

25  
112

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**  
**FACULTAD DE QUIMICA**



ESTUDIO DEL SISTEMA  $Li_2O - Na_2O - ZrO_2$

**TESIS DONADA POR**  
**D. G. B. - UNAM**

**T E S I S**  
**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:**  
**INGENIERO QUIMICO**  
**P R E S E N T A**

**JOAQUIN VAZQUEZ DEL RIO**

**1981**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

# TESIS CON FALLA DE ORIGEN

## I N D I C E

### I. INTRODUCCION

### II. CONSIDERACIONES TEORICAS

- 2.1 Diagramas de fases
  - a) Métodos Dinámicos
  - b) Métodos Estáticos.
- 2.2 Soluciones Sólidas
  - a) Por sustitución
  - b) Intersticial
- 2.3 Sistema  $\text{Li}_2\text{O} - \text{ZrO}_2$
- 2.4 Sistema  $\text{Na}_2\text{O} - \text{ZrO}_2$

### III. PARTE EXPERIMENTAL

### IV. RESULTADOS Y DISCUSION

- 4.1  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$
- 4.2 Unión  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3 - \text{Na}_2\text{ZrO}_3$ 
  - a) Solución sólida " $\text{Na}_{7-2x}\text{Li}_{2x}\text{ZrO}_3$ "
  - b) Medida del volumen de la solución sólida

### V. TABLAS.

### VI. CONCLUSION

**VII. BIBLIOGRAFIA.**

## I. INTRODUCCION

La Química de los Materiales Cerámicos se ha venido desarrollando formalmente a principios de éste siglo (1926). Fue entonces, cuando se comenzó a estudiar e investigar éstos materiales desde el punto de vista fisicoquímico.

Actualmente, ésta rama de la Química, se utiliza en la industría del cemento, de los materiales refractarios, del vidrio etc., y hoy en día se dispone de un conocimiento amplio so-bre los diversos materiales cerámicos.

Existe una intensa actividad de investigación sobre los materiales cerámicos debido a que sus propiedades pueden ser mo-dificadas por la presencia, ausencia o cambio de proporción-de sus constituyentes. Entre los objetivos más importantes-de dichas investigaciones se encuentra la búsqueda de nuevos materiales con aplicación en diferentes ramas de la Física-y la Química.

Dentro de éste campo de investigación, una parte fundamental del estudio consiste en la determinación del diagrama de fa-ses para un sistema determinado.

En el presente trabajo, se estudia el equilibrio de fases -

que existe entre los óxidos de litio, sodio y zirconio. Las razones para la inclusión de estos tres óxidos son las siguientes:

- i) El óxido de zirconio ( $ZrO_2$ ) es un material de alta refractariedad, con gran estabilidad y resistencia al ataque químico, por lo que es utilizado en muchas formulaciones cerámicas.
- ii) Los compuestos carbonatados de Li o Na presentan puntos de descomposición bajos, dando lugar a sus óxidos respectivos  $Li_2O$  y  $Na_2O$ ; estos presentan gran actividad química.
- iii) Dadas las propiedades mencionadas, es importante determinar la formación de soluciones sólidas o de nuevos compuestos, así como el efecto de estos óxidos alcalinos sobre el de zirconio.

Existen varios reportes sobre los sistemas binarios  $Li_2O-ZrO_2$  y  $Na_2O-ZrO_2$ , de los cuales se conocen las siguientes fases estables:  $Li_7ZrO_3$ ,  $Li_4ZrO_4$  (la forma alta y baja),  $Li_8ZrO_6$ , varias fases metaestables para el primer sistema y el compuesto  $Na_2ZrO_3$  para el segundo.

Para el desarrollo de esta investigación se prepararon cerca de 70 muestras, las cuales íntimamente mezcladas, fueron sometidas a diferentes temperaturas por diferentes tiempos. - Posteriormente se analizaron por el método de difracción de Rayos X en polvos para determinar las fases presentes en el equilibrio de cada composición.

Se localizaron siete triángulos de compatibilidad, pero no fue posible determinar los puntos invariantes debido a que las temperaturas del solidus son mayores de 1500 °C.

Además, se encontró en la unión  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ - $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ , una región en donde se forma una serie de soluciones sólidas cuya composición es  $\text{Na}_{2-2x}\text{Li}_{2x}\text{ZrO}_3$  donde x varía aproximadamente  $0 < x < 0.3$ .

Se midió la variación del volumen contra composición de las soluciones sólidas y se piensa que el tipo de sustitución probable sea del tipo de "Sitios Equivalentes".

Por último se reporta el patrón de difracción de polvos de  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  estable el cual pertenece al sistema cristalino monoclinico cuyas dimensiones de la celda unitaria son:  $a=5.5849$ ,  $b = 9.8852$ ,  $c = 11.0663, \text{Å}$  y  $\beta = 99.915^\circ$ .



## II. CONSIDERACIONES TEORICAS.

2.1) **DIAGRAMAS DE FASES.**- Los diagramas de fases son representaciones gráficas del equilibrio de un sistema y en ellos encontramos el número de fases, la composición y la cantidad de cada fase presente en el equilibrio. Los diagramas de fases se usan para determinar los cambios de composición y ver como afectan éstos cambios a los procesos de cristalización.

