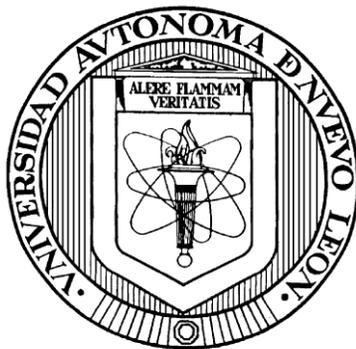


UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



ESTUDIO DEL CAMPO PRIMARIO DE LA FASE TERNARIA

$3\text{CaO}-2\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CoO}$ Y SU APLICACIÓN TECNOLÓGICA

Por

L.Q.I AMADITA BERACH FLORES MATA

**Como requisito parcial para obtener el Grado de MAESTRIA EN CIENCIAS
con Orientación en Química de los Materiales**

Julio, 2009

ESTUDIO DEL CAMPO PRIMARIO DE LA FASE TERNARIA
3CaO-2Al₂O₃-CoO Y SU APLICACIÓN TECNOLÓGICA

Aprobación de la Tesis:

Dra. Bertha Alicia Vázquez Méndez
Asesora de Tesis

Dr. Juan Jacobo Ruiz Valdés
Secretario

Dra. Anabel Álvarez Méndez
Vocal

Dra. Ma. Teresa Garza González
Subdirector de Estudios de Posgrado

AGRADECIMIENTOS

Doy gracias a Dios por otorgarme vida, salud, fuerza, medios, a mi familia, a mi novio, apoyo, amigos, por darme la oportunidad de cumplir mis sueños y lograr concluir mis planes con lo suyos de acuerdo a su voluntad; y sobretodo por tener siempre su providencia al encargarse de poner en mi camino a las personas y circunstancias indicadas para terminar este proyecto.

Agradezco a mi familia por proporcionarme las bases de fe, confianza, tenacidad, carácter y apoyo económico para terminar mis estudios hasta licenciatura ya que sin esa base nunca hubiera tenido la oportunidad de dedicarme a este proyecto; y por su ayuda a concluir esta etapa de mi vida.

Gracias a mi novio Amurabi Simón Flores Soto por que me ha mostrado la mejor forma de ver la vida y ha sido un excelente compañero con el que puedo compartir y sufrir todo en cualquier momento, por enseñarme que para que las cosas salgan bien debo relajarme, por todo su apoyo incondicional para todos mis problemas y por compartir nuestras alegrías, dificultades, retos y sueños.

En especial agradezco mucho a la Dra. Bertha Alicia Vázquez Méndez, mi asesora de tesis; pues me aceptó dentro de su grupo de investigación y confió en mi para terminar los objetivos propuestos así como la redacción de tesis, por sus enseñanzas, paciencia, por que supo como orientarme para terminar este proyecto, por que me daba ánimo para seguir y me daba consejos, nunca me dejó sola pero supo guiarme para mi desarrollo profesional y personal, por ser una persona tan honesta, transparente, inteligente y llena de bondad.

A la Dra. Anabel Álvarez Méndez por la orientación en todos los equipos utilizados y su apoyo en muchos aspectos.

Al Dr. Juan Jacobo Ruiz Valdez por su carácter tan servicial siempre buscaba un tiempo para apoyarme ya sea si ocupaba algún equipo o instrucción.

En general agradezco a mis revisores de tesis: Dra. Salomé de la Parra, Dra. Anabel Álvarez y Dr. Jacobo Ruiz, por todas sus aportaciones y complementos a este trabajo.

A mis amigos (as) y compañeros (Reyna, Janeth, Corina, Roxana, Karla, Rolando, Juan, Miguel, Erika, Zaida, Mayra, Luigi, Luisa, Edxon, Salvador, etc.)

que me ayudaron a sobrellevar las dificultades y hacer del trabajo algo divertido.

A la facultad de ciencias químicas (FCQ-UANL) por la confianza ofrecida para aceptarme en su programa de becas de postgrado al igual que CONACYT.

A todos mis maestros que he tenido en esta vida no sólo en el ámbito docente pues me han mostrado como sobrellevar la vida y disfrutarla, ser una persona productiva, sencilla y de bien. En especial agradezco la maestra Martha Luna por permitirme trabajar en el departamento de auxiliaría de química orgánica y así desarrollar mis habilidades profesionales. Gracias también al Dr. Luis Carlos Torres González por aceptarme dentro del grupo de becados para la maestría y por sus consejos laborales y generales.

Al Dr. Eduardo Sánchez Cervantes mi asesor de proyecto de licenciatura por que al estar trabajando con los mismos objetivos me fomentó el gusto por la ciencia, la investigación y eso me ayudó a decidir el área química en la cual me encuentro.

A grupo energéticos (biocombustibles internacionales) por que ahí me pude desempeñar profesionalmente y de cierta forma me ayudaron a decidir seguir con mis estudios de postgrado en el área que más me agrada y a darme cuenta que no debía quedarme sin seguir estudiando y progresando en todos los sentidos.

RESUMEN

RESUMEN

Amadita Berach Flores Mata

Fecha de Graduación: Julio, 2009

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas, División de Estudios Superiores

**Título del Estudio: ESTUDIO DEL CAMPO PRIMARIO DE LA FASE
TERNARIA $3\text{CaO}-2\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CoO}$ Y SU APLICACIÓN
TECNOLÓGICA**

Número de páginas: 277

**Candidato para el grado de Maestría
en Ciencias con Orientación en
Química de los Materiales**

Área de Estudio: Química de los Materiales

Propósito y Método del Estudio: Debido a la complejidad que tienen los materiales cerámicos estructurales, de alta temperatura en su composición, y a que poseen microestructuras multifásicas, es necesario conocer y predecir su comportamiento durante la sinterización y aplicaciones a altas temperaturas, para ésto es conveniente el uso de los diagramas de equilibrio de fases los cuales a través de la termodinámica química proporcionan las relaciones de fases en una composición y temperatura determinada, ya que el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio corresponde a la cinética química. Algunos de los diagramas más estudiados son los sistemas ternarios $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{MgO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ y $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ ya que en ellos se representan el mayor porcentaje de los óxidos que intervienen en materias primas como los silicatos, refractarios, cerámica técnica, estructural y funcional, porcelanas, muebles sanitarios, pisos, azulejos, biomateriales, cementos refractarios, cementos aluminosos, cementos de obra civil, vidrios, vitrocerámicos, etc.

Dada la importancia que tienen los materiales comprendidos en estos sistemas el estudio del campo primario de la fase ternaria $3\text{CaO}-2\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CoO}$ ($\text{C}_3\text{A}_2\text{Co}$) en el diagrama de equilibrio de fases $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CoO}$ será de gran utilidad e importancia en el ámbito tecnológico por el impacto que pueda tener en las áreas de interés antes mencionadas, considerando además que este aún no está estudiado en su totalidad.

El método de estudio utilizado será el de reacción de estado sólido tradicional controlado, utilizando la técnica de quenching o método de templado y las técnicas de caracterización utilizadas serán DRX, MOLR y MEB-EDX.

Contribuciones y Conclusiones: Una de las contribuciones fue obtener un material cementante de color azul a 1250°C , temperatura menor que la empleada en el proceso de fabricación del cemento, preparado con la fórmula convencional del cemento, sustituyendo el CoO por FeO , con este material se diseñó la simulación de una fachada exterior. Por otro lado por la similitud de lo resultados se puede decir que la medición de los parámetros de color resulta útil para el estudio de campos primarios de cristalización en diagramas de equilibrio de fases. Como conclusión final se puede decir que se consiguió bajar el tiempo de reacción de 27 a 17 días para la obtención de la fase $3\text{CaO}-2\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CoO}$ controlando parámetros en la reacción de estado sólido, además se logró determinar el campo primario de la fase en estudio a 1200 y 1250°C , así como a través de parámetros de color.

FIRMA DEL ASESOR: _____

TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
1. INTRODUCCION	1
1.1 Generalidades	2
1.2 Diagramas de equilibrio de fases.....	3
1.3 Industria del Cemento	5
2. ANTECEDENTES	10
2.1 Antecedentes	11
2.2 Revisión bibliográfica del sistema ternario CaO-Al ₂ O ₃ -CoO	14
2.2.1 Sistema binario Al ₂ O ₃ -.....	15
2.2.2 Sistema binario CaO – CoO	19
2.2.3 Sistemas binarios donde interviene CaO.....	22
2.2.3.1 Sistema binario CaO- SiO ₂	22
2.2.3.2 Sistema binario CaO- MgO	24
2.2.3.3 Sistema binario CaO- MnO.....	26
2.2.4 Sistemas binarios donde interviene Al ₂ O ₃	27
2.2.4.1 Sistema binario Al ₂ O ₃ - SiO ₂	27
2.2.4.2 Sistema binario Al ₂ O ₃ – MgO	28
2.2.5 Sistemas binarios donde interviene CoO.....	29
2.2.5.1 Sistema binario CoO-B ₂ O ₃	30
2.2.5.2 Sistema binario CoO-CuO	30
2.2.5.3 Sistema binario CoO-MgO	31
2.2.5.4 Sistema binario CoO-Nb ₂ O ₅	33
2.2.5.5 Sistema binario CoO-NiO	34
2.2.5.6 Sistema binario CoO-SiO ₂	35
2.2.5.7 Sistema binario CoO-P ₂ O ₅	41
2.2.5.8 Sistema binario CoO-TiO ₂	41
2.2.5.9 Sistema binario CoO-FeO	43
2.2.5.10 Sistema binario CoO-Fe ₂ O ₃	44
2.2.5.11 Sistema binario CoO-Fe ₃ O ₄	45
2.2.5.12 Sistema binario CoO-V ₂ O ₅	46
2.2.5.13 Sistema binario CoO-ZnO.....	47

2.3	Revisión de diagramas de equilibrio de fases ternarios	48
2.3.1	Sistema ternario CaO– Al ₂ O ₃ – SiO ₂	49
2.3.2	Sistema ternario CaO – Al ₂ O ₃ - MgO	49
2.3.3	Sistema ternario CaO – Al ₂ O ₃ - NiO	51
2.3.4	Sistema ternario CaO – Al ₂ O ₃ - ZnO.....	52
2.3.5	Sistema ternario CaO – Al ₂ O ₃ - CoO	54
2.3.6	Sistema ternario CaO – Fe ₂ O ₃ - ZnO	56
2.3.7	Sistema ternario CoO – Al ₂ O ₃ – SiO ₂	56
2.3.8	Sistema ternario CoO-B ₂ O ₃ -Fe ₂ O ₃	57
2.3.9	Sistema ternario Cu ₂ O-CoO-CuO	58
2.3.10	Sistema ternario CoO-Fe ₂ O ₃ -MoO ₃	60
2.3.11	Sistema ternario CoO- Fe ₃ O ₄ -SiO ₂	60
2.3.12	Sistema ternario Na ₂ O-CoO-SiO ₂	63
2.3.13	Sistema ternario ZnO-CoO-TiO ₂	63
2.3.14	Sistema ternario CoO-MnO-SiO ₂	64
2.3.15	Sistema ternario CoO-NiO-MoO ₃	66
2.4	Diagramas de equilibrio de fases cuaternarios	66
2.4.1	Sistema cuaternario CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -MgO	67
2.4.2	Sistema cuaternario CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -Fe ₂ O ₃	69
2.4.3	Sistema cuaternario CaO- Fe ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ -SiO ₂	70
2.4.4	Sistema cuaternario CaO -Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -CoO	70
3.	HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	72
3.1	Hipótesis	73
3.2	Objetivo general	73
3.3	Objetivos específicos	74
4	MATERIALES DE PARTIDA, MÉTODOS Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES.	76
4.1	Materiales de Partida	77
4.1.1	Carbonato de Calcio CaCO ₃ (calcita)	77
4.1.2	Óxido de Aluminio, Al ₂ O ₃ (corindón)	85
4.1.3	Óxido de Cobalto, CoO	90
4.1.4	Óxido de Silicio, SiO ₂ (cuarzo)	93
4.1.5	Sulfato de Calcio (Yeso), CaSO ₄ * 2H ₂ O	100

Capítulo	Página
4.2 Métodos Experimentales Utilizados	103
4.2.1 Método de reacción de estado sólido tradicional controlado	103
4.3 Técnicas Experimentales	107
4.3.1 Difracción de Rayos X -método de polvos	107
4.3.2 Métodos Térmicos	114
4.3.2.1 Análisis Térmico diferencial	114
4.3.2.2 Análisis Termogravimétrico	116
4.3.3 Colorimetría	119
4.3.4 Microscopía Óptica de Luz Reflejada	121
4.3.5 Microscopía Electrónica de Barrido por Dispersión de Energías	124
4.3.6 Horno de Cámara	126
4.3.7 Prensa axial	128
5. METODOLOGÍA	131
5.1 Metodología General	132
5.2 Formulación de Composiciones	135
5.3 Aplicación tecnológica	140
6. RESULTADOS Y DISCUSION	142
6.1 Obtención de la Fase $3\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{CoO}$ y Caracterización por Difracción de Rayos X (DRX) Método de Polvos	145
6.2 Microscopía Óptica de Luz Reflejada (MOLR).	163
6.3 Microscopía Electrónica de Barrido y Dispersión de Energías (MEB).	169
6.4 Colorimetría	183
6.5 Aplicación Tecnológica	188
7. CONCLUSIONES	199
8. BIBLIOGRAFÍA	203
ANEXOS	216
ANEXO I.- DIFRACTOGRAMAS DE RAYOS X	217
I. (a) Difractogramas de rayos X método de polvos a $1200\text{ }^\circ\text{C}$	218
I. (b) Difractogramas de rayos X método de polvos a $1250\text{ }^\circ\text{C}$	236
I. (c) Difractogramas de rayos X método de polvos a otras temperaturas	247

I . (d) Difractogramas de rayos x método de polvos para muestras de aplicación tecnológica	253
ANEXO II.-FASES ENCONTRADAS POR ANÁLISIS DRX	259
II. (a) Fases encontradas según tratamiento térmico por DRX	260
ANEXO III.-RESULTADOS COLORIMETRÍA	265
III. (a) Imágenes visuales de color para composiciones del sistema ternario CaO-Al ₂ O ₃ -CoO	266
III. (b) Parámetros de color L* a* b* para composiciones del sistema ternario CaO-Al ₂ O ₃ -CoO	269
III. (c) Valores de parámetros de color expresados en reflectancia vs. longitud de onda (nm)	270
III. (d) Gráfico ejemplo de valores L* a* b*	276
III. (e) Resultados generales de composiciones para aplicación tecnológica	277

LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
I. Propiedades físicas y químicas comparativas del Mg, Si, Ni, Zn y Co .	14
II. Propiedades físicas y químicas de CaCO ₃	80
III. Análisis Químico para CaCO ₃ .	81
IV. Análisis químico de las impurezas de Al ₂ O ₃	87
V. Propiedades físicas de Al ₂ O ₃	88
VI. Propiedades físicas y químicas de CoO	91
VII. Análisis químico de SiO ₂	96
VIII. Propiedades físicas y químicas de SiO ₂ .	96
IX. Análisis químico para CaSO ₄ * 2H ₂ O .	101
X. Propiedades físicas para CaSO ₄ * 2H ₂ O	102
XI. Formulación de composiciones seleccionadas en el sistema CaO-Al ₂ O ₃ -CoO	137
XII. Nomenclatura utilizada en la química del cemento	144
XIII. Composiciones seleccionadas para delimitar campo primario de fase 3:2:1 a 1200° C	150
XIV. Composiciones seleccionadas para delimitar campo primario de fase 3:2:1 a 1250° C	156
XV. Tratamientos térmicos de muestras que fueron tratadas además de 1200 y 1250° C a otras diferentes temperaturas	162
XVI. Muestras seleccionadas con parámetros de color L* a* b*	184
XVII. Composiciones representativas con los resultados visuales de la medición de los parámetros de color	186
XVIII. Fases presentes en cementos comerciales analizados por difracción de rayos X método de polvos	189
XIX. Composiciones para la formulación del material para aplicación tecnológica.	192

Tabla**Página**

XX. Fases presentes en las composiciones para material con posible aplicación cementante	193
--	-----

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
1. Composición química aproximada de los materiales alternativos empleados en construcción.....	8
2. Sistema binario $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ utilizado actualmente	18
3. Sistema binario CaO-CoO	19
4. Sistema binario CaO-CoO , atmósfera de aire	21
5. Sistema binario $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ más citado y utilizado como referencia Bibliográfica	24
6. Sistema binario CaO-MgO	25
7. Sistema CaO-MnO	26
8. Sistema CaO-MnO curva de inmiscibilidad	27
9. Sistema binario $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$	28
10. Sistema binario $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$	29
11. Sistema binario $\text{CoO}- \text{B}_2\text{O}_3$	30
12. Sistema binario CoO-CuO	31
13. Sistema binario CoO-MgO	32
14. Sistema binario CoO-MgO mostrando regiones de solución sólida	32
15. Sistema binario $\text{CoO-Nb}_2\text{O}_5$	33
16. Sistema binario CoO-NiO	34
17. Sistema binario CoO-NiO	35
18. Sistema binario CoO-SiO_2	36
19. Sistema binario CoO-SiO_2	37
20. Sistema binario CoO-SiO_2 a 1000°C , variando presión	38

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
21. Sistema binario CoO-SiO ₂ , relación presión vs temperatura	38
22. Sistema binario CoO-SiO ₂	39
23. Sistema binario CoO-P ₂ O ₅	40
24. Estudio parcial del sistema binario CoO-TiO ₂	41
25. Sistema binario CoO-TiO ₂	42
26. Sistema CoO-TiO ₂	43
27. Sistema binario CoO-FeO, isothermas 1000, 1200 y 1300°	44
28. Sistema binario CoO-Fe ₂ O ₃	45
29. Sistema binario CoO-Fe ₃ O ₄	46
30. Sistema binario CoO-V ₂ O ₅	47
31. Sistema binario CoO-ZnO	48
32. Sistema ternario Al ₂ O ₃ – CaO – SiO ₂	49
33. Sistema ternario CaO-Al ₂ O ₃ -MgO	50
34. Sistema ternario CaO – Al ₂ O ₃ -NiO	51
35. Sistema ternario CaO – Al ₂ O ₃ - ZnO	53
36. Diagrama de fases ternario Al ₂ O ₃ -CaO-CoO donde se muestran los nueve triángulos de compatibilidad y las tres regiones de solución sólida	54
37. Diagrama de fases ternario Al ₂ O ₃ -CaO-CoO donde se muestra la gama de colores	55
38. Sistema ternario CaO- Fe ₂ O ₃ -ZnO	56

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
39. Sistema ternario $\text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$	57
40. Sistema ternario $\text{CoO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$	58
41. Sistema ternario $\text{Cu}_2\text{O}-\text{CoO}-\text{CuO}$	59
42. Sistema $\text{CoO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{MoO}_3$	60
43. Sistema ternario $\text{CoO}-\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{SiO}_2$	61
44. Sistema ternario $\text{CoO}-\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{SiO}_2$	62
45. Sistema ternario $\text{CoO}-\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{SiO}_2$	62
46. Sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{CoO}-\text{SiO}_2$	64
47. Sistema ternario $\text{ZnO}-\text{CoO}-\text{TiO}_2$	64
48. Sistema ternario $\text{CoO}-\text{MnO}-\text{SiO}_2$	65
49. Sistema $\text{CoO}-\text{NiO}-\text{MoO}_3$	66
50. Sistema cuaternario $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{MgO}$	67
51. Sistema cuaternario $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{MgO}$	68
52. Sistema cuaternario $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$	69
53. Sistema cuaternario $\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	70
54. Sistema $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7-\text{Ca}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$	71
55. Difractograma de rayos X correspondiente al CaCO_3 utilizado como precursor del CaO	78

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
56. Calcita. Drusa de cristales maclados (de hasta 6mm) asociada a pirita, República Checa (Príbram).....	79
57. Micrografía obtenida por microscopía electrónica de barrido (MEB) de CaCO_3 donde se pueden observar los aglomerados compactos que conforman el material, (a) aglomerados $5 \mu\text{m}$ y (b) aglomerados $1 \mu\text{m}$	82
58. Análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD/ TG) de CaCO_3	83
59. Estructura del CaCO_3 tipo calcita	84
60. Estructura cristalina del CaO y celda unitaria del tipo NaCl (cúbica centrada en las caras).....	85
61. Corindón. Cristal amorfo suelto (21mm); Sri. Lanka (Ratnapura)	87
62. Caracterización del Al_2O_3 mediante difracción de rayos X (método de polvos) donde se observa que mineralógicamente corresponde al corindón.	88
63. Micrografía obtenida por microscopía electrónica de barrido (MEB) de alúmina.	89
64. Estructura del corindón basada en láminas de octaedros.	90
65. Estructura del óxido de cobalto (II)	91
66. Difractograma de rayos X de CoO donde se muestra que se parte de óxido de cobalto puro.....	92
67. Micrografía obtenida por microscopía electrónica de barrido (MEB) de CoO	93
68. Forma cristalina de cuarzo.....	94

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
69. Oxido de silicio utilizado	95
70. Difractograma de rayos X de SiO ₂ empleado coo material de partida, correspondiente al cuarzo.....	97
71. Micrografía obtenida por microscopía electrónica de barrido (MEB) de SiO ₂	98
72. Estructura del óxido de silicio (IV) en la fase de alta temperatura	99
73. Ejemplo de celda unitaria para estructura cristalina de óxido de Silicio	99
74. Sulfato de calcio (yeso) CaSO ₄ * 2H ₂ O.....	100
75. Difractograma de rayos x correspondiente a CaSO ₄ * 2H ₂ O (yeso)	102
76. Imagen obtenida por microscopía óptica de luz reflejada (MOLR) 100X pare el yeso comercial utilizado.	103
77. Modelo de difracción de rayos X producido por un cristal	108
78. Difractómetro de rayos x método de polvos y goniómetro	113
79. Detector simultáneo DTA-TGA y portamuestras	118
80. Espectrofotómetro Macbeth color eye CE-7000 A	120
81. Microscopio Olympus BX60 que incorpora un equipo fotográfico Hitachi KP-50 Color Digital	122
82. Microscopio óptico de luz reflejada (Lab. Materiales). IROSCOPE modelo MG-64	123
83. Microscopio Electrónico de Barrido. Marca JEOL Modelo JSM-6510-LV	125
84. Horno eléctrico de cámara LINDBERG modelo BF51314	126

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
85. Horno eléctrico de cámara Thermolyne 46100	126
86. Horno eléctrico con cámara marca Lindberg BF51433C-1 blue-M	127
87. Dado utilizado para prensar	128
88. Prensa Axial Imperial Press Modelo 2000	129
89. Mortero de ágata utilizado para homogeneizar	133
90. Malla No.325 para pasar la mezcla de los materiales de partida y obtener tamaño de partícula > 75 μm	133
91. Esquema de metodología general.	135
92. Diagrama de equilibrio de fases ternario $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CoO}$, tomado como referencia donde se localiza la composición de la fase en estudio (punto marcado con ROJO) y las 17 composiciones seleccionadas para el presente estudio	136
93. Materiales de partida utilizados para preparar las composiciones seleccionadas para el presente trabajo.	138
94. Ejemplo de curva de calentamiento.	139
95. Óxido de silicio utilizado (una de las cuatro materias primas)	140
96. Inciso a) muestra M1 sin ningún tratamiento térmico, inciso b) M1 con el tratamiento de descarbonatación.	145
97. Difractograma que muestra las fases detectadas después de Algunos tratamientos a 1200°C por 50 horas hasta 360h a la fase 3:2:1 de CaO , Al_2O_3 y CoO	147
98. Difractograma que muestra la fase 3:2:1 después del tratamiento a 1200°C con un total de 400 horas.....	148
99. Diagrama ternario con límites de campo primario de la fase 3:2:1 Según el análisis realizado por DRX método de polvos	151
100. Difractograma de la muestra M4120072 donde se muestra la fase CoA.	152
101. Difractograma de la muestra M8120024 donde se observa la fase CoO.	153

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
102. Difractograma de la muestra M12120024 donde presenta la formación de la fase CoA.....	153
103. Difractograma de la muestra M14120024 donde se aprecia la presencia de aluminatos cálcicos.	154
104. Difractograma de la muestra M16120024 que presenta la fase CaO.	154
105. Difractograma de la muestra M17120024 que presenta la fase CaO.	155
106. Diagrama ternario con límites de campo primario de la fase 3:2:1 según las fases mostradas en difractogramas.....	157
107. Difractograma de la muestra M11250172, donde se presenta la formación de la fase de estudio y otras tres fases debido a una fusión incongruente para esta temperatura.	158
108. Difractograma de la muestra M4125072 que muestra la fase CAS ₂	158
109. Difractograma de la muestra M8125037 que presenta la fase C ₂ AS.	159
110. Difractograma de la muestra M12125072 que presenta la fase C ₂ AS.	159
111. Difractograma de la muestra M11125050 donde se observa la fase CaO.	160
112. Difractograma de la muestra M14125072 la cual indica la presencia de aluminatos cálcicos.	160
113. Análisis por MOLR para M11200400 (100X).	164
114. Análisis por MOLR para M121200400 (100X).	165
115. MOLR para M14120024 (100X).	165
116. Análisis por MOLR para M4120072 (100X)	166

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
117. Análisis por MOLR para M17120024 (100X)	167
118. Análisis por MOLR para M4125072 (450X)	167
119. Análisis por MOLR para M8125037 (300X)	168
120. Micrografía electrónica de barrido para la muestra 3:2:1 obtenida A 1200° C 400h.....	170
121. Micrografía electrónica de barrido para la muestra M4 obtenida a 1200° C 72h.	171
122. Micrografía electrónica de barrido para la muestra M8 obtenida a 1200° C 24h.	172
123. Micrografía electrónica de barrido para la muestra M12 obtenida a 1200° C 24h.	173
124. Micrografía electrónica de barrido para la muestra M14 obtenida a 1200° C 24h.	174
125. Micrografía electrónica de barrido para la muestra M16 obtenida a 1200° C 24h.....	175
126. Micrografía electrónica de barrido para la muestra M17 obtenida a 1200° C 24h.	176
127. Micrografía electrónica de barrido para la muestra M4 obtenida a 1250° C 72h.	177
128. Micrografía electrónica de barrido para la muestra M8 obtenida a 1250° C 37h.....	178
129. Micrografía electrónica de barrido para la muestra M11 obtenida a 1250° C 50h.	180
130. Micrografía electrónica de barrido para la muestra M12 obtenida a 1250° C 72h.	181
131. Micrografía electrónica de barrido para la muestra M14 obtenida a 1250° C 72h.	182

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
132. Curva espectral de las muestras seleccionadas usando color blanco como estándar y M1 de color negro.	185
133. Campo primario de cristalización tentativo de la fase $3\text{CaO}-2\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CoO}$ con las zonas de color que lo delimitan	187
134. Diagrama cuaternario correspondiente a la formulación del cemento que se encuentra dentro del tetraedro de compatibilidad marcado con la zona sombreada.	191
135. Difractograma correspondiente a composición adecuada para formar un material con posible aplicación cementante.	194
136. Micrografía obtenida para el material cementante formulado con la composición $37 \text{Al}_2\text{O}_3$	195
137. Difractograma correspondiente a la formulación del material con probable aplicación cementante con CoO en lugar de Fe_2O_3 y 5 % de yeso.	196
138. Imagen de la mezcla de material obtenido al mezclarlo con 5% de yeso.	197
139. Fachada exterior con la mezcla de material formulada.....	197

NOMENCLATURA

Nomenclatura	Significado
C	CaO
A	Al ₂ O ₃
S	SiO ₂
M	MgO
Co	CoO
C ₃ A	Ca ₃ Al ₂ O ₉
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
C ₃ A ₂ Co	Ca ₃ Al ₄ CoO ₁₀

Nomenclatura que se refiere a la fase de estudio
C ₃ A ₂ Co
Ca ₃ Al ₄ CoO ₁₀
3CaO-2Al ₂ O ₃ -CoO
F
3:2:1

CAPITULO I
INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

1.1 Generalidades

El interés de la industria actual está enfocado hacia la mejora de sus productos y por lo tanto encontrar materias primas más adecuadas para sus procesos. Hoy día, tanto la reducción de consumos energéticos, así como la disminución de costo y la reutilización de desechos industriales, son actividades de vital importancia en las diversas empresas de la localidad es para asegurar su continuidad en la competencia diaria, debido a las exigencias existentes entre ellas, sus proveedores y consumidores (1).

Los diferentes sectores de la industria cerámica producen, entre otros casos, silicatos, refractarios, cerámica técnica y funcional, biomateriales, cementos refractarios, de obra civil o cemento pórtland. Estos materiales pueden ser mejorados utilizando los diagramas de equilibrio de fases los cuales son una representación gráfica de las condiciones termodinámicas de equilibrio de un sistema (2). En sí los diagramas de equilibrio de fases son considerados la base de la química del estado sólido ya que son una herramienta de apoyo útil en el desarrollo de nuevos materiales, proporcionando información sobre el comportamiento (químico y termodinámico) de éstos (3).

1.2 Diagramas de equilibrio de fases

Los diagramas de equilibrio de fases son una representación gráfica de la relación entre la temperatura, composición molar o en por ciento de las fases existentes bajo ciertas condiciones de equilibrio termodinámico y ocasionalmente presión (4).

Un gran obstáculo en la aplicación de los diagramas de equilibrio de fases en los procesos tecnológicos ha sido la falta de conocimiento, por la mayor parte de las industrias, de la teoría de los diagramas de equilibrio de fases, así como de su interpretación o de los métodos de representación geométrica de los datos de equilibrio que estos proporcionan.

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

Los diagramas de equilibrio son actualmente válidos no solo para determinar la tendencia termodinámica del sistema de un material en general sino también sirven 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 un estado final de equilibrio. Las condiciones de equilibrio termodinámico son reglas que rigen todas las relaciones entre los posibles componentes, fases y variables de un sistema. Debe aclararse que las propiedades del sistema no cambian con el tiempo.

Además la información que proporcionan es de gran interés en todo proceso tecnológico pues permiten conocer:

- a) Las materias primas más idóneas para una determinada síntesis.
- b) Las condiciones termodinámicas en las que se ha de llevar a cabo esa síntesis.
- c) La constitución mineralógica de un producto a cualquier temperatura.
- d) La temperatura inicial de formación de líquido.
- e) La variación del contenido de líquido y de la composición del mismo con la temperatura.
- f) La solubilidad química de un componente o una fase en otro a diversas temperaturas.
- g) La proporción en peso de las diferentes fases en equilibrio a cualquier temperatura.
- h) Las reacciones que puede sufrir un material en función de la temperatura, presión y del entorno.

- i) Previsiones sobre la microestructura del material terminado.
- j) La estabilidad de un material una vez obtenido.
- k) Predicciones sobre propiedades del producto final
- l) Aplicaciones futuras de los materiales en ciencia y tecnología

1.3 Industria del Cemento

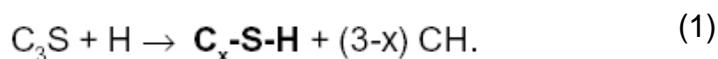
Ya que en el presente trabajo se busca una aplicación tecnológica relacionada a la industria del cemento, a continuación se hace una breve introducción a la naturaleza y procesos involucrados en la obtención de estos materiales.

El cemento se inventó hace aproximadamente 2000 años por los romanos, de forma totalmente fortuita, como ha ocurrido con otros avances tecnológicos. Al hacer fuego en un agujero recubierto de piedras, consiguieron deshidratar y descarboxilar parcialmente las piedras calcáreas o el yeso, convirtiéndolas en polvo que se depositó entre las piedras. Al llover, dicho polvo unió las piedras entre sí. Los egipcios utilizaron un cemento fabricado con yeso impuro calcinado, que sirvió para unir los bloques de piedra en la construcción de las pirámides. El secreto de la durabilidad del cemento se perdió y en la Edad Media tan solo fue posible fabricar cemento de mediana calidad. En 1756, Smeaton descubrió que los mejores cementos se obtenían al mezclar caliza con un 20-25% de materia arcillosa. En 1845, Johnson fijó las proporciones de materias primas a utilizar, así como la temperatura de cocción, con lo que se

asistió al inicio de la industria de cemento Portland. Dicho nombre le fue dado por su similitud con la piedra de Portland.

Actualmente, hay tres procesos de fabricación de cemento que utilizan hornos rotativos desarrollados en Inglaterra en 1855: vía seca, vía seca con precalentamiento / precalcificación y vía húmeda (5).

El cemento Pórtland es el ingrediente ligante o adhesivo del concreto. Está compuesto principalmente por óxidos de calcio, silicio, aluminio y hierro hasta en un 95%. Las fases mayoritarias presentes comprenden principalmente silicatos de calcio ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ y $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) y en menor proporción aluminato de calcio ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) y ferroaluminato de calcio ($4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$). Las propiedades de endurecimiento del cemento se logran mediante la mezcla de éste con el agua. Esto resulta de la formación de productos de hidratación que poseen cualidades ligantes y baja solubilidad en agua (las estructuras de cemento pueden subsistir aun bajo el agua). La reacción química principal se da con el silicato tricálcico y el agua, expresada en la fórmula condensada ($\text{C}=\text{CaO}$, $\text{S}=\text{SiO}_2$, $\text{H}=\text{H}_2\text{O}$).



El gel C-S-H (sin indicar composición específica) es el responsable de las propiedades mecánicas conocidas del cemento (6).

De una forma más específica, se puede indicar que los silicatos son el componente más abundante del cemento (7) (60 a 80%) y también influyen en

la resistencia mecánica. Una explicación o definición de cada una de las fases mayoritarias del cemento se da a continuación.

Silicato tricálcico o alita (C_3S). Componente que se considera como el principal ya que confiere propiedades de alta resistencia inicial al hormigón.

Silicato bicálcico o belita (C_2S). Componente metaestable confiere poca resistencia los primeros días, pero la desarrolla progresivamente con el tiempo.

Aluminato tricálcico o fellita (C_3A). Este componente contribuye muy poco a la resistencia del cemento, pero en presencia de silicatos desarrolla buena resistencia inicial. Su velocidad de hidratación es alta al tener contacto con agua. Para retrasar su actividad se utiliza el yeso que actúa como regulador de fraguado.

Ferroaluminato tetracálcico o celita (C_4AF). Proporciona muy poca importancia en la resistencia del cemento. El óxido de hierro ayuda como fundente en la etapa de cocción del crudo.

Actualmente existen materiales alternativos para la construcción, los cuáles se clasifican de acuerdo a su composición química y productos de hidratación (figura1).

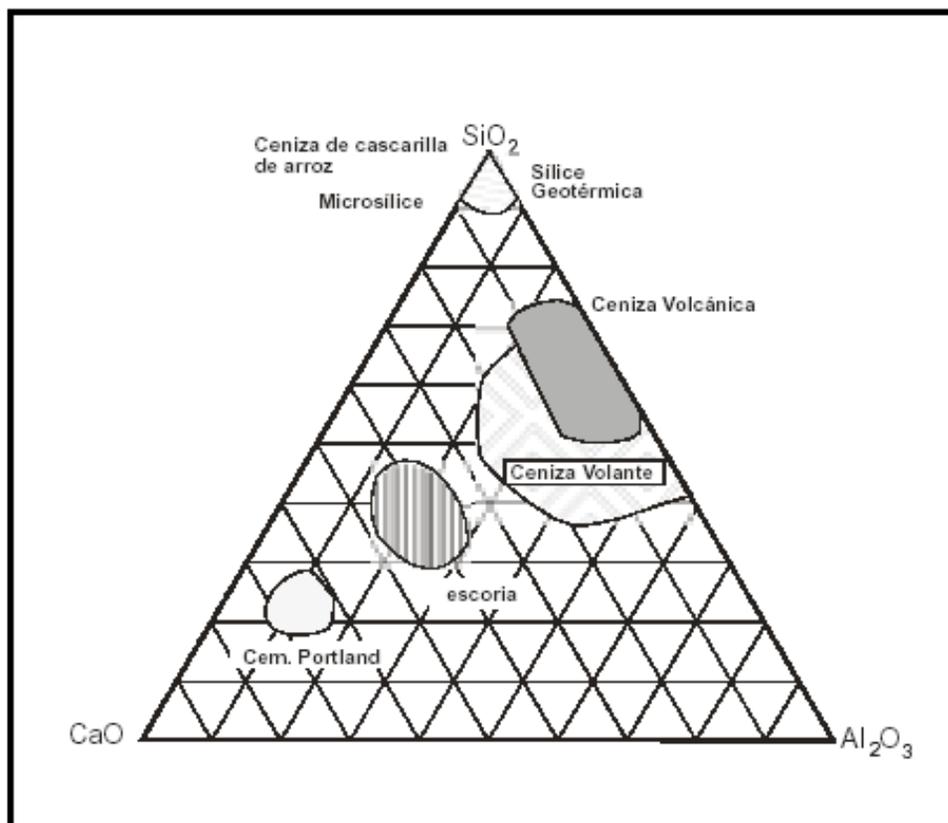


Figura1. Composición química aproximada de los materiales alternativos empleados en construcción.

El cemento Portland al combinarse con uno de los materiales alternativos mostrados en el diagrama (figura 1), generan otro tipo de cemento (8) por ejemplo:

- Cementos puzolánicos. Mezcla de cemento portland y puzolanas. Las puzolanas son materias de naturaleza sílicea o aluminosa, natural o artificial, que mejoran la resistencia química frente a determinados agentes agresivos.
- Cementos siderúrgicos. Mezcla de cemento portland y escorias de alto horno.

- Cemento blanco. Cemento Portland con bajo contenido de óxido de hierro. Requiere mayor temperatura de cocción.
- Cementos de bajo calor de hidratación. Cemento con bajo contenido de C_3S y C_3A . Es útil cuando se trabaja con grandes cantidades de hormigón (construcción de presas, etc.)
- Cementos resistentes a corrosión por sulfatos y agua de mar. Cementos con bajo contenido de C_3A y C_4AF .
- Cemento de aluminato de calcio. Cemento con conglomerante diferente, al mostrar alta resistencia inicial, carácter refractario y más expansión que los cementos portland. Se obtiene de la cocción de bauxita y caliza.
- Cementos sin retracción (contracción). Al mezclarse con agua forman una pasta que después de fraguar aumenta su volumen de tal forma que compensa la retracción, e incluso genera una expansión que crea una compresión en el hormigón. Basados en la formación controlada de ettringita ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3Ca_2SO_4 \cdot 32 H_2O$).

En este trabajo se utiliza el óxido de cobalto (II) para sustituir el FeO en la fórmula convencional del cemento Portland. Lo cual más adelante permitirá utilizar el CoO proveniente de escorias.

CAPITULO II
ANTECEDENTES

2.1 Antecedentes

Hasta los años sesenta, la fabricación de los materiales cerámicos en especial los refractarios (9) se basaba, sobre todo, en datos empíricos, controlados generalmente por su contenido en el elemento químico principal y por la determinación de sus características físicas y tecnológicas y, en muy raros casos, por otro tipo de ensayos. Por otro lado, en el campo mineralógico únicamente se empleaba la difracción de rayos X y el microscopio óptico para la caracterización de estos materiales. En algunas ocasiones se utilizaban los conocimientos existentes de los diagramas de equilibrio de fases, en particular sistemas binarios, aunque su aplicación estaba muy restringida ya que se pensaba que en estos materiales el equilibrio no se podía alcanzar nunca (10, 11).

Los sistemas ternarios $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO}$ y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$ están bien establecidos en la actualidad (12-16), son algunos de los sistemas más estudiados ya que en ellos se pueden representar la composición de los materiales cerámicos estructurales de alta temperatura con elevado contenido en óxido de magnesio, aluminio, calcio y silicio.

A principios de los años 60's las investigaciones de diagramas experimentaron un desarrollo espectacular (17). La determinación de los

diagramas de equilibrio de fases se extendió a sistemas complejos, abordando casos difíciles de sistemas multicomponentes.

Se han realizado numerosos estudios experimentales (18-31) de diagramas de equilibrio de fases y cálculos termodinámicos de éstos, utilizando programas como el CALPHAD "Calculation of Phase Diagrams" (32-35), sobre algunos sistemas binarios y ternarios.

En los últimos años P. López (37), al incorporar óxido de níquel isotérmicamente en la formulación del cemento Portland, con base en el diagrama de equilibrio de fases $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MO}$ ($\text{M}=\text{Ni}$), encontró que este se distribuye en la fase líquida del clinker sin afectar sus fases y solo encontró triángulos de compatibilidad.

Por otra parte H. Bolio et al (39), publicaron el estudio por reacción de estado sólido sobre las interacciones entre las fases de los sistemas $\text{CaO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ (C-Z-A) $\text{CaO-ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ (C-Z-F), donde encontraron 2 nuevas fases dentro del sistema ($\text{CaO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$) 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 $\text{Ca}_3\text{Al}_4\text{MgO}_{10}$ ($\text{C}_3\text{A}_2\text{M}$), además de coexistir con la alita Ca_3SiO_5 (C_3S); y la fase $\text{C}_6\text{Z}_3\text{A}_2$ coexiste con las fases alita (C_3S) y belita Ca_2SiO_4 (C_2S) y con la fase líquida del clinker que consiste en ferrita $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$ (C_4AF) y aluminato tricálcico $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ (C_3A). En este estudio no se reportaron nuevas fases en el sistema(C-Z-F).

Estos mismos autores en el año 2000 (38), publicaron el estudio del efecto al adicionar sales solubles de Zn (ZnO) al clinker del cemento portland y

determinaron que éstas se encontraban en mayor proporción dentro de la principal fase de 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 $Ca(OH)_2$.

En 1999 B. A. Vázquez (40), realizó un estudio por reacción de estado sólido del diagrama de equilibrio de fases ternario $CaO-Al_2O_3-CoO$, y encuentra las condiciones de equilibrio para el sistema isotérmicamente a $1350^\circ C$. Obtiene una nueva fase con fórmula estequiométrica $Ca_3Al_4CoO_{10}$, nueve triángulos de compatibilidad, tres soluciones sólidas y además determina una gama de colores dependiendo del área del sistema estudiado en tonos de grises, verdes negros y azules.

En el año 2002 B. A. Vázquez et al (41), publican un estudio cristalográfico más detallado de la nueva fase $Ca_3Al_4CoO_{10}$, resultando también ser isoestructural a la fase $Ca_3Al_4MgO_{10}$, la cual esta presente como fase minoritaria en el clinker del cemento, también isoestructural a la fase C_3A_2Zn publicada por H. Bolio et al (39) en estudios anteriores.

En éste mismo estudio (40) se menciona que se preparó esta fase sustituyendo el CoO por otros óxidos de cationes como Sr, Ba, Mn, Ni, Cu, Cd, Sn y Pb pero en ningún caso se logró obtener dicha fase. También cabe mencionar que en todos los casos únicamente se analizó la composición en el diagrama correspondiente sin hacer el estudio del sistema, además no se encontró en la literatura información de ninguno de estos diagramas.

La TABLA I muestra una comparación de algunas propiedades de los óxidos de cationes que han sido incorporados a la matriz CaO- Al₂O₃.

TABLA I.

Propiedades físicas y químicas comparativas del Mg, Si, Ni, Zn y Co

Óxido	Edo. de oxidación	No. de coord.	P. fusión MO (° C)	Radio iónico (pm)	Estruct. cristalina
Fe	2+	6	1377	0.76	Cúbica centrada en el cuerpo
Fe	3+	6	1838	0.64	Cúbica centrada en el cuerpo
Mg	2+	6	2852	0.72	Cúbica
Si	4+	4	1710	0.41	Tetraédrica
Ni	2+	6	1984	0.69	Cúbica
Zn	2+	6	1975	0.74	Hexagonal
Co	2+	6	1795	0.65	Cúbica

MO: ion en forma de óxido

Como puede observarse el óxido de cobalto (42, 43) presenta propiedades físicas y químicas similares a las de los óxidos de los metales de Mg, Zn, Ni y Fe; como son el radio iónico, el punto de fusión, la estructura cristalina, el estado de oxidación, entre otras, por lo que existen condiciones para encontrar un comportamiento similar con este elemento.

2.2 Revisión bibliográfica del sistema ternario CaO-Al₂O₃-CoO

Dado que la fase de estudio en el presente trabajo (3CaO-2Al₂O₃-CoO) se encuentra dentro de un sistema de equilibrio ternario (CaO-Al₂O₃-CoO), este se

compone por tres sistemas binarios los cuales son $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} - \text{CoO}$ y $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CoO}$; del tercer sistema no se encuentran estudios reportados en la literatura.

2.2.1 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 es la base para la formulación de los cementos refractarios basados en aluminatos cálcicos (44).

Este sistema ha sido estudiado por diversos autores (22-25, 45-47). El diagrama de fases original fue modificado por Rankin y Wright, 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. Fililenko *et al.* (24) asignaron erróneamente a las fases con 5 y 3 moles de calcio con las fórmulas $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ y CaAl_4O_7 , además determinaron 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 (48) quienes observaron que los compuestos que resultan de la reacción entre estos dos componentes, presentan altos puntos de fusión. Nuevas investigaciones 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 (27-30, 49, 50).

Según Rankin y Wright, 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 sugieren una transformación alotrópica de la fase CA_6 (α - β) a 1833°C .

Según Nurse *et al.* el CA y el CA_2 funden congruentemente pero según Rolin y Pham, lo hacen incongruentemente. Recientemente Halldest (35) hace un cálculo termodinámico del sistema usando el programa de cálculo CALPHAD (36) (Calculation of Phase Diagrams), en el que trata de dar una explicación consistente del comportamiento de estos compuestos.

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

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

Un estudio del comportamiento dilatométrico de los diferentes aluminatos de calcio por E. Criado *et al* (28-30), pueden afirmar que la formación de CA_2 a partir de CA presenta un fenómeno de expansión del orden del 1% y que la obtención de CA_6 a partir de CA y $\alpha-Al_2O_3$ conduce en primer lugar a la formación de una mezcla de CA_2 y $\alpha-Al_2O_3$, para posteriormente dar lugar a CA_6 . Finalmente afirman que la formación por reacción de estado sólido del CA_6 a partir de CA_2 tiene lugar a temperaturas del orden de $1110^\circ C$.

Estudios posteriores utilizando cálculos termodinámicos determinan que a temperaturas más altas al punto de fusión del $C_{12}A_7$, éste se 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* (31) 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 a ésta como la estable en el sistema de equilibrio propuesto por R. W. Nurse *et al*.

En 1972 A. K. Chatterjee y G. I. Zhmoidin (51) estudian las relaciones de fase en el sistema bajo atmósfera de argón y dibujan el diagrama considerando las investigaciones anteriores (52, 53).

Una de las aportaciones más recientes a este sistema es la realizada por D. A. Jerebstov y G. G. Mikhailov (54) 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.

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 2 propuesto por A. K. Chatterjee y G. I. Zhmoidin en 1972 .

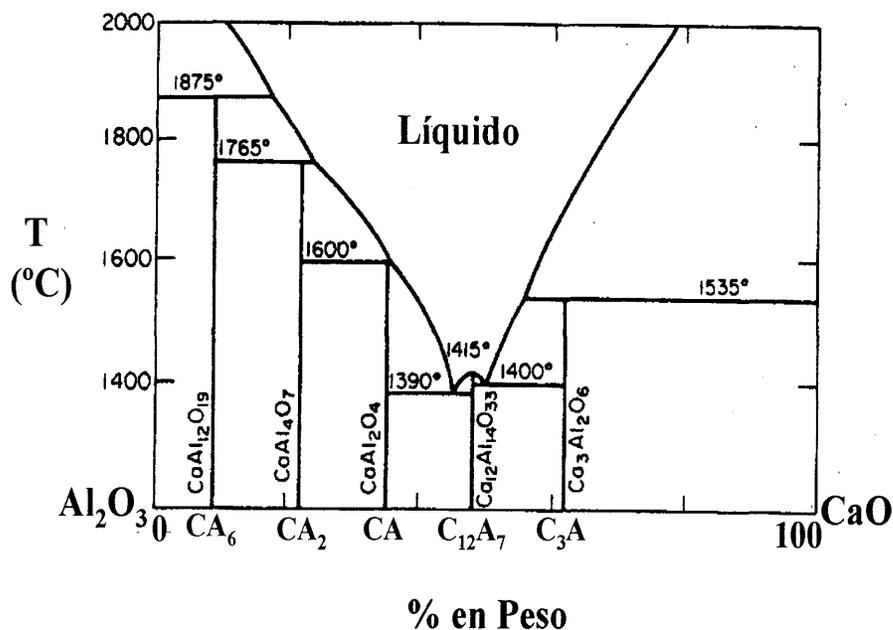


Figura 2. Sistema binario Al_2O_3 – CaO utilizado actualmente.

2.2.2 Sistema binario CaO – CoO

Los primeros resultados del estudio del sistema binario CaO – CoO, se muestra en la figura 3.

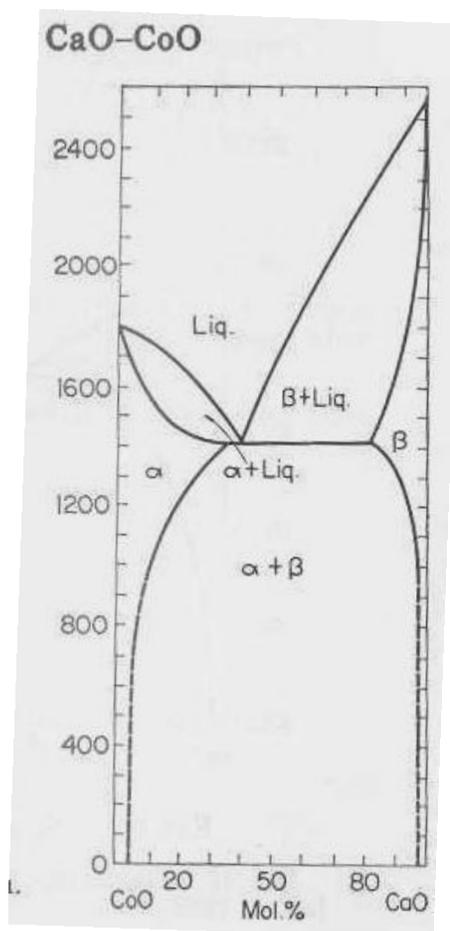


Figura 3. Sistema

CaO-CoO (55).

binario

Un estudio más detallado del diagrama (56), hizo posible encontrar aproximadamente once composiciones con relaciones de fase a temperatura mayor a 1200° C y aproximadamente 17 composiciones a temperaturas menores de 1030° C. Las fases presentes se determinaron por microscopía y difracción de rayos X.

Las fases cristalinas estables a alta temperatura presentaron solución sólida de óxido de calcio y cobalto. El cobalto presente se encontraba como Co^{2+} , mientras que en $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ y $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ era Co^{3+} de 926 a 1026 ° C.

Las relaciones de fase por encima de los 1200 ° C (figura 4), son similares a los reportados en la figura anterior.

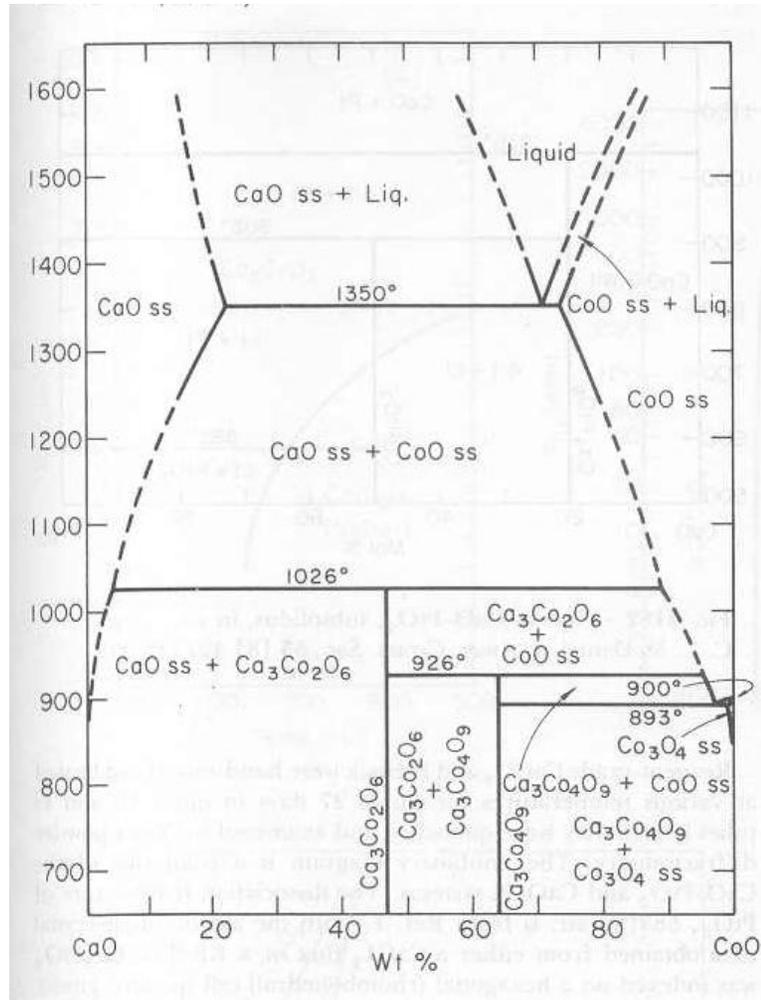


Figura 4. Sistema binario CaO-CoO, atmósfera de aire.

Se ha realizado una búsqueda profunda de diagramas binarios donde interviene uno de los componentes del diagrama ternario en estudio CaO- Al_2O_3 -CoO, esto se hizo para tener una referencia para la búsqueda del patrón correspondiente para cada análisis de difracción de rayos X y así poder encontrar fases binarias isoestructurales con CoO y otro óxido.

2.2.3 Sistemas binarios donde interviene CaO

2.2.3.1 Sistema CaO-SiO₂.

Este sistema binario se está tomando también como antecedente, ya que en el sistema binario CaO-SnO₂ que conforma el sistema ternario en estudio, se intercambia el SiO₂ por el SnO₂.

El primer diagrama de fases de este sistema deriva de un trabajo original de A. L. Day y E. S. Shepherd (22) realizado en 1906, más tarde Shepherd y Rankin y Wright (57), establecen el sistema CaO-MgO-Al₂O₃ lo que da pie a la revisión del sistema CaO-SiO₂ y a las posteriores modificaciones realizadas por Greig (58), Muan y Osborn (12) y Welch y Gutt (60).

El sistema es importante (44) porque en él se encuentran las fases constituyentes de los cementos de obra civil, el silicato tricálcico C₃S (Ca₃SiO₅) y el silicato dicálcico C₂S (Ca₂SiO₄); de este último se conocen al menos cuatro formas polimorfas llamadas α-C₂S, α'-C₂S ó bredigita, β-C₂S ó larnita y γ-C₂S, de las cuales la β-C₂S es el segundo componente en importancia del cemento Portland. Estos compuestos también tienen especial interés como uno de los constituyentes de las escorias en la industria siderúrgica (60), lo que ha dado lugar a numerosas investigaciones (61-69) sobre el comportamiento químico, termodinámico y polimórfico de dichos compuestos, especialmente los del silicato dicálcico (C₂S).

Los estudios más recientes de las transformaciones polimórficas del silicato dicálcico han sido realizados en los años 80 del pasado siglo. F. Hanic (69) quien confirmó la reversibilidad y existencia de la fase polimorfa β -C₂S de alta y baja temperatura, que exhibe un carácter martensítico en el rango de temperatura comprendida entre 963-973° C durante el calentamiento y de 943-923° C durante el enfriamiento.

En 1985 F. Puertas y F. Treviño (70) estudiaron por espectrometría de infrarrojo la simetría estructural de las fases polimorfas α - C₂S y β -C₂S. F. Hanic (71) determinó las transformaciones polimórficas γ , β y α' de baja temperatura (α'_L) del sistema P / T del silicato cálcico CS (CaSiO₃) por ATD, Rayos-X y mediciones ópticas, estableciendo un punto triple a 1257° C a una presión de 0.34 GPa. Otros estudios (72, 73) discuten sus transformaciones polimórficas en función del tamaño de partícula cuando se dispersa en una matriz de circonato cálcico (CaZrO₃), así como sus aspectos cristalográficos.

Actualmente el sistema CaO-SiO₂ más citado y utilizado como referencia bibliográfica es el descrito por B. Phillips y A. Muan (74) en 1959, que se presenta en la figura 5 basado en los datos de Rankin y Wright (57), de J. W. Greig (58) y en los cambios de las relaciones de estabilidad de los silicatos dicálcicos y tricálcicos establecidos por D. M. Roy (67) y J. H. Welch y W. Gutt (60).

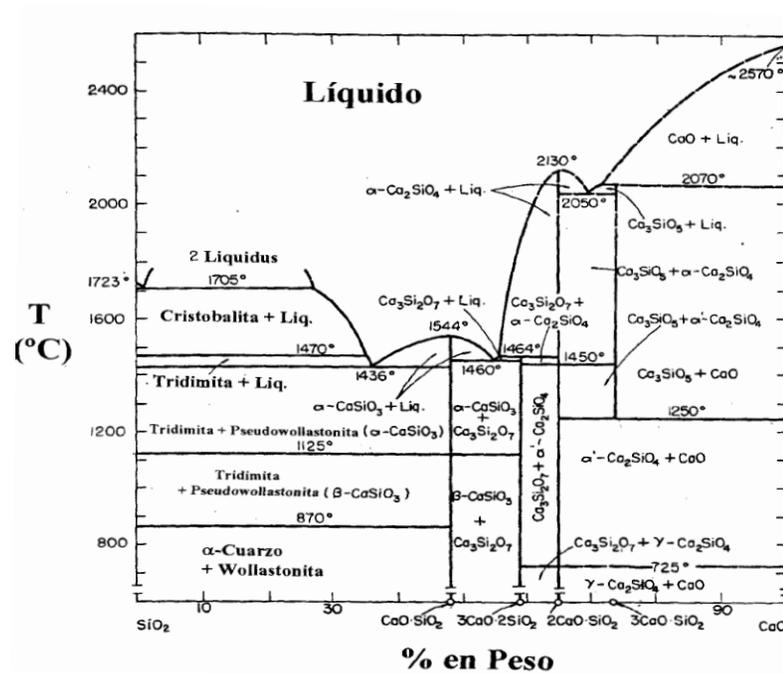


Figura 5. Sistema binario CaO – SiO₂ más citado y utilizado como referencia bibliográfica.

2.2.3.2 Sistema binario CaO- MgO.

Del sistema se encuentra reportado el siguiente diagrama (figura 6), donde se sitúa la composición del eutéctico en el 65% en óxido de calcio a 2350° C. Nuevos estudios experimentales de R. C. Doman et al confirmaron la posición del eutéctico y situaron su temperatura a 2370° C. Mediante técnicas ópticas y de difracción de rayos-X, midieron las soluciones sólidas a diferentes temperaturas, dando un valor mínimo para la solución sólida del MgO en CaO de 17% en peso a 2370° C y un máximo para la solución sólida del CaO en MgO de 7.8% en peso a la misma temperatura.

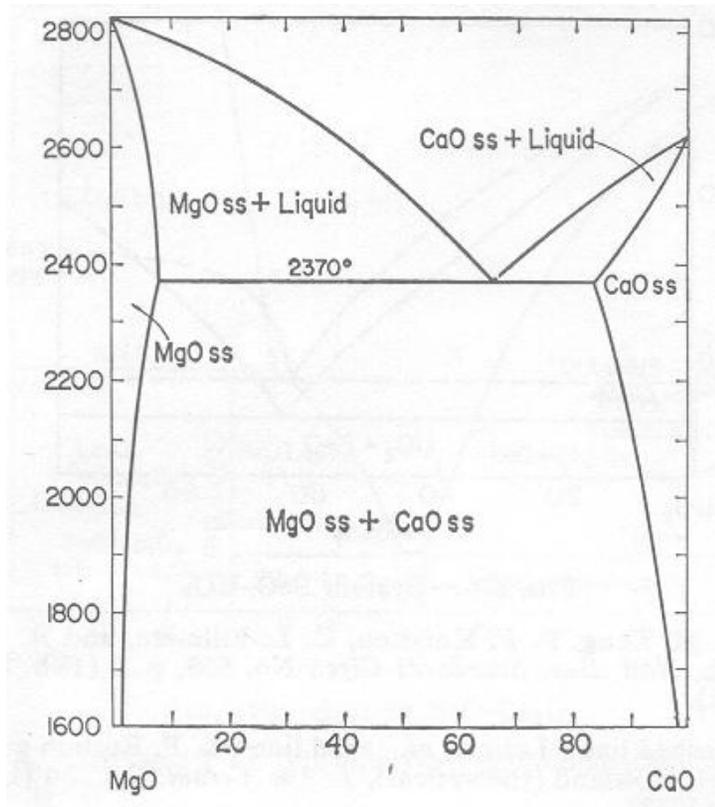


Figura 6. Sistema binario CaO-MgO (76).

2.2.3.3 Sistema binario CaO- MnO.

De este sistema binario solo se encuentran reportados los siguientes resultados (figuras 7 y 8). La figura 7, muestra las regiones donde coexisten soluciones sólidas de MnO y CaO con líquido, así como las condiciones para obtener solamente líquido o solución sólida de estos mismos óxidos. En la figura 8 se señalan el domo de inmiscibilidad para los óxidos CaO y MnO.

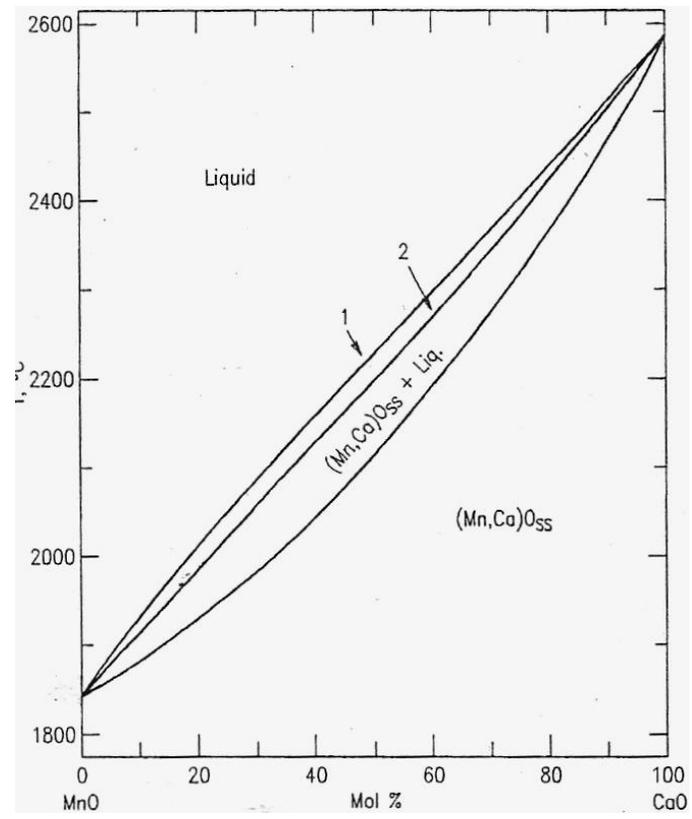


Figura 7. Sistema CaO-MnO (77).

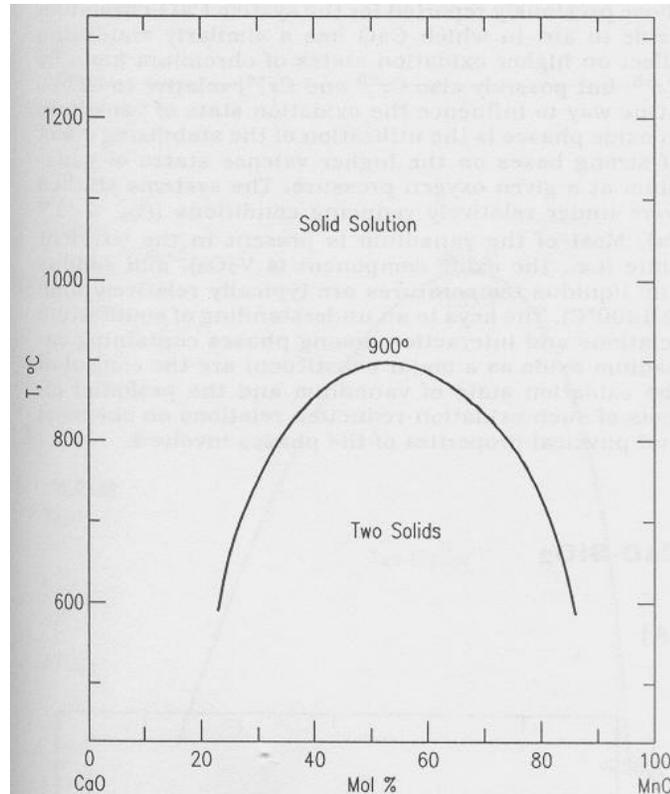


Figura 8. Sistema CaO-MnO como de inmiscibilidad (78).

2.2.4 Sistemas binarios donde interviene Al_2O_3

2.2.4.1 Sistema binario Al_2O_3 - SiO_2 .

Este sistema, por su extraordinaria importancia en el campo de los materiales cerámicos basados en silicoaluminatos, ha sido extensamente investigado.

En la investigación de este sistema, Aramaky y Roy concluyeron que la mullita funde congruentemente y además encontraron que el rango de estabilidad de solución sólida de mullita se extiende solamente desde el 71.8%

de Al_2O_3 hasta el 74.3% de Al_2O_3 . Sin embargo, sugirieron que metaestablemente la solución sólida de mullita podría alcanzar valores del 77.3% de Al_2O_3 .

En la figura 9 se muestra el diagrama definitivo de los estudios hechos con el sistema binario de Al_2O_3 - SiO_2 .

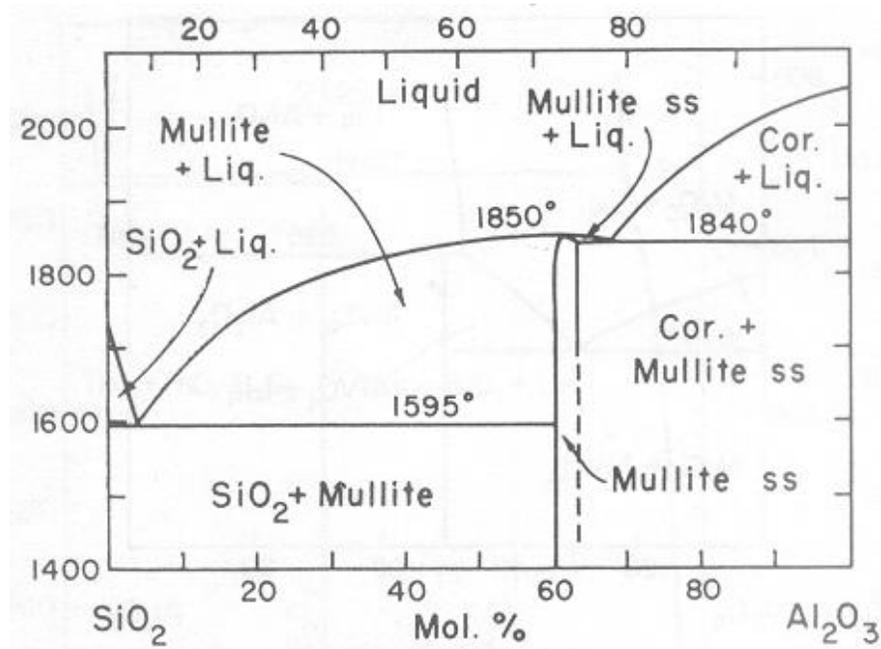


Figura 9. Sistema binario Al_2O_3 - SiO_2 (79).

2.2.4.2 Sistema binario Al_2O_3 - MgO .

La solución sólida de Al_2O_3 en MgO ha sido determinada por varios autores en el rango de temperaturas que va desde 1227°C a 1997°C . Alper y col. fijaron el máximo de solución sólida de Al_2O_3 en la periclusa en el 18% en peso de Al_2O_3 a 1975°C , mientras que la solución sólida de MgO en Al_2O_3 es casi

insignificante, alrededor de 0.01% en peso de MgO a 1800° C, lo que permite omitir su representación en el diagrama de fases del sistema (figura 10).

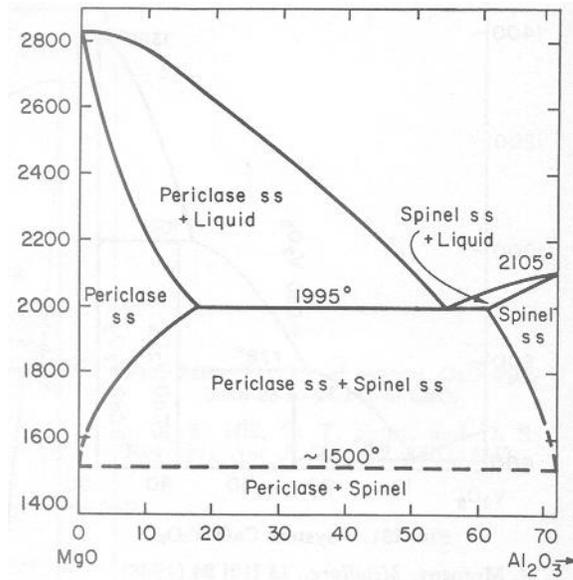


Figura 10. Sistema binario Al₂O₃ – MgO (80).

2.2.5 Sistemas binarios donde interviene CoO

Dentro del sistema ternario donde se encuentra la fase de interés para el presente estudio, existen sistemas binarios que pueden tener un comportamiento isoestructural a algún sistema ya reportado en la literatura; es por ésto que a continuación se muestran algunos de estos sistemas binarios.

2.2.5.1 Sistema binario CoO-B₂O₃.

En este sistema (figura 11) se muestran dos puntos de fusión incongruente, un punto eutéctico y uno peritético (81).

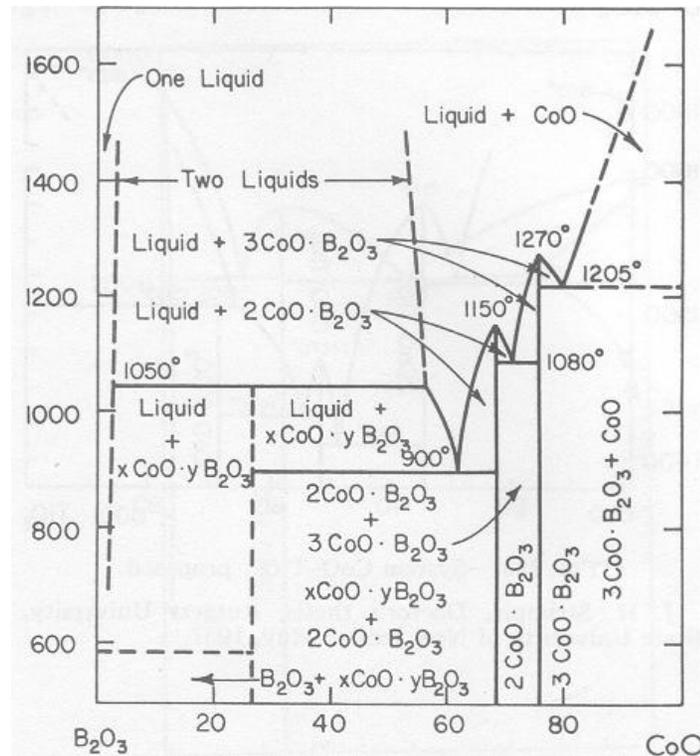


Figura 11. Sistema binario CoO- B₂O₃

2.2.5.2 Sistema binario CoO-CuO.

El sistema muestra la estabilidad en varias fases formadas en el diagrama como función de la temperatura y composición (figura 12) (83).

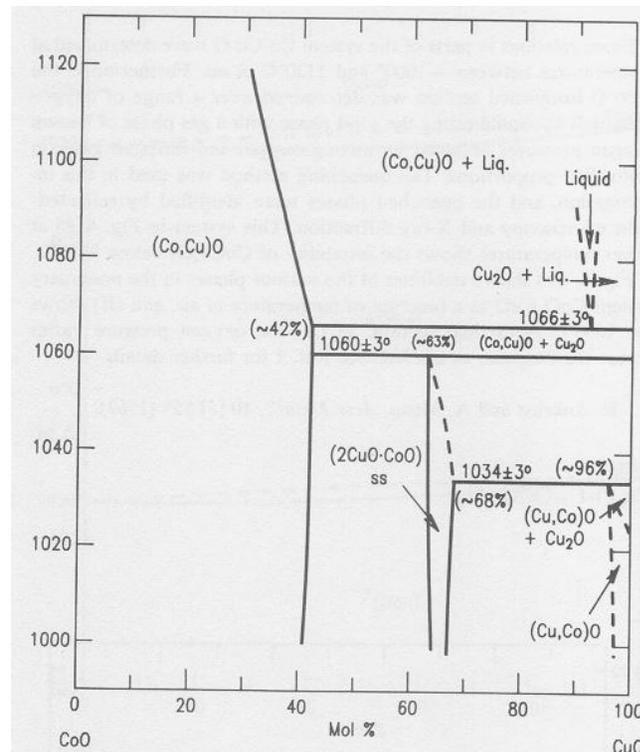


Figura 12. Sistema binario CoO-CuO.

2.2.5.3 Sistema binario CoO-MgO.

La figura 13 muestra la formación de protóxido (Mg, Co)O, la cual comienza a aparecer desde una temperatura de $\sim 610^{\circ}\text{C}$. Debajo de ésta temperatura coexiste protóxido y espinela (84).

En el diagrama (fig.14) se muestra la región de separación de la zona de solución sólida (85).

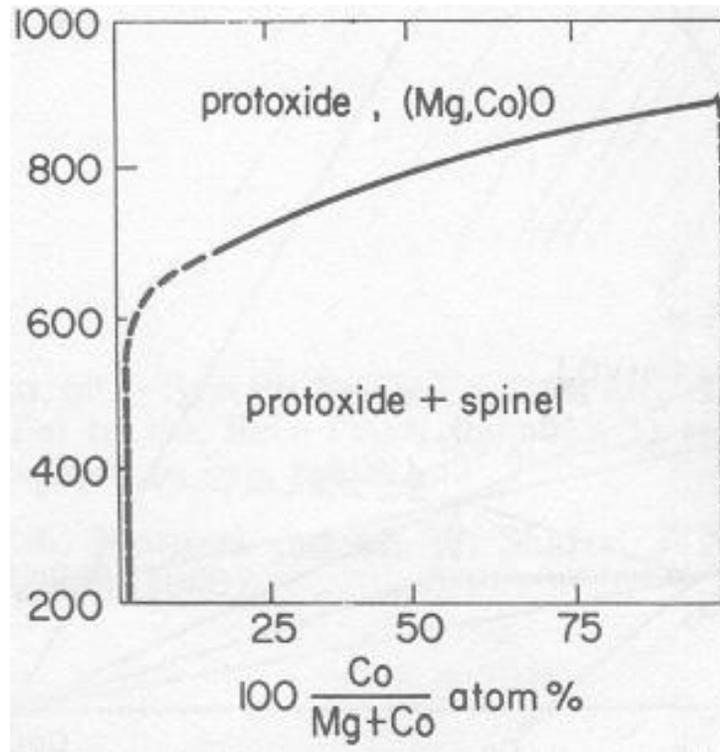


Figura 13. Sistema binario CoO-MgO.

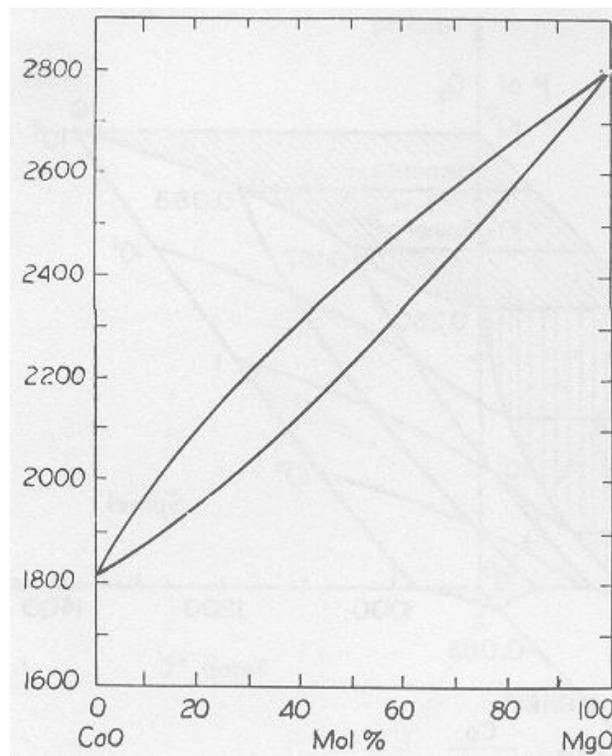


Figura 14. Sistema binario CoO-MgO mostrando regiones de solución sólida.

2.2.5.4 Sistema binario CoO-Nb₂O₅.

Al igual que en los sistemas Nb₂O₅-MeO, se identificaron tres fases de Magneli en la zona abundante de Nb₂O₅ (figura 15). Se encontró que el compuesto de composición 50-50%, exhibe amplia región de solubilidad sólida y puede encontrarse en tres fases cristalinas: a baja temperatura monoclinico, temperatura media rómbico y a alta temperatura es tetragonal. El diagrama muestra mucha igualdad con el sistema binario Nb₂O₅-NiO (86).

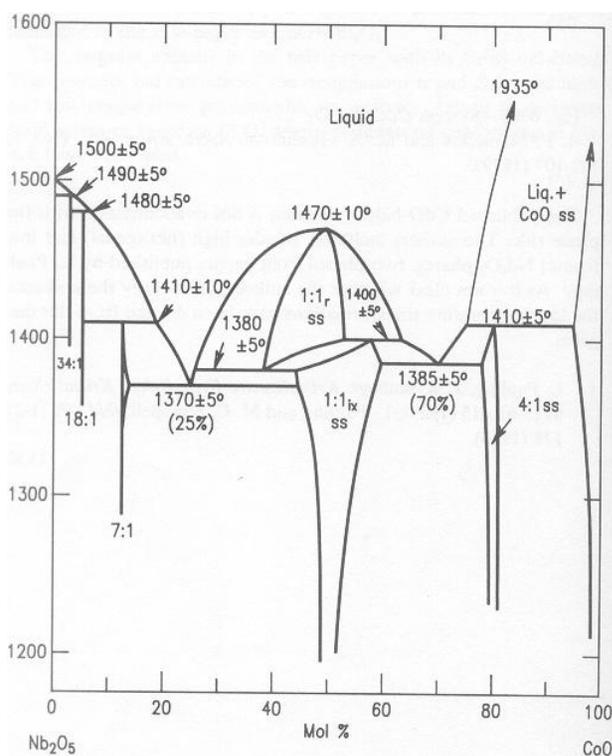


Figura 15. Sistema binario CoO-Nb₂O₅

2.2.5.5 Sistema binario CoO-NiO.

Los monocristales que integran la solución sólida formada entre CoO y NiO, se prepararon por deposición química de vapor (figura 16). Las soluciones sólidas con parámetro de red en relación con la composición se formaron a $\pm 825^\circ$ en flujo de CO_2 , por debajo de $\sim 760^\circ$ se observa la región de dos fases (87).

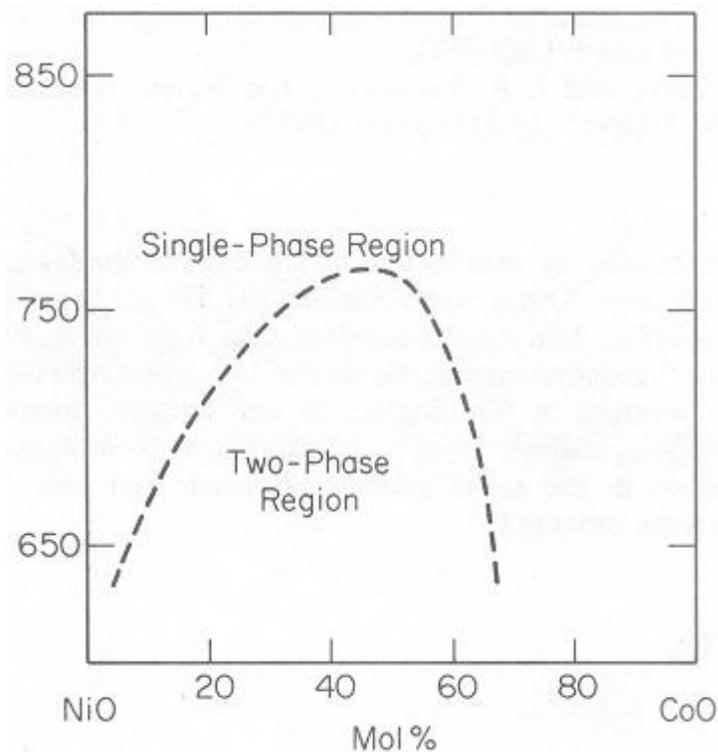


Figura 16. Sistema binario CoO-NiO

La siguiente figura muestra el sistema binario estudiado a 1 atm. de presión. Indica la presencia de protóxido, muestra con una línea la zona donde comienza a coexistir protóxido y espinela; así como establece un área para espinela metaestable (88).

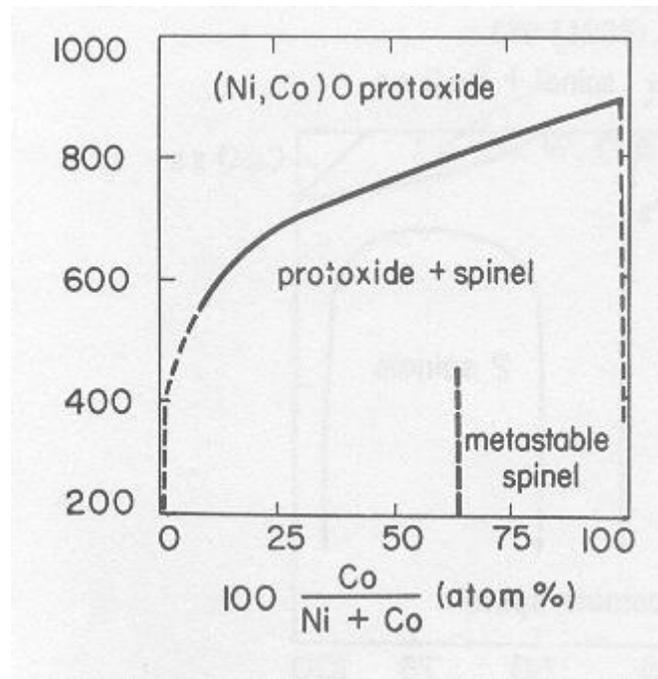


Figura 17. Sistema binario CoO-NiO.

2.2.5.6 Sistema binario CoO-SiO₂.

Los estudios de este sistema (figura 18), corroboran que la cantidad de cobalto en estados de oxidación más altos de 2⁺ es pequeña (89). En la figura 19, se muestran las composiciones comenzando con la zona abundante en óxido de silicio y se muestra una vista ampliada de un punto de fusión incongruente. Se señala claramente la temperatura de fusión de CoO+Liq, y la temperatura a la que comienza la solubilidad de dos líquidos provenientes de cristobalita y líquido (90).

