Materiales de Al_2O_3 - MgAl_2O_4 - $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ - $\text{Ca}_2\text{Mg}_2\text{Al}_{28}\text{O}_{46}$ obtenidos mediante un proceso de sinterización reactiva entre Al_2O_3 y $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$

A. H. DE AZA, M. MOSET, P. PENA

Instituto de Cerámica y Vidrio, C.S.I.C. 28500. Arganda del Rey, Madrid

Utilizando la información suministrada por el diagrama de equilibrio de fases Al_2O_3 - MgO - CaO se ha diseñado y obtenido un material de Al_2O_3 - MgAl_2O_4 - $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ - $\text{Ca}_2\text{Mg}_2\text{Al}_{28}\text{O}_{46}$ mediante sinterización reactiva de una mezcla de Al_2O_3 y $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. Las reacciones que tienen lugar en la mezcla durante el proceso se han estudiado usando técnicas de análisis térmico diferencial, termogravimétrico y dilatométrica. Muestras reaccionadas a temperaturas seleccionadas se han estudiado por difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido con microanálisis mediante dispersión de energías. Los resultados obtenidos revelan que la reacción entre las materias primas tiene lugar en varias etapas con formación de fases transitorias, dando lugar a una microestructura final con granos aciculares de $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ y partículas de la fase ternaria $\text{Ca}_2\text{Mg}_2\text{Al}_{28}\text{O}_{46}$ formadas en aquellos puntos en los que entran en contacto las fases de MgAl_2O_4 y $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$.

Palabras Clave: Refractarios, Sinterización Reactiva, Alúmina, Espinela, Hexaluminato cálcico.

Al_2O_3 - MgAl_2O_4 - $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ - $\text{Ca}_2\text{Mg}_2\text{Al}_{28}\text{O}_{46}$ materials obtained by reaction sintering between Al_2O_3 and $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$.

Taking into account the system Al_2O_3 - MgO - CaO , refractory materials containing Al_2O_3 - MgAl_2O_4 - $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ - $\text{Ca}_2\text{Mg}_2\text{Al}_{28}\text{O}_{46}$ has been obtained by reaction-sintering of appropriate mixtures of Al_2O_3 and $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. The study of the mechanism of reaction was carried out by differential thermal analysis (DTA) and thermogravimetry (TG), followed by dilatometric and x-ray diffraction (XRD) studies. A static study of the reaction was performed at different temperatures. After each thermal treatment a XRD analysis of the phases present was made, as well as a microstructural study by scanning electron microscopy (SEM) coupled with energy-dispersive spectroscopy (EDS). From the results obtained, and taking into account the free energy of formation of the different compounds, the mechanism of reaction was established.

Key words: Refractory materials, Reaction - Sintering, Alumina, Spinel, Calcium Hexaluminate.

1. INTRODUCCIÓN

Los materiales estructurales de alto contenido en alúmina (Al_2O_3) con espinela (MgAl_2O_4) y hexaluminato de calcio ($\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$) como segundas fases se vienen utilizando con éxito como revestimiento refractario en acerías europeas y japonesas (1,2,3). El buen comportamiento, en contacto con el acero fundido, de estos materiales se explica por la baja solubilidad de la espinela en fundidos de silicatos cálcicos. La cual encuentra su justificación en el amplio campo primario de cristalización que, en general, presenta en todos los sistemas de óxidos en que interviene (4). Y por otro lado, por la gran cantidad de iones bivalentes y trivalentes que la estructura de la espinela puede admitir en solución sólida (Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , etc.) (5). El hexaluminato de calcio presenta, al igual que la espinela, una muy baja solubilidad en el metal fundido y en escorias de basicidad alta y elevados contenidos de hierro (3). Adicionalmente es capaz de admitir en solución sólida grandes cantidades de Fe^{2+} y Fe^{3+} , como se desprende del estudio de los diagramas de equilibrio de fases Al_2O_3 - MgO - CaO (6, 7), Al_2O_3 - CaO - SiO_2 (3) y Al_2O_3 - CaO - Fe_2O_3 (8).

