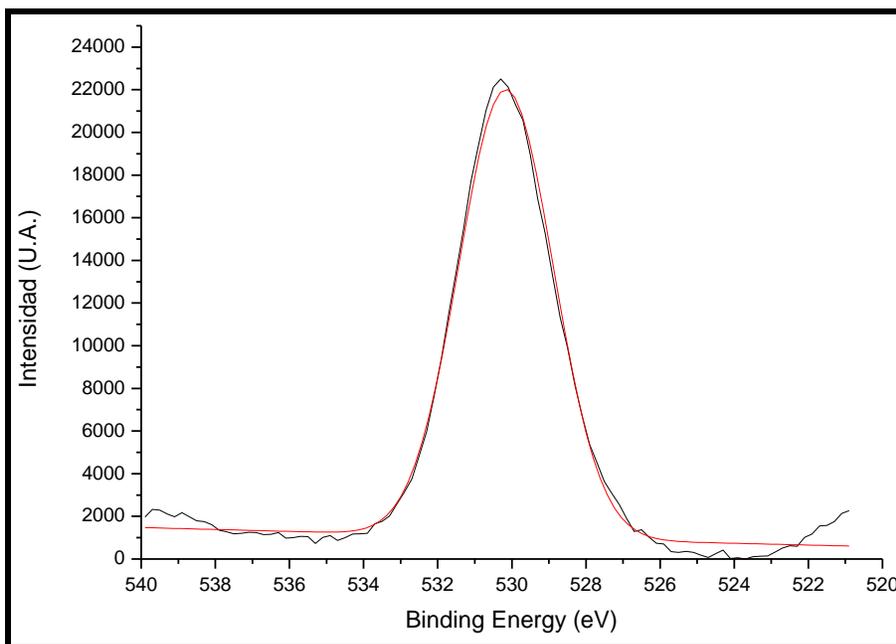
XPS del Carbón en el Subsistema 7.



XPS del Oxígeno en el Subsistema 7.

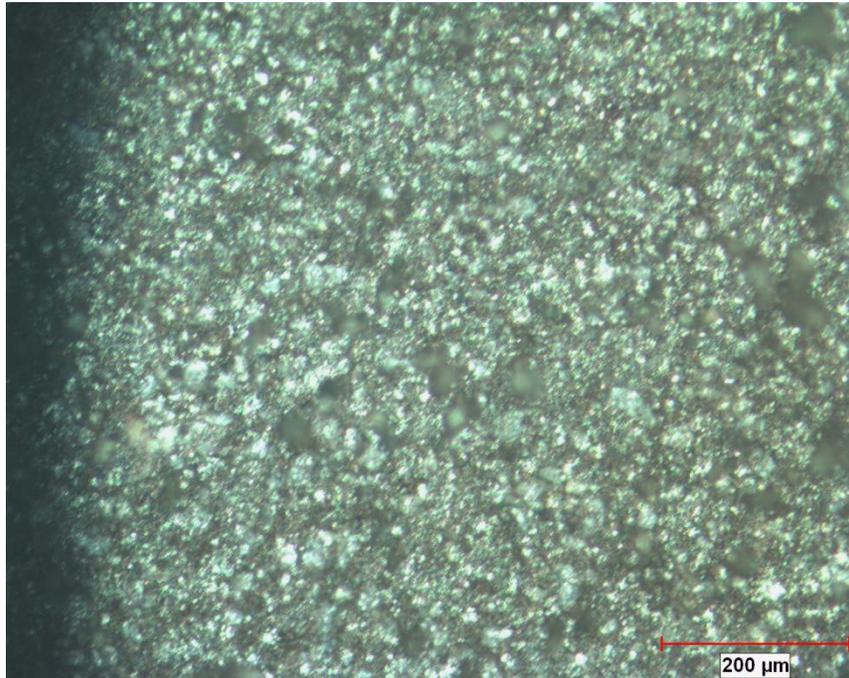


XPS del Carbón en el Subsistema 8.