Para definir el número de variables que se pueden manejar en un diagrama de fases, se utiliza la regla de las fases ( $F = C - P + 2$ ). En el caso de los sistemas sólido-sólido y sólido-líquido que son sistemas condensados, se aplica la regla de las fases condensadas, ya que la presión no se considera debido a que la presión de vapor es demasiado pequeña en comparación a la presión atmosférica. Por lo que la regla de las fases de Gibbs queda de la siguiente forma:  $F = C - P + 1$ , donde  $F$  es el número de variables o grados de libertad requeridos para definir el sistema, siendo éstos: la temperatura y composición;  $C$  es el mínimo número de componentes necesarios para definir el sistema y  $P$  es el número de fases que se encuentran en el equilibrio.

Se dice que un sistema se encuentra en el equilibrio cuando no presenta cambios térmicos, mecánicos y químicos dentro del sistema. Siendo condición necesaria que el sistema posea una energía libre mínima ( $\Delta G = 0$ ).

Para poder determinar cuando se ha alcanzado el equilibrio experimentalmente, se pueden considerar tres criterios.

- 1). El equilibrio se alcanza cuando la fase o fases presentes en el sistema no cambian con el tiempo, manteniéndose constantes los demás parámetros.
- 2). Cuando se usan diferentes reactivos como materia prima y los productos de reacción encontrados finalmente, son los mismos.
- 3). Se puede alcanzar el equilibrio partiendo de dos diferentes direcciones, ya sea calentando o enfriando una sustancia y obtener el mismo producto al término de la reacción.

En general, hay dos métodos experimentales utilizados para determinar los diagramas de fases: Los Métodos Dinámicos y Los Métodos Estáticos. (1,2)

- a). METODOS DINAMICOS.- Son aquellos en donde se estudia el cambio de las propiedades de las fases causadas por -- efecto de la temperatura. El método más común es el -- Análisis Térmico Diferencial (A.T.D.). Este método es -- tá basado en la absorción o desprendimiento de energía -- térmica que sufre una sustancia, cuando existe un cam -- bio de fase o reacción química, éstos cambios son regis -- trados en un termograma graficando  $\Delta H$  vs T. Este método es recomendable para la determinación de las temperatu -- ras de los cambios de fases, pero no da información -- acerca de las reacciones intermedias, por lo que es ne -- cesario identificar las fases antes y después de cual -- quiera de éstos cambios; la identificación puede hacer -- se por difracción de Rayos X y con el microscopio pola -- rográfico.
- b). METODOS ESTATICOS: Son aquellos en donde la temperatura de la muestra se mantiene constante hasta alcanzar el -- equilibrio. La muestra se somete a un tratamiento tér -- mico durante un tiempo determinado, después se enfría -- rápidamente para evitar la formación de otras fases du -- rante el enfriamiento y finalmente se analiza por di -- fracción de Rayos X para determinar las fases presen -- tes. Se repite esta rutina para las diferentes tempera -- turas, usando una misma composición, hasta alcanzar el --

equilibrio. Es necesario estudiar un gran número de muestras individuales para definir completamente un diagrama de fases, por ésto el método es demasiado lento, razón por la cual se han estudiado exhaustivamente, pocos diagramas. En general, éste método es recomendable para el estudio de sistemas ternarios.

Dentro de los diferentes métodos estáticos el más común y utilizado en éste estudio fué el método de enfriamiento brusco ("Quenching"). Para los diagramas de fases, es necesario que los equilibrios encontrados en las líneas de unión y los triángulos de compatibilidad, queden bien definidos y sus componentes identificados tanto a baja como alta temperatura.

Es posible que la forma cristalina existente a bajas temperaturas no sea igual para una misma composición cuando se encuentra a altas temperaturas. Para averiguar si hay transformaciones de las fases a altas temperaturas la muestra se enfría bruscamente dejándola caer en un recipiente que contiene mercurio, sin permitir formar estructuras cristalinas que son estables a bajas temperaturas, quedando solamente la forma de alta temperatura, a temperatura ambiente; siendo la velocidad de enfriamiento de 500 °C /seg. aproximadamente.

2.2) SOLUCIONES SOLIDAS.- Al investigar los diagramas de fa-

ses, es frecuente encontrar muestras de una región del sistema en donde los equilibrios obtenidos presentan algunas anomalías, observándose que una de las fases desaparece, es decir, existe una pérdida aparente de uno de los componentes; usando otros métodos de análisis, se puede ver que no existe tal pérdida.

En realidad, lo que sucede es que los componentes han reaccionado entre sí, para formar una nueva fase perfectamente diferenciable, como pasa en el caso de una disolución. Si esta disolución se lleva a efecto en fase sólida, se llama solución sólida (1, 2), por existir tanto el soluto como el solvente en fase sólida. Este fenómeno se presenta en los metales, en la formación de sus aleaciones y en las reacciones entre los óxidos inorgánicos. Cuando se trabaja con metales, el tamaño de la celda se calcula según la Ley de Vegard, la cual establece que, en una celda unitaria los parámetros varían linealmente con la composición aunque no siempre se cumple esta Ley.

