



Diagramas de equilibrio de fases cuaternarios. Métodos de representación e interpretación

P. PENA, B. VÁZQUEZ*, A. CABALLERO Y S. DE AZA

Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC). c/ Kelsen nº 5, Cantoblanco, 28049 Madrid

Se describen los métodos de representación utilizados en el estudio de los diagramas de equilibrio de fases cuaternarios así como su interpretación. Se exponen los inconvenientes del método tradicional, o de intersección, para la interpretación y utilización de dichos diagramas. Se describe detalladamente un método alternativo, denominado método de proyección, utilizado por los autores para el estudio experimental de los diagramas de equilibrio cuaternarios, indicando simultáneamente las ventajas de dicho método sobre el de intersección. Finalmente, se presentan los resultados obtenidos, al aplicar el método de proyección, al estudio de los sistemas: $\text{MgO-CaO-SiO}_2\text{-ZrO}_2$, y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Palabras clave: Diagramas de equilibrio de fases cuaternarios; Métodos de representación; Métodos de interpretación; Sistema $\text{MgO-CaO-SiO}_2\text{-ZrO}_2$; Sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Quaternary phase equilibrium diagrams. Representation and interpretation methods.

The methods used to study and represent quaternary phase equilibrium diagrams are shown. The problems related with the traditional intersection method for the interpretation of this phase diagrams are also explained. An alternative projection method, used by the authors, for the experimental study of these systems is reported. The advantages of this method compared with the intersection method are also explained. Finally, the results obtained when applying the projection method to the study of the systems: $\text{MgO-CaO-SiO}_2\text{-ZrO}_2$, and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ are shown..

Key words: Quaternary phase equilibrium diagrams; Representation methods; Interpretation methods; System $\text{MgO-CaO-SiO}_2\text{-ZrO}_2$; System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

1. INTRODUCCIÓN

La mayor parte de los materiales cerámicos son complejos en composición y poseen microestructuras multifásicas, por ello, en el estudio y diseño de materiales con propiedades optimizadas, en función de su composición química, mineralógica y microestructural, es de gran importancia un buen conocimiento de las relaciones de equilibrio de fases.

El principio fundamental que rige las condiciones de equilibrio entre fases es el expresado por la ley de Gibbs [1], la cual establece que: $F + L = C + 2$, donde F es el número de fases presentes en un sistema en equilibrio, C es el número de componentes de dicho sistema y L el número de grados de libertad del mismo, considerando tan solo como variables de estado la temperatura, la presión y la composición. Las interpretaciones de Roozeboom [2] y Scheinermackers [3], de dicha expresión, han facilitado significativamente su representación gráfica. Así, a partir de las relaciones de equilibrio de las fases, es posible representar gráficamente, en función de la temperatura, presión y composición, las condiciones de equilibrio para sistemas de 1 a n componentes. Así pues, un diagrama de equilibrio de fases es, esencialmente, la representación gráfica de las condiciones termodinámicas de equilibrio de un sistema.

Uno de los problemas, en la aplicación de los diagramas de equilibrio de fases en cerámica, ha sido la equivocada creencia de que el equilibrio no podía alcanzarse a menos que existiera

fusión completa o una gran cantidad de líquido presente. Desde que Mellor [4] expresase que: las reacciones entre los diferentes constituyentes de un material cerámico, durante la cocción, se interrumpen antes que el sistema alcance su estado de equilibrio, y por tanto, la química de la cerámica es en gran medida una química de reacciones incompletas, esta sentencia ha sido, durante años, una de las leyes fundamentales aceptada por los ceramistas. En un trabajo de Foster [5], sobre la aplicación de los diagramas de equilibrio de fases a los materiales cerámicos, el autor hace una recopilación de las sentencias aparecidas en la literatura cerámica que tienden a apoyar dicha opinión, de que los materiales cerámicos, con excepción de los vidrios y esmaltes, nunca alcanzan el equilibrio. Sin embargo, dicha afirmación, según los autores del presente trabajo, está basada en la incorrecta interpretación, que suele hacerse, del concepto termodinámico de sistema. Si en un material cerámico, normalmente heterogéneo, las reacciones tienen lugar en la matriz, es decir en la fracción más fina del conjunto, sin intervenir prácticamente las fracciones medias y gruesas, estas no formarán parte del sistema en estudio y este habrá que circunscribirlo a la composición de dicha matriz y considerar como pertenecientes al entorno al resto de los componentes. Por otro lado, aún admitiendo la ley de Mellor de no equilibrio en ciertos cuerpos cerámicos, no es justificable actualmente, darle una aplicación universal.

* Dirección permanente Universidad Autónoma de Nuevo León–Monterrey, Nuevo León (México)

Los cambios producidos en los últimos años en la fabricación de los productos cerámicos, con el uso de granulometrías más y más finas, incluso a niveles submicrónicos o nanométricos, más íntima y homogéneamente mezcladas y la utilización de temperaturas cada vez más elevadas, han eliminado grandemente los obstáculos para alcanzar el equilibrio. En consecuencia, se puede afirmar que los diagramas de equilibrio de fases son actualmente válidos, no solo para predecir el estado final de equilibrio de un sistema, si no que con buen conocimiento de las relaciones de equilibrio, es posible también conocer el camino a través del cual el sistema cerámico se mueve para alcanzar el estado final.

Otro obstáculo, en el reconocimiento de las condiciones de equilibrio ha sido, hasta hace años, el desconocimiento de las relaciones de equilibrio en sistemas de multicomponentes. Uno de los ejemplos más claros ha sido el trabajo llevado a cabo por Rait [6] sobre el vértice de la periclasa (MgO) en el sistema de cinco componentes $MgO-CaO-SiO_2-Al_2O_3-Fe_2O_3$, lo que le permitió refutar la pretensión de que los refractarios básicos no eran productos en estado de quasi-equilibrio. Desde entonces se ha desarrollado una gran cantidad de trabajo con objeto de establecer los diagramas de equilibrio apropiados, cuyo conocimiento se consideró indispensable para el desarrollo de mejores materiales cerámicos, tal como puede comprobarse en los trabajos llevados a cabo, en diferentes campos, por Muan [7, 8], White [9-12], Glasser [13], Alper [14], Pena y De Aza [15-17], Criado y De Aza [18], Martínez y De Aza [19], Caballero y De Aza [20] Sainz et al. [21], Caballero y De Aza [22], etc., así como en las recopilaciones de diagramas realizadas por la American Ceramic Society [23].

Finalmente, otra dificultad en la aplicación de los diagramas de equilibrio de fases a los materiales cerámicos, ha sido la falta de conocimiento, de la mayor parte de los ceramistas, de la teoría de dichos diagramas así como de los métodos de representación geométrica de los datos de equilibrio y su interpretación.

En el presente trabajo se expone el estudio, representación e interpretación de los diagramas de equilibrio de fases cuaternarios, comparando el método tradicional o de intersección con el método de proyección desarrollado por el grupo de Diagramas de Equilibrio del Instituto de Cerámica y Vidrio. Como ejemplos de su aplicación, se muestran los estudios realizados, por este método, en los sistemas: $MgO-CaO-SiO_2-ZrO_2$, y $Al_2O_3-SiO_2-TiO_2-Fe_2O_3$, en aire.

2. DIAGRAMAS DE EQUILIBRIO DE FASES CUATERNARIOS

2.1. Método de representación

La regla de las fases no limita el número de componentes de un sistema, pero a medida que estos aumentan, se incrementa la complejidad para su representación gráfica e interpretación.

El diagrama de fases de un sistema binario condensado* puede representarse en una superficie plana, ya que las dimensiones de un plano son suficientes para representar las dos variables independientes, composición y temperatura. Un sistema ternario condensado se representa generalmente sobre un prisma triangular, en el cual las variables de composición,

* Un sistema condensado es aquel en el que el efecto de la presión es despreciable y por lo tanto la presión se puede considerar constante, con lo que la regla de las fases se reduce a: $F + L = C + 1$

dos independientes y una dependiente, se representan sobre un triángulo equilátero y la otra variable independiente, la temperatura, se representa sobre el eje vertical a la base triangular. En la práctica, sin embargo, un sistema ternario se representa en un plano, mediante la proyección ortogonal de la superficie de liquidus del sistema sobre el triángulo equilátero de composición.