En la figura 20, Q: cuarzo, Coe = coesita, Sts = stisovita, Ol = olivita, Spl = espinela, Px = piroxeno, Rs = sal de roca, Ms = espinela modificada. El óxido de cobalto mostró tener una estructura tipo sal de roca a todas las presiones estudiadas. Se muestra la transformación del óxido de silicio como cuarzo, coesita y stisovita entre 1 y 300 Kbar (91). La figura 21 muestra las relaciones de fase entre Co_2SiO_4 (I), (II), y (III). Se aprecia la descomposición de Co_2SiO_4 (III) a CoO y SiO_2 . Se tomó en cuenta un punto para la reacción de descomposición determinado de 170 a 190kbar y de 1400° a 1800° , comprobándose que la reacción no es reversible. Los efectos de cambio en volumen y entropía se consideraron nulos (92).

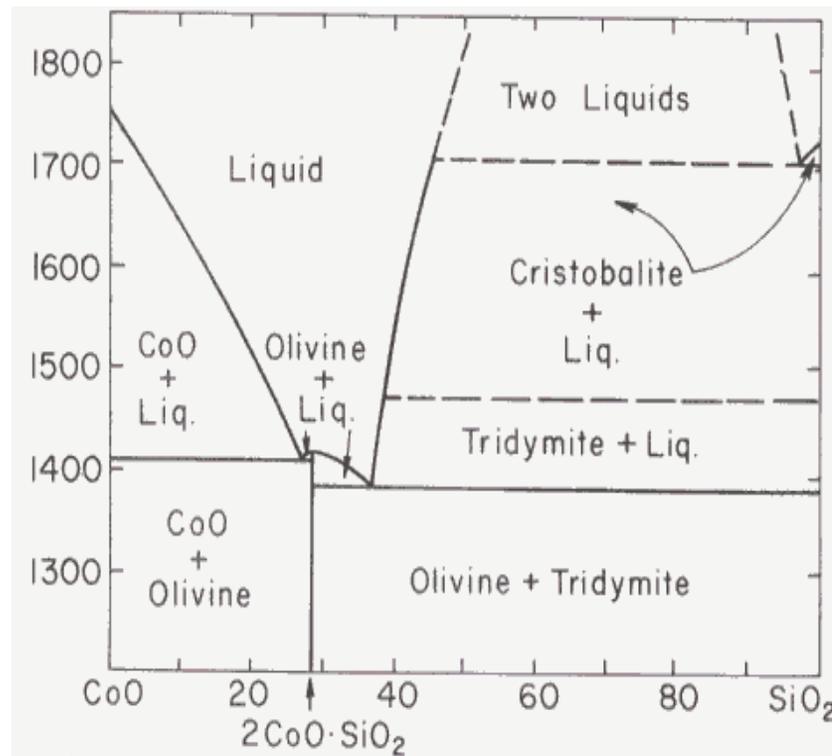


Figura 18. Sistema binario CoO-SiO_2 .

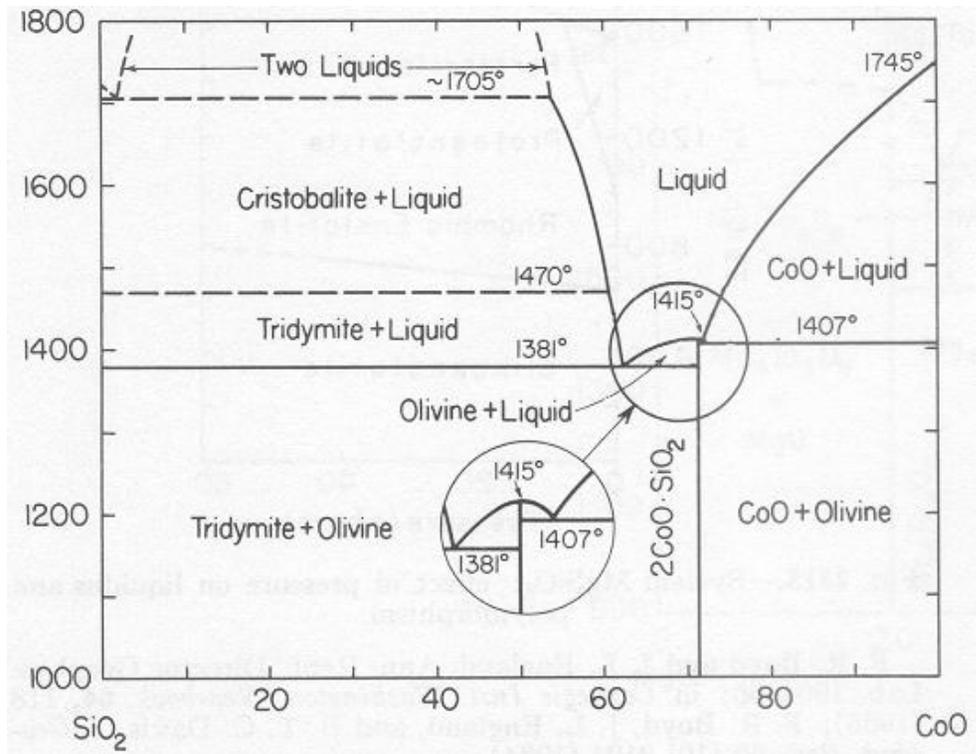


Figura 19. Sistema binario CoO-SiO_2 .

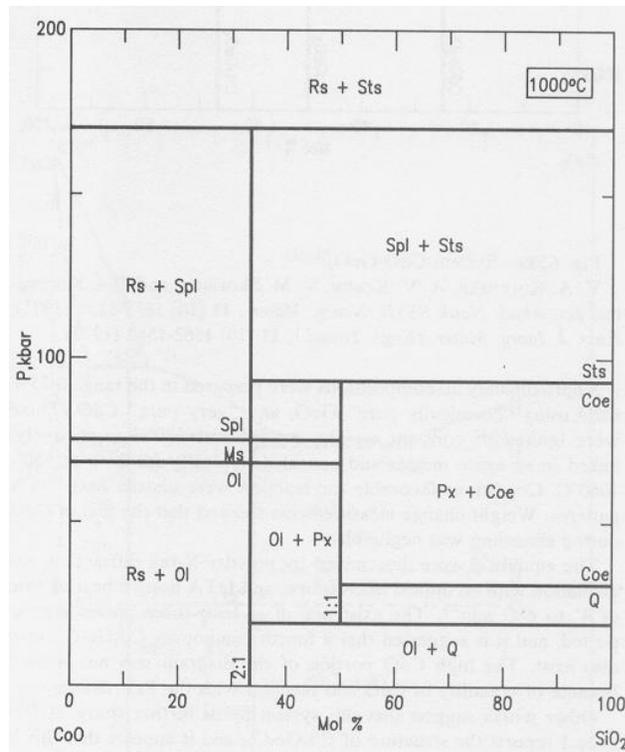


Figura 20. Sistema binario CoO-SiO₂ a 1000° C, variando presión.

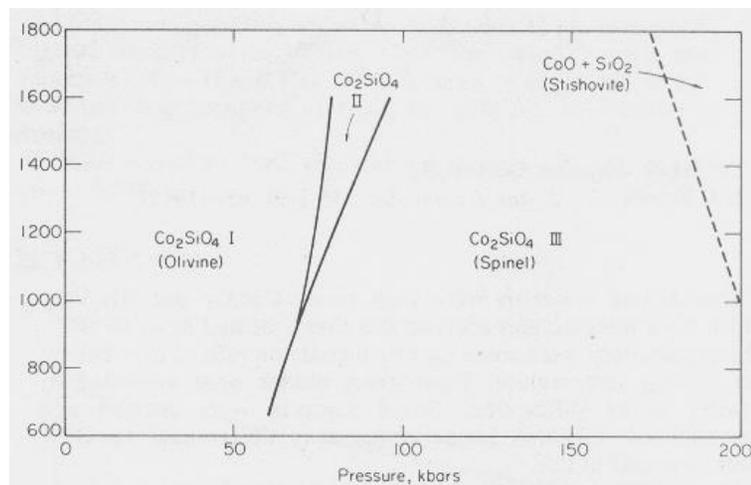


Figura 21. Sistema binario CoO-SiO₂, relación presión vs temperatura.

En la figura 22 se muestra el diagrama de los óxidos a partir de una composición del 40% de SiO_2 y se encuentra un punto de fusión de un compuesto intermediario a 1420°C , lo que divide al diagrama en dos; por un lado hacia el SiO_2 un eutéctico a 1382° y hacia el óxido de cobalto otro eutéctico a 1377°C (93).

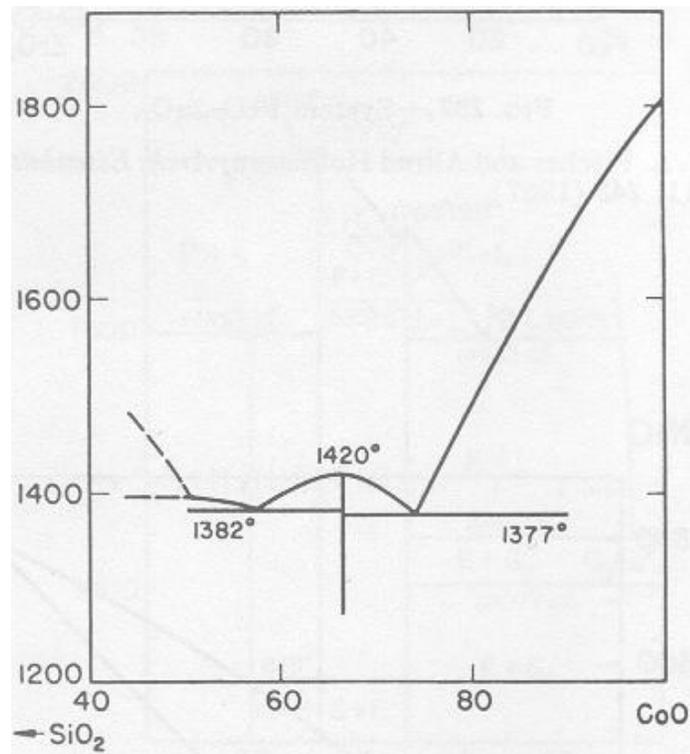


Figura 22. Sistema binario CoO-SiO_2 .

2.2.5.7 Sistema binario CoO-P₂O₅.

En este sistema se han encontrado tres puntos eutécticos y dos compuestos intermedios lo que ha generado el comportamiento del diagrama en tres sistemas binarios de fusión congruente (figura 23) (94).

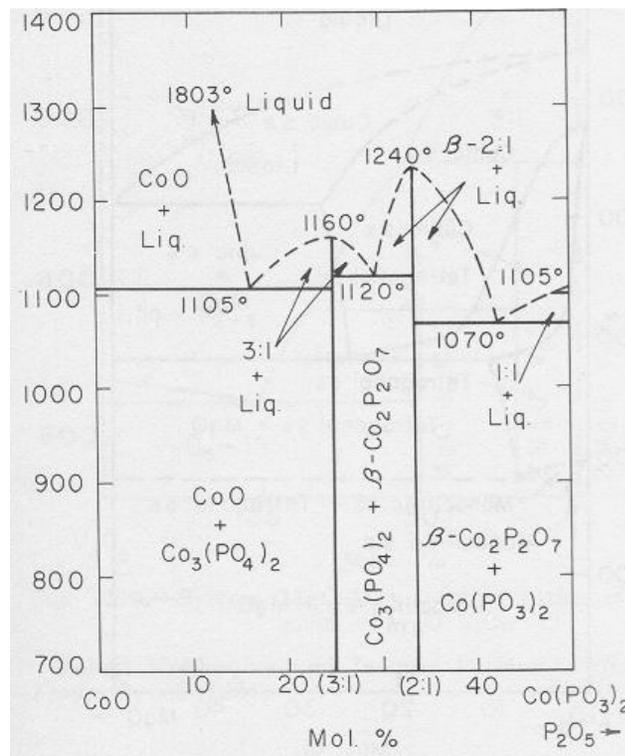


Figura 23. Sistema binario CoO-P₂O₅

2.2.5.8 Sistema binario CoO-TiO₂.

La figura 24 muestra los primeros estudios reportados para los óxidos mencionados. El sistema muestra la presencia de tres compuestos intermedios con sus respectivos puntos de fusión, y por lo tanto la división del diagrama en cuatro sistemas; dentro de los cuales tres de ellos funden

congruentemente en sus puntos eutécticos correspondientes y una de ellos (el rico en TiO_2) presenta fusión incongruente y punto peritético (95).

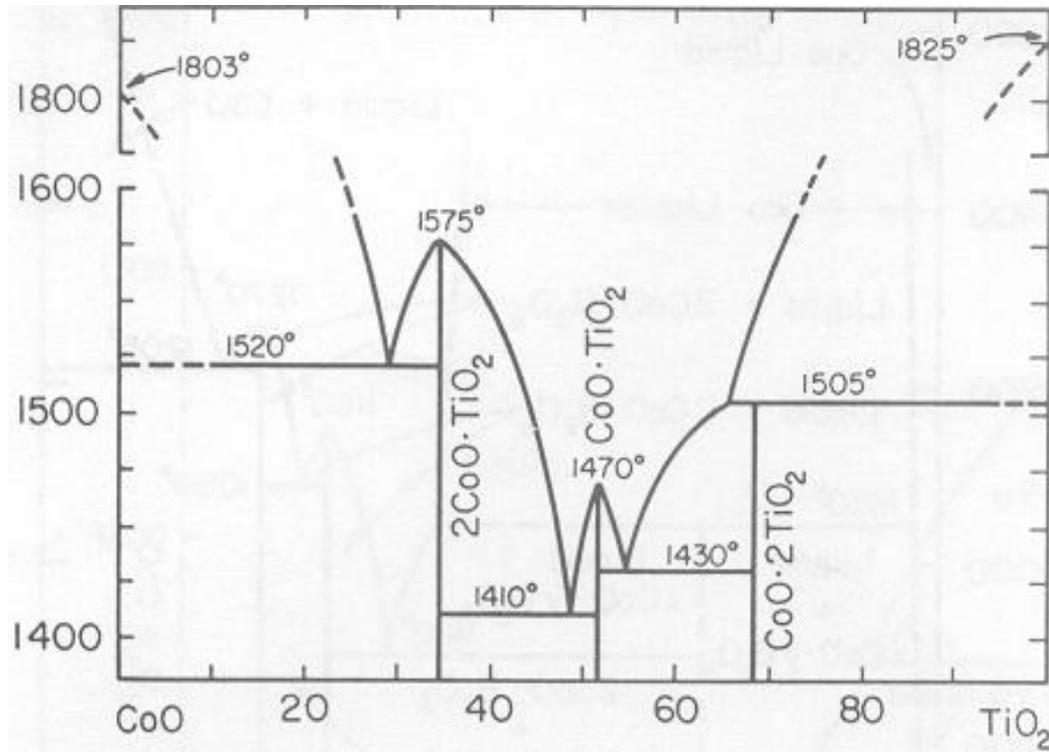


Figura 24. Estudio parcial del sistema binario CoO-TiO_2 .

A continuación se muestra el estudio más actualizado del diagrama binario de CoO-TiO_2 (figura 25) en el cual se localizan todas sus fases y zonas bien definidas entre estos dos compuestos, así como los puntos de fusión de los componentes intermedarios y sus puntos eutécticos y peritéticos (96).

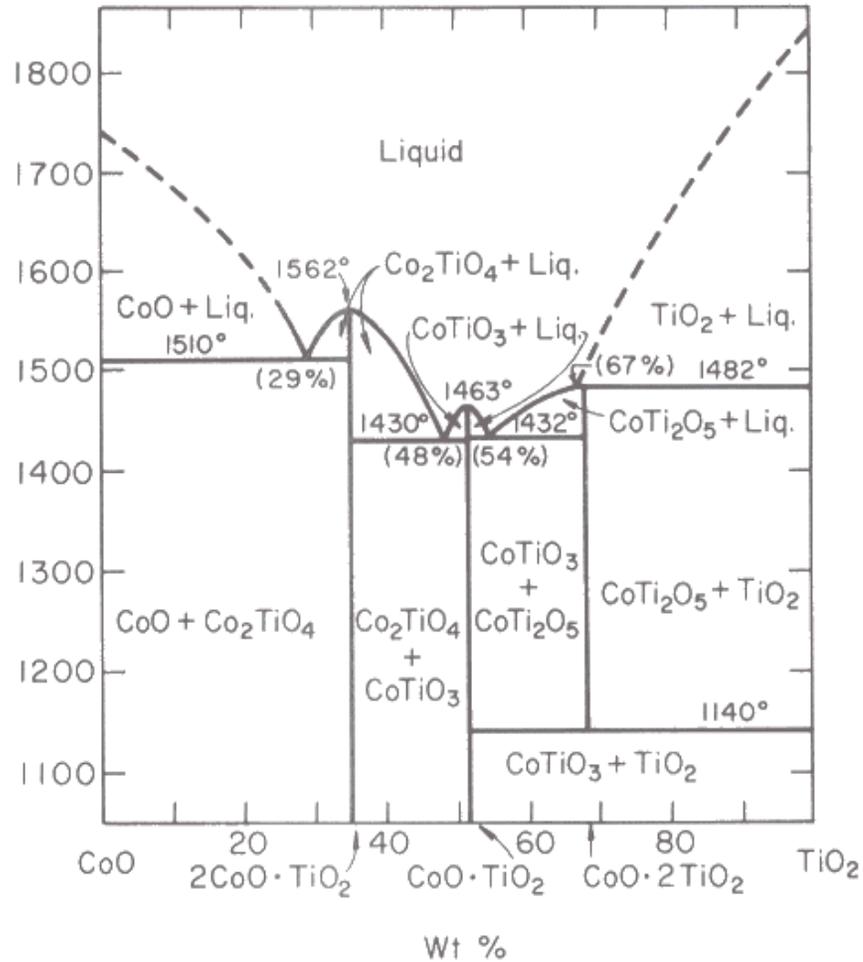


Figura 25. Sistema binario CoO-TiO₂.

Un estudio de éste sistema controlando la atmósfera (figura 26) muestra la relación de estabilidad entre varias fases, los cuáles se representan en términos de la energía libre de formación estándar (ΔG) como función de la temperatura (en °C y K). Se observa la descomposición de Co₂TiO₄ en aire a temperaturas menores de 727° C, lo cual indica la oxidación de una cantidad de cobalto al estado trivalente (97).

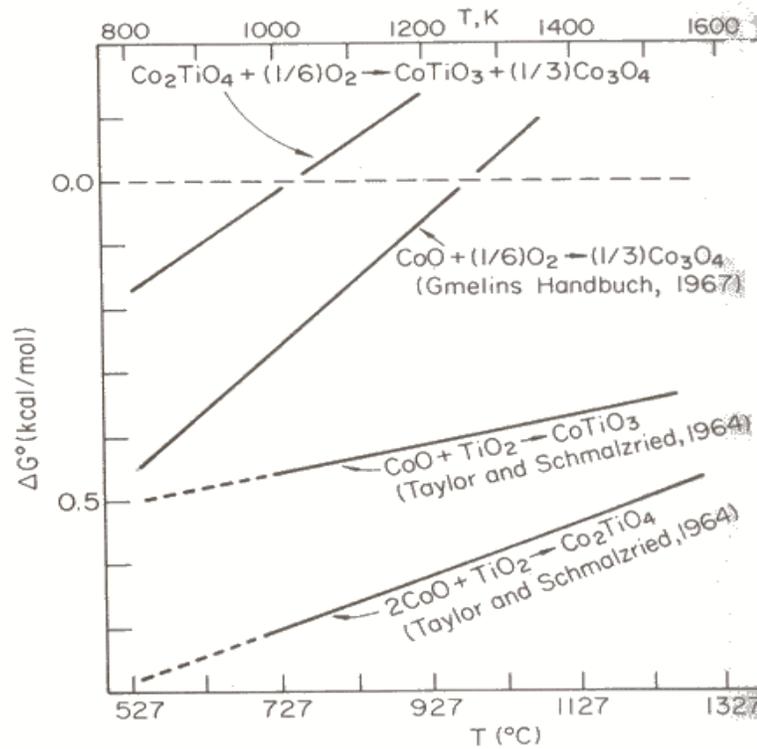


Figura 26. Sistema CoO-TiO₂.

2.2.5.9 Sistema binario CoO-FeO.

En la figura 27 se observa la representación en tres dimensiones de las composiciones de la mezcla de óxidos respecto a la temperatura y presión. La sección sombreada señala la formación de hematita con espinela (99).

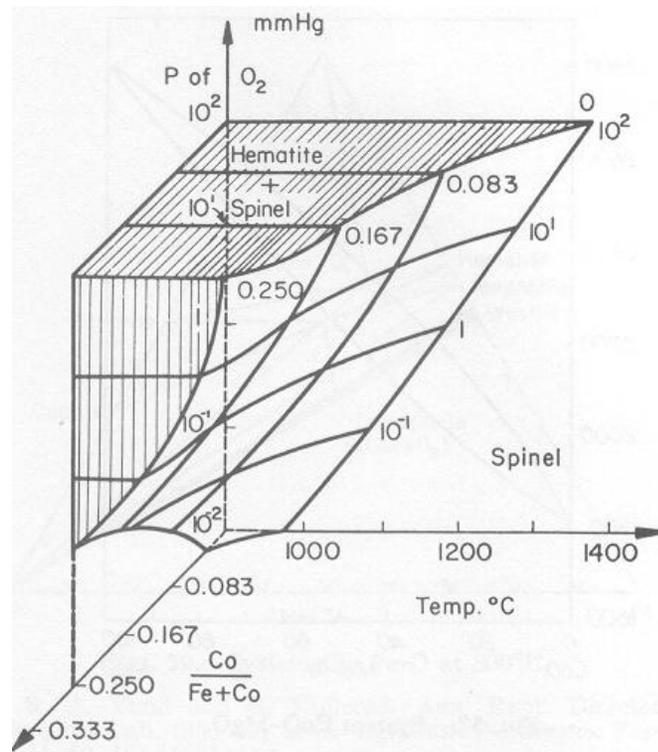


Figura 27. Sistema binario CoO-FeO, isothermas 1000, 1200 y 1300°.

2.2.5.10 Sistema binario CoO-Fe₂O₃.

En el siguiente diagrama se muestra la zona donde se forma α -Fe₂O₃ y coexiste con espinela (figura 28). Se señala la formación de espinela metaestable y la presencia de solución sólida de CoO que también coexiste con espinela. Se incluye la región donde se encuentran dos espinelas (100).

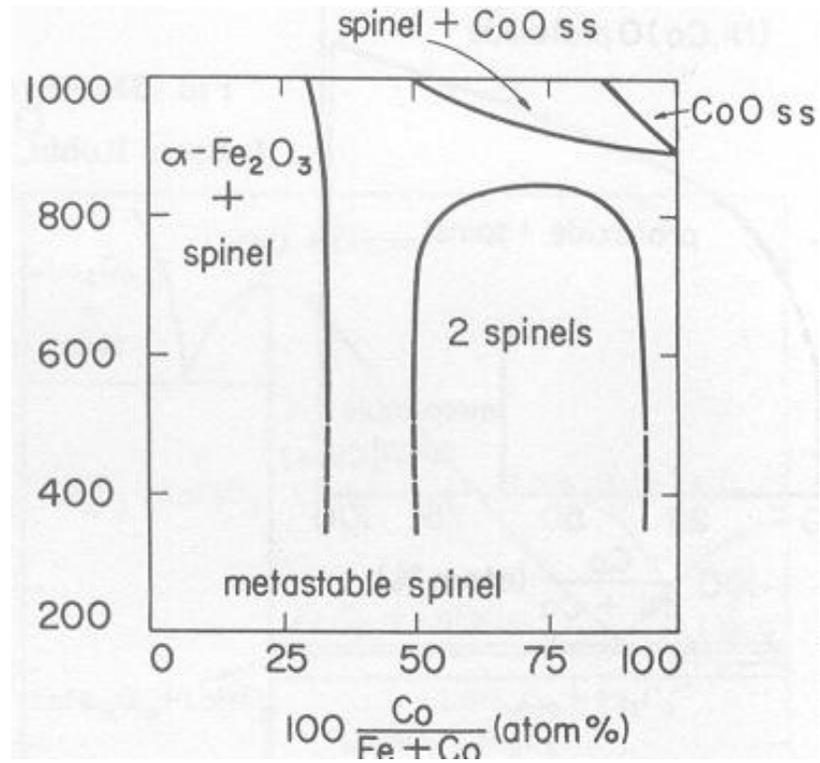


Figura 28. Sistema binario CoO-Fe₂O₃

2.2.5.11 Sistema binario CoO-Fe₃O₄.

De este sistema se reportan estudios de cobalto con hierro y la formación de espinelas (figura 29) (101).

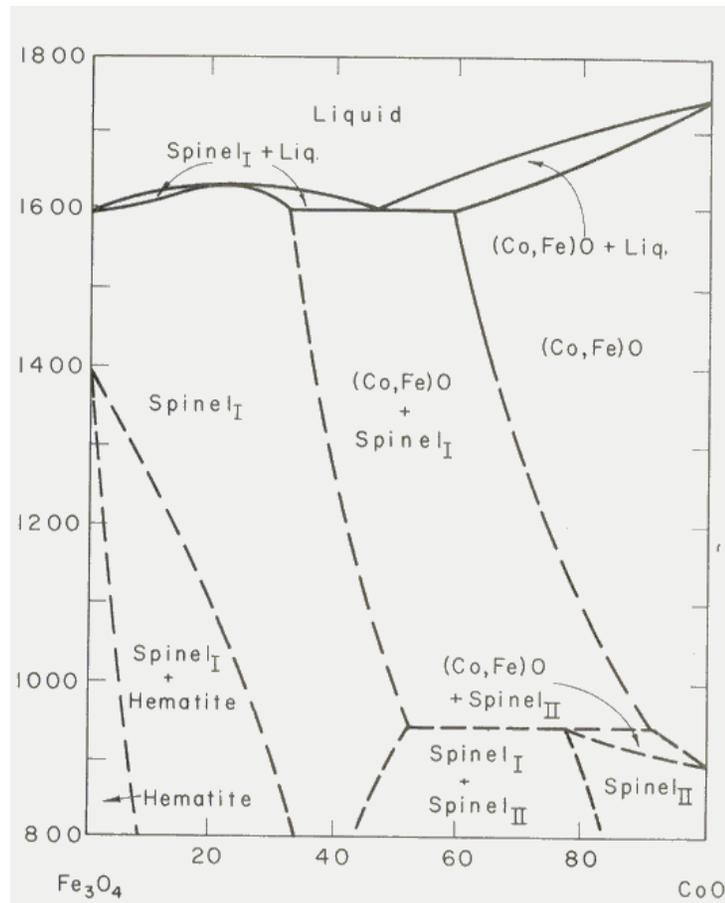


Figura 29. Sistema binario CoO-Fe₃O₄

2.2.5.12 Sistema binario CoO-V₂O₅.

Se localizan varios compuestos formados entre los óxidos, los cuales varían en su forma cristalina por lo cual se les designa como "H, L". Se encuentran tres puntos peritéticos, un punto eutéctico (~670° C) (figura 30) (102).

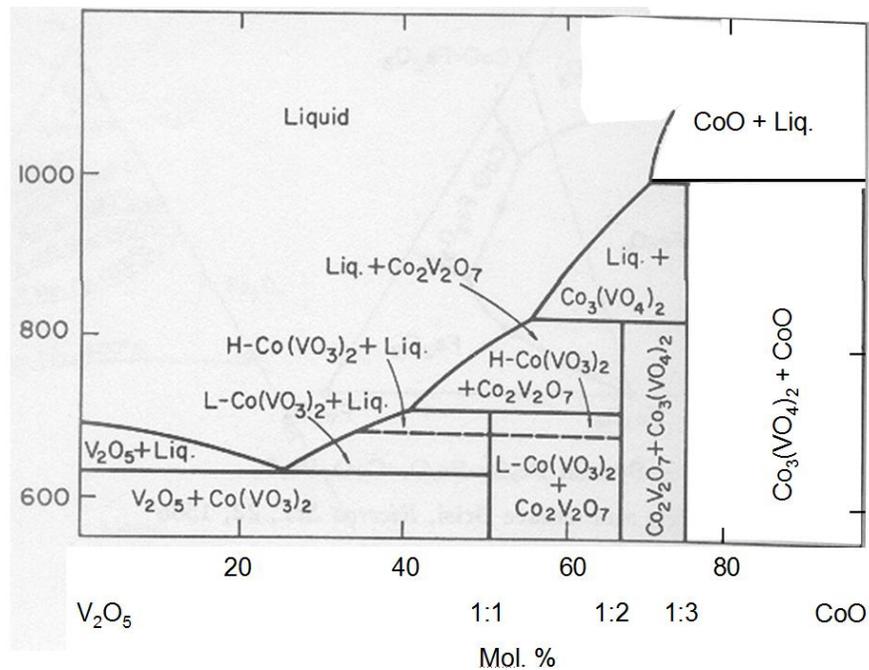


Figura 30. Sistema binario CoO-V₂O₅

2.2.5.13 Sistema binario CoO-ZnO.

El siguiente diagrama muestra que se encontró protóxido con estructura cúbica y hexagonal, así como la formación de espinela (figura 31). Superando los 800 ° coexisten dos protóxidos y debajo de esta temperatura hacia la zona abundante en óxido de zinc, solamente se presenta espinela (103).

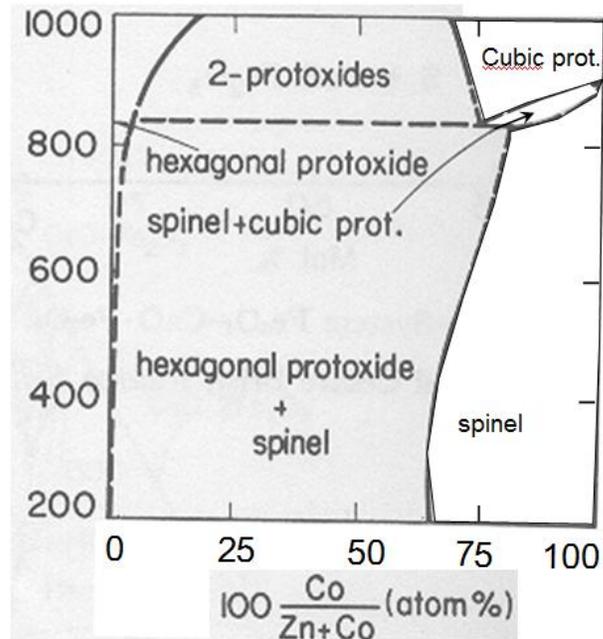


Figura 31. Sistema binario CoO-ZnO

2.3 Revisión de diagramas de equilibrio de fases ternarios

Dentro de antecedentes se incluyen sistemas ternarios que contienen como base la matriz $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ ya que es la que se tomó en cuenta para el estudio del sistema $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CoO}$, donde se encuentra la fase $\text{Ca}_3\text{Al}_4\text{CoO}_{10}$ de interés para el presente trabajo. También se consideran los sistemas ternarios con CoO , CaO ó $\text{CoO}-\text{Al}_2\text{O}_3$, combinados con otros óxidos. La búsqueda exhaustiva de éstos diagramas se ha hecho con la finalidad de encontrar fases isoestructurales ternarias con CoO y otros óxidos a través del análisis por difracción de rayos X.

2.3.1 Sistema ternario CaO– Al₂O₃ – SiO₂

A.L. Day et al. realizan estudios preliminares del diagrama (104).

Se termina de estudiar el diagrama Al₂O₃ – CaO – SiO₂ y se dibuja como se encuentra actualmente para su aplicación (21) (figura 32).

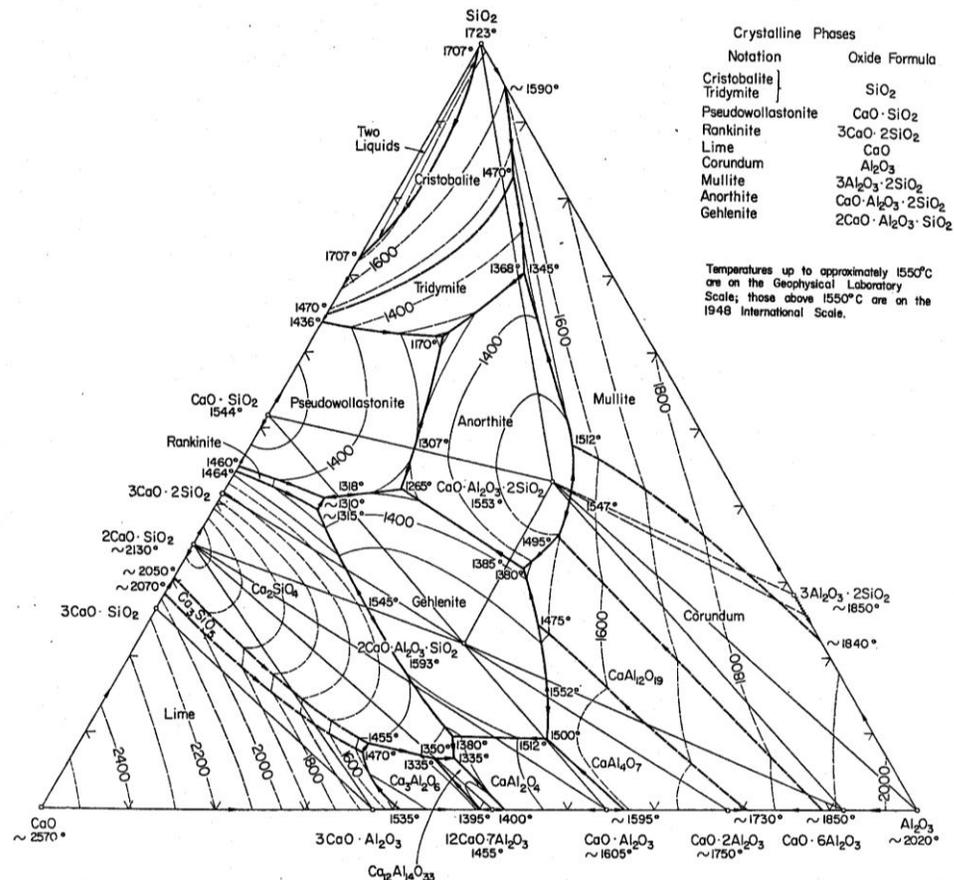


Figura 32. Sistema ternario Al₂O₃ – CaO – SiO₂

2.3.2 Sistema ternario CaO – Al₂O₃ - MgO

G. A. Rankin et al. y E. M. Levin et al. publicaron por primera vez el diagrama CaO-Al₂O₃-MgO (23) (figura 33).

A. M. Alper et al. realizaron estudios en la isoterma de 1500°C en el sistema sin especificar el proceso y condiciones de trabajo (105).

A. H. de Aza Encuentra dos nuevas fases y corrige temperaturas de puntos invariantes reportados por G. A. Rankin et al (13).

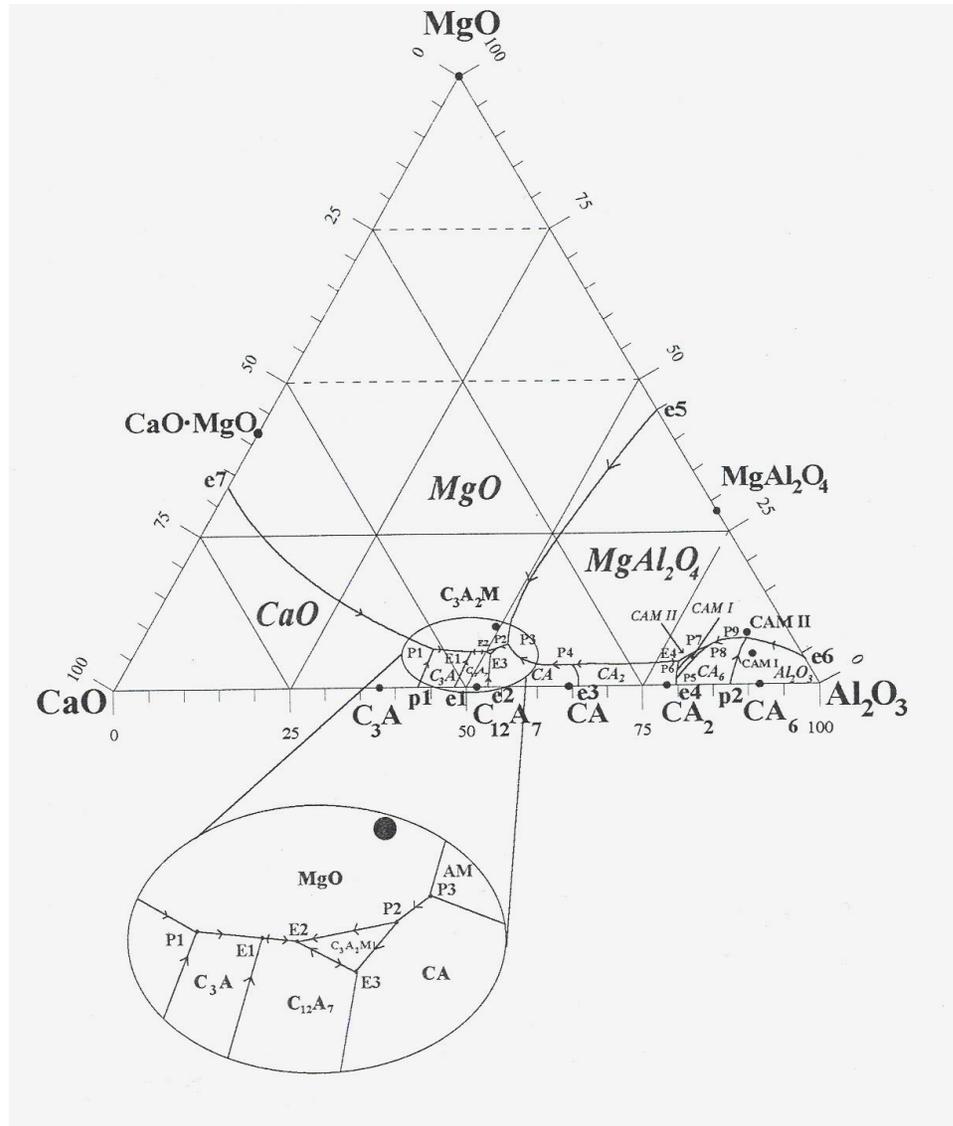


Figura 33. Sistema ternario CaO-Al₂O₃-MgO

2.3.3 Sistema ternario CaO – Al₂O₃ - NiO

En los últimos años P. López, 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 Al₂O₃-CaO-MO (M=NiO). Encontró que este óxido se distribuye en la fase líquida del clinker sin afectar sus fases principales y no encontró fases nuevas, sólo triángulos de compatibilidad (figura 34) (37).

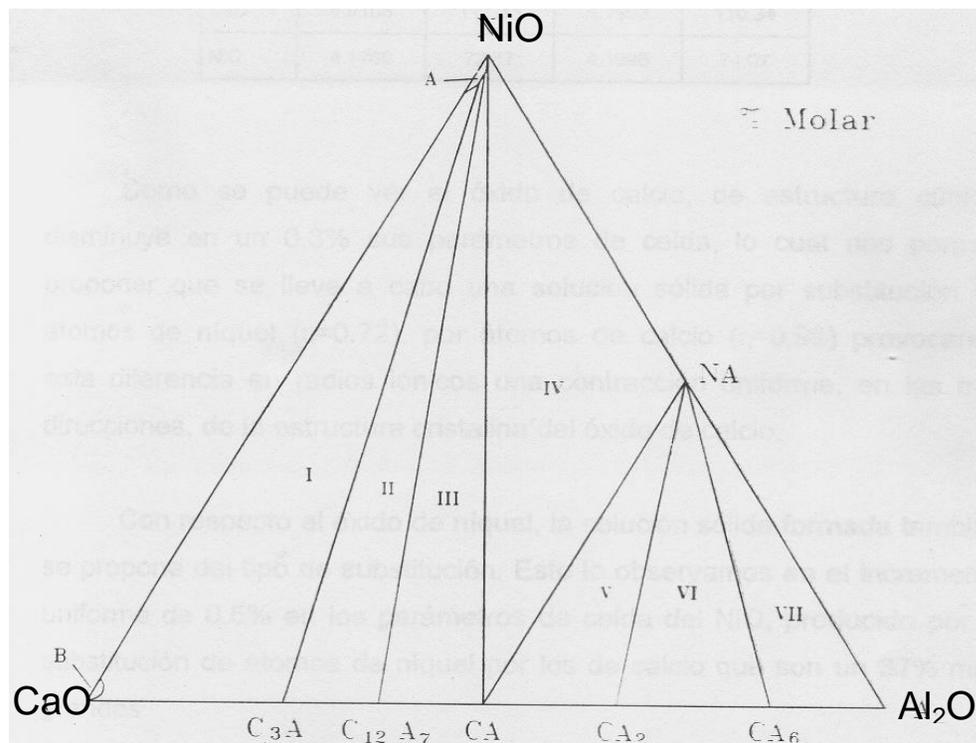


Figura 34. Sistema ternario CaO – Al₂O₃-NiO

2.3.4 Sistema ternario CaO – Al₂O₃ - ZnO

Por otra parte H. Bolio, *et al.* (38), publicaron el estudio sobre las interacciones entre las fases de los sistemas CaO-ZnO-Al₂O₃ (C-Z-A) y CaO-ZnO-Fe₂O₃ (C-Z-F) (figura 35). Encontraron 2 nuevas fases dentro del sistema (C-Z-A) con fórmulas Ca₃Al₄ZnO₁₀ (C₃A₂Z) y Ca₆Al₄Zn₃O₁₅ (C₆Z₃A₂), de las cuales, la fase C₃A₂Z se encontró isoestructural con la fase Ca₃Al₄MgO₁₀, además de coexistir con la alita (C₃S); y la fase C₆Z₃A₂ con las fases alita, belita (C₂S) y la fase líquida del clinker (ferrita y aluminato tricálcico-C₃A). En este estudio no se reportaron nuevas fases en el sistema(C-Z-F).

Más tarde H. Bolio *et al.* (39) publicaron en el 2000 el estudio del efecto de la adición de sales solubles de Zn (ZnO) al clinker del cemento Portland y encuentran que éstas se encontraron en mayor proporción dentro de la fase principal en la solución sólida del clinker, basada en la fase C₆Al₄Zn₃, la cual, fue encontrada en el estudio anterior junto con la fase C₃A₂Zn. Se determinó que ambas fases presentan propiedades cementantes al combinarse con Ca(OH)₂ ó CaSO₄.

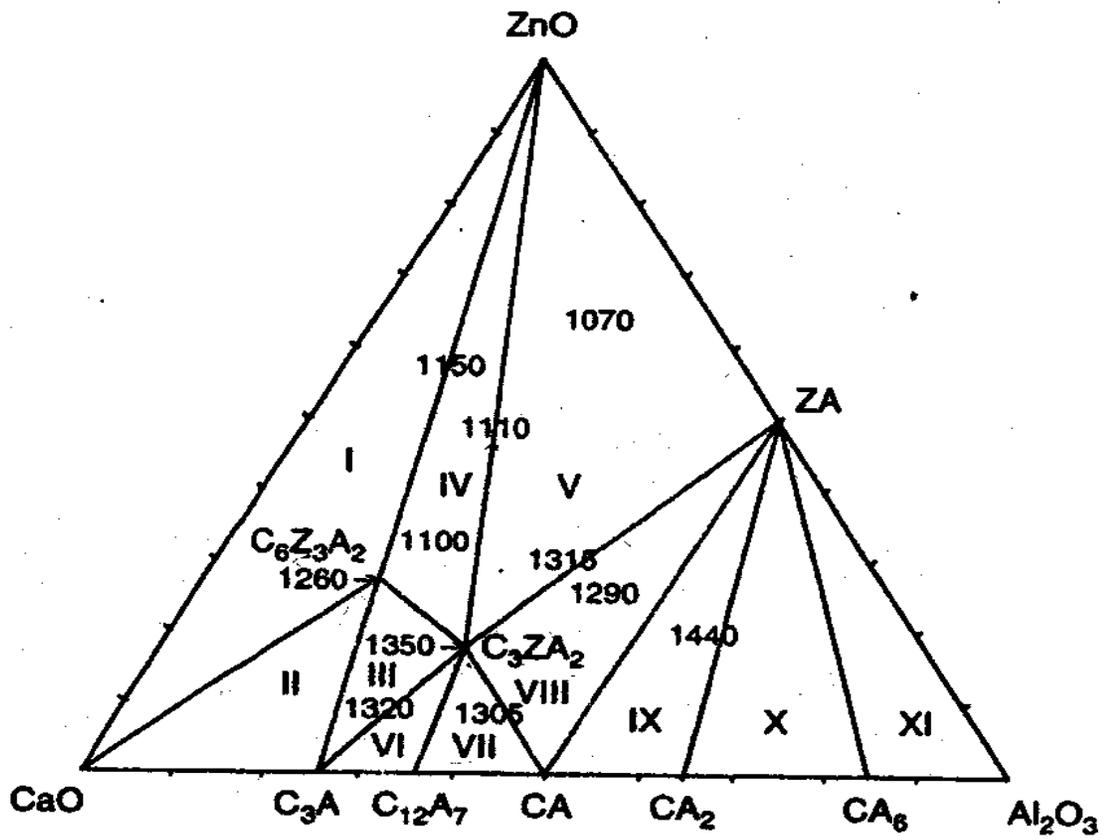


Figura 35. Sistema ternario CaO – Al₂O₃ - ZnO

2.3.5 Sistema ternario CaO – Al₂O₃ - CoO

En 1999 B. A. Vázquez (40), en su tesis de maestría, realizó un estudio del diagrama de fases ternario CaO-Al₂O₃-CoO, y encontró las condiciones de equilibrio para el sistema isotérmicamente a 1350° C, obtuvo una nueva fase con formula estequiométrica Ca₃Al₄CoO₁₀, nueve triángulos de compatibilidad y tres regiones de solución sólida (figura 36).

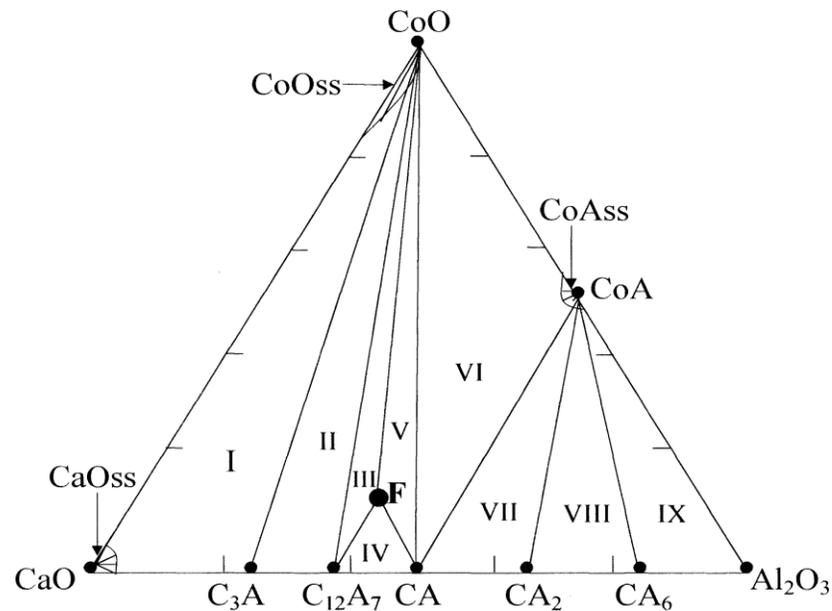


Figura 36. Diagrama de fases ternario Al₂O₃-CaO-CoO donde se muestran los nueve triángulos de compatibilidad y las tres regiones de solución sólida.

Además determinó una gama de colores dependiendo del área del sistema estudiado en tonos de grises, verdes negros y azules (figura 37).

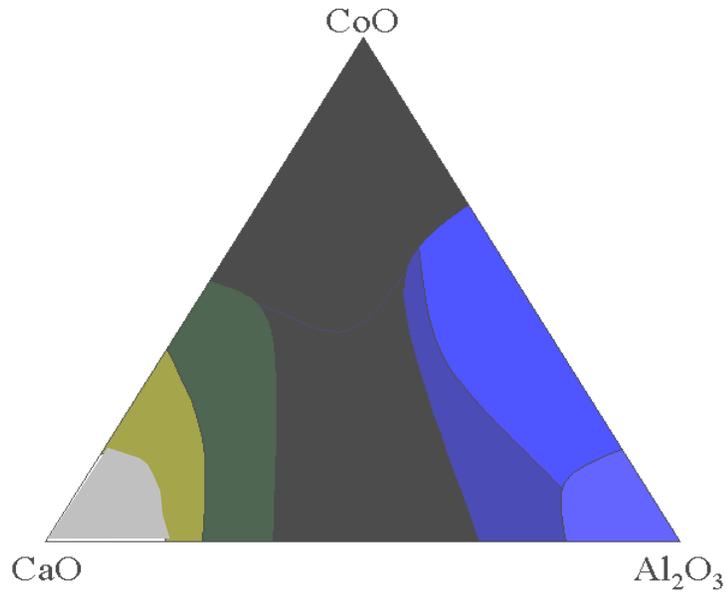


Figura 37. Diagrama de fases ternario Al₂O₃-CaO-CoO donde se muestra la gama de colores.

Y en el 2002 B. A. Vázquez, *et al.* (41), caracteriza y publica un estudio más detallado de la nueva fase Ca₃Al₄CoO₁₀ isoestructural a la fase Ca₃Al₄MgO₁₀ la cual esta presente como fase minoritaria en el clinker del cemento, encontrando que también es isoestructural a la fase C₃A₂Zn publicada por H. Bolio *et al.* en estudios anteriores.

2.3.6 Sistema ternario CaO – Fe₂O₃ - ZnO

No se reportaron nuevas fases en el sistema (C-Z-F) (38).

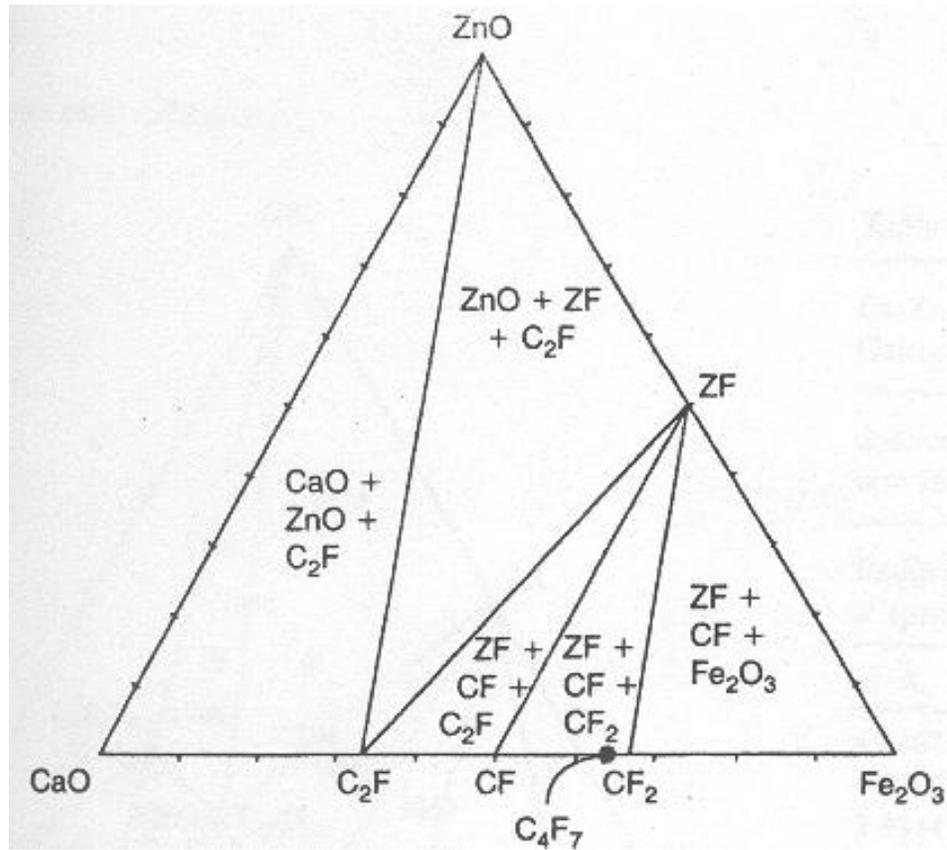


Figura 38. Sistema ternario CaO- Fe₂O₃-ZnO.

2.3.7 Sistema ternario CoO – Al₂O₃ – SiO₂

Se estudia el diagrama CoO-Al₂O₃-SiO₂ (106), encontrando que la valencia del cobalto cambia ligeramente en los tratamientos térmicos con atmósfera de aire (figura 39).

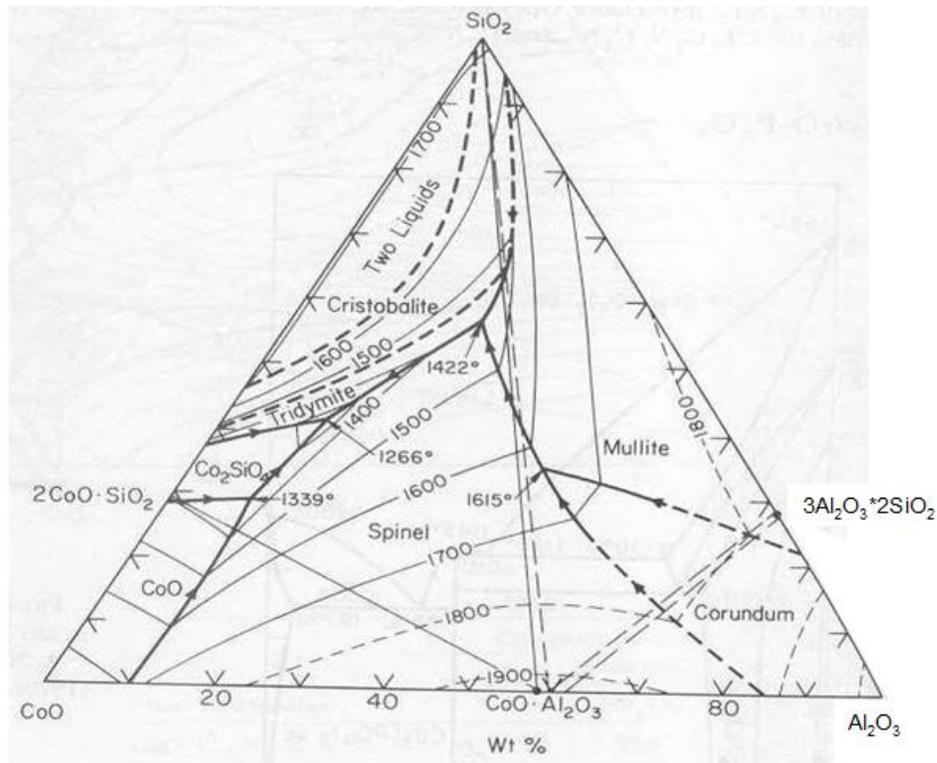


Figura 39. Sistema ternario CoO – Al₂O₃ – SiO₂.

2.3.8 Sistema ternario CoO-B₂O₃-Fe₂O₃

El sistema fue estudiado como preludeo al crecimiento de monocristal de ferritas (figura 40). Muestra similitud con el sistema ternario con NiO. El estudio se realizó hasta composiciones de 40%. Se encuentra que los cristales de CoFe₂O₄ coexisten con el fundido de éstos (107).

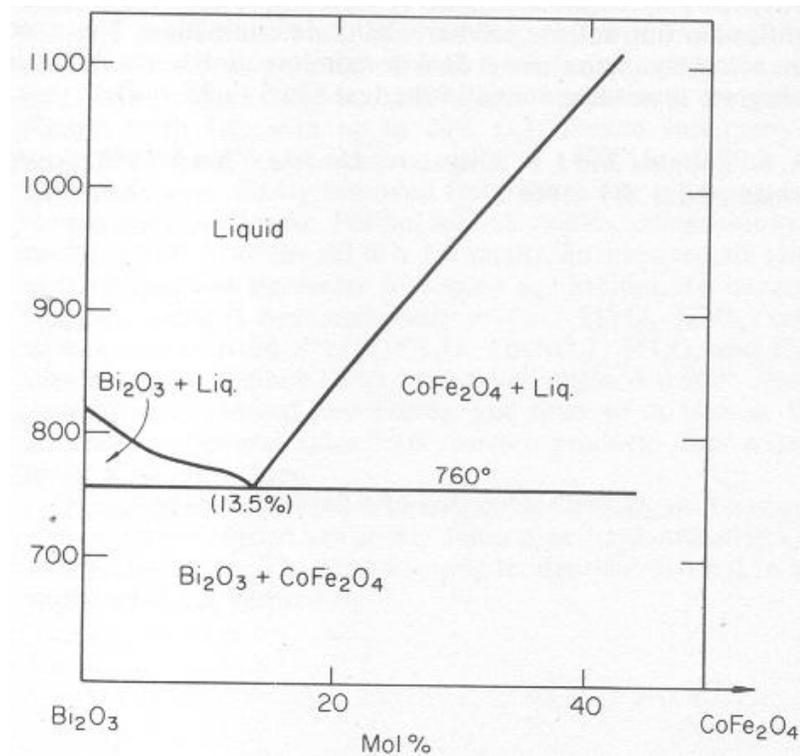


Figura 40. Sistema ternario $\text{CoO-B}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

2.3.9 Sistema ternario $\text{Cu}_2\text{O-CoO-CuO}$

En el diagrama (figura 41) se muestra la sección isoterma a 1000°C y la presión de oxígeno varía según como se señala (83).

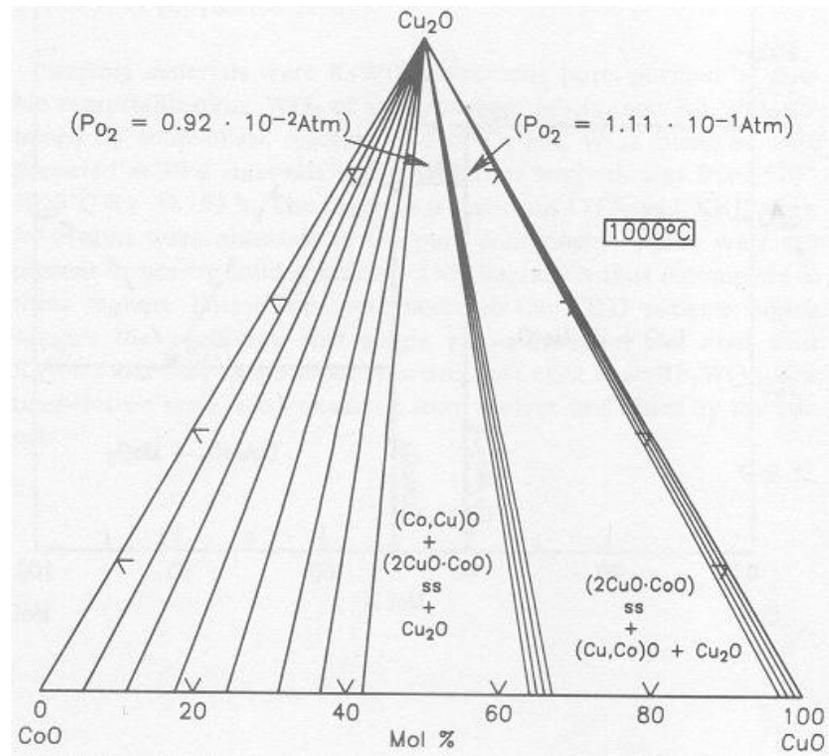


Figura 41. Sistema ternario Cu_2O - CoO - CuO .

2.3.10 Sistema ternario CoO-Fe₂O₃-MoO₃

El sistema muestra las líneas de solubilidad de los compuestos Fe₂(MoO₄)₃ y CoMoO₄ y se observa un punto eutéctico (figura 42) (108).

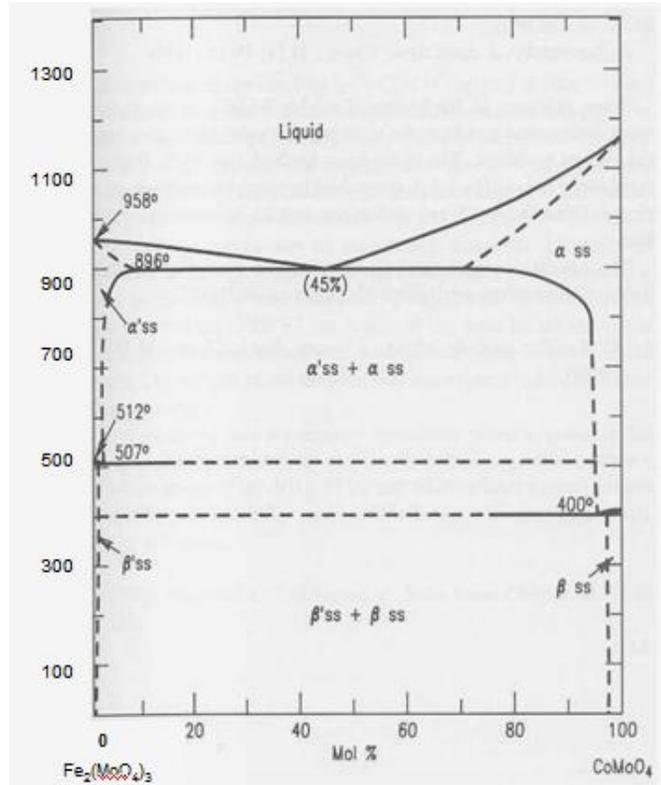


Figura 42. Sistema CoO-Fe₂O₃-MoO₃.

2.3.11 Sistema ternario CoO- Fe₃O₄-SiO₂

En la figura 43 se muestra la zona de líquido y los campos delimitados de las fases como cristobalita, tridimita, olivina, espinela; la cual se presenta en la zona abundante en Fe₃O₄. Señalan algunas de las líneas isotermas (109). En la figura 44, omiten líneas isotermas para señalar líneas de compatibilidad con la solución sólida (110).

La figura 45, muestra en este sistema las fases que coexisten en cada triángulo de compatibilidad y la temperatura señalada es a la que desaparece el líquido de cada una de las soluciones sólidas (111).

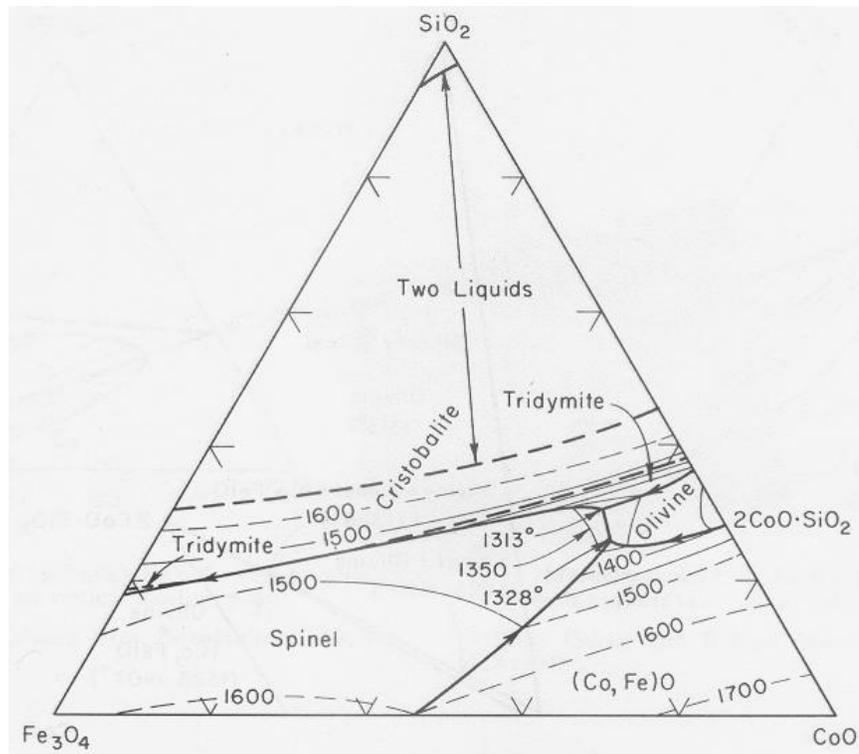


Figura 43. Sistema ternario CoO- Fe_3O_4 - SiO_2 .

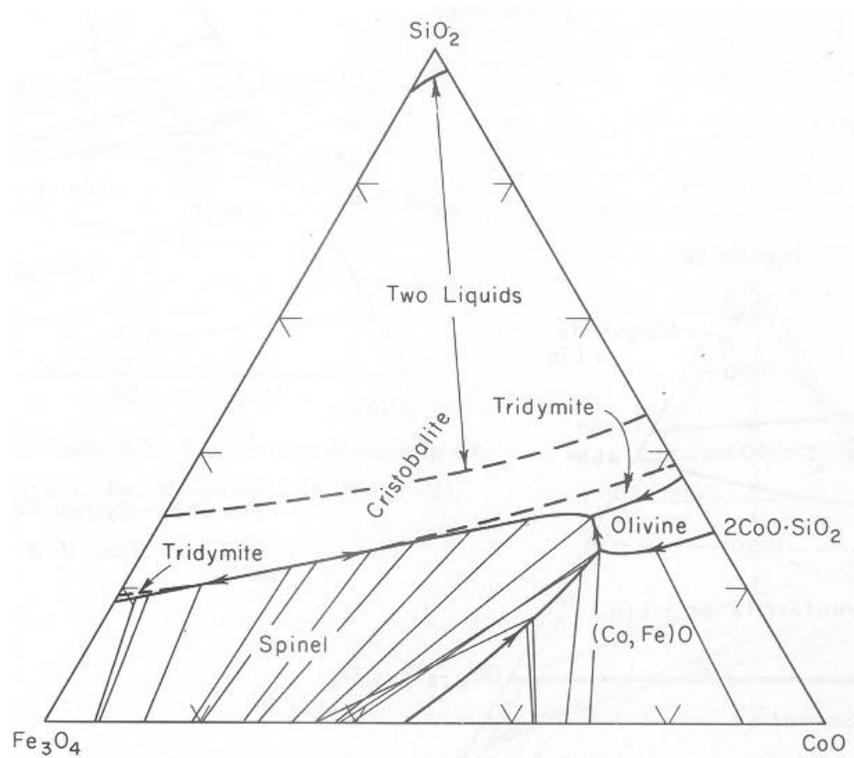


Figura 44. Sistema ternario $\text{CoO}-\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{SiO}_2$.

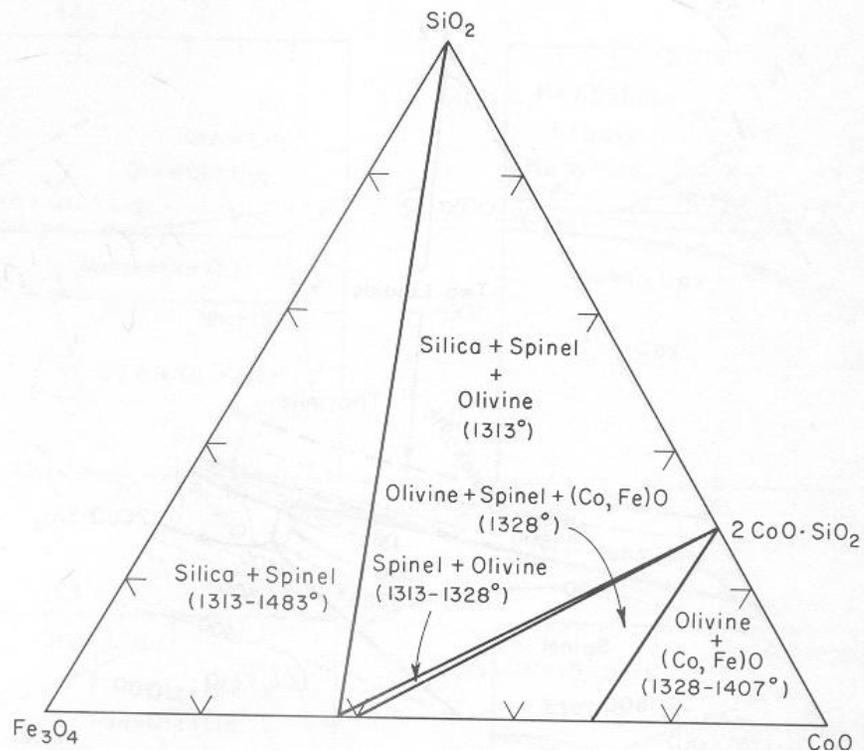


Figura 45. Sistema ternario $\text{CoO}-\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{SiO}_2$.

2.3.12 Sistema ternario $\text{Na}_2\text{O-CoO-SiO}_2$

En el estudio de este sistema se encontró un punto eutéctico (figura 46). Los datos de entropía molar parcial sugieren la existencia de similitud con la estructura atómica para los sistemas con FeO , CoO y $\text{NiO-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (112).

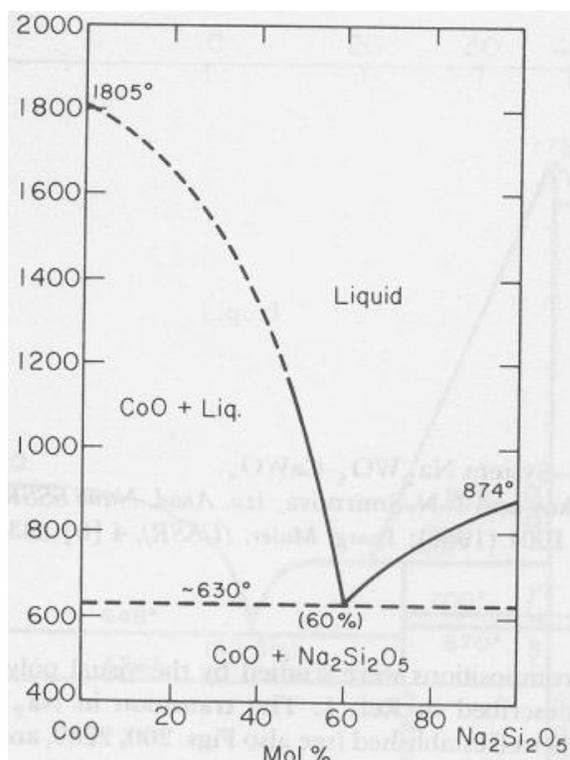


Figura 46. Sistema $\text{Na}_2\text{O-CoO-SiO}_2$.

2.3.13 Sistema ternario ZnO-CoO-TiO_2

En el estudio de este sistema no se logró apreciar las regiones de solución sólida de una forma específica, las líneas seccionadas indican la presencia de éstas (figura 47) (113).

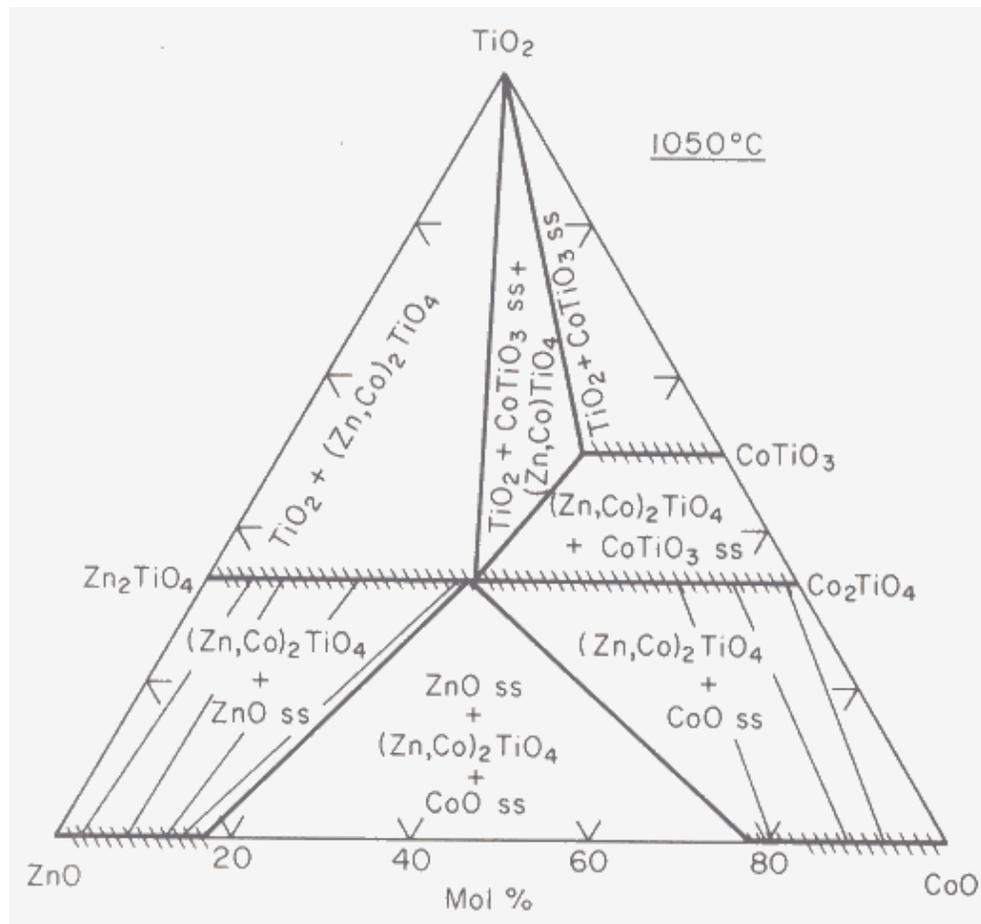


Figura 47. Sistema ternario ZnO-CoO-TiO₂.

2.3.14 Sistema ternario CoO-MnO-SiO₂

Nueve composiciones se llevaron al equilibrio con 72h, obteniendo (Mn, Co)O (estructura periclasa) y (Mn, Co)₂SiO₄ (estructura olivina); en la región de solución sólida (figura 48). No se percibe pérdida de Mn en el área de (Mn, Co)₂SiO₄ y (Mn, Co)SiO₃ (estructura proxenoide) (114).

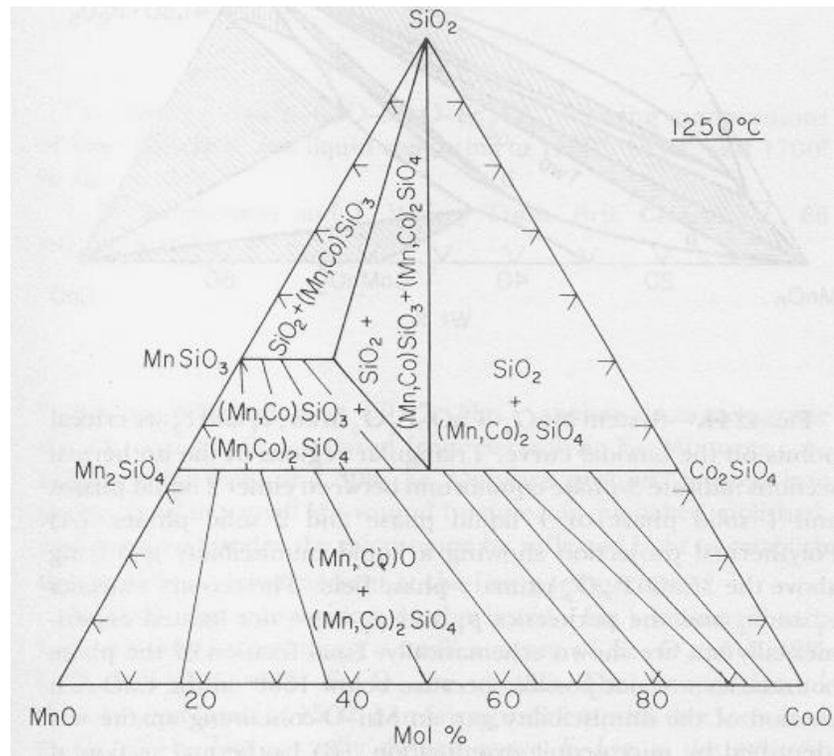


Figura 48. Sistema ternario CoO-MnO-SiO₂

2.3.15 Sistema ternario CoO-NiO-MoO₃

En la figura 49 se muestran los estudios realizados de este sistema y las dos soluciones sólidas encontradas (115).

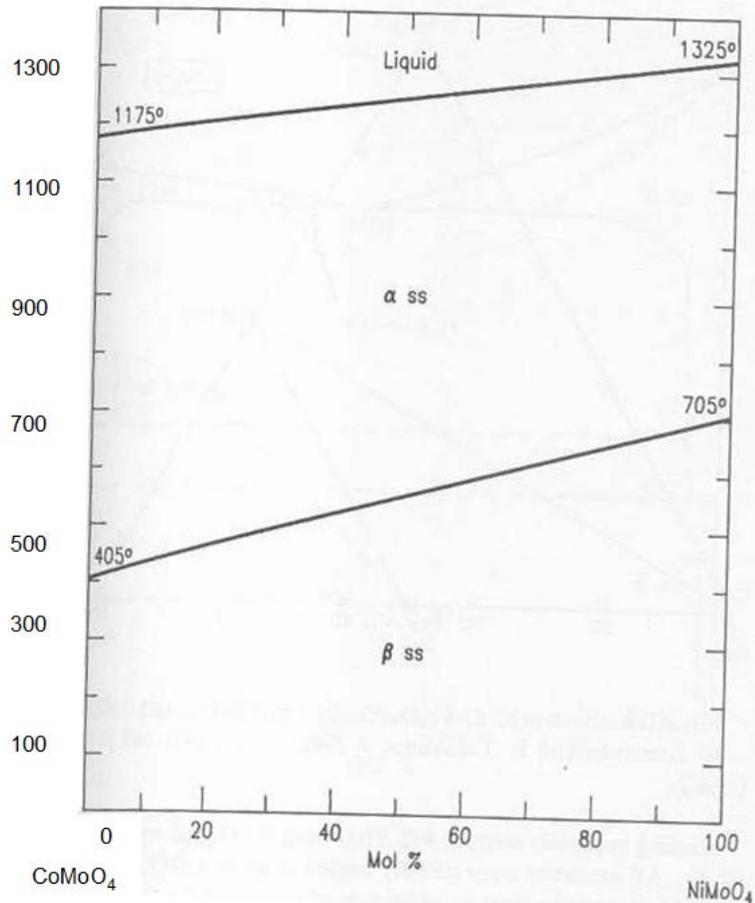


Figura 49. Sistema CoO-NiO-MoO₃.

2.4 Diagramas de equilibrio de fases cuaternarios

Es importante mencionar que existen reportes de sistemas cuaternarios los cuáles incluyen el elemento de cobalto en su forma de óxido. Este tipo de sistemas se encuentran compuestos de cuatro sistemas ternarios.

A continuación se muestran los sistemas cuaternarios con óxido de cobalto.

2.4.1 Sistema cuaternario CaO-Al₂O₃-SiO₂-MgO

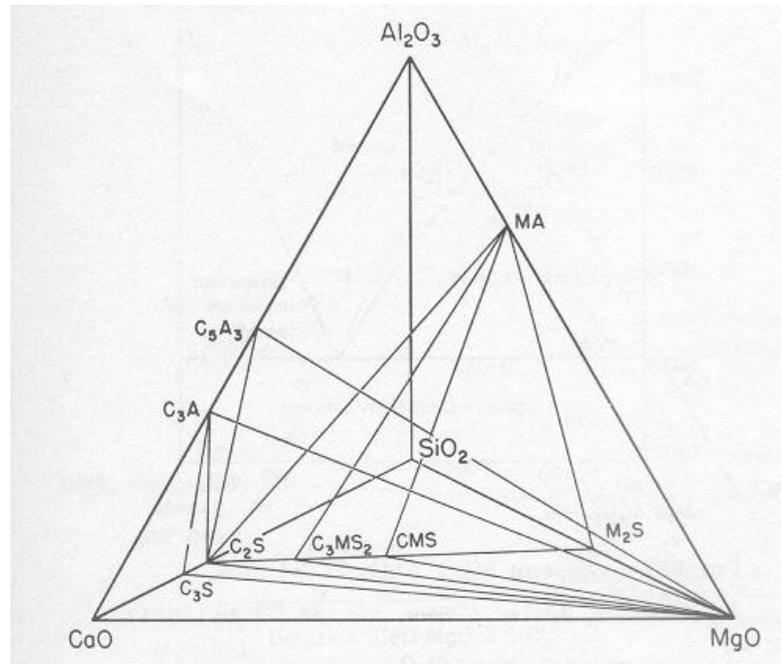


Figura 50. Sistema cuaternario CaO-Al₂O₃-SiO₂-MgO (116).

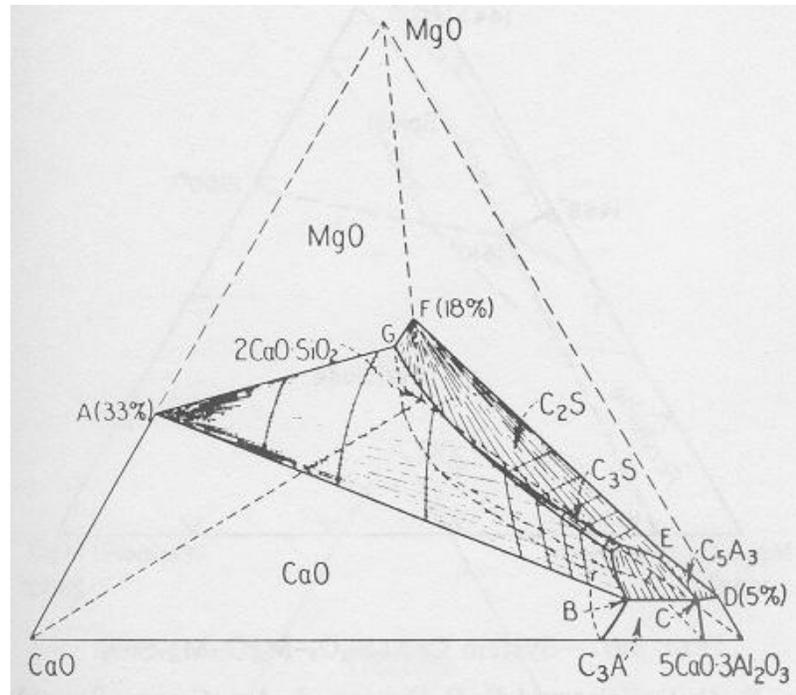


Figura 51. Sistema cuaternario CaO-Al₂O₃-SiO₂-MgO (117).