La formación de soluciones sólidas se lleva a cabo por diferentes mecanismos.

- a). SOLUCION SOLIDA POR SUSTITUCION: Según este mecanismo, un catión es desplazado de su lugar dentro de la red -

crystalina para ser sustituido por otro catión. Sin embargo existen ciertas condiciones, para que puedan efectuarse este tipo de reacciones:

- i) Los cationes deben ser de la misma valencia; si la valencia difiere, la sustitución es limitada y -- acompañada de cambios estructurales.
- ii) El tamaño de los iones debe diferir menos de un 15%.
- iii) Tanto el ión soluto como el sustituido deben tener igual número de coordinación.
- iv) Los compuestos deben ser isoestructurales para que se formen soluciones sólidas completas. Si no son se pueden formar soluciones sólidas limitadas.

Las condiciones enunciadas anteriormente dan lugar a gran variedad de soluciones sólidas, por ejemplo; en el metasilicato de sodio,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , más de la mitad de los iones  $\text{Na}^+$  pueden ser reemplazados por iones de  $\text{Li}^+$  a una temperatura de  $800^\circ\text{C}$  dando soluciones sólidas con la siguiente composición,  $(\text{Na}_{2-x}\text{Li}_x)\text{SiO}_3$ ; pero sólo el 10% de iones  $\text{Li}^+$  en  $\text{Li}_7\text{SiO}_3$  puede ser reemplazado por iones de  $\text{Na}^+$  <sup>(4)</sup>.

Los silicatos y los germanatos son isoestructurales por lo que existe el reemplazamiento del ión  $\text{Si}^{4+}$  por el de  $\text{Ge}^{4+}$  -- ( $\text{Si}^{4+} \rightleftharpoons \text{Ge}^{4+}$ ). También existen sustituciones entre aniones, pero son poco frecuentes, como es el caso de la solución sólida entre  $\text{AgCl}$  y  $\text{AgBr}$ .

b). SOLUCIONES SOLIDAS INTERSTICIALES.- En este mecanismo, un átomo o ión llena un hueco o intersticio existente en una red cristalina. Se presenta en este caso una addición a la red cristalina, sin que haya sustitución o desplazamiento de catión alguno.

De los ejemplos clásicos de soluciones sólidas intersticiales, los encontramos en la producción de acero en donde, el carbón que se añade al hierro va a ocupar los huecos existentes, formando así la solución sólida conocida como acero.

Existen además solutos gaseosos que forman soluciones sólidas, un ejemplo es el de  $\text{H}_2$  disuelto en platino o paladio. Como existen también otros tipos de soluciones sólidas en las cuales se forman por la combinación de ambos mecanismos.

Las soluciones sólidas deben su importancia a la modificación de las propiedades de los materiales que las forman, como son: La conductividad electrónica, la resistencia al esfuerzo de tensión y corte, la reactividad y estabilidad.

2.3) SISTEMA  $\text{Li}_2\text{O} - \text{ZrO}_2$ : El sistema  $\text{Li}_2\text{O} - \text{ZrO}_2$  ha sido -- estudiado por diferentes investigadores (3-12) encon -- trándose varios zirconatos, sin embargo, los artículos -- publicados presentan resultados contradictorios.

En 1974, Belyaev y Annopolskií (5) confirmaron la exig -- tencia de  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  ( $\text{L}_2\text{Z}$ ),  $\text{Li}_4\text{ZrO}_4$  ( $\text{L}_2\text{Z}$ ) y  $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$  ( $\text{L}_4\text{Z}$ ), -- por difracción de Rayos X. De estos tres zirconatos -- el más estudiado ha sido el metazirconato de litio --- ( $\text{LZ}$ ), debido a las propiedades que presenta en la indus -- tria del esmalte (12).

Aún no se ha publicada un diagrama de fases definitivo -- para el sistema  $\text{Li}_2\text{O} - \text{ZrO}_2$ , pero se conoce un diagrama -- de fases tentativo (6), Fig. No. 1

A continuación se da una explicación breve sobre el com -- portamiento de cada una de las fases.

NOTA: En la química del Estado Sólido se usa una notación -- convencional para denominar a los óxidos, correspon -- diendo la letra mayúscula que tiene el catión del óxi -- do, ejemplo: El  $\text{ZrO}_2$  se represente como Z,  $\text{Na}_2\text{O}$  como N -- por lo tanto el compuesto  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  equivale a NZ;  $\text{Li}_4\text{ZrO}_6 = 2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{ZrO}_2 = \text{L}_2\text{Z}$ ; etc.



- i)  $\text{Li}_8\text{ZrO}_8$  ( $\text{L}_8\text{Z}$ ): Presenta problemas en su preparación por la pérdida de  $\text{Li}_2\text{O}$  entre  $200^\circ\text{C}$ -  $900^\circ\text{C}$ , por lo que no fue posible obtenerlo en forma pura.

Por un calentamiento prolongado,  $\text{L}_8\text{Z}$  pasa a  $\text{L}_2\text{Z}$  y finalmente a LZ debido a la pérdida de  $\text{Li}_2\text{O}$ . Sin embargo, este compuesto es estable a temperaturas superiores de  $1000^\circ\text{C}$  durante períodos breves de calentamiento.