La representación de un sistema cuaternario puede hacerse sobre un tetraedro regular, llevando la concentración de cada componente sobre el eje respectivo de un sistema de ejes verticales a cada cara del tetraedro (Figura 1). De este modo todas las composiciones quedan determinadas con tres variables, pudiendo obtenerse el valor de la cuarta por diferencia a 1 (tanto por uno) ó a 100% (tanto por ciento). Cada vértice del tetraedro representa el 100% de ese componente (Figura 1), las aristas, cada uno de los seis sistemas binarios, y las caras, los cuatro sistemas ternarios que lo integran. Las composiciones de contenido constante de uno de los componentes dentro del tetraedro (p.e. A, Figura 1), vendrán determinadas por el plano paralelo (C_A) a la cara opuesta B,C,D (Figura 1) de dicho vértice A del tetraedro. Trazando los correspondientes planos paralelos (C_B , C_C y C_D) a las caras opuestas de los otros componentes (vértices), para contenidos determinados de los mismos, se puede determinar, dentro del tetraedro, la composición en estudio (x). Por tanto, todas las composiciones de cuatro componentes pueden representarse en un tetraedro regular.

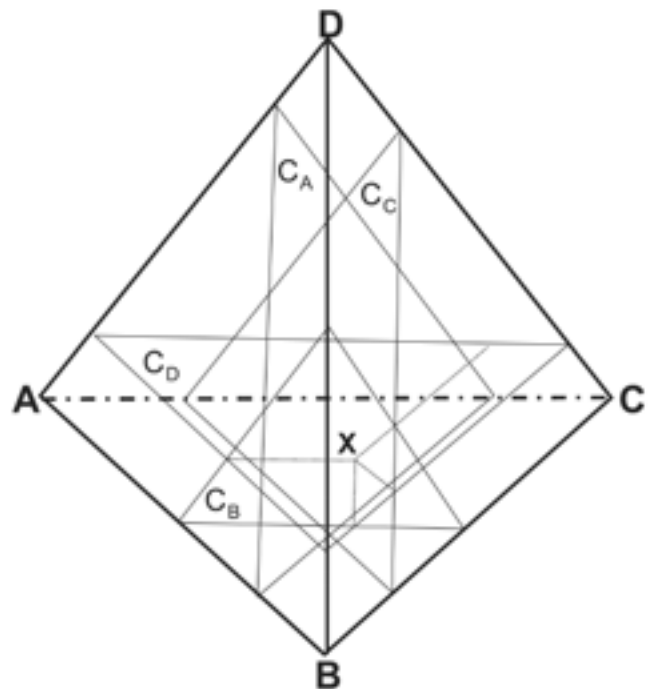


Fig. 1.- Sistema de representación para todas las posibles composiciones de cuatro componentes en un sistema cuaternario. C_A , C_B , C_C y C_D son los planos de composición constante de A, B, C, y D que definen la composición x.

En la Figura 2 se han representado las relaciones de fusión de un sistema cuaternario ideal con un solo punto eutéctico cuaternario. El tetraedro de composición queda dividido en cuatro volúmenes primarios de cristalización separados por superficies eutécticas binarias. Cada volumen primario

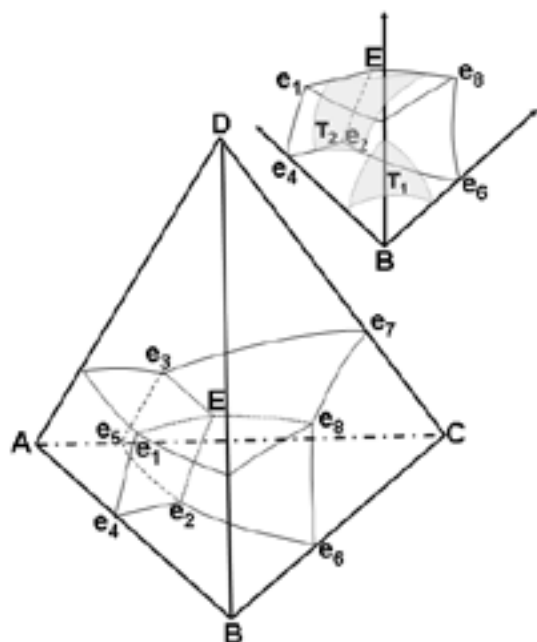


Fig. 2.- Sistema cuaternario ideal simple mostrando: (a) los volúmenes primarios de cristalización, las superficies eutécticas binarias, las líneas eutécticas ternarias y el punto invariante cuaternario E, y (b) planos isotermales T_1 y T_2 en el volumen primario de cristalización de B.

representa en función de la temperatura las composiciones de todos los líquidos cuaternarios que pueden coexistir en equilibrio con una determinada fase sólida. Las superficies límite que separan dos volúmenes primarios de cristalización son superficies eutécticas binarias (superficies bivariantes) (Figura 2) y sobre ellas están situadas las composiciones de todos los líquidos cuaternarios que, en función de la temperatura, pueden coexistir en equilibrio con el correspondiente par de fases sólidas. La intersección de tres de las superficies eutécticas binarias, límite común en el que se cortan tres volúmenes primarios de cristalización, da lugar a las líneas eutécticas ternarias (líneas monovariantes representadas por líneas de trazos en la Figura 2), en las cuales están situadas las composiciones de todos los líquidos cuaternarios que, dependiendo de la temperatura, pueden coexistir con tres fases sólidas. Finalmente los puntos invariantes cuaternarios, eutécticos o peritéticos, que representan la composición del líquido en equilibrio con cuatro sólidos, para una composición y temperatura fijas, aparecen en la intersección de las cuatro líneas eutécticas ternarias (en la Figura 2). Análogamente, en un punto invariante cuaternario se cortan seis superficies eutécticas binarias.

Con dicho método de representación no queda ningún eje disponible para la variable temperatura, por lo que las isotermas se representan como series de superficies curvas en los volúmenes primarios de cristalización (zonas sombreadas en la Figura 2b) que, cuando interceptan las superficies eutécticas bivariantes, determinarán, sobre las mismas, las líneas isotermas correspondientes.

El método de representación gráfica de un sistema cuaternario condensado, descrito en los párrafos anteriores,

si bien es válido, no puede utilizarse de un modo práctico, ya que no permite establecer fácilmente la secuencia de aparición o desaparición de fases de una determinada composición durante el calentamiento o el enfriamiento.

Una descripción más detallada de la representación de los diagramas de equilibrio cuaternarios puede encontrarse en Pena [24].