La utilización de dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), como fuente de magnesio, en lugar de espinela o magnesita (MgO) sintéticas, es una ruta innovadora para la obtención, mediante un proceso de sinterización reactiva, de materiales de alto contenido en alúmina, con espinela y hexaluminato cálcico como fases secundarias principales. Es importante resaltar que la dolomita es una materia prima natural de elevada pureza, bajo costo y con grandes depósitos en explotación en España.

Los objetivos del presente trabajo han sido: a) obtener materiales refractarios estructurales de Al_2O_3 - MgAl_2O_4 - $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ mediante sinterización reactiva de mezclas de alúmina con dolomita y b) establecer el mecanismo de sinterización-reacción en estas mezclas.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se han utilizado como materias primas una dolomita natural suministrada por la empresa Prodomasa (Productos

Figura 2. Análisis térmico diferencial y termo gravimétrico (ATD-TG) registrado a 2° C/min.

sión parcial de CO_2 (presión atmosférica) según se puede corroborar en investigaciones realizadas por Otsuka (9) y más recientemente por De Aza *et al.* (10). A más alta temperatura, por encima de 850°C, el MgO y el CaO procedentes de la descomposición de la dolomita reaccionan con la alúmina presente en la mezcla. Esto queda reflejado en tres picos exotérmicos a 900°, 1000° y 1140°C. Finalmente, aproximadamente a 1320°C comienza a registrarse un gran pico endotérmico con dos máximos diferenciados a ~1500°C y ~1550°C.

Adicionalmente, se muestra en la Figura 3 la curva de sinterización a 2°C/min del compacto en verde. Dicho registro no presenta ningún efecto apreciable a temperaturas inferiores a 900° C. La pequeña expansión observada en este margen de temperatura puede asociarse a la pequeña pérdida de peso antes mencionada. A ~930, ~1070 y ~1425° C la gráfica presenta tres fuertes efectos expansivos que pueden asociarse a las reacciones de formación de distintos aluminatos. Por encima de 1100°C la muestra presenta dos etapas de sinterización diferenciadas.

Para poder interpretar adecuadamente los registros de ATD-TG y de sinterización, se realizaron una serie de tratamientos térmicos entre 800 y 1650°C, manteniendo la temperatura máxima durante 30 segundos. En la Tabla III se exponen los resultados del análisis por DRX de las distintas muestras.

Con objeto de visualizar en una sola representación gráfica todas las etapas del proceso de sinterización-reacción que nos ocupa, se calculó la evolución de la densidad de la mezcla compactada en verde en función de la temperatura. Utilizando para ello los datos registrados en la curva termo gravimétrica (TG), y dilatométrica, según la ecuación:

$$\rho = \rho_o / (1 + \Delta l^3) + (\rho_o \Delta P) / (1 + \Delta l^3) \quad (2)$$

Donde ρ_o es la densidad de la probeta en verde; ΔP es la variación del peso de la probeta, determinada mediante análisis termogravimétrico, y Δl es la variación dimensional de la muestra medida por dilatometría.

En la Figura 4 se recoge la representación gráfica de estos cálculos. Representado la variación de la densidad entre 100 y 1500°C. Se puede observar entre temperatura ambiente y 650°C que la densidad de la muestra disminuye de forma lenta

Figura 3. Curva de sinterización a 2° C/min. del material compactado en verde.

Figura 4. Variación de la densidad en función de la temperatura.