Debido a que no se ha obtenido con un alto grado de pureza y a que presenta pérdidas de  $\text{Li}_2\text{O}$ , no se determinó su punto de fusión.

- ii).  $\alpha\text{-Li}_4\text{ZrO}_4$ : Se forma de la relación  $2\text{Li}_2\text{O} + \text{ZrO}_2$ , sin embargo hay la posibilidad de tener pérdidas de  $\text{Li}_2\text{O}$ , por lo que su formación debe efectuarse en condiciones controladas, una vez obtenido es bastante estable si se conserva en condiciones anhidras; puede hidratarse en poco tiempo si está en contacto con atmósfera húmeda.

Por calentamiento,  $\alpha\text{-L}_2\text{Z}$  sufre una transición polimórfica reversible a  $1300^\circ\text{C}$ . formándose la fase  $\beta\text{-Li}_4\text{ZrO}_4$ .

Si  $\alpha$ - $L_2Z$  se deja a  $1350^\circ\text{C}$  durante 45 min. se forma una fase metaestable llamada Q, cuya composición es desconocida. Posiblemente es polimorfo de  $L_2Z$  ó sea una fase rica en  $ZrO_2$ .

También se encontró que cuando se trata de obtener  $L_2Z$ , a bajas temperaturas  $700^\circ - 800^\circ\text{C}$  con un ca - lentamiento lento se forma una fase J, la cual pro bablemente es una fase metaestable de  $L_2Z$ .

El punto de fusión de  $L_2Z$  es mayor de  $1500^\circ\text{C}$ .

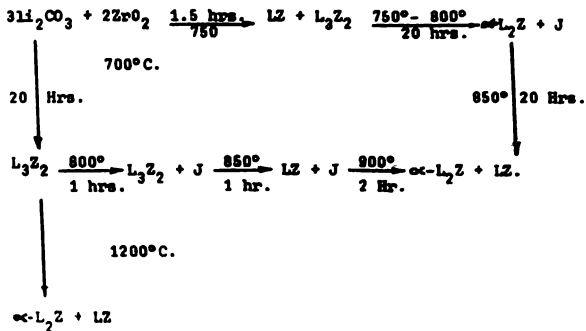
- iii)  $Li_6Zr_2O_7$ : al estudiar composiciones entre los com - puestos  $L_2Z$  y  $LZ$ , se encontró una fase metaestable  $L_3Z_2$ , la cual es estable hasta  $1200^\circ\text{C}$  durante tiem - pos cortos de calentamiento. Se observó también - la formación de  $L_3Z_2$  a partir de  $L_2Z$  por períodos - largos de calentamiento, debido a la pérdida de --  $Li_2O$ . A altas temperaturas ( $1200^\circ\text{C}$ .)  $L_3Z_2$  se de - compone para formar  $L_2Z + LZ$ .
- iv)  $Li_2ZrO_3$ : Es el compuesto que más se ha estudiado - dentro del sistema  $Li_2O - ZrO_2$  y presenta tres po - limorfos. El primero es una fase estable que se - forma entre  $850^\circ - 950^\circ\text{C}$ , tiene una simetría mono -

clínica y funde a  $1500 \pm 50^\circ\text{C}$ . El segundo es una fase metaestable que presenta una simetría tetragonal y se forma entre  $650^\circ - 750^\circ\text{C}$ . (p.f.  $1530 \pm 50^\circ\text{C}$ .) El tercer polimorfo es también una fase metaestable de LZ, y fue preparada con un exceso de  $\text{Li}_2\text{O}$  (30-40%) a  $950^\circ\text{C}$ . Esta fase sufre una transformación irreversible a fase estable LZ (monoclínica) al ser sometida a un calentamiento prolongado, debido a la volatilización de  $\text{Li}_2\text{O}$ .



TABLA I (CONT.)

b)



c)



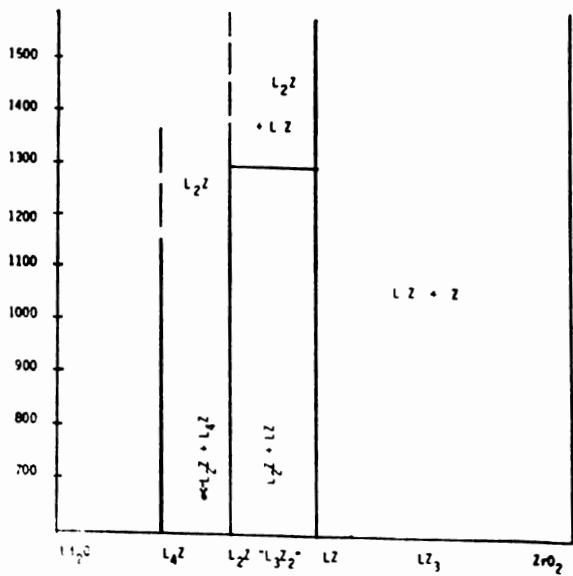


DIAGRAMA DE FASES TENTATIVO PARA EL SISTEMA

b. 1

2.4) SISTEMA  $\text{Na}_2\text{O} - \text{ZrO}_2$ : El sistema  $\text{Na}_2\text{O} - \text{ZrO}_2$  ha sido estudiado por varios investigadores (13-16), los cuales reportan diferentes resultados, de tal manera que no existe un diagrama de fases establecido con precisión para este sistema.