2.4.2 Sistema cuaternario $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$

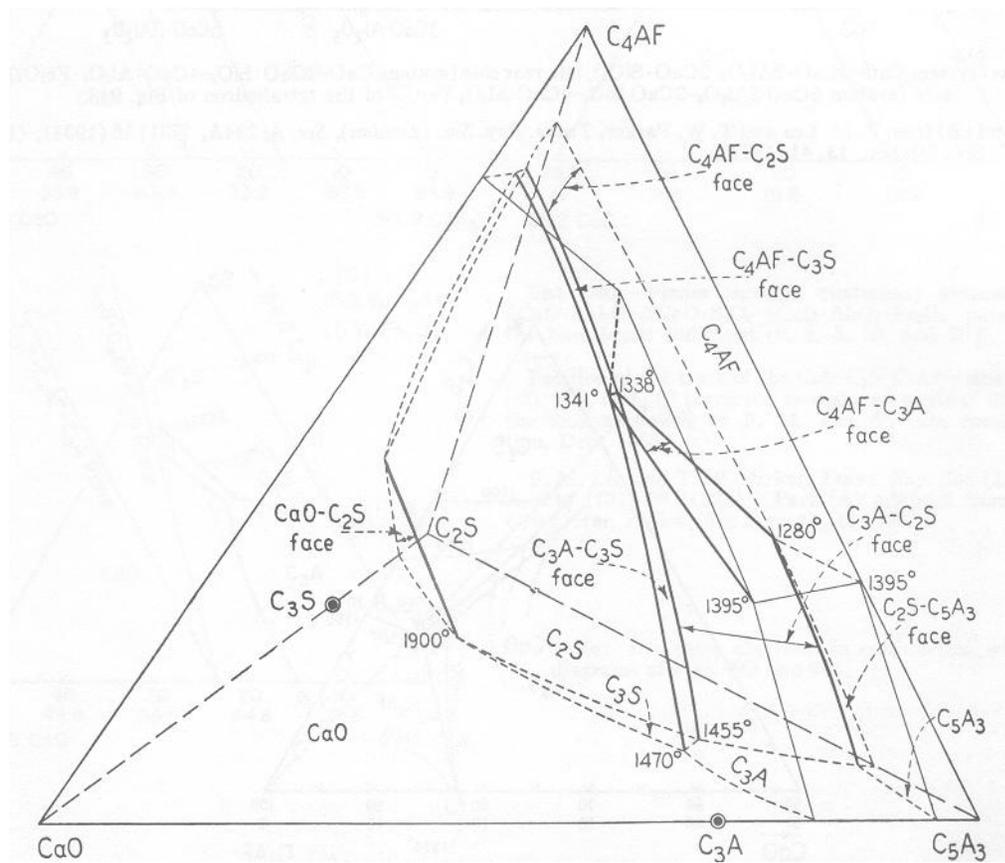


Figura 52. Sistema cuaternario $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (118).

2.4.3 Sistema cuaternario CaO- Fe₂O₃-Al₂O₃-SiO₂

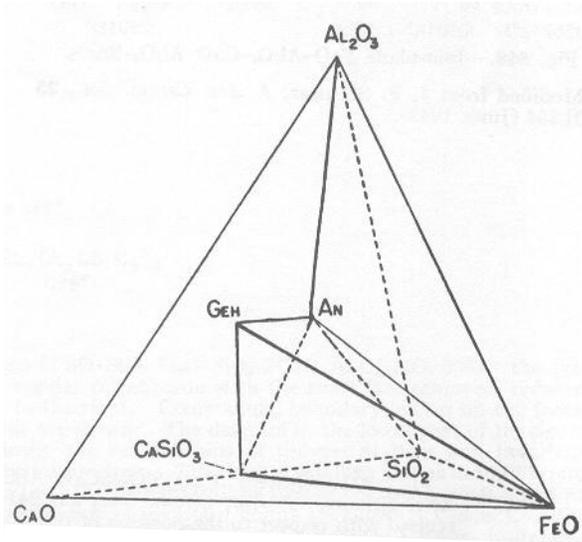


Figura 53. Sistema cuaternario CaO-Fe₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ (119).

2.4.4 Sistema cuaternario CaO -Al₂O₃-SiO₂-CoO

El estudio confirma la presencia de solución sólida y muestra el mínimo de la curva de solubilidad (figura 54). Análisis con micropruebas de la fase cristalina, exhiben que las soluciones sólidas de melilita crecen como dendritas heterogéneas.

Para trabajar con el sistema se utilizaron composiciones conteniendo 10, 37.5 y 75% en peso de Ca₂CoSiO₇. Los materiales de partida para éste compuesto fueron Ca₂Al₂SiO₇ (gel, gelenita) y Ca₂CoSi₂O₇ (estado vítreo) (120).

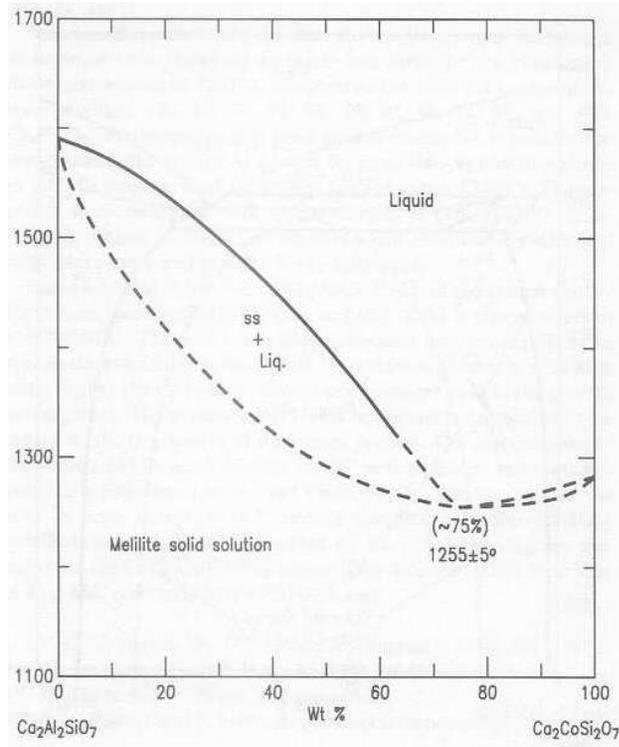


Figura 54. Sistema $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ - $\text{Ca}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$.

La revisión exhaustiva y la información bibliográfica encontrada muestra una enorme documentación respecto a la fase ternaria propuesta para el presente estudio $3\text{CaO}-2\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CoO}$, teniendo como base una matriz de materiales estables y de alto punto de fusión como óxido de aluminio y óxido de calcio.

La presente investigación ha dirigido su atención al estudio experimental de los límites del campo primario de cristalización de la fase $3\text{CaO}-2\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CoO}$ en el diagrama de equilibrio de fases ternario $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CoO}$, posteriormente tomando en cuenta la información suministrada por el estudio, con base a los antecedentes se establecerá una aplicación tecnológica en la industria del cemento.

CAPITULO III

HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

3.1 Hipótesis

El límite del campo primario de cristalización de la fase $3\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{CoO}$ se determina por reacción de estado sólido.

La fase $3\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{CoO}$ es compatible a un material con propiedades cementantes.

3.2 Objetivo general

Estudiar el campo primario de cristalización de la fase $3\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{CoO}$ por reacción de estado sólido dentro del diagrama ternario $\text{CaO}\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\text{CoO}$ y su posible aplicación tecnológica.

3.3 Objetivos específicos

- Preparar por reacción de estado sólido la fase $3\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{CoO}$ dentro del sistema ternario $\text{CaO}\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CoO}$.
- Caracterizar por Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Óptica de Luz Reflejada (MOLR) y Microscopía Electrónica de Barrido con Dispersión de Energías (MEB-EDX) la fase $3\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{CoO}$.
- Seleccionar diferentes composiciones dentro del diagrama, localizadas en los alrededores del área de la fase de estudio.
- Someter a diferentes tratamientos térmicos (1200 a 1350° C) y tiempos de reacción (12-96h) las composiciones seleccionadas utilizando la reacción de estado sólido tradicional controlada.
- Caracterizar por DRX método de polvos todas las composiciones tratadas térmicamente a diferentes temperaturas y tiempos de reacción.
- Caracterizar por MOLR solo las composiciones que muestren la fase en estudio y otras fases por DRX para ver la forma, contraste y relieve de los cristales de esta fase, que son las que permitieron delimitar el campo en estudio.

- Caracterizar por MEB-EDX las muestras seleccionadas que cumplieron con el criterio a seguir para determinar el límite del campo primario de cristalización de la fase $3\text{CaO}-2\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CoO}$.
- Comprobar por medio de análisis MEB-EDX permitirá comprobar las fases observadas por DRX y la morfología de los cristales de tales fases.
- Establecer experimentalmente la temperatura y tiempo de reacción de las composiciones de las fases que delimitan el campo primario del compuesto $3\text{CaO}-2\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CoO}$.
- Representar en el diagrama de equilibrio de fases ternario $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CoO}$ el límite del campo primario de cristalización de la fase de estudio ($3\text{CaO}-2\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CoO}$).
- Como aplicación tecnológica, preparar un material con posible aplicación cementante utilizando la fórmula convencional del cemento, sustituyendo el FeO por CoO .
- Simular una fachada exterior con el material cementante obtenido.

CAPITULO III

HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

3.1 Hipótesis

El límite del campo primario de cristalización de la fase $3\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{CoO}$ se determina por reacción de estado sólido.

La fase $3\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{CoO}$ es compatible a un material con propiedades cementantes.

3.2 Objetivo general

Estudiar el campo primario de cristalización de la fase $3\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{CoO}$ por reacción de estado sólido dentro del diagrama ternario $\text{CaO}\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CoO}$ y su posible aplicación tecnológica.

3.3 Objetivos específicos

- Preparar por reacción de estado sólido la fase $3\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{CoO}$ dentro del sistema ternario $\text{CaO}\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CoO}$.
- Caracterizar por Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Óptica de Luz Reflejada (MOLR) y Microscopía Electrónica de Barrido con Dispersión de Energías (MEB-EDX) la fase $3\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{CoO}$.
- Seleccionar diferentes composiciones dentro del diagrama, localizadas en los alrededores del área de la fase de estudio.
- Someter a diferentes tratamientos térmicos (1200 a 1350° C) y tiempos de reacción (12-96h) las composiciones seleccionadas utilizando la reacción de estado sólido tradicional controlada.
- Caracterizar por DRX método de polvos todas las composiciones tratadas térmicamente a diferentes temperaturas y tiempos de reacción.
- Caracterizar por MOLR solo las composiciones que muestren la fase en estudio y otras fases por DRX para ver la forma, contraste y relieve de los cristales de esta fase, que son las que permitieron delimitar el campo en estudio.

- Caracterizar por MEB-EDX las muestras seleccionadas que cumplieron con el criterio a seguir para determinar el límite del campo primario de cristalización de la fase $3\text{CaO}-2\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CoO}$.
- Comprobar por medio de análisis MEB-EDX permitirá comprobar las fases observadas por DRX y la morfología de los cristales de tales fases.
- Establecer experimentalmente la temperatura y tiempo de reacción de las composiciones de las fases que delimitan el campo primario del compuesto $3\text{CaO}-2\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CoO}$.
- Representar en el diagrama de equilibrio de fases ternario $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CoO}$ el límite del campo primario de cristalización de la fase de estudio ($3\text{CaO}-2\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CoO}$).
- Como aplicación tecnológica, preparar un material con posible aplicación cementante utilizando la fórmula convencional del cemento, sustituyendo el FeO por CoO .
- Simular una fachada exterior con el material cementante obtenido.

CAPITULO IV

MATERIALES DE PARTIDA,

MÉTODOS Y TÉCNICAS

EXPERIMENTALES

MATERIALES DE PARTIDA, MÉTODOS Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES

4.1 Materiales de Partida

Los materiales de partida utilizados para el presente estudio fueron óxidos puros >99.9 % y secos. A continuación se muestra una descripción detallada de cada uno de ellos incluyendo su caracterización correspondiente.

4.1.1 Carbonato de Calcio, CaCO₃ (calcita)

El CaCO₃ utilizado como precursor para obtener CaO, resultó ser mineralógicamente la calcita según el análisis realizado por DRX método de polvos figura 55.

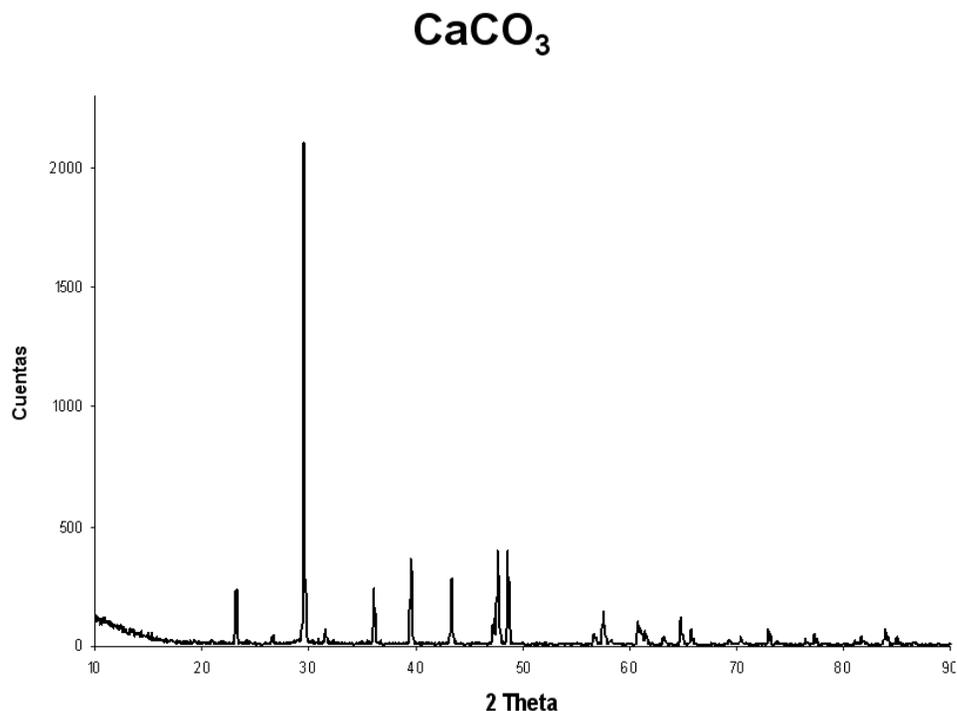


Figura 55. Difractograma de rayos X correspondiente al CaCO₃ utilizado como precursor del CaO.

Después del cuarzo, la calcita es el mineral más común de la corteza terrestre. Aparte de mineral cristalino, también aparece en forma de mineral masivo o rocas compactadas (calizas) (121). También existe con estructura cristalina de aragonita ó sal de calcio del ácido carbónico. El hombre ha conocido y usado la caliza desde tiempos muy antiguos, como se demuestra por los templos, palacios y esculturas hechas de mármol, variedad cristalina metamórfica de la caliza.

La calcita se origina de muy diversas formas. Aparece en rocas magmáticas, volcánicas, sedimentarias y metamórficas, y también se forma secundariamente por la descomposición de minerales ricos en calcio. De acuerdo a este origen, puede aparecer como agregados granulares o terrosos o

como cristales, costras porosas y otras formas extrañas. En las rocas eruptivas, la calcita primaria sólo es incluida en algunas sienitas.

Grandes cantidades de calcita magmatogénica se encuentran en cavidades de rocas volcánicas y de otros tipos, donde la calcita cristalizó mayoritariamente a partir de soluciones hidrotermales en diversas vetas. La caliza sedimentaria se deposita en gruesos estratos o en los fondos de lagos o mares por la actividad de los organismos vivos. En el transcurso de la recristalización estos sedimentos se transforman en caliza cristalina, llamada mármol. En la figura 56 se muestra un ejemplo de la forma de cristalización de la calcita.

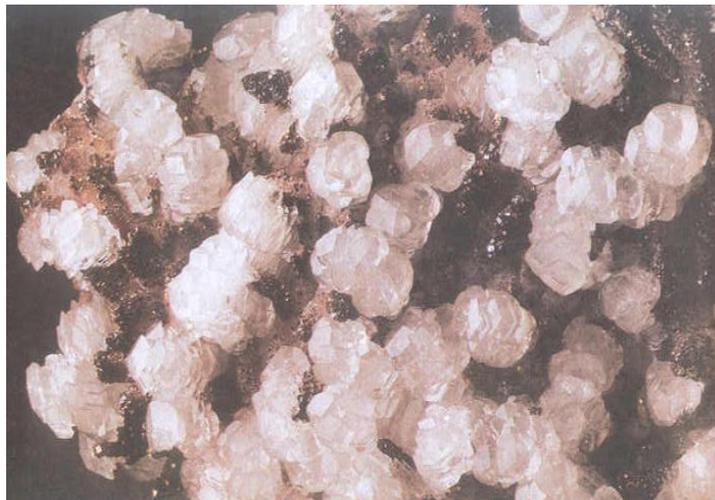


Figura 56. Calcita. Drusa de cristales maclados (de hasta 6mm) asociada a pirita, República Checa (Príbram).

El carbonato de calcio sintético se produce como precipitado con 98 - 99% de pureza. Algunas aplicaciones son en manufactura de pintura, caucho, plástico, adhesivos, papel, dentríficos, cemento, cerámicas, cosméticos, pesticidas, insecticidas, antibióticos, agentes neutralizantes, aditivo para

alimentos. Su apariencia es de polvo blanco o cristales incoloros, inodoros e insípidos. Las propiedades físicas y químicas del CaCO_3 se muestran en la TABLA II.

TABLA II.

Propiedades físicas y químicas de CaCO_3 .

Gravedad Específica (Agua=1)	2.7 - 2.95 / 20°C
Punto de Fusión	Descompone(825-1339 ° C)
pH	8 - 9 (Solución acuosa)
Solubilidad	Moderadamente soluble en agua (1-2 mg/100 ml). Soluble en ácidos diluidos y cloruro de amonio. Insoluble en alcohol
PM	100.9 g

En la TABLA III se reporta el análisis químico del CaCO_3 utilizado.

TABLA III.

Análisis Químico para CaCO₃

Análisis Químico	% peso
Cloruro (Cl)	0.001 %
Fluoruro (F)	0.0003 %
Subs. Oxidantes (como NO ₃)	0.005 %
Sulfato (SO ₄)	0.005 %
Amonio (NH ₄)	0.003 %
Bario (Ba)	0.001 %
Metales pesados (como Pb)	0.0002 %
Hierro (Fe)	0.0005 %
Magnesio (Mg)	0.0005 %
Potasio (K)	0.0002 %
Sodio (Na)	0.0008 %
Estroncio (Sr)	0.05 %
PPC (1000 ° C)	43.92

PPC: pérdida por calcinación.

Se realizó un análisis por microscopía electrónica de barrido (MEB) fig.57 (a) y (b), el cuál mostró que el material está formado por partículas compactas con tamaños entre 5 y 1µm.

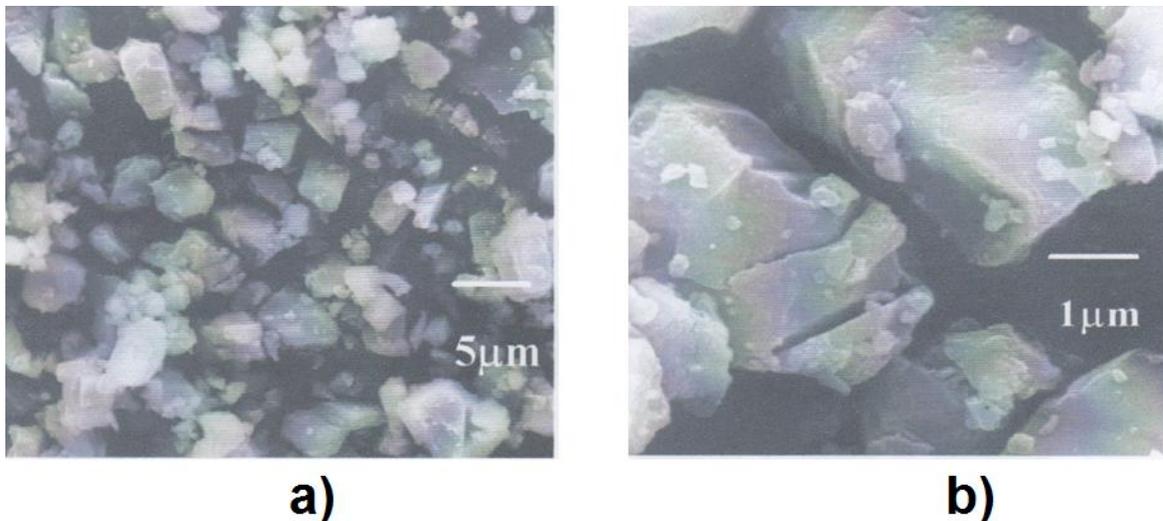


Figura 57. Micrografía obtenida por microscopía electrónica de barrido (MEB) de CaCO₃, donde se pueden observar los aglomerados compactos que conforman el material, (a) aglomerados 5 μm y (b) aglomerados 1 μm.

El CaCO₃ también fue sometido a un análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATG/ TG), en la figura 58 se observa el gráfico obtenido, se ve claramente un evento endotérmico representado por un pico a 750 ° C, con una pérdida de peso aproximadamente del 40%, el cual indica el desprendimiento del gas CO₂↑ debido a la descomposición de CaCO₃ a CaO.

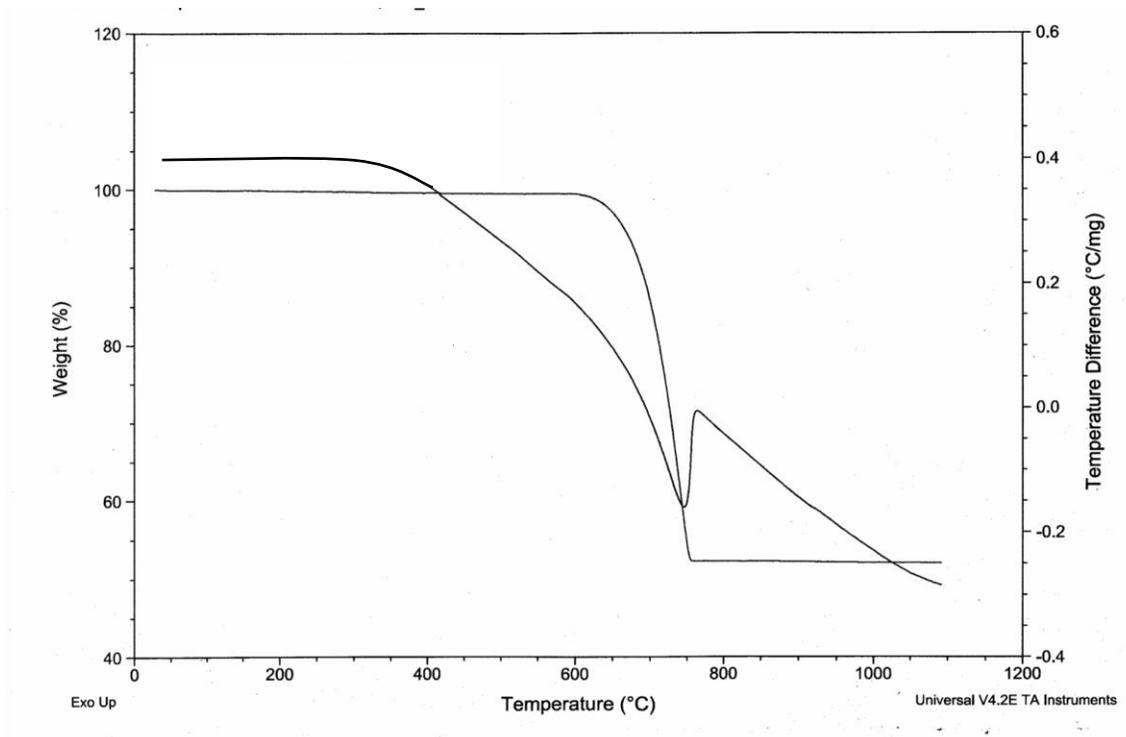


Figura 58. Análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD/ TG) de CaCO₃.

La estructura cristalina del carbonato de calcio que en éste caso es calcita (122), se puede describir como un apilamiento según el eje "c" de octaedros aislados de calcio en coordinación 6 con el oxígeno, formando capas, unidos por planos triangulares de CO₃. Figura 59.

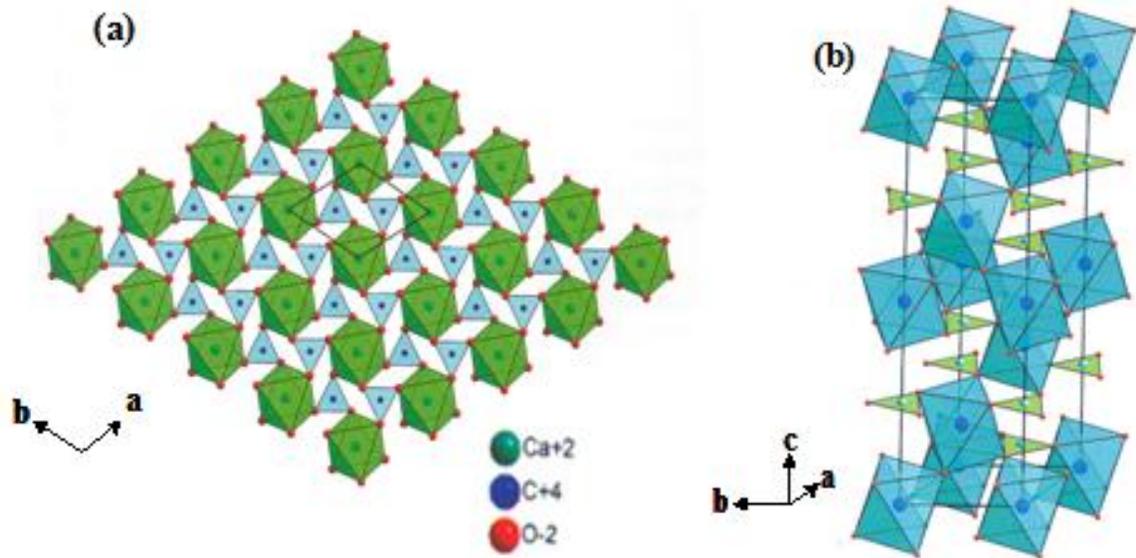


Figura 59. Estructura del CaCO₃ tipo calcita. (a) Proyección de la estructura según el plano “ab” descrito como octaedros aislados de calcio en coordinación con el oxígeno formando capas, unidas por planos triangulares de CO₃, (b) celda unidad de la calcita.

Por otro lado la figura 60 representa la estructura cristalina del óxido de calcio derivado del carbonato de calcio, la estructura es tipo cloruro de sodio (cúbica centrada en las caras), en el que todos los huecos octaédricos están ocupados por el catión Ca²⁺ o por el anión O²⁻. Dentro del cubo se muestra un ejemplo de la celda unidad del poliedro en coordinación octaédrica del átomo de oxígeno con el calcio.

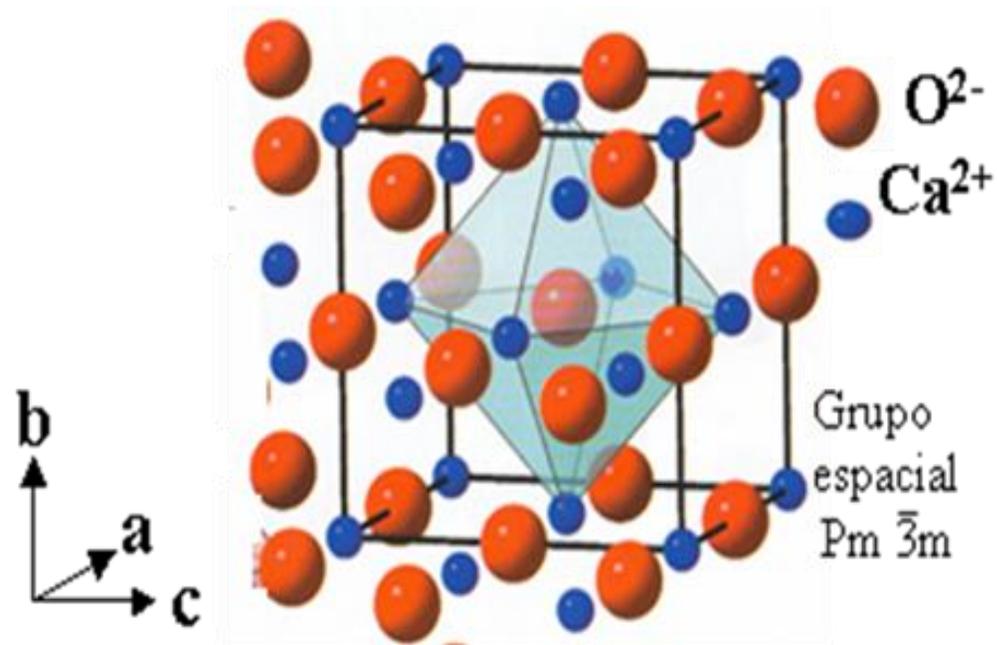


Figura 60. Estructura cristalina del CaO y celda unitaria del tipo NaCl (cúbica centrada en las caras) donde se puede observar que el oxígeno en color rojo (O^{2-}) está en coordinación octaédrica con seis iones de calcio (Ca^{2+} de color azul).

Los parámetros cristalinicos del CaO (123) mediante refinamiento Rietveld muestran valores de $a=b=c=0.4799\text{nm}$ y $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ y $a=b=c=0.4797\text{nm}$ y $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$.

4.1.2 Óxido de Aluminio, Al_2O_3 (Corindón)

El óxido de aluminio se conoce mineralógicamente como corindón, el cual es un mineral fácil de encontrar que se origina en el curso de diversos procesos de formación de rocas en presencia de grandes cantidades de aluminio. Por tanto, aparece principalmente en rocas ígneas, en pegmatitas graníticas, en

esquistos cristalinos (gneis) y en calizas y dolomías por metamorfismo de contacto. A partir de estas rocas madre también llega a formar parte de depósitos aluviales. La mezcla de grano fino de corindón, magnetita, hematites y cuarzo se conoce como esmeril y es utilizada como abrasivo. Se trabaja en la isla de Naxos, Grecia; cerca de Esmirna, Turquía, y en Chester USA.

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

Las dos variedades preciosas de corindón- rubí y zafiro- fueron conocidas mucho antes que el corindón común. Estas dos piedras preciosas han sido extraídas desde tiempos antiguos de los depósitos aluviales y calizas cristalinas en Ratnapura, Ceilán; India; Madagascar; Mogol, Burma y Tailandia. Los depósitos de rubíes y zafiros descubiertos recientemente están en Pailón, Camboya; Borneo; California del Norte, USA; África y Australia (121). En la figura 61 se muestra una representación de la forma del mineral corindón.



Figura 61. Corindón. Cristal amorfo (21mm); Sri. Lanka (Ratnapura).

El Al_2O_3 de tipo corindón utilizado para el presente trabajo, fue adquirido en la compañía Sigma- Aldrich con 99.7% de pureza, en forma de polvo color blanco. En la TABLA IV se muestran las impurezas minoritarias que el mineral contiene y en la TABLA V se pueden ver las propiedades físicas del óxido de aluminio empleado.

TABLA IV.

Análisis químico de las impurezas de Al_2O_3

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

TABLA V.

Propiedades físicas de Al_2O_3

Punto de ebullición	2980 ° C
Punto fusión	2072 ° C
Densidad relativa (agua=1)	4.0
Solubilidad en agua	Ninguna
Presión de vapor (kPa a 2158 ° C)	0.1
Punto de fusión aprox.	2015 ° C

La caracterización mineralógica que se realizó al óxido de aluminio por difracción de rayos X, confirma que se encuentra como corindón, figura 62.

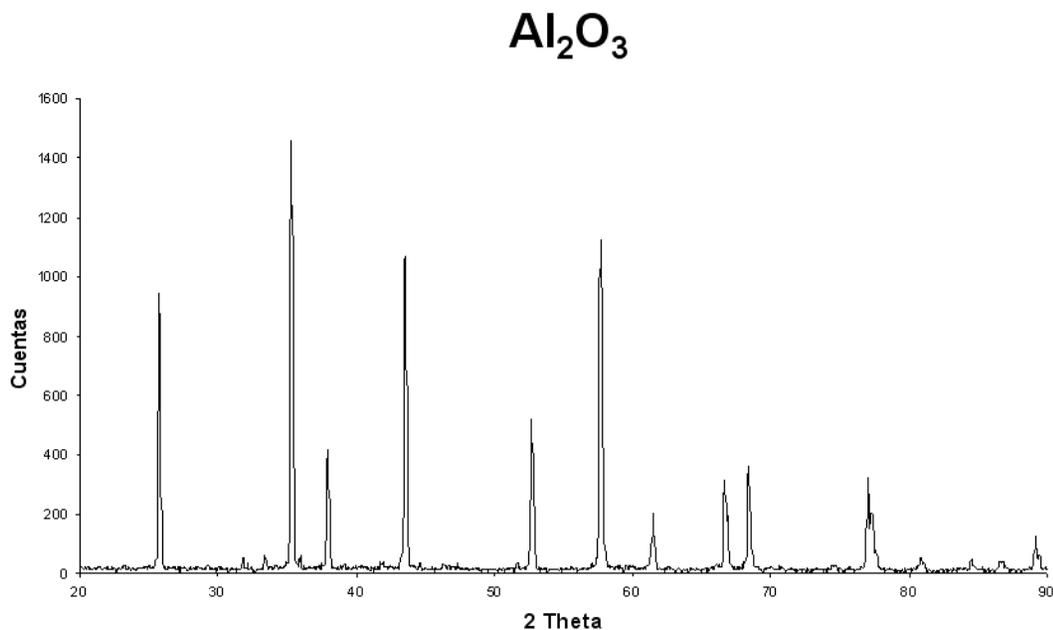


Figura 62. Caracterización del Al_2O_3 mediante difracción de rayos X (método de polvos) donde se observa que mineralógicamente corresponde al corindón.

La figura 63 muestra una micrografía de óxido de aluminio por medio de microscopía electrónica de barrido (MEB), la cual presenta agregados de partículas de diferentes tamaños.

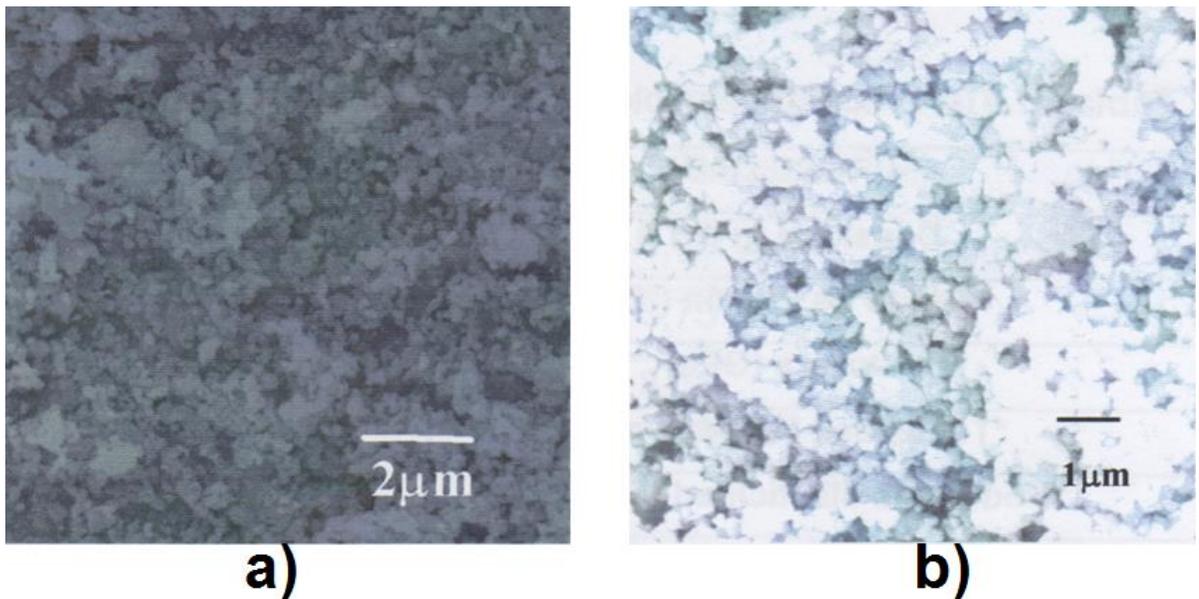


Figura 63. Micrografía obtenida por microscopía electrónica de barrido (MEB) de (a) alúmina donde se observan aglomerados de $2\mu\text{m}$. (b) A mayores magnificaciones se constata que los aglomerados presentan diferente tamaño.

El óxido de aluminio presenta a alta temperatura una estructura tipo corindón, estructura hexagonal compacta con 12 iones de aluminio y 18 de oxígeno. Una forma de presentar esta red hexagonal es la celda unitaria con forma de prisma sesgado (124), figura 64.

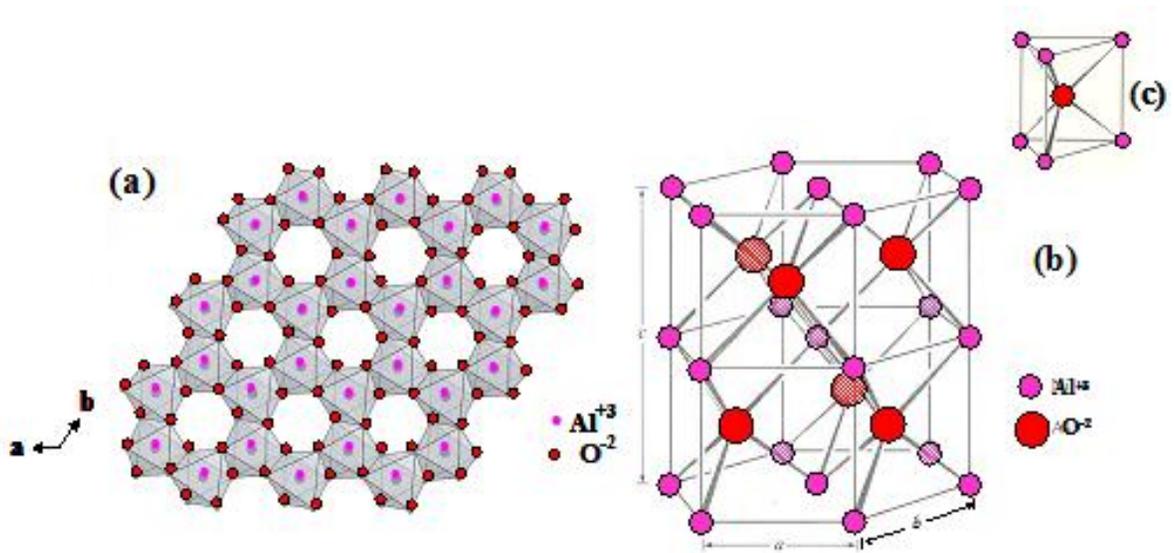


Figura 64. Estructura del corindón basada en (a) láminas de octaedros de aluminio con oxígenos en los vértices que comparten tres aristas y se apilan según el eje “c”, (b) mitad de celda unitaria y (c) prisma sesgado.

4.1.3 Óxido de Cobalto (II), CoO

El óxido de cobalto (II) tiene el aspecto de un polvo de color que puede variar del gris al negro. También conocido con el nombre de negro de cobalto, el cobalto óxido (II) es prácticamente insoluble en el agua, pero es soluble en los ácidos concentrados. El negro de cobalto se utiliza principalmente como pigmento para la coloración de cristales y esmaltes (125); dentro de otros usos se encuentra en el área cerámica, pigmentos y baterías (126).

La TABLA VI muestra las propiedades físicas y químicas del óxido de cobalto (II) octaédrico.

TABLA VI.

Propiedades físicas y químicas de CoO (127).

Olor	Inodoro
Punto de Fusión	1935° C
Densidad	5,7-6,7 g/cm ³

Su estructura cristalina es de coordinación seis (octaédrica) similar a la de NaCl (sal de roca) figura 65.

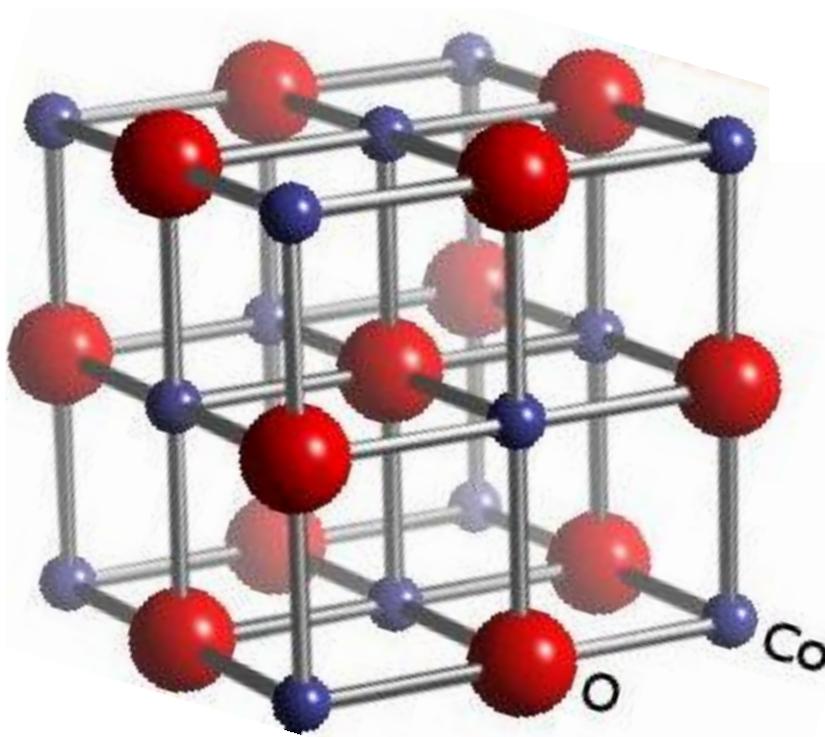


Figura 65. Estructura de óxido de cobalto (II) (128).

El óxido de cobalto utilizado en la presente investigación fue suministrado por la compañía Sigma-Aldrich con 99.9 % de pureza.

Se realizó un estudio por difracción de rayos X para verificar su pureza, analizarlo mineralógicamente y el resultado se muestra en la figura 66.

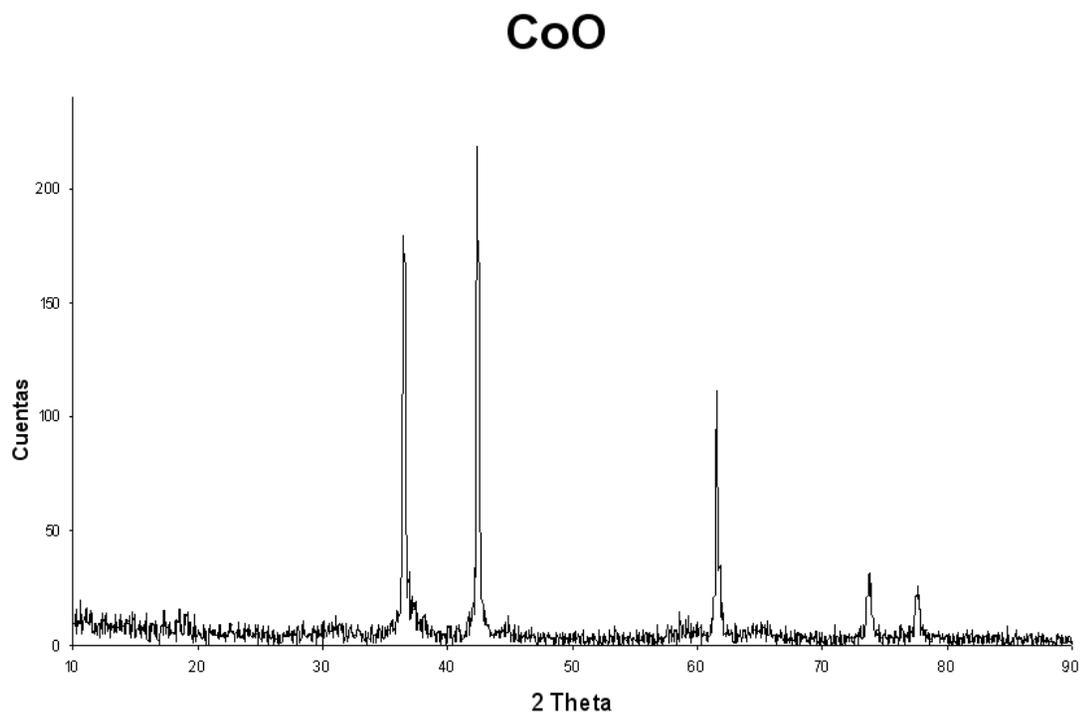


Figura 66. Difractograma de rayos X de CoO donde se muestra que se parte de óxido de cobalto puro.

El óxido de cobalto (II) como polvo, se estudió por microscopía electrónica de barrido (MEB) figura 67, ésto para observar su morfología y forma de los cristales.

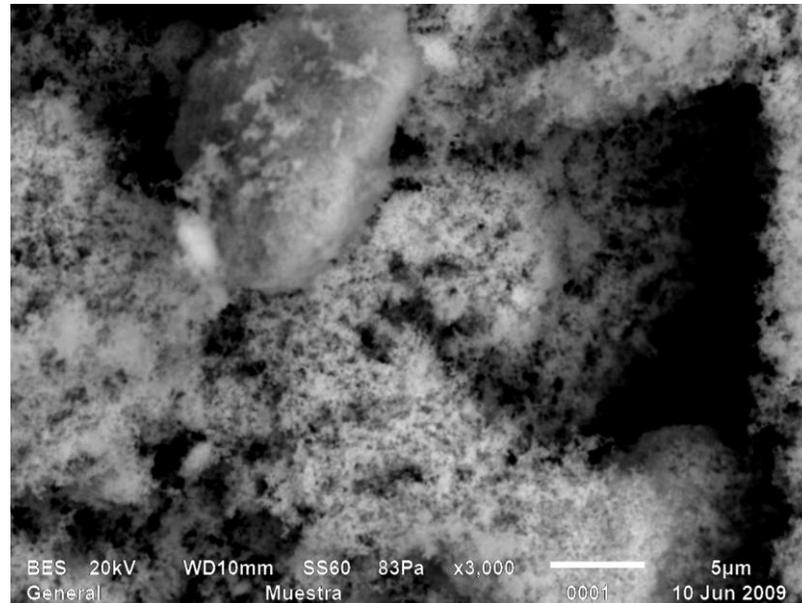


Figura 67. Micrografía obtenida por microscopía electrónica de barrido (MEB) de CoO (II).

La micrografía del CoO (II) muestra el tamaño de los cristales no uniformes, su cristalización de forma irregular y aglomeraciones.

4.1.4 Óxido de Silicio, SiO₂ (cuarzo)

El óxido de silicio o dióxido de silicio (SiO₂) es un compuesto de silicio y oxígeno, llamado comúnmente sílice. Es uno de los componentes de la arena. Una de las formas en que aparece naturalmente es el cuarzo.

En el presente trabajo se utilizó en la formulación del clinker del cemento para su aplicación tecnológica.

Este compuesto ordenado espacialmente en una red tridimensional (cristalizado) forma el cuarzo y todas sus variedades. Si se encuentra en estado amorfo constituye el ópalo y suele incluir un porcentaje elevado de agua (129). En la figura 68 se puede observar la forma de cristalización que presenta.



Figura 68. Forma cristalina de cuarzo.

El cuarzo es el más común de todos los minerales, formando el 12% de la corteza terrestre. Fue el primer mineral utilizado por el hombre primitivo en la edad de piedra. El pedernal, que es un mineral silíceo criptocristalino, ha sido durante mucho tiempo un importante artículo de comercio.

El cuarzo se origina de muchas formas diferentes. Se deposita del magma como parte de las rocas ígneas o volcánicas y pegmatitas, cristaliza de soluciones de vetas hidrotermales y también se forma durante las transformaciones regionales de las rocas (metamorfismo). Como resultado de

la alteración climática y descomposición de estas rocas también aparece en diversos sedimentos (por ejemplo, cuarcitas y areniscas). También se forma por deposición de soluciones a temperaturas normales, rocas porosas impregnadas, y a veces resulta de la fosilización de restos orgánicos (por ejemplo, madera petrificada). El cristal de roca, cuarzo ahumado, amatista y cuarzo rosa se encuentran con menos frecuencia. Se emplean en joyería en la fabricación de objetos decorativos (130).

Para el presente trabajo, se utilizó óxido de silicio provisto por la compañía Sigma Aldrich con 99.995 % de pureza; en la figura 69 se presenta una fotografía digital mostrando su apariencia a simple vista.

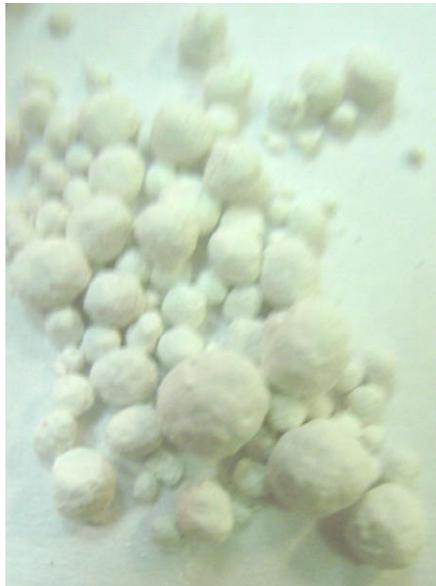


Figura 69. Óxido de silicio utilizado.

El análisis químico reportado (en ficha técnica) para el óxido de silicio se muestra en la TABLA VII.

TABLA VII.

Análisis químico de SiO₂

SiO ₂	99.995 %
Al ₂ O ₃	0.007 %

En la TABLA VIII se muestran las propiedades físicas para el óxido de silicio.

TABLA VIII

Propiedades físicas y químicas de SiO₂

Color	Blanco
Punto de fusión	1710 ° C
Punto de ebullición	2590°C
Densidad	2533 kg/ m ³

La caracterización mineralógica por difracción de rayos X método de polvos confirmó que se trata de cuarzo, figura 70.

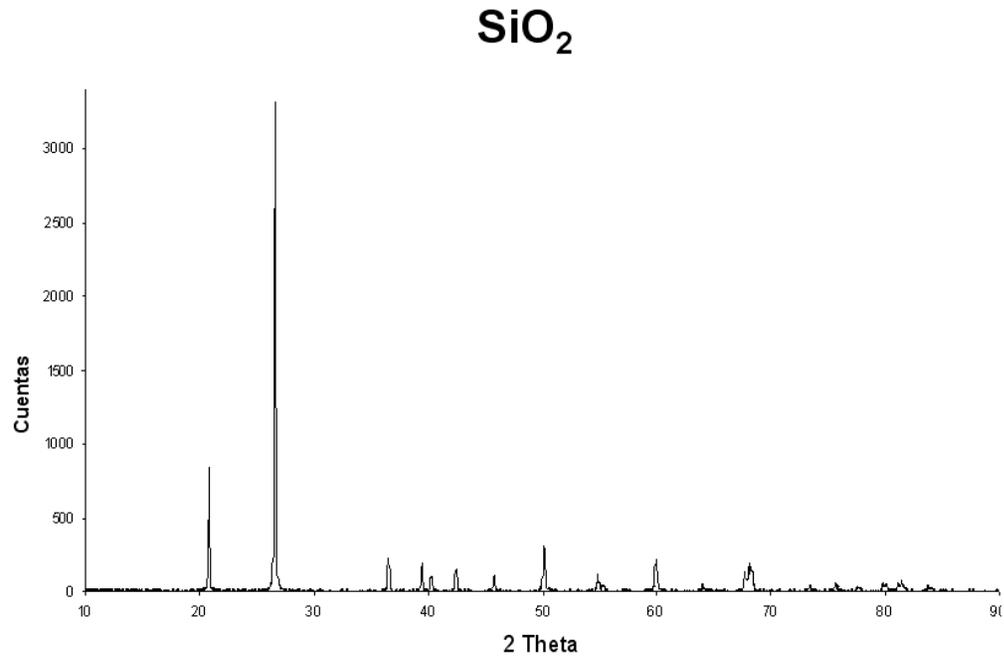


Figura 70. Difractograma de rayos X de SiO₂ empleado como material de partida, correspondiente al cuarzo.

La figura 71 muestra la Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) donde se observan aglomeraciones de cuarzo en forma de grandes cristales.

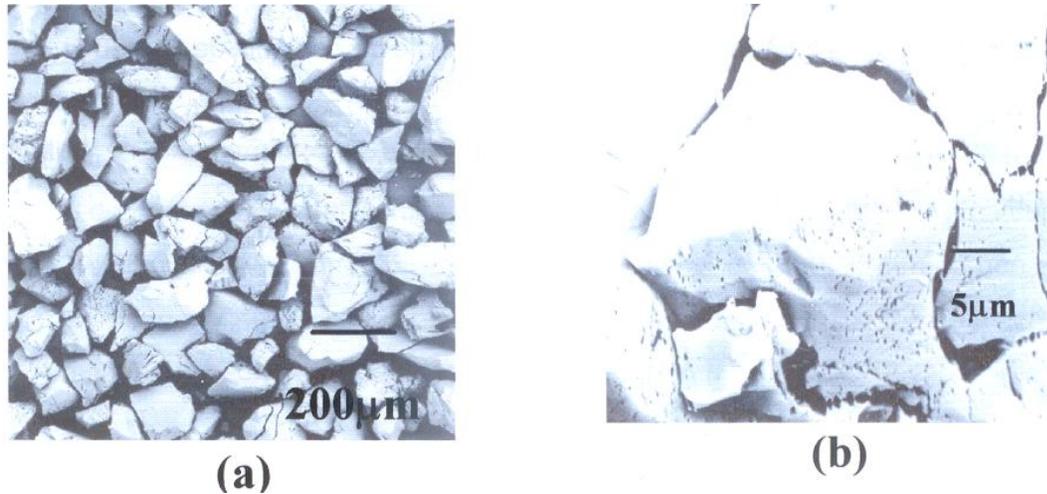


Figura 71. Micrografía obtenida por microscopía electrónica de barrido (MEB) de SiO_2 donde se muestra en (a) aglomerados de partículas de $\sim 200 \mu\text{m}$ y (b) indica que a mayores aumentos se observan los cristales de tamaño relativamente elevado y que forman aglomerados.

La estructura cristalina del cuarzo está formada por una armazón tridimensional de tetraedros de silicio en coordinación tetraédrica con el oxígeno, esto es, los tetraedros comparten los cuatro vértices para desarrollar la estructura que está compuesta por anillos de seis tetraedros. En la figura 72 se observa una doble cadena helicoidal de tetraedros de silicio paralelos al eje "c" (131). La figura 73 presenta un ejemplo para la celda unitaria de óxido de silicio.

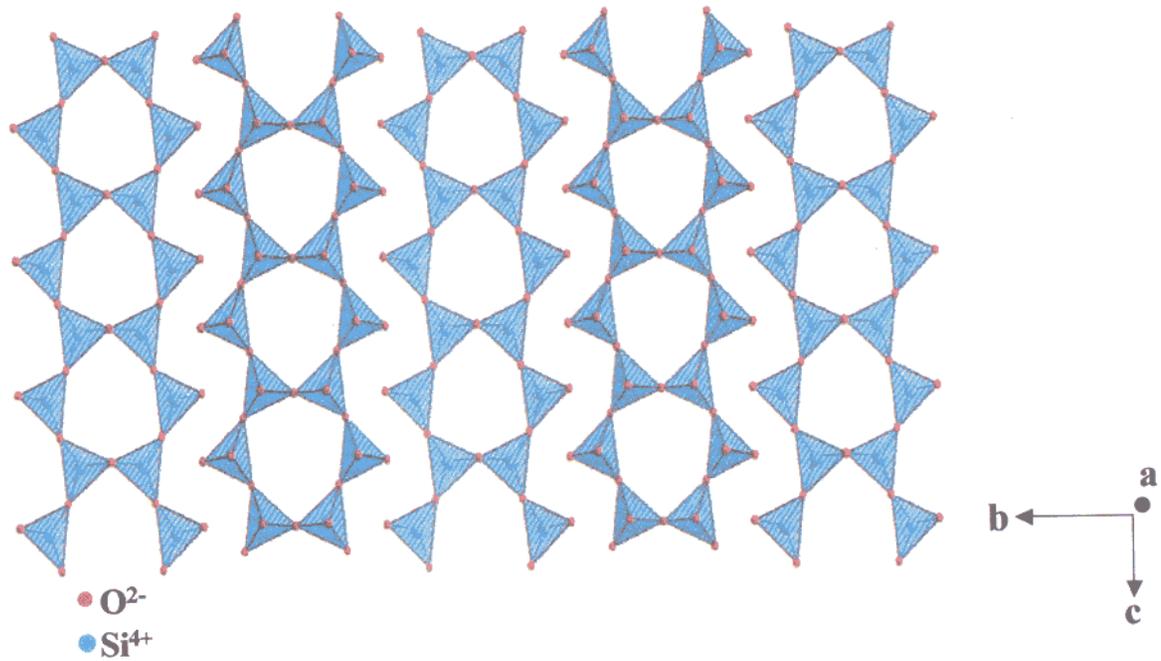


Figura 72. Estructura del óxido de silicio (IV) en la fase de alta temperatura.

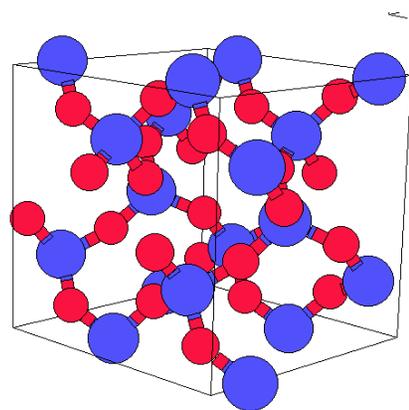


Figura 73. Ejemplo de celda unitaria para estructura cristalina de óxido de silicio (132).

4.1.5 Sulfato de Calcio (Yeso), $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Material utilizado para agregar al clinker del cemento elaborado para obtener el cemento Portland o de obra civil.

Su nombre deriva del latín gypsos, empleado para designar la cal y el yeso deshidratado. Aparece como cristales tubulares de gran tamaño, con marcada forma monoclinica. También en masas espáticas o micáceas transparentes, masudo o finamente granuloso. Son frecuentes las formas fibrosas de cristales alargados. Frecuentes maclas en punta de flecha o lanza.

Pueden diferenciarse los siguientes tipos de formación de yeso. El primero y más común es el origen evaporítico asociados a antiguos mares o lagos salados, cuando al evaporarse el agua precipitaba el sulfato de calcio que contenía. Puede formarse también como producto de hidratación de la anhidrita, al actuar el ácido sulfúrico procedente de las piritas sobre la calcita de margas y arcillas calcáreas o también por sublimación en fumarolas. La figura 74 muestra una imagen del sulfato de calcio como tal. Como grado reactivo siempre se presenta en polvo blanco.



Figura 74. Sulfato de calcio (yeso) CaSO_4 .

En España los yacimientos son muy abundantes y bien distribuidos. Las rosas del desierto se forman en Marruecos, Tunes, Arizona y Nuevo México. Su principal uso, parcialmente deshidratado, es la construcción. Sin embargo es también empleado en la fabricación de moldes, escayolas y el alabastro, como piedra decorativa.

El análisis químico del compuesto se muestra en la TABLA IX y las propiedades físicas en la TABLA X. El sistema cristalino que presenta es monoclinico.

TABLA IX.

Análisis químico para $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

CaO	33.50% peso
SO ₃	46.50% peso
H ₂ O	20.90 % peso
Soluble en ácido	

TABLA X.

Propiedades físicas para $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Color	inoloro
Brillo	De vítreo a nacarado
Fluorescencia	Verde
Dureza	2
Densidad	2.32 g/ cm ³

Se analizó por difracción de rayos X método de polvos, encontrándose que mineralógicamente resulta sulfato de calcio dihidratado (figura 75).

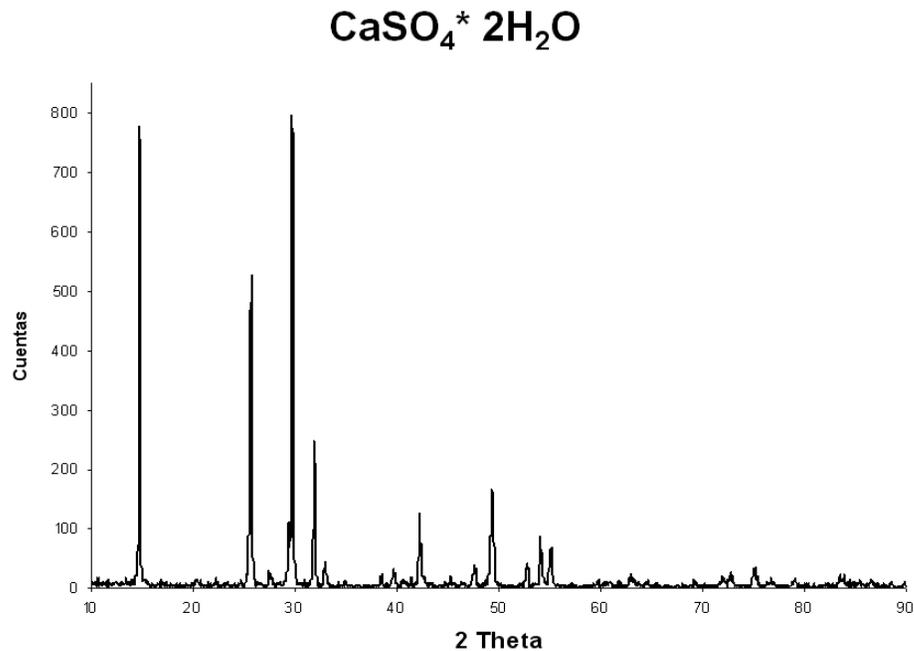


Figura 75. Difractograma de rayos X correspondiente a CaSO₄*2H₂O (yeso).

La figura 76 muestra la imagen obtenida por microscopía óptica de luz reflejada para el yeso comercial utilizado. Como puede observarse, la micrografía no es de buena resolución pues sólo es posible observar cúmulos del material el cual fue posteriormente molido para incorporar a la formulación del material cementante.

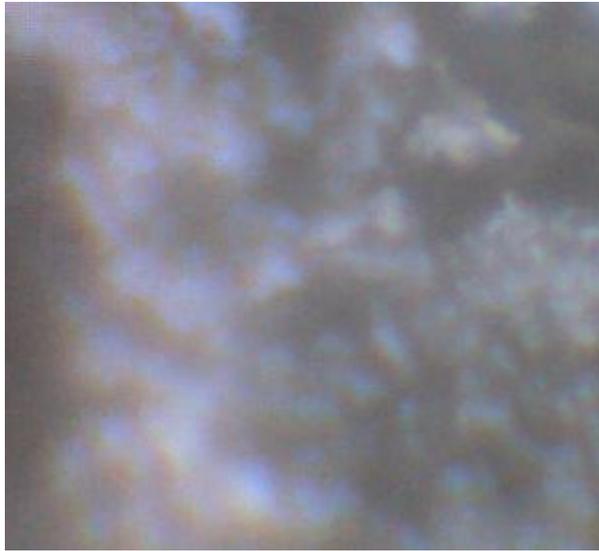


Figura 76. Imagen obtenida por microscopía óptica de luz reflejada (MOLR) 100X para el yeso comercial utilizado.

4.2 Métodos Experimentales Utilizados

4.2.1 Método de reacción de estado sólido tradicional controlado

Dentro del ámbito cerámico cabe mencionar que el método de reacción de estado sólido es el más utilizado para obtener este tipo de materiales. Generalmente los reactivos se encuentran en estado sólido y libres de humedad, motivo por el cual se le denomina así al método.

Esta reacción se lleva a cabo principalmente por una difusión lenta de los átomos, dentro de la cual se incluye rompimiento y formación de los enlaces. Se requieren altas temperaturas, arriba de 1000°C para alcanzar velocidades

de reacción apreciables, esto debido a que se necesita mucha energía para promover los saltos de los iones desde sus posiciones cristalinas de baja energía hacia sitios vacíos más energéticos. Por lo general una tercera parte de la temperatura necesaria para el punto de fusión de uno de los componentes es suficiente para iniciar la reacción, la cual puede alcanzar alto rendimiento de reacción (~100%). Las fases líquidas o gaseosas pueden intervenir en la reacción.

La viabilidad de la reacción se determina por el factor termodinámico mientras que la velocidad se fija por los factores cinéticos.

Para éste método de reacción también se deben considerar los siguientes factores:

1) El área de contacto entre los reactivos sólidos y su área superficial.

La cual aumenta al disminuir el tamaño de partícula (molienda) y al aplicar presión entre los materiales a reaccionar (prensar).

2) La velocidad de nucleación del producto final.

Esta se favorece si existe una similitud estructural y de distancias interatómicas entre el producto y de al menos uno de los reactivos, también depende de la superficie expuesta de las fases reactivas.

Para las reacciones de nucleación orientada existe un máximo de tolerancia en diferencia de parámetros de red interfaciales entre el núcleo y el substrato reactivo de 15%.

Dentro de las reacciones orientadas se encuentra la epitáctica donde la relación estructural se reduce solo a la interfase entre los dos cristales requiriendo una similitud en 2-D. La reacción topotáctica requiere similitudes en la interfase y estructura del cristal de ambas fases cristalinas (reactivo y producto)

Al tener los núcleos comienza la etapa de crecimiento de los cristales para lo cual también se necesita pasar una barrera energética.

La velocidad de difusión de los iones a través de las varias fases e interfases.

La cual depende del tamaño de partícula, grado de homogeneidad, contacto entre las fronteras de grano. La presencia de defectos cristalinos favorece la difusión dada la presencia de vacancias, intersticios, dislocaciones y fronteras de grano.

Los precursores sólidos (reactivos) son fáciles de conseguir; además el proceso muestra bajo costo, lo cual es apreciado a nivel industrial.

Para llevar a cabo este tipo de reacción, como primer paso se necesita moler los reactivos. Para cantidades pequeñas (menor a 20g) se utiliza mortero de ágata y pistilo, se mejora la homogenización añadiendo un solvente volátil

tal como alcohol o acetona durante el proceso de molienda (mezclado) y así se forman pastas. Para cantidades mayores es muy recomendable utilizar molinos eléctricos por largos periodos de tiempo. Se necesita un seguimiento in-situ de la reacción.

El contenedor de la reacción debe escogerse de forma cuidadosa, se recomienda utilizar contenedores hechos de material con alto punto de fusión como puede ser el platino (p. f 1700° C) o el oro (p. f 1063° C).

Al sacar la muestra del horno; volverla a moler y prensar, se acortan los tiempos de reacción de manera periódica pues se favorecen nuevas áreas de contacto.

4.3 Técnicas Experimentales

A continuación se detallan las técnicas experimentales utilizadas para la caracterización de los materiales estudiados, las cuales son: Difracción de rayos – X método de polvos, Análisis térmico diferencial, Análisis termogravimétrico, Microscopía óptica de luz reflejada, Microscopía electrónica de barrido y Colorimetría.

4.3.1 Difracción de Rayos X -método de polvos

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

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

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

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

mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. El resultado es la difracción (133).

La difracción de rayos – X está fundamentada en la ley de Bragg, cuando un haz de rayos-X choca contra una superficie de un cristal formando un ángulo θ , una porción del haz es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada del haz penetra en la segunda capa de átomos donde, de nuevo, una fracción es dispersada y la que queda pasa a la tercera capa (figura 77).

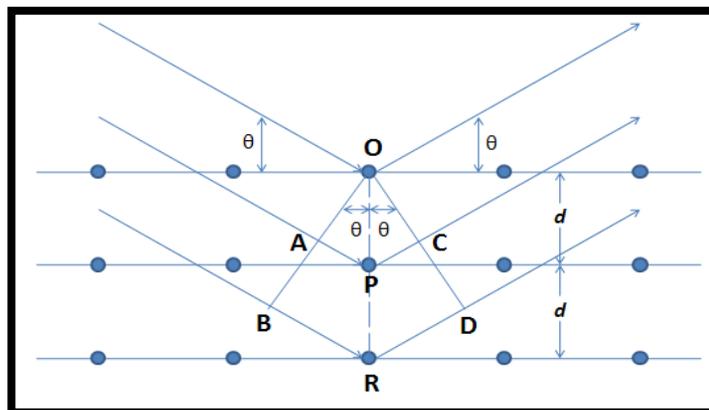


Figura 77. Modelo de difracción de rayos – X producido por un cristal.

El efecto acumulativo de esta dispersión producida por los centros regularmente espaciados es la difracción del haz, de la misma forma que la

radiación visible se difracta en una red de reflexión. Los requisitos para la difracción de *Rayos-X* son:

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

En 1912 *W. L. Bragg* trató la difracción de *Rayos-X* por cristales. 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:

$$AP + PC = n\lambda \quad (2)$$

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

Tomando en cuenta también con base en esta figura que:

$$AP = PC = d \operatorname{sen} \theta \quad (3)$$

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

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta \quad (4)$$

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

Donde:

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

λ = es la longitud de onda

d = distancia interplanar

$\operatorname{Sen} \theta \leq 1$, 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:

$$\operatorname{sen} \theta = n\lambda / 2d \quad (5)$$

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

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

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

Actualmente se dispone de programas de búsqueda por computadora, que consiste en comparar con los patrones 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.

La caracterización, tanto para el proceso de la reacción como para el estudio de los productos en el presente trabajo, se realizó por difracción de rayos – X método de polvos. Se utilizó un difractómetro Siemens D-5000 (figura 78) con radiación monocromática $\text{Cu}\alpha$ ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$) y filtro de Ni. Para este análisis, cada muestra se registró de 5 a 90° (2θ) con un paso de 0.01° y un tiempo de 0.3s. La energía del tubo fue de 35kV y 25mA.

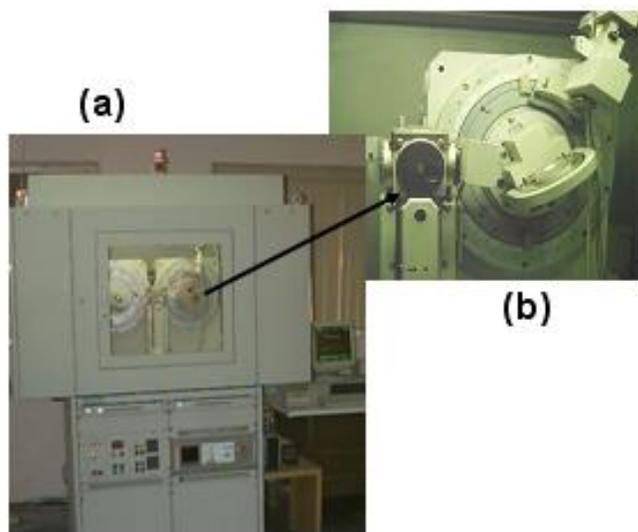


Figura 78. (a) Difractómetro de rayos – X método de polvos y (b) goniómetro.

4.3.2 Métodos Térmicos

4.3.2.1 Análisis Térmico Diferencial.

El análisis térmico diferencial es una técnica en la que se mide la diferencia de temperatura entre una sustancia y un material de referencia, en función de la temperatura, cuando la sustancia y el patrón se someten a un programa de temperatura controlado (134).

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 un termograma diferencial.

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

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

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

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

$$A = -kGm\Delta H = -k'm\Delta H \quad (6)$$

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

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

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.

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

El método térmico diferencial proporciona una manera sencilla y exacta para determinar los puntos de fusión, ebullición y descomposición de compuestos

orgánicos. Generalmente, los resultados parecen ser más consistentes y más reproducibles que los obtenidos con una placa caliente o con un tubo capilar.

4.3.2.2 Análisis Termogravimétrico.

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 (135).

En la mayoría de los casos, el análisis termogravimétrico es llevado a cabo en una atmósfera oxidativa con una rampa lineal de temperatura. La temperatura máxima es seleccionada de manera tal que el peso de la muestra sea estable al final del experimento, es decir, que todas las reacciones químicas se hayan llevado a cabo al alcanzar la temperatura final (por ejemplo, que todo el carbón haya pasado a CO_2 , quedando solo en la muestra óxidos metálicos). Esta aproximación provee dos datos numéricos importantes: el contenido de cenizas (la masa residual M_{res}) y la temperatura de oxidación (T_o).

Mientras que la definición del contenido de cenizas es ambigua, la temperatura de oxidación puede ser definida de muchas maneras, incluyendo la temperatura del máximo en la velocidad de pérdida de peso (dm/dT_{max}) y la

pérdida de peso en la temperatura inicial (T_{onset}). El primero se refiere a la temperatura de la máxima velocidad de oxidación, mientras que el último se refiere a la temperatura a la cual la oxidación comienza.

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

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

Los métodos térmicos se realizaron en un detector SDT 2960 Simultaneous DTA-TGA de TA Instruments (figura 79), para conocer la temperatura a la cual sucedía la descarbonatación del carbonato de calcio (CaCO_3) que se utiliza como precursor del óxido de calcio (CaO). Las condiciones para llevar a cabo

este registro fueron intervalos de 10° C/min hasta 1300° C con un flujo de aire de 100mL/min.

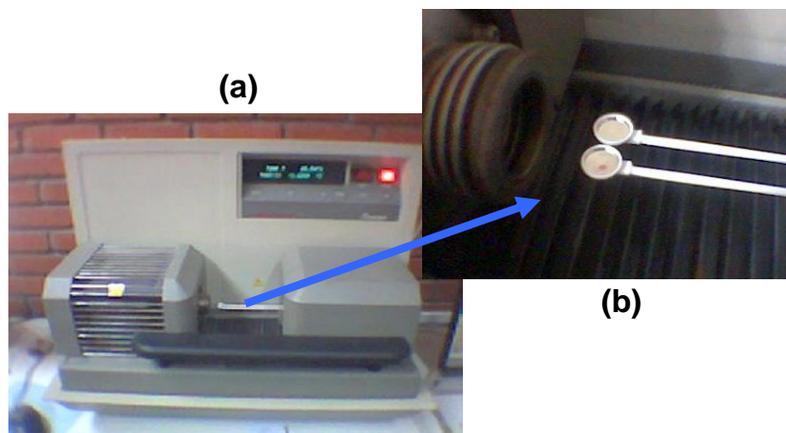


Figura 79. (a) Detector simultáneo DTA-TGA y (b) portamuestras.

4.3.3 Colorimetría

La mayoría de los instrumentos comúnmente utilizados para medir el color son los espectrofotómetros. Esta tecnología de espectrometría mide la luz que refleja o transmite en muchos puntos en el espectro visible, lo que se traduce en una curva (136).

Basándonos en la teoría de tricromacia de igualación visual, el color puede ser medido en términos de la cantidad relativa de los tres colores primarios (X para el rojo, Y para el verde y Z para el violeta), los cuales se pueden mezclar al añadirlos para igualar cada longitud de onda en el espectro visible. Para especificar el color de un polvo, el método CIE-Lab es el más adecuado. El método define el color mediante tres parámetros L^* indica a intensidad de brillo,

a^* la relación rojo/verde y b^* la relación amarillo/azul, estos son una elaboración matemática de los valores XYZ. Los colores obtenidos en los polvos, muestran cambios sistemáticos en los parámetros CIE-Lab que están directamente relacionados con las alteraciones estructurales de los sólidos como función de la composición del sistema, con el método de obtención de los polvos y con el tratamiento térmico.

La relación de escala que maneja el parámetro a^* , es $(-a^*)$ para verde y $(+a^*)$ para rojo. Este es el parámetro más importante para definir el cambio de color (137).

El equipo utilizado para analizar los colores de las muestras para el presente estudio fue un espectrofotómetro Gretag Macbeth Color- Eye 7000 A (figura 80); en modo de reflectancia con observador 10° utilizando luz blanca como estándar, con apoyo de un software Optiview para la interpretación de los resultados. El equipo se ajustó a condiciones CRIPSS, lo cual significa que se encontraba calibrado para reflexión como espectro incluido parcialmente. Se utilizó la simulación de luz de día, D65.

El análisis se realizó colocando la muestra en el portamuestras respectivo del equipo, empleando el color blanco como estándar.

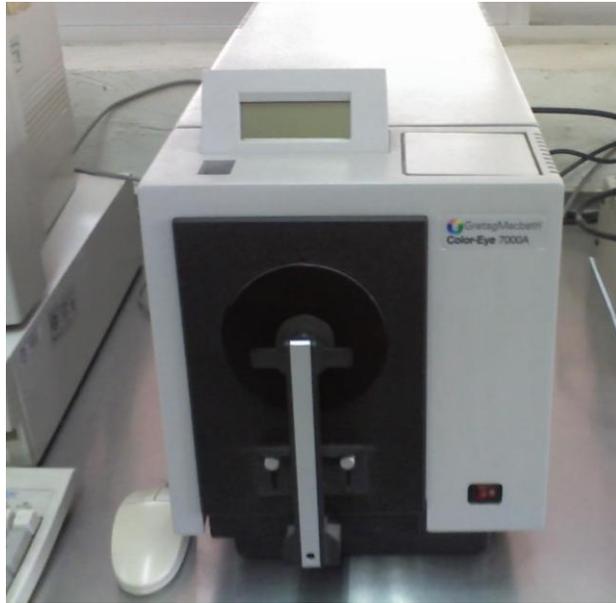


Figura 80. Espectrofotómetro Macbeth Color Eye CE-7000A

4.3.4 Microscopía Óptica de Luz Reflejada

A pesar de los enormes y sofisticados avances de la microscopía electrónica, la microscopía óptica, lejos de quedar como una técnica obsoleta, continua mejorando, gracias a las constantes investigaciones que se llevan a cabo para reducir en lo posible, las limitaciones que esta técnica comporta e incorporar nuevos elementos para una mejora en los exámenes microscópicos (138).

La forma de examinar tanto la estructura cristalina como los defectos es el análisis microscópico.

En cualquier estudio de materiales, la forma correcta de proceder es empezar por el nivel macroscópico, antes de estudiar los detalles microscópicos, y utilizar la microscopía óptica y electrónica no como técnicas competitivas, sino complementarias.

El microscopio óptico puede ser de luz transmitida o luz reflejada. El primero se utiliza para aquellos materiales en los que se pueden realizar cortes de capas muy finas que dejan pasar la luz visible; en caso de materiales muy opacos, se utiliza el de luz reflejada.

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

Por análisis de imágenes, se pudo observar la forma e imagen de las burbujas haciendo un conteo de ellas en un área determinada. Los equipos usados fueron microscopios binoculares mostrados en las figuras 81 y 82,

ambos acoplados a un sistema informático donde se recoge la información proporcionada por el análisis.

Este es un análisis cualitativo que permite conocer la forma y tamaño de las fases presentes, así como los contrastes de color de las mismas, nos permite además observar si las fases están bien definidas que no presenten bordes corroídos y la homogeneidad del producto terminado (139), todo esto es a través de un análisis visual de la imagen.



Figura 81. Microscopio Olympus BX60 que incorpora un equipo fotográfico Hitachi KP-D50 Color Digital.



Figura 82. Microscopio óptico de luz reflejada (Lab. Materiales). IROSCOPE modelo MG-64

4.3.5 Microscopía Electrónica de Barrido por Dispersión de Energías

En un microscopio electrónico de barrido (139), mediante un rastreo programado, se barre la superficie del sólido con un haz de electrones de energía elevada y como consecuencia de ello se producen en la superficie diversos tipos de señales.

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

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

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

El microscopio electrónico de barrido proporciona información morfológica y topográfica sobre la superficie de los sólidos que normalmente es necesaria para entender el comportamiento de las superficies. Así, un examen por microscopía 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, con oro o paladio.

A medida que el haz de electrones explora la superficie del objeto, se reflejan algunos (electrones secundarios) desde la capa de metal pesado. Los electrones retrodispersados y secundarios son capturados por detectores de electrones y se interpretan, comparan y muestran en un monitor como una imagen tridimensional. Es posible representar una imagen permanente fotografiándola o digitalizándola para guardarla en una computadora (figura 83).

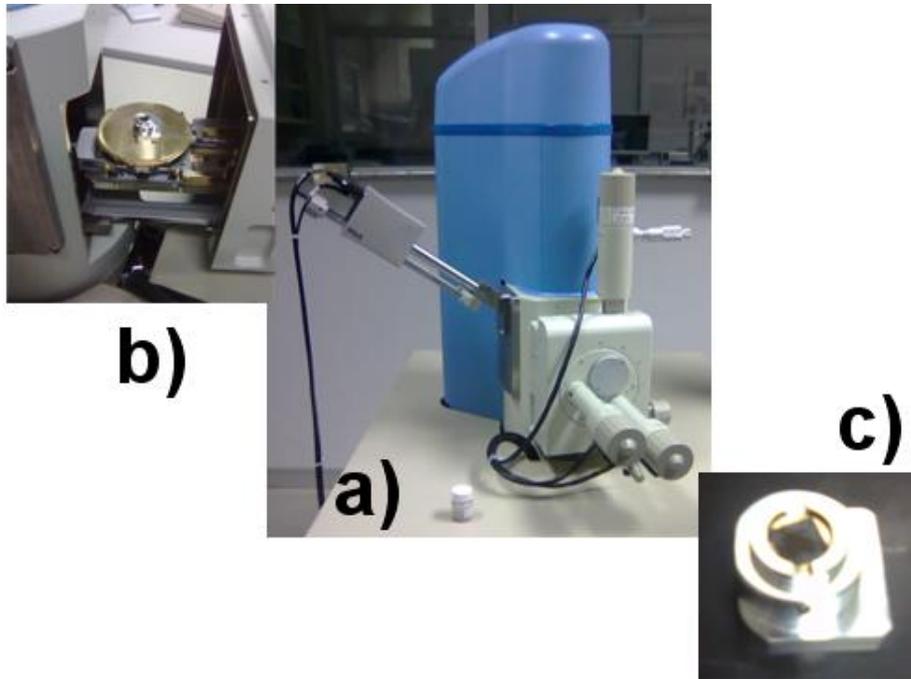


Figura 83. Microscopio Electrónico de Barrido. Marca JEOL Modelo JSM-6510-LV.

En la figura 83 a) se presenta de forma general el equipo de microscopía electrónica de barrido, en b) se indica como se coloca dentro del equipo la muestra en el centro del disco dorado y el inciso c) muestra una vista ampliada de un portamuestras utilizado en este microscopio, donde se ha colocado la muestra de color oscuro y con forma rectangular.

4.3.6 Horno de Cámara

Los tratamientos térmicos para el presente trabajo, se realizaron utilizando horno eléctrico con control de temperatura digital. Las siguientes figuras muestran cada uno de ellos con sus especificaciones.



Figura 84. Horno eléctrico de cámara LINDBERG modelo BF51314.

El horno LINDBERG alcanza una temperatura de 1500 °C, cuenta con hasta 40 °C / min para la velocidad de calentamiento. Las resistencias con las que cuenta pueden soportar cambios bruscos de temperatura como en el caso de enfriamiento con quenching.



Figura 85. Horno eléctrico de cámara Thermolyne 46100.

El horno Thermolyne alcanza los 1700° C y su velocidad de calentamiento oscila entre 15 y 100 ° C/ min. Cuenta con controlador digital para realizar de forma programable varias rampas de calentamiento.



Figura 86. Horno eléctrico con cámara marca Lindberg BF51433C-1 blue M.

El horno Lindberg alcanza una temperatura de 1500° C con una velocidad de calentamiento de 25 a 100° C/ min. Tiene integrado un control digital para programar las rampas y secuencia de calentamiento. Sus resistencias pueden soportar cambios bruscos de temperatura por lo que con este horno se puede hacer el proceso de enfriamiento tipo quenching.

4.3.7 Prensa axial

Prensado axial se refiere a ejercer presión en una sola dirección sobre una superficie, para lo cual se utiliza un molde que se muestra en la figura 87. La forma que resulta es de cilindro (pastilla). La figura 87 muestra en (a) las tres partes que componen el dado: la número uno es la base, la número dos es la que hace la forma al contenido de pastilla o cilindro y la tercer parte es lo que se introduce para recibir la presión directa entre las dos planchas de la prensa. En (b) se indica como queda armado el dado antes de introducirse a la prensa.