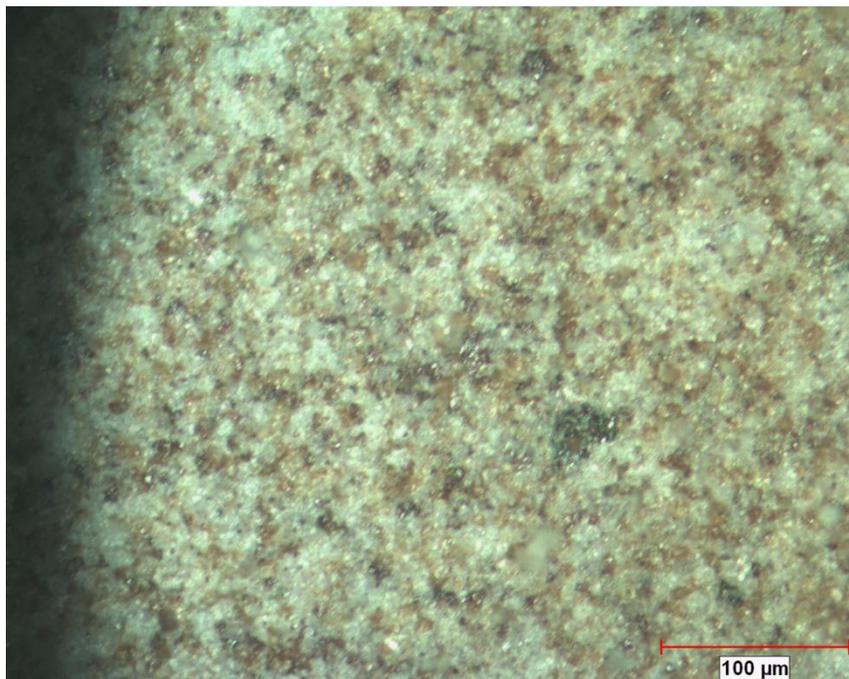


XPS del Oxígeno en el Subsistema 8.

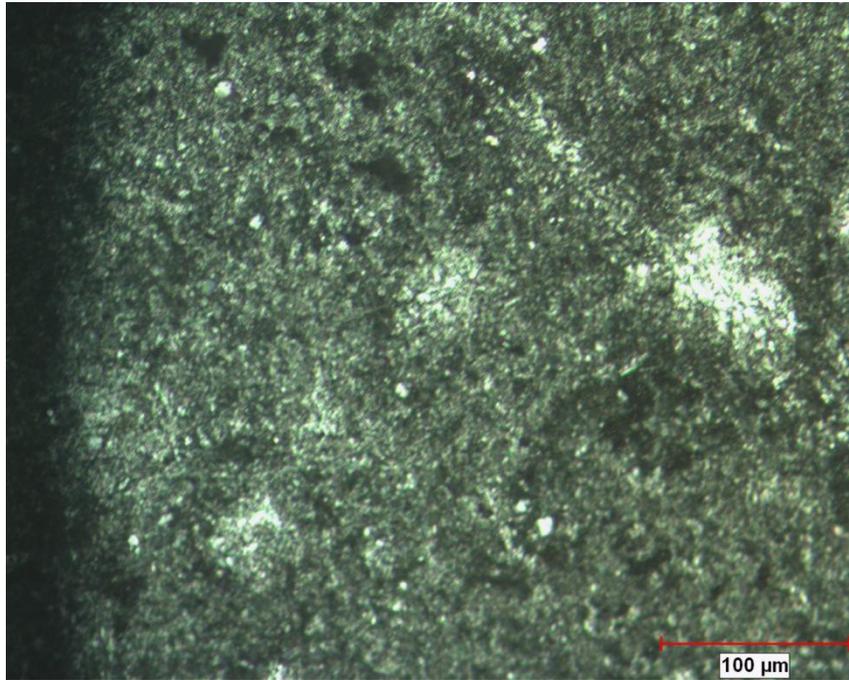
APÉNCIDE E
MOLR Y MEB DE LAS
MUESTRAS A VACIO