Existe un sólo compuesto binario entre  $\text{Na}_2\text{O} - \text{ZrO}_2$  con una relación 1: 1, metazirconato de sodio ( $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ ). Este compuesto se ha preparado a partir de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y  $\text{NaOH}$ , obteniéndose mejores resultados al utilizar el carbonato.

Lang. (17-18) reporta en 1954 y posteriormente 1966 el patrón de difracción de  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  y su estructura cristalina. Es monoclinico con las siguientes dimensiones de celda:  $a = 5.60\text{Å}$ ,  $b = 9.70\text{Å}$ ,  $c = 32.75\text{Å}$  y  $\beta = 99.7^\circ$

Claviere Et. Al (13) reporta dos polimorfos de  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ , la forma  $\alpha\text{-Na}_2\text{ZrO}_3$ ; la cual se obtiene a una temperatura de  $500^\circ\text{C}$  y es una fase metaestable, que se transforma en  $\beta\text{-Na}_2\text{ZrO}_3$  a  $570^\circ\text{C}$  esta última descompone a  $1050^\circ\text{C}$  para dar los óxidos respectivos  $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{ZrO}_2$ .

Ampian (14) reporta la formación de NZ cerca de  $900^\circ\text{C}$ , utilizando mezclas en forma de pastillas, las cuales

son previamente comprimidas a una tonelada de presión y obtuvo una forma estable de NZ, la forma hexagonal de - dimensiones  $a = 18.621\text{Å}$  y  $c = 10.965\text{Å}$  que determinó - por medio de métodos analíticos y gráficos.

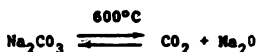
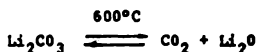
Posteriormente Sircar y Brett <sup>(15)</sup> en 1970, estudiando el sistema ternario  $\text{Na}_2\text{O} - \text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$ , encontraron que NZ es estable a temperaturas superiores de  $1500^\circ\text{C}$ .

En estos estudios encontraron además que NZ es higroscópico por lo que fué necesario guardarlo dentro de un desecador.



### III. PARTE EXPERIMENTAL.

Los reactivos utilizados en el presente estudio fueron: ---  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y  $\text{ZrO}_2$  (grado reactivo); los carbonatos se -- descomponen para formar los óxidos correspondientes, al somerterlos a un calentamiento lento, de la siguiente manera:



Las reacciones se hicieron a partir de carbonatos, debido a que éstos son muy estables en condiciones normales, porque no presentan problemas de alteración de peso por hidratación y además por la facilidad que presentan para descomponerlos en sus óxidos respectivos. Los óxidos en presencia de la atmósfera pasan a formar nuevamente los carbonatos, siendo esta reacción muy lenta (varios meses).

Para realizar el presente estudio, se comenzó por la preparación de los compuestos binarios, LZ y NZ. Los reactivos se pesaron en cantidades estequiométricas en una balanza analítica ( $\pm 0.0005$  gra. de precisión), una vez pasados se molieron en un mortero de alúmina en presencia de acetona. Esta-

molienda tiene por objeto reducir el tamaño de las partículas reaccionantes, para obtener un área de máximo contacto que favorece la reacción y la acetona ayuda a formar una mezcla homogénea entre las sustancias, esta operación termina con la evaporación total de la acetona.

Las mezclas se pusieron a reaccionar en una mufla calentando lentamente desde la temperatura ambiente hasta 700°C, en donde se dejaron durante varias horas para lograr una descomposición lenta y eficiente de los carbonatos, posteriormente se elevó la temperatura rápidamente hasta 800-900°C dejándolos a esta temperatura por un tiempo suficiente (1-3 días), para permitir la formación completa de los compuestos, algunos requirieron temperaturas de 1000°C por cortos períodos de tiempo.

Para seguir el curso de las reacciones, las muestras se dejan enfriar a temperatura ambiente, se muelen en seco en un mortero de ágata hasta obtener un polvo fino (del orden de 200 mallas), posteriormente se analizan por Difracción de Rayos X, por el método de polvos (Philip Co., con generador PW 1360/00/01/02 y goniómetro PW 1049/01 con una radiación de Cu K- $\alpha$  a una velocidad de registro de 2 $\frac{1}{2}$  min. )

Es necesario efectuar este análisis periódicamente, general-

mente se hace después de cambiar la temperatura de reacción, de esta manera podemos saber en qué momento el compuesto se ha formado, comprobándose los difractogramas con los patrones que reporta la A.S.T.M. (American Standard Testing Materials) y J. C. P. D. S. desde 1969.

El procedimiento fue similar para los diferentes compuestos binarios que se prepararon.