2.2. Métodos de estudio de un diagrama de equilibrio de fases cuaternario

2.2.1. Método de intersección

Es el método tradicional de estudio de sistemas cuaternarios y lleva consigo la determinación de sucesivas secciones a contenidos constantes de uno de los compuestos del sistema. Este método es muy tedioso y la información que suministra es incompleta, ya que solo proporciona la localización y extensión de algunos de los campos primarios de cristalización para cada sección en estudio, sin suministrar información sobre las secuencias de cristalización de las composiciones situadas dentro de cada plano [25, 26]. En la Figura 3 se presenta un esquema de este método de estudio. Es necesario señalar que las líneas que separan las diferentes áreas de cristalización primaria de los distintos compuestos (líneas de puntos en las secciones 2 y 3) no son líneas eutécticas ternarias monovariantes, sino líneas de corte de los planos en estudio con las superficies eutécticas correspondientes. Análogamente, los puntos, que la confluencia de dichas líneas de corte, determinan sobre los planos en estudio (m,

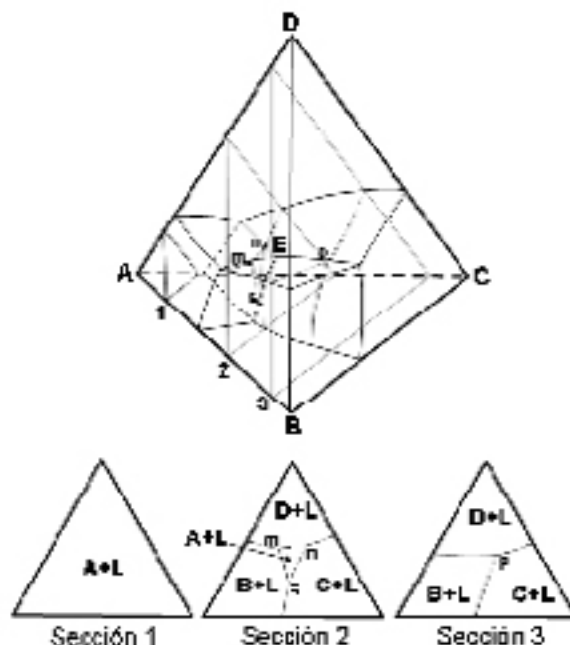


Fig. 3.- Representación de un sistema cuaternario con un solo punto invariante eutéctico y sin compuestos intermedios. Esquema del método de intersección, habitual en el estudio de un sistema cuaternario, mostrando las secciones obtenidas para los planos 1 a 3. Los puntos m, n, s y p son puntos de perforación. Las líneas de puntos, en las secciones 2 y 3, son líneas de intersección de los respectivos planos de corte con las superficies eutécticas binarias correspondientes.

n, s y p en las secciones 2 y 3 de la Figura 3) no son puntos invariantes sino puntos de perforación. Por otro lado, la posición en volumen del punto invariante cuaternario del sistema, únicamente se puede localizar, mediante este método, por aproximaciones sucesivas de los planos de corte o bien mediante extrapolación de los datos obtenidos en el estudio de dos planos de composición muy próximos al punto invariante cuaternario. Así en la Figura 3, por extrapolación de los datos reflejados en las secciones 2 y 3 se puede obtener la composición aproximada del punto invariante E.

Como se ha expuesto, este método, aparte de ser tedioso, suministra una información muy parcial.

2.2.2. Método de proyección

Con objeto de eliminar este problema De Aza y col.[27] han desarrollado un método de estudio capaz de obtener información cualitativa sobre los cambios de fase con la temperatura y/ó la composición, que posteriormente ha sido utilizado con éxito en el departamento de Cerámica del Instituto de Cerámica y Vidrio para el estudio de: procesos de sinterización ó fabricación de materiales [15, 28], influencia de impurezas en el comportamiento a alta temperatura de

materiales específicos [15, 29], en cementos refractarios [19] o bien en procesos de corrosión por fundidos [17, 29, 30].

Para exponer claramente el método de proyección seguido por De Aza y col., se ha representado en la Figura 4a un sistema cuaternario ideal con un solo eutéctico cuaternario, en el que se ha dibujado tan sólo el volumen primario de cristalización de A, indicando esquemáticamente el sistema de proyección. Dicho sistema, como se puede apreciar en dicha figura, está basado en proyectar, desde uno de los vértices del tetraedro de composición (A) sobre la cara opuesta (B, C, D) las composiciones de cada una de las mezclas situadas, dentro del volumen primario de cristalización de A, para un plano de contenido constante de este. De esta forma el punto invariante cuaternario E se proyecta en E*, los eutécticos ternarios e₁, e₂ y e₃ en los e*₁, e*₂ y e*₃ y las superficies eutécticas binarias A + D + liq., A + B + liq. y A + C + liq., se proyectan en las áreas limitadas por e*₁ - D - e*₃ - E*, e*₁ - B - e*₂ - E* y e*₂ - C - e*₃ - E*. Con este método de proyección se obtiene la posición de los distintos puntos invariantes en función únicamente de tres de los componentes (B, C y D) no obteniéndose ninguna información sobre la proporción del cuarto componente (A) en dichos puntos invariantes. Sin embargo es posible calcular la composición de este último como se pone de manifiesto más adelante.

Esta proyección tiene la característica de que para todas las composiciones situadas a lo largo de cualquier línea recta de proyección que arranque del vértice A, situadas dentro del volumen primario de cristalización de este compuesto, el camino de enfriamiento será el mismo. Sólo variará la cantidad de líquido según el porcentaje de A en la muestra de partida, ya que la relación de los otros tres componentes entre sí se mantiene constante. Como consecuencia de esto, la secuencia de aparición de fases será la misma para todas las composiciones que, estando dentro del volumen primario de cristalización de A, están situadas a lo largo de una línea recta que arranca del vértice A.

Mediante este procedimiento se obtiene la representación de la superficie eutéctica binaria que delimita el volumen primario de cristalización de A sobre un sistema ternario (Figura 4b). En dicha figura las composiciones de las mezclas, todas ellas con un contenido constante de A, se expresan en función de su contenido en B, C y D recalculado al 100 %.

En la Figura 4b se indican, mediante líneas continuas y gruesas, las líneas eutécticas ternarias que dividen la mencionada superficie en tres áreas diferenciadas entre sí por la naturaleza de la segunda fase sólida que cristaliza durante el enfriamiento, siendo la fase primaria para todas ellas A. Las temperaturas a las que estas fases secundarias empiezan a cristalizar durante el enfriamiento, y recíprocamente aquellas a las que desaparecen durante el calentamiento, se han indicado mediante isoterma, las cuales se muestran en la citada figura mediante líneas de trazos.

Una vez que la cristalización de una fase secundaria ha comenzado, el camino de enfriamiento, para cualquier composición, continuará a lo largo de una línea recta que pasa por el vértice que representa la composición de la fase secundaria, que precipita a esa temperatura, y por la situación de la mezcla en el diagrama.

En la Figura 4b, la intersección de las líneas eutécticas ternarias A + B + C + liq., A + B + D + liq. y A + D + C + liq., define la proyección del punto invariante E* dándonos la relación de los componentes B, C y D en dicho punto. Por interpolación de las isotermas, previamente determinadas, se establecerá la temperatura de dicho punto invariante. Sin embargo, la

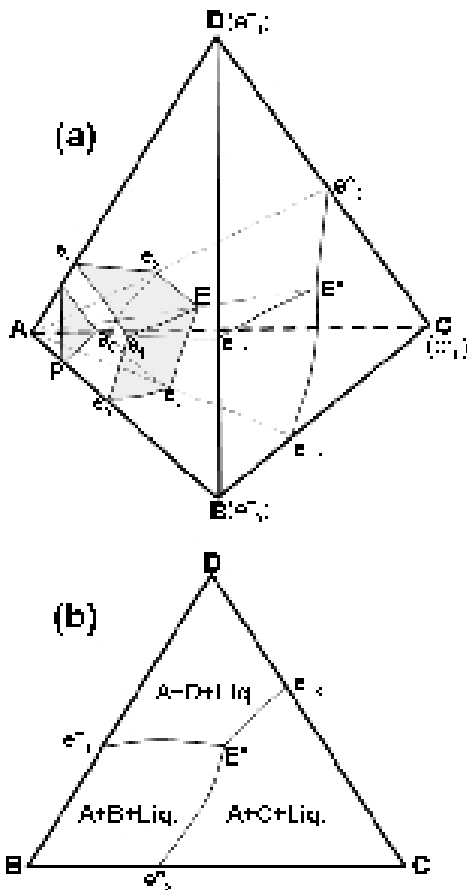


Fig. 4.- (a) Representación del volumen primario de cristalización del compuesto A y esquema del método de proyección utilizado. (b) Proyección de la superficie eutéctica que delimita el volumen primario de A sobre la cara opuesta BCD, para un plano P, de contenido constante de A, situado dentro del volumen primario de cristalización de dicho compuesto.

proyección no suministra información, como se ha indicado anteriormente, sobre el contenido del cuarto componente, en este caso A, en el mencionado punto invariante. Para ello caben dos posibilidades:

a) Si proyectamos el punto invariante cuaternario desde cualquier otro de los vértices de composición del sistema, podremos obtener una nueva relación de otros tres de los componentes para dicho punto, la cual incluye necesariamente al componente A. De las relaciones obtenidas en ambas proyecciones se puede calcular la composición real del punto invariante cuaternario.

b) Si lo expuesto en el apartado anterior no fuera posible, siempre es factible preparar una serie de composiciones, situadas sobre la línea de proyección que va desde el punto invariante E hasta el vértice A (Figura 4a), es decir con la relación constante de B, C y D de la proyección del punto invariante (E^* en la Figura 4b), y con contenidos cada vez menores de A, las cuales serán tratadas a la temperatura del punto invariante, hasta que la fase primaria de cristalización desaparezca y se obtenga un vidrio. Esto nos determinará el límite del volumen primario de cristalización de A, y como consecuencia la composición real del punto invariante E.