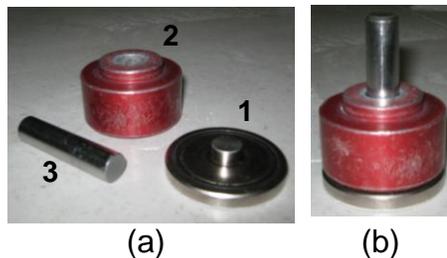


Figura 87. Dado utilizado para prensar.

Para el prensado se utilizó una prensa axial marca Imperial modelo 2000 Press. Inc. de 10 toneladas, figura 88.



Figura 88. Prensa Axial
Imperial Press Modelo 2000.

CAPITULO V
METODOLOGÍA

METODOLOGÍA

5.1 Metodología General

La parte experimental para la determinación de las relaciones de equilibrio que delimiten el campo primario de cristalización de la fase $3\text{CaO}-2\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CoO}$, se llevó a cabo mediante el método de reacción de estado sólido, utilizando materias primas secas y de alta pureza ($\geq 99,9\%$), con una elevada superficie específica. Se utilizó como precursor del óxido de calcio, el carbonato de calcio, el cual fue sometido a un análisis térmico diferencial simultáneo con térmico gravimétrico (ATD-TG) para determinar la temperatura de descarbonatación de éste. Posteriormente todas las composiciones fueron homogeneizadas en mortero de ágata (figura 89) utilizando acetona para tal función y después se secaron. Enseguida se pasaron por malla No. 325 (figura 90) para obtener un tamaño de partícula $< 75\mu\text{m}$, se prensaron de forma axial en probetas de forma de tableta o pastilla para obtener mayor área superficial de contacto entre los óxidos a reaccionar, para ser posteriormente llevada al tratamiento térmico en hornos eléctricos de cámara entre 1100 a 1500°C con tiempos de reacción entre 12 y 72 horas. Se utilizaron crisoles de platino como contenedores para llevar a cabo los tratamientos térmicos. Se hicieron moliendas intermedias para asegurar el equilibrio, el tiempo de los tratamientos para cada temperatura fue el suficiente para completar la reacción o llegar al equilibrio.



Figura 89. Mortero de ágata utilizado para homogeneizar.



Figura 90. Malla No. 325 para pasar la mezcla de los materiales de partida y obtener tamaño de partícula $<75 \mu\text{m}$.

Se prepararon composiciones cercanas a la ubicación de la fase en estudio, las cuales fueron tratadas posteriormente a temperaturas y tiempos de reacción hasta encontrar un punto de equilibrio donde, además de la fase en estudio aparezca una o dos fases que serán la que delimiten el campo primario de cristalización de esta fase.

El criterio a seguir para conocer el equilibrio de las fases ha sido sustentado por la técnica de difracción de rayos X (DRX) método de polvos, donde se considerará éste cuando no cambie ni la composición ni la proporción de las fases antes y después de un nuevo tratamiento térmico; y posteriormente por

microscopía óptica de luz reflejada (MOLR), microscopía electrónica de barrido con dispersión de energías (MEB-EDX), con la finalidad de estar observando que exista una distribución uniforme de fases y que estas no presenten bordes de grano corroídos. Adicionalmente todas las composiciones fueron analizadas por colorimetría debido a que presentaron color cuando fueron sometidas a los diferentes tratamientos térmicos y tiempos de reacción a través de reacción de estado sólido.

Cabe mencionar que después de los tratamientos térmicos y tiempos de reacción, con el propósito de determinar el conjunto de todas las fases presentes en el equilibrio a una presión, temperatura, composición y tiempo prefijados previamente, en todas las composiciones se utilizó un enfriamiento brusco de temperatura conocido como la técnica de quenching o proceso de templado, que consiste en congelar el equilibrio alcanzado mediante enfriamiento repentino desde la temperatura de reacción hasta la temperatura ambiente. Este enfriamiento puede ser a través de inmersión en agua fría, mercurio, aceite, aire líquido, nitrógeno líquido, hielo o simplemente aplicando una corriente de aire como fue el caso del presente trabajo.

En la figura 91, se presenta un esquema que detalla la metodología realizada en este trabajo.

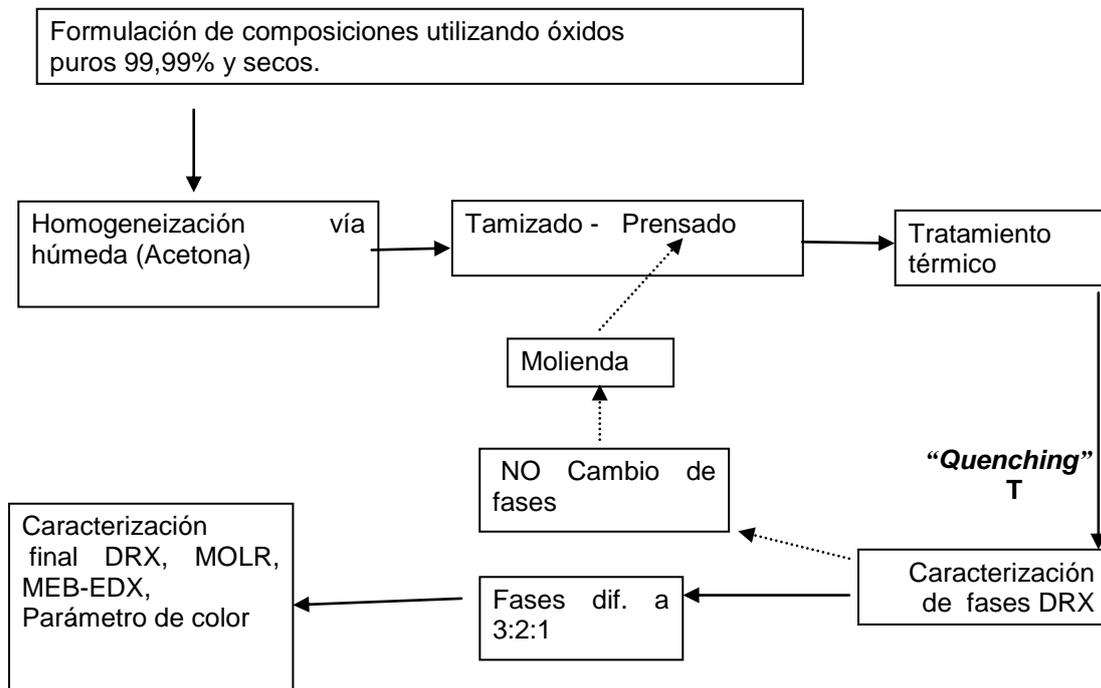


Figura 91. Esquema de metodología general.

5.2 Formulación de Composiciones

La formulación de las composiciones se realizó con base a los estudios donde se encontró esta fase (41). Posteriormente las composiciones se prepararon con óxidos puros y secos, utilizando la sal de CaCO_3 como precursor de CaO , ubicando en el sistema ternario $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CoO}$ puntos cercanos a la fase en estudio. La figura 92 muestra la localización de las composiciones ubicadas estratégicamente cerca de la fase $3\text{CaO-2Al}_2\text{O}_3\text{-CoO}$ (fase en estudio) en el diagrama ternario.

En la tabla XI se muestran las 17 composiciones seleccionadas con los datos de cada uno de los materiales de partida correspondientes y reportados en por ciento en peso.

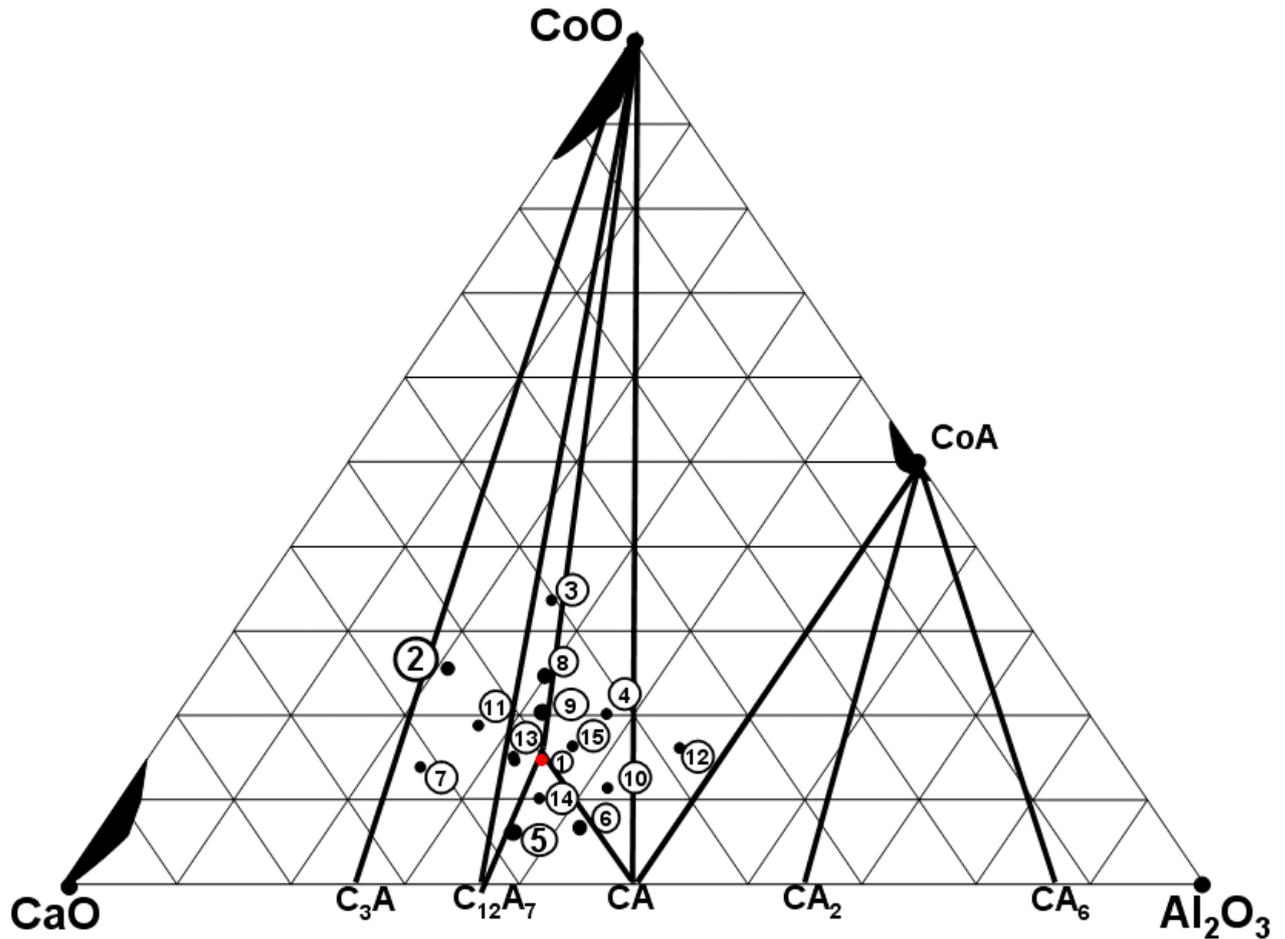


Figura 92. Diagrama de equilibrio de fases ternario CaO-Al₂O₃-CoO, tomado como referencia, donde se localiza la composición de la fase en estudio (punto marcado con rojo) y las 17 composiciones seleccionadas para el presente estudio.

TABLA XI.

Formulación de composiciones seleccionadas en el sistema CaO-Al₂O₃-CoO.

MUESTRAS	% EN PESO		
	CaO	Al ₂ O ₃	CoO
M1	50	33.3	16.7
M2	54.5	18.20	27.3
M3	26	17	57
M4	40	39	21
M5	57	36	7
M6	50	42	8
M7	65	22	13
M8	44	29.5	26.5
M9	47	32	21
M10	45	44.5	10.5
M11	56	24.5	19.5
M12	34	50	16
M13	52	32	16
M14	52	36.5	11.5
M15	45.5	38	16.5
M16	60	20	20
M17	57	28	15

Cabe mencionar que la nomenclatura utilizada en el texto cuando se trata de fases o formación de fases será la del cemento y refractarios, por ejemplo

A= Al_2O_3 ; C= CaO ; CoO= Co; CA= CaAl_2O_4 ; $\text{C}_3\text{A}_2\text{Co}$ = $\text{Ca}_3\text{Al}_4\text{CoO}_{10}$; etc. Esto para evitar formulaciones muy extensas.

En cuanto a la nomenclatura de las muestras del presente trabajo por ejemplo M8120024, M8 se refiere a la muestra marcada con el número “8” en el diagrama, las siguientes cuatro cifras [1200] indica la temperatura del tratamiento térmico que se le aplicó a esa muestra en grados Celsius y las dos últimas cifras “24” indican el tiempo en horas del tratamiento térmico.

Después de aclarar lo anterior, la metodología a seguir para llevar a acabo este trabajo consistió en mezclar los tres materiales de partida (figura 93), en un mortero de ágata utilizando acetona como vía de homogeneización (Cap. V, sección 5.1), se pasaron por malla 325 para obtener tamaño de partícula $<75\mu\text{m}$ y luego se prensaron de forma axial, para ser posteriormente tratadas térmicamente.



Figura 93. Materiales de partida utilizados para preparar las composiciones seleccionadas para el presente trabajo.

En la figura 94 se muestra de forma esquemática como se llevaron a cabo los tratamientos térmicos a diferentes temperaturas y tiempos de reacción, aplicando en cada caso un enfriamiento brusco conocido como quenching o templado.

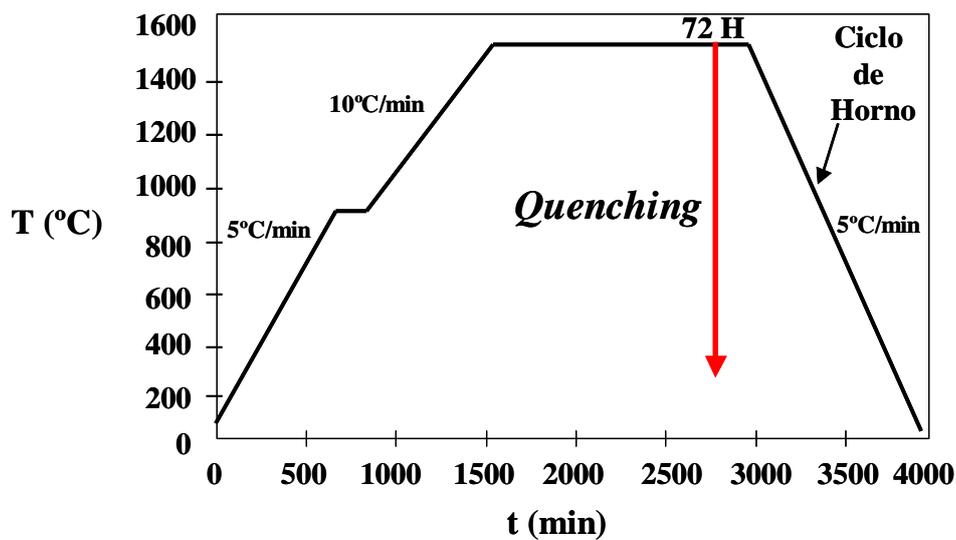


Figura 94. Ejemplo de curva de calentamiento.

En la figura anterior se puede observar que la primera etapa o rampa se realiza a una temperatura de 750° C aproximadamente, debido a que el material precursor de CaO fue el CaCO₃, el cual fue sometido a un análisis previo de ATD-TG que indicó que a esa temperatura existe un evento endotérmico correspondiente a la liberación del gas CO₂↑.

Por lo que para conseguir eliminar el CO₂ del CaCO₃ y dejar el CaO, se mantiene a esa temperatura por una hora aproximadamente y posteriormente se continúa a elevar la temperatura de acuerdo a los tratamientos térmicos y

tiempos de reacción que se van realizando, utilizando como monitoreo el análisis por DRX método de polvos en cada uno de ellos.

En todos los casos las muestras fueron enfriadas bruscamente (método quenching), utilizando para tal fin una corriente de aire.

5.3 Aplicación tecnológica

Con base a los resultados experimentales obtenidos en este trabajo y tomando en cuenta los antecedentes de la compatibilidad con el clinker del cemento, ya que en éste se encuentra una fase minoritaria isoestructural con MgO ($\text{Ca}_3\text{Al}_4\text{MgO}_{10}$) igual a la fase estudiada con CoO ($3\text{CaO}-2\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CoO}$), se preparó un cemento de obra civil utilizando la formulación correspondiente al clinker del cemento sustituyendo el % del FeO por el CoO y posteriormente con el cemento preparado se simuló una fachada exterior.

Para la preparación se pesaron los reactivos (SiO_2 , figura 95), se homogeneizaron en mortero de ágata utilizando acetona y se tamizaron en malla No.325, posteriormente se prensaron de forma axial y se sometieron al tratamiento térmico en horno eléctrico, permitiendo un enfriamiento lento semejante al del proceso de fabricación del cemento. Como contenedor se utilizaron crisoles de platino.

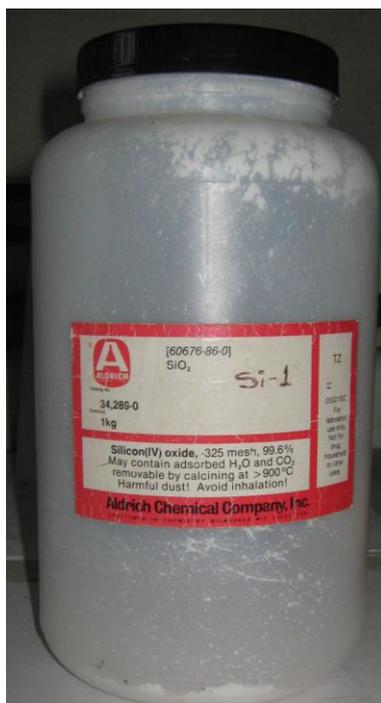


Figura 95. Óxido de silicio utilizado (Una de las cuatro materias primas).

CAPITULO VI

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para la realización de esta tesis, en primer lugar se preparó la fase en estudio $3\text{CaO}-2\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CoO}$.

Para el tratamiento térmico se tomó como base que la fase se había obtenido a 1200°C por 26 días de reacción con tratamientos térmicos intermedios incrementando tiempo de reacción y moliendas exhaustivas para cada tratamiento, con la finalidad de activar en cada caso nuevas áreas de contacto y aplicando un enfriamiento brusco o quenching con hielo y mercurio.

Se debe tomar en cuenta que para el presente trabajo se controló el tamaño de partícula (<75 micras), para aumentar área de contacto se prensó (5 ton por 3 min) para obtener probetas en forma de tabletas o pastillas y así conseguir una relación más íntima entre los materiales. El enfriamiento brusco o quenching después de cada tratamiento se llevó a cabo con una corriente de aire. Para obtener el óxido de calcio empleado en esta investigación, se tomó como precursor el carbonato de calcio, por lo cuál fue necesario realizar el tratamiento de descarbonatación a cada una de las composiciones (Cap. V sección 5.2), para la muestra M1 se presenta su análisis por difracción de rayos X antes y después de este tratamiento previo (figura 96).

Cabe mencionar que para referirse a las fases encontradas se utilizará la nomenclatura empleada en la química del cemento la cual se muestra en la TABLA XII. Esto para simplificar las fórmulas de los compuestos y fases que se mencionan en el transcurso del presente documento.

TABLA XII.

Nomenclatura utilizada en la química del cemento

Nomenclatura	Significado
C	CaO
A	Al ₂ O ₃
S	SiO ₂
M	MgO
Co	CoO
C ₃ A	Ca ₃ Al ₂ O ₉
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
C ₃ A ₂ Co	Ca ₃ Al ₄ CoO ₁₀

6.1 Obtención de la Fase $3\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{CoO}$ y Caracterización por Difracción de Rayos X (DRX) Método de Polvos

M1 con tratamientos térmicos previos

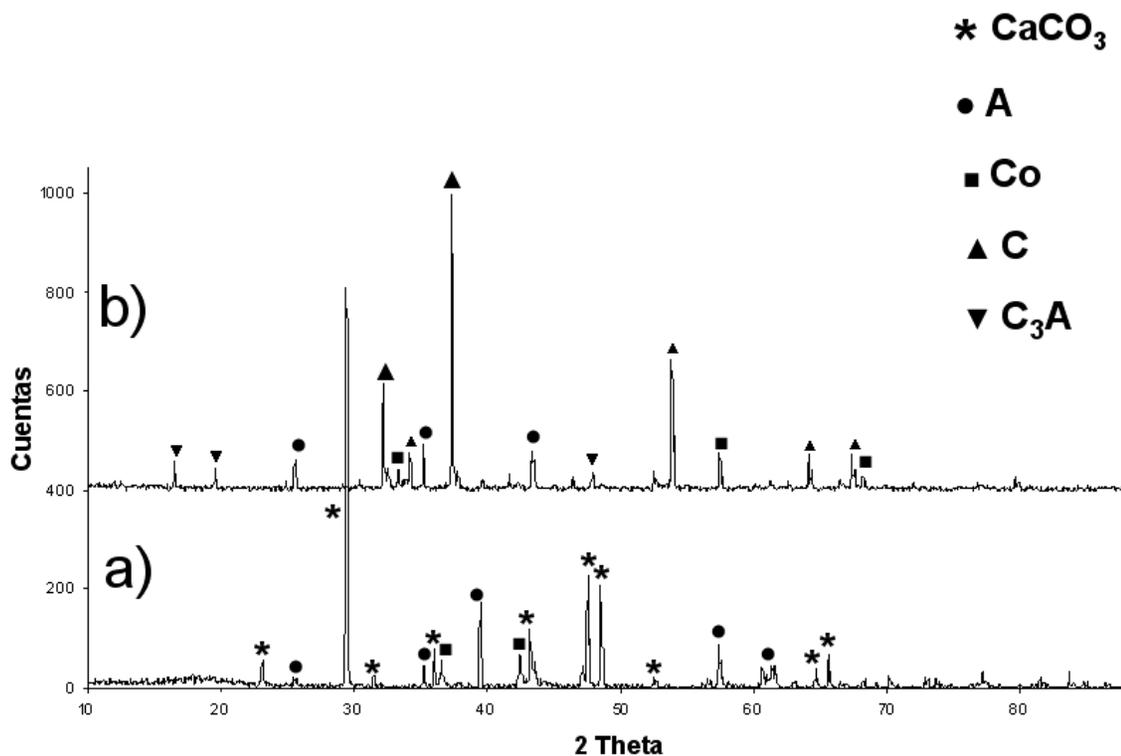


Figura 96. Inciso a) difractograma que muestra M1 sin ningún tratamiento térmico (composición homogeneizada con acetona). El inciso b) es M1 con el tratamiento de descarbonatación.

En la figura 96 a) se aprecia en el difractograma la presencia de los reactivos óxido de aluminio, carbonato de calcio y óxido de cobalto; debido a que aún no se tiene ningún tratamiento no han reaccionado entre sí para formar alguna fase. Por otro lado, en b) desaparece claramente el reactivo de carbonato de calcio y en su lugar se muestra óxido de calcio. Continúan apareciendo óxido de aluminio y de cobalto pero ya comienza a formarse una fase la cual es C_3A , misma que posiblemente es precursora de la fase de interés $3\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{CoO}_{10}$ (3:2:1).

El primer tratamiento para M1 se realizó a 1200° C por 50 horas, con la finalidad de disminuir el tiempo de reacción debido al control de los parámetros antes mencionados. El resultado del análisis practicado a la muestra por DRX método de polvos después del tratamiento térmico se muestra en la figura 97, donde se puede observar que la línea base se encuentra poco definida debido a la presencia de materias primas, lo cual indica que la composición no ha llegado al equilibrio y sigue en continua reacción. Puede observarse claramente que existen 4 fases lo que indica que los reactivos de partida no han terminado de reaccionar para formar la fase deseada, por lo que fue necesario llevar a un nuevo tratamiento, donde se incrementó el tiempo de reacción a 58 horas dando un total de 108 horas hasta ese tratamiento.

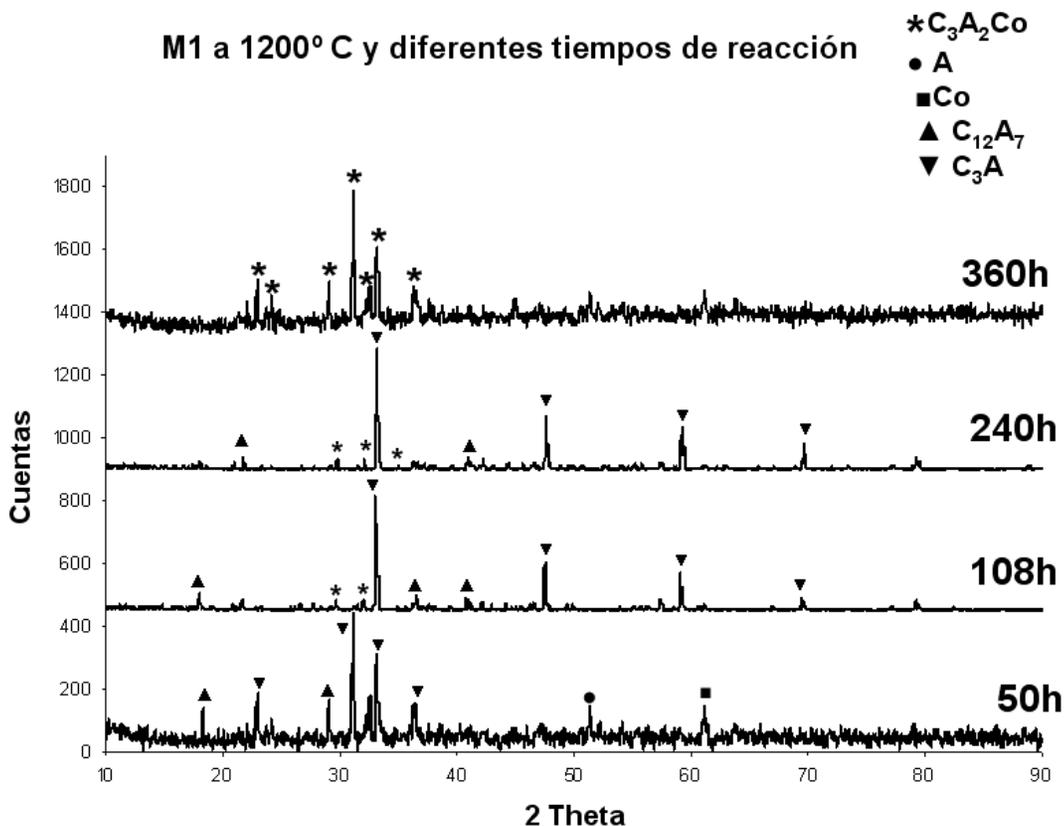


Figura 97. Difractograma que muestra las fases detectadas después de algunos tratamientos a 1200° C por 50 horas hasta 360 h, a la fase 3:2:1 de CaO, Al₂O₃ y CoO.

Para un tiempo de reacción de 108 horas se define la línea base del difractograma y se presenta la ausencia de materias primas que han reaccionado para formar los aluminatos cálcicos con mayor proporción y trazas de la fase de estudio, lo mismo ocurre para 240 horas de reacción. En todos estos tratamientos se presenta la formación de la fase de interés como trazas puesto que los aluminatos cálcicos formados son los precursores para la fase C_3A_2Co , se logra apreciar a 240 horas que ha disminuido el número de fases formadas a dos (que corresponden a los aluminatos cálcicos) lo cual indica que

se necesita más tiempo de reacción para obtener de forma completa la fase de interés.

Para 360 horas se muestra que se ha formado la fase 3:2:1 pero aún no ha terminado de reaccionar debido al ruido que se observa para la línea base de su difractograma pues las trazas de aluminatos cálcicos continúan reaccionando para formar ésta fase de forma completa y en equilibrio, por lo cual se decide aumentar 40 horas de tiempo de reacción. El difractograma (figura 98) muestra el resultado para 400 horas de reacción, donde se puede observar que ya no existen trazas de los materiales de partida, solo la fase 3:2:1.

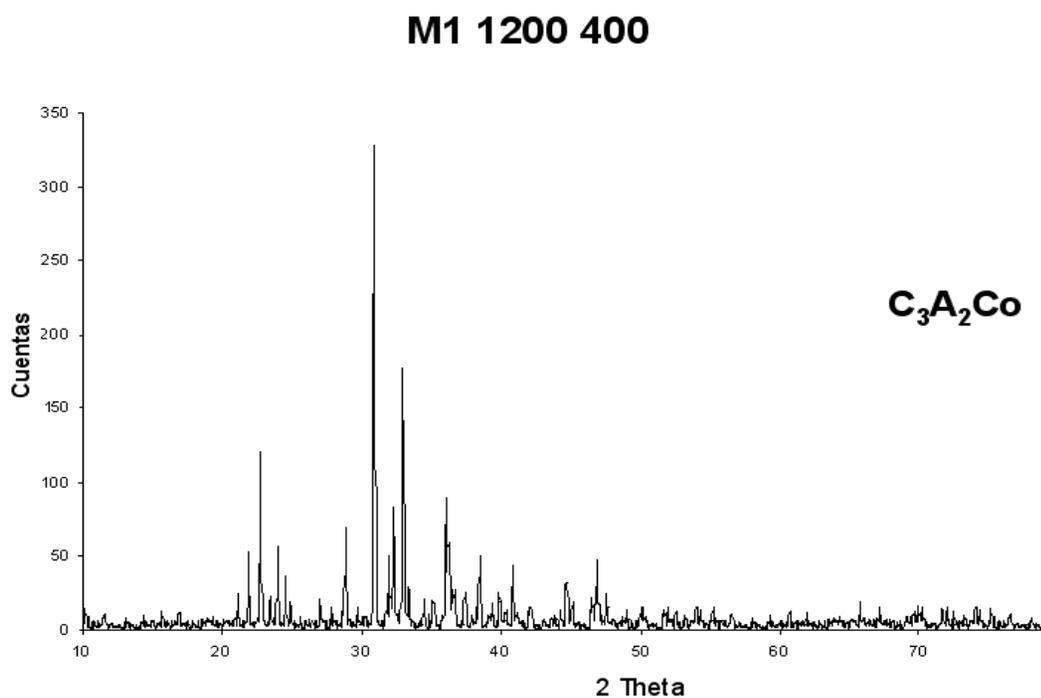


Figura 98. Difractograma que muestra la fase 3:2:1 después del tratamiento a 1200° C con un total de 400 horas.

Como puede observarse al aumentar el tiempo de reacción la fase de estudio ha reaccionado hasta llegar a su equilibrio, lo cual se muestra con una línea base más definida observada en el difractograma. Esto indica que la fase se a obtenido a la misma temperatura de reacción de 1200° C pero con un tiempo de reacción de 400 horas, el cual comparado a 26 días (624 horas) es menor; condiciones como se había obtenido por B. A. Vázquez (41), lo que indica que se ha reducido el tiempo de reacción hasta 17 días con el control de parámetros por medio de los avances tecnológicos utilizados actualmente para estudios de los diagramas de equilibrio de fases.

Una vez obtenida la fase de estudio, se prepararon composiciones en los alrededores de esta fase para analizar y delimitar su campo primario de cristalización a 1200° C y a 1250° C de la fase $3\text{CaO}-2\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CoO}$ (3:2:1 ó F).

Para las temperaturas mencionadas (1200 y 1250 ° C) en el ANEXO II sección II (a) y (b) se recopilan los resultados globales de las fases encontradas para cada composición utilizando difracción de rayos X método de polvos y en el ANEXO I sección I (I. a, I. b) se encuentran todos sus difractogramas de rayos X.

El criterio a seguir para delimitar el campo de cristalización tanto a 1200 como a 1250° C fue detectar por difracción de rayos X la fase en estudio y otra u otras fases, lo que indicaba que se estaba en el límite del campo de otra fase colindando con el campo de la fase de estudio.

De todas las muestras analizadas se encontraron 6 composiciones que cumplieron con el criterio a seguir para la identificación del campo de la fase 3:2:1.

La TABLA XIII muestra las seis composiciones seleccionadas, su tratamiento térmico y las fases presentes en cada una de estas composiciones.

TABLA XIII.

Composiciones seleccionadas para delimitar campo primario de fase 3:2:1 a 1200° C.

Muestra	Tratamiento térmico		Fase encontrada
	T (° C)	t (h)	
M1	1200	400 (17d)	C ₃ A ₂ Co (F)
M4	1200	72	F, C ₁₂ A ₇ , Coss, CoA
M8	1200	24	F, C ₁₂ A ₇ , Coss, C ₃ A
M12	1200	24	F, C ₁₂ A ₇ , CoA
M14	1200	72	F, C ₁₂ A ₇ , CA, Coss
M16	1200	24	C ₃ A ₂ Co, C, C ₃ A, Coss
M17	1200	24	C ₃ A ₂ Co, C ₁₂ A ₇ , Coss

De las seis composiciones reunidas en la tabla anterior, se hicieron grupos que mostraban una fase característica adicional a la fase 3:2:1 la cual sirvió para delimitar el campo. En el siguiente diagrama ternario (figura 99) se indica de forma gráfica este comportamiento.

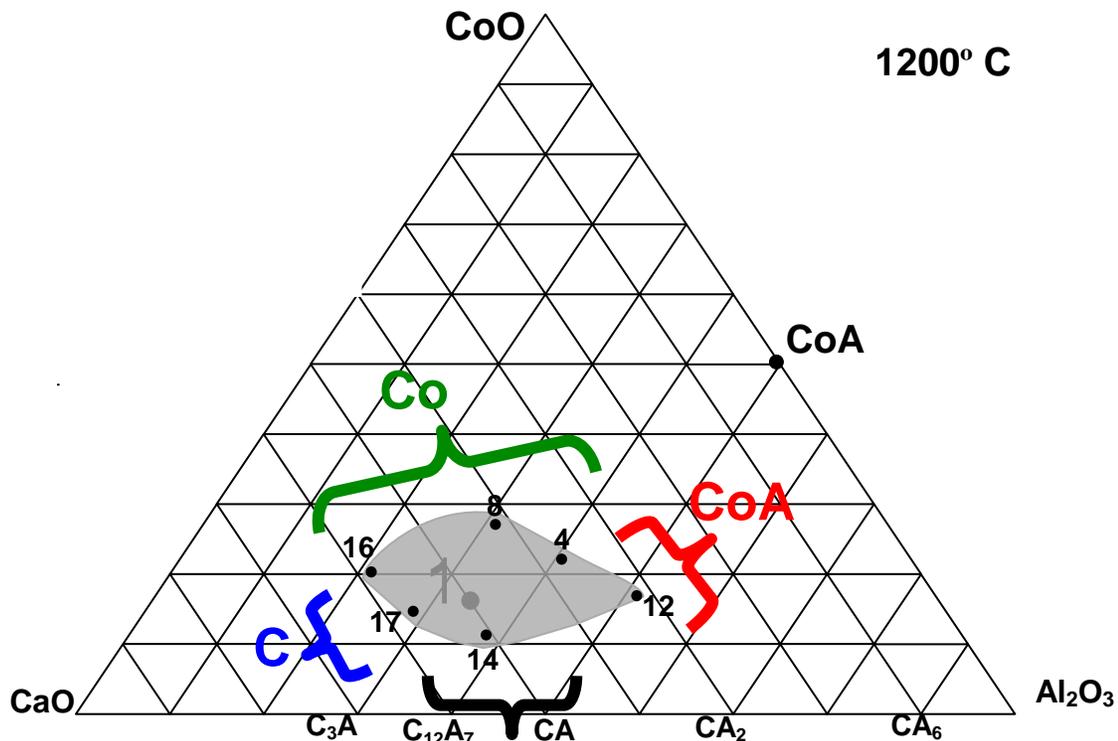


Figura 99. Diagrama ternario con límites de campo primario de la fase 3:2:1 según el análisis realizado por DRX método de polvos.

La figura anterior indica que las composiciones 4 y 12 presentan la formación de la fase CoA (cobalto aluminio) la cual indica el límite del campo primario hacia la región de cobalto aluminio. Esta fase CoA resulta similar a la presentada en el diagrama de CaO-Al₂O₃-MgO entre el óxido de magnesio y aluminio (Cap.II, Fig.33). Las muestras M8 y M16 presentaron como fase mayoritaria CoO lo cual indica que se localizan en la zona donde comienza el campo primario de cristalización para óxido de cobalto. En M17 se observó la presencia de la fase CaO indicando el límite del campo hacia la región de formación de óxido de calcio. La muestra M14 presentó las fases C₁₂A₇ y CA lo que indica que el campo primario de cristalización para la fase de este trabajo se localiza en el área superior respecto a ellas y esto indica un límite del campo

para la fase de estudio (3:2:1). Como se menciona, la formación de las fases CoA, CoO y CaO dan evidencia de una similitud del diagrama de estudio con el diagrama de CaO-Al₂O₃-MgO para la isoterma correspondiente a 1200° C, ésto debido a que el diagrama con óxido de magnesio presenta la misma región de CoA con MgA y CoO con el amplio campo de MgO y CaO (Cap.II, Fig.33).

A continuación se muestran los difractogramas que presentan la fase en estudio y otras fases que permitieron delimitar el campo primario de cristalización para su estudio a 1200° C con 72 horas de reacción para M4 y el resto de las muestras a 1200 ° C por 24 horas de reacción.

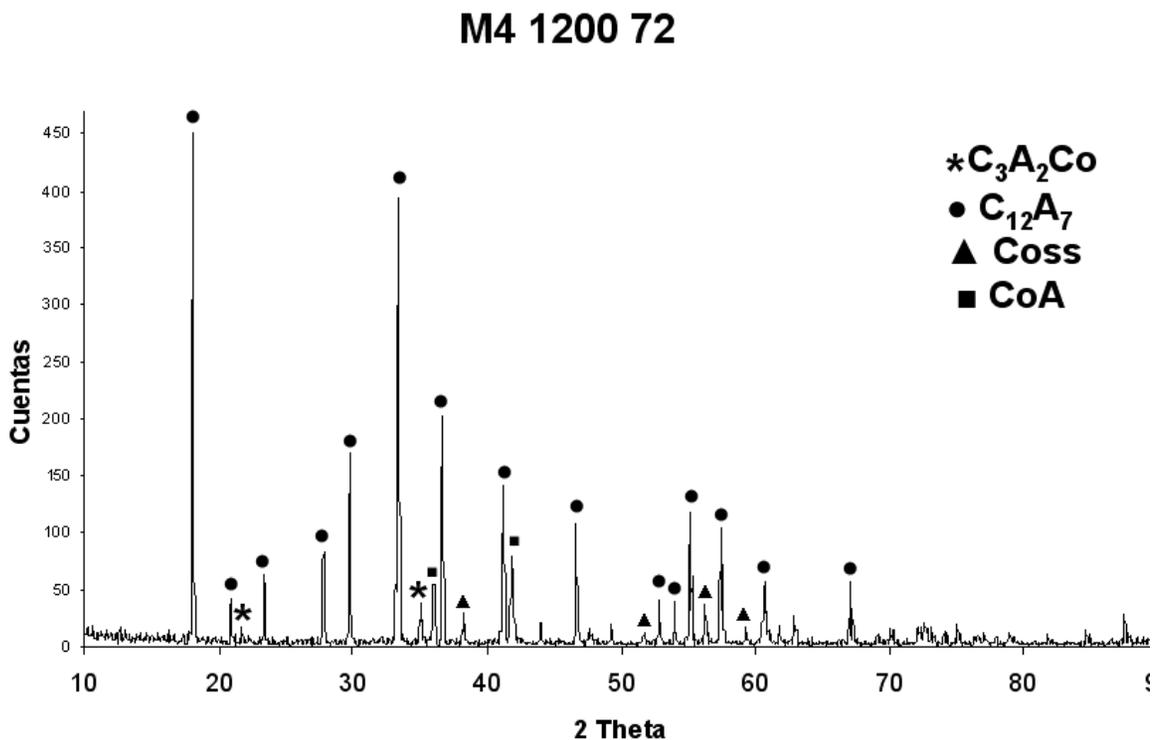


Figura 100. Difractograma de la muestra M4120072, donde se muestra la fase CoA.

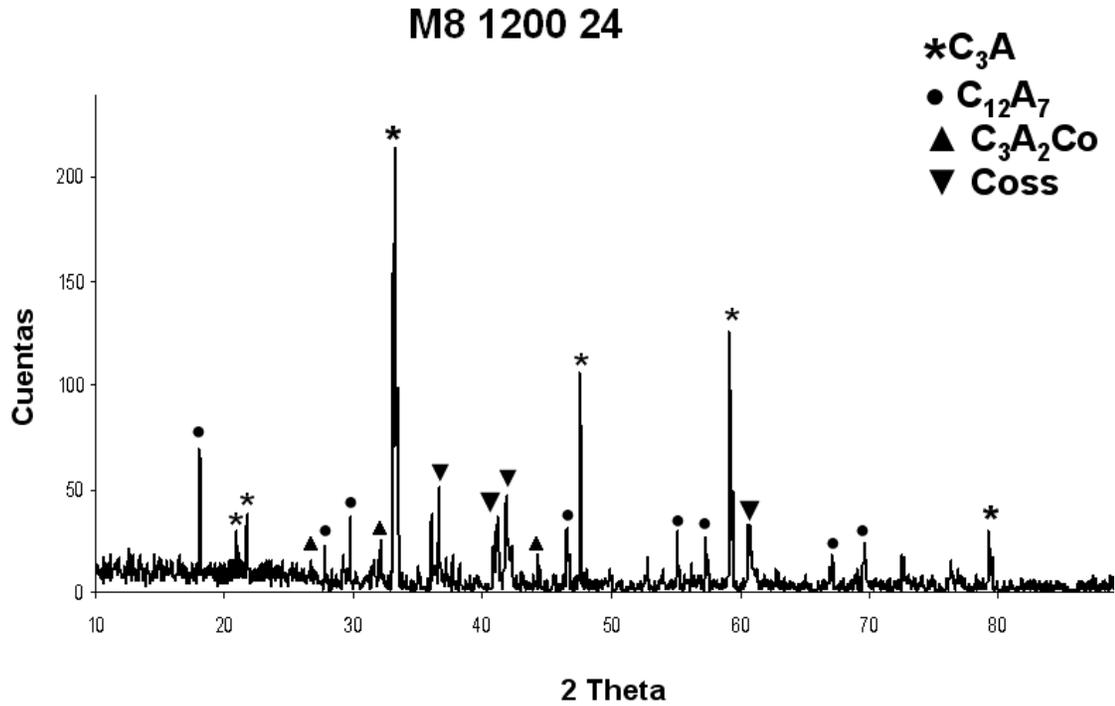


Figura 101. Difractograma de la muestra M8120024 donde se observa la fase CoO .

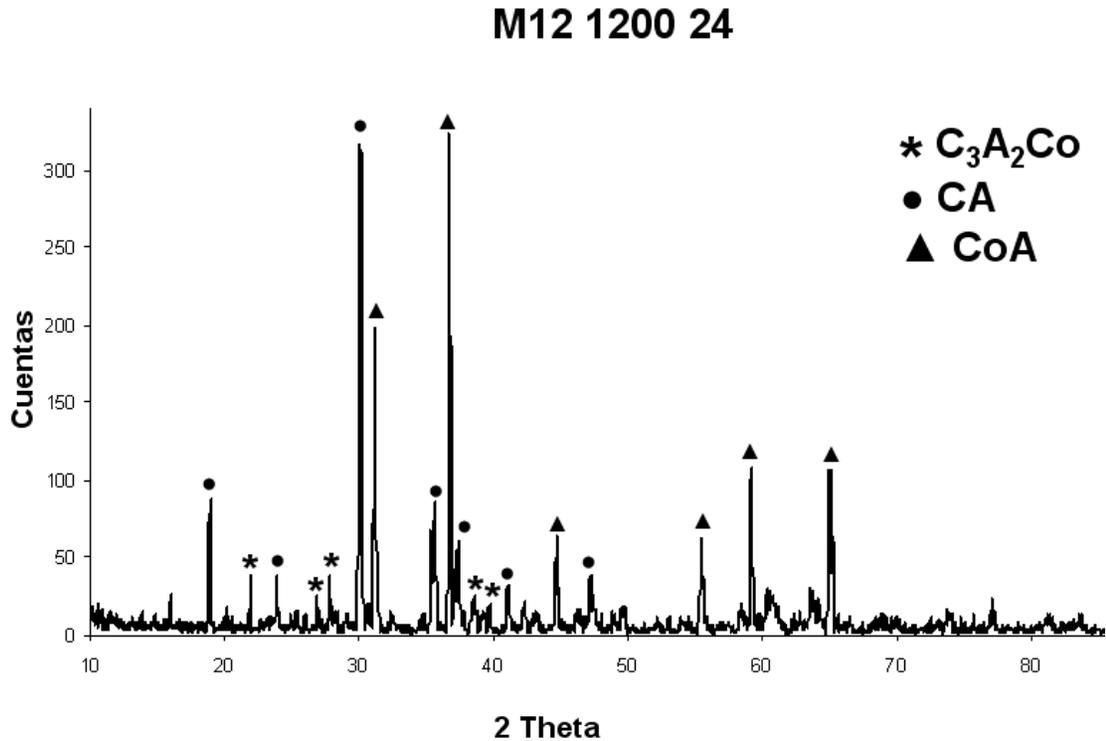


Figura 102. Difractograma de la muestra M12120024 donde presenta la formación de la fase CoA .

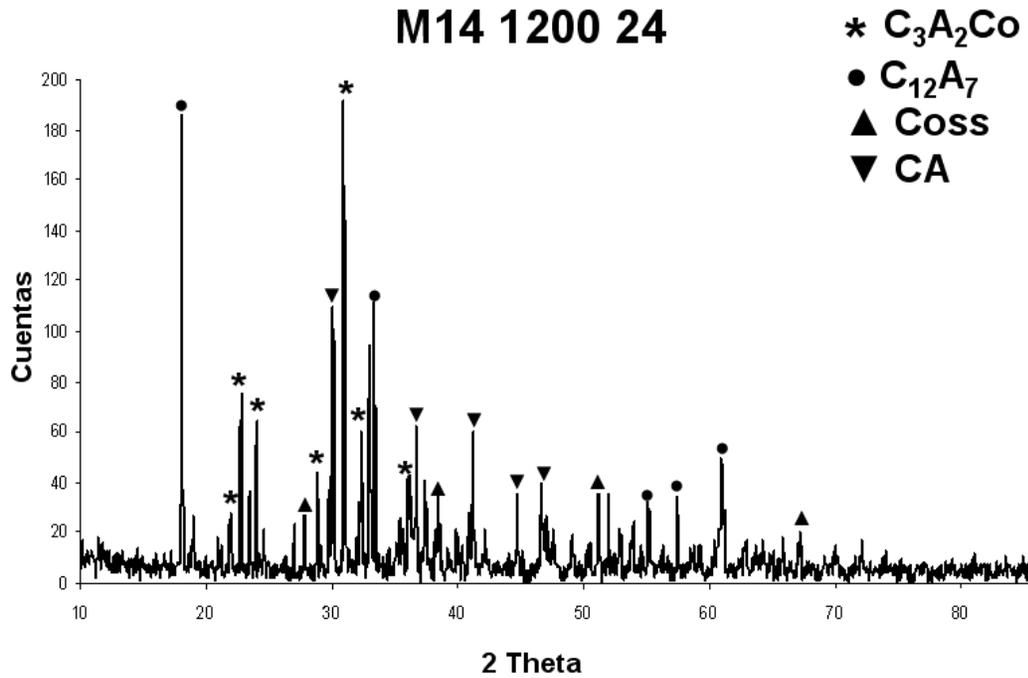


Figura 103. Difractograma de la muestra M14120024 donde se aprecia la presencia de aluminatos cálcicos.

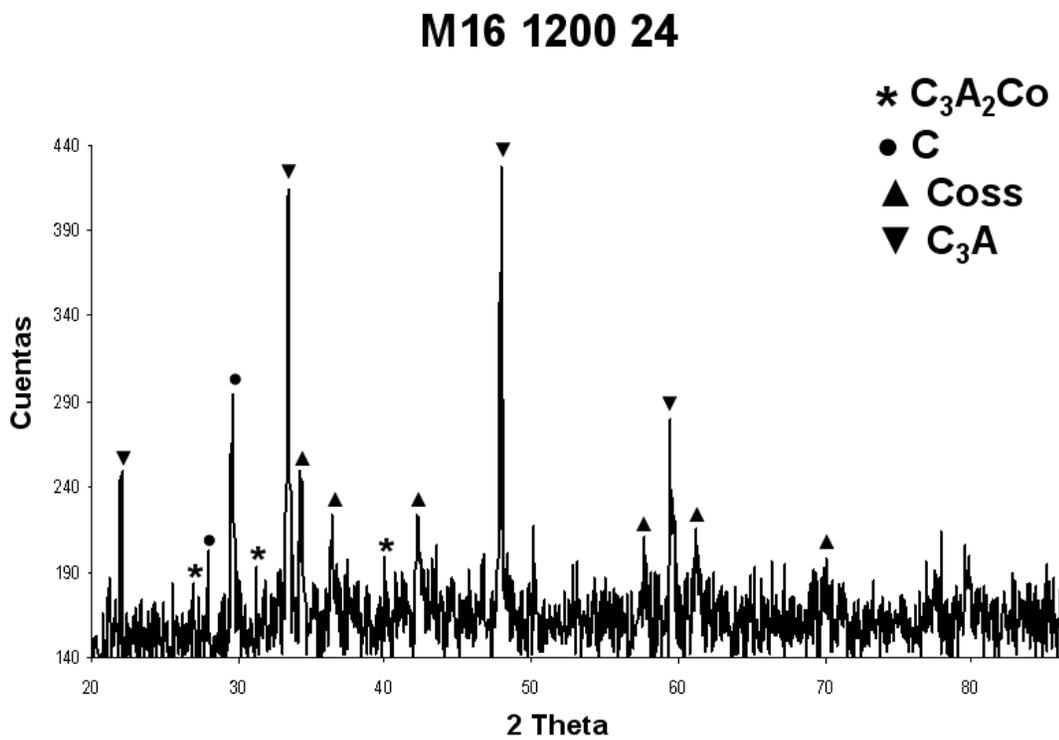


Figura 104. Difractograma de la muestra M16120024 que presenta la fase CaO .

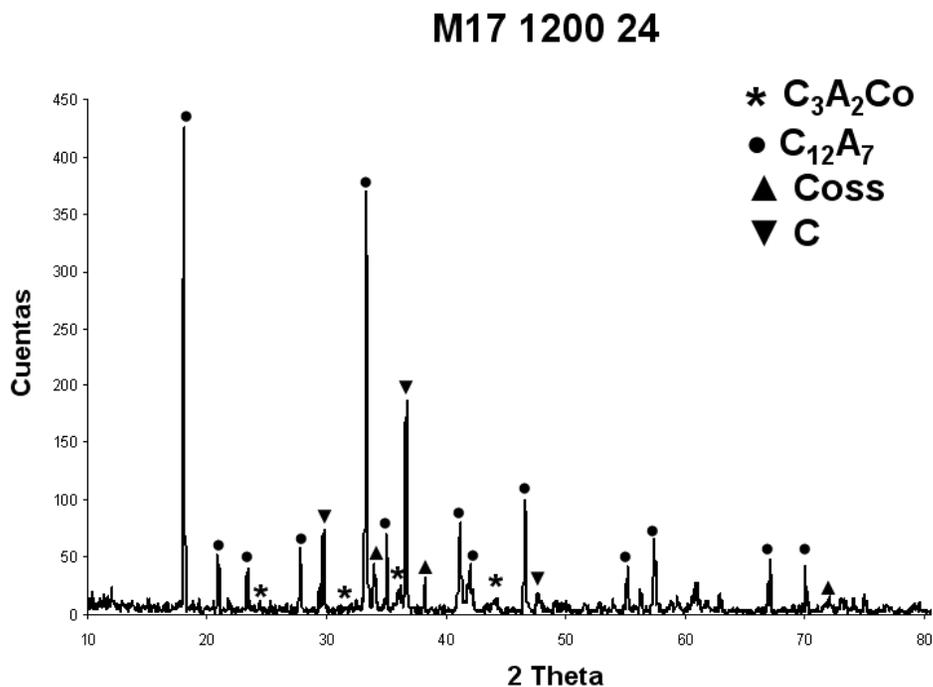


Figura 105. Difractograma de la muestra M17120024 que presenta la fase CaO.

Como se observa en los difractogramas anteriores, se confirma la presencia de cada una de las fases que permitieron delimitar el campo primario de cristalización de la fase $3Ca_2Al_2CoO_{10}$ (F).

Para $1250^{\circ} C$ se realizó un estudio similar y coincidió el trazo del campo de cristalización primaria con el representado para $1200^{\circ} C$. En este caso fueron cinco muestras las que presentaron evidencia del criterio a seguir para delimitar el campo primario de la fase 3:2:1 (F). En la TABLA XIV se muestran las fases encontradas por medio de difracción de rayos x método de polvos, en las composiciones se nota claramente la presencia de la fase de estudio y fases adicionales que sirvieron para delimitar el campo.

TABLA XIV.

Composiciones seleccionadas para delimitar campo primario de fase 3:2:1 a 1250° C.

Muestra	Tratamiento térmico		Fase encontrada
	T (° C)	t (h)	
M1	1250	172	C_3A_2Co (F), $C_{12}A_7$, C_3A , Co_{SS}
M4	1250	72	C_3A_2Co , $C_{12}A_7$, C_3A , CaS_2
M8	1250	37	F, $C_{12}A_7$, C_2AS , C_3Co , CA
M11	1250	50	F, C, C_3A , Co_{SS}
M12	1250	72	F, CA, Co_{SS} , C_2AS
M14	1250	72	F, $C_{12}A_7$, C_3A

Al dibujar en el diagrama $CaO-Al_2O_3-CoO$ y tomando en cuenta que el análisis fue a 1250° C, podemos observar en la figura 105 que el sistema tiende a presentar similitud con el sistema de $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ (Cap.II, 2.3.1).

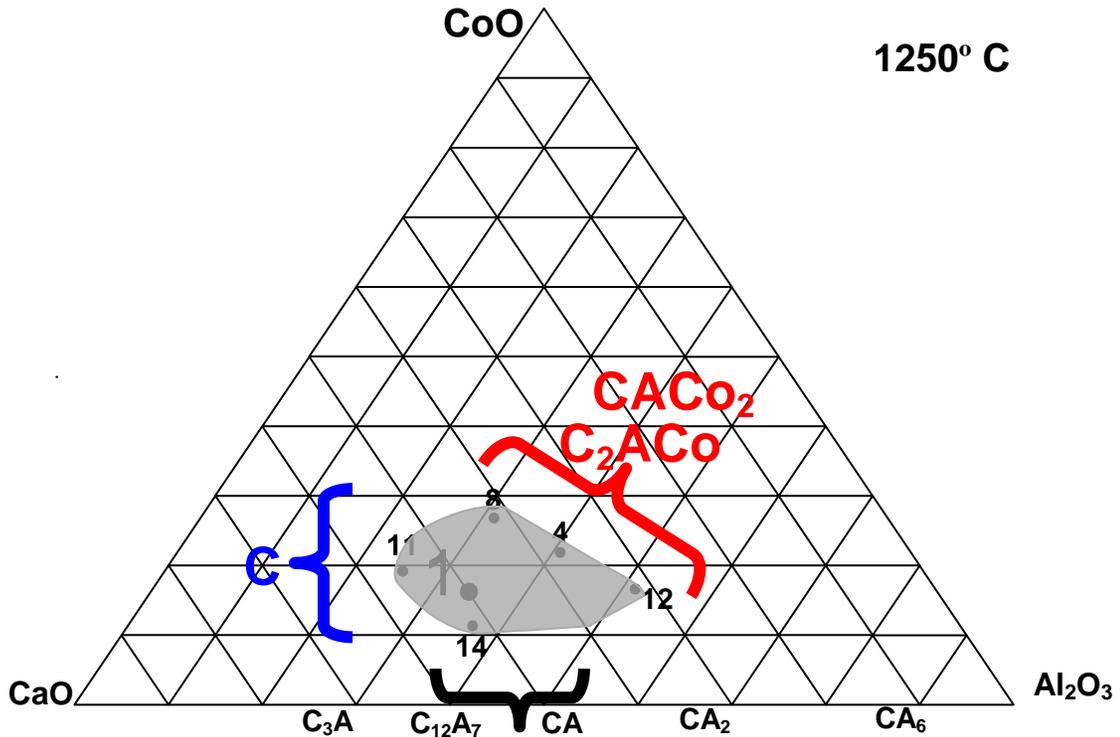


Figura 106. Diagrama ternario con límites de campo primario de la fase 3:2:1 según las fases mostradas en difractogramas.

De igual forma, para representar en el diagrama ternario el campo de cristalización se presentaron cinco muestras con las fases delimitantes para la temperatura de 1250° C (Figuras 107 a 112).

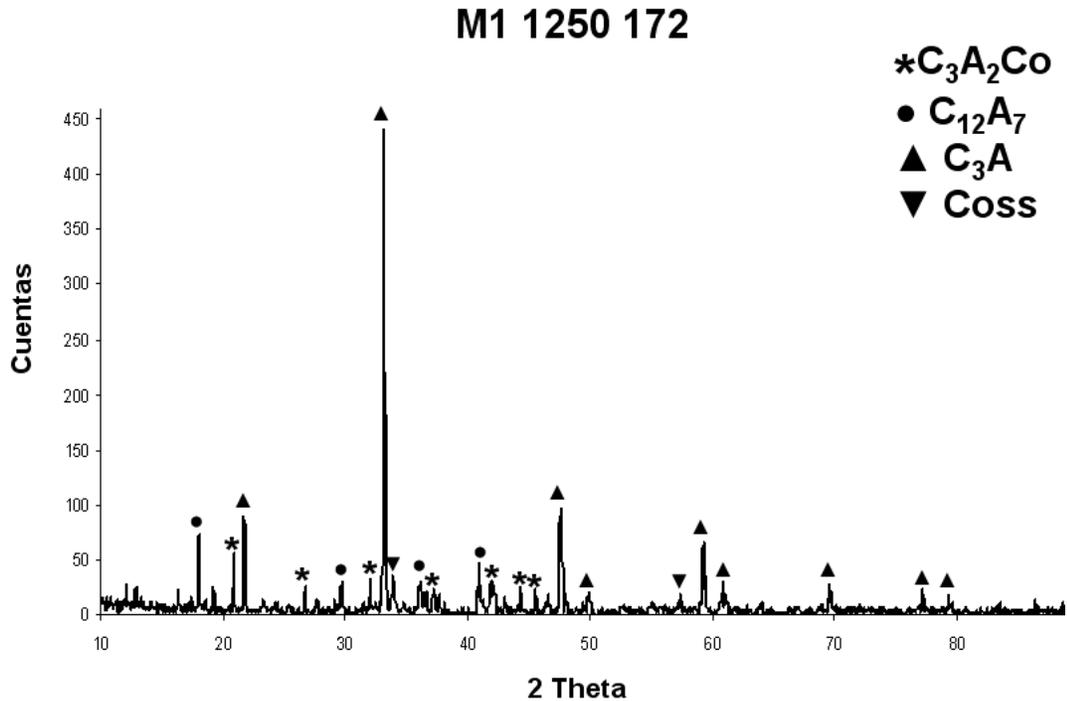


Figura 107. Difractograma de la muestra M11250172, donde se presenta la formación de la fase de estudio y otras tres fases debido a una fusión incongruente para esta temperatura.

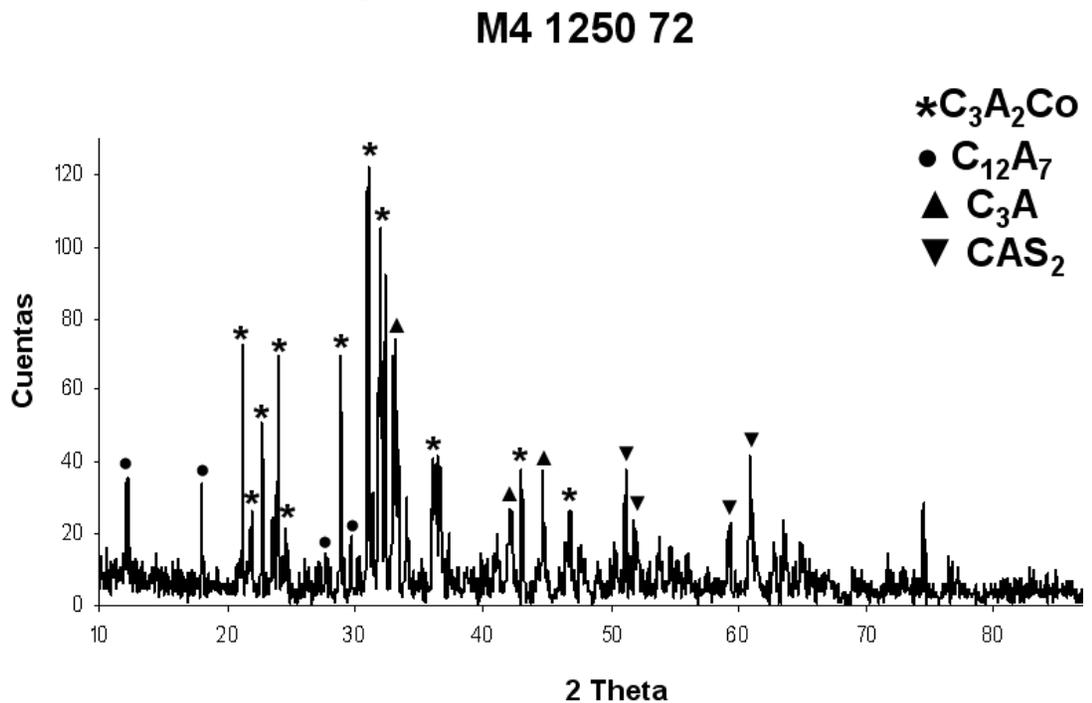


Figura 108. Difractograma de la muestra M4125072 que muestra la fase CAS_2 .

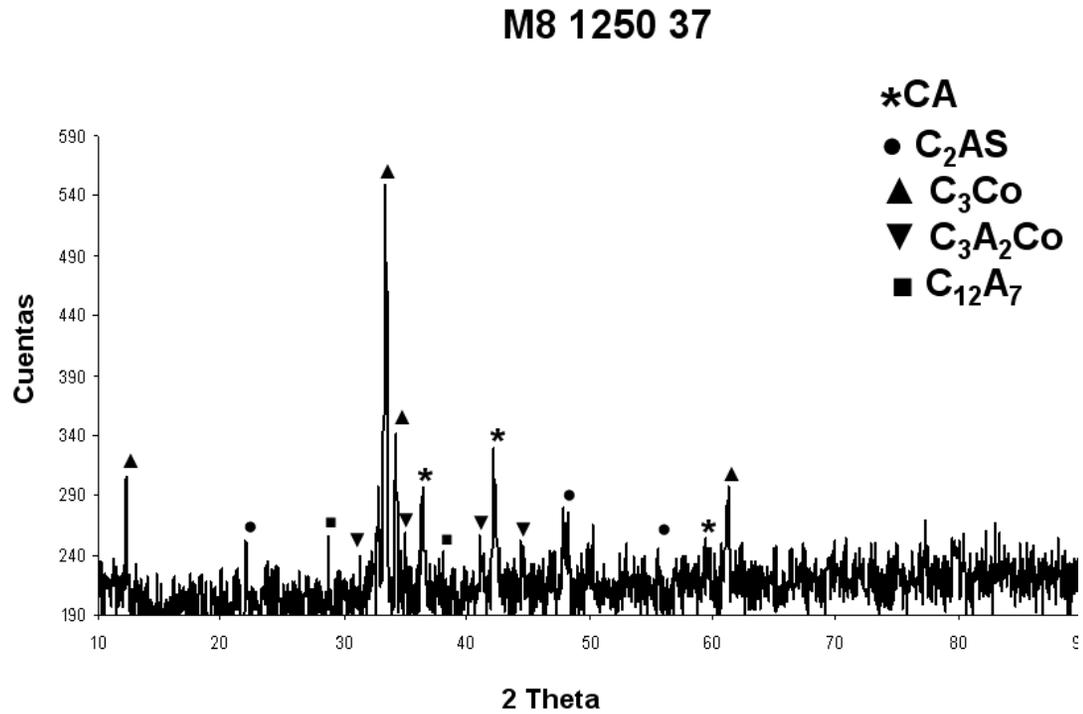


Figura 109. Difractograma de la muestra M8125037 que presenta la fase C_2AS .

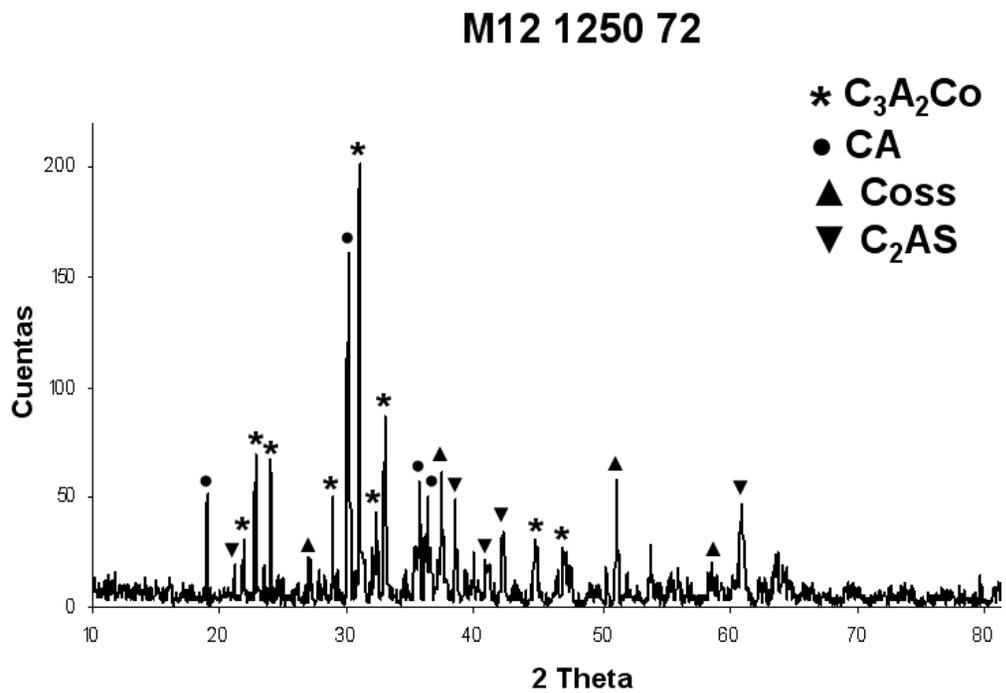


Figura 110. Difractograma de la muestra M12125072 que presenta la fase C_2AS .

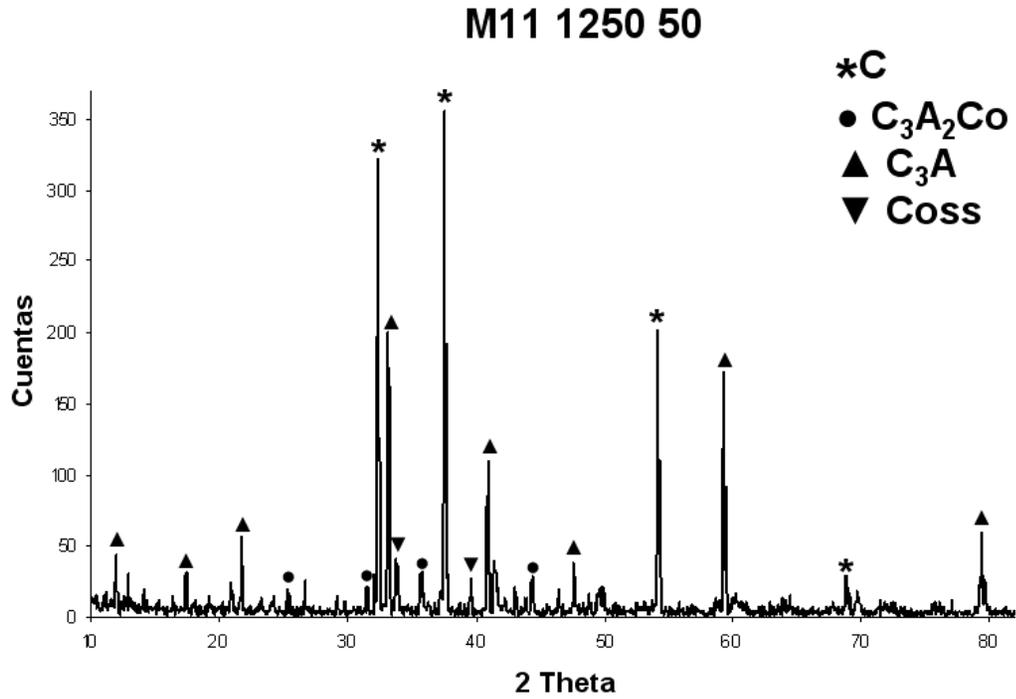


Figura 111. Difractograma de la muestra M11125050 donde se observa la fase CaO.

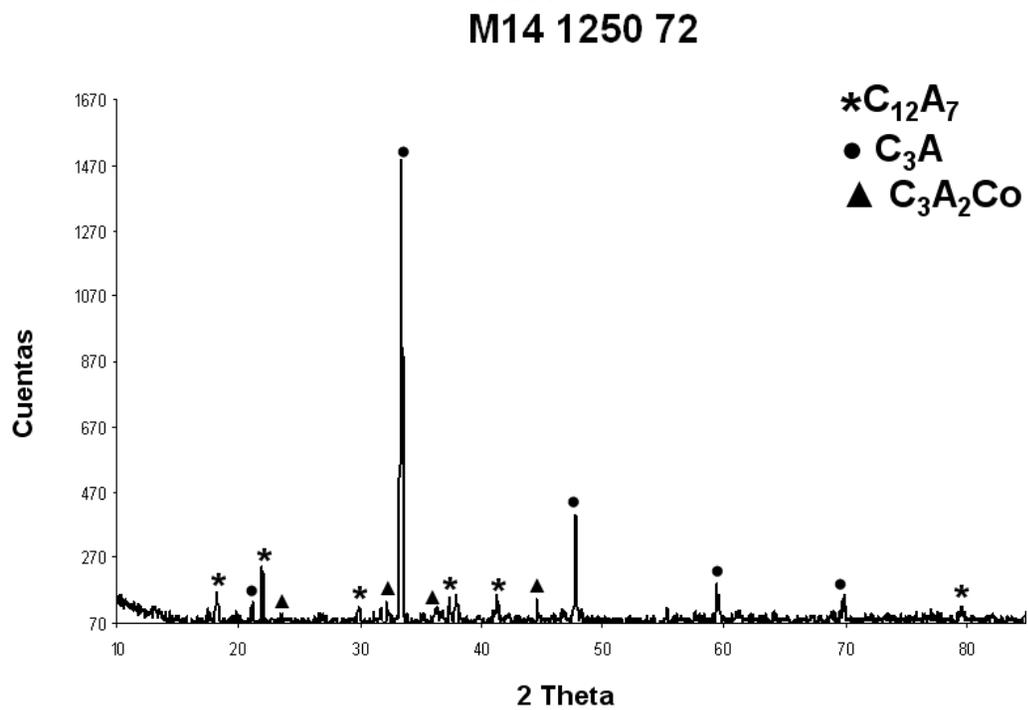


Figura 112. Difractograma de la muestra M14125072 la cual indica la presencia de aluminatos cálcicos.

Para 1250° C los tiempos de reacción fueron diferentes en tres de las composiciones, sólo en dos fueron a 72 horas.

Las figuras 108 a 110 muestran que las composiciones 8, 4 y 12 presentan la formación de las fases CaCo_2 y C_2ACo mismas que delimitan el campo primario hacia la zona de estas fases. Estas fases se presentan como nuevas debido a que no se encuentra su patrón correspondiente en la base de datos de difracción de rayos X. Para saber que se tenía la presencia de estas fases, se buscó un patrón de DRX que coincidiera con los picos mostrados en su difractograma y coincidió con la misma estequiometría pero para las fases formadas con óxido de silicio (CaSi_2 , C_2AS), fases localizadas en el diagrama ternario $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

La muestra M11 presenta la fase CaO mostrando el límite hacia el campo de óxido de calcio (figura 111). La muestra M14 (figura 112) da evidencia de la formación de aluminatos cálcicos, dando el límite del campo hacia esta región.

Con todo lo analizado en estos resultados (en la isoterma a 1250° C) se puede observar que el sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CoO}$ muestra similitud con el diagrama $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

Para comprobar la temperatura a la cual se obtuvo la fase en estudio y los límites de su campo de cristalización, se realizaron de forma aleatoria otros tratamientos térmicos que se muestran en la TABLA XV con las fases encontradas en cada caso. Estos tratamientos ayudaron a observar las

temperaturas de estabilidad de cada composición pues en algunos tratamientos mayores a 1250° C se obtuvo una muestra sinterizada con indicios de fusión, lo que indicó que la temperatura debería ser menor. Estos tratamientos mayores a 1250° C ayudaron a concluir que la temperatura para obtener la fase 3:2:1 en su forma estable es a 1200° C y para el presente estudio se consiguió en un tiempo de 400 horas (17 días).

TABLA XV.

Tratamientos térmicos de muestras que fueron tratadas además de 1200 y 1250° C a otras diferentes temperaturas.

Muestra	Composición % Molar			Tratamiento térmico		Fase encontrada	Observaciones
	CaO	Al ₂ O ₃	CoO	T (°C)	t (h)		
M1	50	33.33	16.7	1225	24	C ₃ A ₂ Co, C ₉ A ₃ , ni	Negro
				1275	24	C ₃ A ₂ Co, C ₉ A ₃ , CA, A, Coss	Negro sinterizó
				1275	48	C ₃ A ₂ Co, C ₁₂ A ₇ , C ₉ A ₃ , Coss, ni	Negro sinterizó
				1300	72	C ₃ A ₂ Co, C ₁₂ A ₇ , C ₃ A, CA ₆	Negro sinterizó
				1250 1300	244 3	C ₁₂ A ₇ , C ₉ A ₃ , C ₅ A ₃ , C ₃ S	Negro sinterizó
M2	54.5	18.20	27.3	1275	24	C ₃ A ₂ Co, C ₁₂ A ₇ , C ₃ Co, Coss, C, ni	Negro sinterizó
				1300	24	C ₃ A ₂ Co, C ₉ A ₃ , C	Negro sinterizó
				1350	72	C ₃ A ₂ Co, C ₁₂ A ₇ , C ₉ A ₃ , C ₂ A, ni	Negro sinterizó
M4	40	39	21	1225	24	C ₃ A ₂ Co, CA, ni	Negro semi sinterizó
M9	47	32	21	1225	24	C ₃ A ₂ Co, A, S	Negro sinterizó
					24r	C ₃ A ₂ Co, S, Coss, ni	Negro sinterizó

ni = No identificado

Como puede observarse en los casos donde las muestras fueron tratadas a más de 1250° C, éstas sinterizaron pues mostraban un aspecto vítreo.

De los resultados obtenidos del campo primario de cristalización de la fase 3:2:1 (F) tanto para 1200° C como para 1250° C; y con base a que esta fase resultó ser isoestructural a la fase con MgO ($3\text{CaO}-2\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$) y con SiO_2 ($3\text{CaO}-2\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$), se puede deducir que ésto es debido a las propiedades físicas y químicas que estos cationes presentan como se muestra en la TABLA I, Cap.II.

Con todos los resultados mostrados se indica que se pudo obtener la fase $3\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{CoO}_{10}$ a una temperatura de 1200° C en 400 horas de reacción (17días), que comparado con 26 días a esta misma temperatura según el reporte en la bibliografía, se considera haber optimizado el tiempo y condiciones de síntesis con ayuda de los parámetros controlados dentro del método de reacción de estado sólido.

Dado que las composiciones seleccionadas mostraron la misma forma al delimitar el campo primario de la fase $3\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{CoO}_{10}$ a 1200 y 1250 ° C, se deduce que la primera hipótesis de este trabajo se ha cumplido.

6.2 Microscopía Óptica de Luz Reflejada (MOLR)

Los análisis de las muestras seleccionadas para delimitar el campo de estudio a 1200 y 1250° C, se analizaron primero por microscopía óptica de luz reflejada (MOLR) utilizando aumentos desde 100 hasta 450X. Todas las muestras se analizaron en polvos.

Cabe mencionar que no se reportaron todos los análisis debido a que las micrografías no presentan claridad debido a la resolución del equipo utilizado.

A continuación se presentan las micrografías obtenidas para algunas de las muestras seleccionadas por su resolución.

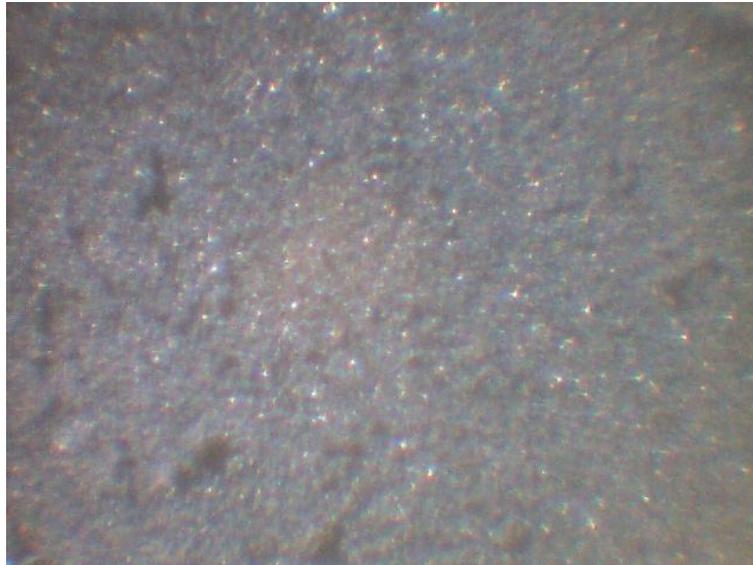


Figura 113. Análisis por MOLR para M11200400 (100X).

En la micrografía de la figura 113 se muestra la composición M1 tratada a 1200° C durante 400 horas. Se aprecia una coloración oscura y se logra distinguir algunos cúmulos de la muestra en polvo, presenta algunos destellos causados por el contenido metálico en su forma de óxido (mismos destellos que muestra cada composición).

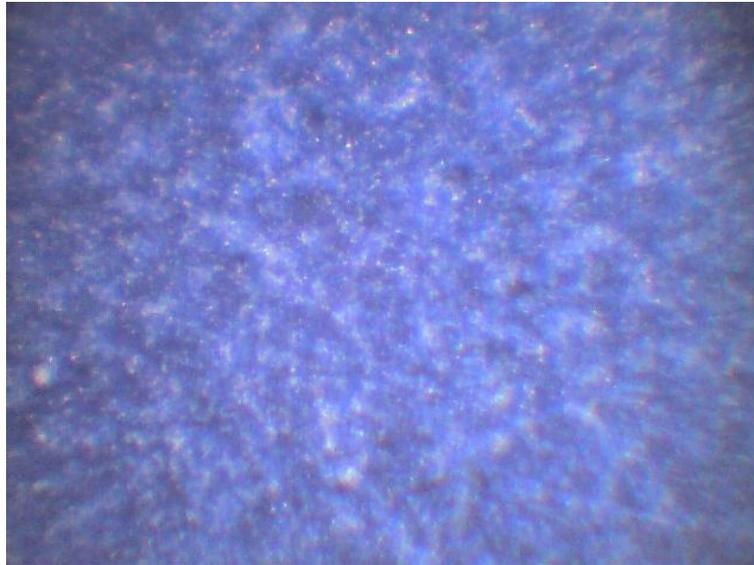


Figura 114. Análisis por MOLR para M12120024 (100X).

Lo particular de la micrografía anterior (figura 114) es la tonalidad azul que presenta, puesto que se encuentra hacia la región rica en óxido de aluminio.



Figura 115. MOLR para M14120024 (100X).

La micrografía para la muestra 14 (figura 115) presenta una vista ampliada de uno de los cúmulos debido a la sinterización que se lleva a cabo a las temperaturas que se trataron las composiciones.

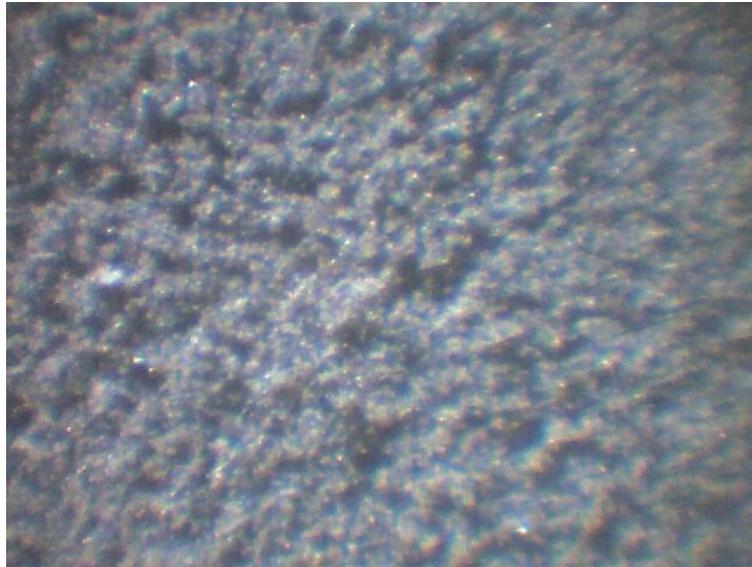


Figura 116. Análisis por MOLR para M4120072 (100X).

La micrografía correspondiente para M4 (figura 116) presenta una tonalidad oscura y sigue mostrando la presencia de cúmulos debido a la sinterización.

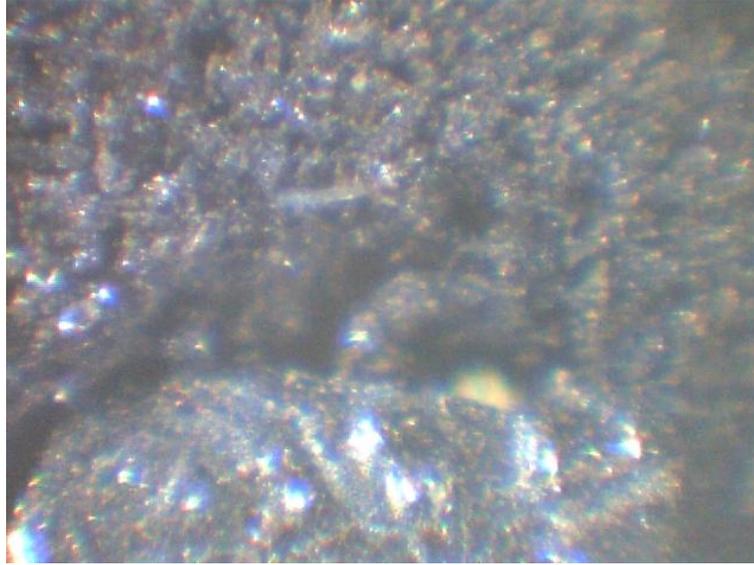


Figura 117. Análisis por MOLR para M17120024 (100X).