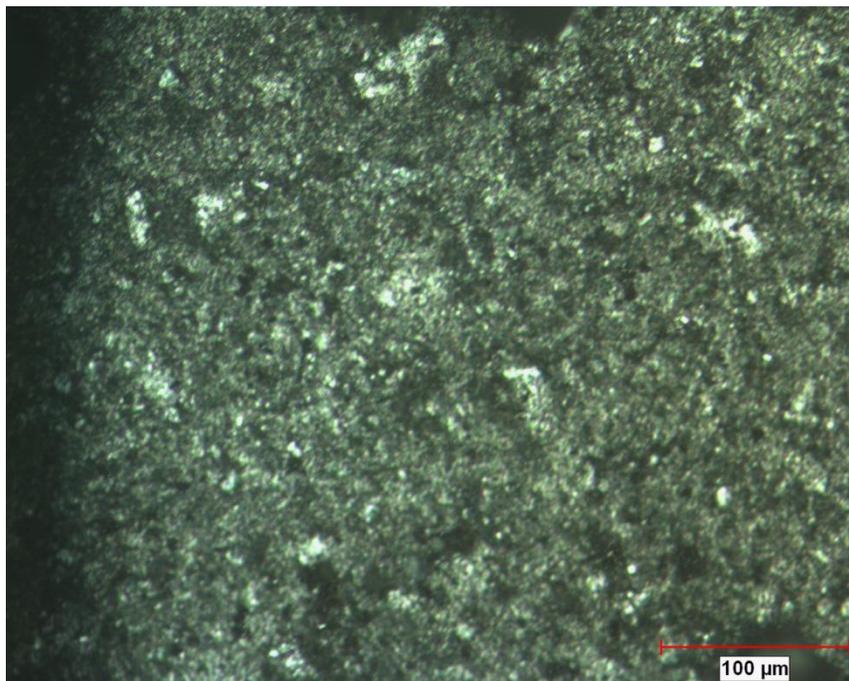
MOLR a 200X de la Muestra Uno



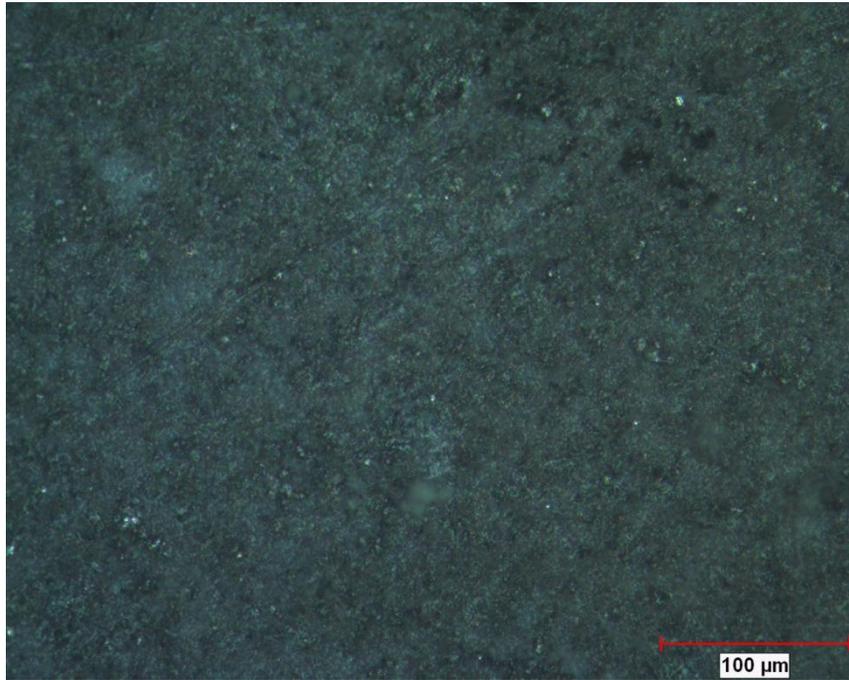
MOLR a 200X de la Muestra Dos



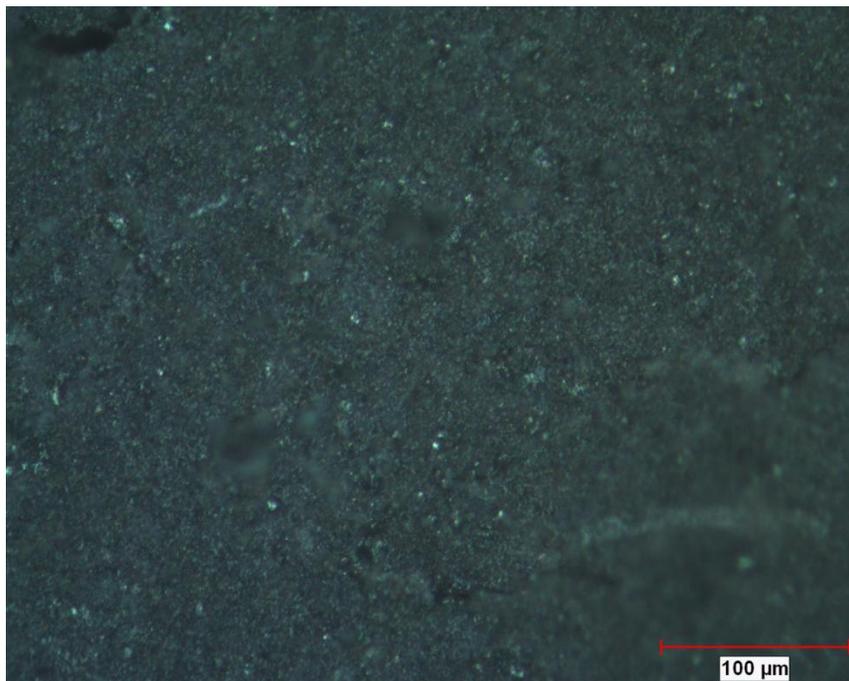
MOLR a 200X de la Muestra Siete