Si alguno de los componentes presenta una solución sólida apreciable en A, durante el enfriamiento cristalizarán soluciones sólidas de diferente composición y se obtendrá así una versión distorsionada de la superficie eutéctica correspondiente al volumen primario de cristalización de A, si bien dicha proyección es real para el plano de A en estudio [11].

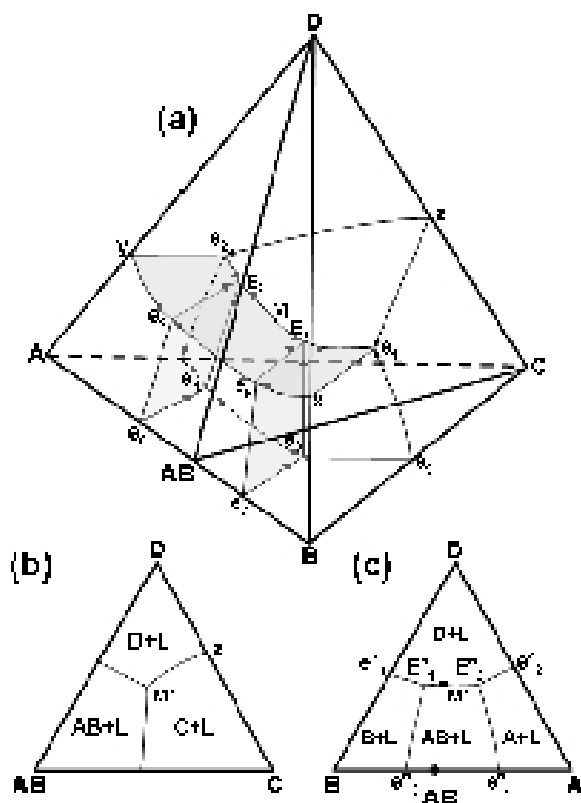


Fig. 5.- (a) Sistema cuaternario hipotético con un compuesto AB que funde congruentemente. (b) Sección AB-C-D del sistema y (c) Proyección, desde el vértice C, de la superficie eutéctica binaria que delimita el volumen primario de cristalización de dicha fase. En todas las áreas rotulas, coexiste la fase C con el resto de las fases descritas.

En la Figura 5 se ha representado, otro ejemplo, de un sistema cuaternario A, B, C y D con un solo compuesto binario AB, que se ha supuesto que funde congruentemente, dando lugar a dos subsistemas cuaternarios A-AB-C-D y AB-B-C-D, con sus correspondiente puntos eutécticos cuaternarios E_1 y E_2 . El estudio del sistema cuaternario puede reducirse al estudio por separado, empleando el método de proyección previamente descrito, de los dos subsistemas cuaternarios simples: A-AB-C-D y AB-B-C-D, cada uno con un solo eutéctico cuaternario.

En este caso, el plano (o sección) AB-C-D (Figura 5b) corresponde a un sistema ternario real simple con un solo punto invariante M (Figura 5b), el cual, al mismo tiempo corresponderá, según el teorema de Alkemade [30] a un máximo sobre la línea eutéctica ternaria $AB+C+D+Liq.$ (Figura 5a).

Si estudiamos un plano de contenido constante de C dentro del campo primario de cristalización de este compuesto, y proyectamos las composiciones de dicho plano, como en el caso anteriormente descrito, sobre la cara opuesta A-B-D, (Figura 5c), obtendremos la proyección de los dos eutécticos cuaternarios del sistema E_1^* y E_2^* , así como la proyección M^* del punto M y las temperaturas de dichos puntos. Resultados análogos se obtendrían proyectando desde el vértice D, no así desde los vértices A y B, desde donde únicamente se obtendrían las proyecciones respectivas de los puntos invariantes E_2 o E_1 .

Los caminos de enfriamiento, como se supone que no existen soluciones sólidas, serán análogos a los descritos anteriormente y solamente hay que tener en cuenta que las composiciones enfriarán, en los puntos invariantes E_1^* o E_2^* , dependiendo de que su proyección caiga dentro de los subsistemas B-AB-C-D o AB-A-C-D respectivamente. Aquellas composiciones cuya proyección cae sobre la línea AB-D, (Figura 5c), todas las situadas en el plano AB-C-D (Figura 5a), enfriarán o solidificarán en el punto M^* .

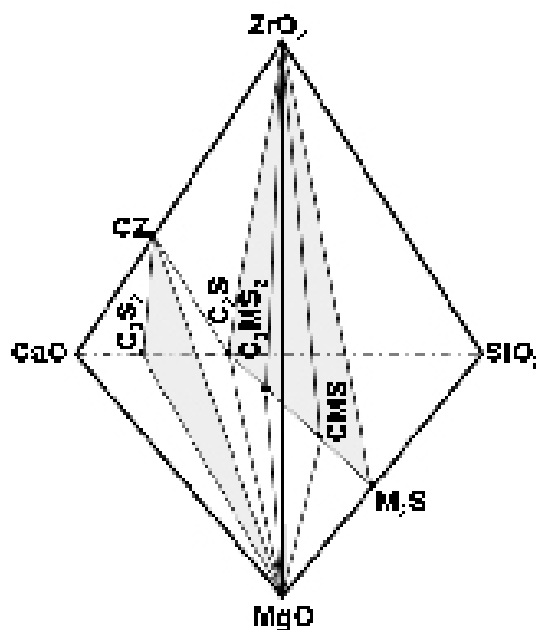


Fig. 6.- Compatibilidades en estado sólido de la periclasa (MgO) en el sistema cuaternario $MgO-CaO-SiO_2-ZrO_2$. (De Aza y col. [27]). CZ=CaZrO₃; CMS=CaMgSiO₄; M₂S=Mg₂SiO₄.

Un estudio detallado del efecto que la existencia de soluciones sólida tiene sobre las proyecciones obtenidas, empleando el método descrito, así como de los sistemas cuaternarios conteniendo un compuesto binario que funde incongruentemente, puede consultarse en Caballero [31].

3. APLICACIÓN DEL MÉTODO DE PROYECCIÓN AL ESTUDIO DE SISTEMAS REALES.

3.1. Sistema MgO-CaO-SiO₂-ZrO₂

El sistema cuaternario MgO-CaO-SiO₂-ZrO₂ tiene gran importancia en el desarrollo de refractarios básicos de periclaza (MgO) y fundamentalmente en los de periclaza-circonato cálcico (MgO-CaZrO₃), los cuales son actualmente una alternativa muy prometedora para sustituir a los materiales de periclaza-espínela (MgO-MgAl₂O₄) utilizados actualmente en la zona de clinquerización de los hornos de cemento.

Este sistema ha sido estudiado, por primera vez, por De Aza y col. [27] quienes establecieron, en primer lugar, las relaciones de compatibilidad en estado sólido de la periclaza, las cuales se muestran en la Figura 6.