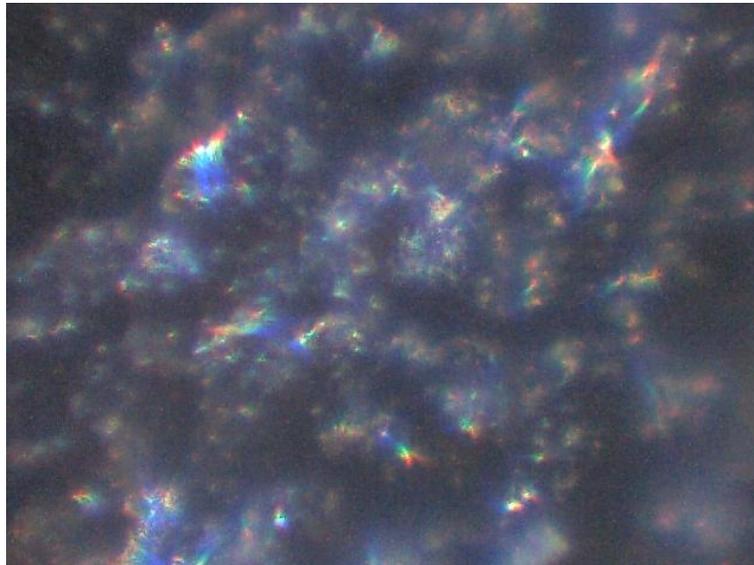


Figura 118. Análisis por MOLR para M4125072 (450X).

La micrografía para M4 a 1250 °C (figura 118) aunque se presenta a un aumento mayor respecto a las otras figuras mostradas (450X) no indica algún hábito de cristalización ni se logran distinguir bordes de grano.

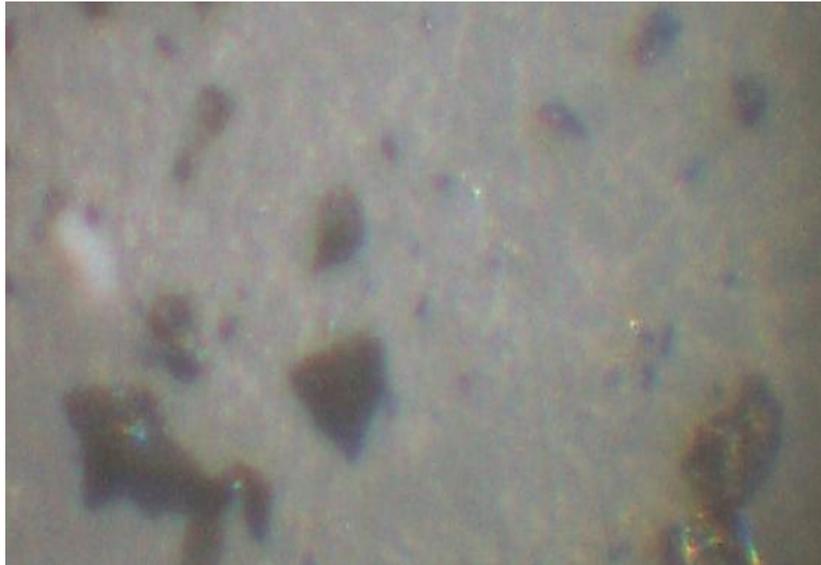


Figura 119. Análisis por MOLR para M8125037 (300X).

Para la muestra 8 (figura 119) se presenta un fondo blanco que es el utilizado para colocar la muestra en el microscopio puesto que la cantidad de muestra era escasa (la muestra corresponde solamente a los puntos oscuros).

En todas las micrografías seleccionadas se obtienen algunos destellos correspondientes a los generados por el metal que contiene cada óxido. En las micrografías solo se logran ver diferencias en las tonalidades de color y algunos cúmulos o aglomerados formados en el proceso de sinterizado, pero no se logró observar bordes de grano o formas de cristales, por lo cual no se muestran todas las micrografías para las composiciones que

permitieron delimitar el campo primario a 1200 y 1250 ° C. Se realizó un análisis a detalle utilizando la técnica de microscopía electrónica de barrido con dispersión de energías, los cuales se muestran en la siguiente sección.

6.3 Microscopía Electrónica de Barrido con Dispersión de Energías (MEB)

Sólo fueron analizadas por esta técnica las muestras que permitieron delimitar el campo primario de cristalización de la fase $\text{Ca}_3\text{Al}_4\text{CoO}_{10}$ (3:2:1) para observar la fase en estudio que debía estar presente en todas las composiciones seleccionadas y otras fases que fueron las que colindaban con la fase en estudio. En la figura 120 a 131 se muestran los resultados obtenidos en el análisis por MEB con dispersión de energías (MEB-EDX).

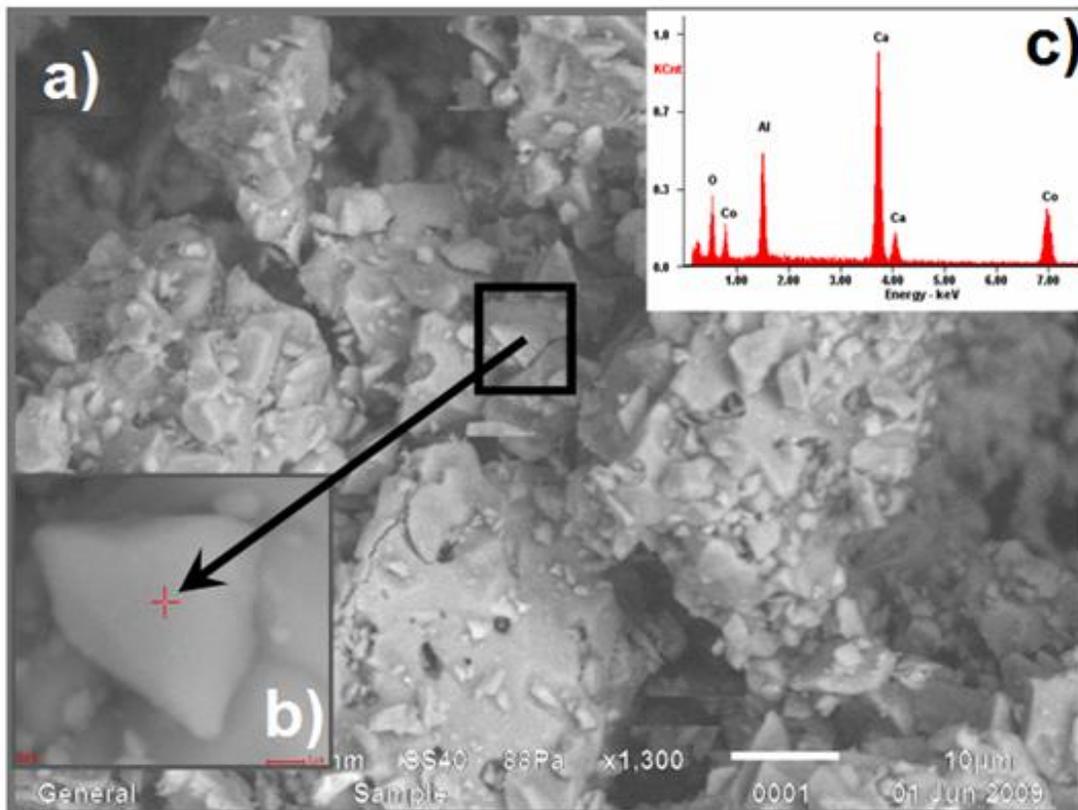


Figura 120. Micrografía electrónica de barrido para la muestra 3:2:1 obtenida a 1200° C por 400h.

La micrografía (figura 120 (a)) muestra la forma del material que conforma la fase $\text{Ca}_3\text{Al}_4\text{CoO}_{10}$ (3:2:1), en (b) se observa una vista a detalle de la forma de cristalización de la fase y (c) su análisis puntual por dispersión de energías indica la presencia de los tres componentes de la fase dando así la evidencia de la formación de ésta.

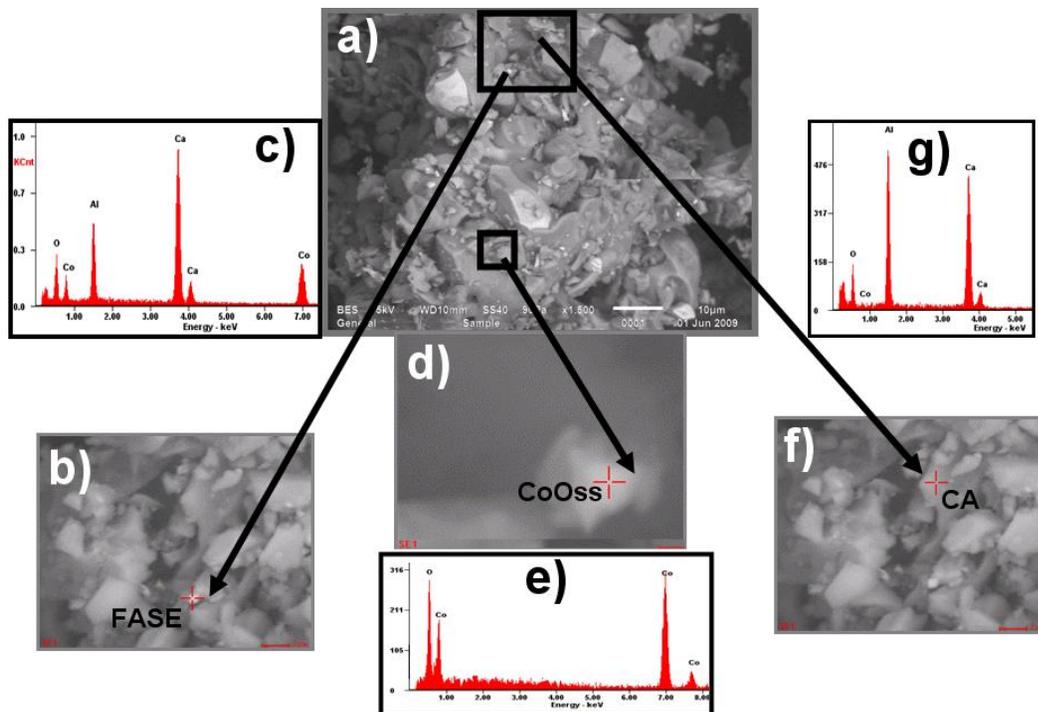


Figura 121. Micrografía electrónica de barrido para la muestra M4 obtenida a 1200° C 72h.

La micrografía (figura 121 (a)) muestra la forma del material que conforma la muestra 4 misma que demuestra que no se ha alcanzado el equilibrio debido a las diferentes formas de cristalización presentes y los bordes corroídos en las mismas, lo cual indica que no han terminado de reaccionar. En (b) se observa una vista a detalle donde señala la presencia de la fase 3:2:1 y (c) su análisis puntual por dispersión de energías indica la presencia de los tres componentes de la fase dando así la evidencia de la formación de ésta. Debido a que el óxido de cobalto se presenta en estas composiciones como solución sólida, fue difícil enfocar solamente al óxido como tal, ya que al realizar el análisis puntual por dispersión de energías se mostraba la presencia de los óxidos de aluminio, calcio y cobalto debido a que el óxido de cobalto presenta la tendencia a

cristalizar sobre los aluminatos cálcicos los cuales crecen de forma abrupta. En (d) se presenta una vista ampliada mostrando el óxido de cobalto enfocado fuera de los aluminatos cálcicos, (e) presenta el análisis puntual utilizando dispersión de energías para óxido de cobalto y verifica que en ese punto sólo existe óxido de cobalto. En (f) se puede observar una vista ampliada correspondiente a la fase de aluminio calcio y su análisis puntual por dispersión de energías (g) demuestra que se trata de la fase CA.

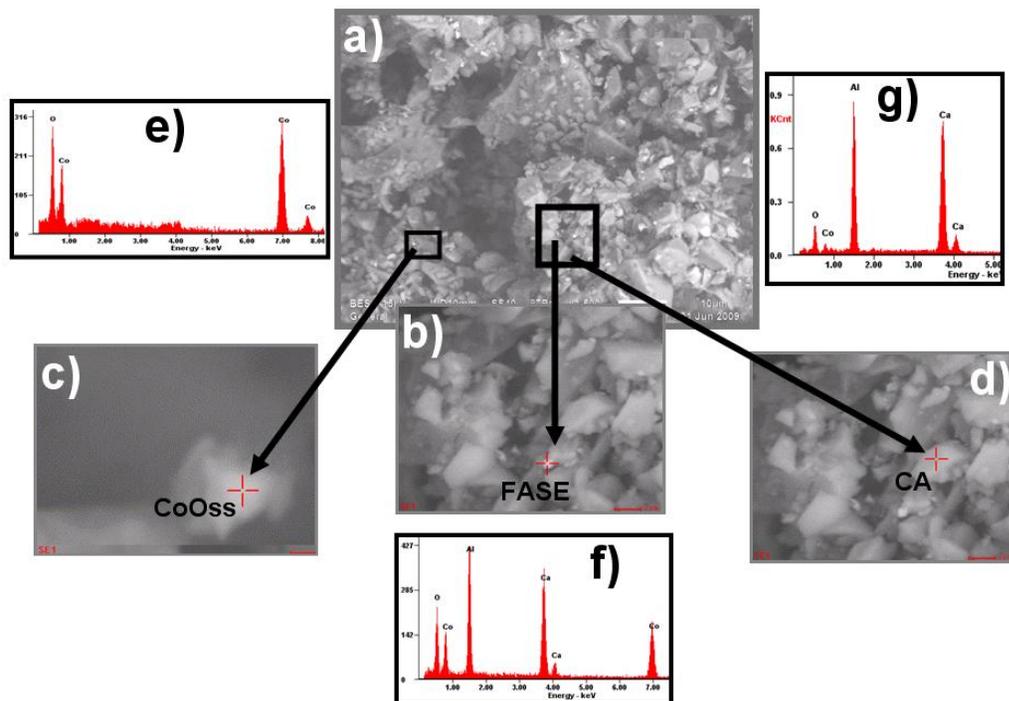


Figura 122. Micrografía electrónica de barrido para la muestra M8 obtenida a 1200° C 24h.

La micrografía (figura 122 (a)) presenta la morfología del material que conforma la muestra 8 misma que demuestra que no se ha alcanzado el equilibrio debido a las diferentes formas de cristalización presentes y los bordes corroídos en las mismas lo cual indica que no han terminado de reaccionar (esto se presenta para todas las muestras analizadas a 1200 y 1250° C). En (b)

se observa una vista a detalle donde señala la presencia de la fase 3:2:1 presente en esta composición. El inciso (c) presenta una vista ampliada mostrando el óxido de cobalto enfocado fuera de los aluminatos cálcicos, (d) indica la fase correspondiente al aluminato cálcico. Los incisos e, f y g, presentan el análisis puntual a través de dispersión de energías para cada fase.

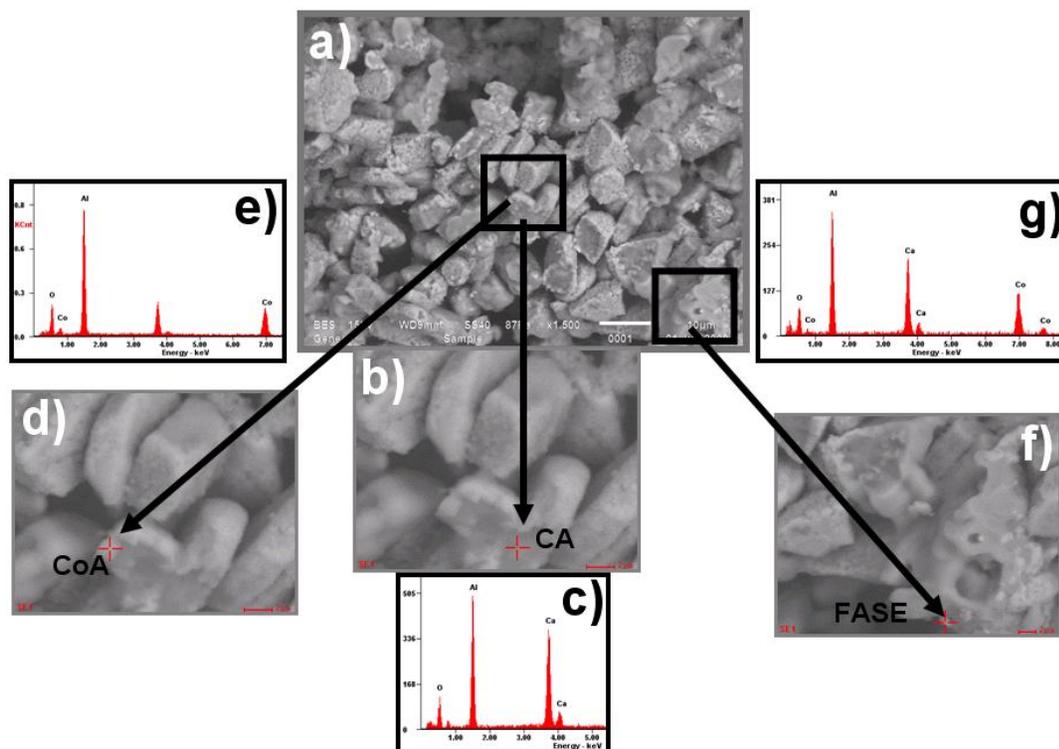


Figura 123. Micrografía electrónica de barrido para la muestra M12 obtenida a 1200° C 24h.

La micrografía (figura 123 (a)) presenta la morfología del material que conforma la muestra M12, a diferencia del resto de las muestras, esta composición presenta muy clara la forma de cristalización de las fases y sin bordes corroídos, lo cual indica que esta composición llegó a su equilibrio. En (b) se observa una vista ampliada de la forma rectangular de cristalización para

calcio aluminio y su análisis puntual por EDX (c) muestra a detalle la presencia de los óxidos de calcio y aluminio. La vista a detalle en (d) indica la presencia de la fase cobalto aluminio la cual se forma en las zonas lisas de aluminatos cálcicos, esta fase se asemeja a la fase magnesio aluminio en su diagrama ternario $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ por lo cual contribuye a concluir que el diagrama $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CoO}$ a 1200°C sea similar a el ternario con óxido de magnesio. El análisis puntual para CoA (e) muestra que se tiene óxido de cobalto. El inciso (f) presenta una vista ampliada en la que se observa la fase 3:2:1 y en (g) se indica su análisis puntual a través de dispersión de energías.

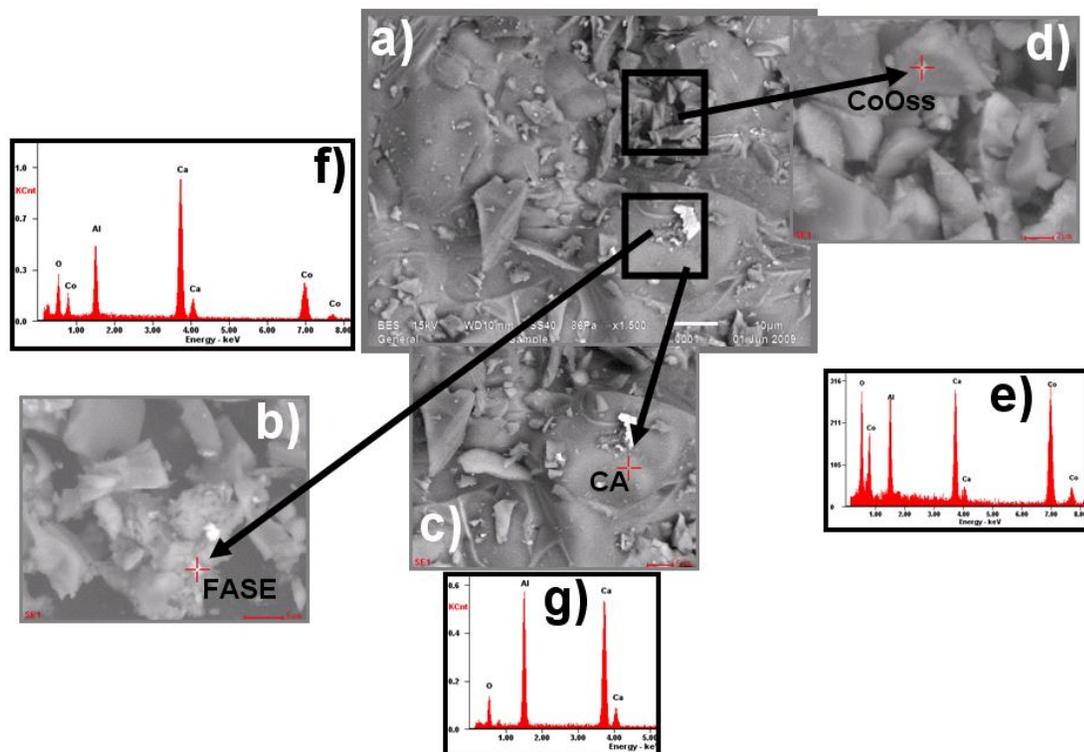


Figura 124. Micrografía electrónica de barrido para la muestra M14 obtenida a 1200°C 24h.

En la figura 124 (a) muestra una micrografía del aspecto general para M14, (b) y (c) presentan las fases 3:2:1 y aluminato cálcico respectivamente. En el

inciso (d) se presenta una vista ampliada de la micrografía observándose óxido de cobalto en solución sólida tal como se formaba sobre los aluminatos cálcicos, y en (e) se presenta el análisis puntual por dispersión de energías para la solución sólida de óxido de cobalto, mostrando que al situarse el haz de barrido sobre la solución sólida aparece el óxido de calcio y aluminio junto con el de cobalto; al mostrarse los óxidos de calcio y aluminio se demuestra que la solución sólida de óxido de cobalto presenta la tendencia a formarse sobre aluminatos cálcicos. Esta tendencia se presentó para todas las muestras donde se enfocaba la fase de óxido de cobalto como solución sólida. Los análisis puntuales por EDX en los incisos f y g, presentan los óxidos encontrados para las fases 3:2:1 y CA respectivamente.

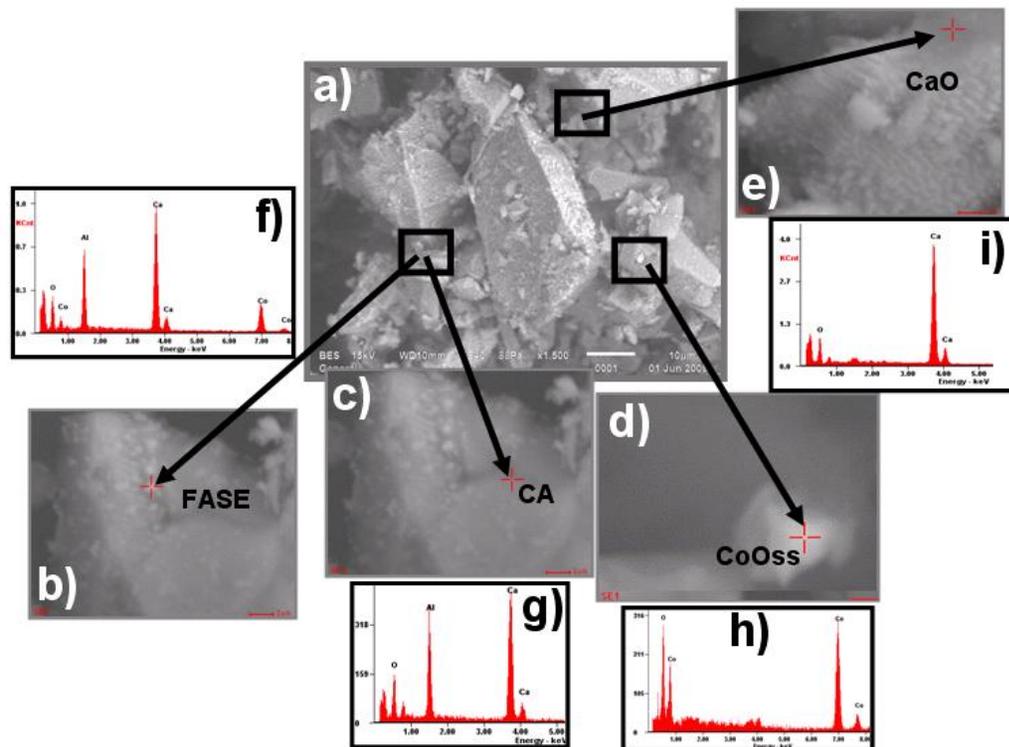


Figura 125. Micrografía electrónica de barrido para la muestra M16 obtenida a 1200° C 24h.

En la figura 125 (a) muestra una micrografía del aspecto general para M16, (b), (c) y (d) presentan las fases 3:2:1, aluminato cálcico y solución sólida de óxido de cobalto respectivamente. En el inciso (e) se presenta una vista ampliada de la micrografía observándose óxido de calcio formado de forma independiente (no crece sobre alguna fase), en (i) se muestra el análisis puntual indicando que se trata solamente de óxido de calcio. En f, g y h se presentan los análisis puntuales por dispersión de energías para las fases 3:2:1, CA y solución sólida de óxido de cobalto respectivamente.

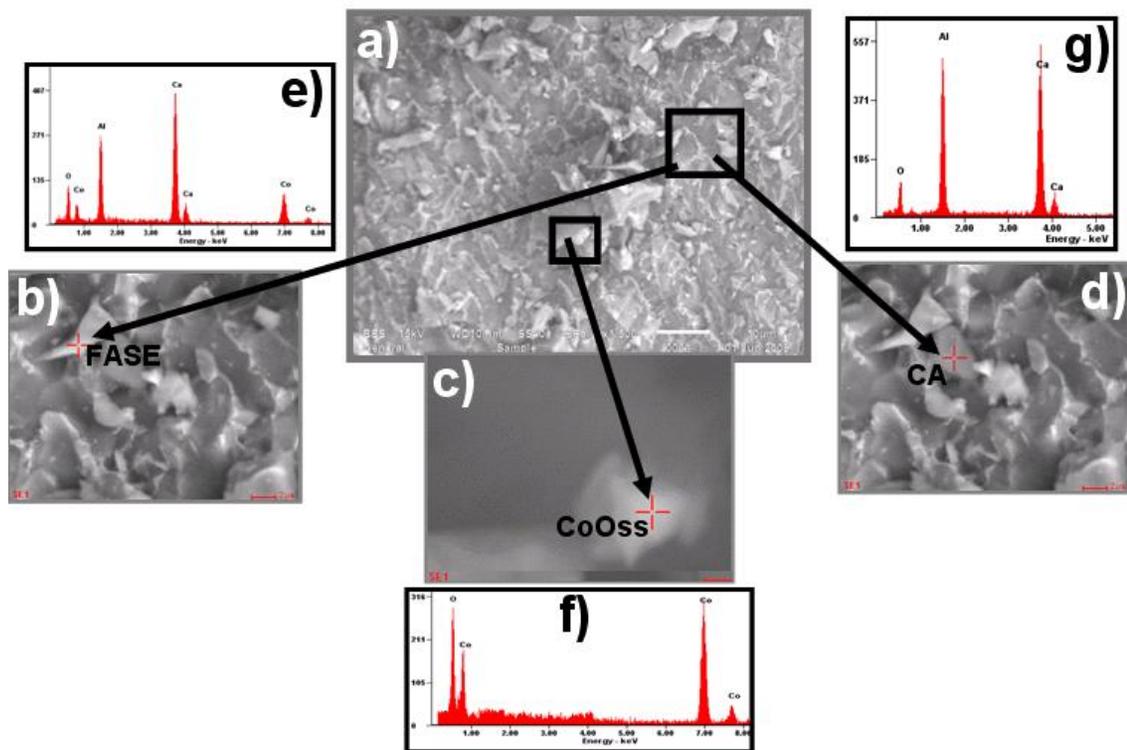


Figura 126. Micrografía electrónica de barrido para la muestra M17 obtenida a 1200° C 24h.

En la figura 126 (a) muestra una micrografía del aspecto general para M17, (b), (c) y (d) presentan las fases 3:2:1, solución sólida de óxido y de aluminato cálcico respectivamente. En los incisos e, f y g se presenta el análisis a detalle por dispersión de energías para cada una de estas fases.

Las siguientes figuras muestran los análisis por MEB para las muestras que sirvieron para delimitar el campo primario de cristalización de la fase de interés a 1250 ° C.

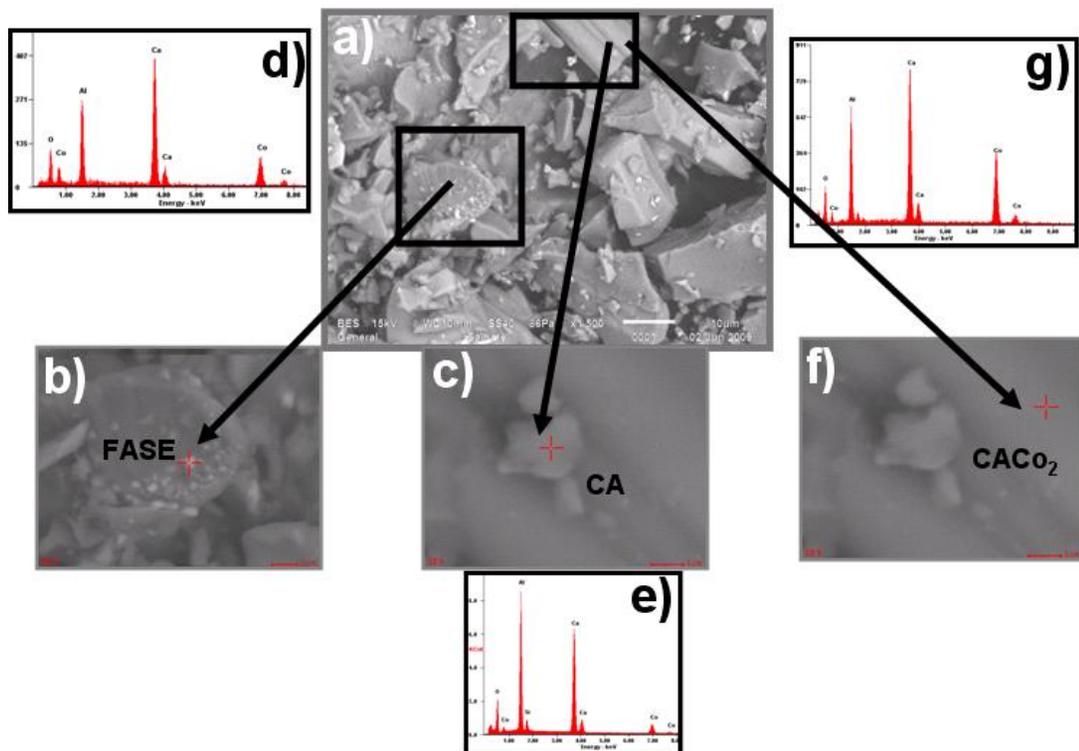


Figura 127. Micrografía electrónica de barrido para la muestra M4 obtenida a 1250° C 72h.

En la figura 127 (a) muestra una micrografía del aspecto general para M4 (b) y (c) presentan las fases 3:2:1 y aluminato cálcico, (d) y (e) presentan respectivamente sus análisis puntuales a través de dispersión de energías. En el inciso f se localiza una vista ampliada que indica la formación de la fase CaCo_2 la cual es una nueva fase puesto que como tal no se encuentra su patrón de difracción de rayos X en la base de datos del mismo. Para definir esta nueva fase, se compararon los picos presentados con el patrón de difracción de rayos X para la fase CaS_2 coincidiendo de forma exitosa, por lo cual se verifica que son fases isoestructurales; cabe destacar que esta fase presenta muy clara su formación pues no presenta bordes corroídos y su forma o macla presenta una forma singular tipo barra. En (g) se indica el análisis puntual por dispersión de energías para esta fase.

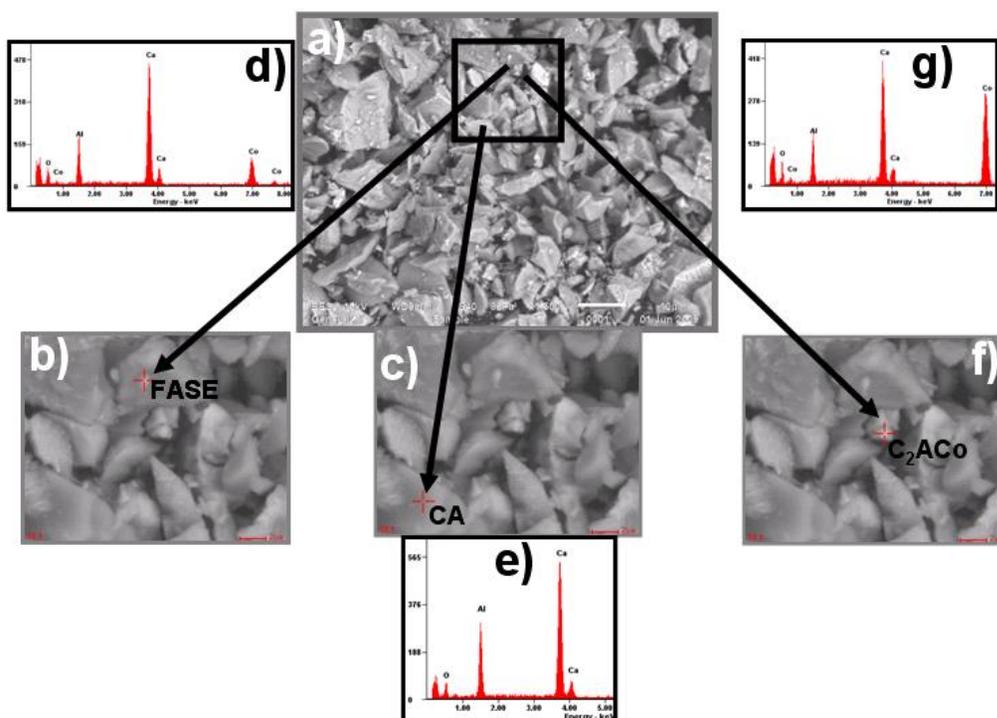


Figura 128. Micrografía electrónica de barrido para la muestra M8 obtenida a 1250°C 37h.

En la figura 128 (a) muestra una micrografía del aspecto general para M8 (b) y (c) presentan las fases 3:2:1 y aluminato cálcico, (d) y (e) presentan respectivamente sus análisis puntuales a través de dispersión de energías. En el inciso f se localiza una vista ampliada que indica la formación de la fase C_2ACo la cual es una nueva fase puesto que como tal no se encuentra su patrón de difracción de rayos X en la base de datos del mismo. Para definir esta nueva fase, se compararon los picos presentados con el patrón de difracción de rayos X para la fase C_2AS coincidiendo de forma exitosa, por lo cual se verifica que son fases isoestructurales; cabe destacar que se puede divisar el hábito de cristalización para esta fase (tipo hojuelas de flor) . En (g) se indica el análisis puntual por dispersión de energías para esta fase y se verifica la presencia de los tres óxidos que conforman esta fase singular. Con la fase C_2ACo y $CACo_2$ presente en la composición anterior, mismas isoestructurales a la fase respectiva con óxido de silicio, se deduce que a $1250^\circ C$ se tiene un comportamiento similar al diagrama $CaO-Al_2O_3-SiO_2$.

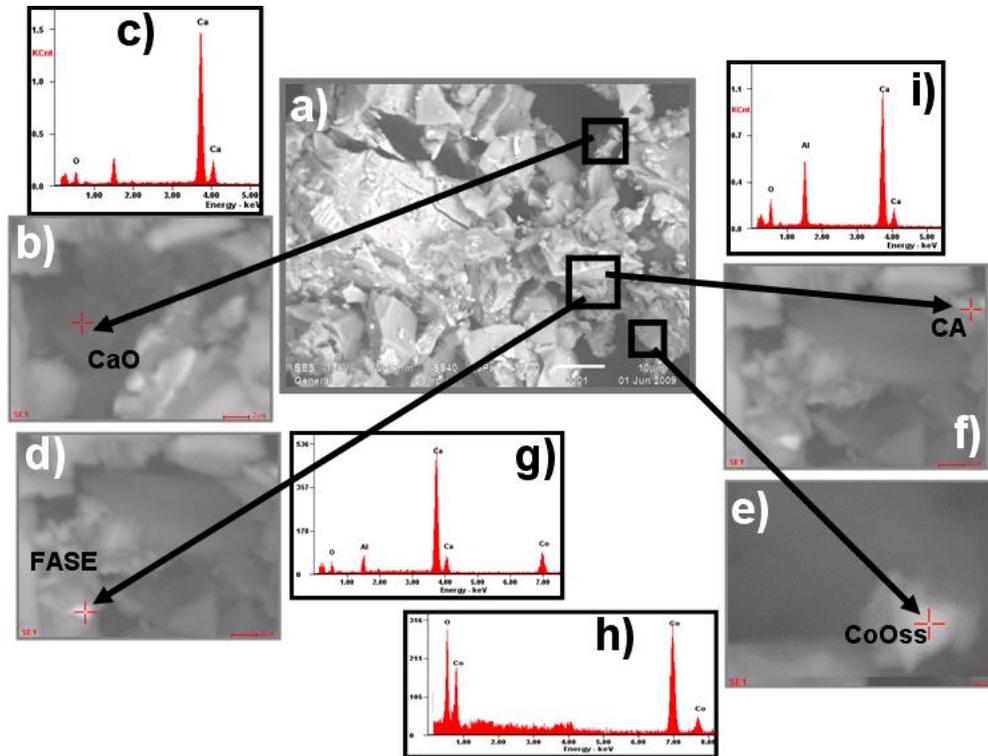


Figura 129. Micrografía electrónica de barrido para la muestra M11 obtenida a 1250° C 50h.

En la figura 129 (a) muestra una micrografía del aspecto general para M11, en el cual comienza a apreciarse algunas grietas en el material; (b) presenta una vista ampliada donde se observa la fase óxido de calcio que ayudó a delimitar el campo hacia la región de formación de CaO, en (c) se indica su análisis puntual por dispersión de energías. Los incisos d, e y f presentan una vista ampliada donde se indica la presencia de las fases 3:2:1, solución sólida de óxido de cobalto y aluminato cálcico; en (g), (h), (i) se indican respectivamente sus análisis puntuales a través de dispersión de energías.

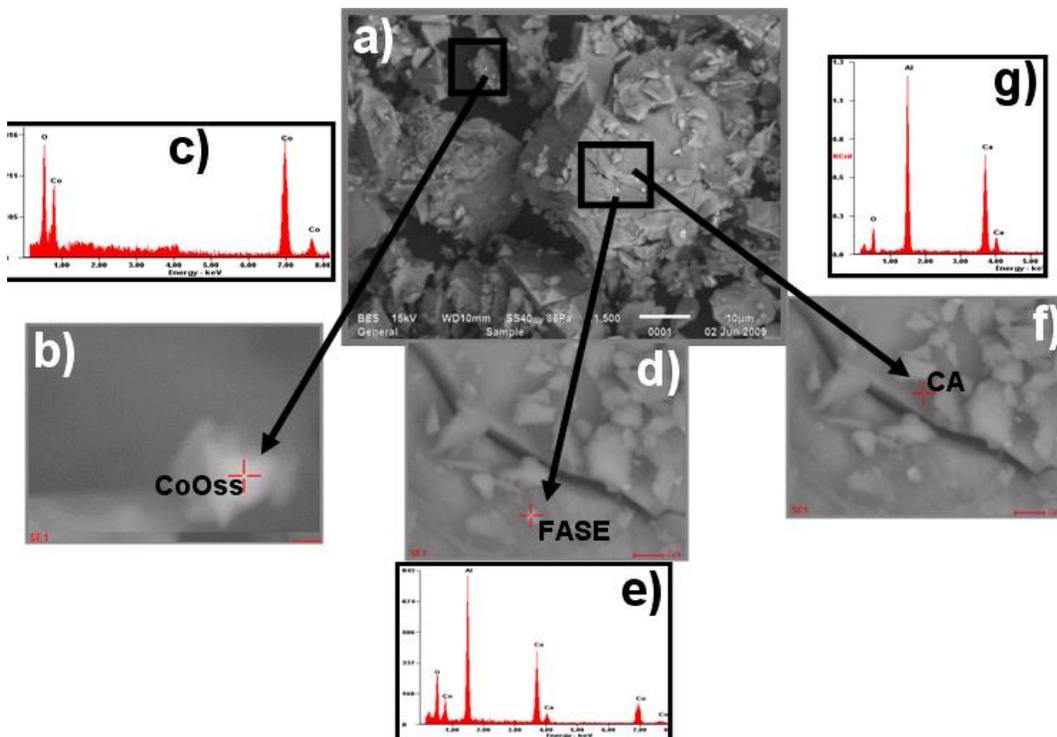


Figura 130. Micrografía electrónica de barrido para la muestra M12 obtenida a 1250° C 72h.

En la figura 130 (a) muestra una micrografía del aspecto general para M12, en el cual también se aprecian grietas en el material; (b) presenta una vista ampliada donde se observa la fase óxido de cobalto como solución sólida y en (c) su análisis puntual por dispersión de energías. La vista a detalle en (d) indica más claro la presencia de agrietamiento y su análisis indica que sobre este material se formó la fase 3:2:1 corroborado por el análisis puntual por EDX en (e). En (f) se observa la vista ampliada de la zona agrietada, en la que a través de su análisis por EDX (g), se logra identificar que se trata de la fase aluminato cálcico. La fractura en el material confirma que los aluminatos cálcicos crecen con movimientos de contracción-expansión (reportado en bibliografía).

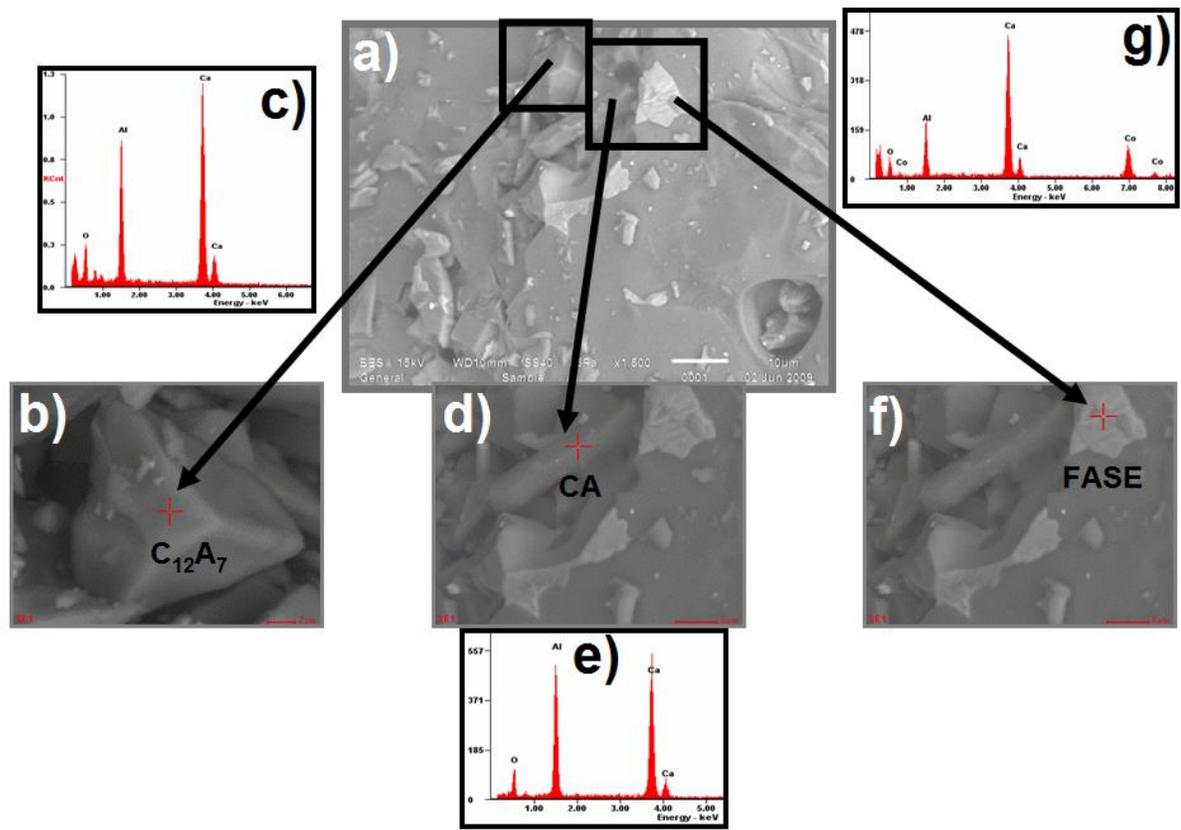


Figura 131. Micrografía electrónica de barrido para la muestra M14 obtenida a 1250° C 72h.

En la figura 131 (a) muestra una micrografía del aspecto general para M14, en el cual también se aprecia que el material no ha llegado al equilibrio; (b) presenta una vista ampliada donde se observa la fase $C_{12}A_7$ con una forma muy definida de cristalización; su hábito de cristalización es grande de tipo cuadrada, en (c) se muestra el análisis puntual por dispersión de energías. El inciso (d) presenta la vista a detalle de la fase CA con un hábito de cristalización muy diferente al aluminato cálcico antes mencionado, CA tiende a cristalizar en forma de barras alargadas. En (e) se indica el análisis puntual a través de dispersión de energías para CA. El inciso (f) presenta la vista

ampliada donde se observa la formación de la fase 3:2:1 y (g) presenta su análisis puntual por dispersión de energías.

El análisis realizado por MEB-EDX permitió comprobar la presencia de las fases formadas e identificadas a través de difracción de rayos X método de polvos para cada composición.

6.4 Colorimetría

Debido a que en todos los tratamientos térmicos (1200, 1225, 1250, 1275, 1300 y 1350° C) y tiempos de reacción (24, 48, 72, 96 y 240 horas) de las muestras se observó coloración dependiendo de la ubicación en el diagrama, se decidió llevar a cabo la medición de color. Los resultados de las mediciones de color se llevaron a cabo en un equipo Espectrofotómetro Macbeth Color Eye CE-7000A utilizando el método $L^* a^* b^*$. En el ANEXO III, sección III. a-d se reportan todos los resultados obtenidos.

En vista que el estudio del diagrama de partida $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CoO}$ donde se localiza la fase en estudio reporta una gama de colores en dicho diagrama y a que dicha fase es reportada de color negro, de todas las muestras analizadas se determinaron las muestras representativas que por medio de los parámetros de color, delimitaban el campo primario de cristalización de la fase en estudio.

Los datos seleccionados de seis muestras más la fase (M1) se reportan en la TABLA XVI y su gráfico representativo en la figura 132 que indica su curva espectral.

TABLA XVI.

Muestras seleccionadas con parámetros de color L* a* b*

Muestra	Tratamiento térmico		L*	a*	b*
	T (° C)	t (h)			
M1	1250	72	25.601	-0.393	0.109
M3	1250	40	22.622	-0.546	0.029
M4	1250	24	24.463	-0.643	4.97
M5	1250	20	39.957	-5.002	13.56
M6	1250	40	25.957	-0.091	5.892
M7	1250	72	26.653	-0.542	0.962
M12	1250	24	26.998	-1.871	1.259

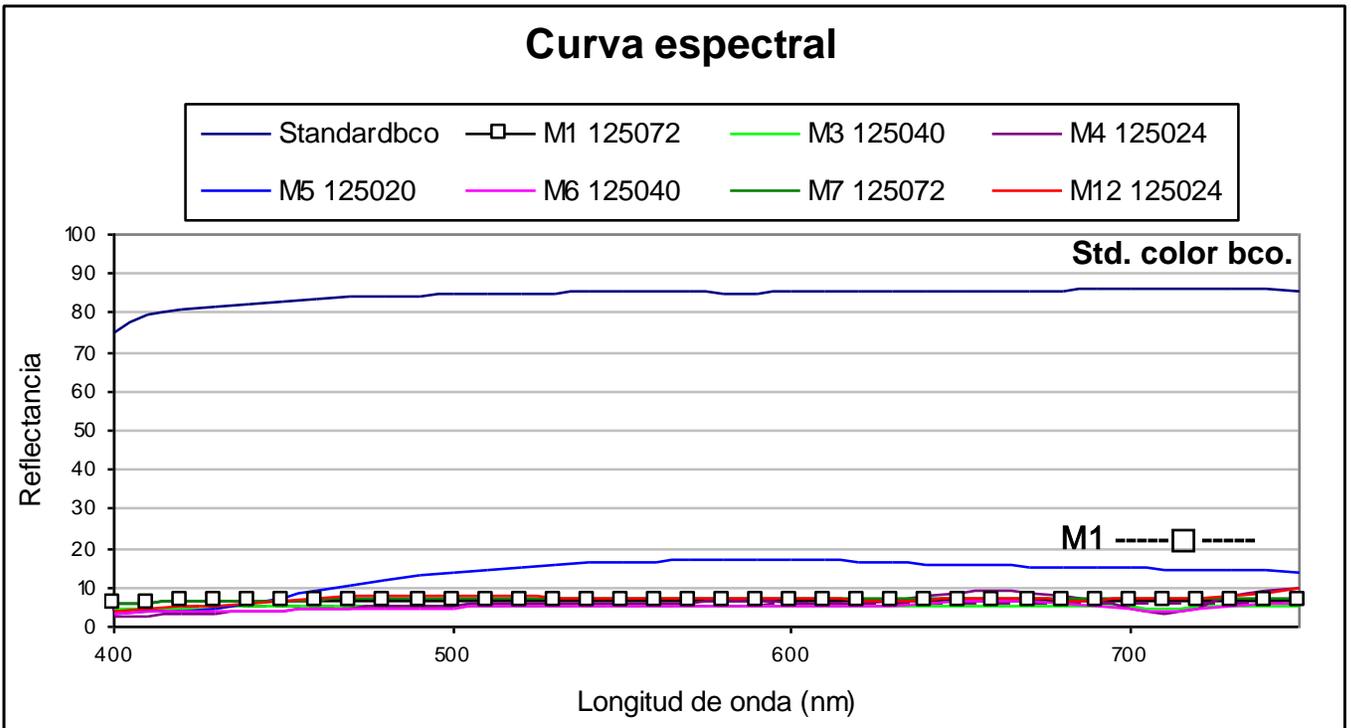


Figura 132. Curva espectral de las muestras seleccionadas, usando color blanco como estándar y M1 de color negro.

En el gráfico (figura 132) se muestra la curva espectral obtenida con los datos de parámetros de color. Se observa que a diferencia del color blanco tomado como estándar todas las muestras tienden a los colores oscuros por lo cual se localizan en valores bajos de reflectancia, incluyendo la formulación de la fase de estudio representada con la composición M1.

En la TABLA XVII se recopilan de acuerdo a los resultados solo los datos de las composiciones seleccionadas que muestran la gama de colores que rodean

el color negro de la fase $\text{Ca}_3\text{Al}_4\text{CoO}_{10}$ (3:2:1), con su respectivo tratamiento térmico y tiempo de reacción.

TABLA XVII.

Composiciones representativas con los resultados visuales de la medición de los parámetros de color.

Muestra	Composición % Molar			Tratamiento térmico		Imágenes
	CaO	Al_2O_3	CoO	T (° C)	t (h)	
M1	50	33.33	16.7	1250	72	
M3	26	17	57	1250	40	
M4	40	39	21	1250	24	
M5	57	36	7	1250	20	
M6	50	42	8	1250	40	
M7	65	22	13	1250	72	
M12	34	50	16	1250	24	

Posteriormente, con los datos obtenidos por el análisis de color fue posible dibujar una tentativa del límite del campo primario de cristalización de la fase en estudio, coincidiendo con el campo obtenido por DRX a 1200 y 1250° C. En la figura 133 se muestra en el diagrama de equilibrio de fases ternario, las seis muestras seleccionadas rodeando la fase en estudio.

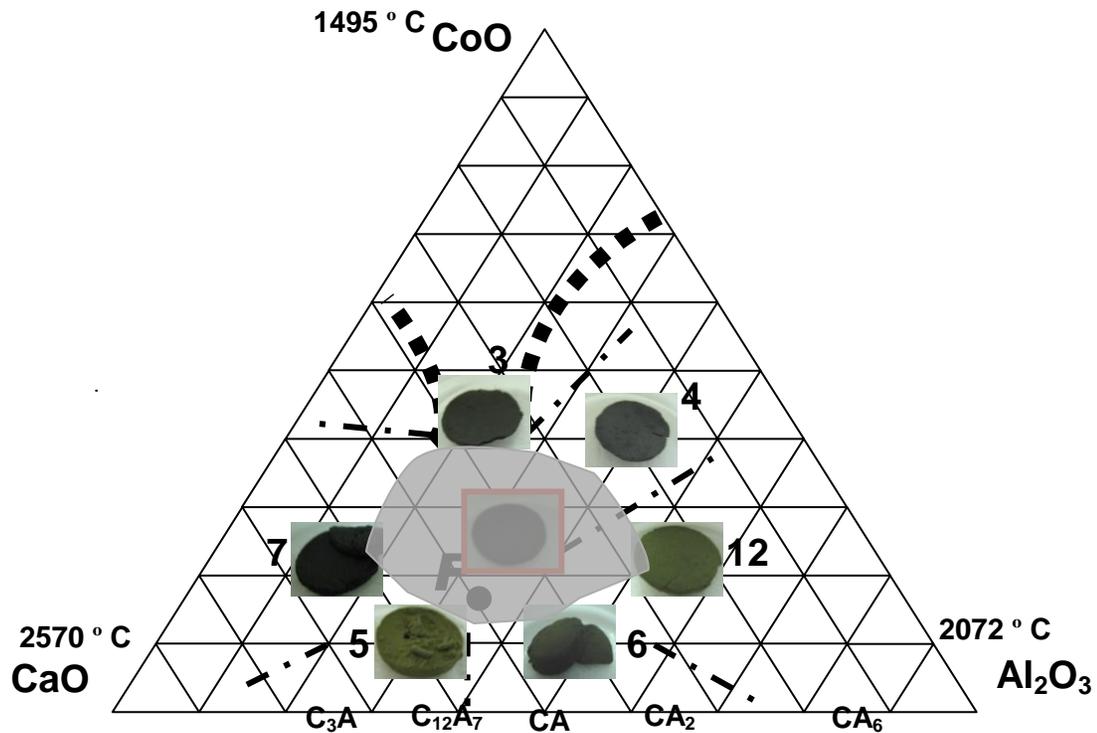


Figura 133. Campo primario de cristalización tentativo de la fase $3\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{CoO}$ con las zonas de color que lo delimitan.

Como se puede observar los colores a pesar de ser muy oscuros muestran claramente que dependiendo de la región donde se localizan indican que el color negro de la fase ha cambiado (cambio que sólo se puede detectar a detalle con la medición de parámetros de color), lo que permite a delimitar si se salía del campo en estudio y se ha pasado a otro campo diferente a este. Esta región delimitada por la variación de color mostró una forma similar a los campos delimitados por resultados de DRX a 1200 y 1250 ° C, indicando que la técnica por colorimetría resulta útil para el estudio de campos primarios de

cristalización en diagramas de equilibrio de fases y que ésta técnica auxiliar no se ha reportado en estudios previos.

6.5 Aplicación Tecnológica

Para llevar a cabo la última parte de este trabajo el cual consiste en dar una aplicación tecnológica al estudio y debido a que el diagrama en estudio fue realizado con la finalidad de incorporar un catión a la matriz del cemento ($\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$), se decidió dar aplicación en este estudio (es decir preparar un material cementante sustituyendo FeO por CoO). Por tal motivo se realizó el análisis de 3 cementos usando la técnica de difracción de rayos X método de polvos, el primero un cemento gris de marca APASCO, el segundo un cemento gris de marca CEMEX y el tercero un cemento blanco de marca CEMEX; así mismo se analizó por la misma técnica yeso de marca Máxima el cual se utilizó para agregar al clinker del cemento formulado. Las fases presentadas al realizar los análisis de estas muestras comerciales se recopilan en la TABLA XVIII. Los difractogramas de rayos X método de polvos para estos materiales analizados se muestran en el ANEXO I figuras 71 a 73 y para el yeso en Cap. IV figura 75.

TABLA XVIII.

Fases presentes en cementos comerciales analizados por difracción de rayos X método de polvos.

Muestra	Comentario Visual	Fases encontradas
Cemento APASCO	Gris	C_3S , C_2S , C_3A , C , C_4AF , $CaSO_4 \cdot H_2O$
Cemento CEMEX	Gris	C_3S , C_2S , C_3A , C , C_4AF , $CaSO_4 \cdot H_2O$
Cemento Blanco	Blanco	C_3S , C_2S , C_3A , C , $CaSO_4 \cdot H_2O$
Yeso	Blanco	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$

En los difractogramas para ambos cementos gris, se observa la presencia de las fases características del cemento: C_2S , C_3S , C_3A , C_4AF . Para el cemento blanco se indica la presencia de las mismas fases en coexistencia con CaO . Los resultados mostrados por los difractogramas muestran que los cementos convencionales están compuestos por las fases reportadas en literatura, mismas que al presentarse en la formulación hecha, comprobarán su posible aplicación tecnológica como material cementante.

En el difractograma realizado para el yeso utilizado (Cap.IV fig.75) muestra que se trata de sulfato de calcio dihidratado puro, por lo cual no debe interferir para el proceso de fraguado al agregarse al material formulado, si se adiciona de forma correcta.

Para la formulación del material propuesto se tomó la composición comercial para cemento sustituyendo Fe_2O_3 por CoO (% CaO = 65, % SiO_2 = 24, % Al_2O_3 = 8 y % Fe_2O_3 = 3), se tomó en cuenta la ubicación de la composición del cemento dentro del sistema cuaternario CaO , Al_2O_3 , SiO_2 y Fe_2O_3 (figura 134 punto negro indicando composición comercial). Se formularon composiciones utilizando los cuatro compuestos comerciales (Cap.IV sección 4.1) mencionados y tomando las siguientes variables: contenido de óxido de aluminio, contenido de óxido de calcio y tiempo de reacción. Todas las composiciones, el tratamiento térmico aplicado y el color visual mostrado se recopilan en la TABLA XIX. El ANEXO III sección III. (e) indica la comparación visual de la formulación antes y después de cada tratamiento térmico.

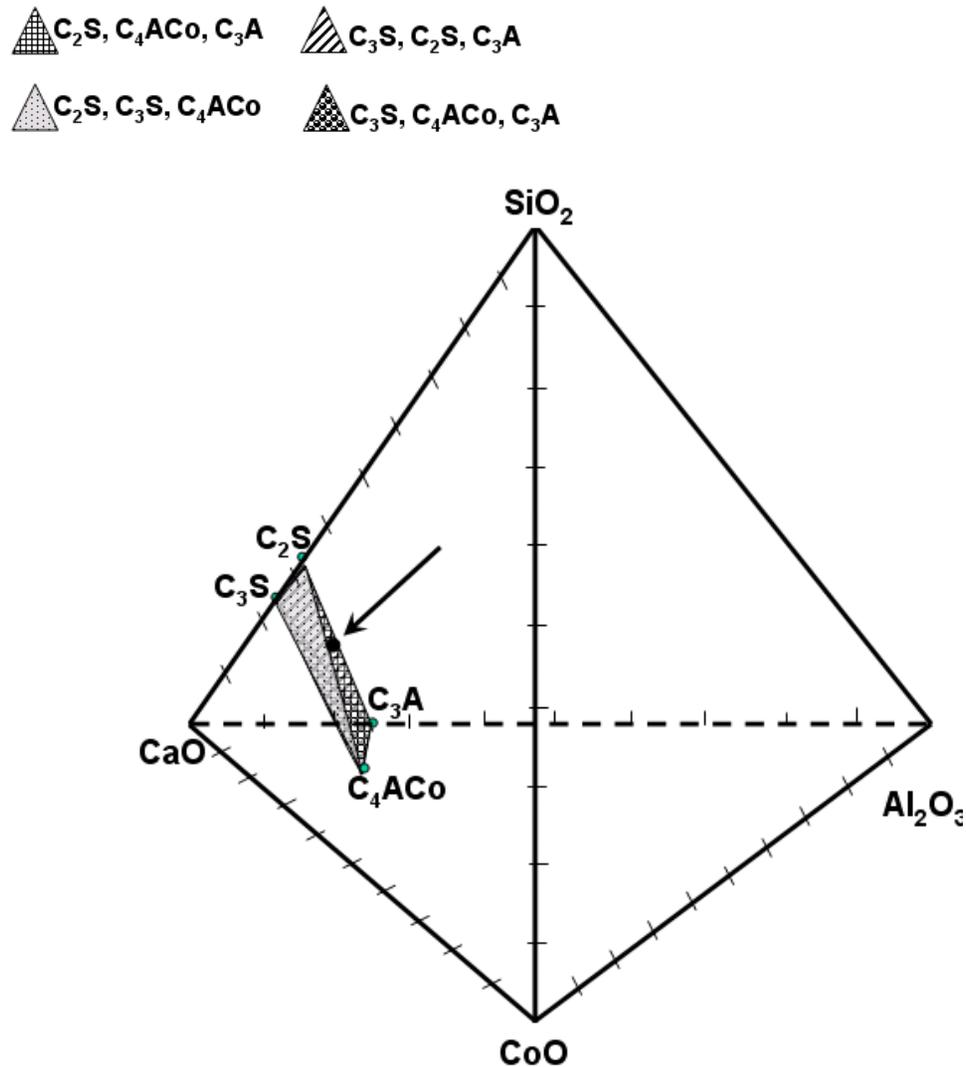


Figura 134. Diagrama cuaternario correspondiente a la formulación de cemento que se encuentra dentro del tetraedro de compatibilidad marcado con la zona sombreada. El punto oscuro representa exactamente donde se localiza la fórmula convencional de un cemento comercial (señalado con flecha).

Como se puede observar, en el diagrama ternario se ha sustituido el óxido de fierro por óxido de cobalto. Los triángulos de compatibilidad indicados con cada trama están formados por las fases presentes en cada una de sus esquinas (C_3S , C_2S , C_3A , C_4ACo , según corresponda) formando entre los cuatro, el tetraedro de compatibilidad para el cemento.

En la TABLA XIX se presentan todas las composiciones químicas, tratamientos térmicos y resultados visuales de cada mezcla preparada hasta obtener un material con posible aplicación cementante de color azul.

TABLA XIX.

Composiciones para la formulación del material para aplicación tecnológica.

Composición en % peso				Tratamiento térmico		Resultado visual	Color visual
CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CoO	T (°C)	t (h)		
63	8	23	6	1250	7		Gris oscuro
8	63	23	6	1250	7		Azul índigo
55	24	18	3	1250	7		Café
40	39	18	3	1250	7		Azul rey
46	33	18	3	1250	7		Café
44	35	18	3	1250	7		Gris oscuro
39	37	18	6	1250	7		Azul rey

Como se puede observar en cada formulación, se fue variando el contenido de óxido de aluminio y calcio sin salirse del tetraedro de compatibilidad

indicado, hasta que se obtuvo el material con las fases cementantes y la coloración azul. Además del tratamiento térmico indicado, a todas las composiciones se les realizó un tratamiento para la descarbonatación a 750° C 1 hora.

Para asegurar en qué composición se tenía presente la totalidad de las fases mostradas por los cementos comerciales, todas las composiciones se analizaron por difracción de rayos X método de polvos, los cuales se muestran en el ANEXO I figuras 74 a 82. En la TABLA XX se presentan las fases que mostraron el resto de las composiciones para obtener el material con fases características de un cemento.

TABLA XX

Fases presentes en las composiciones para material con posible aplicación cementante.

Muestra	Composición % peso				Tratamiento térmico		Fases presentes
	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CoO	T (°C)	t (h)	
6CoO	63	8	23	6	1250	7	C ₃ S, C ₉ A ₃ , C ₃ A, C, ni
CoO6	8	63	23	6	1250	7	C ₃ S, C ₃ A, A, Co, CS, S, ni
CoO6-0	8	63	23	6	1250	7	A, Co, C ₆ S ₃ , ni
24 Al ₂ O ₃	55	24	18	3	1250	7	C, C ₁₂ A ₇ , C ₂ S
39 Al ₂ O ₃	40	39	18	3	1250	7	C ₂ S, C ₃ A, C, CS ₃ , Co, ni
33 Al ₂ O ₃	46	33	18	3	1250	7	C ₂ S, CA, Co, ni
35 Al ₂ O ₃	44	35	18	3	1250	7	C ₂ S, C ₃ A, C, S, Co, ni
37 Al₂O₃	39	37	18	6	1250	7	C₂S, C₃S, C₃A, C, ni

En esta tabla anterior se puede observar que la mayoría de las composiciones no mostraban todas las fases presentes en cementos

comerciales, por lo que se eligió solo la que presentó las fases que debe tener el cemento (la última composición).

La caracterización por DRX permitió identificar la composición que presentó las fases características del cemento. En la figura 135 se presenta su difractograma de rayos X.

Material con probable aplicación cementante

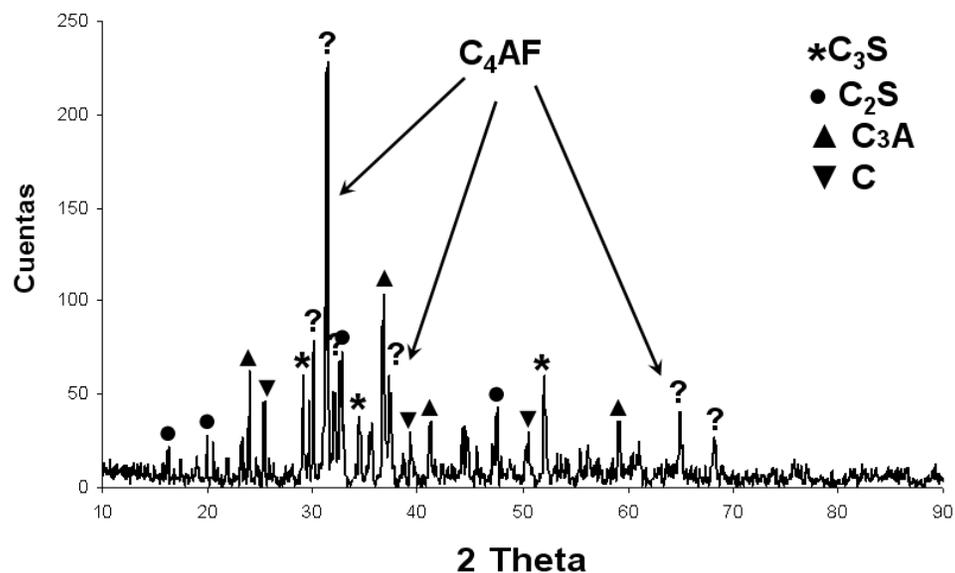


Figura 135. Difractograma correspondiente a composición adecuada para formar un material con posible aplicación cementante.

De acuerdo al difractograma, la composición elegida mostró que se formaron las fases principales del cemento C_2S , C_3S , C_3A , C y una cuarta fase no identificada (fase nueva), lo cual indica que se pudo formar una fase ternaria con óxido de cobalto (C_4ACo) misma que se hace responsable de conferir la coloración azul mostrada para todas las composiciones. Esta cuarta

fase puede ser la que esté sustituyendo a C_4AF que es la que se encuentra en las composiciones comerciales de cemento.

Para tener un análisis a detalle del material obtenido, se realizó un análisis por microscopía electrónica de barrido (MEB) con dispersión de energías (EDX), figura 136. En este análisis fue posible detectar las fases caracterizadas por DRX.

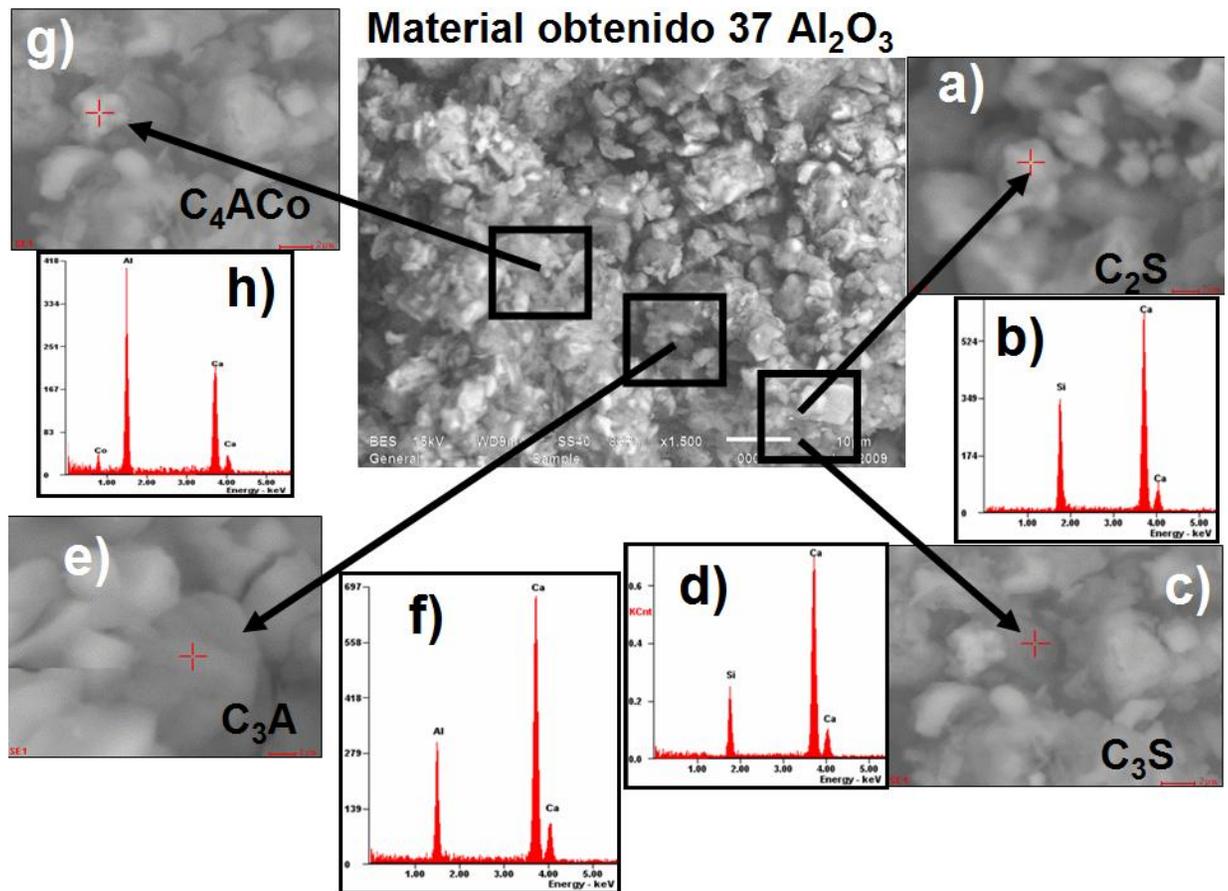


Figura 136. Micrografía obtenida para el material cementante formulado con la composición 37 Al_2O_3 .

En la figura 136 a) se indica una vista ampliada del material obtenido, logrando localizar la fase C_2S y el inciso b) muestra el análisis puntual a través de dispersión de energías comprobando la existencia de dicha fase. El inciso c)

presenta la fase C_3S y en d) se muestra su análisis por dispersión de energías, la vista a detalle para la fase C_3A se presenta en e) con su análisis por dispersión de energías en f). En g) se presenta evidencia de la fase formada con cobalto donde éste toma el lugar del hierro en C_4AF para obtenerse C_4ACo y en h) se presenta la evidencia de la presencia de estos elementos por el análisis de dispersión de energías.

Como siguiente paso para la aplicación de éste material, se agregó un 5% de yeso, se mezcló y analizó la muestra resultante por la técnica de difracción de rayos X método de polvos (figura 136). En la figura 137 se presenta el aspecto visual que mostró el material con yeso.

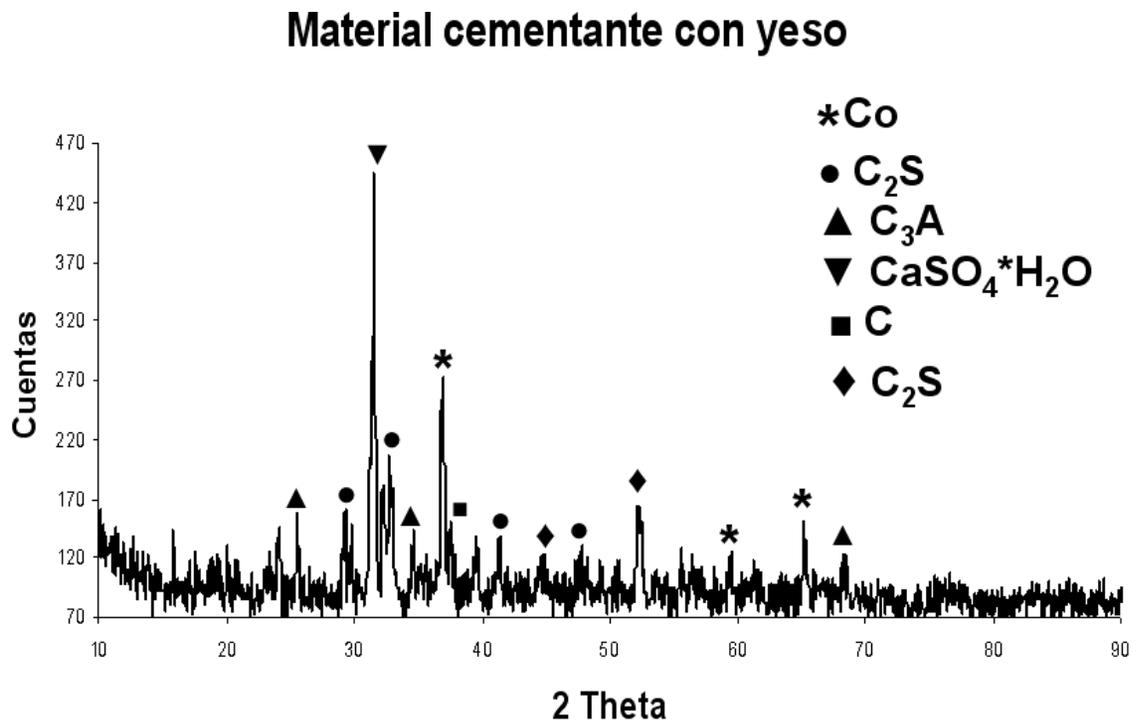


Figura 137. Difractograma correspondiente a la formulación de material con probable aplicación cementante con CoO en lugar de Fe_2O_3 y 5% de yeso.



Figura 138. Imagen de la mezcla de material obtenido al mezclarlo con 5% de yeso.

Posteriormente la mezcla del material obtenido con yeso, se mezcló con agua y se aplicó a temperatura ambiente sobre un ladrillo para observar su proceso de fraguado, mostrado en la figura 138.



Figura 139. Fachada exterior con la mezcla de material formulada.

El cuadro inferior de la fachada presenta el aspecto real de forma opaca y cómo al mezclar con yeso el material no pierde su coloración azul original. En el resto de la fachada se aplicó un barniz con la finalidad de brindar un aspecto más brillante.

De esta forma se pudo simular una fachada y tener un indicio del fraguado efectivo del material obtenido y mezclado con yeso.

CAPITULO VII
CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

La fase de estudio se obtiene en su forma estable a la misma temperatura reportada en bibliografía de 1200°C/400h, consiguiendo solo bajar el tiempo de reacción (de 26 a 17 días) respecto a la referencia, que en horas fue de 648.

La fase 3:2:1, $3\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{CoO}$, resultó también ser isoestructural a la de $3\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{MgO}$ como se reporta en la referencia tomada como base.

El control de las variables al método de reacción de estado sólido tradicional utilizadas en el presente trabajo muestran que se puede conseguir mejorar los resultados respecto a tiempos y temperaturas de reacción.

Los resultados de DRX método de polvos proporcionaron la información necesaria que permitió definir las fases que delimitaron el campo primario en estudio.

En el estudio a 1200° C/ 24h: se logró delimitar el campo primario de cristalización para la fase $\text{Ca}_3\text{Al}_4\text{CoO}_{10}$ (3:2:1) a 1200°C/24h, resultando tener similitud al diagrama $\text{CaO}\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, ya que resultó una fase isoestructural a la de MgAl_2O_4 con CoAl_2O_4 y una zona amplia de CoO situada en la región del MgO .

En el estudio a 1250° C/72h: se logró delimitar el campo primario de cristalización para la fase $\text{Ca}_3\text{Al}_4\text{CoO}_{10}$ (3:2:1) a 1250°C/72h, resultando tener similitud al diagrama $\text{CaO}\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, ya que resulta una fase isoestructural a la gelenita (C_2AS) y otra a la anortita (CAS_2) como C_2ACo y CACo_2 respectivamente.

Se encontraron fases nuevas debido a que no se encuentra un patrón de difracción de rayos X reportado para las mismas (tanto en la base de datos del equipo como en bibliografía consultada): CoAl_2O_4 , C_2ACo y CACo_2 (fases reportadas como isoestructurales).

El comportamiento de ambos diagramas (1200 y 1250° C) fueron los mismos al delimitar la fase en estudio de la misma forma y presentar las mismas regiones de los aluminatos cálcicos.

Por los resultados obtenidos se puede concluir que el presente estudio proporciona un aporte científico al conseguir bajar el tiempo de reacción en la obtención de la fase de estudio, aplicando o incluyendo en el método de reacción de estado sólido tradicionales parámetros que no se habían considerado como: tamaño de partícula, área de contacto, enfriamiento brusco con aire.

No fue posible obtener por MOLR las muestras que delimitaron el campo primario de cristalización de la fase 3:2:1 debido a la resolución del equipo utilizado.

Se confirmó por MEB-EDX, que las muestras seleccionadas delimitaron el campo primario de estudio coincidiendo con los resultados obtenidos por DRX método de polvos.

Se comprueba por MEB-EDX que la formación de los aluminatos cálcicos se produce por contracción y expansión (suceso reportado en bibliografía), lo cual se manifiesta por un agrietamiento que se observa en la micrografía (MEB-EDX).

La técnica de colorimetría permitió delimitar el campo primario de cristalización a través de parámetros L^* a^* b^* de la fase 3:2:1, el cual coincide con el campo delimitado por DRX método de polvos, tanto el realizado a $1200^{\circ}\text{C}/24\text{h}$ y a $1250^{\circ}\text{C}/72\text{h}$.

Se propone utilizar la colorimetría como una técnica alternativa para estudios de campos primarios de diagramas de fases.

Se obtuvo un material de color azul con las fases mayoritarias del cemento: C_2S , C_3S , C_3A y una cuarta fase propuesta, también considerada como fase nueva; C_4ACo .

Debido a las fases presentes en el nuevo material (azul), se propone para una posible aplicación cementante.

Se logró simular una fachada exterior con el material cementante obtenido (azul).

Con las afirmaciones anteriores, resulta un aporte tecnológico al sustituir en una composición comercial de cemento, FeO por el CoO y obtener un material con posible aplicación cementante de color azul. Además para la obtención de este material se requiere una temperatura de 1250°C , la cual es menor a la utilizada en el proceso de fabricación del cemento ($\sim 1450^{\circ}\text{C}$). Como otra aportación tecnológica se tiene la determinación del campo primario de cristalización por parámetros de color utilizando la técnica de colorimetría, determinación no utilizada en ningún otro estudio de diagramas o reportada en bibliografía.

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

1. Sánchez M. L., Carda C. J. B., *Materias Primas y Aditivos Cerámicos*, p.17-48, 87-105, FAENSA Editrice Ibérica, Madrid-España Tomo I y II; (2002).
2. E. de los Monteros; S. De Aza; M. A. del Río y E. Criado “Aplicación de los diagramas de fases ternarios a productos de cerámica blanca”, XII Reunión Anual de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. Pamplona 24-28 Sept. (1972).
3. Smart L. y Moore E., *Química del Estado Sólido. Una Introducción*. Editorial Addison Wesley Iberoamericana, (1995).
4. West A.R., *Solid State Chemistry and its Applications*, Editorial John Wiley & Sons, (1996).
5. Nagore Gilisagasti Pérez y Eli Elorza Uria, *El cemento* (1998).
6. José Iván Escalante García, *Materiales alternativos al cemento Pórtland*, p.4-10, (marzo-abril 2002).
7. José Iván Escalante García, *Materiales alternativos al cemento Pórtland*, p.15-20, (marzo-abril 2002).
8. Fernández Cánovas, pág.8, de biblioteca virtual-Miguel Cervantes (1993).
9. K. Konopicky; “Los problemas de la moderna investigación sobre refractarios” IV Reunión Técnica de la Sección de Refractarios de la S. E. C. del 21 al 24 de Octubre de 1964 en Madrid España Traducida por A.G. Verduch I.C.V. del C.S.I.C. (1964).
10. Mellor.- J.W.S. *So. Chem. Ind.*, p.26, fig.375, 1907.
11. J. Moya & De Aza, (*Sc. of Ceramics XIV*, 24-40, 1988).
12. E. F. Osborn and A. Muan. “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).

13. A. H. de Aza; "Diseño y Desarrollo de Materiales de Alta Alúmina con Matrices de Espinela y Hexaluminato Cálcico. Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, España, Octubre (1997).
14. A. H. de Aza, P. Pena, S. de Aza. "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. Am. Ceram. Soc. 82 [8] p 2193-203 (1999).
15. A. H. de Aza, J. E. Iglesias, P. Pena, S. de Aza. "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. Am. Ceram. Soc. 83 [4] p 919-27 (2000).
16. E. F. Osborn, R. C. De Vries, K. H. Gee y H. M. Kraner; "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 ; 6, 3, (1954).
17. K. Konopicky; Bol. De la Soc. Española de Cerámica Vol. 4 N^o. 2 (1965).
18. O. Andersen; "The System Anorthite-Fosterite-Silica", Am. J. Sci., 39, [4th series] p. 407-54 (1915).
19. H. F. W. Taylor; "La Química de los Cementos"; Vol. II, Cuarta parte; Cap. 2 J. H. Welch; "Equilibrio de fases y química de altas temperaturas en el sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ y sistemas relacionados" Ed. URMO, S. A. de Bilbao (1978).
20. F. M. Lee and C. H. Desch; "The Chemistry of Cement and Concrete" 2^{da} Edición Edward Arnold and Co. p 52 London (1956).
21. V. K. Lagerquist, S. Y. Wallmark, A. Z. Westgren; "X-Ray Study of the System $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ " (in Ger9 Anorg. Chem., 234, 1-16 (1937).
22. E. S. Shepherd, G. A. Rankin with optical study by F. E. Wrigth; "The Binary System of Alumina with Silica, Lime and Magnesia", Amer. J. Sci., 28 [4], 293-301 (1909).
23. G. A. Rankin y H. E. Merwin; "The Ternary System $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ ". Z. Anorg. U. Allgem. Chem., 96, 309 (1916), el mismo trabajo en: J. Am. Chem. Soc., 38 [3] 568-88; p. 571 (1916). También en "Phase Diagrams for Ceramists" Ernest M. Levin, Carl R. Robbins and H. F. McMurdie; Compiled at the National Bureau of Standards. Editor M. K. Reser; Copyright by The Am. Ceram. Soc., Printed in USA. Oxide System, Fig. 596, p209 (1964).