TABLA III. CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

Temperatura (°C) / Tiempo (s)	Fases Identificadas
840° / 30	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO} + \text{CaCO}_3$
920° / 30	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO} + \text{CaAl}_2\text{O}_4$
1100° / 30	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgAl}_2\text{O}_4 + \text{CaAl}_2\text{O}_4$
1400° / 30	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgAl}_2\text{O}_4 + \text{CaAl}_4\text{O}_7$
1550° / 30	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgAl}_2\text{O}_4 + \text{CaAl}_4\text{O}_7 + \text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$
1650° / 30	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgAl}_2\text{O}_4 + \text{CaAl}_{12}\text{O}_{19} + \text{Ca}_3\text{Mg}_5\text{Al}_{28}\text{O}_{46}$

y gradual, lo que se atribuye a la pérdida de peso debida a la combustión de los restos de alcohol isopropílico usado durante el proceso de homogeneización. Entre esta temperatura y 800° C se produce una disminución brusca de densidad en dos etapas, atribuida a la descarbonatación de la dolomita que es un proceso que tiene lugar en dos estadios bien diferenciados. A ~800° C comienza una nueva disminución de densidad, debida al inicio de las reacciones expansivas de forma-

ción de distintos aluminatos, entre 800° y 1100° C. A 1100° C comienza el proceso de sinterización y a temperaturas superiores a 1400° C la curva presenta un nuevo proceso expansivo, reflejado en una ralentización de la sinterización. Finalmente, por encima de ~1500° C la muestra vuelve a sinterizar.

3. 2. Estudio estático del proceso de sinterización-reacción

El estudio por DRX de probetas tratadas térmicamente a 1650, 1700 y 1725° C durante 4 horas y a 1650° C/12h reveló que las muestras estaban constituidas, en todos los casos, fundamentalmente por Al_2O_3 , MgAl_2O_4 y $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$. Fases compatibles en el rango de temperatura de 1830 a 1850° C según el diagrama de equilibrio Al_2O_3 - MgO - CaO (7), ver figura 1 y tabla II. En todas las muestras se identificaron pequeñas cantidades de la fase ternaria $\text{Ca}_2\text{Mg}_2\text{Al}_{28}\text{O}_{46}$.

En la **Figura 5** se presentan microfotografías obtenidas por MEB correspondientes a las muestras tratadas a 1650, 1700 y 1725° C/4h. En ellas se pueden ver las microestructuras obtenidas, constituidas por:

Granos equiaxiales de color gris claro de corindón (Al_2O_3), con un tamaño de grano de ~2,5 μm .

Granos equiaxiales, de un tono sensiblemente más oscuro, de espinela (MgAl_2O_4) con un tamaño de partícula de ~1 μm .

Granos aciculares con una elevada razón de esbeltez (longitud/anchura ≈ 10) de hibonita ($\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$).

Fase con forma de agujas (razón de esbeltez ~15) cuyo

microanálisis EDS esta muy próximo al de la fase ternaria $\text{Ca}_2\text{Mg}_2\text{Al}_{28}\text{O}_{46}$ ($87,6 \pm 0,7$ % en peso de Al_2O_3 ; $3,7 \pm 0,7$ % en peso de MgO y $8,7 \pm 0,9$ % en peso de CaO).

En la **Tabla IV** se recogen varios microanálisis EDS obtenidos de los granos de $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ presentes en las distintas muestras. De su análisis se deduce que, a temperaturas superiores a 1650° C, el Mg^{2+} entra en la estructura cristalina del hexaluminato de calcio formando soluciones sólidas del tipo: $\text{CaAl}_{12-2x}\text{Mg}_{2x}\text{O}_{19}$.

TABLA IV. MICROANÁLISIS (% EN PESO) Y MORFOLOGÍA DE LOS CRISTALES DE HIBONITA ($\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$) FORMADOS EN LAS MUESTRAS TRATADAS A DIFERENTES TEMPERATURAS (MEB-EDS).

Temperatura (°C) / Tiempo (h)	Razón de aspecto			Microanálisis EDS: $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$		
	l* (μm)	a* (μm)	l/a	Al_2O_3	MgO	CaO
1650° / 4	10 $\pm$ 5	1,1 $\pm$ 0,3	9	90 $\pm$ 3	--	10 $\pm$ 3
1650° / 12	18 $\pm$ 4	2,2 $\pm$ 0,4	8	90 $\pm$ 2	--	10 $\pm$ 2
1700° / 4	16 $\pm$ 5	1,7 $\pm$ 0,8	9	88,4 $\pm$ 0,7	1,4 $\pm$ 0,2	10,2 $\pm$ 0,9
1725° / 4	16 $\pm$ 5	1,7 $\pm$ 0,9	9	88 $\pm$ 1	1,7 $\pm$ 0,5	10 $\pm$ 1

* l: longitud, a: anchura.