Se debe, igualmente, a De Aza y col. [27] el primer estudio sistemático, empleando el método de proyección previamente expuesto, de la proyección de la superficie eutéctica binaria que delimita el volumen primario de cristalización de la periclaza, determinando la localización relativa y la temperatura de los diversos puntos invariantes de los subsistemas cuaternarios en los que la periclaza es una de las fases. (Tabla I).

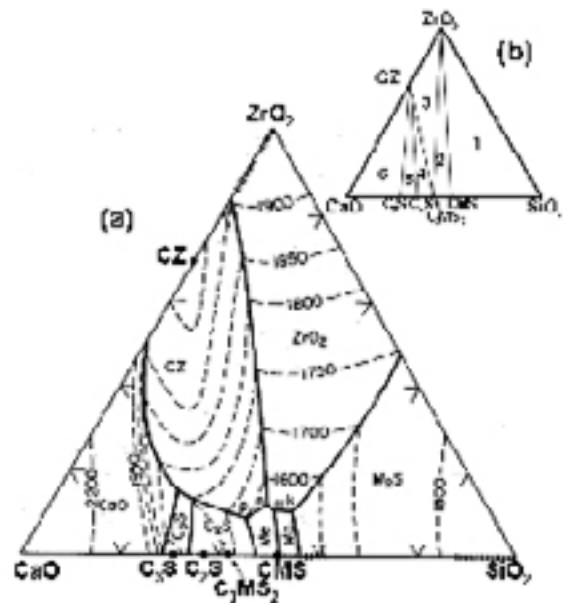


Fig. 7.- (a) Proyección, desde vértice de la periclaza (MgO), de la superficie eutéctica que delimita su volumen primario de cristalización, sobre la cara opuesta del tetraedro CaO-SiO₂-ZrO₂. (b) Proyección, desde el vértice de la periclaza, de los tetraedros de compatibilidad en estado sólido en los que la periclaza es una de las fases compatibles (De Aza y col. [27]).

TABLA I. FASES EN EQUILIBRIO Y TEMPERATURAS DE LOS PUNTOS INVARIANTES, SEGÚN DE AZA Y COL. [27], EN LOS QUE UNA DE LAS FASES EN EQUILIBRIO ES LA PERICLASA (MgO).

Carácter	Fases en equilibrio	Temperaturas del punto Invariante (°C)
(k) Peritético	MgO+ZrO ₂ +Mg ₂ SiO ₄ +CaMgSiO ₄	1485
(m) Eutéctico	MgO+ZrO ₂ +CaMgSiO ₄ +Ca ₃ Mg(SiO ₄) ₂	1470
(n) Peritético	MgO+ZrO ₂ +CaZrO ₃ +Ca ₃ Mg(SiO ₄) ₂	1475
(p) Peritético	MgO+ CaZrO ₃ +Ca ₃ Mg(SiO ₄) ₂ +Ca ₂ SiO ₄	1455
(r) Peritético	MgO+ CaZrO ₃ +Ca ₂ SiO ₄ + Ca ₃ SiO ₅	1710
(s) Peritético	MgO+ CaZrO ₃ +Ca ₃ SiO ₅ +CaO	1740

La Figura 7a muestra dicha proyección, para el plano del 80 % en peso de MgO, desde el vértice de la periclaza sobre la cara CaO-SiO₂-ZrO₂ del tetraedro de composición, exhibiendo los diversos puntos invariantes del sistema, recogidos en la Tabla I, los campos secundarios de cristalización y las isothermas a las cuales se inicia la cristalización de las fases secundarias que precipitan durante el enfriamiento, siendo siempre la fase primaria la periclaza. En dicha proyección, las composiciones de las mezclas se representan en función de sus contenidos en CaO, SiO₂ y ZrO₂ recalculados al 100%. La proyección obtenida es real, es decir no tiene distorsión, ya que la periclaza no presenta soluciones sólidas significativas del resto de los elementos, (Tablas II y III); y por lo tanto, los caminos de enfriamiento de todas las muestras situadas en el campo primario de cristalización de la periclaza, están situadas sobre líneas rectas que radian desde su vértice.

Las superficies eutécticas binarias, en la Figura 7a, se delimitan mediante líneas gruesas que separan los diferentes campos secundarios de cristalización. Las temperaturas, a las cuales estas fases secundarias cristalizaran durante el enfriamiento o se disuelven durante el calentamiento, se han indicado por isothermas dibujadas con líneas de trazos.

Cuando ha precipitado la fase secundaria, el camino de enfriamiento para cualquier composición, en la Figura 7a, estará situado sobre la línea que une los puntos que representan la composición de la fase secundaria que precipita a esa temperatura y la de la muestra en el diagrama. Cuando la composición de la fase secundaria tiene una composición fija, esta parte del camino de enfriamiento seguirá una línea recta.

Tal como se ha indicado anteriormente, cuando la composición de la fase secundaria varía con la temperatura,

Tabla II. VARIACIÓN DE LA COMPOSICIÓN DE LA CIRCONA Y DE LA PERICLASA, SEGÚN DE AZA Y COL. [27], EN UNA COMPOSICIÓN SITUADA EN EL CAMPO SECUNDARIO DE CRISTALIZACIÓN DEL CaZrO₃. COMPOSICIONES EN % EN PESO: 53,2 MgO, 16,8 CaO, 18,0 ZrO₂ Y 12,0 SiO₂. COMPOSICIÓN PROYECTADA EN LA FIGURA 7: 35,9% CaO; 38,5% ZrO₂ Y 25,6% SiO₂

Temperatura (°C)	Fases en equilibrio	Análisis de Cristales de ZrO ₂		Análisis de Cristales de MgO	
		MgO	CaO	CaO	ZrO ₂
1700	MgO+ CaZrO ₃ +Liq	-	-	0,12	0,08
1600	MgO+ CaZrO ₃ +c-ZrO ₂ +Liq	2,3	8,9	0,09	0,06
1550	MgO+ CaZrO ₃ +c-ZrO ₂ +Liq	2,1	8,9	0,11	0,07
1500	MgO+ CaZrO ₃ +c-ZrO ₂ +Liq	1,9	9,1	0,10	0,10
1475	MgO+c-ZrO ₂ +Ca ₃ Mg(SiO ₄) ₂ +Liq	1,8	9,2	0,14	0,10
1458	MgO+c-ZrO ₂ +Ca ₃ Mg(SiO ₄) ₂ +CaMgSiO ₄	1,9	9,0	-	-
1430	MgO+c-ZrO ₂ +Ca ₃ Mg(SiO ₄) ₂ +CaMgSiO ₄	-	-	-	-

Tabla III. VARIACIÓN DE LA COMPOSICIÓN DE LA CIRCONA Y DE LA PERICLASA, SEGÚN DE AZA Y COL. [27], EN UNA COMPOSICIÓN SITUADA EN EL CAMPO SECUNDARIO DE CRISTALIZACIÓN DE LA ZrO₂. COMPOSICIONES EN % EN PESO: 58,8 MgO; 11,2 CaO; 18,0 ZrO₂ Y 12,0 SiO₂. COMPOSICIÓN PROYECTADA EN LA FIGURA 7: 27,2% CaO; 43,7% ZrO₂ Y 12,0 SiO₂

Temperatura (°C)	Fases en equilibrio	Análisis de Cristales de ZrO ₂		Análisis de Cristales de MgO	
		MgO	CaO	CaO	ZrO ₂
1700	MgO+ c-ZrO ₂ +Liq	-	-	-	-
1600	MgO+ c-ZrO ₂ +Liq	3,1	6,9	0,07	0,07
1550	MgO+ c-ZrO ₂ +Liq	2,8	7,3	0,06	0,08
1500	MgO+ c-ZrO ₂ +Liq	2,6	7,1	0,06	<0,05
1475	MgO+c-ZrO ₂ + Liq	2,3	7,3	0,06	<0,05
1458	MgO+c-ZrO ₂ +CaMgSiO ₄	2,2	7,9	-	-

debido a la formación de soluciones sólidas, el camino de enfriamiento seguirá una línea curva.