24. N. E. Fililenko y I. V. Lavrov; "Calcium Hexaluminate in the System CaO-Al₂O₃ (in Russ)", Dokl. Akad. Nauk SSSR, 66, 673-76 (1949), y "The System CaO-Al₂O₃", 64, 529-32 (1949).
25. C. Gloria and A. Burdese, "The Binary System Calcium Oxide-Aluminum Oxide", Roentgenographic Studies. Conducted with Mono-Crystals of CaO-Al₂O₃ Isolated from Aluminous Cement., Ric. Sci, 21, 1613-1622 (1951).
26. M. Rolin y H. T. Pham ; "Le Systeme Aluminate de Calcium-Alumine", Rev. Hutes. Temp. Refract., 2 [2] 181 (1965).
27. R. W. Nurse, J. H. Welch y A. J. Majundar, "The CaO - Al₂O₃ System in a Moisture-free Atmosphere", Trans. Br. Ceram. Soc., 64, 409-18 (1965).
28. E. Criado, S. De Aza y D. A. Estrada; "Características dilatómetricas de los aluminatos de calcio", Bol. Soc. Esp. Ceram y V., 14 [3] 271-73 (1975).
29. E. Criado, D. A. Estrada y S. De Aza; "Estudio dilatómetrico 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).
30. E. Criado, A. Caballero y P. Pena; "Microstructural 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).
31. N. Eliezer, R. A. Howald, y B. N. Roy; "Reply to Hemingway's "Comment on Thermodynamic Properties of Calcium Aluminates", J. Phys. Chem., 86, 2803-804 (1982).
32. Robert S. Roth, Taki Negas and Lawrence P. Cook; en "Phase Diagrams for Ceramist", Compiled at the National Bureau of Standards. Editor M. K. Reser; Copyright by The Am. Ceram. Soc., Printed in USA. Two Oxides, "System CaO-Al₂O₃", Vol. IV, Figura 5141, p. 95 (1981).
33. B. Sundman, B. Jansson, y J. O. Andersson; "The Thermo-Cal Data bank System, CALPHAD: Comput Coupling Phase Diagrams Thermochem", 9, 153-90 (1985).

34. B. Hallstedt, "Assessment of the CaO-Al₂O₃ System", J. Am. Ceram. Soc. 73 [1] 15-23 (1990).
35. B. Halldest; "Thermodynamic Assessment of the System MgO-Al₂O₃", J. Am. Ceram. Soc., 75 [6] 1497-1507 (1992).
36. B. Hallstedt. "Thermodynamic Assessment of the CaO-MgO-Al₂O₃ System". J. Am. Ceram. Soc. 78 [1] 193-98 (1995).
37. P. López; "Efecto de la incorporación de Níquel en el clinker del Cemento", tesis maestría en ciencias con esp. en Ingeniería Cerámica Esc. Posgrado F.C.Q.- UANL, (1997).
38. H. Bolio et al; "Zinc Oxide in Cement Clinkering, Part I, Systems CaO-ZnO-Al₂O₃ and CaO-ZnO-Fe₂O₃". Journal Advances in Cement Research, Vol. 10, No. 1 p. 25-32, (1998).
39. H. Bolio et al., "Zinc Oxide in Portland Cement, Part II, Hydratation, Strength Gain and Hydrate Mineralogy". Journal Advances in Cement Research, Vol 12 No. 4, p. 173-179, (2000).
40. B. Vázquez; "Estudio del diagrama de Fases CaO-Al₂O₃-CoO", tesis maestría en ciencias con esp. en Ingeniería Cerámica Esc. Posgrado F.C.Q.- UANL, (1999).
41. B. Vázquez et al; "Subsolidus Phase Equilibria in the System CaO-Al₂O₃-CoO and the Crystal Structure of Novel Ca₃CoAl₄O₁₀". Journal of Solid state chemistry, Journal of Solid State chemistry, 166, p 191-196 (2002).
42. Schrauzer G. N., Cobalt en: Metals and their compounds, in the environment: occurrence, analysis and biological relevance, editor Merian E.L., Editorial VCH Verlagsgesellschaft Weinheim Alemania, p.879, (1991).
43. Shannon R. D., Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. Acta Cryst. A32, 752, (1976).
44. H. F. W. Taylor; "La Química de los Cementos"; Vol. II, cuarta parte; Cap. 2 J. H. Welch; " Equilibrio de fases y química de altas temperaturas en el sistema CaO-Al₂O₃-SiO₂ y sistemas relacionados" Ed. URMO, S. A. de Bilbao, (1978).
45. D. M. Roy and R. Roy; "Chemistry of Cement"; Proceedings of the Fourth International Symposium, Washington 1960, U. S. Department of

- Commerce. National Bureau of Standards, Monografía 43, p 307, (1962).
46. A. J. Majumdar; "The Quaternary Phase in High-Alumina Cement" Trans. Brit. Ceram. Soc., 63[7] 357 (1964).
 47. G. A. Rankin and F. E. Wright: "The Ternary System CaO-Al₂O₃-SiO₂" J. Amer. Sci; 39 [4th series] 1-79, (19 15).
 48. J. Williamson and F. P. Glasser; J. Appl. Chem., 12, 535, (1962).
 49. J. R. Goldsmith; "The Compound CaO.2Al₂O₃", J. Geol, 56, 80-81, 1948. y el 24-26 new , 50. M. Rolin and H. T. Pham; "Phase Diagram of Mixtures not Reacting with Molybdenum" (in Fr.), Rev. Hutes. Temp. Refract., 2, 175-185, (1965).
 50. L. G. Wisnyi; "The High Alumina Phses in the System Lime-Alumina", Ph. D. Thesis. Rutgers University, New Brunswick, NJ, (1965).
 51. A. K. Chatterjee and G. I. Zhmoidin; J. Mater. Sci. 7 [1] 93 (1972).
 52. V. J. Barezak and R. H. Insley, "Phase Diagram for Ceramists", System Al₂O₃-SnO₂, Fig. 315, Journal American Ceramic Society, 45, [3] 144 (1972).
 53. J. A. Pask; "Importance of Starting Materials on Reactions and Phase Equilibria in the Al₂O₃-SiO₂ System", J. of the European Ceram. Soc., 16, 101-08 (1996).
 54. Pham Huu Thanh, Ph. D. Thesis, Sci. Faculty Univ. of Lyon, June 3, 1965, p. 76 (Order No. 357); Maurice Rolin and Pham Huu Thanh, Rev. Hautes Temp.Refractaries, 2 [2] 181 (1965).
 55. M. H. Tikkanen, private communication, Jan. 5, "Phase Diagram for Ceramists", System CaO-CoO, Fig. 228, 101, [1] Fig. 2296 p.84, Vol.II (1962).
 56. E. Woermann y A. Muan, J. Inorg. Nucl. Chem., 32 [5] 1457, "Phase Diagram for Ceramists", System CaO-CoO, Fig. 4179, 21, [3] (1970).
 57. G. A. Rankin and F. E. Wright: "The Ternary System CaO-Al₂O₃-SiO₂" J. Amer. Sci; 39 [4th series] 1-79, (1915).
 58. J. W. Greig; "Inmiscibility in Silicate Melts", Amer. J. Sco., 13 [5thseries] 1,154 (1927).

59. R. W. Nurse; proceedings of the Third International Symposium on the Chemistry of Cement, London 1952, p 56. Cement and Concrete Association, Londres (1954).
60. J. H. Welch and W. Gutt; "Tricalcium Silicate and its Stability within the System CaO-SiO₂" J. Am. Ceram. Soc., 42 [4] 11-15 (1959).
61. N. Yannaquis and A. Guinier; Bull. Soc. Franc. Minér., 82, 126 (1959).
62. D. K. Smith, A. J. Majumdar and F. Ordway; J. Am. Ceram. Soc., 44, 405 (1961).
63. F. I. Vasenin; Zh. Prikl. Khim., Leningr., 21, 429 (1948).
64. N. A. Toropov, B. V. Volkonskii and V.I. Sadkov; Dokl. Akad. Nauk, SSSR, 112, 467 (1957).
65. E. S. Newman and L. S. Wells; J. Res. Nat. Bur. Stand., 36, 137 (1946).
66. R. H. Bogue; "The Chemistry of Portland Cement" 2^{da} Ed. Reinhold, Publishing Co. New York (1955).
67. D. M. Roy; "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).
68. A. J. Burggraaf; "Science of Ceramics", edited by K. J. de Vries, Vol. 9, Published by the Nederlandse Keramische Vereniging, p. 292 (1977).
69. F. Hanic, I. Kaprálik, V. Figus and J. Stracelsky; "Polymorphism and Transformation of β-Ca₂SiO₄", Trans J. Br. Ceram. Soc., 82, 205-07 (1983).
70. F. Puertas and F. Treviño; "Examinations by Infra-red Spectroscopy for the Polymorphs of Dicalcium Silicate", Cement and Concrete Research, Printed in USA, Vol. 15, 127-32 (1985).
71. F. Hanic, J. Kamarad, J. Stracelsky and I. Kaprálik; "The p-T Diagram of Ca₂SiO₄", Br. Ceram. Trans. J., 86, 194-98 (1987).

72. W. M. Kriven, C. J. Chan and E. A. Barinek; "The Particle-Size Effect of Dicalcium Silicate in a Calcium Zirconate Matrix", Science and Technology of Zirconia III, Copyright the American Ceramic Society Advances in Ceramics, Vol. 24, 145-155 (1988).
73. W. M. Kriven; "Possible Alternative Transformation Tougheners to Zirconia: Crystallographic Aspects", J. Am. Ceram. Soc. 71, [12] 1021-30 (1988).
74. B. Philips and A. Muan; J. Am. Ceram. Soc., 42 [9] 414 (1959).
75. E. M. Levin, C. R. Robbins and H. F. McMurdie; "Phase Diagrams for Ceramists"; Compiled at the National Bureau of Standards. Editor M. K. Reser; Copyright by the Am. Ceram. Soc., Printed in USA. Metal Oxide System, "System CaO-SiO₂", Figura 237, p 104 (1964).
76. R.C. Doman, et al; Phase Diagrams for Ceramists: sistema binario "CaO-MgO", J. Am. Ceram. Soc., 46[7] 314, Fig.229 (1963).
77. D. S. Kamenetskaya, T.T. Riskiev, B.L. Revzin, and L. M. Ni, Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater., Phase Diagrams for Ceramists: sistema binario "CaO-MnO", J. Am. Ceram. Soc., 21[3] 422-25; Inorg. Mater, (engl. Transl.), 21[3] 356-359 Fig: 9218 (1985).
78. K. R. Poeppelmeler, H. S. Horowitz, and J. M. Longo, J. Less-Common Met., Phase Diagrams for Ceramists: sistema binario "CaO-MnO", J. Am. Ceram. Soc., 116 [1] 219-227 Fig: 9219 (1986).
79. Shigeo Aramaki and Rustum Roy, J. Am. Ceram. Soc., 42[12] 644 (1959); *ibid.*, sistema binario: "Al₂O₃ - SiO₂" 45[5] 239 Fig: 314 (1962).
80. A. M. Alper, R. N. McNally, P. G. Ribbe, and R. C, Doman, J. Am. Ceram. Soc., sistema binario: Al₂O₃ – MgO 45[6] 264 Fig: 259 (1962).
81. P. F. Konovalov, Doklady Akad. Nauk S. S. S. R., 70 [5] 849 (1950). Compound xCoO*yB₂O₃ after I. N. Belyaev, Zhur. Fiz. Khim., 30, 1419, "Phase Diagrams for Ceramists", System CoO-B₂O₃, Fig. 254, 109, [1] (1956).

82. P. Asanti and E. J. Kohlmeyer, *Z. Anorg. Chem.*, 265, 94, "Phase Diagrams for Ceramists, Fig. 1902, 522, [1] (1951).
83. C. Landolt and A. Muan, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 31 [5] 1319-1326, "Phase Diagrams for Ceramists", System CoO-CuO, Fig. 6540, 201, [6] (1969).
84. Jacques Robin, *Ann. Chim. (paris)*, 10, 397, "Phase Diagrams for Ceramists", System CoO-MgO, Fig. 51, 51, [1] (1955).
85. H. V. Wartenberg and E. Prophet, *Z. Anorg. U. Allgem. Chem.*, 208, 379, "Phase Diagrams for Ceramists", System CoO-MgO, Fig. 52, 52, [1] (1932).
86. A. Burdese, M. L. Borlera, and P. Rolando, *Atti Accad. Sci. Torino, Cl. Sci. Fis., Mat. Nat.*, 99, 565-575, "Phase Diagrams for Ceramists", System CoO-Nb₂O₅, Fig. 6391, 114, [6] (1964-1965).
87. M. Kinoshita, W. D. Kingery, and H. K. Bowen, *J. Am. Ceram. Soc.*, 56 [7] 398, "Phase Diagrams for Ceramists", System CoO-NiO, Fig. 5149, 98, [4] (1973).
88. Jacques Robin, *Ann. Chim. (Paris)*, 10, 395, "Phase Diagrams for Ceramists", System CoO-NiO, Fig. 53, 52, [1] (1955).
89. D. P. Masse and Arnulf Muan, *Trans. AIME*, 233 [7] 1448, "Phase Diagrams for Ceramists", System CoO-SiO₂, Fig. 2120, 23, [2] (1965).
90. D. P. Masse and Arnulf Muan, *Trans. AIME*, 233, 1448, "Phase Diagrams for Ceramists", System CoO-SiO₂, Fig. 2308, 87, [2] (1965).
91. E. Ito and Y. Matsui, "Silicate [phases with the structure of] ilmenites and the post-spinel transformations," *High-Pressure Res.: Appl. Geophys.*, [Pap. U. S.- Jt.Semin.], 1976, p. 193-208, "Phase Diagrams for Ceramists", System CoO-SiO₂, Fig. 6390, 114, [6] (1977).
92. S. Akimoto and Y. Sato, *Phys. Earth Planet. Inter.*, 1 [7] 498 (1968); L. G. Liu, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 25 [3] 286, "Phase Diagrams for Ceramists", System CoO-SiO₂, Fig. 5150, 98, [4] (1975).

93. P. Asanti and E. J. Kohlmeyer, *Z. Anorg. Chem.*, 265, 96, "Phase Diagrams for Ceramists", System CoO-SiO₂, Fig. 255, 109, [1] (1951).
94. J. F. Sarver, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 65 [4] 196, "Phase Diagrams for Ceramists", System CoO-P₂O₅, Fig. 2309, 87, [2] (1966).
95. J. H. Strimple, Doctor's thesis, Rutgers University, State University of New Jersey, May, "Phase Diagrams for Ceramists", System CoO-TiO₂, Fig. 256, 110, [1] (1957).
96. B. Brezny and A. Muan, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 31 [3] 651, "Phase Diagrams for Ceramists", System CoO-TiO₂, Fig. 4324, 111, [3] (1969).
97. M. Inagaki and S. Naka, *J. Solid State Chem.*, 13 [4] 365, "Phase Diagrams for Ceramists", System CoO-TiO₂, Fig. 5045, 30, [4] (1975).
98. Egil Aukrust and Arnulf Muan, *J. Am. Ceram. Soc.*, 46 [10] 511, "Phase Diagrams for Ceramists", System Co₃O₄-Mn₃O₄, Fig. 2118, 22, [2] (1963).
99. A. E. Paladino, *J. Am. Ceram. Soc.*, 45 [3] 132, "Phase Diagrams for Ceramists", System CoO-FeO, Fig. 49, 51, [1] (1962).
100. Jacques Robin, *Ann. Chim. (Paris)*, 10, 393, "Phase Diagrams for Ceramists", System CoO-Fe₂O₃, Fig. 50, 51, [1] (1955).
101. D. P. Masse and Arnulf Muan, *J. Am. Ceram. Soc.*, 48 [9] 467, "Phase Diagrams for Ceramists", System CoO-Fe₃O₄, Fig. 2116, 22, [2] (1965).
102. Cesare Brisa, *Ann. Chim. (Rome)*, 47 [7, 8] 815, "Phase Diagrams for Ceramists", System CoO-V₂O₅, Fig. 55, 52, [1] (1957).
103. Jacques Robin, *Ann. Chim. (Paris)*, 10, 400, "Phase Diagrams for Ceramists", System CoO-ZnO, Fig. 56, 52, [1] (1955).
104. A. L. Day, E. S. Shepherd and F. E. Wright, *Am. J. Sci. (4th series)*, "Phase Diagrams for Ceramists" 22, 265-302, fig.630, vol. I, p. 219 (1906).

105. A. M. Alper, R. N. Mc Nally, P. G. Ribbe and R. C. Doman, *J. Am. Ceram. Soc.*, 45 [6] 264, "Phase Diagrams for Ceramists" fig. 259, vol. I, , p. 110 (1962).
106. R. R. Dayal, R.E. Johnson, A. Muan, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 50 [10] 538 , "Phase Diagrams for Ceramists", System $\text{CoO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, Fig. 4568, 236, [3] (1967).
107. L. M. Viting and G. P. Golubkova, *Vestn. Mosk. Univ., Ser. II, Khim.*, 20 [6] 69, "Phase Diagrams for Ceramists", System $\text{CoO-B}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fig. 5402, 212, [4] (1965).
108. E. I. Get'man and V. I. Marchenko, *Zh. Neorg. Khim.*, 25 [7] 1933-1937 (1980); *Russ. J. Inorg. Chem.*, 25 [7] 1072-1074, "Phase Diagrams for Ceramists", System $\text{CoO-Fe}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$, Fig. 6710, 319, [6] (1980).
109. D. P. Masse and Arnulf Muan, *J. Am. Ceram. Soc.*, 48 [9] 469, "Phase Diagrams for Ceramists", System $\text{CoO- Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$, Fig. 2225, 61, [2] (1965).
110. D. P. Masse and Arnulf Muan, *J. Am. Ceram. Soc.*, 48 [9] 469, "Phase Diagrams for Ceramists", System $\text{CoO- Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$, Fig. 2226, 61, [2] (1965).
111. D. P. Masse and Arnulf Muan, *J. Am. Ceram. Soc.*, 48 [9] 469, "Phase Diagrams for Ceramists", System $\text{CoO- Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$, Fig. 2227, 62, [2] (1965).
112. A. M. Lacy and J. A. Pask, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 54 [5] 239, "Phase Diagrams for Ceramists", System $\text{Na}_2\text{O-CoO-SiO}_2$, Fig. 4517, 204, [3] (1971).
113. A. Navrotsky and A. Muan, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32 [11] 3473, "Phase Diagrams for Ceramists", System ZnO-CoO-TiO_2 , Fig. 4567, 235, [3] (1970).
114. J. V. Biggers and A. Muan, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 50 [5] 233, "Phase Diagrams for Ceramists", System CoO-MnO-SiO_2 , Fig. 4245, 68, [3] (1967).
115. E. I. Get'man and V. I. Marchenko, *Zh. Neorg. Khim.*, 25 [7] 1933-1937 (1980); *Russ. J. Inorg. Chem. (engl. Transl.)*, 25 [7] 1072-1074, "Phase Diagrams for Ceramists", System CoO-NiO-MoO_3 , Fig. 6706, 317, [6] (1980).

116. J. R. Ralt, Iron & Steel, "Phase Diagrams for Ceramists", System "CaO-Al₂O₃-SiO₂-MgO" Fig: 880, 22, 18 (1940).
117. H. F. Mc Murdie and Herbert Insley, J. Research Natl. Bur. Standards, "Phase Diagrams for Ceramists", System "CaO-Al₂O₃-SiO₂-MgO" Fig.: 891, 16[5] 471 (1936).
118. F. M. Lea and T. W. Parker Trans. Roy. Soc. (London), Ser. A, "Phase Diagrams for Ceramists", System "CaO-Al₂O₃-SiO₂-Fe₂O₃" Fig.: 943, 234A [731] 16 (1934).
119. J. F. Schairer, J. Am. Ceram. Soc., "Phase Diagrams for Ceramists", System "CaO-Fe₂O₃-Al₂O₃-SiO₂" Fig.: 866, 25 [10] 248 (1942).
120. V. V. Lapin, I. P. Solovova, Sh. Kh. Igamberdiev, and N. V. Troneva, Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater., 10 [8] 1559-1560 (1974); Inorg. Mater. (USSR), 10 [8] 1346-1347, "Phase Diagrams for Ceramists", System CaO-CoO-Al₂O₃-SiO₂, Fig. 6897, 451, [6] (1974).
121. Gran enciclopedia de minerales y fósiles, p. 68, 107, SERVILIBRO, Madrid (1990).
122. L. Sánchez Muñoz y J.B. Cerda Castello, "Materias Primas y Aditivos Cerámicos", Enciclopedia Cerámica Tomo II, Fza. Editrice Ibérica S. L. Castellón, Págs. 182, 183 y 298 (2002).
123. L. Sanchez Muñoz, W. Primak, H. Kaufman, "X-Ray Diffraction Studies of Systems Involved in the Preparation of Alkaline Earth Sulfide and Selenide Phosphous", Journal American Soc.,[70] 2043-2046 (1948).
124. D. R. Askeland, "Ciencia e Ingeniería de los Materiales", Ed. Paraninfo S. A., traducción Gabriel Sánchez García, Thomson editores, Madrid, España, págs. 414 y 448 (2001).
125. http://www.todiniandco.es/productos/cobalto/oxido_cobalto.html Fecha de consulta 29-01-09 12:22
126. http://ww.quiminet.chhttp://www.quiminet.com/ar7/ar_%25BE%25F1
Fecha de consulta 20-08-08 18:00
127. <http://www.panreac.com/new/esp/fds/ESP/X142557.htm>
fecha de consulta 03-05-09 12:29

128. http://www.webelements.com/compounds/cobalt/cobalt_oxide.html fecha de consulta 03-mayo-2009 12:48
129. <http://es.wikipedia.org/wiki/S%C3%ADlice> 06-05-09 7:51
130. Gran enciclopedia de minerales y fósiles, p.110, SERVILIBRO, Madrid (1990).
131. http://www.webelements.com/compounds/silicon/silicon_dioxide.html fecha de consulta 06-05-09 7:45
132. <http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice/struk.picts/sio2a.s.png>, fecha de consulta 06-05-09 7:30
133. Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), “Difracción de Rayos- X, Hurgando en la Estructura de las Moléculas”, Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón (ICMA), España (2005).
134. Skoog, Holler y Nieman, “Principios de Análisis Instrumental”, Quinta Edición, McGraw Hill, España, (2001).
135. P. J. Haines, “Thermal Methods of Analysis”, London, Blackie, (1995).
136. Elemental analysis user’s manual 2004 series II CHNS/O Analyzer Perkin Elmer Instruments LLC; United Kingdom, Abril (1998).
137. McLaren, K. “The Color Science of Dyes and Pigments”; Hilger, A., Ed.; Bristol, UK, (1986).
138. Lide D.R., Handbook of Chemistry and Physics. 71st. Edition CRC Press, Inc. (1990-1991).
139. J. M. Albella, A. M. Cintas, T. Miranda y J.M. Serratosa, “Introducción a la Ciencia de los Materiales”; Técnicas de Preparación y Caracterización, Editado por el Consejo Superior de Investigaciones Científicas; Edición EBCOMP, S.A., Bergantín, I. -28042 Madrid, España (1993).

ANEXOS

ANEXO I

DIFRACTOGRAMAS DE RAYOS X

I. (a) Difractogramas de rayos X método de polvos a 1200 ° C

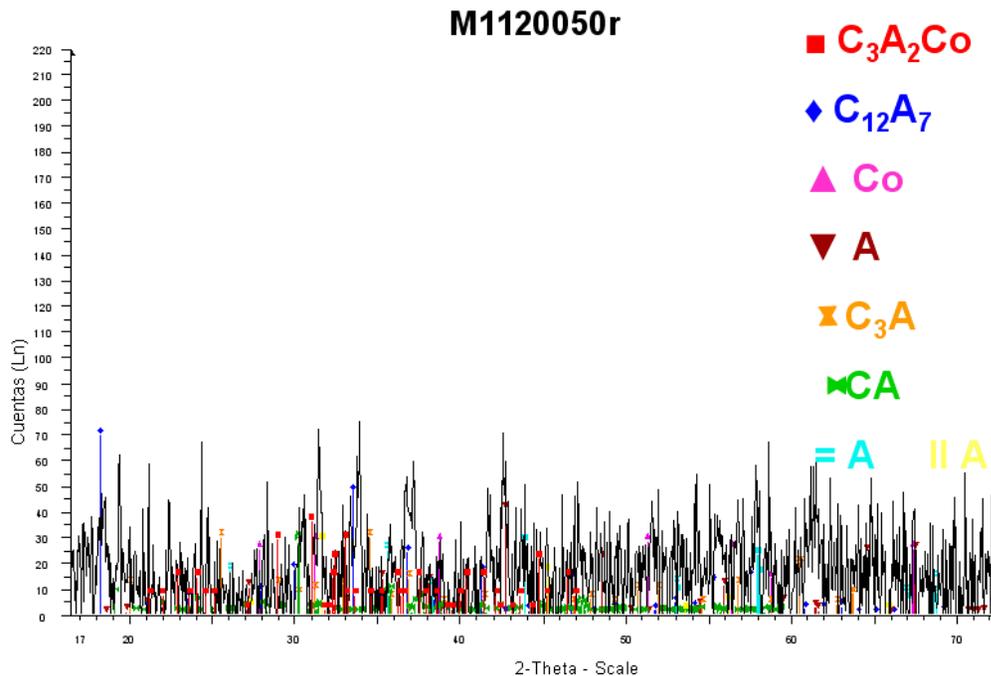


Figura 1. Difractograma para M1 a 1200 ° C con 50 horas de reacción. Análisis repetido (r).

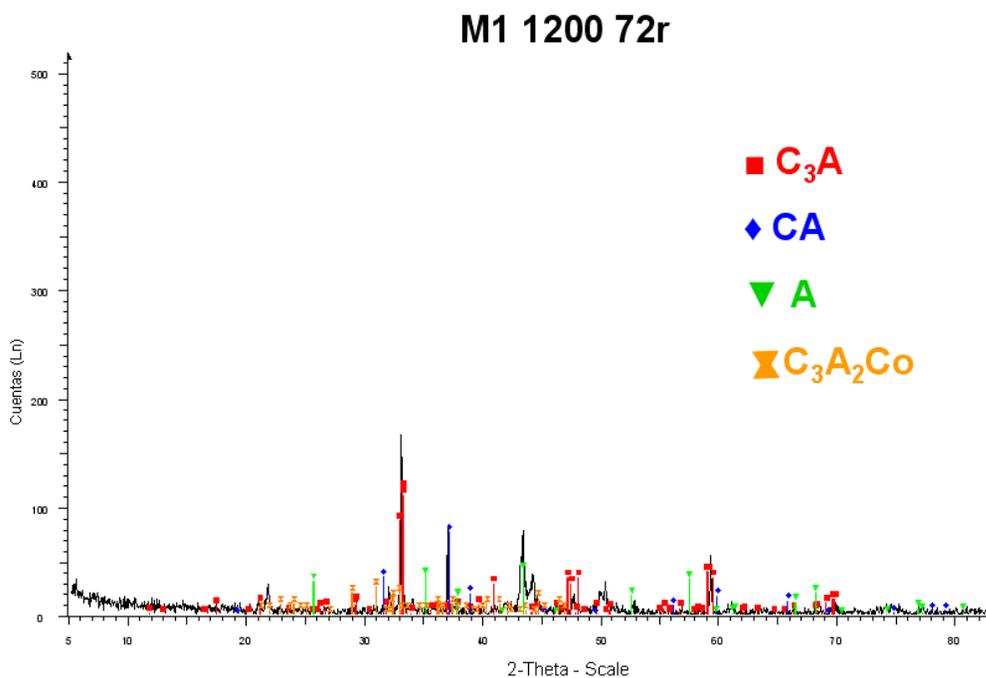


Figura 2. Difractograma para M1 a 1200 ° C con 72 horas de reacción. Análisis repetido (r).

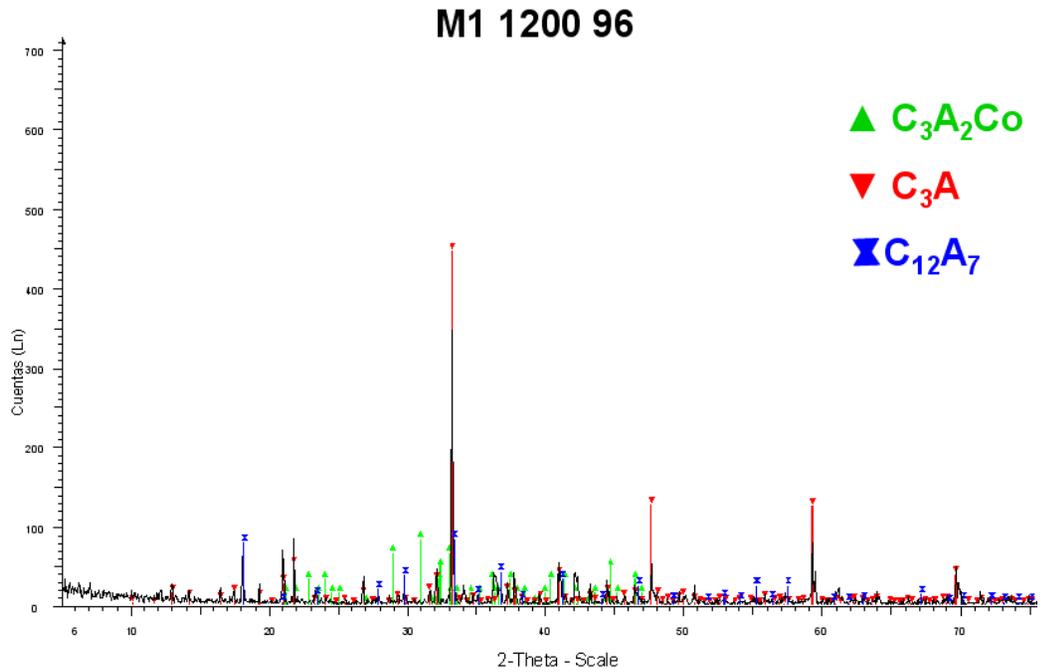


Figura 3. Difractograma para M1 a 1200 ° C con 96 horas de reacción.

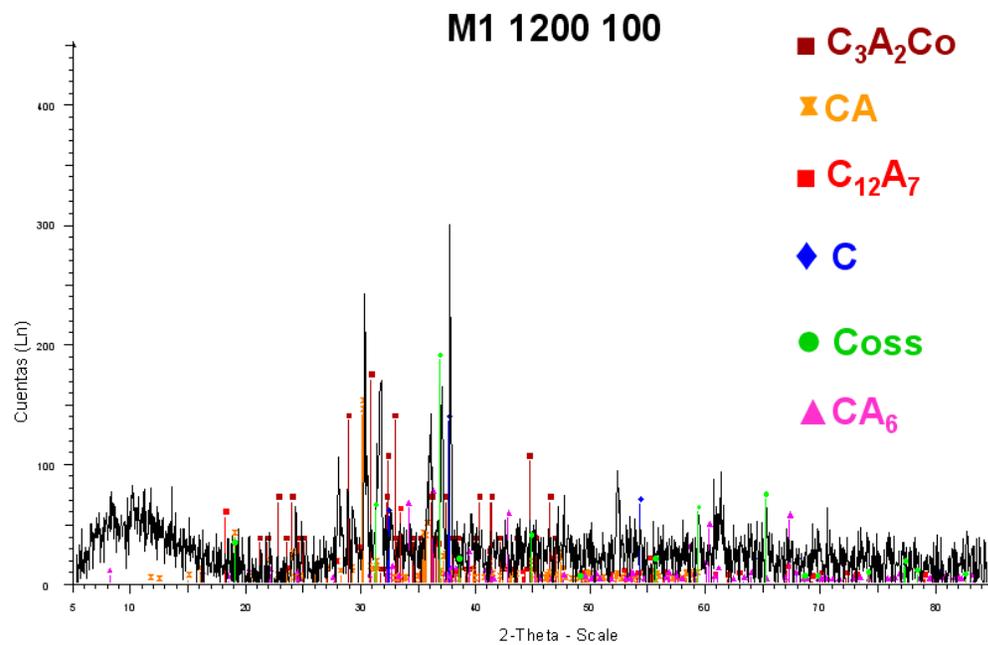


Figura 4. Difractograma para M1 a 1200 ° C con 100 horas de reacción.

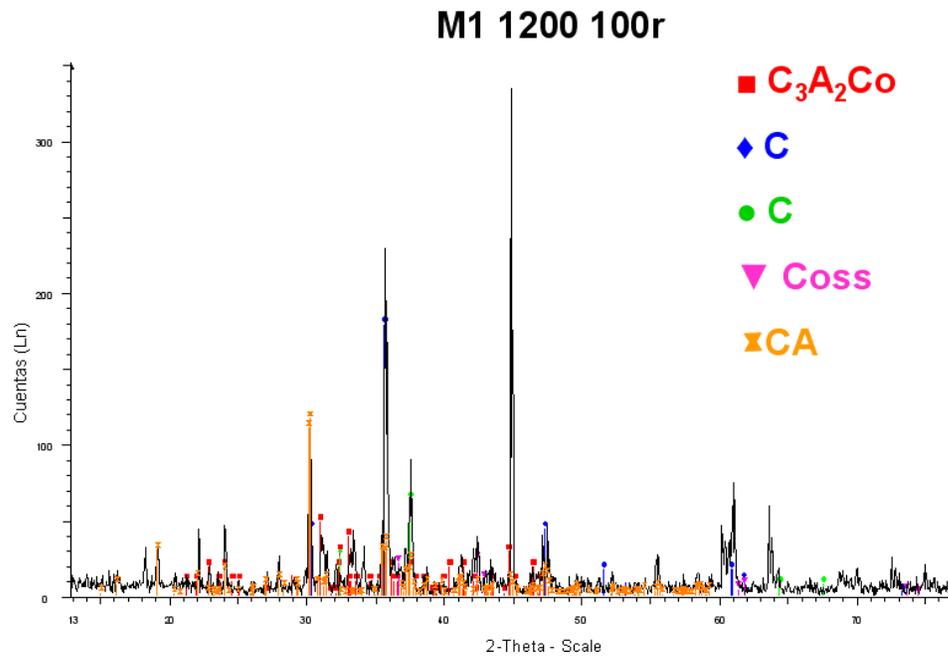


Figura 5. Difractograma para M1 a 1200 ° C con 100 horas de reacción.
Análisis repetido (r).

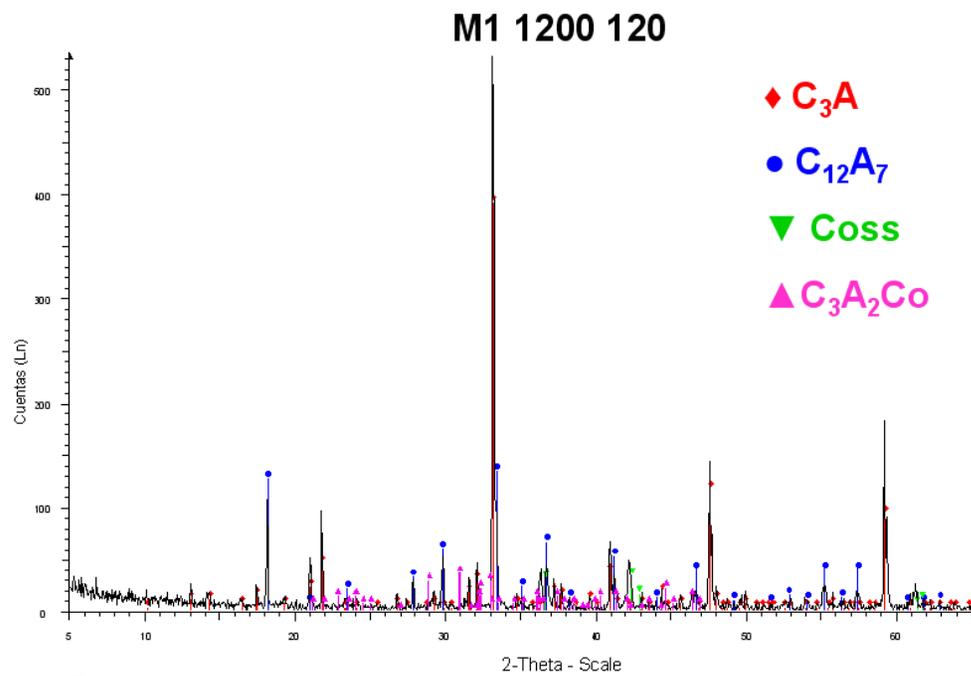


Figura 6. Difractograma para M1 a 1200 ° C con 120 horas de reacción.

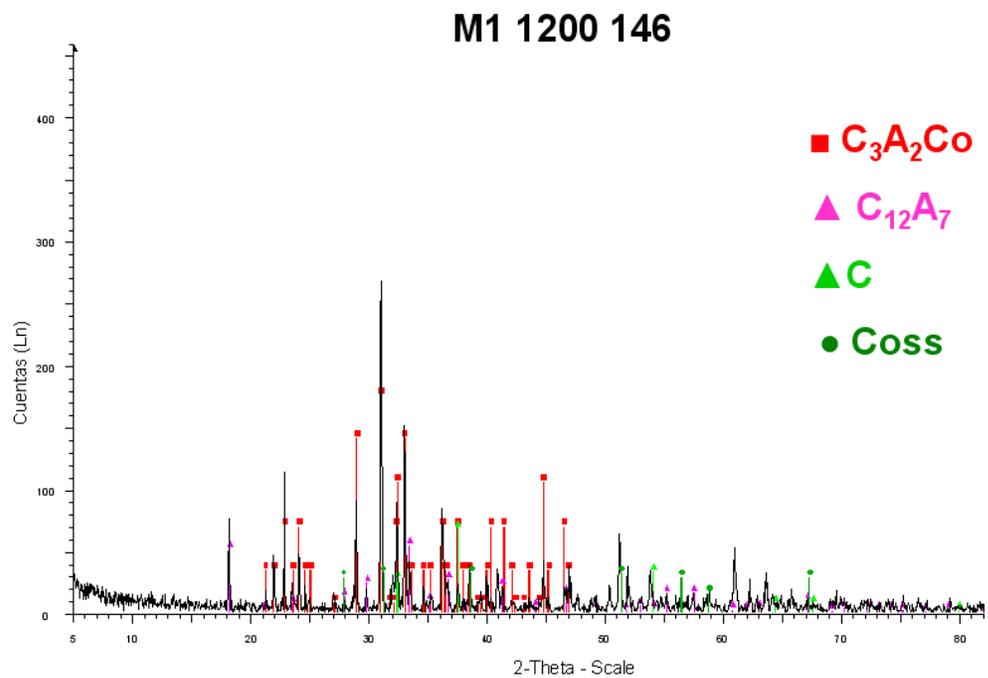


Figura 7. Difractograma para M1 a 1200 ° C con 146 horas de reacción.

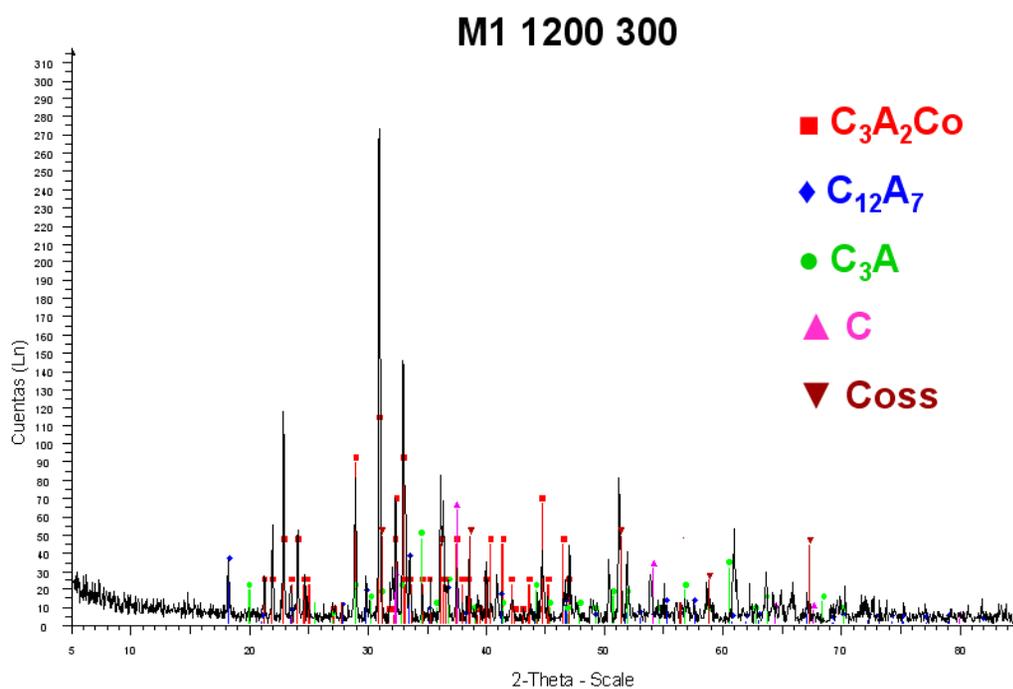


Figura 8. Difractograma para M1 a 1200 ° C con 300 horas de reacción.

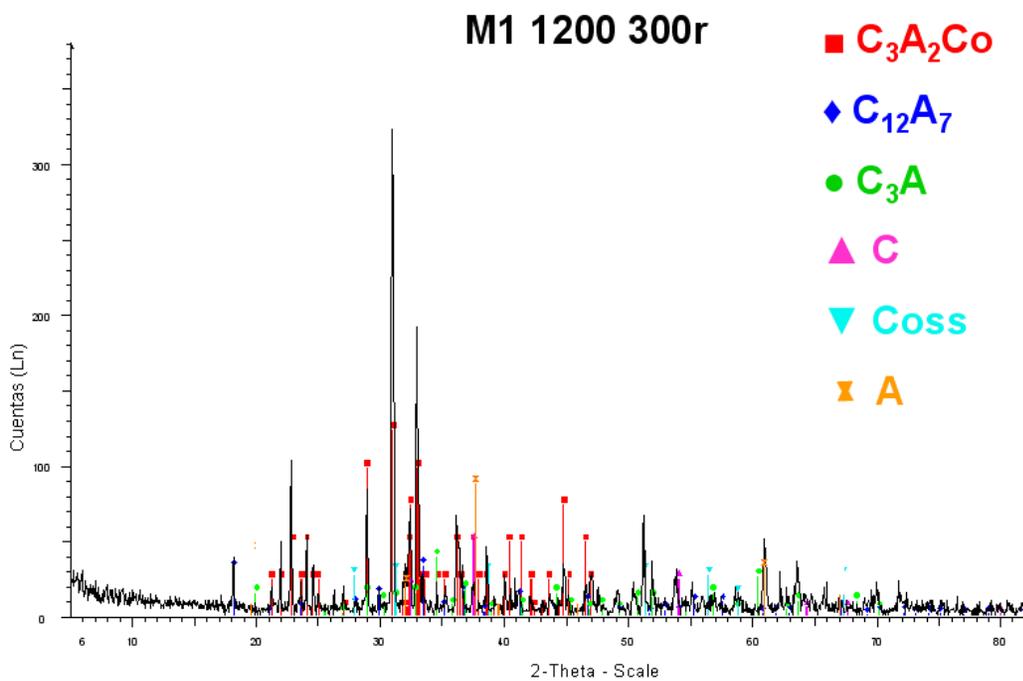


Figura 9. Difractograma para M1 a 1200 ° C con 300 horas de reacción.
Análisis repetido (r).

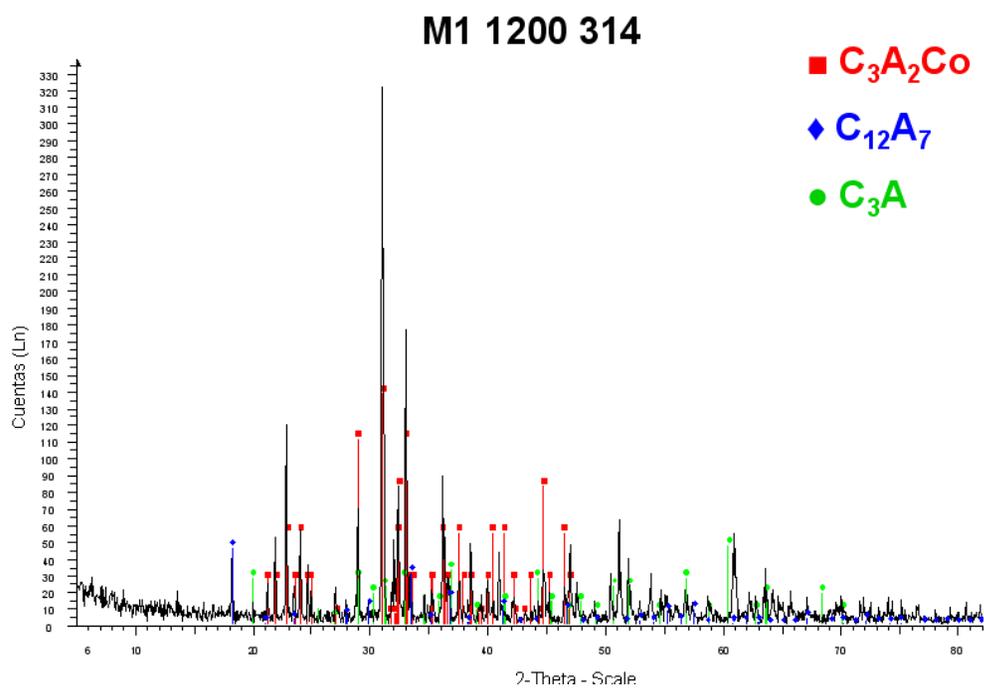


Figura 10. Difractograma para M1 a 1200 ° C con 314 horas de reacción.

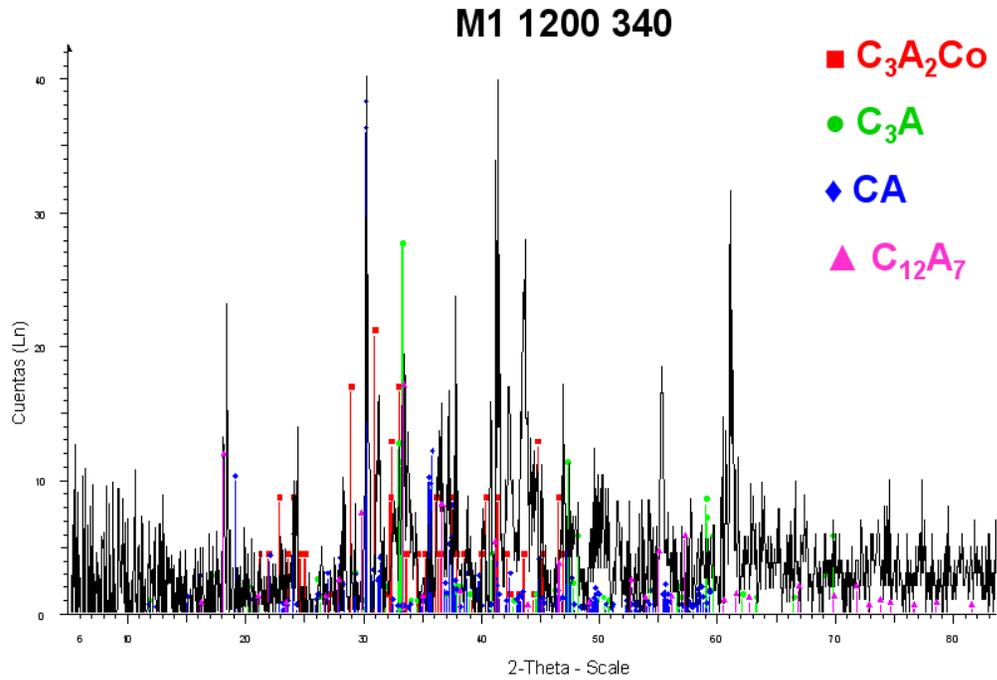


Figura 11. Difractograma para M1 a 1200 ° C con 340 horas de reacción.

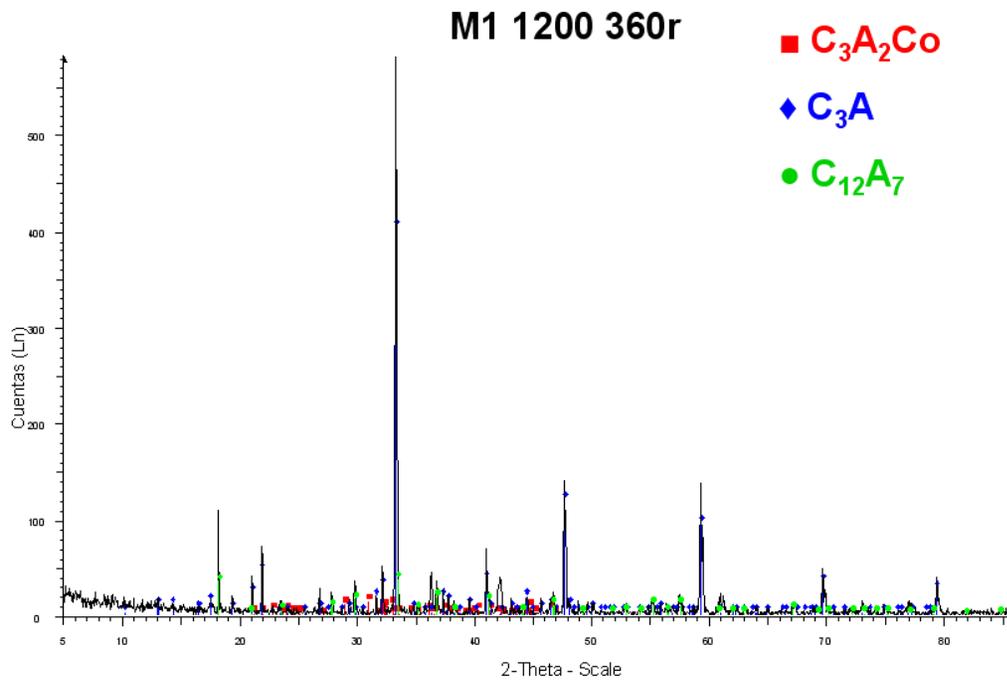


Figura 12. Difractograma para M1 a 1200 ° C con 360 horas de reacción.
Análisis repetido (r).

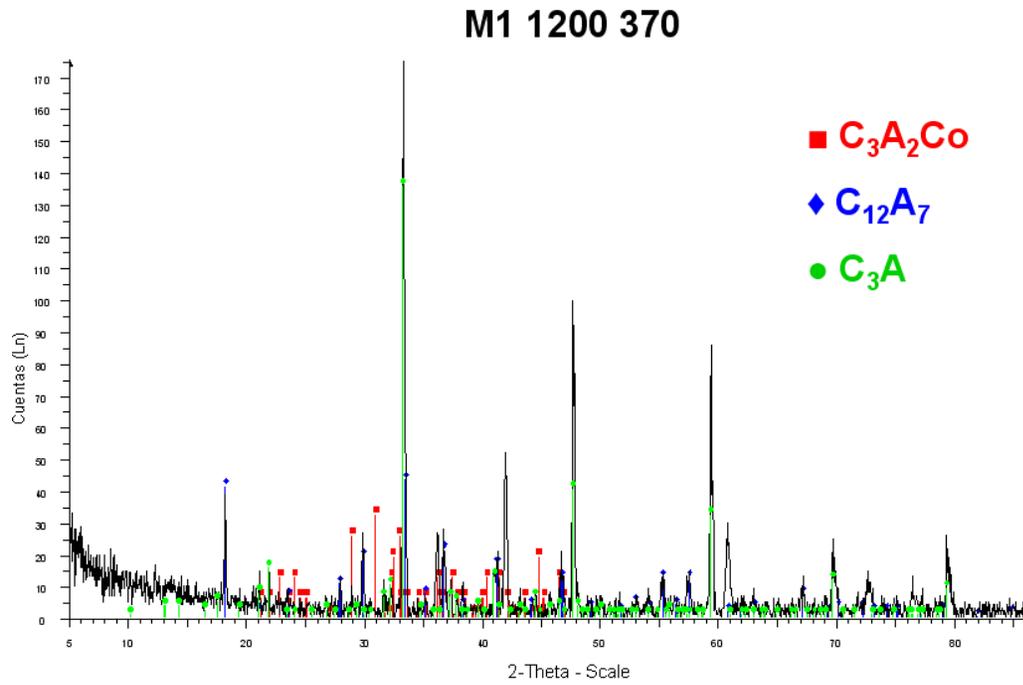


Figura 13. Difractograma para M1 a 1200 ° C con 370 horas de reacción.

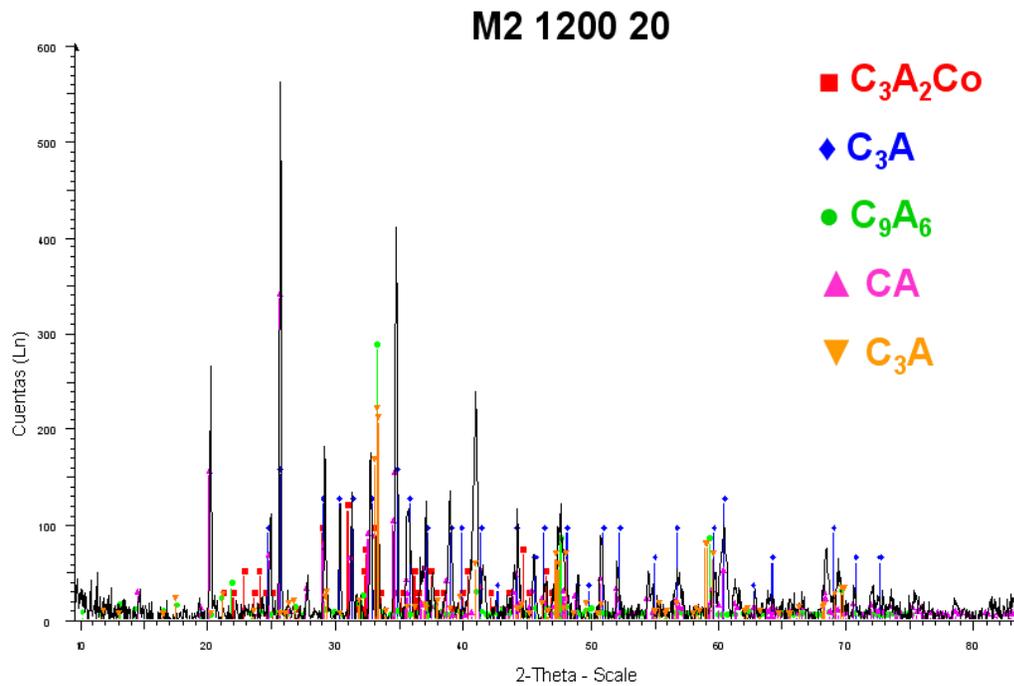


Figura 14. Difractograma para M2 a 1200 ° C con 20 horas de reacción.

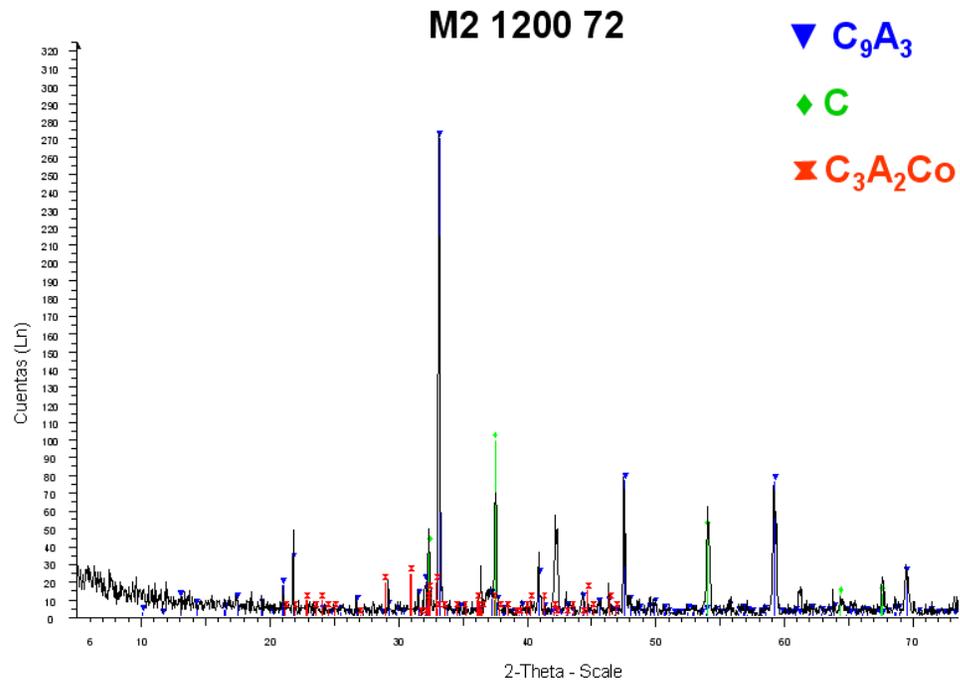


Figura 15. Difractograma para M2 a 1200 ° C con 72 horas de reacción.

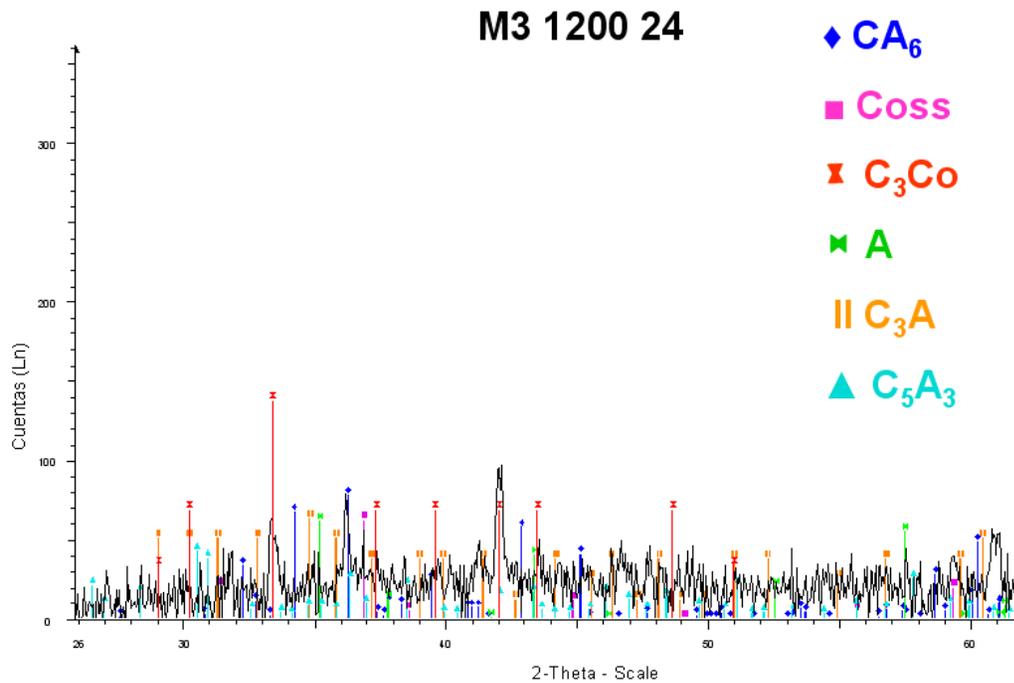


Figura 16. Difractograma para M3 a 1200 ° C con 24 horas de reacción.

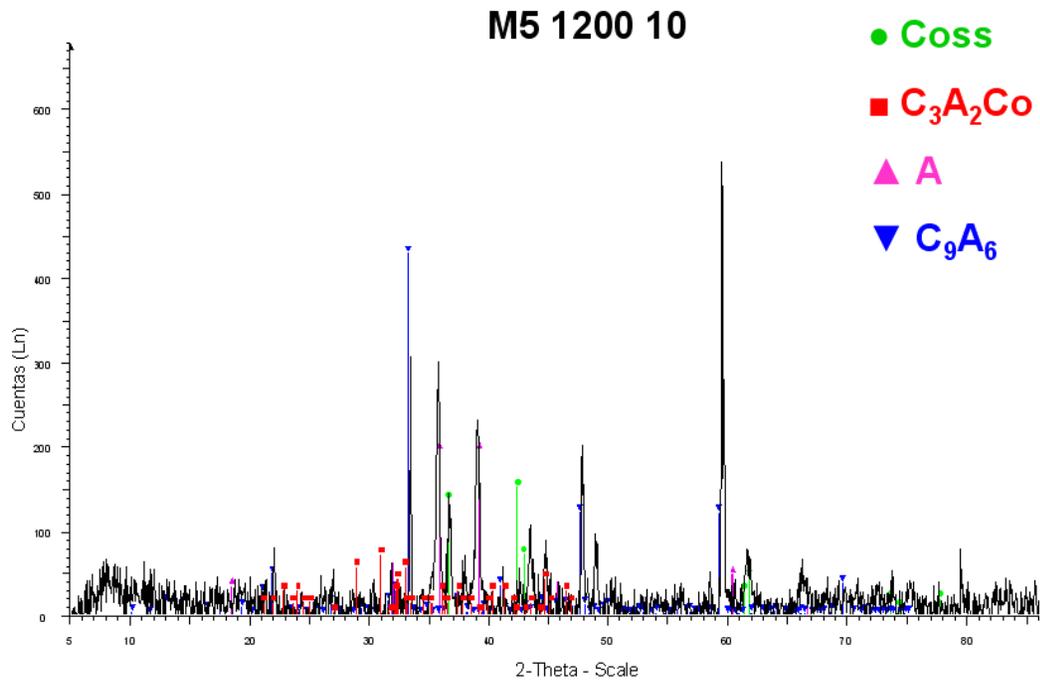


Figura 17. Difractograma para M5 a 1200 ° C con 10 horas de reacción.

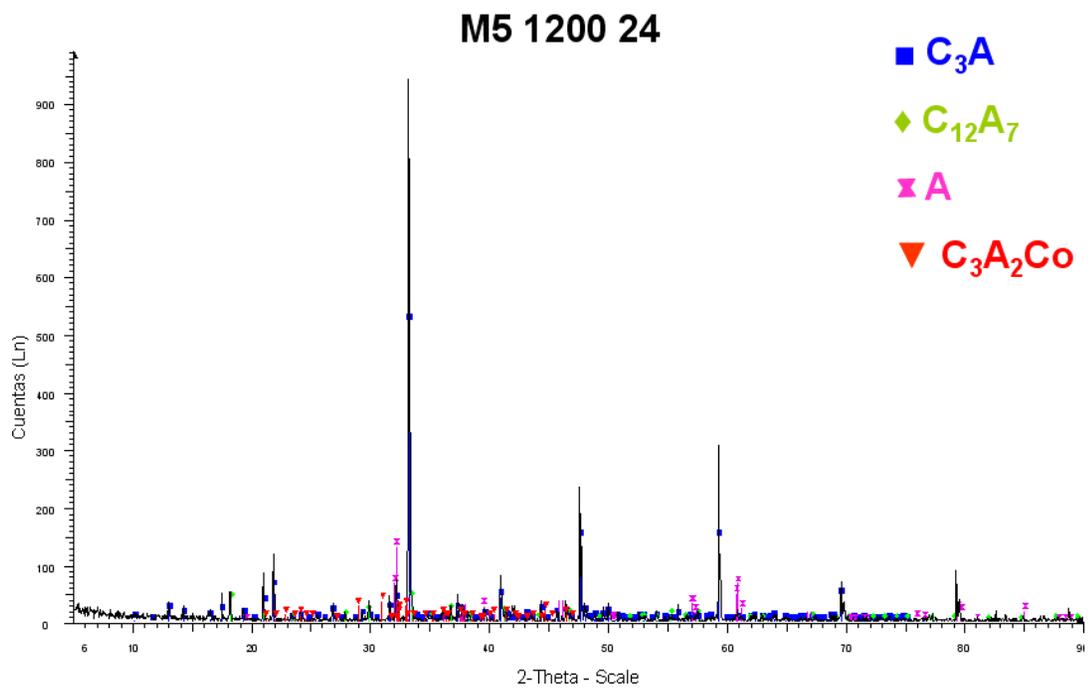


Figura 18. Difractograma para M5 a 1200 ° C con 24 horas de reacción.

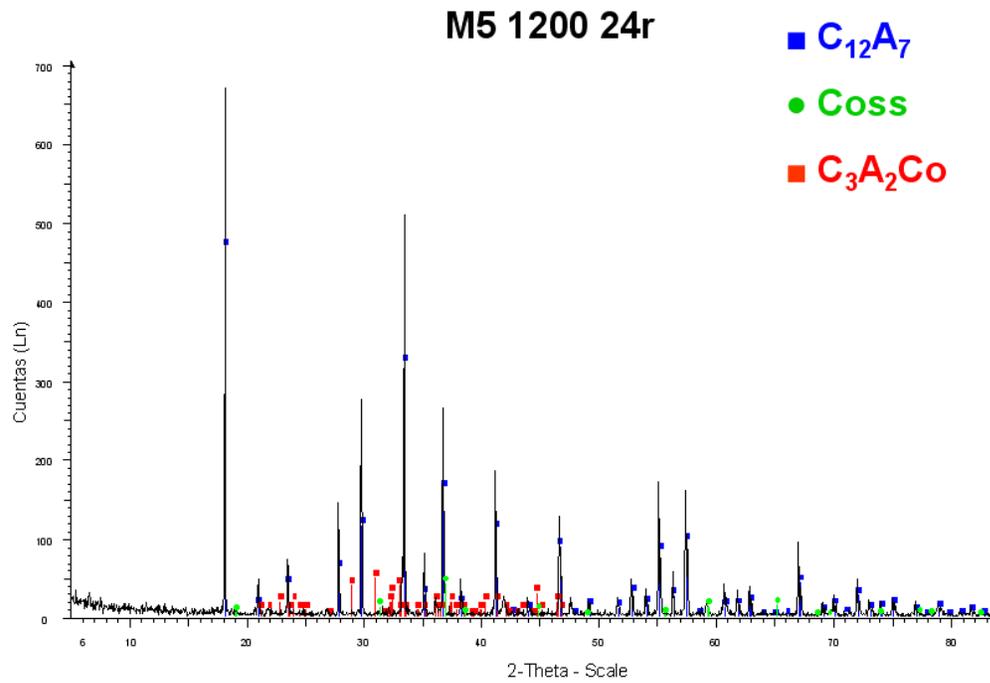


Figura 19. Difractograma para M5 a 1200 ° C con 24 horas de reacción.
Análisis repetido (r).

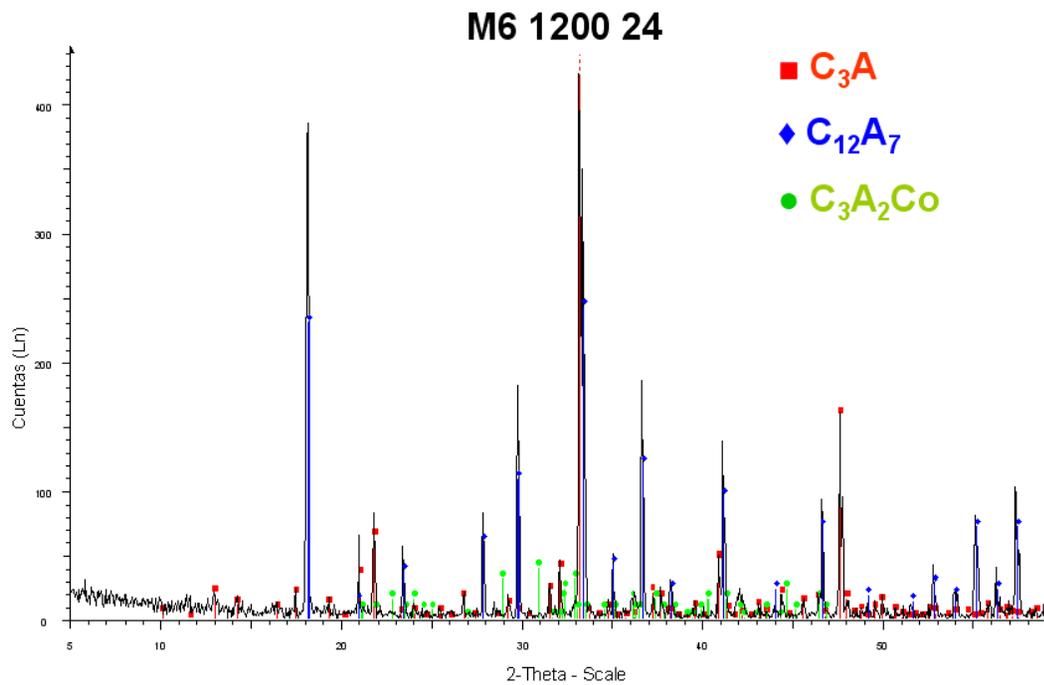


Figura 20. Difractograma para M6 a 1200 ° C con 24 horas de reacción.

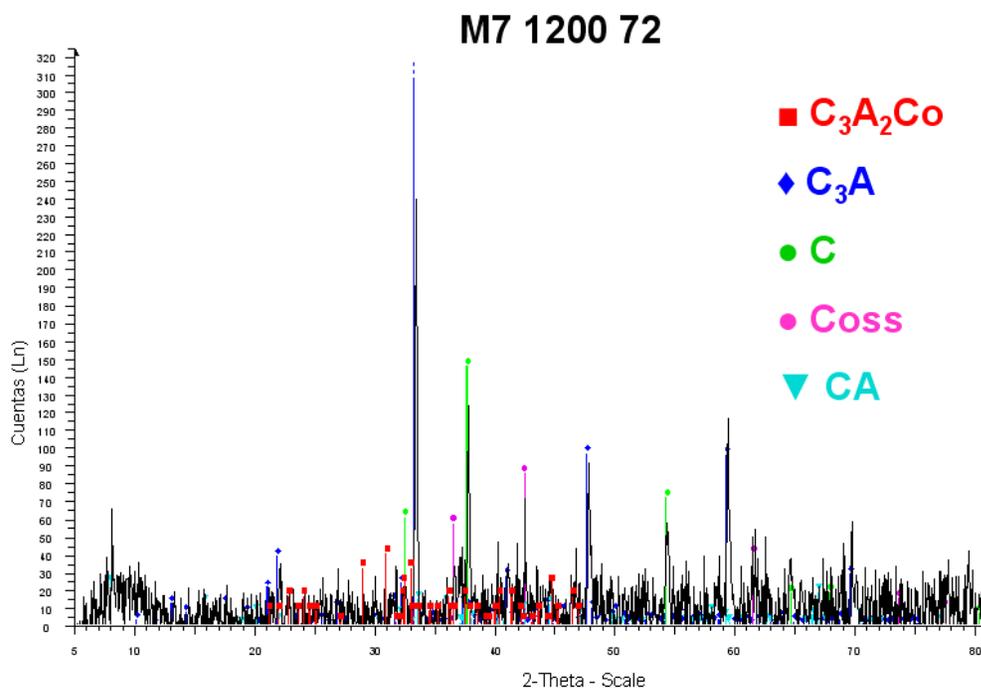


Figura 21. Difractograma para M7 a 1200 ° C con 72 horas de reacción.

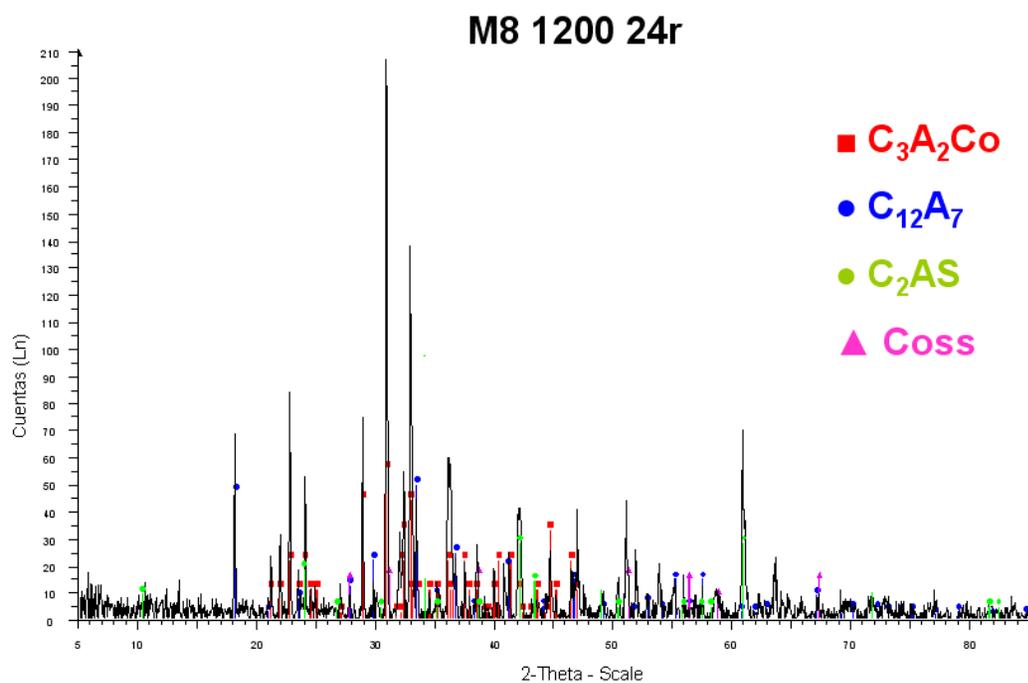


Figura 22. Difractograma para M8 a 1200 ° C con 24 horas de reacción. Análisis repetido (r).

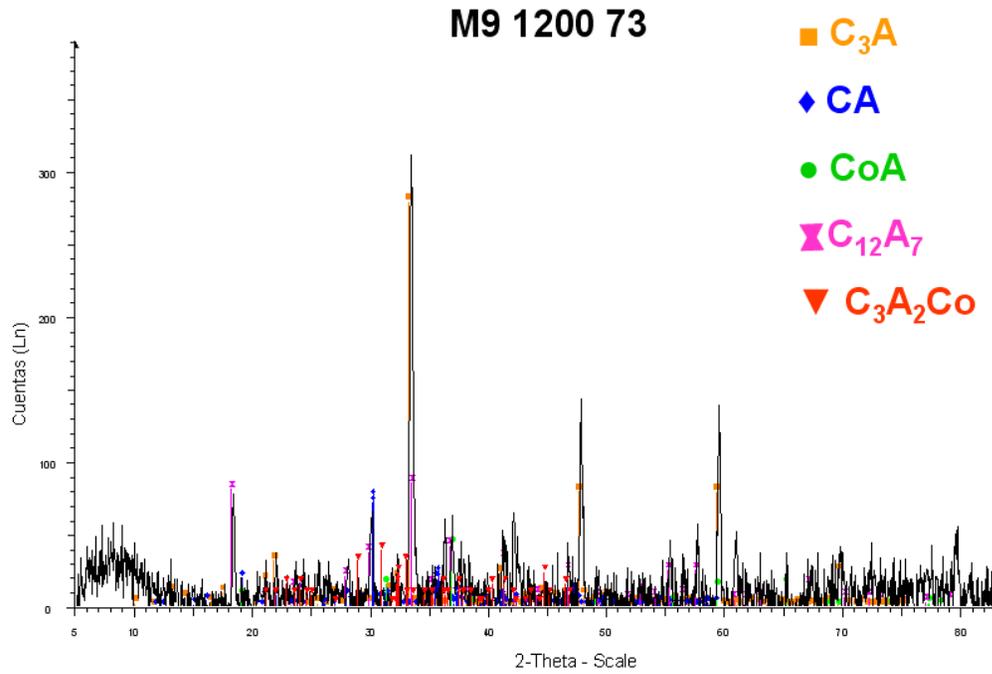


Figura 23. Difractograma para M9 a 1200 ° C con 73 horas de reacción.

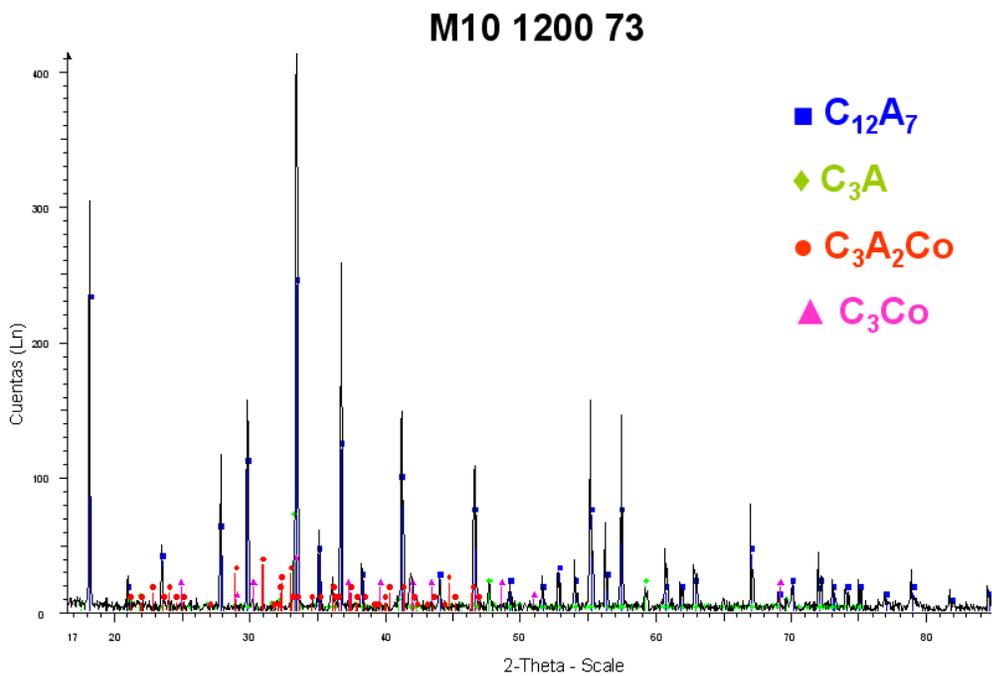


Figura 24. Difractograma para M10 a 1200 ° C con 73 horas de reacción.

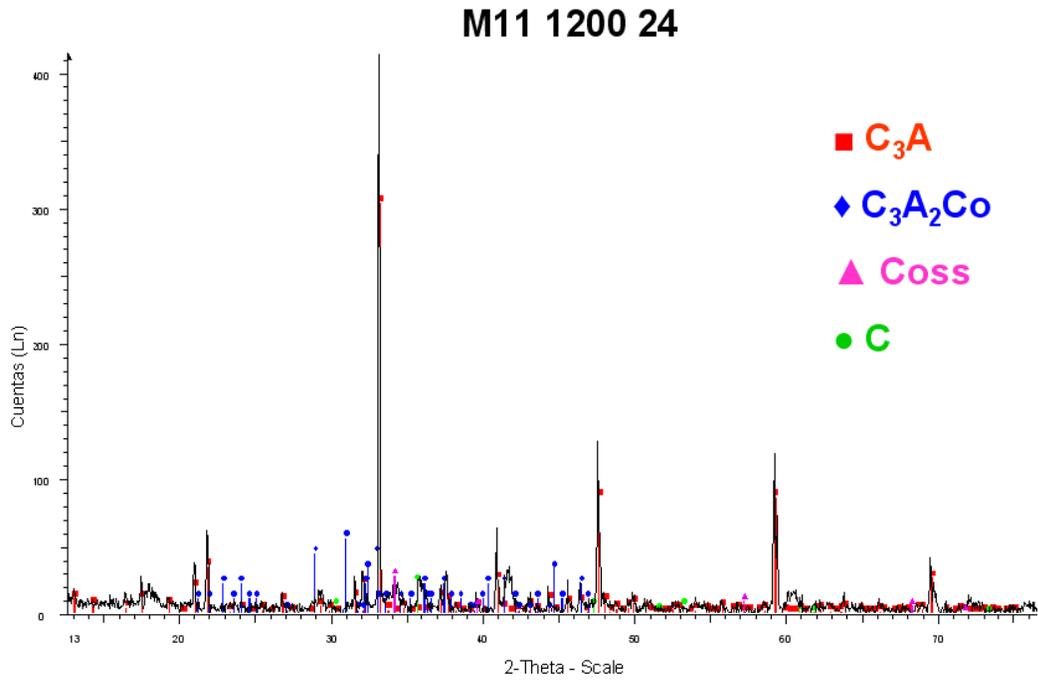


Figura 25. Difractograma para M11 a 1200 ° C con 24 horas de reacción.

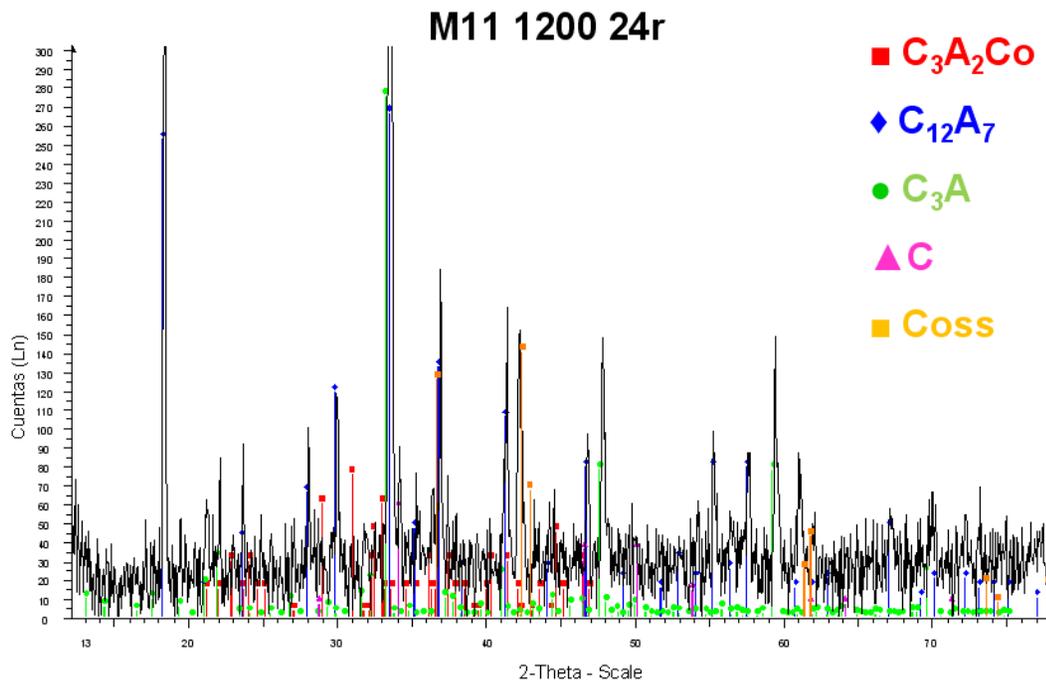


Figura 26. Difractograma para M11 a 1200 ° C con 24 horas de reacción.
Análisis repetido (r).