Figura 5. a – d) Microestructuras observadas mediante MEB en las muestras tratadas durante 4 horas. a) 1650°, b) 1700°, c) 1725° C y d) detalle de la muestra tratada a 1650° C, donde se puede observar la fase ternaria $\text{Ca}_2\text{Mg}_2\text{Al}_{28}\text{O}_{46}$. (A = Al_2O_3 ; S = MgAl_2O_4 ; H = $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ y CAMI = $\text{Ca}_2\text{Mg}_2\text{Al}_{28}\text{O}_{46}$).

Por otro lado, mencionar que mediante microanálisis EDS se detectó la presencia de espinela con una composición rica en alúmina. Esto quiere decir que en su estructura hay cationes Al^{3+} que sustituyen y ocupan sitios de Mg^{2+} formando una solución sólida de fórmula genérica $\text{Mg}_{1-3y}\text{Al}_{2+2y}\text{Va}_y\text{O}_4$ (en la cual las vacantes vienen representadas por Va). Los valores de solución sólida medidos para el hexaluminato de calcio y la espinela están en concordancia con los determinados por Göbbels *et al* (11) y De Aza *et al* (7).

4. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos durante el estudio de la sinterización-reacción de la mezcla, se puede afirmar que el proceso de sinterización reactiva entre la alúmina y la dolomita presenta diversas etapas claramente diferenciadas, que tienen lugar en condiciones de no equilibrio. A temperaturas inferiores a 1200°C el proceso de reacción predomina claramente sobre el de sinterización, mientras que a temperaturas superiores coexisten ambos procesos.

En la **Figura 6** se expone la variación de la energía libre de reacción para la formación de los distintos compuestos presentes en el material final. Dichas energías se han calculado haciendo uso de datos termodinámicos recopilados en la base de datos del programa HSC (12). De la observación de dicha gráfica, se deduce que la formación de la fase CaAl_2O_4 es la que implica menor variación de energía libre, y por tanto ha de ser la primera en formarse a temperaturas superiores a 850°C . Posteriormente se ha de formar la fase de MgAl_2O_4 y seguidamente el $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$. Los cálculos para las reacciones de formación del $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ y del $\text{Ca}_2\text{Mg}_2\text{Al}_{26}\text{O}_{48}$ no se pudieron realizar debido a que no se han encontrado los datos termodinámicos necesarios en la bibliografía.

Haciendo uso de los datos de DRX recogidos en la **Tabla III**, del análisis térmico (ATD-TG, **Figuras 2**), de sinterización (**Figura 3**), y de las energías libres de formación calculadas para las distintas fases (**Figura 6**), se propone el siguiente esquema de reacción, cuya primera etapa transcurre con la formación de una serie de fases transitorias según la secuencia:

- Eliminación de los aditivos usados durante la homogeneización.

- Descarbonatación de la dolomita entre 650 y 800°C en dos etapas sucesivas. En primer termino tiene lugar la formación de magnesita y calcita (CaCO_3):

posteriormente se forma cal (CaO):

- Formación de monoaluminato de calcio, CaAl_2O_4 , a $\sim 900^\circ\text{C}$ según la reacción:

- Formación de espinela de aluminio y magnesio (MgAl_2O_4) entre 960 y 1000°C según la reacción:

- Formación de dialuminato de calcio, $\text{Ca}_2\text{Al}_4\text{O}_7$, a temperaturas superiores a 1100°C según la reacción:

Figura 6. Representación gráfica de la variación de los incrementos de energía libre de formación, ΔG_R , de los distintos compuestos en función de la temperatura.