Es de señalar que en la red cristalina de la circona (ZrO₂) entran en solución sólida Ca²⁺ y Mg²⁺ formando dos series con estructura tetragonal y cúbica. Por otro lado, el Mg₂SiO₄ y la CaMgSiO₄ también forman un amplio rango de soluciones sólidas. De Aza et al.[27], han determinado también la variación de las soluciones sólidas de la circona y la periclasa con la temperatura Tablas II y III.

En la Figura 7a y Tabla I los puntos invariantes k, n, p, r y s son todos peritéticos, puntos de reacción, dentro del sistema cuaternario, ya que todos están fuera de los correspondientes tetraedros de compatibilidad en estado sólido, definidos, cada uno, por las cuatro fases sólidas que son compatibles. Sin embargo, el punto m, en el que coexisten monticellita CaMgSiO₄, merwinita Ca₃Mg(SiO₄)₂, circona (ZrO₂) y periclasa (MgO) en equilibrio con un líquido, esta situado dentro del triángulo de proyección definido por estas cuatro fases, Figura 7a, por lo que será de tipo eutéctico, representando un mínimo dentro de la superficie eutéctica binaria.

En la Figura 7b se presenta, igualmente, la proyección desde el vértice de la periclasa, sobre la cara CaO-SiO₂-ZrO₂, de los tetraedros de compatibilidad en estado sólido en los que una de las fases compatibles es MgO.

Finalmente, es de resaltar que el circonato cálcico (CaZrO₃), como se puede apreciar en la proyección de la Figura 7a, es compatible con los silicatos dicálcico (Ca₂SiO₄) y tricálcico (Ca₃SiO₅) e incluso con la cal (CaO), siendo elevados los puntos invariantes de los respectivos subsistemas (1710 y 1740 °C respectivamente, Tabla I). Por otra parte, el circonato cálcico presenta una excelente unión sólido-sólido con la periclasa, como han determinado igualmente De Aza y col. [27, 30]. Estos hechos ponen de manifiesto el potencial buen comportamiento de los materiales de MgO-CaZrO₃ frente a los clínqueres de cemento así como frente a escorias siderúrgicas con relaciones molares CaO/SiO₂ ≥ 2 [30]

3. 2. Sistema Al₂O₃-SiO₂-TiO₂-Fe₂O₃ en aire.

El sistema Al₂O₃-SiO₂-TiO₂-Fe₂O₃ en aire tiene gran interés para el estudio de la constitución y comportamiento a alta temperatura de los materiales refractarios basados en bauxitas.

Este sistema ha sido estudiado por A. Caballero y S. De Aza [20-22] quienes han determinado experimentalmente, para un plano con un contenido constante de alúmina del 80% en peso, la proyección de las superficies eutécticas binarias que delimitan el volumen primario de cristalización de Al₂O₃.

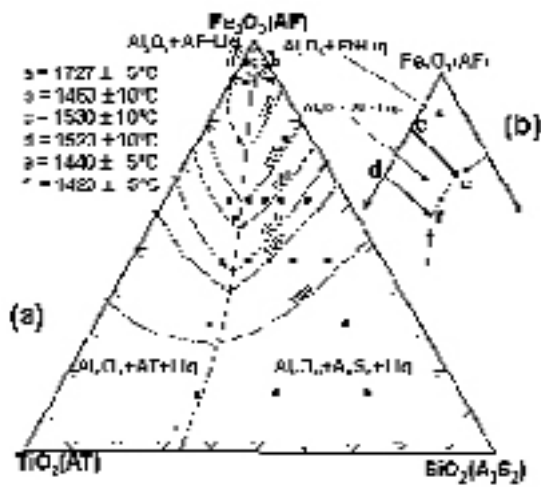


Fig. 8.- (a) Proyección de la superficie eutéctica binaria que delimita el volumen primario de cristalización de la alúmina, para un plano de contenido constante de alúmina del 80% en peso. Los puntos, los cuadrados y los semicírculos representan composiciones experimentales. (b) Detalle mostrando los puntos invariantes, eutéctico (f) y peritético (e) de la proyección (Caballero y De Aza [20-22]).

En las Figuras 8a y 8b se muestra la proyección, sobre la cara opuesta del tetraedro, SiO_2 - TiO_2 - Fe_2O_3 , de las líneas eutécticas (líneas continuas) que delimitan las áreas de cristalización de las fases secundarias, mullita ($Al_6Si_2O_{13}$), tieillita (Al_2TiO_5), aluminato de hierro ($Fe_2Al_2O_6$) y magnetita (Fe_3O_4). Igualmente se muestran las isoterma (líneas de trazos) que definen las temperaturas a las cuales se produce la cristalización de las mencionadas fases secundarias. A lo largo de las líneas eutécticas, que separan los campos secundarios de cristalización, coexisten cuatro fases en equilibrio: alúmina y un líquido, junto con el par de fases secundarias que la correspondiente línea eutéctica ternaria delimita. Análogamente, en dichas figuras se han representado las composiciones estudiadas (●, ■), una vez que sus contenidos en peso, de sílice (SiO_2), titanio (TiO_2) y óxido de hierro (Fe_2O_3), han sido recalculados al 100%.

Puesto que la solubilidad del hierro en la fase primaria alúmina (Al_2O_3) y la del hierro y titanio en las fases secundarias mullita ($Al_6Si_2O_{13}$) y en el titanato de aluminio (Al_2TiO_5), es muy importante, tal como se expone en la Figura 9, la proyección obtenida experimentalmente (Figura 8a) es una proyección distorsionada del volumen primario de cristalización de la alúmina. Por tanto, los datos expuestos en la misma son específicos para el plano de contenido constante de alúmina estudiado (80% en peso).

Puesto que en aire el óxido de hierro (Fe_2O_3) pierde oxígeno a temperaturas superiores a $1390^\circ C$ [32] los puntos invariantes, peritético (e) y eutéctico (f) de la Figura 8b a $1440 \pm 5^\circ C$ y $1420 \pm 5^\circ C$ respectivamente, representan la proyección de los puntos invariantes isobáricos cuaternarios, donde un líquido coexiste en equilibrio con una solución sólida de alúmina y tres sólidos (mullita, magnetita y aluminato de hierro o mullita, aluminato de hierro y titanato de aluminio respectivamente, y una fase gas a la presión parcial de oxígeno de 0,21 atmósferas.

La presencia de soluciones sólidas tanto en la fase primaria

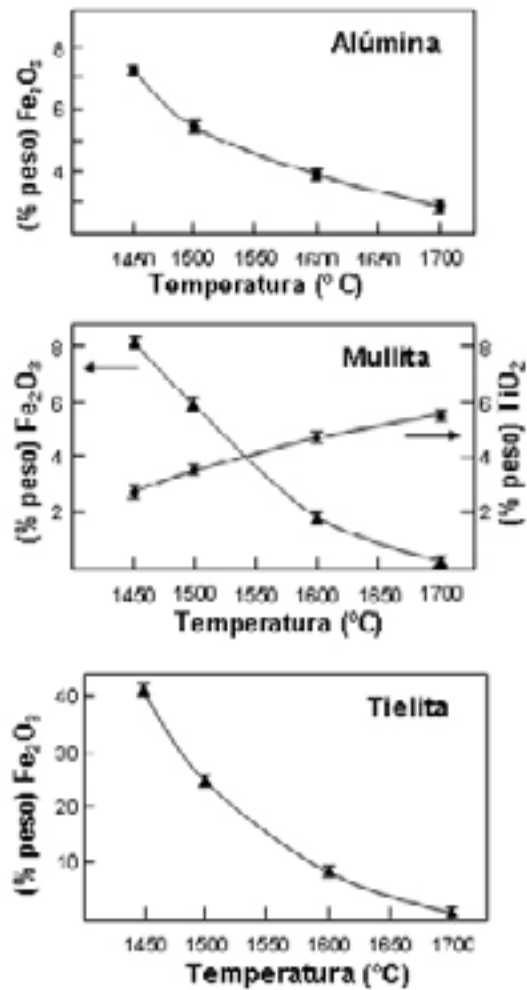


Fig. 9.-Solubilidades, entre 1450 y 1700 $^\circ C$, del Fe_2O_3 en alúmina y del Fe_2O_3 y TiO_2 en mullita y en titanato de aluminio (tiellita) ((Caballero [31]).