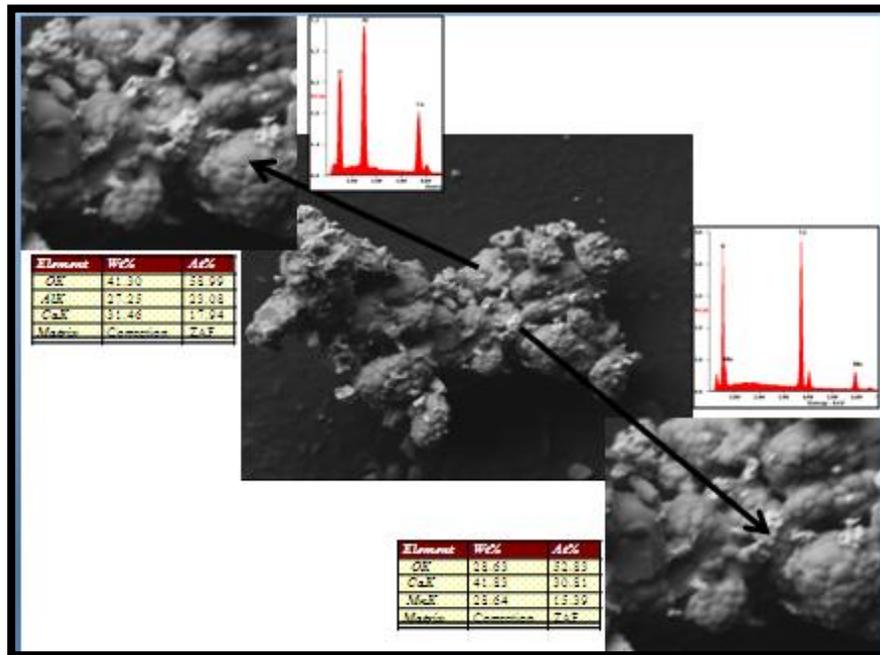
MOLR a 200X de la Muestra Ocho



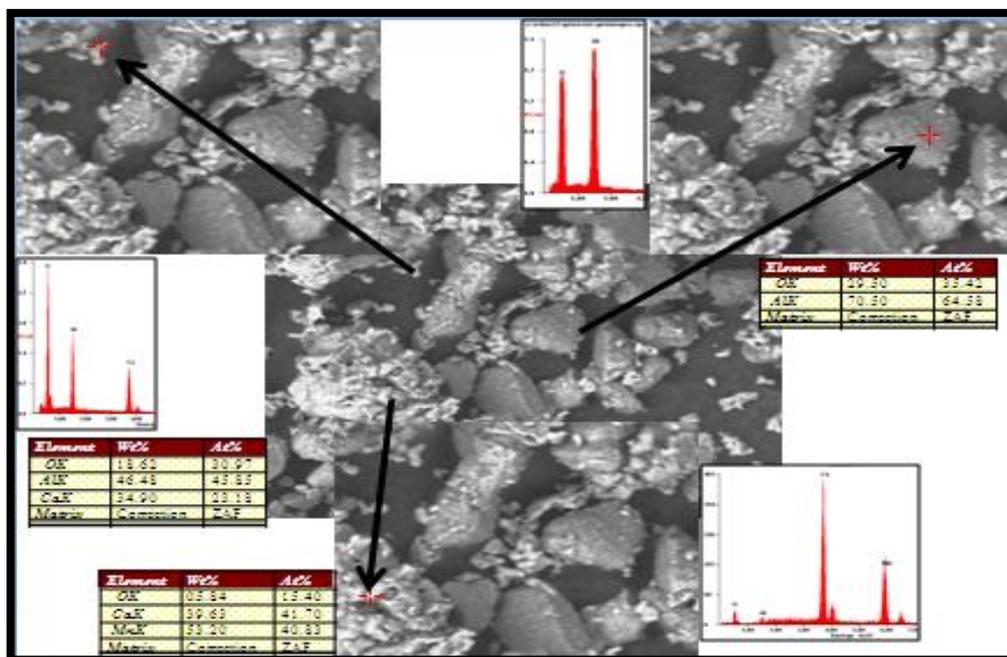
MOLR a 200X de la Muestra Nueve



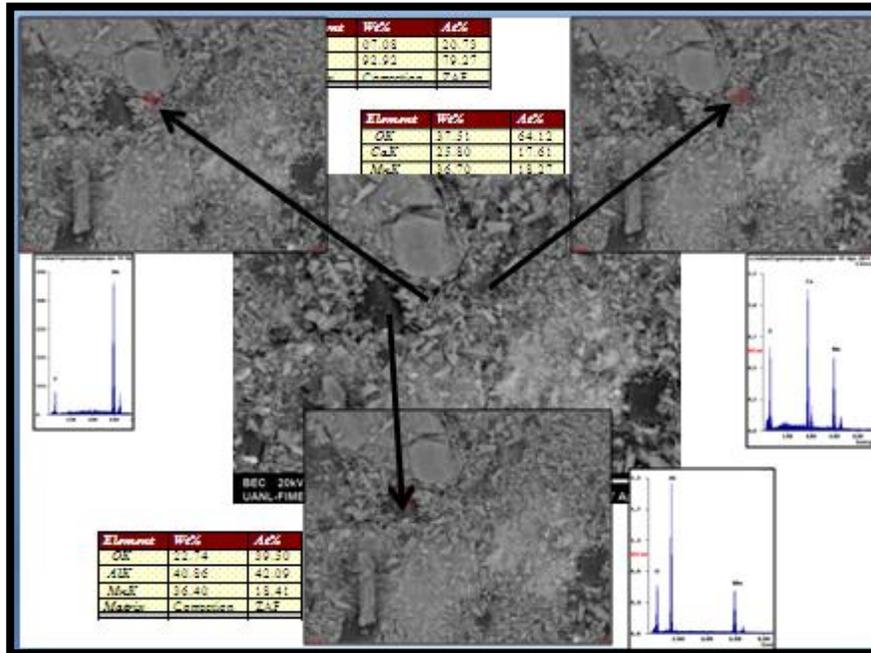
MOLR a 200X de la Muestra Diez



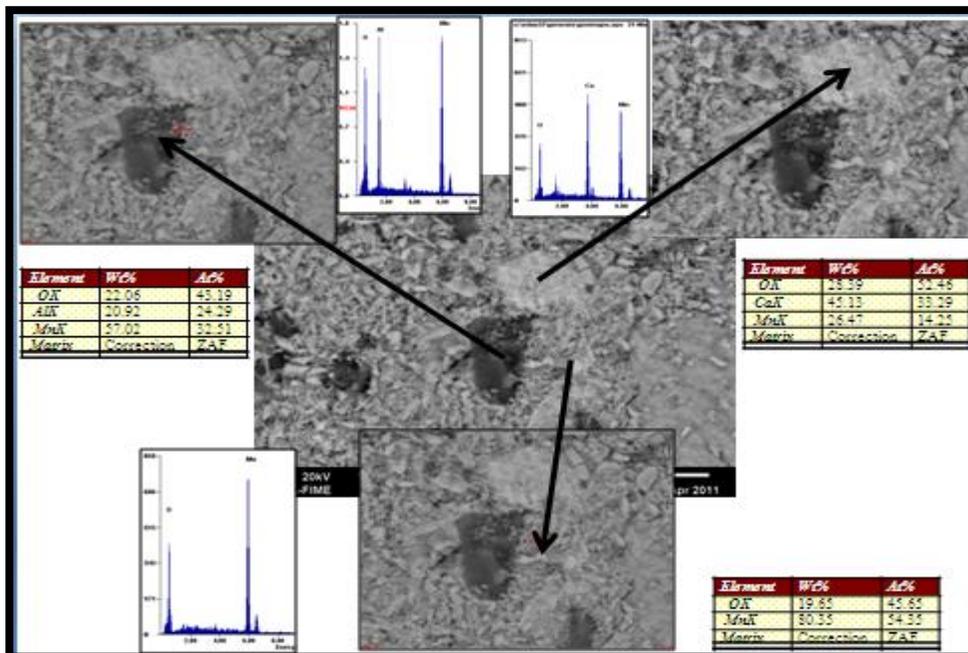