Para las mezclas que contienen una composición al 50% mol. de  $\text{Na}_2\text{O}$  ó de  $\text{Li}_2\text{O}$  se utilizaron crisoles de platino (p.f. = 1769.3°C) y en las que contenían más de 50% mol. de estos óxidos alcalinos se usaron botes de oro (p.f. = 1063°C), ya que estos compuestos reaccionan con el platino formándose  $\text{Li}_8\text{PtO}_6$ . Sin embargo, como el punto de fusión de oro es bajo se usó lámina de platino para tratamientos térmicos superiores a 1000°C.

Una vez obtenidos los compuestos binarios se procedió a encontrar las líneas de unión y los triángulos de compatibilidad, preparándose composiciones en el interior del triángulo, siguiendo el método estático para el presente estudio.

Las líneas de unión representan dos fases en el equilibrio para determinarlas se prepararon composiciones sobre la --

línea que una a dos compuestos binarios o un binario y un óxido; si después de someterlas a un tratamiento térmico, se encuentran las fases que están en los extremos de la línea, se dice que esa unión existe.

Estas uniones forman entre sí los triángulos de compatibilidad. Un triángulo representa la coexistencia de tres fases en el equilibrio, su determinación se hizo de manera similar para la determinación de las líneas de unión.

Las líneas de unión y los triángulos de compatibilidad se estudiaron a bajas y a altas temperaturas. En los tratamientos a bajas temperaturas (hasta 1000°C) las muestras se pusieron a reaccionar en botes de Au ó de Pt (dependiendo de la composición de la muestra) a diferentes tiempos y temperaturas. Una vez terminada la reacción se dejaron enfriar a temperatura ambiente y posteriormente se analizaron por difracción para poder conocer las fases que existen en el subsolidus.

Para los tratamientos a altas temperaturas, de 1000°C a --- 1450°C, se usaron pequeños sobres de Pt en los cuales se introdujo la muestra previamente molida, y después de cierto tiempo de reacción se enfriaron rápidamente en mercurio. En este tratamiento se usaron períodos cortos de calentamiento,

desde 5 min. hasta 2 horas.

La temperatura es un parámetro importante, el cual es necesario controlar, ya que se requiere conocer la temperatura real a la que se encuentra una muestra en una reacción térmica.

Dentro de una mufla existen diferentes temperaturas: cerca de las paredes se encuentran los sitios de mayor temperatura quedando al lado de la compuerta como el de menor temperatura, es por ésto que, al introducir una muestra en la mufla, siempre deberá colocarse en el mismo lugar para que la variación de temperatura sobre la muestra sea constante.

Debido a estos factores, es importante conocer la temperatura real dentro de la mufla por lo que es necesario calibrar la mufla que se esté utilizando. Para ello, se escoge un punto en el que la temperatura registrada sea representativa, este punto puede ser el centro de la mufla, en este lugar se coloca un termopar, conectado a un milivoltímetro.

Se utilizaron diferentes termopares dependiendo de la temperatura a calibrar, para temperaturas menores de 800°C se usó un termopar de Cromel-Alumel y para temperaturas mayores se usó un termopar de Pt- Platino Rodio al 13%. El termopar -

origina una caída de potencial que es proporcional a la temperatura observada y por medio de tablas de conversión de voltaje-temperatura se obtiene la temperatura real.

Para reacciones que se efectuaron hasta 1000°C se utilizaron muflas Thermolyne (Mod . 1500 de Sybron Co.) y tienen una precisión de  $\pm 30^{\circ}\text{C}$ ; para temperaturas mayores de 1000°C se usó una mufla Lindberg (mod. 59945) con una precisión de  $\pm 5^{\circ}\text{C}$ .

#### IV. RESULTADOS Y DISCUSION.

Se estudió el equilibrio de fases de diferentes composiciones comprendidas entre los compuestos  $\text{Li}_4\text{ZrO}_2$  y  $\text{Na}_2\text{O}$  (Fig. 2, Tabla III) la región entre  $\text{Li}_4\text{ZrO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$  y  $\text{Na}_2\text{O}$ , fué muy difícil estudiarla porque las composiciones en ésta área tienen más de un 70% de óxidos alcalinos, por lo tanto, contienen un exceso de los carbonatos después de la reacción, debido al equilibrio se puede evitar elevando la temperatura o aumentando el tiempo de reacción, pero en éstos casos se perdía el óxido de litio y/o sodio por la volatilización, ya sea de los carbonatos o de los compuestos binarios ( $\text{L}_3\text{Z}$ ,  $\text{L}_2\text{Z}$ , --  $\text{NZ}$ , etc.)

Los compuestos binarios que se formaron,  $\text{LZ}$ ,  $\text{L}_2\text{Z}$  y  $\text{NZ}$ , son bastante estables térmicamente. Las fases  $\text{NZ}$  y  $\text{L}_2\text{Z}$  son higroscópicas, por lo que fué necesario guardarlos en frascos cerrados dentro de un desecador. Para poder utilizar éstos compuestos como reactivos, fueron sometidos a un calentamiento previo a  $800-900^\circ\text{C}$ . durante 15 minutos, comprobando después la existencia de estas fases por difracción de Rayos X.

Se estudiaron las diferentes posibilidades de formación de los equilibrios entre dos y tres fases, para encontrar las líneas de unión y sus respectivos triángulos de compatibili-

dad.