Al_2O_3 ($Al_{2-x}Fe_xO_3$) como en las fases secundarias mullita $Al_6Si_2O_{13}$ [$(Al,Fe,Ti)_6Si_2O_{13}$] y tieillita $AlTiO_5$ ($Al_{2-x}Fe_xTiO_5$), dan lugar a que en la proyección estudiada, a temperaturas superiores a la del punto invariante, existan zonas, donde coexistan, en estado sólido, dos o tres fases en equilibrio.

Así en las Figuras 10a y 10b se muestran las proyecciones obtenidas, para el mismo plano del 80% en peso de alúmina, a las temperaturas de 1600 y 1700 $^\circ C$ respectivamente. En la proyección de 1600 $^\circ C$, Figura 10a, se observan zonas donde coexisten dos fases: $Al_{2-x}Fe_xO_3 + (Al,Fe,Ti)_6Si_2O_{13}$ ó tres fases $Al_{2-x}Fe_xO_3 + Al(Al,Fe,Ti)_6Si_2O_{13} + Al_{2-x}Fe_xTiO_5$, todas ellas en estado sólido, además de áreas en la que están en equilibrio tres fases y un líquido: $Al_{2-x}Fe_xO_3 + (Al,Fe,Ti)_6Si_2O_{13} + Al_{2-x}Fe_xTiO_5 + liq.$, ó dos fases y un líquido: $Al_{2-x}Fe_xO_3 + (Al,Fe,Ti)_6Si_2O_{13} + liq.$ y $Al_{2-x}Fe_xO_3 + Al_{2-x}Fe_xTiO_5 + liq.$, y una fase sólida en equilibrio con un líquido: $Al_{2-x}Fe_xO_3 + liq.$

Igual, sucede en la Figura 10b donde se muestra la proyección a 1700 $^\circ C$, en la que se puede observar la existencia de las mismas áreas que a 1600 $^\circ C$, si bien sus proyecciones difieren en la extensión de dichas áreas.

A efectos prácticos y tecnológicos es de resaltar que el efecto del contenido de óxido de hierro sobre la primera formación de líquido depende de la temperatura y de la relación SiO_2/TiO_2 (Figuras 10a y 10b), siendo menor su efecto a medida que el valor de la relación SiO_2/TiO_2 y la temperatura disminuyen.

Otro hecho importante que se deduce del estudio realizado es que, para un contenido dado de alúmina (entre 80 y 90% en peso aproximadamente), dependiendo de la razón $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ en la bauxita, la fase secundaria podrá ser mullita o bien tiellita. En el caso de ser esta última la fase secundaria, los materiales obtenidos presentarán un comportamiento a la fractura frágil, ya que dicha fase presenta una fuerte anisotropía dilatométrica, dando lugar a la autofracturación de los cristales de tiellita cuando su tamaño supera ~3 micras.

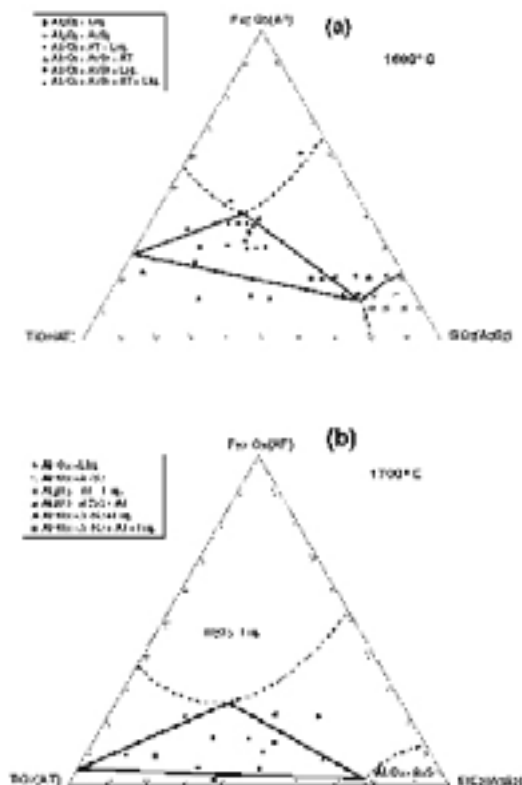


Fig. 10.- Proyecciones, desde el vértice de la alúmina, para un plano del 80% en peso de esta, sobre la cara opuesta $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ del sistema, de los tetraedros de conexión alúmina-mullita-tiellita-líquido a 1600 y 1700 °C respectivamente (Caballero y De Aza [20-22]).

4. CONSIDERACIONES FINALES

Los métodos de estudio, de los diagramas de equilibrio de fases cuaternarios, denominados como de intersección y proyección, tienen en común eliminar una variable del sistema con objeto de permitir la representación gráfica de los datos de equilibrio. Ahora bien, entre ambos, existen diferencias significativas que podemos resumir de la siguiente forma.

El método intersección, implica el estudio experimental de secciones a contenidos constantes de uno de los componentes del sistema o bien de secciones definidas por compuestos del sistema. Dicho método, proporciona información muy limitada sobre la localización y carácter de los puntos invariantes así como de los campos primarios de cristalización, a menos que se realicen múltiples secciones. En ningún caso da información sobre los caminos de enfriamiento y por lo tanto tampoco sobre la secuencia de aparición de fases.

El método de proyección, si bien fija un plano de contenido constante de uno de los componentes que se quiere estudiar,

con la condición de que este dentro de su volumen primario de cristalización, la proyección obtenida de la superficie eutéctica binaria que limita su volumen primario de cristalización, sobre la cara opuesta del tetraedro, es válida para cualquier otro plano de composición que este dentro de dicho volumen de cristalización, siempre que no presente dicho componente soluciones sólidas apreciables de los otros componentes. Si no es así, la proyección de su volumen primario de cristalización es real, pero específica para dicho plano en cuestión.

En la proyección obtenida, los puntos invariantes binarios se proyectan sobre los vértices, los ternarios sobre las aristas y los cuaternarios sobre el plano del triángulo de proyección. Las líneas eutécticas ternarias (monovariantes) delimitan los campos secundarios de cristalización y su confluencia determina la localización relativa de los puntos invariantes.

Dicho método de estudio es relativamente simple y proporciona información sobre la localización relativa, la temperatura y el carácter de los puntos invariantes del sistema cuaternario, la extensión de los campos secundarios de cristalización y sobre todo permite determinar la secuencia de fases durante la cristalización. La información que suministra permite diseñar composiciones adecuadas así como su comportamiento térmico y en sistemas adecuadamente seleccionados establecer los mecanismos de corrosión.

Como ejemplo de la utilidad de dicho método se ha expuesto la determinación de la superficie eutéctica binaria que delimita el volumen primario de cristalización de la periclasa (MgO) en el sistema $\text{MgO-CaO-SiO}_2\text{-ZrO}_2$. La información de dicha proyección permite diseñar materiales estructurales y refractarios de MgO-CaZrO_2 así como prever el comportamiento de dichos materiales frente a clíniques de cementos o escorias siderúrgicas.