Micrografía obtenida por MEB-EC de la muestra uno tratada a 1200°C por un tiempo de 12 hrs, a) Vista general (10µm), b) Vista a detalle (5µm) fase C₃A c) Vista a detalle (5µm) fase C₂Mn.



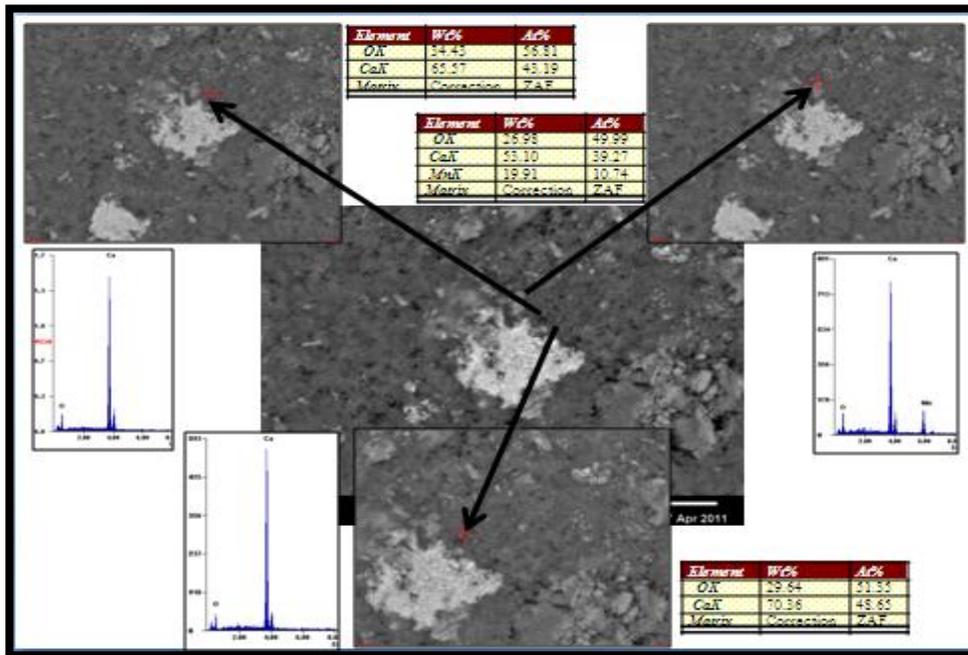
Micrografía obtenida por MEB-EC de la muestra dos tratada a 1200°C por un tiempo de 12 hrs, a) Vista general (10µm), b) Vista a detalle (5µm) fase CA₂ c) Vista a detalle (5µm) fase Al₂O₃ d) Vista a detalle (5µm) fase CMn