Se encontró que la unión LZ-NZ es estable a cualquier temperatura y se encontró la formación de una solución sólida cerca de la fase NZ, de la cual se tratará posteriormente en el inciso 4.2. Por lo tanto, en la región rica en óxidos alcalinos sólo existen dos diferentes planteamientos sobre las posibles líneas de unión, siendo las siguientes:

- i) Las uniones entre  $L_2Z$ ,  $L_4Z$  y  $Li_2O$  con NZ 6
- ii) Las uniones entre LZ,  $L_2Z$  y  $L_4Z$  con  $Na_2O$ .

Para el caso (i) se prepararon diferentes composiciones; al analizar los resultados obtenidos, no se encontró  $Li_2O$  en forma de  $Li_2CO_3$ , obteniéndose en la mayoría de los casos LZ + NZ. Esto se debe a que los tiempos de calentamiento eran demasiado largos, de 4 a 6 días, para pasar de 600 a 800 °C. Siendo así, al no encontrar los equilibrios entre estos compuestos se cambió el planteamiento a la forma (ii), empleando esta vez, mayor cantidad de reactivos y menor tiempo de calentamiento.

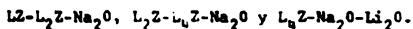
Para ello, se estudiaron muestras cuya composición se encontraran en el cruce de las uniones de ambas posibilidades, utilizando diferentes reactivos para una misma composición,-



por ejemplo:

No. de Muestra	Composición	Resultados.
3a.	$L_2Z + NZ$	$LZ + Na_2CO_3$
3b	$2LZ + Na_2CO_3$	$LZ + Na_2CO_3$
4a	$Li_2CO_3 + NZ$	$LZ + Na_2CO_3$
4b	$LZ + Na_2CO_3$	$LZ + Na_2CO_3$

En estos casos las muestras se sometieron a un tratamiento térmico más corto; se elevó la temperatura desde 600°C hasta 900°C. en tres horas, incrementando 100°C cada hora y como se puede observar en los resultados, siempre se obtuvo LZ +  $Na_2CO_3$ , por lo tanto las uniones que existen en el equilibrio son de la forma (ii) formándose los siguientes triángulos:



Ver Fig. No. 2

Las determinaciones de los equilibrios se hicieron en el *solidus*, ya que no se llegó a obtener la fase líquida en la composiciones estudiadas, por lo que la temperatura del *solidus* es mayor de 1500°C, y por lo consiguiente tienen una temperatura de *liquidus* considerablemente alta.

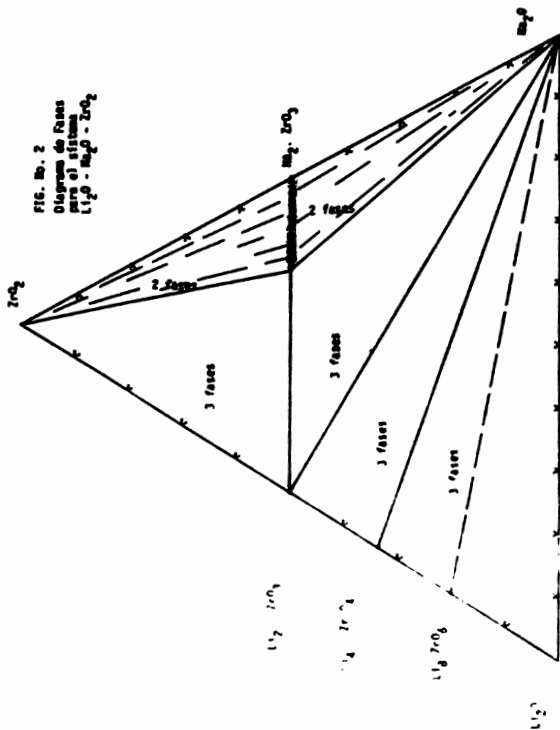


FIG. No. 2  
Diagrama de Fases  
para el sistema  
U<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - ZrO<sub>2</sub>

4.1.)  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  El metazirconato de sodio,  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ , es una fase cristalina estable a temperaturas mayores de  $1400^\circ\text{C}$ . (tabla III), cuyos resultados están de acuerdo a los reportados por Sircar y Brett <sup>(15)</sup>. Sin embargo, a altas temperaturas pierde soda por volatilización, concordando con los intervalos de temperatura de descomposición y fusión reportados. <sup>(15-16)</sup>

Se hizo un ATD de  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  y no demostró efectos por la temperatura arriba de  $\sim 1400^\circ\text{C}$ , sin embargo a partir de  $1050^\circ\text{C}$ . la línea base demostró un cambio exotérmico, el cual probablemente está asociado con la volatilización de soda.

Se corrigió el patrón de difracción de Rayos - X de  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  así como los parámetros de la celda unitaria monoclinica reportados por Lang <sup>(17-18)</sup>, Tabla IV.