- A temperaturas superiores a 1200°C , en el rango comprendido entre 1210 y 1425°C , comienza la sinterización del material. Detectándose por encima de 1400°C un nuevo proceso de reacción con formación de $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ (hibonita). Concretamente entre 1425 y 1600°C .

- A temperaturas superiores a 1550°C continua la sinterización del material y finalmente a temperaturas superiores a 1650°C se detecta la formación de la fase ternaria $\text{Ca}_2\text{Mg}_2\text{Al}_{26}\text{O}_{48}$.

Del estudio por DRX se puede afirmar que ninguna de las muestras ha alcanzado el equilibrio. Incluso después de 12 horas a 1650°C seguimos teniendo mezclas sin reaccionar completamente de Al_2O_3 , MgAl_2O_4 , $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ y $\text{Ca}_2\text{Mg}_2\text{Al}_{26}\text{O}_{48}$.

La microestructura de los materiales estudiados presenta áreas en las que coexisten fases compatibles como $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ - Al_2O_3 y Al_2O_3 - MgAl_2O_4 en equilibrios locales. Así mismo se detectan zonas en las que hay interfaces $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ - MgAl_2O_4 , fases que no son compatibles en estado sólido a $T < 1839^\circ\text{C}$, según se desprende del diagrama de equilibrio de fases Al_2O_3 - MgO - CaO (7). En estas zonas de contacto entre ambas fases es donde se inicia la formación del compuesto ternario $\text{Ca}_2\text{Mg}_2\text{Al}_{26}\text{O}_{48}$.

La secuencia de reacción propuesta está de acuerdo con los datos de incremento de energía libre de reacción y justifica la coexistencia de las fases Al_2O_3 , MgAl_2O_4 y $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ a temperaturas inferiores a las correspondientes al de su rango de compatibilidad. Así como, la dificultad de formación del $\text{Ca}_2\text{Mg}_2\text{Al}_{26}\text{O}_{48}$ que solo se forma en los escasos puntos de

contacto entre las partículas de MgAl_2O_4 y $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$.

Una explicación plausible de los resultados es que el proceso de sinterización-reacción tiene lugar en condiciones de no equilibrio, con formación de fases transitorias. En ninguno de los tratamientos térmicos realizados se alcanza el equilibrio y a 1650°C se obtiene un material altamente refractario con las fases correspondientes al equilibrio del punto invariante más alto del subsistema Al_2O_3 - MgAl_2O_4 - $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$, cuya temperatura es 1850°C . Debido al mecanismo de reacción se pueden obtener a 1650°C materiales de Al_2O_3 - MgAl_2O_4 - $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ - $\text{Ca}_2\text{Mg}_2\text{Al}_{28}\text{O}_{46}$ con microestructuras formadas por una malla de granos entrelazados de $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$, con formas aciculares, y granos de Al_2O_3 y MgAl_2O_4 ocluidos entre ellos. Esta microestructura presenta una porosidad de $\sim 25\%$.

5. CONCLUSIONES

Se han obtenido materiales de Al_2O_3 - MgAl_2O_4 - $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ - $\text{Ca}_2\text{Mg}_2\text{Al}_{28}\text{O}_{46}$ mediante sinterización reactiva de mezclas de alúmina con dolomita.

Se ha establecido que el mecanismo de reacción entre la alúmina y la dolomita transcurre en condiciones de no equilibrio con formación de fases transitorias alternándose y coexistiendo los diferentes procesos de reacción y sinterización. Así a temperaturas inferiores a 1200°C los procesos predominantes son reacciones, y a temperaturas superiores es la sinterización del material la que predomina. Seguidamente, por encima de 1450°C se produce un nuevo proceso de reacción.