Igualmente, en el otro ejemplo, se ha mostrado la determinación de la superficie eutéctica binaria que delimita el volumen primario de cristalización de la alúmina (Al_2O_3) en el sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en aire. De dicha proyección se puede deducir el comportamiento térmico de los materiales bauxíticos, dependiendo de los contenidos de Fe_2O_3 así como de la relación $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer el soporte financiero de CICYT España bajo el proyecto MAT-2003-08331-C02-01 y a la Comunidad Autónoma de Madrid CAM-07N/0038/2001MAT-2000-0941. B. Vázquez desea agradecer a la Universidad Autónoma de Nuevo León-México la concesión de la beca PROMEP.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- J. M. Gibbs; «The collected work of J.W. Gibbs», Vol. I, pp 54-371. Longmans, Green and Co., N. Y. (1928) y también en Trans. Conn. Acad. Sci., 3, 108-248, 343-524 (1874-78).
- 2.- H.W.B. Roozeboom; «Die heterogenen Gleichgewichtchete», F. Vierweg Co. Shon, Braunschweint, 6 Vol. (1911).
- 3.- F.A.H. Schreinemakers; Z. Physick Chem., 50 (2) 169-99; 51 (5) 547-76; 52 (5) 513-50 (1905).
- 4.- J. W. Mellor; «Some Chemical and Physical Changes in the Firing of Pottery», J. Soc. Chem. Ind., 26[8] 375-377 (1907)
- 5.- W. R. Foster; «Contribution to the Interpretation of Phase Diagrams by Ceramists», 34[5] 151-160 (1951).
- 6.- J. R. Rait; «Basic Basic Refractories. Theis Chemistry in Relation to their Performance», Iron and Steel, 22[12] 493-98 (1949).

- 7.- A. Muan; «Phase Equilibria in High-Temperature Oxide Systems Involving Changes in Oxidation States», *Am. J. Sci.*, **256**[3] 171-207 (1958)
- 8.- A. Muan; «The effect of Oxygen Pressure on Phase Relation in Oxide System», en *Phase Diagrams Vol. II*, págs. 1-19, editado por A. Alper, Academic Press, New York 1970.
- 9.- J. White; «The Relationships of Phase Diagrams to Constitution and Microstructure in Ceramic and in Ceramic-Metal Systems», *Phase Diagrams Vol. II*, págs. 21-66, editado por A. Alper, Academic Press, New York 1970
- 10.- J. White; «Desarrollos recientes en la investigación sobre refractarios básicos, I. Relación de fases en los refractarios básicos», *Bol. Soc. Esp. Ceram.* **V**, 2[1] 35-66 (1970).
- 11.- J. White; «Desarrollos recientes en la investigación sobre refractarios básicos, II. Relaciones microestructurales en refractarios básicos», 9[2] 151-182 (1970)
- 12.- J. White; «Recent Applications of Phase Diagrams to Problems in the Field of Refractory Materials», *Phase Diagrams Vol. IV*, págs. 233-297, editado por A. Alper, Academic Press, New York 1976.
- 13.- F.P. Glasser; «Application of the Phase Rule to Cement Chemistry», *Phase Diagrams Vol. II*, págs. 147-190, editado por A. Alper, Academic Press, New York 1970.
- 14.- A. M. Alper; «Inter-relationship of Phase Equilibria Microstructure and Properties in Fusion-cast Ceramics», *Science of Ceramics*, **3**, 335-369 (1967).
- 15.- P. Pena y S. De Aza; «The System $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$ and its practical implications», *Science of Ceramics*, **9**, 247-55 (1977).
- 16.- P. Pena, y S. De Aza; «Phase Studies in the System $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$ », *Science of Ceramics*, **12**, 201-08 (1984).
- 17.- P. Pena y S. De Aza; «Compatibility relationships of Al_2O_3 in the system $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2-CaO$ », *J. Am. Ceram. Soc.* **67**, C3-5, (1984).
- 18.- E. Criado y S. De Aza; «Phase Relationships in the Subsystem Gehlenite-Anortite-Calcium Hexaluminate», *Proceeding 1st CERP*, págs. 97-101 (1977), también en: *Ceramica Informazione*, **39** [8] 430-432 (1977) y en: *Refractari e Laterizi*, 2[6] 285-289 (1977).
- 19.- R. Martinez y S. De Aza; «Compatibility Relationships of Calcium Monoaluminate (CA) in the System $Al_2O_3-CaO-SiO_2-TiO_2$ », *Science of Ceramics*, **12th**, 189-194 (1983).
- 20.- A. Caballero y S. De Aza; «Phase Equilibria Relations in the System $Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$ - Iron oxide in air», *Materials Science Monograph*, **38**, 229-36 (1987).
- 21.- M.A. Sainz, J. Carretero, S. Serena y A. Caballero, «Obtención de circonas estabilizadas (Ca, Mg-PSZ) nanocristalinas a partir de mezclas de dolomita y circonia monoclinica mediante molienda de alta energía», *Bol. Soc. Esp. Ceram.* **V**. 42 [5] 303-310 (2003).
- 22.- A. Caballero y S. De Aza; «The System $Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$ - Iron oxide in air and its practical implications», *Science of Ceramics*, **14**, 443-448 (1988).
- 23.- The American Ceramic Society; «Phase Diagrams for Ceramists» Vol. I a XIII. Colecciones de diagramas con bibliografía y en algunos casos comentarios, editados desde 1964 hasta 2003.
- 24.- P. Pena; «Relaciones de fases en sistemas de óxidos refractarios de interés tecnológico. Sistema: $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$ », Tesis Doctoral, Universidad Complutense, Madrid, 1979.
- 25.- R.C. De Vries and E.F. Osborn; «Phase equilibrium in high alumina part of the system $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ », *J. Am. Ceram. Soc.*, **51** [1] 6-15 (1957) y en «Phase Diagrams for Ceramists», Compiled at The National Bureau of Standars; E. M. Levin, C. R. Robbins and H. F. McMuride. Edited and published by The American Ceramic Society, INC; Fig. 895 pp. 294-55 (1964).
- 26.- M. Ramakrishna Rao; «Liquidus relations in the quaternary subsystem $CaAl_2O_4-CaAl_4O_7-CaAl_2SiO_7-MgAl_2O_4$ », *J. Am. Ceram. Soc.*, **51** [1] 50-54 (1968) y en «Phase Diagrams for Ceramists» E. M. Levin, and H. F. McMuride. Edited and published by The American Ceramic Society, INC; Fig. 4635 pp. 274 (1975).
- 27.- S. De Aza, Richmond and J. White; «Compatibility Relationships of Periclase in the System $CaO-MgO-ZrO_2-SiO_2$ », *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.*, **73** [4] 109-16 (1974).
- 28.- A.H. De Aza, X. Turrillas, J. L. Rodríguez y P. Tena, «Estudio del proceso de sinterización reactiva en sistemas con dolomita mediante termodifracometría de neutrones», *Bol. Soc. Esp. Ceram.* **V**. 43 [1] 12-15 (2004).
- 29.- B. Vázquez; A. Caballero y P.Pena; «Estudio del campo primario del Al_2O_3 en el sistema $Al_2O_3-CaO-MgO-SiO_2$ », *Bol. Soc. Esp. Ceram. y V.*, **43** [1] 16-18 (2004).
- 30.- S. Serena, M.A. Sainz y A. Caballero, «Corrosión behavior of $MgO-CaZrO_3$ refractory matrix by clinker», *J. European Ceram Soc.* **24** [8] 2399-2406 (2004).
- 31.- A. Caballero; «Bauxitas refractarias. Constitución y Comportamiento Térmico. Interpretación en base al Sistema: $Al_2O_3-SiO_2-TiO_2-Fe_2O_3$ », Tesis Doctoral, Universidad Complutense, Madrid, 1985.
- 32.- A. Muan; «On the Stability of the Phase $Fe_2O_3-Al_2O_3$ », *J. Am. Sci.* **256** [4] 413-22 (1958).

Recibido: 16.04.04

Aceptado: 08.02.05