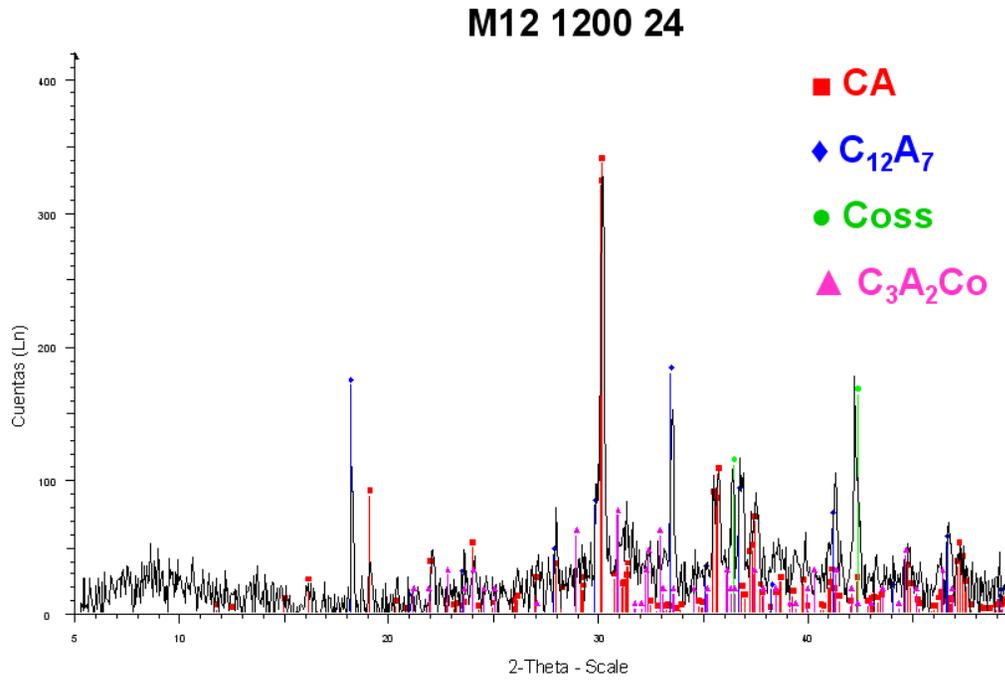


Figura 27. Difractograma para M12 a 1200 ° C con 24 horas de reacción.

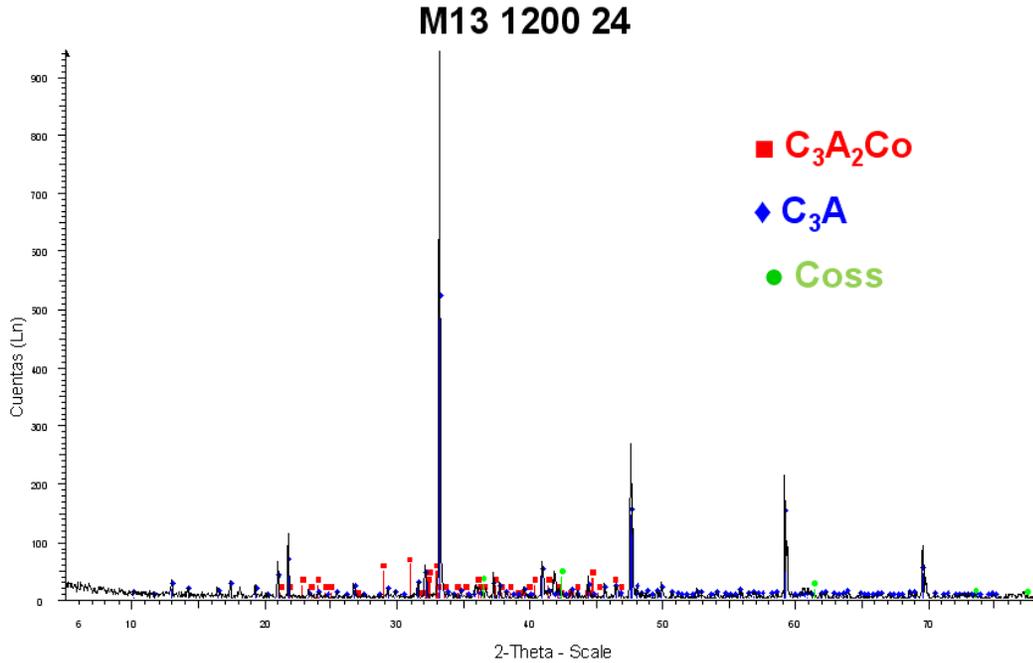


Figura 28. Difractograma para M13 a 1200 ° C con 24 horas de reacción.

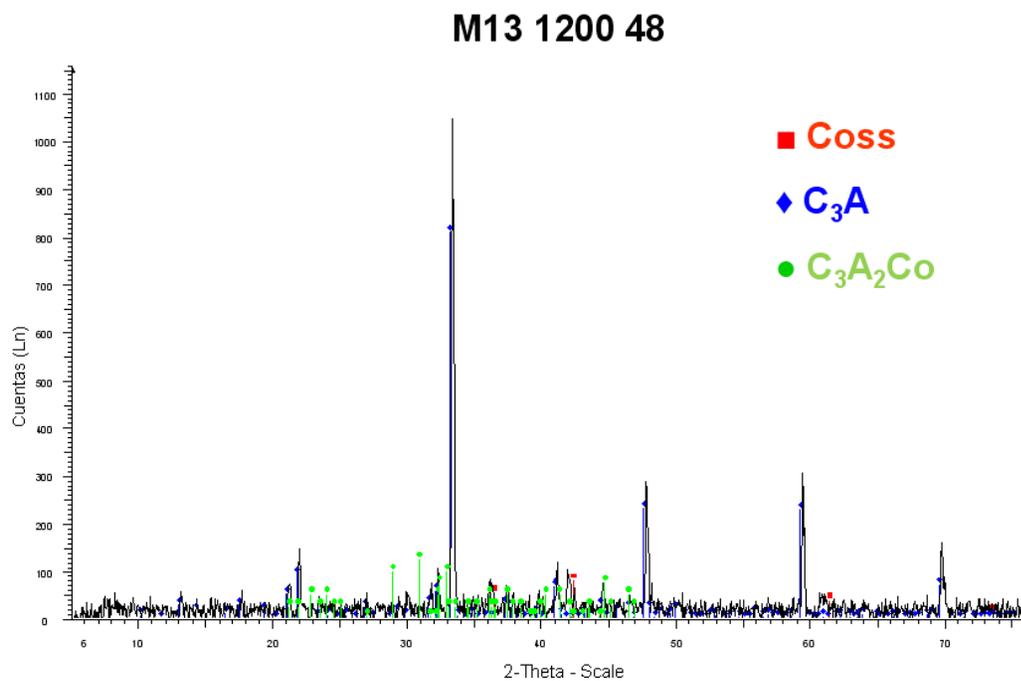


Figura 29. Difractograma para M13 a 1200 ° C con 48 horas de reacción.

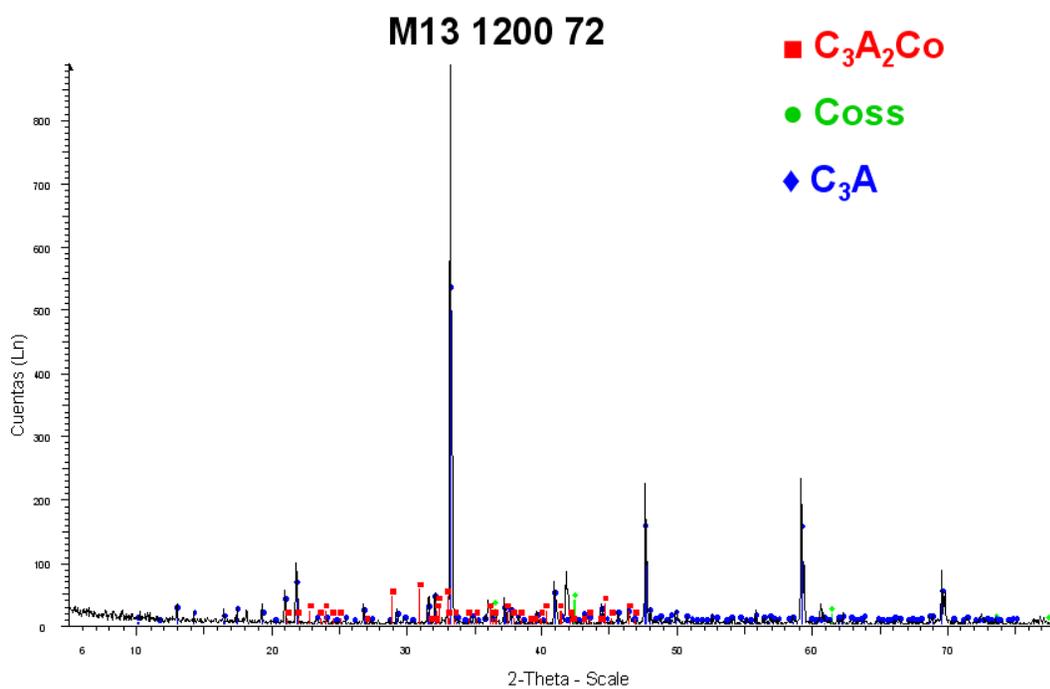


Figura 30. Difractograma para M13 a 1200 ° C con 72 horas de reacción.

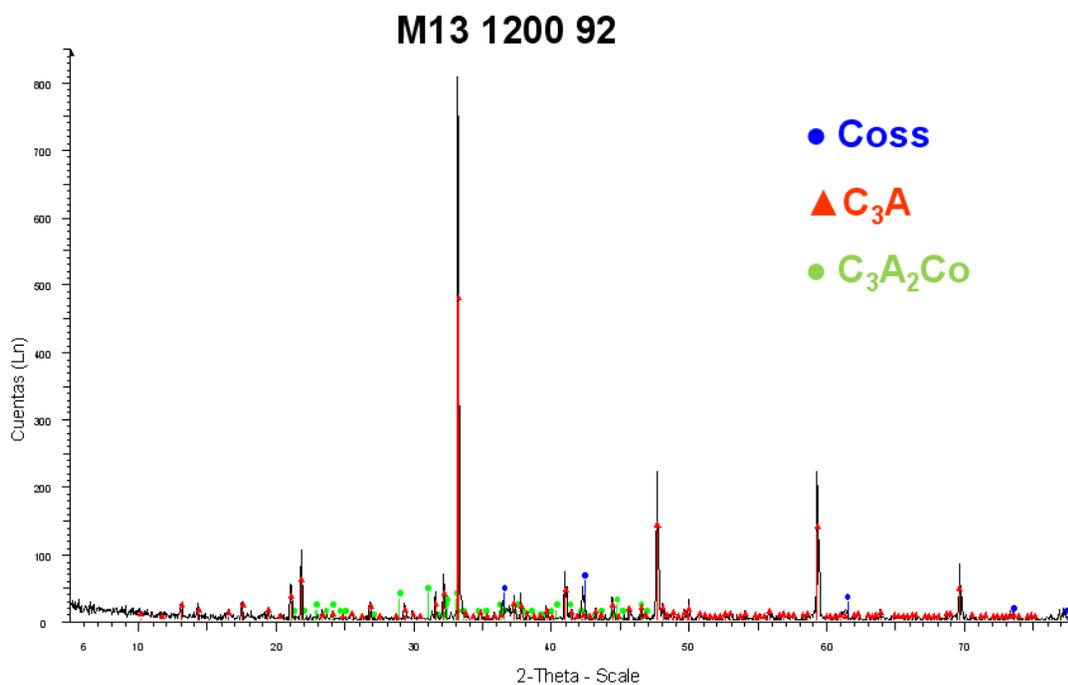


Figura 31. Difractograma para M13 a 1200 ° C con 92 horas de reacción.

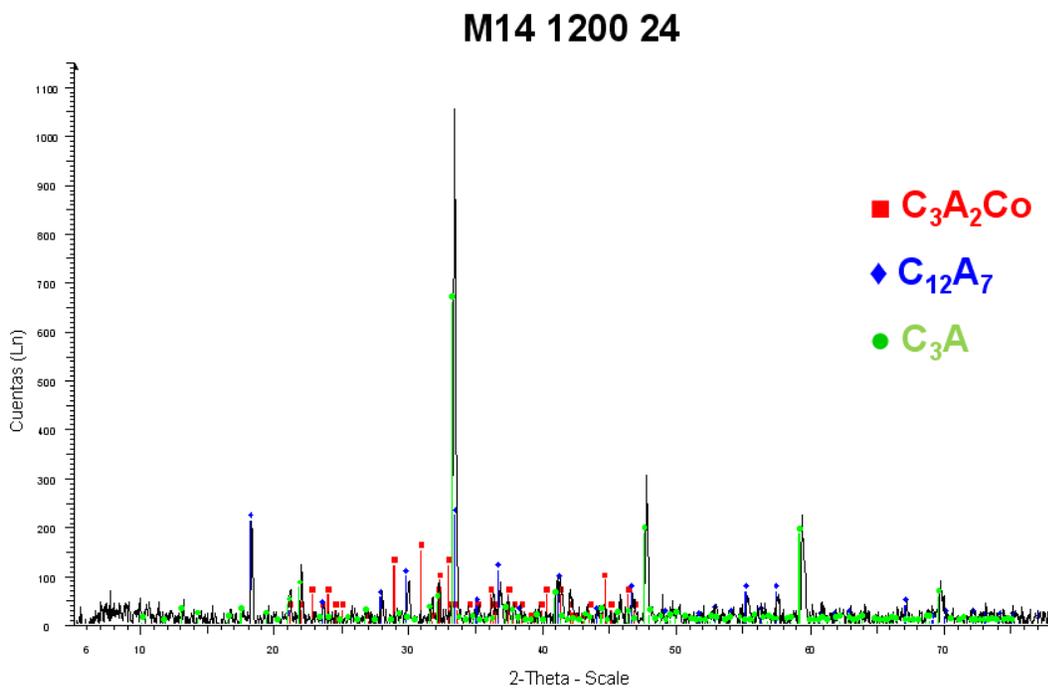


Figura 32. Difractograma para M14 a 1200 ° C con 24 horas de reacción.

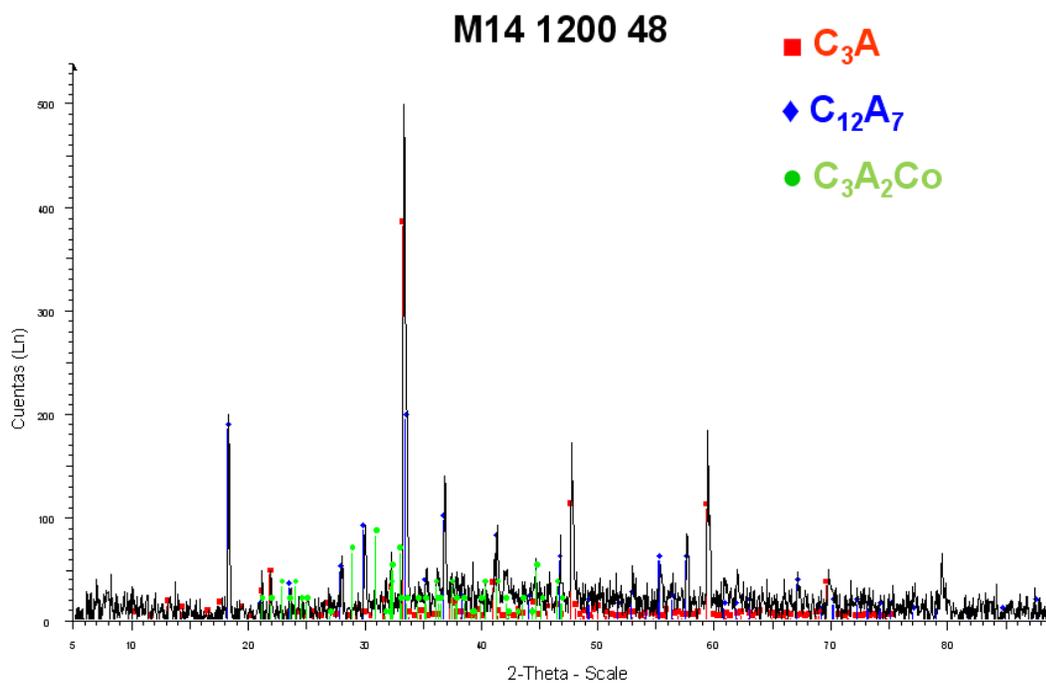


Figura 33. Difractograma para M14 a 1200 ° C con 48 horas de reacción.

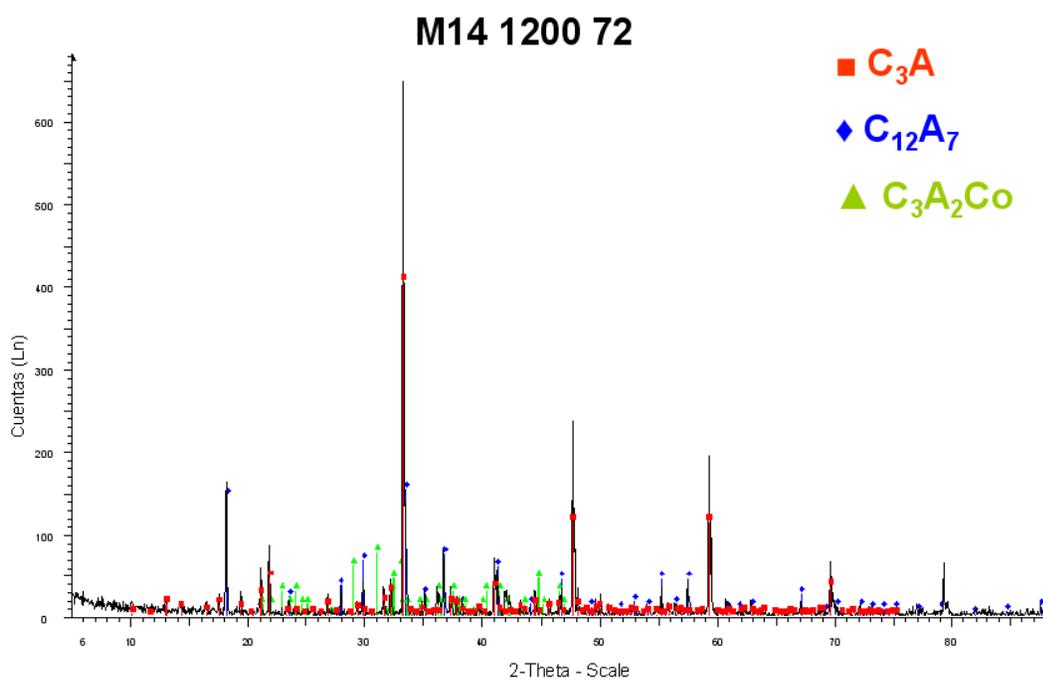


Figura 34. Difractograma para M14 a 1200 ° C con 72 horas de reacción.

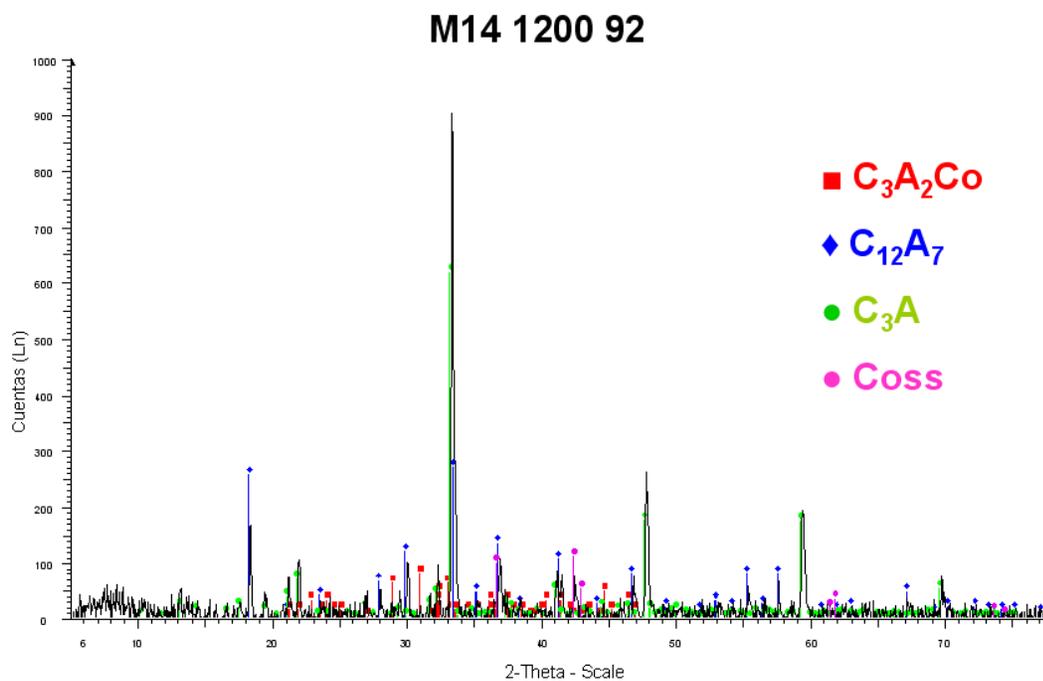


Figura 35. Difractograma para M14 a 1200 ° C con 92 horas de reacción.

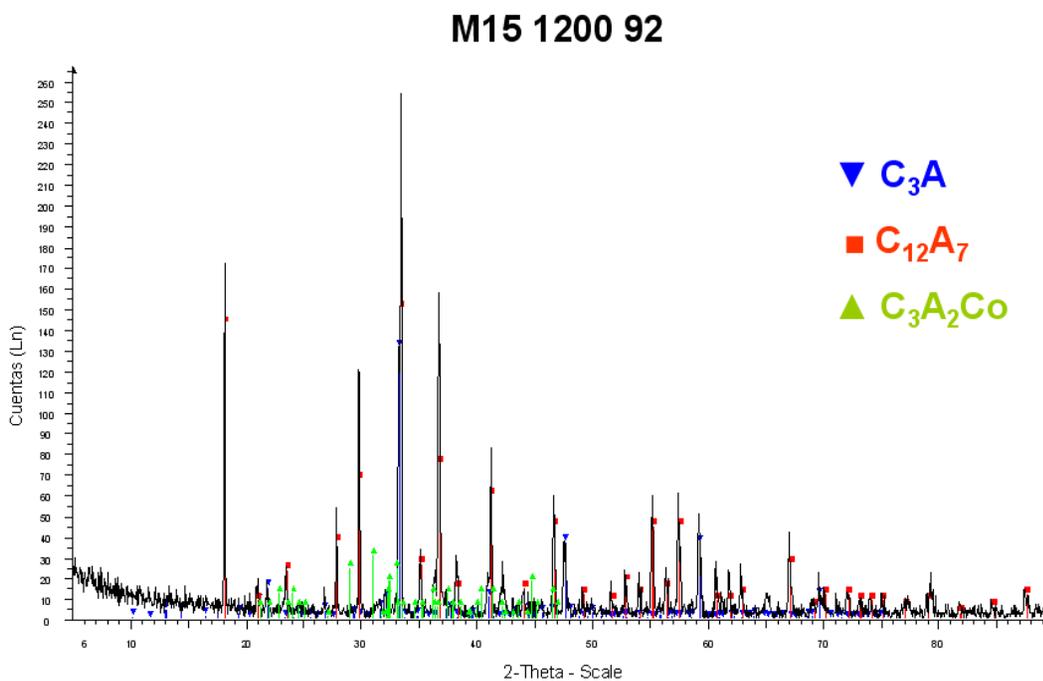


Figura 36. Difractograma para M15 a 1200 ° C con 92 horas de reacción.

I. (b) Difractogramas de rayos X método de polvos a 1250 ° C

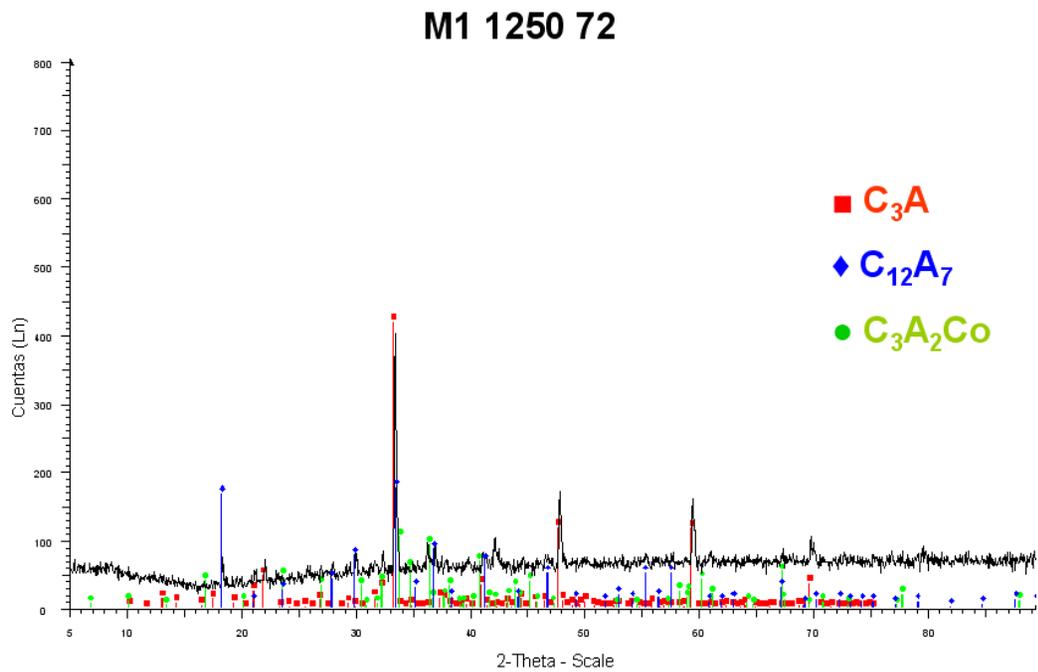


Figura 37. Difractograma para M1 a 1250 ° C con 72 horas de reacción.

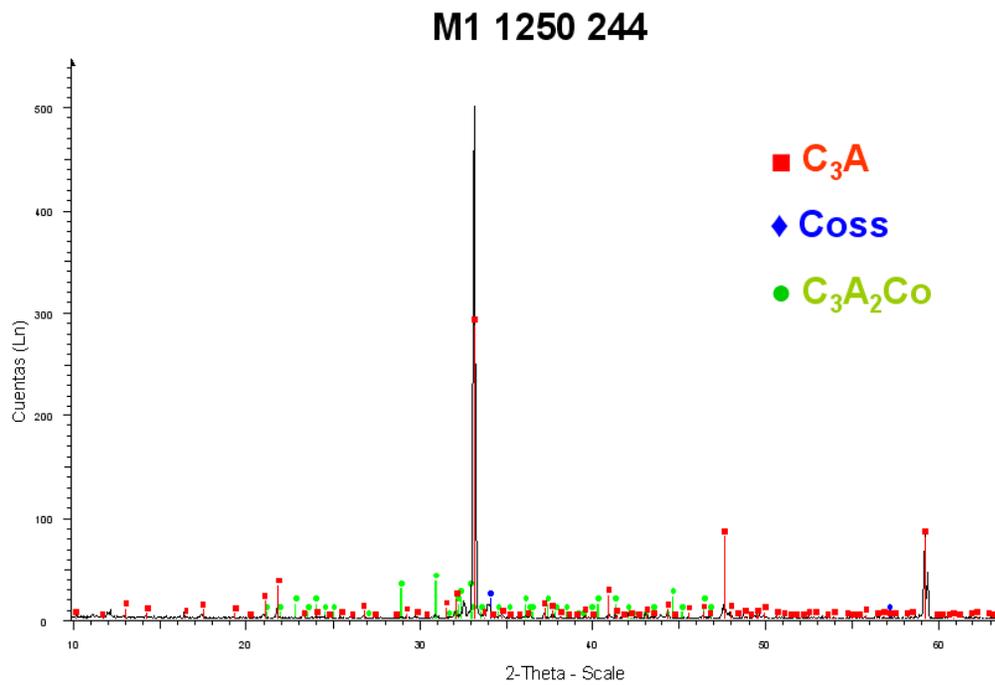


Figura 38. Difractograma para M1 a 1250 ° C con 244 horas de reacción.

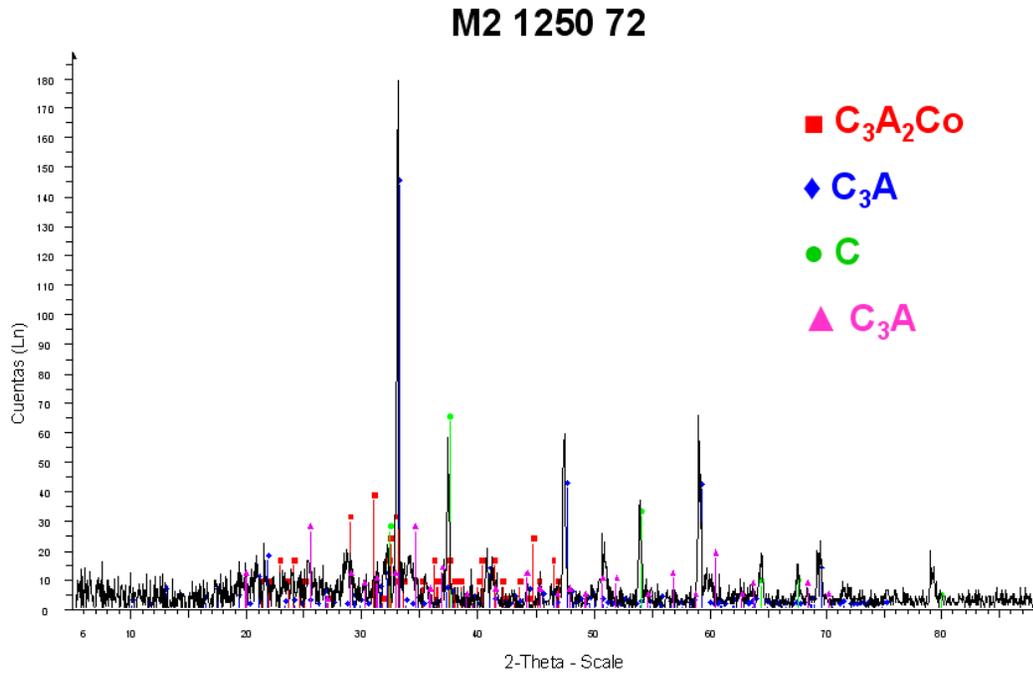


Figura 39. Difractograma para M2 a 1250 ° C con 72 horas de reacción.

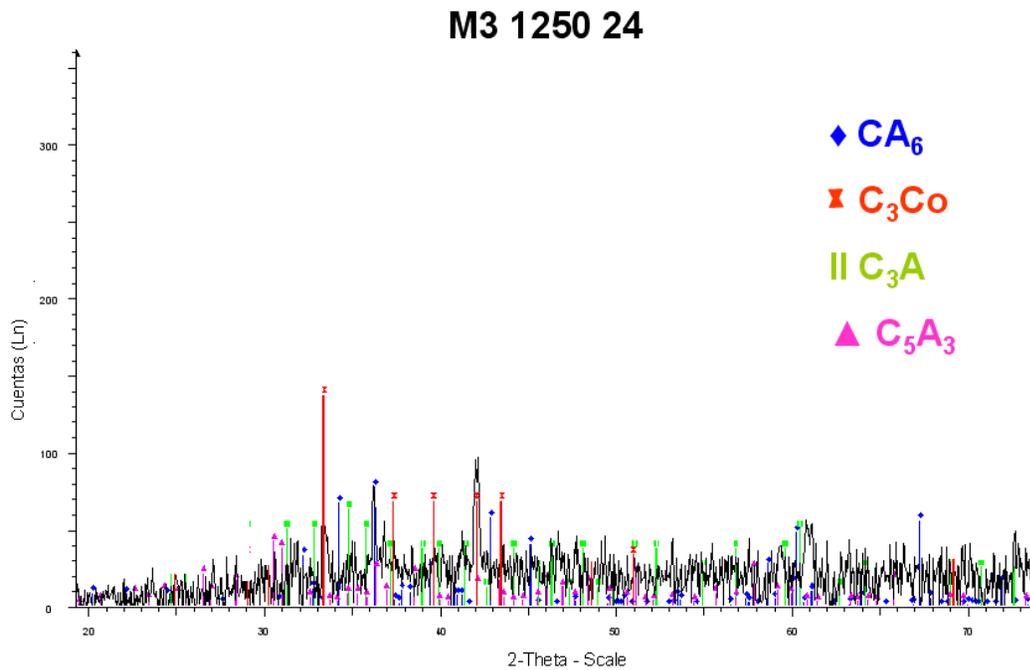


Figura 40. Difractograma para M3 a 1250 ° C con 24 horas de reacción.

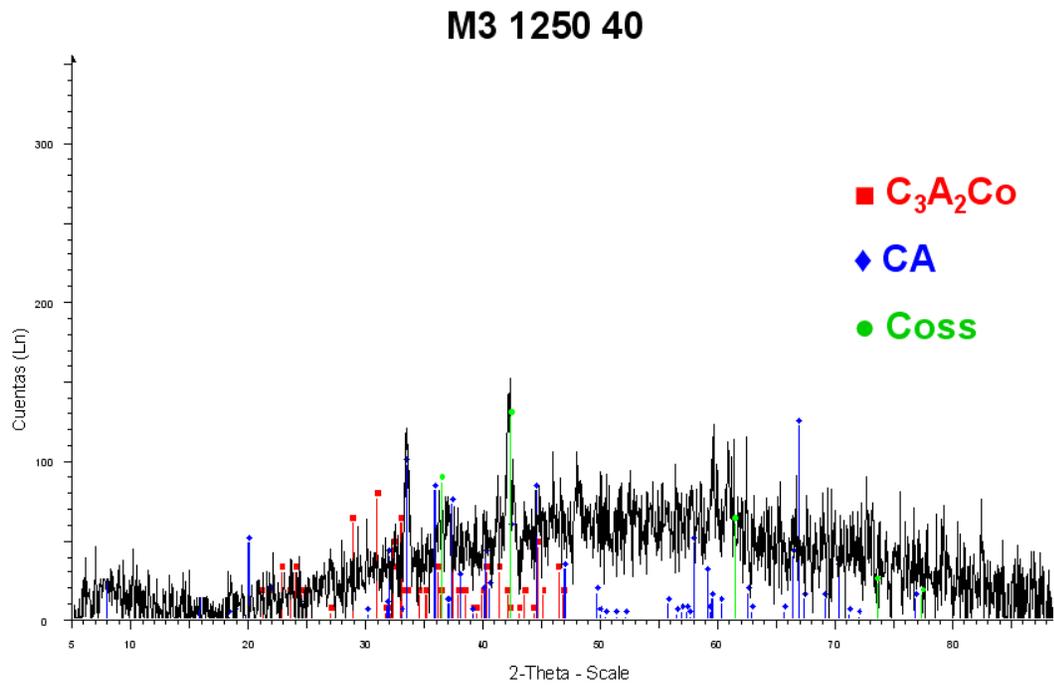


Figura 41. Difractograma para M3 a 1250 ° C con 40 horas de reacción.

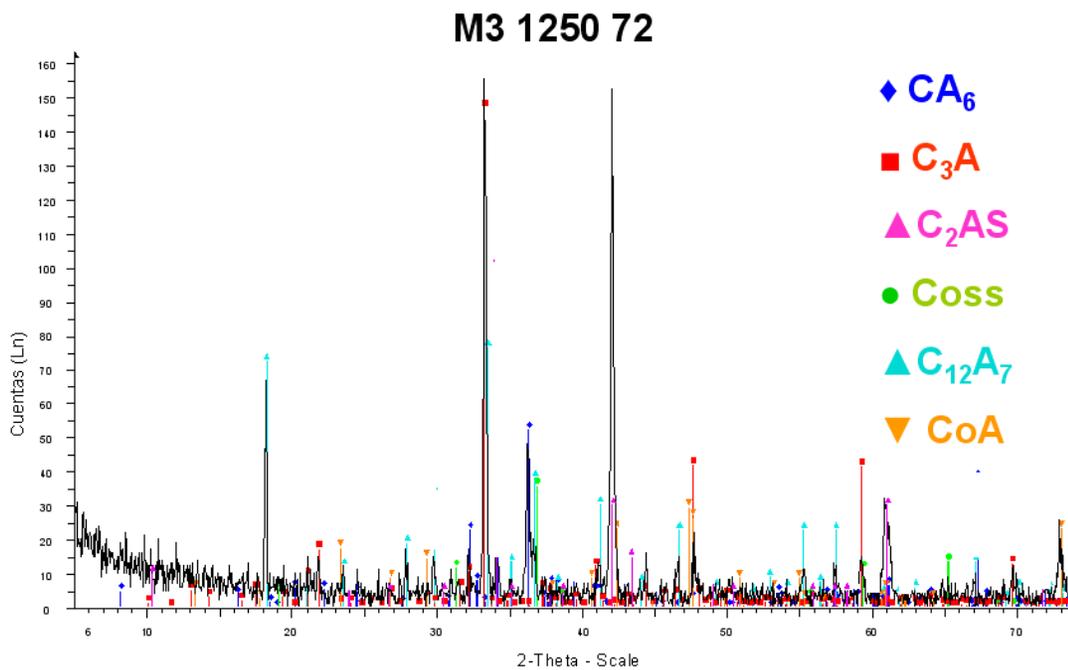


Figura 42. Difractograma para M3 a 1250 ° C con 72 horas de reacción.

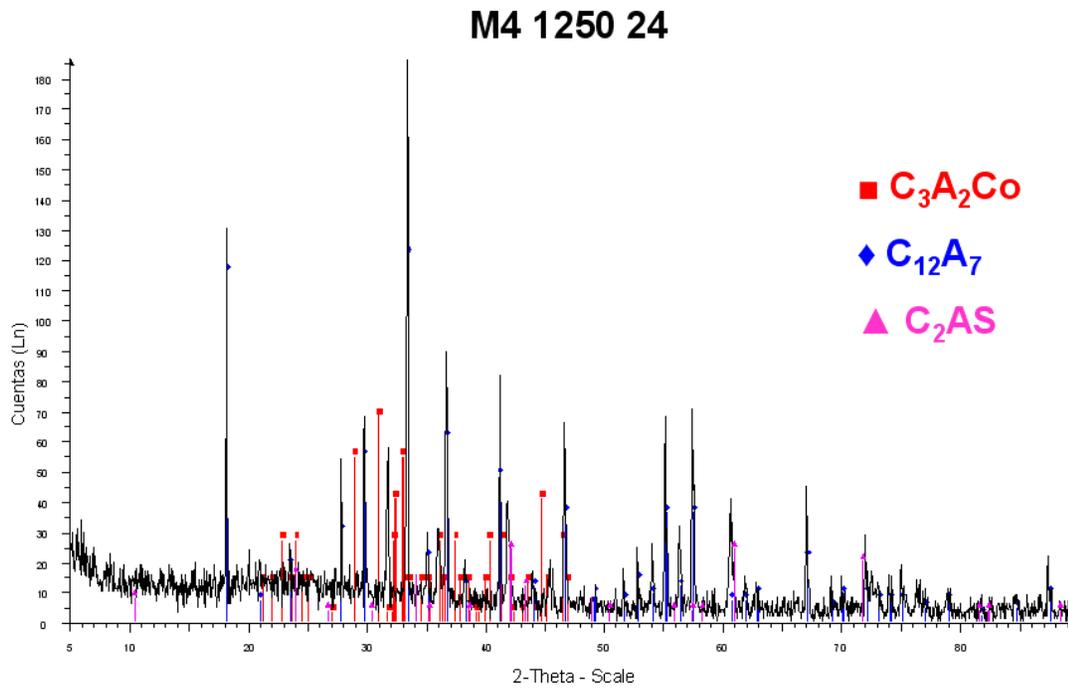


Figura 43. Difractograma para M4 a 1250 ° C con 24 horas de reacción.

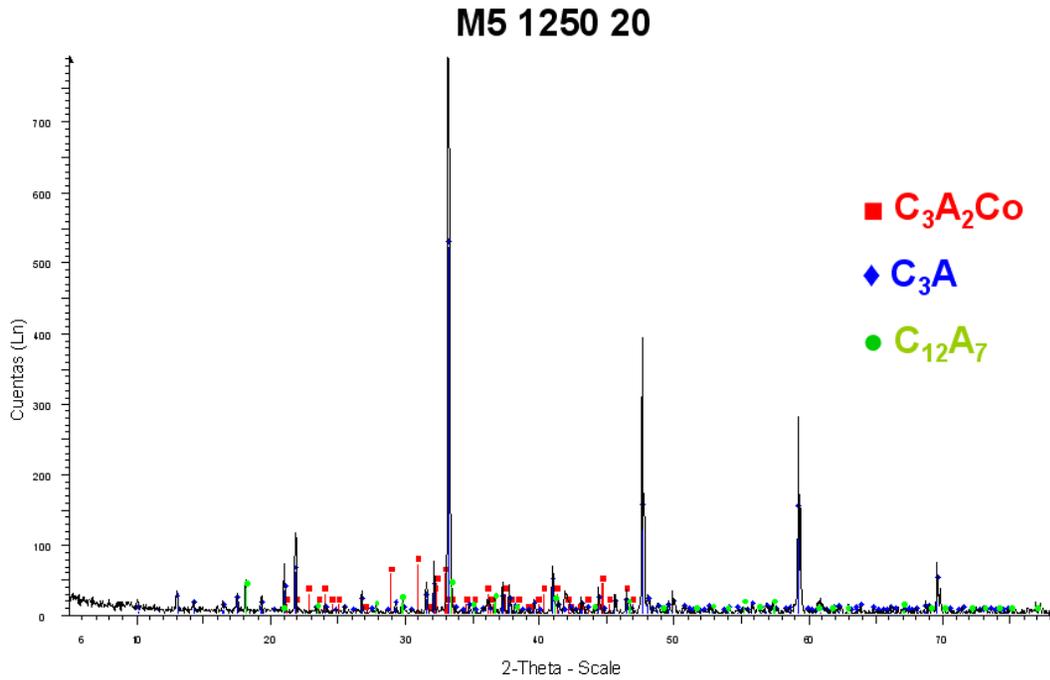


Figura 44. Difractograma para M5 a 1250 ° C con 20 horas de reacción.

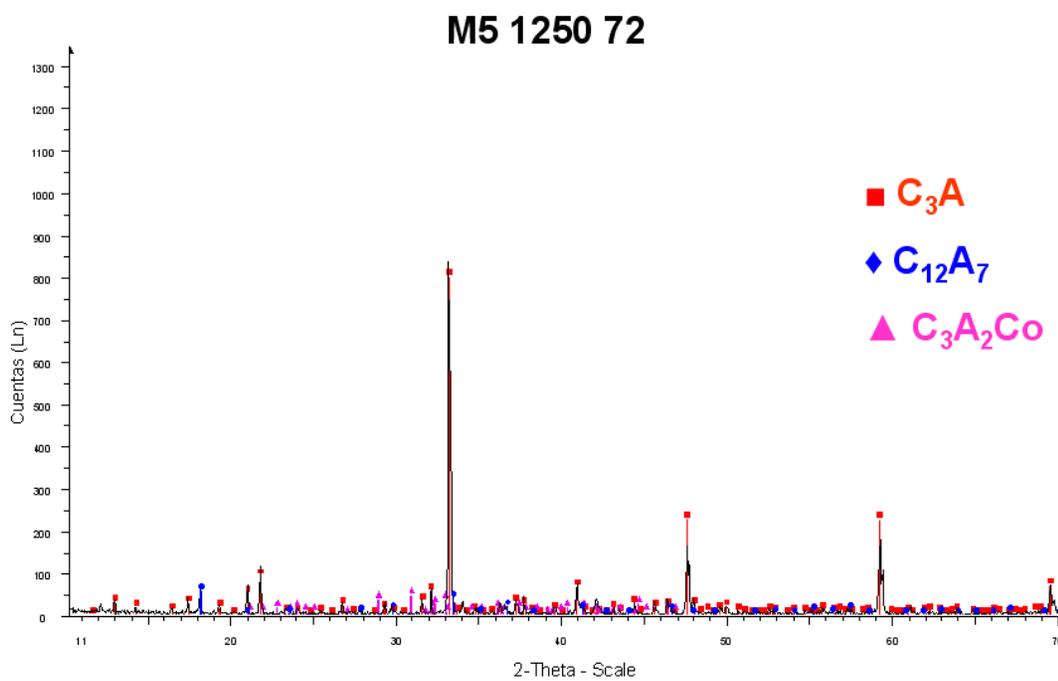


Figura 45. Difractograma para M5 a 1250 ° C con 72 horas de reacción.

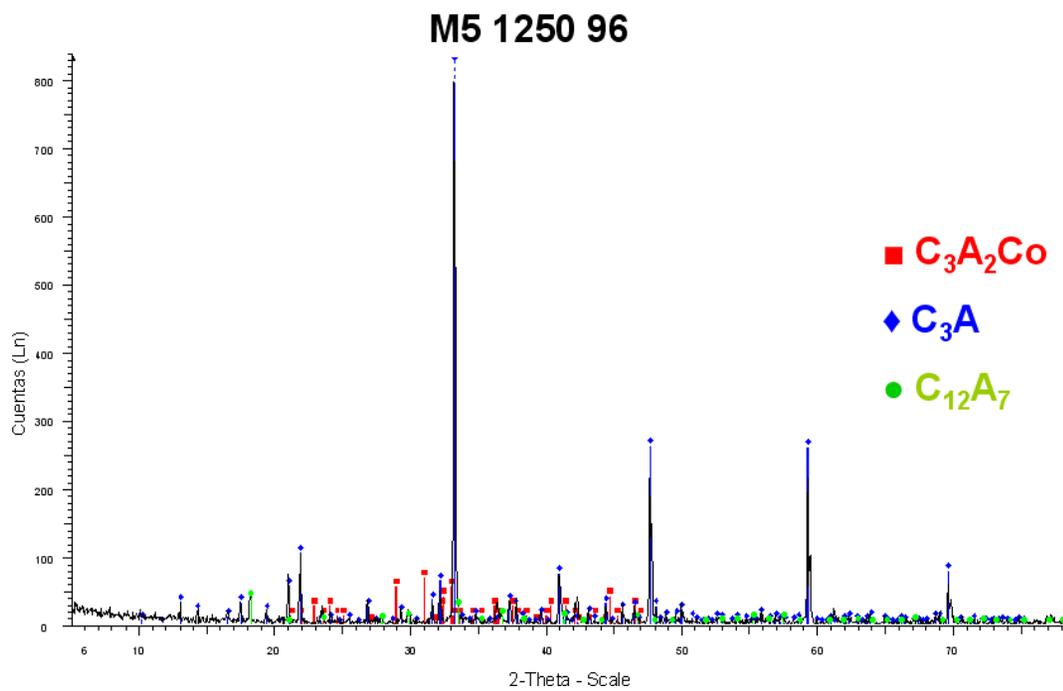


Figura 46. Difractograma para M5 a 1250 ° C con 96 horas de reacción.

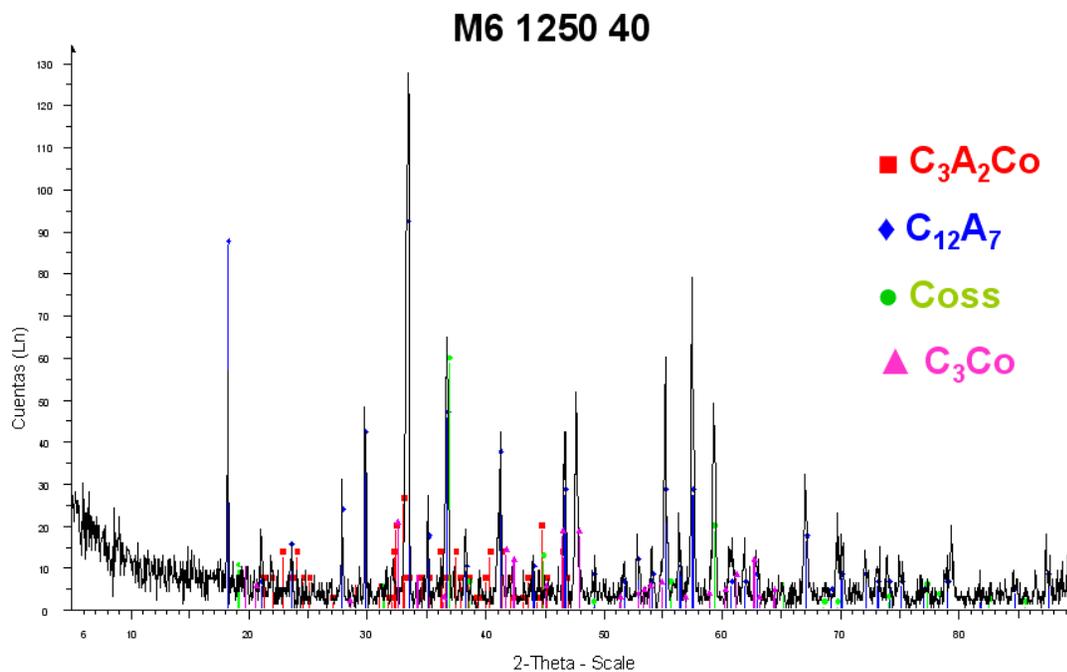


Figura 47. Difractograma para M6 a 1250 ° C con 40 horas de reacción.

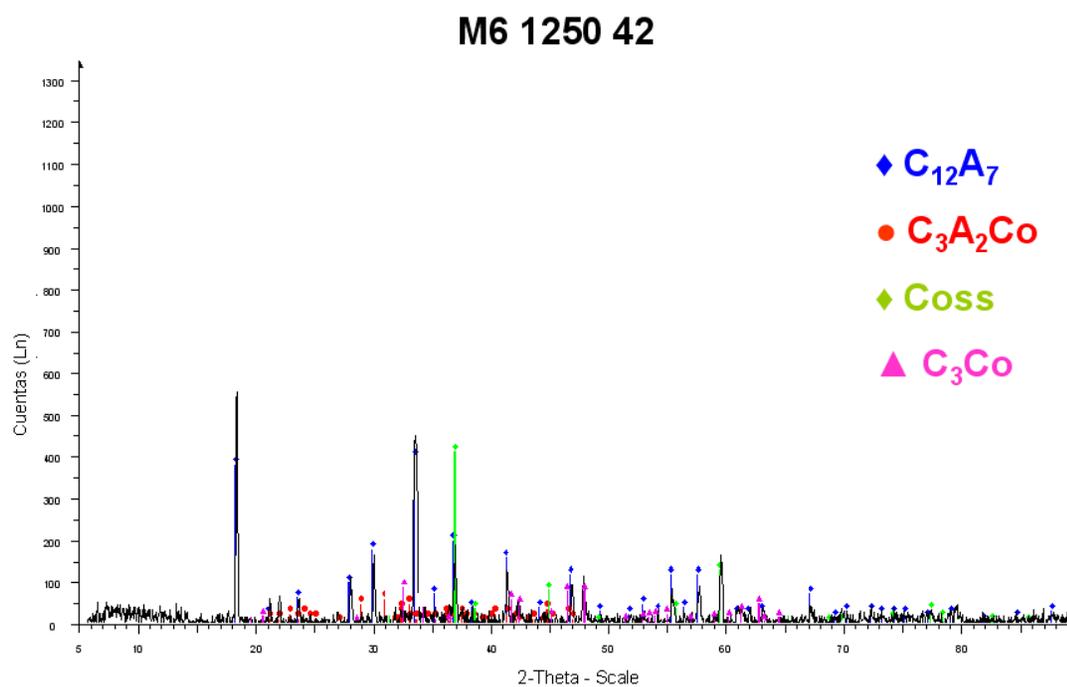


Figura 48. Difractograma para M6 a 1250 ° C con 42 horas de reacción.

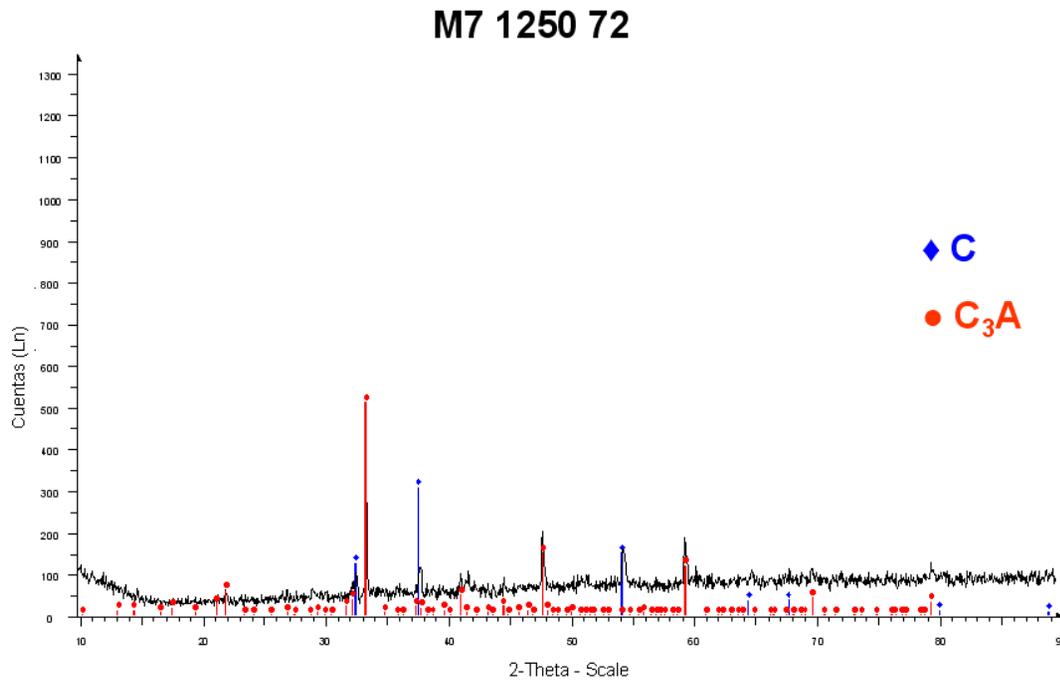


Figura 49. Difractograma para M7 a 1250 ° C con 72 horas de reacción.

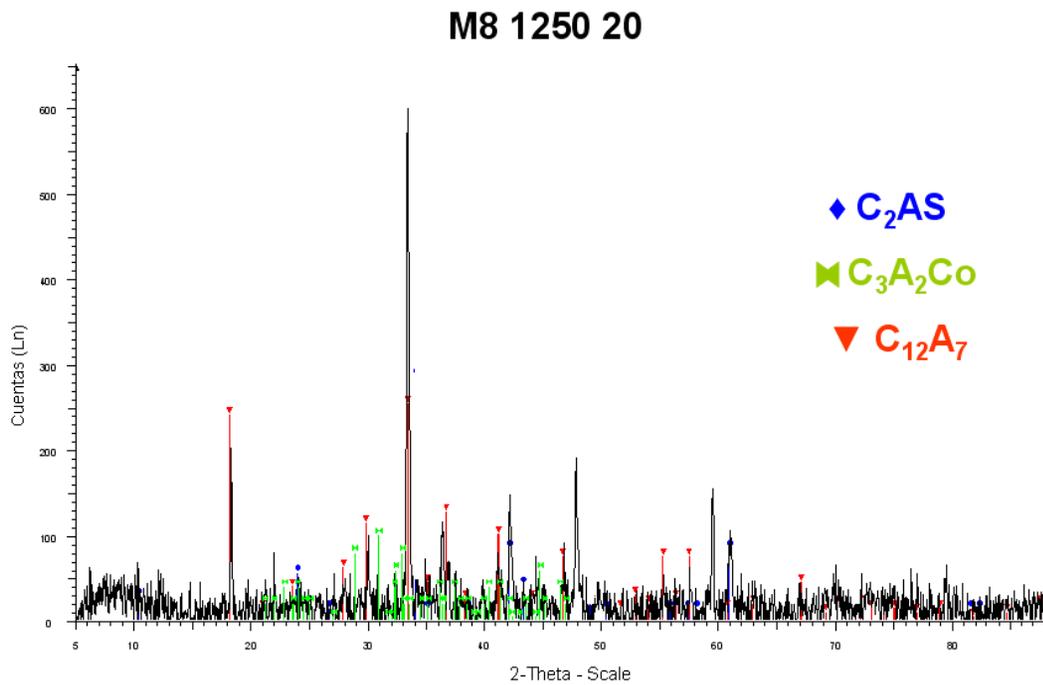


Figura 50. Difractograma para M8 a 1250 ° C con 20 horas de reacción.

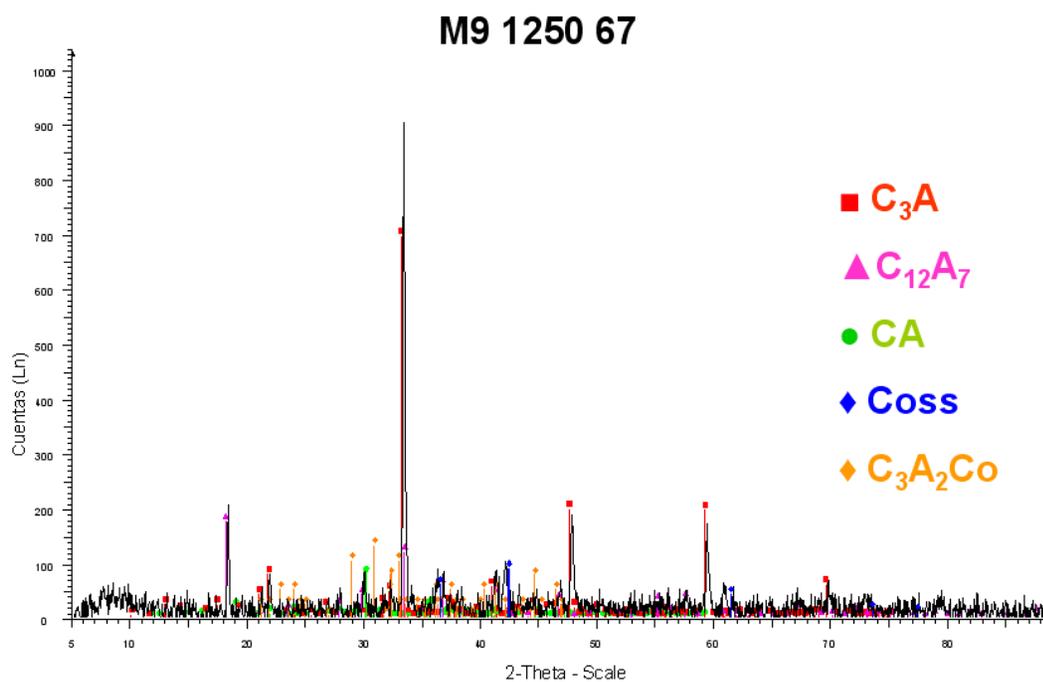


Figura 51. Difractograma para M9 a 1250 ° C con 67 horas de reacción.

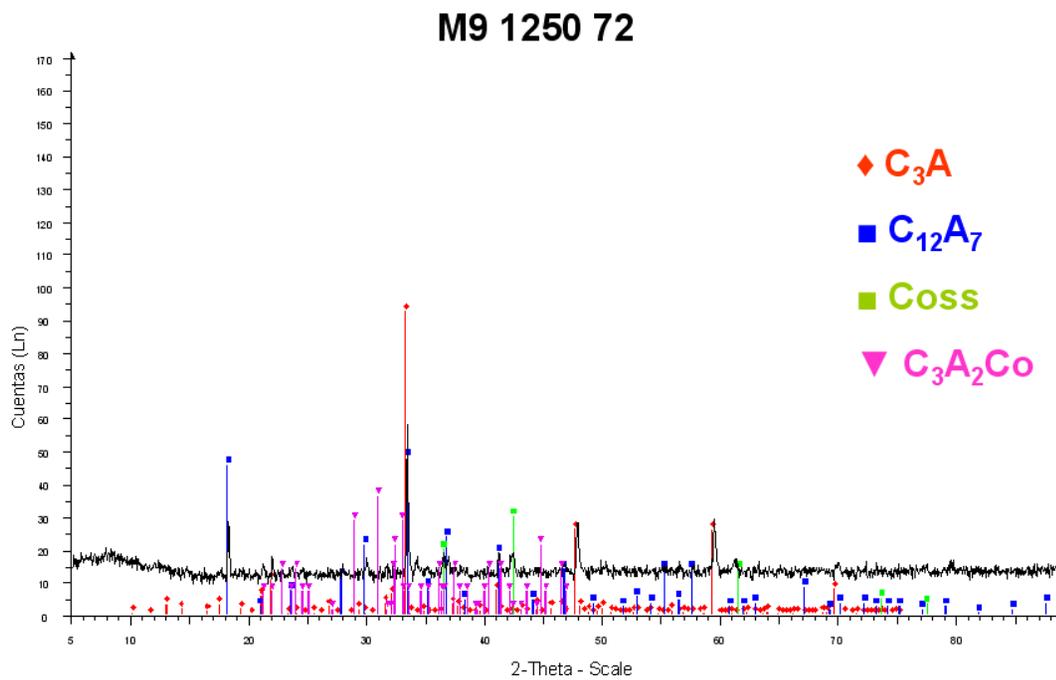


Figura 52. Difractograma para M9 a 1250 ° C con 72 horas de reacción.

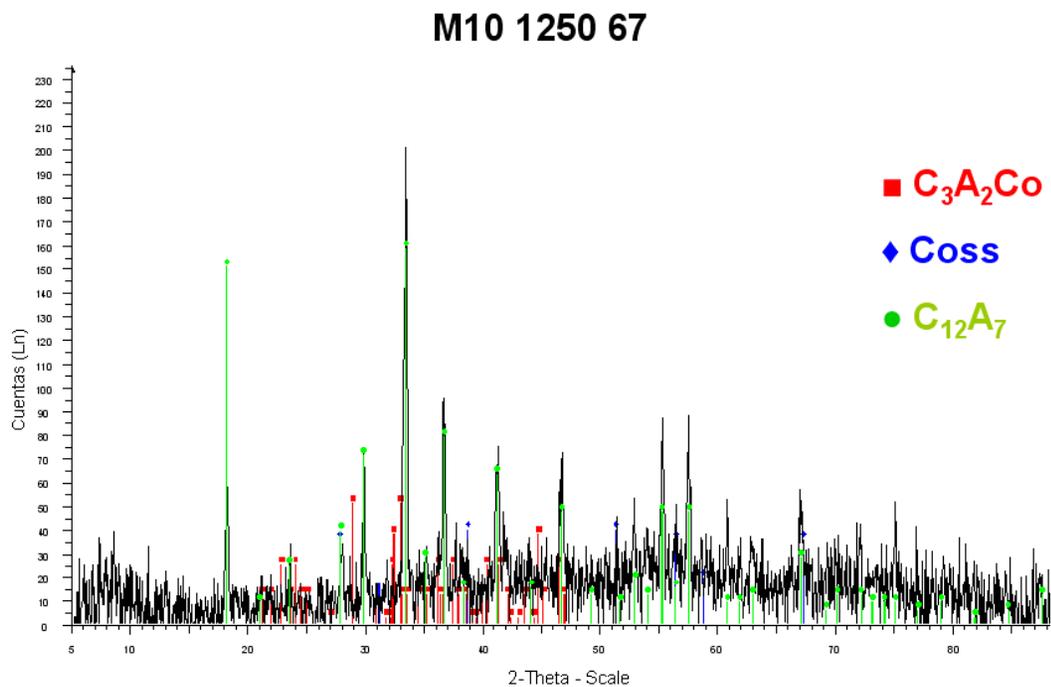


Figura 53. Difractograma para M10 a 1250 ° C con 67 horas de reacción.

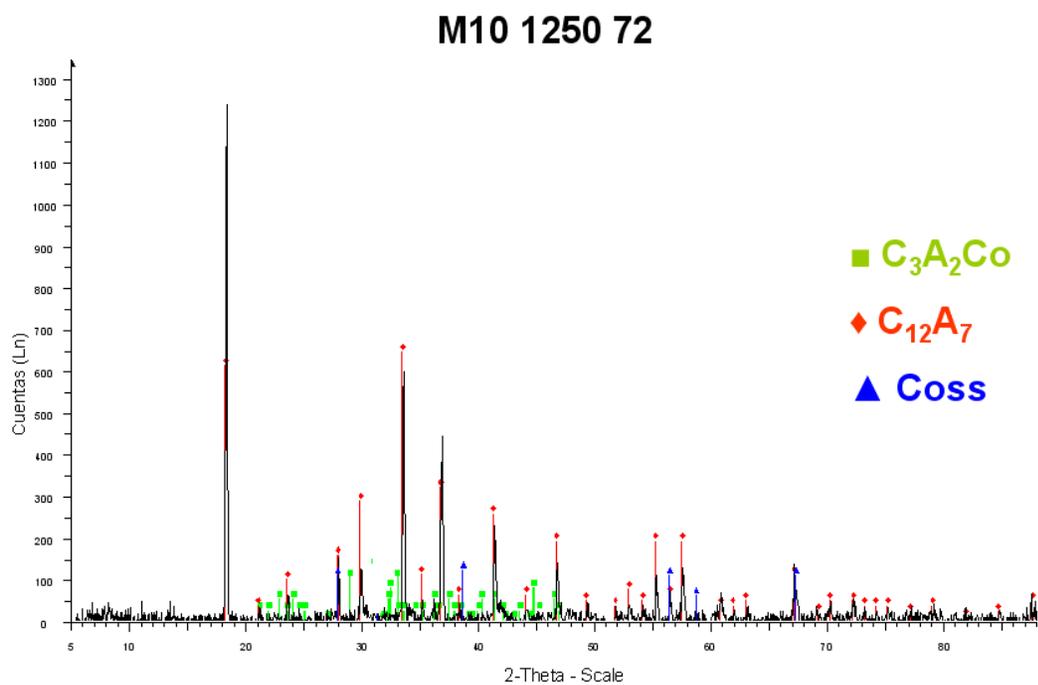


Figura 54. Difractograma para M10 a 1250 ° C con 72 horas de reacción.

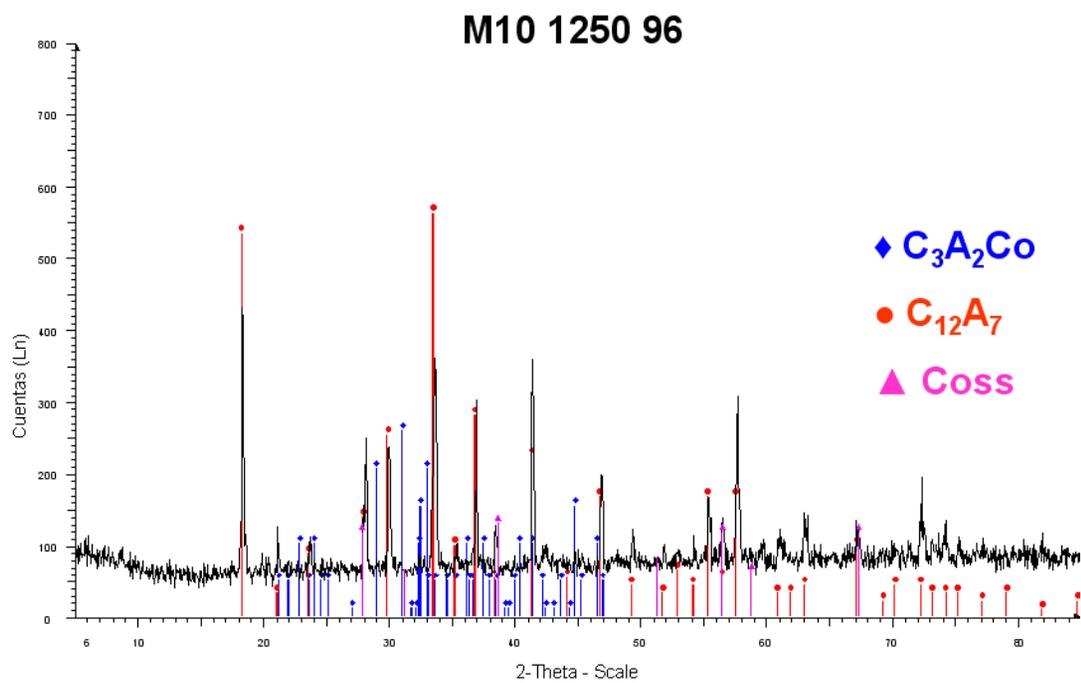


Figura 55. Difractograma para M10 a 1250 ° C con 96 horas de reacción.

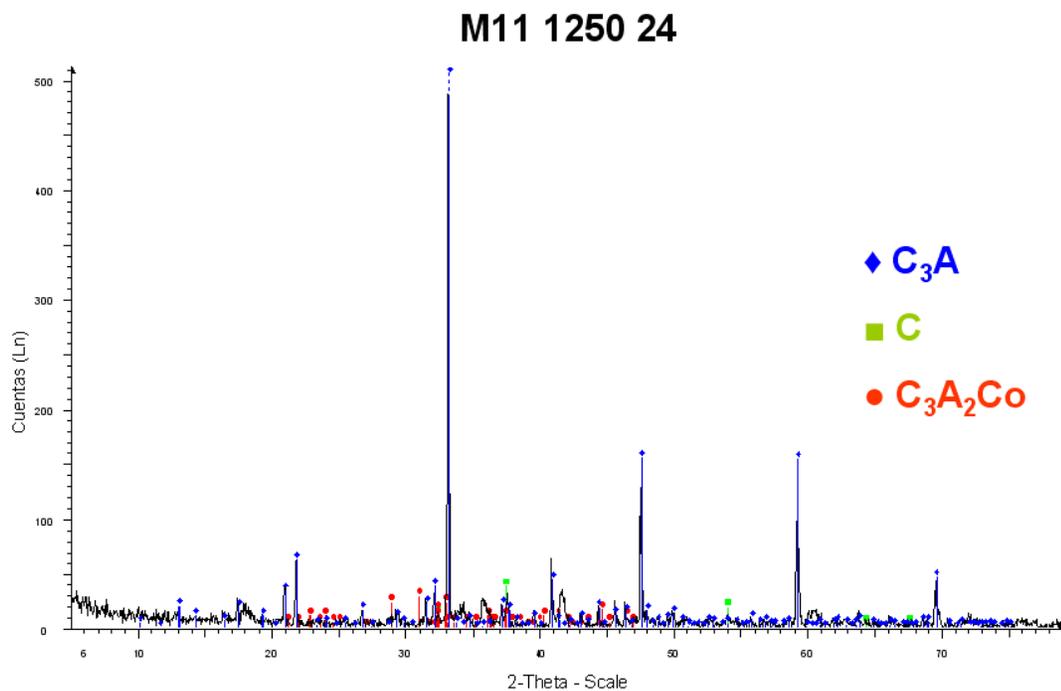


Figura 56. Difractograma para M11 a 1250 ° C con 24 horas de reacción.

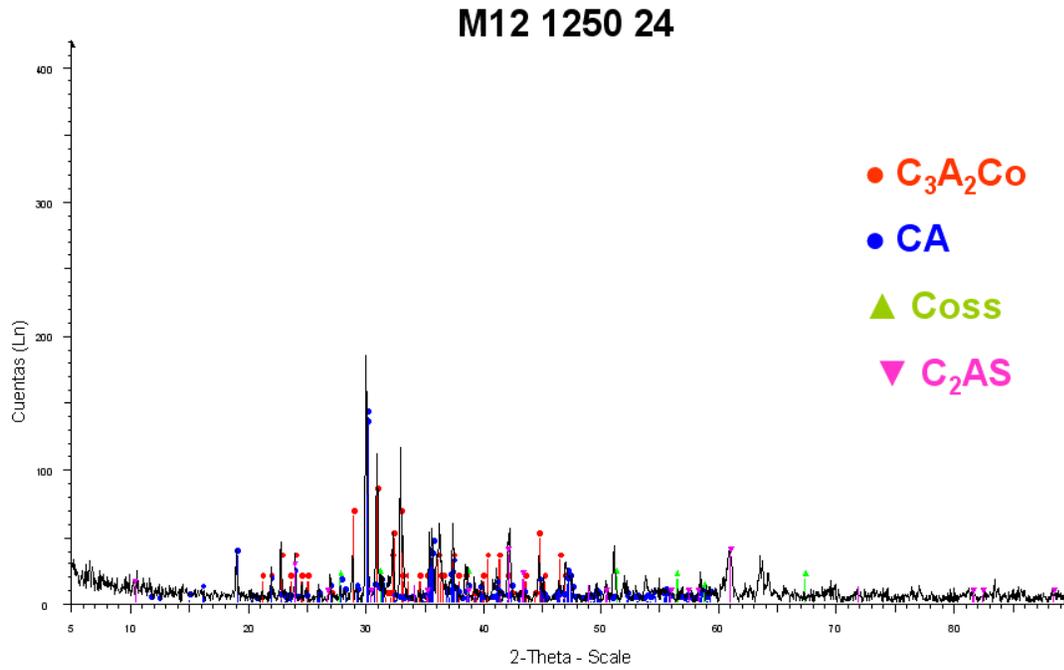


Figura 57. Difractograma para M12 a 1250 ° C con 24 horas de reacción.

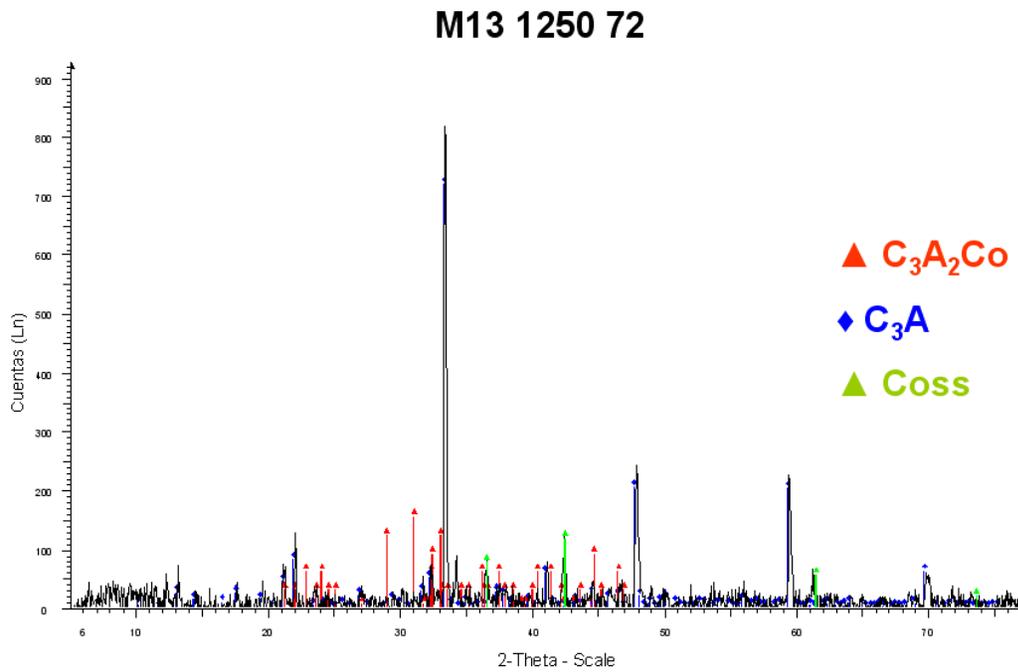


Figura 58. Difractograma para M13 a 1250 ° C con 72 horas de reacción.

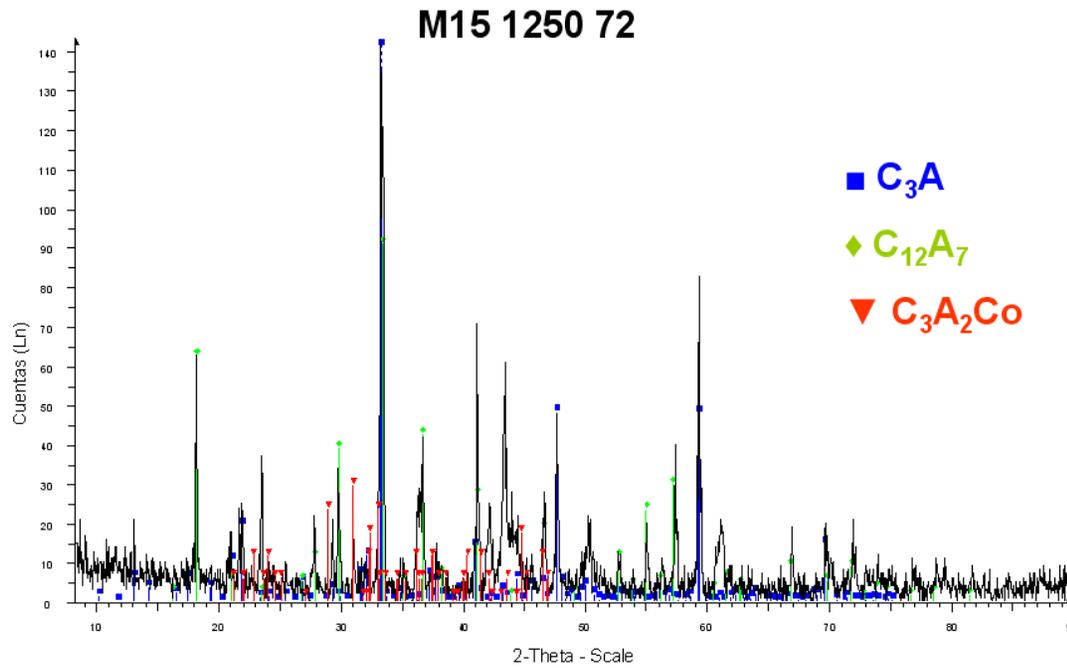


Figura 59. Difractograma para M15 a 1250 ° C con 72horas de reacción.

I. (c) Difractogramas de rayos X método de polvos a otras temperaturas

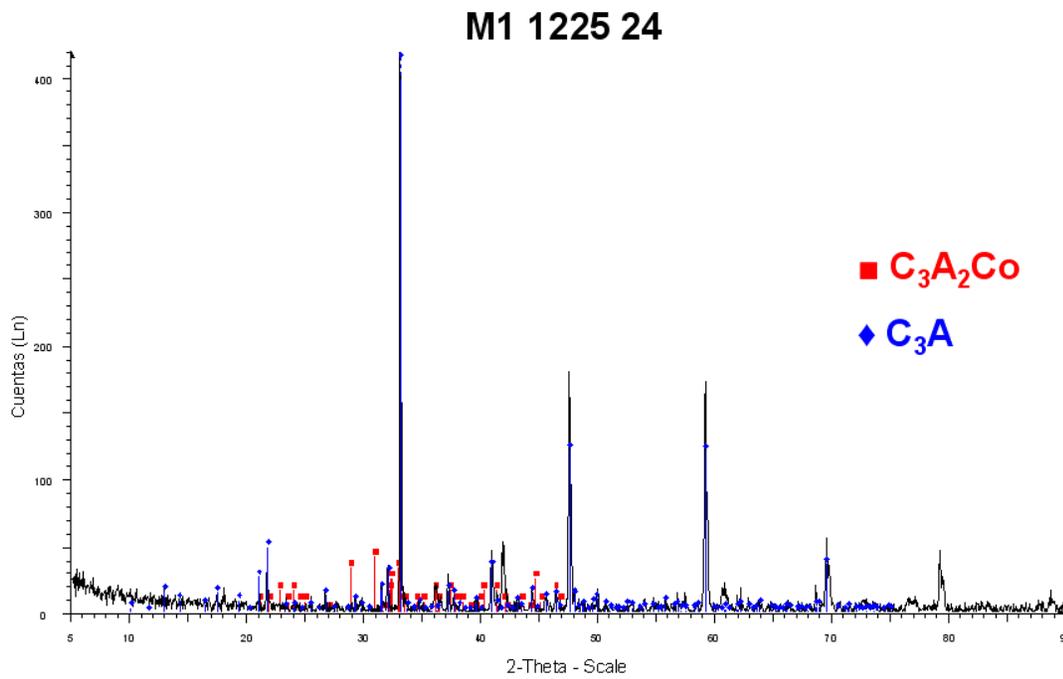


Figura 60. Difractograma para M1 a 1225 ° C con 24 horas de reacción.

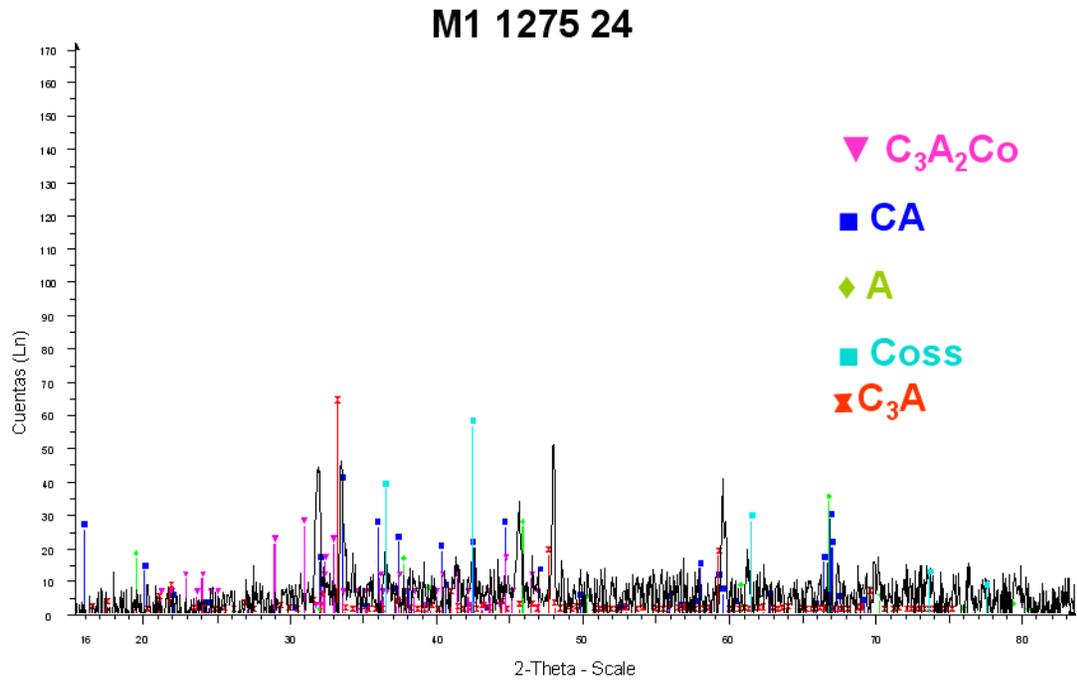


Figura 61. Difractograma para M1 a 1275 ° C con 24 horas de reacción.

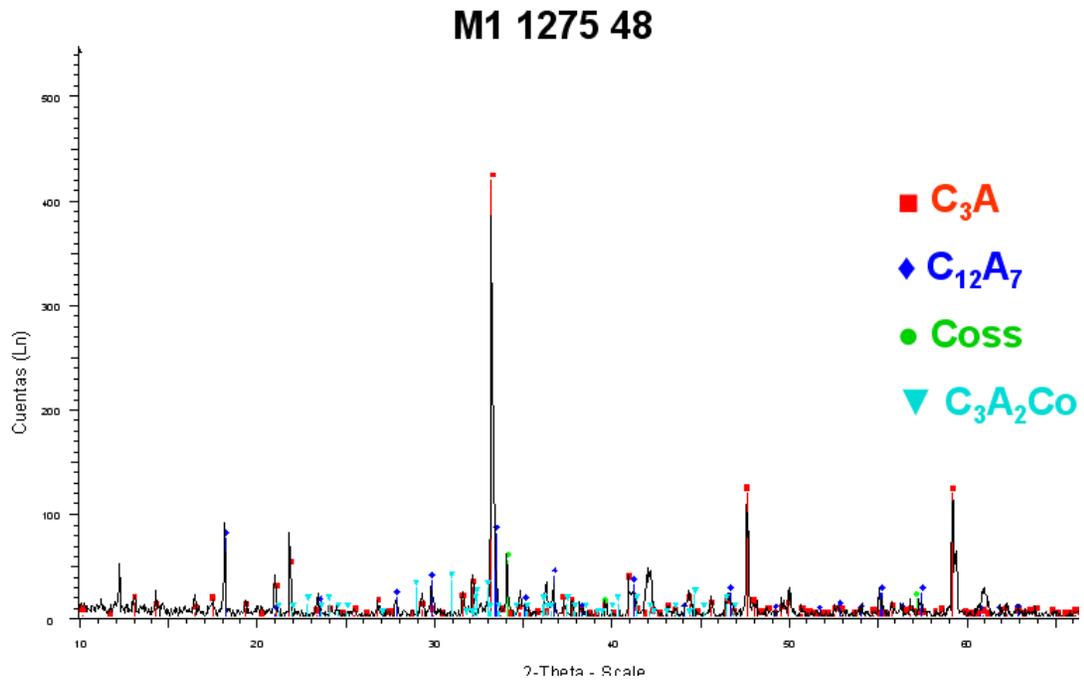


Figura 62. Difractograma para M1 a 1275 ° C con 48 horas de reacción.