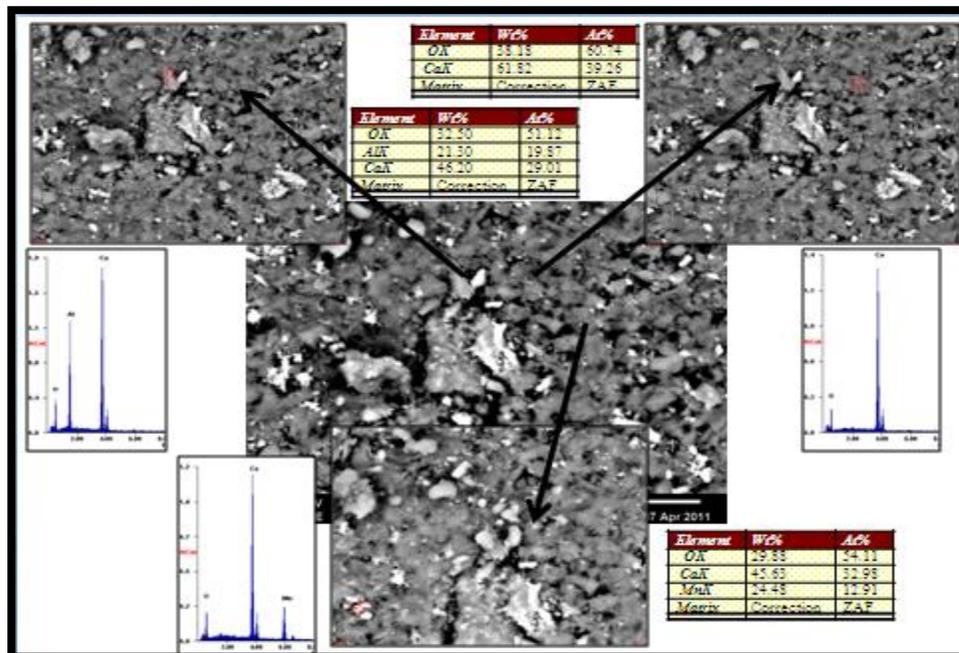
Micrografía obtenida por MEB-EC de la muestra siete tratada a 1000°C por un tiempo de 12 hrs, a) Vista general (10µm), b) Vista a detalle (5µm) fase C₃A c) Vista a detalle (5µm) fase C₂Mn d) Vista a detalle (5µm) fase CaO



Micrografía obtenida por MEB-EC de la muestra ocho tratada a 1000°C por un tiempo de 12 hrs, a) Vista general (10µm), b) Vista a detalle (5µm) fase C₃A c) Vista a detalle (5µm) fase C₂Mn d) Vista a detalle (5µm) fase CaO



Micrografía obtenida por MEB-EC de la muestra nueva tratada a 1200°C por un tiempo de 12 hrs, a) Vista general (10µm), b) Vista a detalle (5µm) fase CaO c) Vista a detalle (5µm) fase C₂Mn d) Vista a detalle (5µm) fase C₃A



Micrografía obtenida por MEB-EC de la muestra nueva tratada a 1200°C por un tiempo de 12 hrs, a) Vista general (10µm), b) Vista a detalle (5µm) fase C₃A c) Vista a detalle (5µm) fase CaO d) Vista a detalle (5µm) fase C₂Mn