Se obtienen materiales porosos ($\sim 25\%$), con microestructuras típicas de condiciones de no equilibrio. Detectándose zonas en condiciones de equilibrios locales (interfaces Al_2O_3 - MgAl_2O_4 y Al_2O_3 - $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$). Estas microestructuras se caracterizan por presentar granos aciculares entrelazados de $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$, entre los cuales hay granos ocluidos de Al_2O_3 y MgAl_2O_4 . La fase ternaria $\text{Ca}_2\text{Mg}_2\text{Al}_{28}\text{O}_{46}$ se forma en los pocos puntos de contacto entre las partículas de MgAl_2O_4 y $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$.

AGRADECIMIENTOS:

Los autores agradecen a la CICYT, la ayuda recibida a través del proyecto MAT-2000-0941.

BIBLIOGRAFIA

1. P. Whiteley, "Refractories. The Next Decade," Mineral Markets in the Next Decade, Proc. of the IM Open Forum, 22 November 1990, pp. 30-43. Ed. A.M.B. Russell, Publ. Industrial Minerals.
2. I. Ohishi, R. Ebizaba "Application of Alumina-Spinel Castable Refractories to Steel Ladle" Global Advance in Refractories, Preprints, Unitecr'91 Congress, pp.105-107, Edited by German Refract. Ass. and Inst. für Gesteinshüttenkunde, Aachen 1991, Germany.
3. E. Criado, S. De Aza "Calcium Hexaluminate as Refractory Material", Global Advance in Refractories, Unitecr'91, Vol. I, edited by German Refractory Ass. And Inst. für Gesteinshüttenkunde, Aachen (GDR) 1991, pp. 403-406.
4. Phase Diagrams For Ceramists, edited by The American Ceramic Society, Inc., Vol. 1 to 12., 1964-1995, figures: 572, 596, 680-681, 710- 712, 802-811, 813-819, 876-923, 963, 966-967, 973-974, 987-1002, 2267-2268, 2249-2258, 2469, 2526-2539, 2647-2664, 2698-2713, , 4547, 4549, 4570, 4623-4638, 4649, 4653-4654, 5102, 5414-5416, 5465-5480, 5498, 5502-5506, 6047, 620-6204.
5. T. J. Gray, "Oxide Spinel", in High Temperature Oxides, Part IV, Refractory Materials. A series of Monographs, Vol.5-IV, edited by Academic Press, 1971, pp.77-107.
6. A. H. De Aza, P. Pena, S. De Aza. "Ternary System Al_2O_3 - MgO - CaO : I, Primary phase field of crystallization of spinel in the subsystem MgAl_2O_4 - CaAl_2O_7 - CaO - MgO ", J. Am. Ceram. Soc., 82 [8],2193-203 (1999).
7. A. H. De Aza, P. Pena, J. E. Iglesias, S. De Aza. "The System Al_2O_3 - MgO - CaO . part II. Relationship in the Subsystem Al_2O_3 - MgAl_2O_4 - CaAl_2O_7 . J. Am. Ceram. Soc., 83[4] 919-27 (2000).
8. R. R. Dayal, F. Glasser, pp. 191-214 in "Phase Relations in the System CaO - Al_2O_3 - Fe_2O_3 ", Sci. Ceram., Vol 3. Edited by G. H. Stewart. Academic Press, New York. 1967.
9. R. Otsuka, " Recent Studies on the Decomposition of the Dolomite Group by Thermal Analysis," Thermochim. Acta, 100, 69-80, (1986).
10. A. H. De Aza, M. A. Rodriguez, J. L. Rodriguez, S. De Aza, P.Pena, P. Convert, T. Hansen, X. Turrillas. "The Decomposition of Dolomite Monitored by Neutron Diffractometry". J. Am. Ceram Soc. 85 [4] 881-888 (2002)
11. M. Göbbels, E. Woerman, Y. Matsui. The Al-rich part of the system CaO - Al_2O_3 - MgO , J. Solid State Chem.,120, 358-363 (1995)
12. Outokumpu Research Oy, Pori, Finland, Outokumpu HSC Chemistry for Windows, Version 1.10. 1993.

Recibido: 24.04.02

Aceptado: 20.05.02