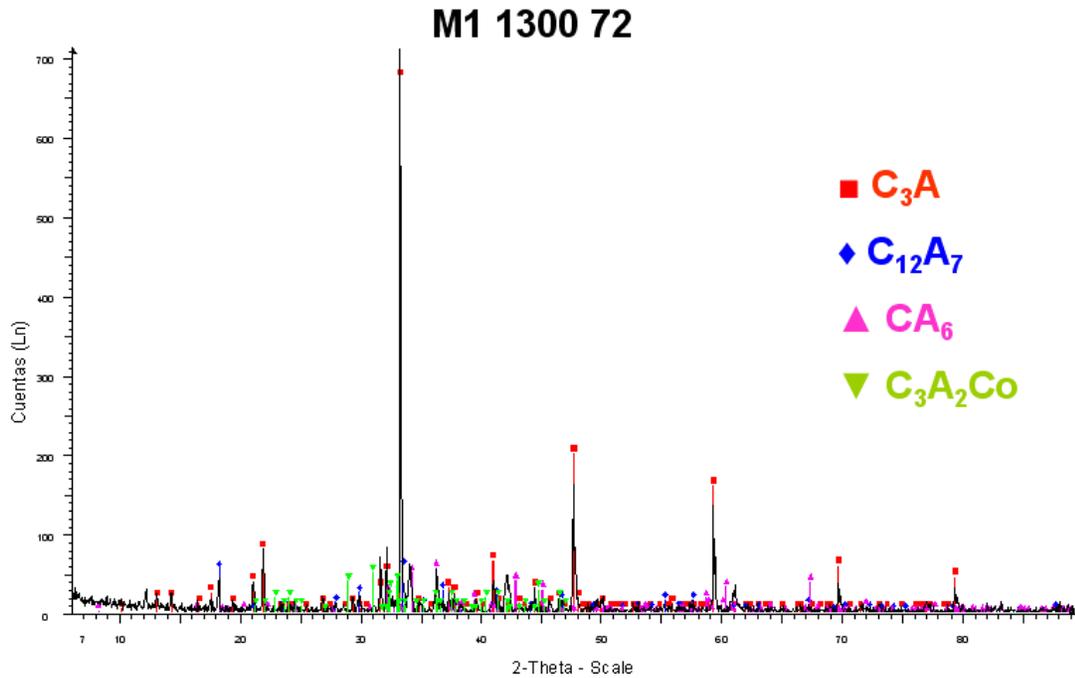


Figura 63. Difractograma para M1 a 1300 ° C con 72 horas de reacción.

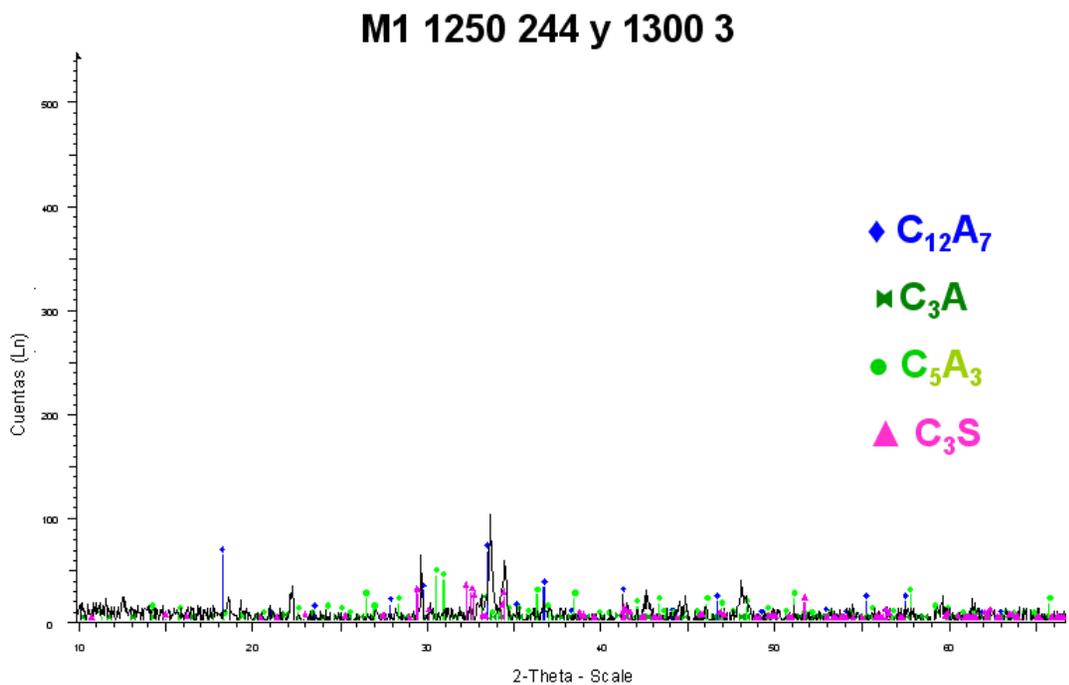


Figura 64. Difractograma para M1 a 1250 ° C con 244 horas de reacción y un segundo tratamiento térmico in situ a 1300 ° C con 3 horas de reacción.

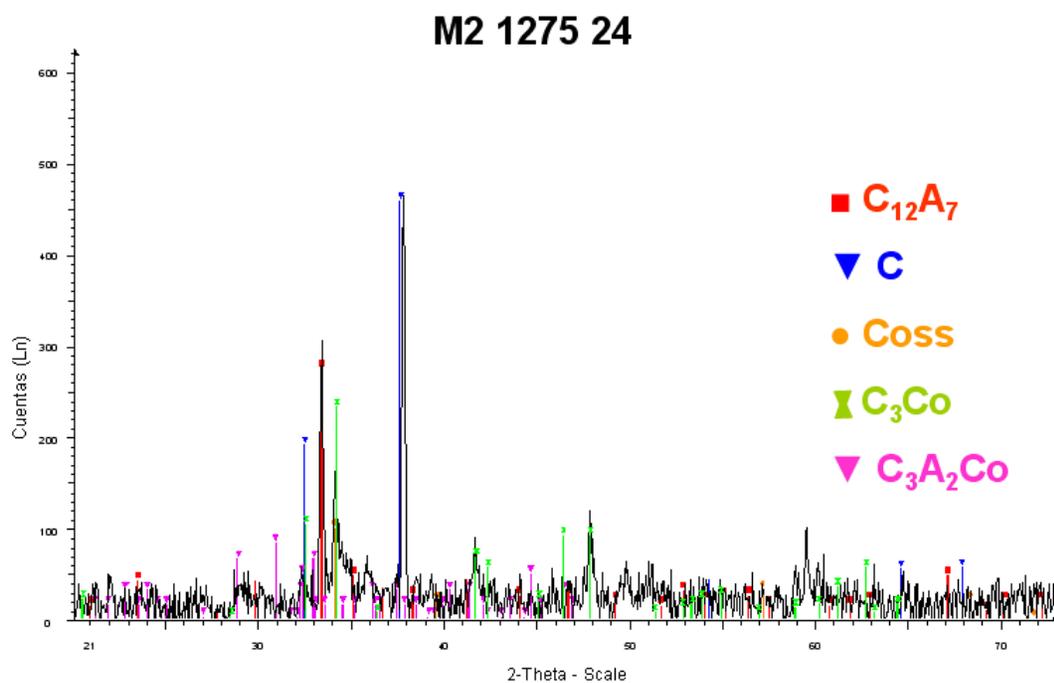


Figura 65. Difractograma para M2 a 1275 ° C con 24 horas de reacción.

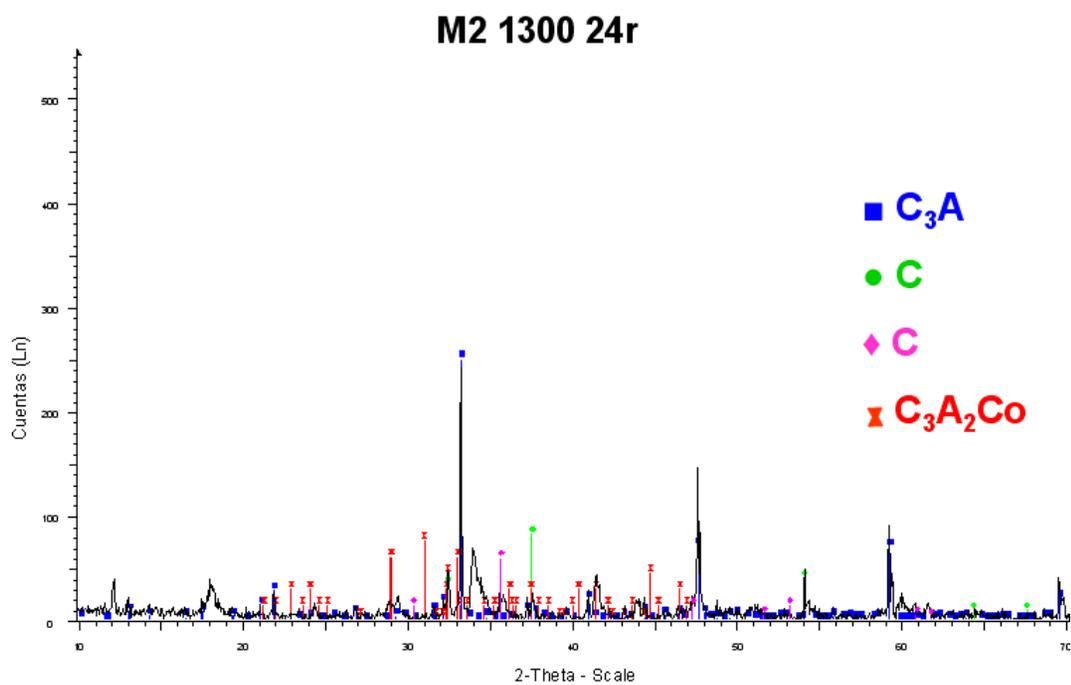


Figura 66. Difractograma para M2 a 1300 ° C con 24 horas de reacción. Análisis repetido (r).

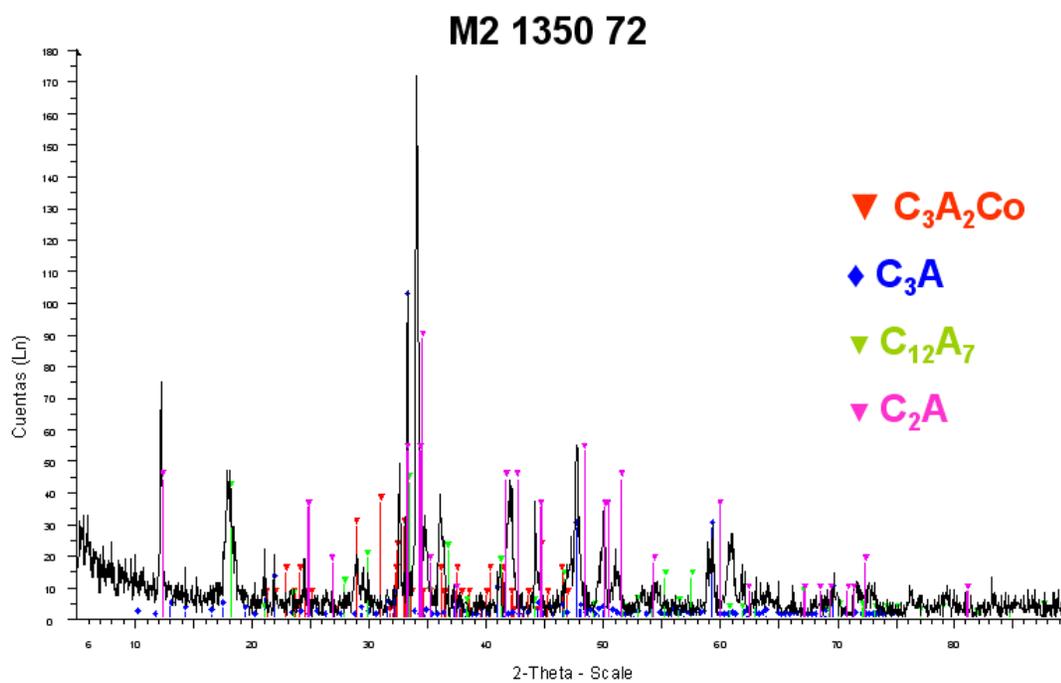


Figura 67. Difractograma para M2 a 1350 ° C con 72 horas de reacción.

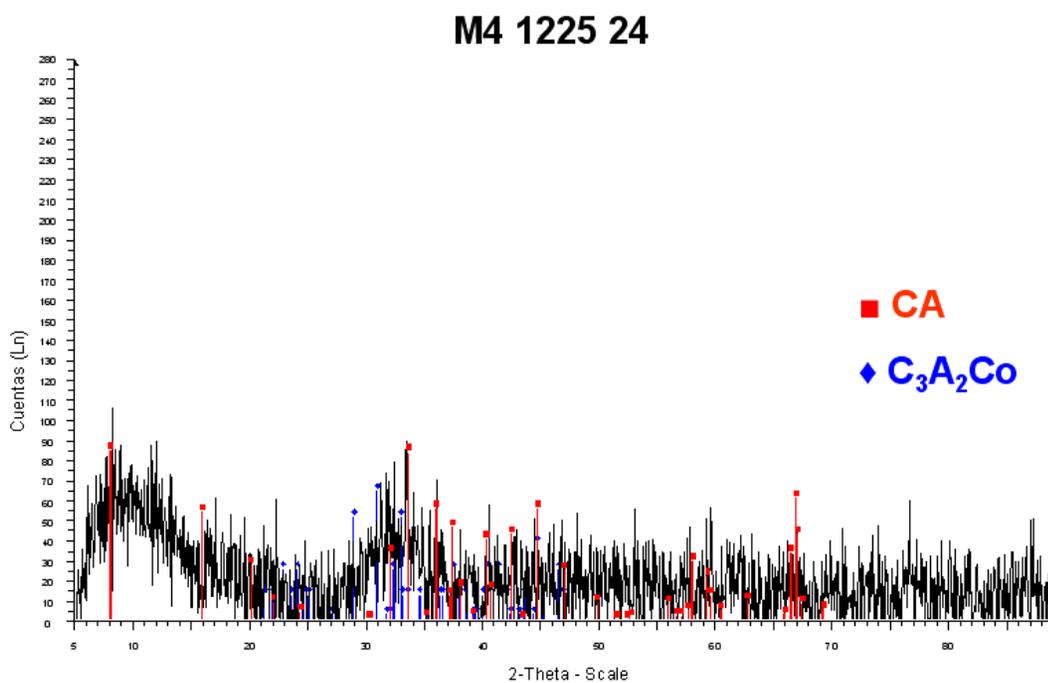


Figura 68. Difractograma para M4 a 1225 ° C con 24 horas de reacción.

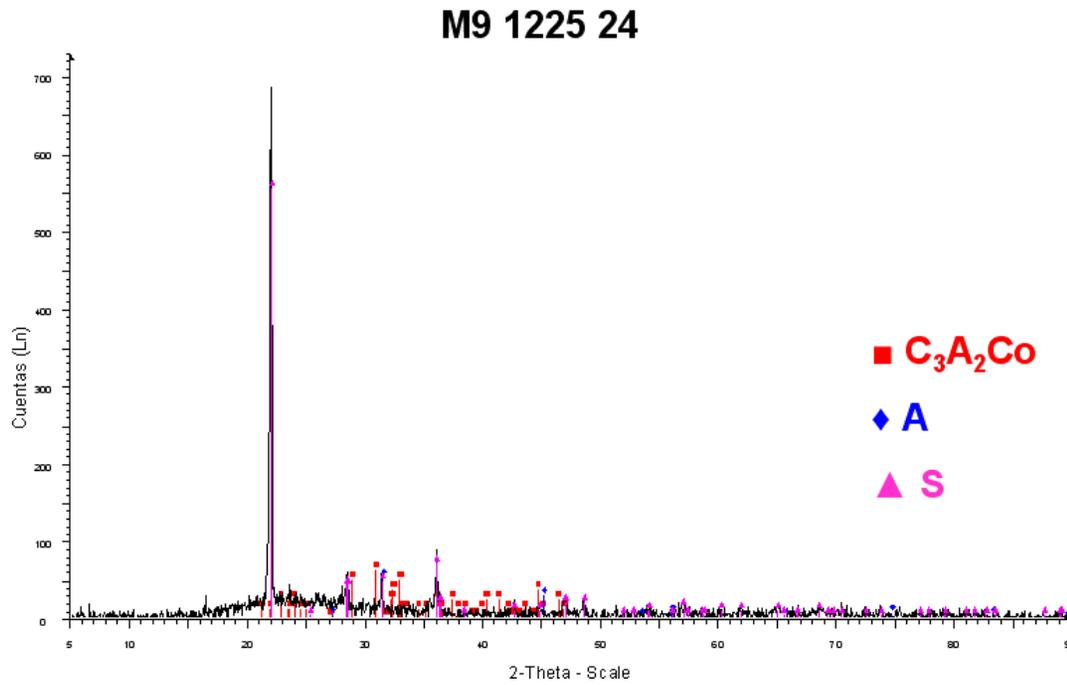


Figura 69. Difractograma para M9 a 1225 ° C con 24 horas de reacción.

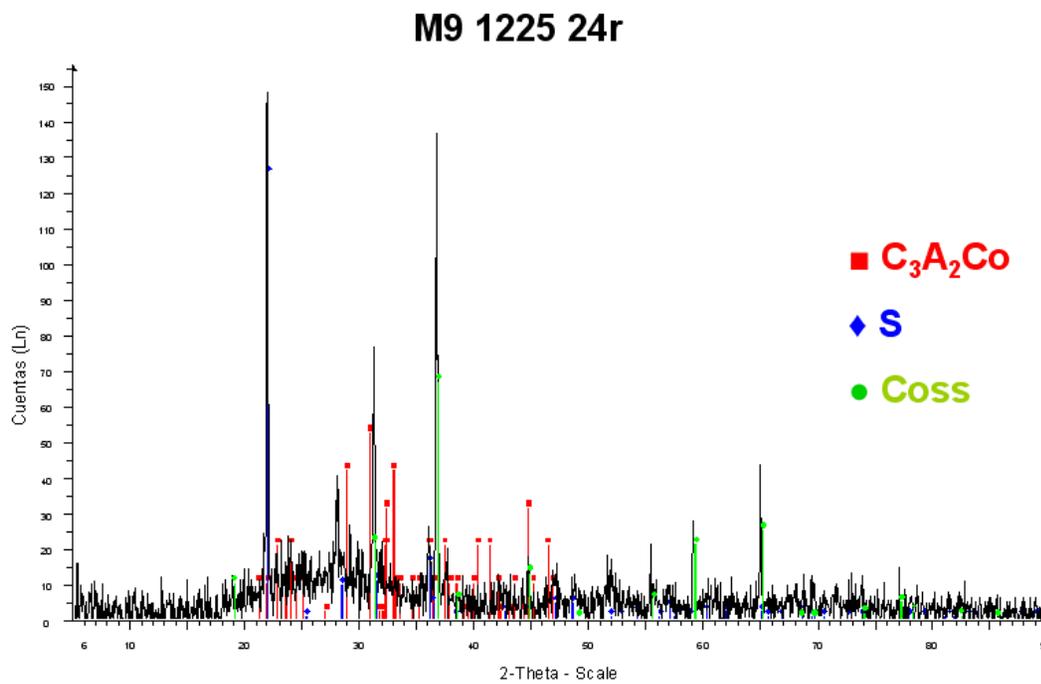


Figura 70. Difractograma para M9 a 1225 ° C con 24 horas de reacción. Análisis repetido (r).

I. (d) Difractogramas de rayos X método de polvos para muestras de aplicación tecnológica

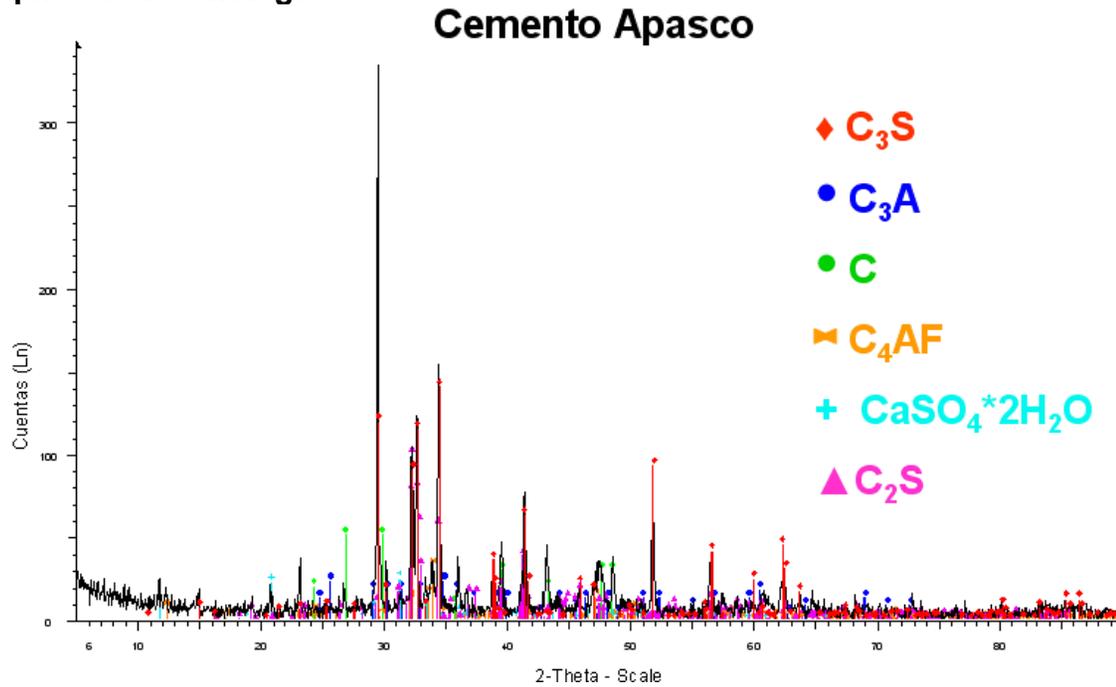


Figura 71. Difractograma para cemento gris comercial Apasco.

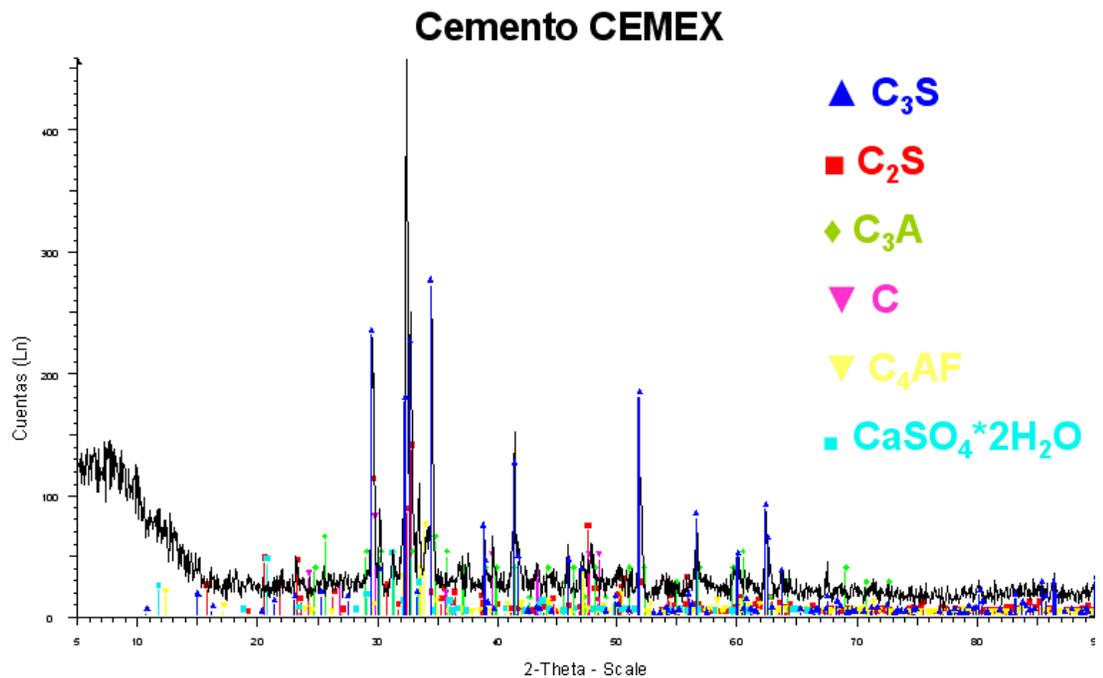


Figura 72. Difractograma para cemento gris comercial CEMEX.

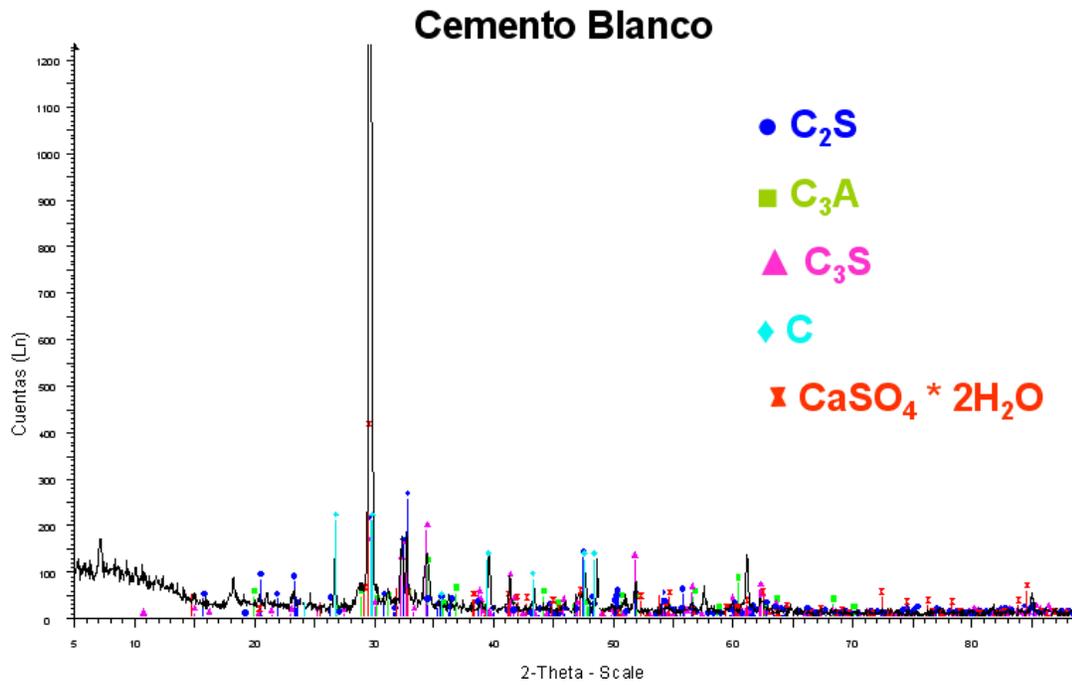


Figura 73. Difractograma para cemento blanco comercial.

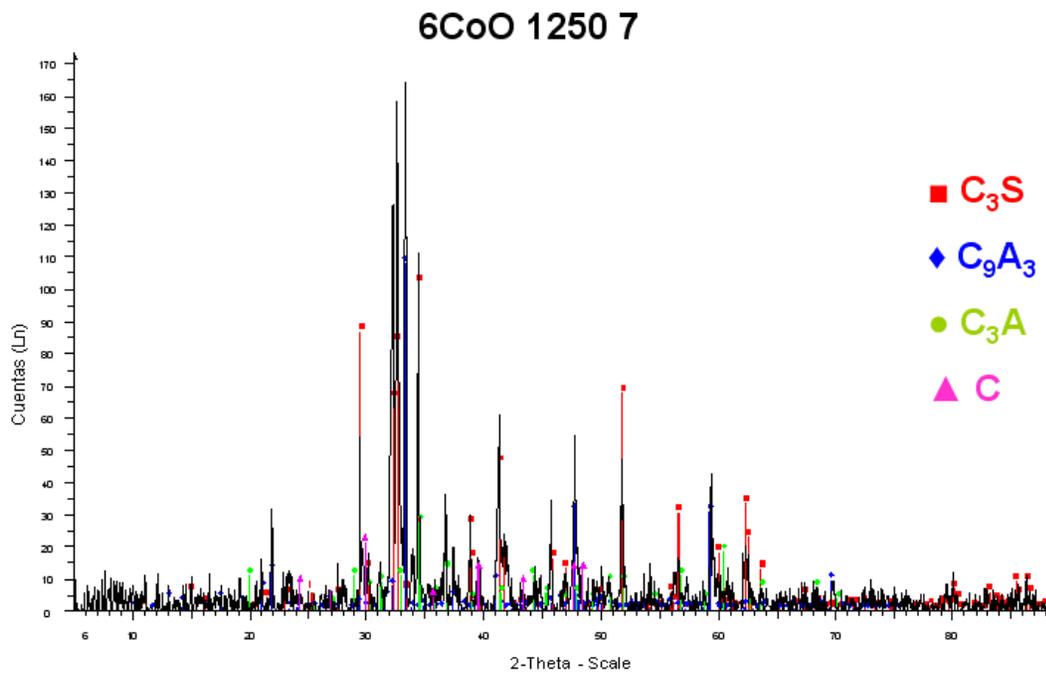


Figura 74. Difractograma para la composición 6 CoO tratada a 1250 ° C durante 7 horas.

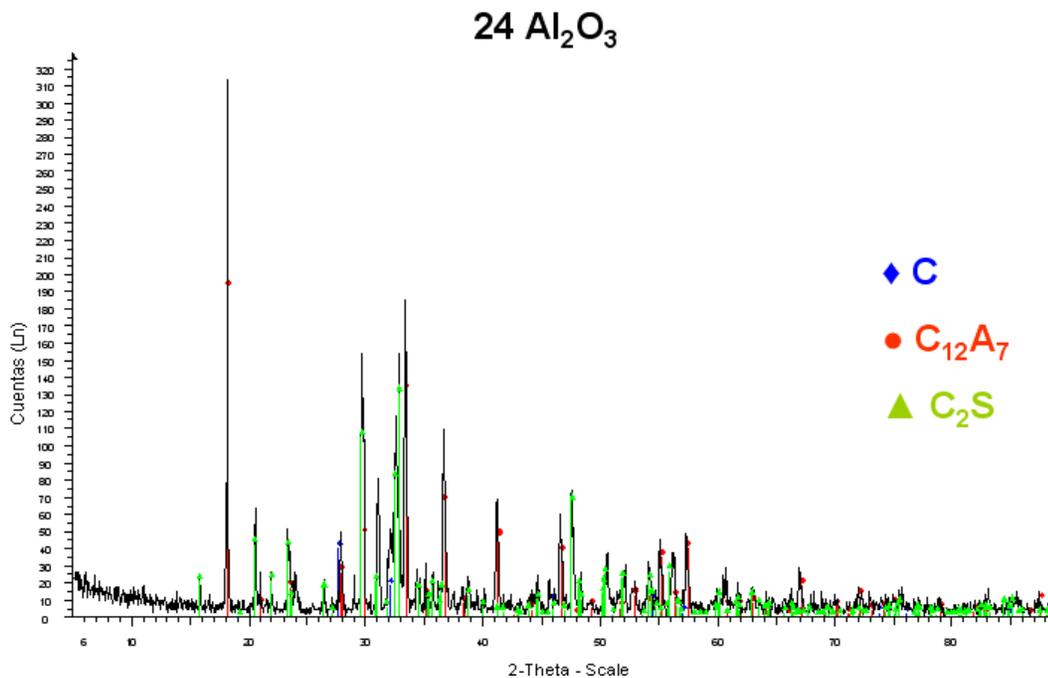


Figura 75. Difractograma para la composición 24 Al₂O₃ tratada a 1250 ° C durante 7 horas.

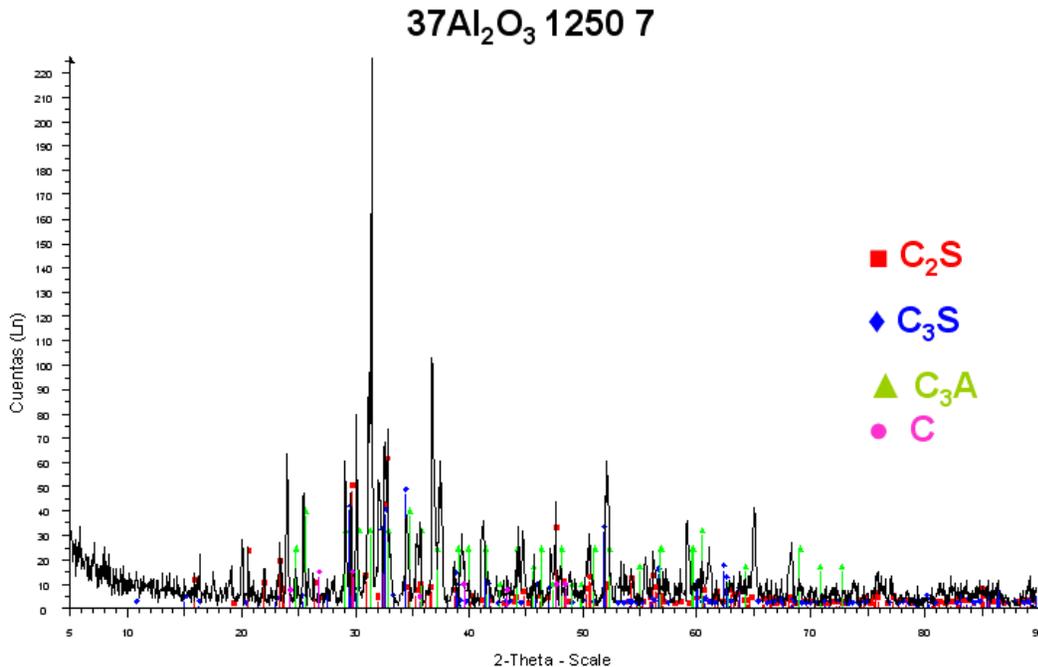


Figura 76. Difractograma para la composición 37 Al₂O₃ tratada a 1250 ° C durante 7 horas.

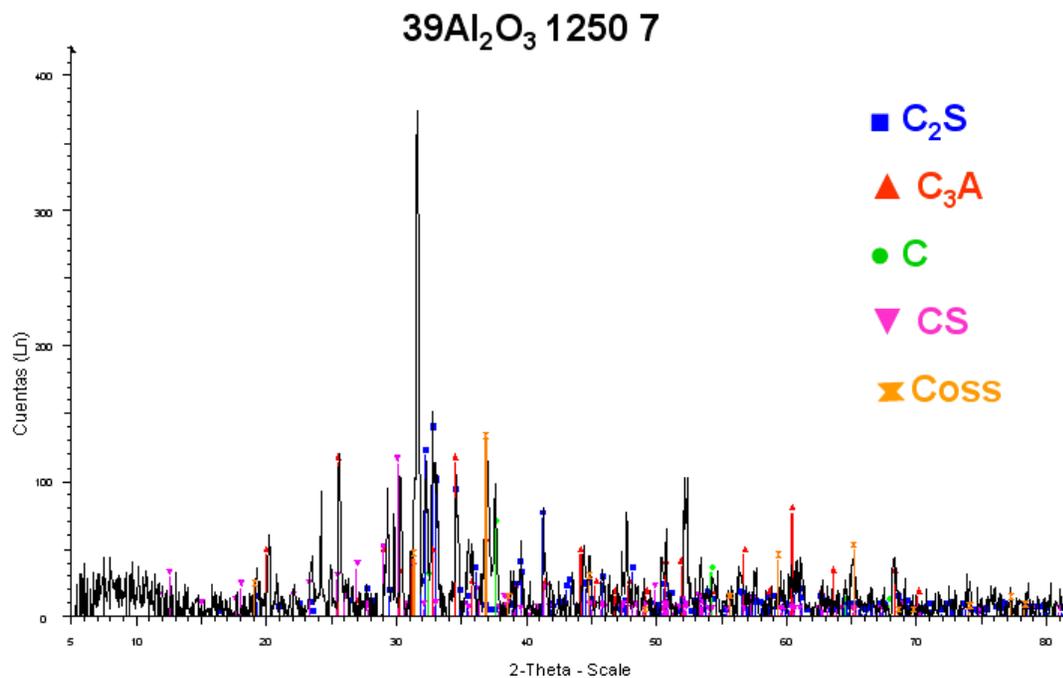


Figura 77. Difractograma para la composición 39 Al₂O₃ tratada a 1250 ° C durante 7 horas.

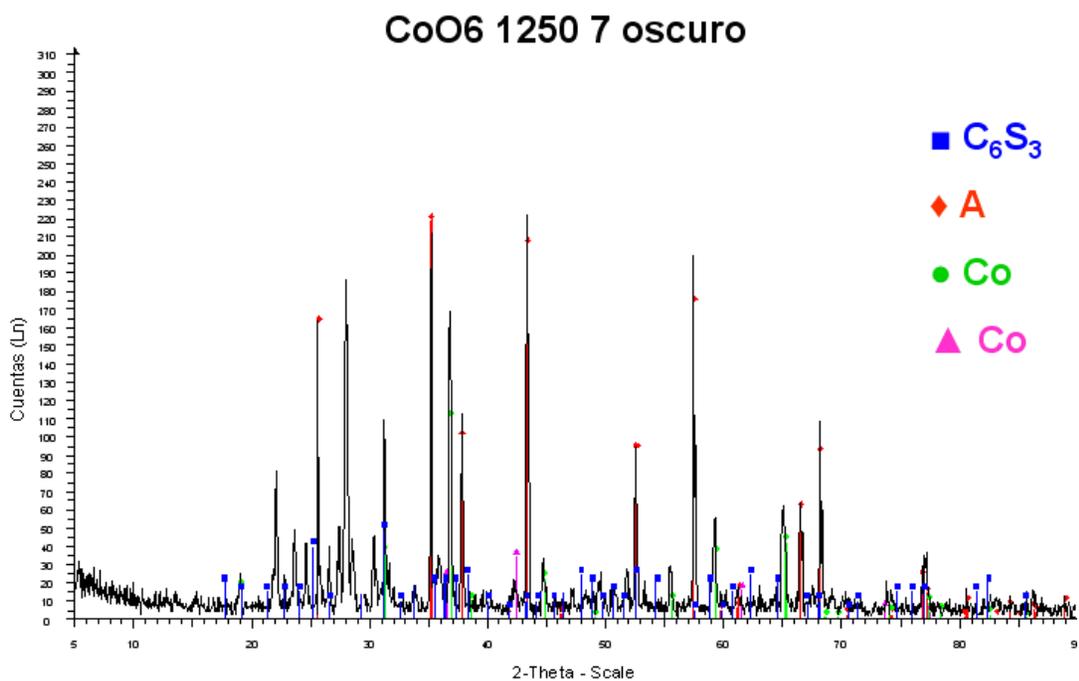


Figura 78. Difractograma para la composición CoO 6 tratada a 1250 ° C durante 7 horas mostrando coloración oscura.

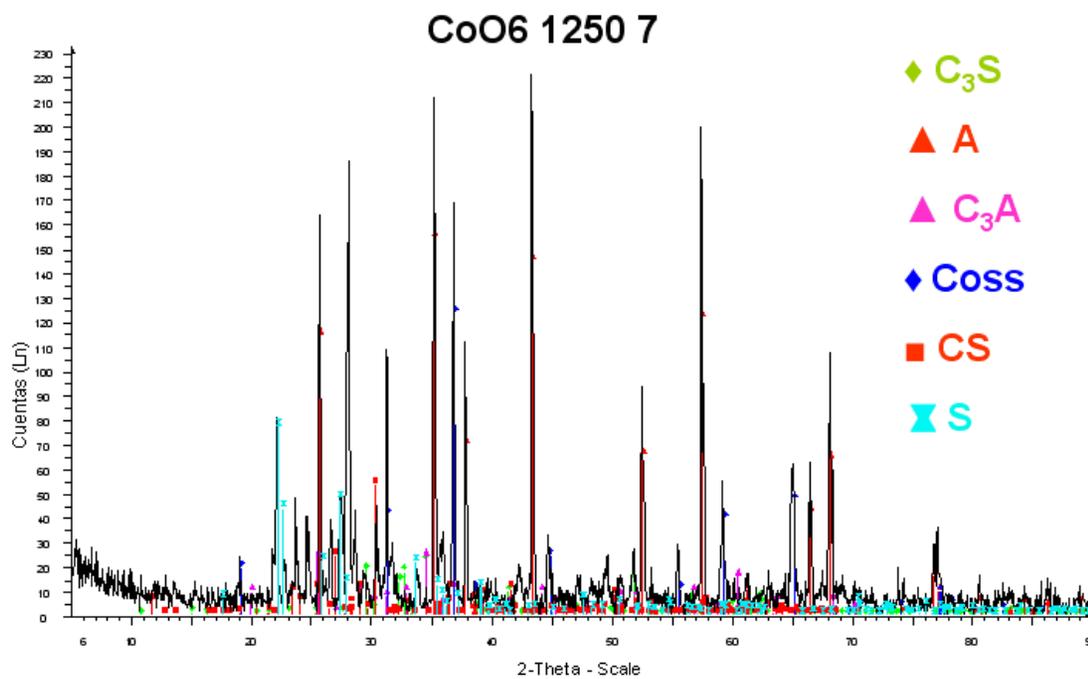


Figura 79. Difractograma para la composición CoO 6 tratada a 1250 ° C durante 7 horas.

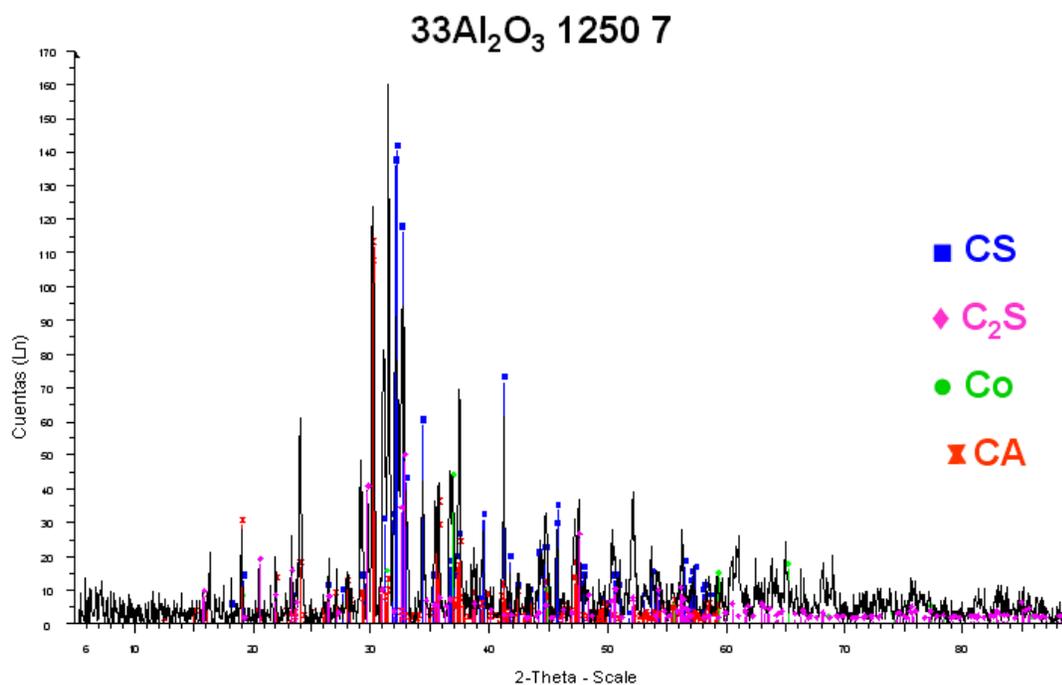


Figura 80. Difractograma para la composición 33 Al₂O₃ tratada a 1250 ° C durante 7 horas.

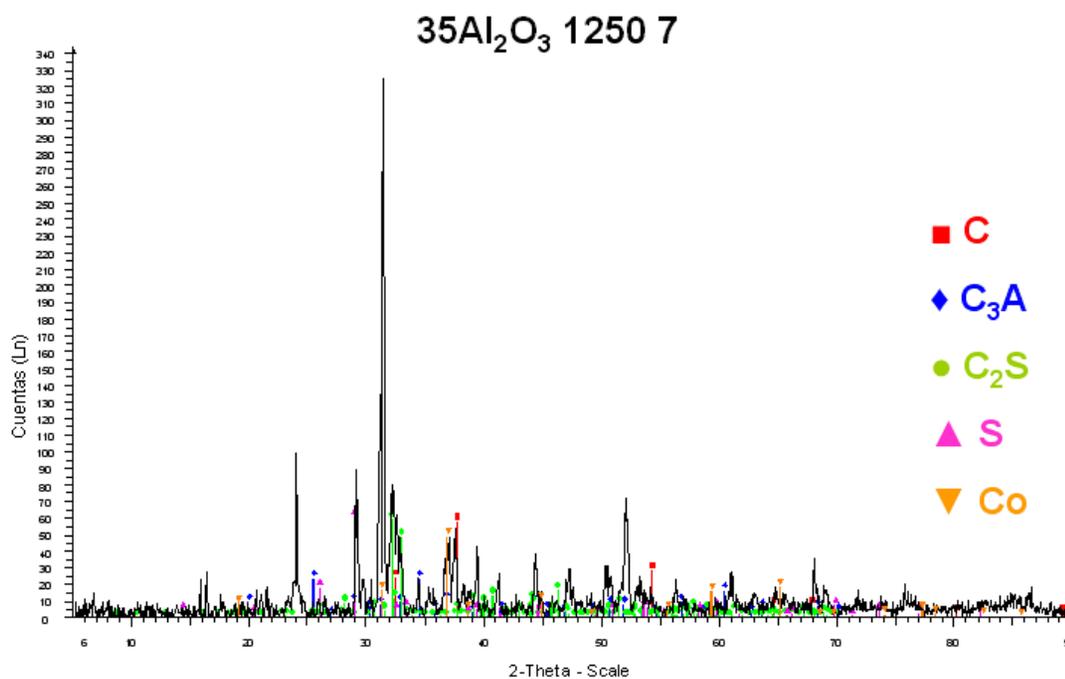


Figura 81. Difractograma para la composición 35 Al₂O₃ tratada a 1250 ° C durante 7 horas.

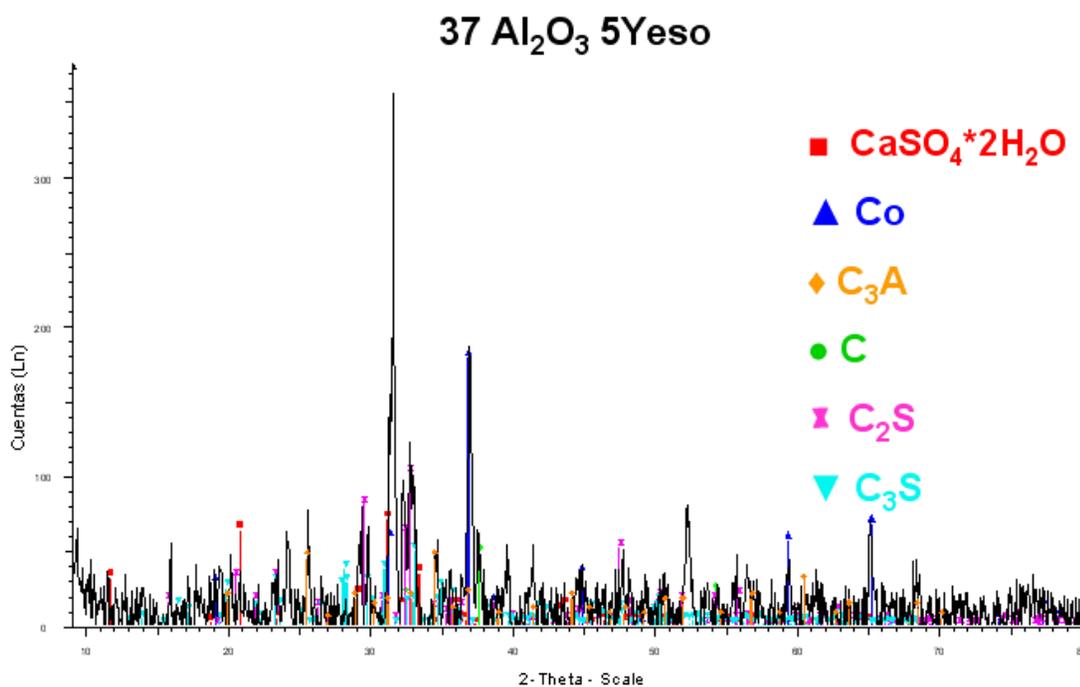


Figura 82. Difractograma para la composición 37 Al₂O₃ tratada a 1250 ° C durante 7 horas y después del tratamiento mezclada con 5% de yeso.

ANEXO II

FASES ENCONTRADAS POR ANALISIS DRX

II. (a) Fases encontradas por DRX, según tratamiento térmico

Tr : trazas, ss: solución sólida, ni: picos no identificados, r: análisis repetido.

TABLA I.
Fases a 1200 ° C

Muestra	Composición % Molar			Tratamiento térmico		Comentario Visual	Fases encontradas
	CaO	Al ₂ O ₃	CoO	T (°C)	t (h)		
M1	50	33.33	16.7	Sin trat.		Café oscuro	CaCO ₃ , Co, A
				750	1	Café oscuro	C, Co, A, C ₃ A
				1200	50	Negro	F, C ₁₂ A ₇ , Coss, A, C ₃ A, CA, A
					72	Negro	C ₃ A ₂ Co _{Tr} , C ₃ A, C, Coss, A
					96	Negro	C ₃ A ₂ Co _{Tr} , C ₃ A, C ₁₂ A ₇
					100	Negro	C ₃ A ₂ Co _{Tr} , CA, C ₁₂ A ₇ , C, Coss, CA ₆
					100r	Negro	C ₃ A ₂ Co _{Tr} , C, CA, Coss
					108	Negro	C ₃ A ₂ Co _{Tr} , C ₃ A, C ₁₂ A ₇
					120	Negro	C ₃ A ₂ Co _{Tr} , C ₃ A, C ₁₂ A ₇ , Coss
					146	Negro	C ₃ A ₂ Co _{Tr} , C ₁₂ A ₇ , C, Coss, ni
					240	Negro	C ₃ A ₂ Co _{Tr} , C ₃ A, C ₁₂ A ₇
					300	Negro	C ₃ A ₂ Co _{Tr} , C ₁₂ A ₇ , C ₃ A, C, Coss
					300r	Negro	C ₃ A ₂ Co _{Tr} , C ₁₂ A ₇ , C ₃ A, C, Coss, A
					314	Negro	C ₃ A ₂ Co _{Tr} , C ₁₂ A ₇ , C ₃ A
					340	Negro	C ₃ A ₂ Co _{Tr} , C ₁₂ A ₇ , C ₃ A, CA
					360	Negro	C ₃ A ₂ Co, C ₃ A, C ₁₂ A ₇
					360r	Negro	C ₃ A ₂ Co, C ₃ A, C ₁₂ A ₇
					370	Negro	C ₃ A ₂ Co, C ₃ A, C ₁₂ A ₇ , ni
400	Negro	C ₃ A ₂ Co					
M2	54.5	18.20	27.3	1200	20	Negro	C ₃ A ₂ Co, C ₃ A, C ₉ A ₃ , CA
					72	Negro	C ₃ A ₂ Co, C ₉ A ₃ , C, ni
M3	26	17	57	1200	24	Negro	CA ₆ , C ₅ A ₃ , C ₃ A, C ₃ Co, A, Coss
M4	40	39	21	1200	72	Verde oscuro	C ₃ A ₂ Co, C ₁₂ A ₇ , Coss, CoA
M5	57	36	7	1200	10	Verde claro	C ₃ A ₂ Co, C ₉ A ₃ , A, Coss
					24	Verde claro	C ₃ A ₂ Co, C ₃ A, C ₁₂ A ₇ , A
					24r	Verde claro	C ₃ A ₂ Co, C ₁₂ A ₇ , Coss
M6	50	42	8	1200	24	Verde claro	C ₃ A ₂ Co, C ₁₂ A ₇ , C ₃ A
M7	65	22	13	1200	72	Negro	C ₃ A ₂ Co, C ₃ A, CA, C, Coss
M8	44	29.5	26.5	1200	24	Verde militar	C ₃ A ₂ Co, C ₁₂ A ₇ , Coss, C ₂ ACo, ni
					24r	Verde militar	C ₃ A ₂ Co, C ₁₂ A ₇ , Coss, C ₂ ACo, ni

M9	47	32	21	1200	73	Verde militar	C_3A_2Co , CA, ACo, $C_{12}A_7$, C_3A , ni
M10	45	44.5	10.5	1200	73	Verde militar	C_3A_2Co , $C_{12}A_7$, C_3A , C_3Co
M11	56	24.5	19.5	1200	24	Verde militar	C_3A_2Co , C_3A , Coss, C
					24r	Verde militar	C_3A_2Co , $C_{12}A_7$, C_3A , C, Coss
M12	34	50	16	1200	24	Verde seco	F, $C_{12}A_7$, CA, Coss
M13	52	32	16	1200	24	Verde claro	C_3A_2Co , C_3A , Coss
					48	Verde claro	C_3A_2Co , C_3A , Coss
					72	Verde claro	C_3A_2Co , C_3A , Coss
					92	Verde claro	C_3A_2Co , C_3A , Coss
M14	52	36.5	11.5	1200	24	Verde claro	C_3A_2Co , $C_{12}A_7$, C_3A
					48	Verde claro	C_3A_2Co , $C_{12}A_7$, C_3A
					72	Verde claro	C_3A_2Co , $C_{12}A_7$, C_3A
					92	Verde claro	C_3A_2Co , $C_{12}A_7$, C_3A , Coss
M15	45.5	38	16.5	1200	92	Verde militar	C_3A_2Co , $C_{12}A_7$, C_3A , ni
M16	60	20	20	1200	24	Verde militar (Funde incongruente)	C_3A_2Co , C_3A , C, Coss
M17	57	28	15	1200	24	Verde oscuro (Funde incongruente)	C_3A_2Co , $C_{12}A_7$, Coss

TABLA II.
Fases a 1250 ° C

Muestra	Composición % Molar			Tratamiento térmico		Comentario Visual	Fases encontradas
	CaO	Al ₂ O ₃	CoO	T (°C)	t (h)		
M1	50	33.33	16.7	1250	72	Negro, sinterizó	C ₃ A ₂ Co, C ₁₂ A ₇ , C ₃ A
					172	Negro, sinterizó	C ₃ A ₂ Co, C ₁₂ A ₇ , C ₃ A, Coss
					244	Negro, sinterizó	C ₃ A ₂ Co, C ₃ A, Coss
M2	54.5	18.20	27.3	1250	72	Negro	C ₃ A ₂ Co, C ₃ A, C, ni
M3	26	17	57	1250	24	Negro (funde incongruente)	CA ₆ , C ₃ Co ₄ , C ₃ A ₅ , C ₅ A ₃
					40	Negro (funde incongruente)	C ₃ A ₂ Co, CA, Coss
					72	Negro (funde incongruente)	C ₁₂ A ₇ , C ₃ A, CA ₆ , Coss, C ₂ AS, CoA
M4	40	39	21	1250	24	Negro (funde incongruente)	C ₃ A ₂ Co, C ₁₂ A ₇ , C ₂ AS
					72	Negro (funde incongruente)	C ₃ A ₂ Co, C ₁₂ A ₇ , C ₃ A, C ₂ AS
M5	57	36	7	1250	20	Verde oscuro (funde incongruente)	C ₃ A ₂ Co, C ₁₂ A ₇ , C ₃ A
					72	Verde oscuro (funde incongruente)	C ₃ A ₂ Co, C ₁₂ A ₇ , C ₃ A
					96	Verde oscuro (funde incongruente)	C ₃ A ₂ Co, C ₁₂ A ₇ , C ₃ A
M6	50	42	8	1250	40	Negro (funde incongruente)	C ₃ A ₂ Co, C ₁₂ A ₇ , Coss, C ₃ Co
					42	Negro (funde incongruente)	C ₃ A ₂ Co, C ₁₂ A ₇ , Coss, C ₃ Co
M7	65	22	13	1250	72	Negro	C ₃ A, C
M8	44	29.5	26.5	1250	20	Negro (funde incongruente)	C ₃ A ₂ Co, C ₁₂ A ₇ , C ₂ AS, ni
M9	47	32	21	1250	67	Negro (funde incongruente)	C ₃ A ₂ Co, C ₁₂ A ₇ , C ₃ A, CA, Coss
					72	Negro (funde incongruente)	C ₃ A ₂ Co, C ₁₂ A ₇ , C ₃ A, Coss
M10	45	44.5	10.5	1250	72	Negro (fundió)	C ₃ A ₂ Co, C ₁₂ A ₇ , Coss
					96	Negro (fundió)	C ₃ A ₂ Co, C ₁₂ A ₇ , Coss, ni
M11	56	24.5	19.5	1250	24	Verde militar (fundió)	C ₃ A ₂ Co, C ₃ A, C
M12	34	50	16	1250	24	Negro (fundió)	C ₃ A ₂ Co, CA, C ₂ AS, Coss, ni
M13	52	32	16	1250	72	Negro	C ₃ A ₂ Co, C ₃ A, Coss
M14	52	36.5	11.5	1250	72	Negro	C ₃ A ₂ Co, C ₁₂ A ₇ , C ₉ A ₃
M15	45.5	38	16.5	1250	72	Negro	C ₃ A ₂ Co, C ₁₂ A ₇ , C ₃ A, ni

TABLA III.
Fases a otras temperaturas.

Muestra	Composición % Molar			Tratamiento térmico		Comentario Visual	Fases encontradas
	CaO	Al ₂ O ₃	CoO	T (°C)	t (h)		
M1	50	33.33	16.7	1225	24	Negro, sinterizó	C ₃ A ₂ Co, C ₃ A, ni
				1275	24	Negro, sinterizó	C ₃ A ₂ Co, C ₃ A, CA, A, Coss
				1275	48	Negro, sinterizó	C ₃ A ₂ Co, C ₁₂ A ₇ , C ₃ A, Coss, ni
				1300	72	Negro, sinterizó	C ₃ A ₂ Co, C ₁₂ A ₇ , C ₃ A, CA ₆
				1250 +1300	244 3	Negro, sinterizó	C ₁₂ A ₇ , C ₃ A, C ₅ A ₃ , C ₃ S
M2	54.5	18.20	27.3	1275	24	Negro, sinterizó	C ₃ A ₂ Co, C ₁₂ A ₇ , C ₃ Co, Coss, C, ni
				1300	24	Negro, sinterizó	C ₃ A ₂ Co, C ₃ A, C
				1350	72	Negro, sinterizó	C ₃ A ₂ Co, C ₁₂ A ₇ , C ₃ A, C ₂ A, ni
M4	40	39	21	1225	24	Negro, sinterizó	C ₃ A ₂ Co, CA, ni
M9	47	32	21	1225	24	Negro, sinterizó	C ₃ A ₂ Co, A, S
					24r	Negro, sinterizó	C ₃ A ₂ Co, S, Coss, ni

TABLA IV.

Fases encontradas para cada cemento comercial analizado por DRX.

Muestra	Comentario Visual	Fases encontradas
Cemento APASCO	Gris	C ₃ S, C ₂ S, C ₃ A, C, C ₄ AF, CaSO ₄ *2H ₂ O
Cemento CEMEX	Gris	C ₃ S, C ₂ S, C ₃ A, C, C ₄ AF, CaSO ₄ *2H ₂ O
Cemento Blanco	Blanco	C ₃ S, C ₂ S, C ₃ A, C, CaSO ₄ *H ₂ O

TABLA V.

Fases encontradas de cada composición para cemento por DRX.

Muestra	Composición % peso				Tratamiento térmico		Fases encontradas
	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CoO	T (°C)	t (h)	
6CoO	63	8	23	6	1250	7	C ₃ S, C ₉ A ₃ , C ₃ A, C, ni
CoO6	8	63	23	6	1250	7	C ₃ S, C ₃ A, A, Co, CS, S, ni
CoO6-o	8	63	23	6	1250	7	A, Co, C ₆ S ₃ , ni
24 Al ₂ O ₃	55	24	18	3	1250	7	C, C ₁₂ A ₇ , C ₂ S
39 Al ₂ O ₃	40	39	18	3	1250	7	C ₂ S, C ₃ A, C, CS, Co, ni
33 Al ₂ O ₃	46	33	18	3	1250	7	CS, C ₂ S, CA, Co, ni
35 Al ₂ O ₃	44	35	18	3	1250	7	C ₂ S, C ₃ A, C, S, Co, ni
37 Al₂O₃	39	37	18	6	1250	7	C₂S, C₃S, C₃A, C, ni

ANEXO III

RESULTADOS COLORIMETRIA

III. (a) Imágenes visuales de color para composiciones del sistema ternario $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CoO}$

(a)



M1 1200 72



M1 1250 72



M1 1275 24



M1 1300 72

(b)



M2 1250 72



M2 1275 24



M2 1300 24



M2 1350 72

(c)



M3 1200 24

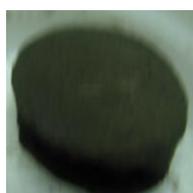


M3 1200 72



M3 1250 24

(d)



M4 1200 72



M4 1250 24

(e)



M5 1200 24



M5 1250 20

(f)



M6 1200 24



M6 1250 40

(g)



M7 1250 72

(h)



M8 1200 24



M8 1250 20

(i)



M9 1200 73

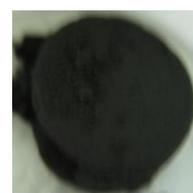


M9 1250 67

(j)



M101200 73



M101250 67

(k)



M11 1200 24



M11 1250 24

(l)



M12 1200 24

(m)



M13 1200 24



M13 1200 48



M13 1200 72



M13 1200 92

(n)



M14 1200 24



M14 1200 48



M14 1200 72



M14 1200 92

(o)



M15 1200 24



M15 1200 48



M15 1200 72



M15 1200 92

III. (b) Parámetros de color L* a* b* para composiciones del sistema ternario CaO-Al₂O₃-CoO

TABLA VI.

Parámetros L* a* b*

Muestra	Composición % Molar			Tratamiento térmico	L*	a*	b*	Color visual
	CaO	Al ₂ O ₃	CoO					
M1	50	33,33	16,7	M1 120072	36,977	-3,414	9,068	Verde claro
				M1 125072	25,601	-0,393	0,109	Negro
				M1 127524	28,582	-0,262	-0,198	Negro onix,sint.
				M1 130072	31,087	-0,64	0,334	Negro onix,sint.
M2	54.5	18.20	27.3	M2 125072	22,162	-0,395	1,17	Negro
M3	26	17	57	M3 120024	23,731	-0,666	2,493	Negro
				M3 125040	22,622	-0,546	0,029	Negro
M4	40	39	21	M4120072	22,812	-0,596	2,926	Verde militar
				M4 125024	24,463	-0,643	4,97	Verde oscuro
M5	57	36	7	M5 120024	46,245	-5,818	15,672	Verde claro
				M5 125020	39,957	-5,002	13,56	Verde claro
M6	50	42	8	M6 120024	35,081	-2,785	11,061	Verde claro
				M6 125040	25,957	-0,091	5,892	Negro
M7	65	22	13	M7 125072	26,653	-0,542	0,962	Negro
M8	44	29,5	26,5	M8 120024	31,055	-2,538	7,106	Verde militar
				M8 125020	28,082	-0,152	0,771	Negro, vit.
M9	47	32	21	M9 120073	32,718	-2,762	7,481	Verde militar
				M9 125067	24,806	-0,217	0,633	Negro
M10	45	44,5	10,5	M10 120073	34,24	-1,818	10,515	Verde militar
				M10 125067	19,805	-0,016	0,521	Negro
M11	56	24,5	19,5	M11 120024	31,339	-2,402	7,888	Verde militar
				M11 125024	24,856	-0,5	0,37	Negro
M12	34	50	16	M12 120024	36,327	-1,789	5,444	Verde seco
				M12 125024	26,998	-1,871	1,259	Verde seco
M13	52	32	16	M13 120024	37,866	-4,094	10,83	Verde claro
				M13 120048	39,93	-4,749	11,719	Verde claro
				M13 120072	41,164	-4,84	11,92	Verde claro
				M13 120092	38,958	-4,42	10,975	Verde claro
M14	52	36,5	11,5	M14 120024	41,318	-4,513	12,128	Verde claro
				M14 120048	39,239	-3,84	11,457	Verde claro
				M14 120072	38,875	-3,138	11,688	Verde claro
				M14 120092	40,464	-4,622	12,707	Verde claro
M15	45,5	38	16,5	M15 120024	34,486	-1,503	9,302	verde claro
				M15 120048	31,39	-2,758	8,811	Verde militar
				M15 120072	34,805	-2,902	9,265	Verde militar
				M15 120092	42,652	-5,523	14,633	Verde militar

III. (c) Valores de parámetros de color expresados en reflectancia vs. longitud de onda (nm)

TABLA VII

Long. onda(nm)	REFLECTANCIAS						
	Standard bco.	M1 120072	M1 125072	M1 127524	M1 130072	M2 125072	M3 120024
400	74,823	3,697	5,919	7,279	8,482	4,005	3,226
410	79,739	4,275	6,214	8,001	8,978	4,182	3,56
420	81,023	4,951	6,264	8,224	9,14	4,248	3,821
430	81,891	5,913	6,369	8,303	9,282	4,323	4,157
440	82,335	7,135	6,427	8,291	9,399	4,402	4,471
450	82,878	8,518	6,534	8,264	9,522	4,516	4,785
460	83,388	9,839	6,596	8,248	9,621	4,634	5,043
470	83,956	10,924	6,638	8,231	9,703	4,707	5,226
480	84,123	11,744	6,647	8,262	9,735	4,74	5,336
490	84,45	12,414	6,671	8,272	9,809	4,809	5,429
500	84,768	12,891	6,667	8,26	9,808	4,851	5,491
510	85,021	13,294	6,667	8,242	9,815	4,868	5,524
520	85,064	13,576	6,658	8,241	9,804	4,889	5,554
530	85,191	13,72	6,624	8,246	9,771	4,906	5,582
540	85,413	13,747	6,601	8,227	9,74	4,92	5,592
550	85,384	13,62	6,554	8,214	9,724	4,919	5,586
560	85,231	13,612	6,528	8,18	9,681	4,925	5,593
570	85,207	13,971	6,507	8,157	9,628	4,93	5,664
580	85,003	14,339	6,512	8,115	9,578	4,926	5,757
590	85,069	14,369	6,495	8,099	9,535	4,934	5,779
600	85,236	14,112	6,454	8,064	9,533	4,956	5,767
610	85,274	13,829	6,42	8,041	9,504	4,966	5,748
620	85,313	13,892	6,428	8,01	9,477	4,976	5,778
630	85,295	14,424	6,474	8,004	9,48	4,99	5,882
640	85,476	14,889	6,526	7,998	9,486	5,005	5,988
650	85,451	15,151	6,584	8,027	9,525	5,024	6,068
660	85,616	15,302	6,617	8,059	9,558	5,038	6,136
670	85,727	15,126	6,631	8,078	9,587	5,053	6,127
680	85,83	14,628	6,601	8,147	9,632	5,102	6,081
690	85,879	13,609	6,535	8,154	9,752	5,117	5,935
700	85,917	12,031	6,405	8,232	9,799	5,121	5,652
710	86,031	10,24	6,278	8,352	9,852	5,136	5,313
720	86,059	11,573	6,408	8,394	9,95	5,137	5,636
730	86,026	13,482	6,615	8,531	10,005	5,139	6,123
740	85,861	13,957	6,685	8,563	10,103	5,131	6,295
750	85,72	13,791	6,613	8,56	9,994	5,046	6,29

Continúa

Long. onda(nm)	REFLECTANCIAS						
	M3 125040	M4 120072	M4 125024	M5 120024	M5 125020	M6 120024	M6 125040
400	4,442	3,144	2,661	2,857	3,216	2,157	3,093
410	4,702	3,381	2,9	3,462	3,625	2,595	3,296
420	4,795	3,513	3,111	4,337	4,102	3,16	3,474
430	4,908	3,724	3,401	5,721	4,891	4,005	3,749
440	5,02	3,936	3,731	7,644	6,012	5,069	4,039
450	5,115	4,18	4,12	10,009	7,454	6,302	4,398
460	5,221	4,418	4,487	12,479	9,019	7,528	4,762
470	5,263	4,603	4,814	14,729	10,509	8,621	5,09
480	5,275	4,78	5,083	16,479	11,75	9,517	5,371
490	5,285	4,93	5,355	17,957	12,882	10,318	5,666
500	5,273	5,047	5,578	19,143	13,792	10,986	5,905
510	5,266	5,149	5,767	20,104	14,6	11,57	6,164
520	5,238	5,21	5,904	20,871	15,286	12,021	6,369
530	5,202	5,223	5,944	21,405	15,809	12,24	6,511
540	5,174	5,163	5,869	21,662	16,239	12,19	6,532
550	5,13	5,047	5,686	21,665	16,433	11,896	6,431
560	5,08	5,011	5,666	21,72	16,544	11,898	6,461
570	5,066	5,237	6,074	22,294	16,989	12,75	6,945
580	5,07	5,45	6,5	22,827	17,302	13,606	7,451
590	5,024	5,447	6,503	22,927	17,283	13,637	7,538
600	4,989	5,264	6,179	22,597	17,151	12,984	7,223
610	4,953	5,055	5,841	22,177	16,816	12,274	6,859
620	4,958	5,14	5,971	22,141	16,472	12,466	6,992
630	4,993	5,591	6,768	22,635	16,218	13,871	7,871
640	5,041	6,066	7,636	22,955	15,967	15,235	8,804
650	5,083	6,518	8,395	22,92	15,7	16,264	9,584
660	5,114	6,848	8,955	22,759	15,466	16,919	10,09
670	5,131	6,772	8,829	22,236	15,232	16,535	9,836
680	5,122	6,297	7,987	21,379	15,105	15,114	8,871
690	5,077	5,444	6,507	19,965	15,177	12,659	7,268
700	4,981	4,43	4,738	17,875	15,017	9,45	5,479
710	4,86	3,566	3,235	15,53	14,557	6,31	3,953
720	5,025	4,512	4,764	16,684	14,649	9,073	5,338
730	5,231	6,263	7,696	18,237	14,712	13,793	7,946
740	5,345	7,192	9,272	18,286	14,533	15,799	9,186
750	5,308	7,446	9,717	17,733	14,012	16,097	9,41

Continúa

Long. onda(nm)	REFLECTANCIAS						
	M7 125072	M8 120024	M8 125020	M9 120073	M9 125067	M10 125067	M10 120073
400	5,858	2,973	6,821	3,345	5,388	3,531	2,686
410	6,202	3,384	7,134	3,8	5,616	3,668	3,083
420	6,316	3,871	7,212	4,288	5,668	3,671	3,58
430	6,474	4,543	7,32	5,046	5,756	3,709	4,27
440	6,592	5,371	7,42	5,948	5,808	3,723	5,153
450	6,724	6,273	7,569	6,958	5,924	3,773	6,149
460	6,844	7,128	7,716	7,905	6,013	3,798	7,164
470	6,942	7,813	7,775	8,682	6,076	3,834	8,097
480	6,992	8,344	7,822	9,28	6,107	3,856	8,91
490	7,069	8,79	7,852	9,779	6,139	3,875	9,691
500	7,1	9,099	7,849	10,161	6,154	3,892	10,367
510	7,126	9,381	7,849	10,471	6,162	3,907	10,982
520	7,142	9,568	7,857	10,688	6,17	3,933	11,433
530	7,141	9,672	7,848	10,796	6,163	3,926	11,621
540	7,14	9,662	7,866	10,756	6,152	3,907	11,477
550	7,12	9,556	7,854	10,58	6,125	3,882	11,049
560	7,112	9,538	7,859	10,54	6,117	3,869	11,043
570	7,106	9,87	7,88	10,916	6,139	3,917	12,151
580	7,096	10,148	7,916	11,282	6,163	3,984	13,256
590	7,084	10,156	7,918	11,266	6,169	3,975	13,246
600	7,084	9,948	7,939	10,972	6,163	3,923	12,32
610	7,089	9,711	7,942	10,656	6,159	3,864	11,409
620	7,091	9,759	7,968	10,739	6,166	3,866	11,714
630	7,105	10,204	8,032	11,332	6,237	4,003	13,668
640	7,13	10,595	8,097	11,856	6,301	4,173	15,655
650	7,157	10,85	8,151	12,203	6,361	4,347	17,315
660	7,196	11,007	8,216	12,415	6,407	4,479	18,437
670	7,219	10,904	8,239	12,266	6,41	4,421	17,947
680	7,266	10,489	8,257	11,739	6,408	4,215	15,832
690	7,296	9,701	8,21	10,665	6,303	3,921	12,311
700	7,317	8,402	8,066	9,032	6,141	3,654	8,095
710	7,355	6,893	7,805	7,182	5,958	3,448	4,444
720	7,374	8,161	8,028	8,721	6,091	3,653	8,138
730	7,421	9,984	8,34	10,99	6,358	4,062	14,804
740	7,429	10,538	8,438	11,705	6,431	4,353	18,051
750	7,336	10,495	8,389	11,681	6,362	4,394	18,9

Continúa

Long. onda(nm)	REFLECTANCIAS						
	M11 125024	M11 125024	M12 120024	M12 125024	M13 120024	M13 120048	M13 120072
400	2,951	5,429	5,851	4,235	3,097	3,107	3,336
410	3,322	5,735	6,571	4,659	3,569	3,624	3,923
420	3,752	5,798	7,255	5,062	4,197	4,33	4,671
430	4,368	5,893	8,118	5,588	5,16	5,419	5,853
440	5,158	5,955	9,091	6,158	6,46	6,891	7,445
450	6,041	6,049	10,169	6,751	7,967	8,645	9,304
460	6,908	6,116	11,177	7,294	9,517	10,421	11,171
470	7,606	6,176	11,987	7,712	10,791	11,948	12,778
480	8,128	6,201	12,54	7,972	11,738	13,08	13,986
490	8,569	6,236	12,947	8,101	12,514	14,001	14,94
500	8,91	6,25	13,158	8,063	13,111	14,692	15,669
510	9,199	6,259	13,262	7,911	13,601	15,237	16,255
520	9,441	6,251	13,248	7,684	13,974	15,657	16,684
530	9,631	6,24	13,13	7,424	14,248	15,97	16,996
540	9,813	6,231	12,965	7,182	14,464	16,16	17,184
550	9,93	6,208	12,803	7,024	14,573	16,227	17,193
560	10,038	6,183	12,869	7,038	14,644	16,275	17,215
570	10,155	6,158	13,2	7,181	14,853	16,477	17,476
580	10,253	6,145	13,54	7,324	15,037	16,67	17,734
590	10,326	6,111	13,678	7,323	15,088	16,715	17,782
600	10,381	6,112	13,634	7,177	15,052	16,651	17,668
610	10,421	6,092	13,536	7,005	14,977	16,518	17,47
620	10,452	6,09	13,576	6,87	14,934	16,46	17,42
630	10,476	6,089	13,893	6,839	15,002	16,54	17,583
640	10,495	6,086	14,251	6,878	14,98	16,547	17,695
650	10,475	6,097	14,569	6,936	14,866	16,39	17,583
660	10,43	6,105	14,875	6,955	14,702	16,215	17,454
670	10,378	6,1	14,996	6,937	14,459	15,949	17,181
680	10,342	6,116	14,999	6,902	14,178	15,606	16,764
690	10,24	6,121	14,809	6,9	13,729	15,09	16,108
700	10,119	6,107	14,31	6,989	13,123	14,356	15,123
710	10,007	6,11	13,557	7,206	12,495	13,5	13,999
720	9,88	6,127	15,044	7,565	12,485	13,553	14,266
730	9,783	6,124	16,867	8,058	12,581	13,719	14,774
740	9,682	6,134	17,875	8,806	12,373	13,526	14,686
750	9,455	6,007	18,572	9,836	11,974	13,066	14,262

Continúa

Long. onda(nm)	REFLECTANCIAS						
	M13 120092	M14 120024	M14 120048	M14 120072	M14 120092	M15 120024	M15 120048
400	3,27	3,373	3,097	3,097	3,007	3,333	2,182
410	3,792	3,963	3,643	3,617	3,489	3,807	2,541
420	4,462	4,762	4,363	4,295	4,13	4,371	3,013
430	5,486	5,94	5,423	5,306	5,157	5,148	3,712
440	6,907	7,476	6,811	6,615	6,572	6,025	4,563
450	8,534	9,261	8,399	8,105	8,298	7,013	5,576
460	10,185	11,058	9,989	9,592	10,109	7,958	6,54
470	11,569	12,637	11,401	10,883	11,749	8,744	7,389
480	12,573	13,884	12,513	11,884	13,015	9,407	8,072
490	13,393	14,947	13,472	12,749	14,047	10,01	8,67
500	13,978	15,782	14,242	13,453	14,804	10,524	9,152
510	14,47	16,493	14,904	14,086	15,394	11,007	9,556
520	14,843	16,972	15,358	14,565	15,841	11,4	9,834
530	15,138	17,241	15,545	14,895	16,192	11,615	9,931
540	15,361	17,217	15,45	15,018	16,458	11,648	9,827
550	15,487	16,936	15,062	14,912	16,676	11,462	9,559
560	15,575	16,901	14,979	14,967	16,852	11,521	9,526
570	15,697	17,608	15,816	15,697	17,041	12,315	10,118
580	15,786	18,275	16,62	16,407	17,197	13,098	10,667
590	15,846	18,26	16,609	16,514	17,315	13,211	10,664
600	15,843	17,683	15,926	16,083	17,333	12,711	10,162
610	15,802	17,068	15,232	15,57	17,337	12,132	9,672
620	15,754	17,173	15,427	15,688	17,276	12,323	9,825
630	15,708	18,155	16,746	16,701	17,231	13,582	10,807
640	15,621	19,005	17,97	17,618	17,159	14,812	11,751
650	15,417	19,505	18,873	18,21	17,003	15,745	12,468
660	15,236	19,747	19,403	18,511	16,854	16,33	12,918
670	15,002	19,37	19,01	18,133	16,68	16,037	12,685
680	14,764	18,372	17,675	17,083	16,519	14,865	11,762
690	14,457	16,511	15,261	15,225	16,273	12,677	9,972
700	14,11	13,68	11,946	12,564	16,025	9,676	7,54
710	13,805	10,532	8,639	9,575	15,792	6,551	5,167
720	13,458	13,123	11,45	11,723	15,517	9,278	7,472
730	13,194	16,815	15,953	15,013	15,262	13,764	11,106
740	12,87	17,889	17,579	15,995	14,975	15,513	12,452
750	12,437	17,829	17,66	15,874	14,484	15,804	12,645

Continúa

Long. onda(nm)	REFLECTANCIAS	
	M15 120072	M15 120092
400	3,095	3,028
410	3,563	3,435
420	4,144	3,999
430	4,948	4,948
440	5,962	6,362
450	7,119	8,204
460	8,241	10,295
470	9,235	12,324
480	10,032	14,046
490	10,766	15,444
500	11,321	16,433
510	11,823	17,168
520	12,156	17,659
530	12,271	18,034
540	12,1	18,351
550	11,696	18,587
560	11,622	18,774
570	12,399	19,003
580	13,153	19,16
590	13,104	19,262
600	12,408	19,265
610	11,706	19,209
620	11,895	19,138
630	13,269	19,049
640	14,581	18,974
650	15,588	18,851
660	16,259	18,791
670	15,938	18,685
680	14,612	18,606
690	12,187	18,507
700	8,971	18,356
710	5,873	18,23
720	8,819	18,068
730	13,672	17,848
740	15,664	17,536
750	16,019	16,963

III. (d) Gráfico ejemplo de valores $L^* a^* b^*$

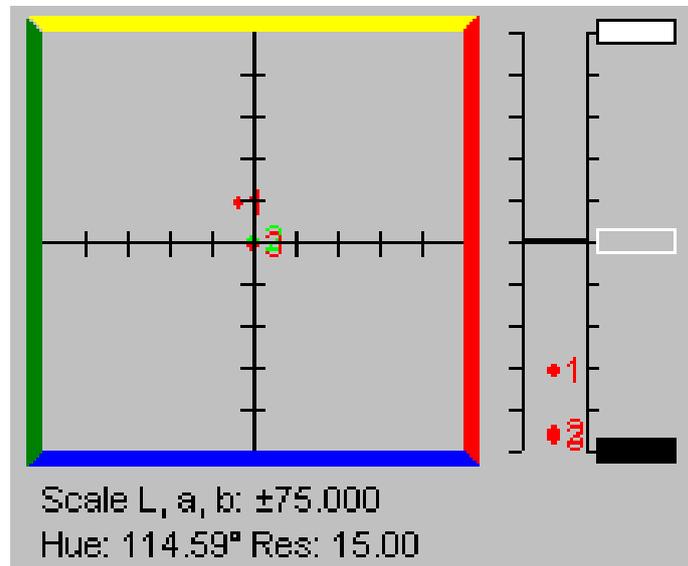


Figura 83. Gráfico representativo $L^* a^* b^*$

Los rectángulos blanco y negro situados en la parte derecha del gráfico, indican hacia donde se ubican los valores que corresponden al negro o al blanco respectivamente. Los números indican la composición que se representa en el gráfico, el número 1 corresponde a la muestra M5 1200 24, el número 2 representa la composición M3 1200 24 y el punto 3 indica la muestra M3 1250 44.

III. (e) Resultados generales de composiciones para aplicación tecnológica.

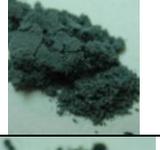
TABLA XVIII.

Formulación de composiciones para material con posible aplicación cementante y su tratamiento térmico.

Composición en % peso				Tratamiento térmico		Muestra
CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CoO	T (°C)	t (h)	
63	8	23	6	1250	7	6CoO12507
8	63	23	6	1250	7	CoO612507
55	24	18	3	1250	7	24Al ₂ O ₃ 12507
40	39	18	3	1250	7	39 Al ₂ O ₃ 12507
46	33	18	3	1250	7	33 Al ₂ O ₃ 12507
44	35	18	3	1250	7	35 Al ₂ O ₃ 12507
39	37	18	3	1250	7	37 Al ₂ O ₃ 12507

TABLA IX.

Resultados visuales de cada composición para el material con posible aplicación cementante.

Muestra	Antes de trat.	Después de trat.
6CoO12507		
CoO612507		
24Al ₂ O ₃ 12507		
39 Al ₂ O ₃ 12507		
33 Al ₂ O ₃ 12507		
35 Al ₂ O ₃ 12507		
37 Al ₂ O ₃ 12507		