Las distancias interplanares se midieron utilizando K Cl como patrón interno, Tabla IV. Para corregir los parámetros de la celda se utilizaron los valores dados por Claverie et al <sup>(13)</sup>,  $a = 5.60$ ,  $b = 9.70$ ,  $c = 11.08\text{Å}$ ,  $\beta = 99.70^\circ$  como parámetros iniciales y se refinaron por los métodos de mínimos cuadrados, para mejorar la concordancia de las distancias interplanares entre los va-

lores calculados y los valores experimentales; obteniéndose los siguientes parámetros:  $a = 5.5849$ ,  $b = 9.6852$ ,  $c = 11.0663$  Å,  $\beta = 99.915^\circ$ ,  $v = 589.65$  para  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$

En conclusión, se puede decir que,  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  tiene una forma cúbica metaestable con una estructura de sal de roca desordenada <sup>(13)</sup>(tabla V) a altas temperaturas, por ejem. a  $570^\circ$  C. se transforma en polimorfo monoclinico con una estructura de sal de roca ordenada, siendo está la forma estable de  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ .

El estado de la forma hexagonal <sup>(14)</sup> es incierta, ya que la simetría hexagonal fué medida en forma indirecta, asignándole los valores de las distancias interplanares "d" gráficamente. Su patrón de polvos es bastante similar, Tabla V, a la forma monoclinica; por lo tanto, queda en duda la existencia de la forma hexagonal como un polimorfo separado de  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ .

4.2) UNION  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3 - \text{Na}_2\text{ZrO}_3$ : La unión LZ-NZ no presentó dificultades en su estudio por poseer un menor contenido de óxidos alcalinos ( $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} = 50\%$  en mol.), y porque esta formada por compuestos de gran estabilidad térmica.

Se encontró que en la región cercana a NZ (30% de LZ) - no se obtenía LZ en el equilibrio, al buscar una respuesta a la aparente desaparición de LZ se pensó en la posibilidad de la formación de una solución sólida. Se revisaron detenidamente los resultados obtenidos de las composiciones estudiadas y se comprobó la existencia de una solución sólida.

Para definir los límites de esta solución sólida, se estudiaron composiciones a lo largo de ésta unión, las cuales fueron analizadas por difracción de Rayos X y se encontró que, conforme se aumentaba la cantidad de LZ, los picos de difractograma se desplazaban obteniéndose valores de la distancia interplanar  $d$  ( $\text{Å}$ ) más pequeños.

La composición de la solución sólida es  $\text{Na}_{2-2x}\text{Li}_{2x}\text{ZrO}_3$  y se encontró que la máxima saturación de LZ es aproximadamente de un 30%, por lo que, el máximo valor de  $x$  es de 0.3. Por lo tanto, si  $x = 0$ , sólo obtendremos el compuesto  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  y si  $x = 0.3$  se tendrá la solución sólida  $\text{Na}_{1.4}\text{Li}_{0.6}\text{ZrO}_3$ .

a) SOLUCION SOLIDA  $\text{Na}_{2-2x}\text{Li}_{2x}\text{ZrO}_3$  : Se ha usado la nomenclatura  $\text{NZ}_{\frac{x}{0.3}}$  para denominar a la serie de com -

puestos con la fórmula  $\text{Na}_{2-2x}\text{Li}_{2x}\text{ZrO}_3$ , donde ---  
 $0 < x < 0.3$ .

Se puede ver que esta solución sólida es una sola fase que contiene a los tres óxidos y ésta, es perfectamente distinguible de cualquier otra fase presente en el sistema (NZ, LZ,  $\text{ZrO}_2$ , etc.), siendo - por lo tanto un compuesto con una estructura cristalográfica única, por esto, la región que ocupa - dentro del sistema ternario debe quedar bien limitada. Los límites encontrados quedan establecidos por una línea de unión que va, desde el máximo de saturación de  $\text{NZ}_{\text{ss}}$  hasta los vértices adyacentes, -  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{Na}_2\text{O}$ , formando las uniones:  $\text{NZ}_{\text{ss}}-\text{Z}$  y  $\text{NZ}_{\text{ss}}-\text{N}$  ver Fig. No. 2

Se puede ver en el diagrama ternario que se forman triángulos con dos y tres fases en el equilibrio - con el compuesto  $\text{NZ}_{\text{ss}}$ . En los triángulos con dos - fases existen una serie infinita de líneas de unión ya que en ésta región se forman una serie completa de soluciones sólidas, que va desde 0 al 30% de LZ. Por lo que, en el equilibrio existen solamente dos fases  $\text{NZ}_{\text{ss}} + \text{ZrO}_2$  y  $\text{NZ}_{\text{ss}} + \text{Na}_2\text{O}$ , donde -  $\text{NZ}_{\text{ss}}$  no se encuentra en forma saturada. En cambio

en los triángulos que contienen tres fases en el subsolidus,  $NZ_{88}$  se encuentra saturada,  $Na_{1.4}Li_{0.6}ZrO_3$ .

Las soluciones sólidas se forman desde un 10% de LZ a 800°C, si la cantidad de soluto es de un 20%, se requiere calentar las muestras durante algunas horas (2-3 Hrs.) a 800°C para poder alcanzar la di solución total, ya cerca de 30% de LZ es necesaria dejarlas reaccionar a 900°C durante 30 min. - Por lo tanto, la cantidad de soluto necesaria para la formación de la solución sólida aumenta a medida que aumenta la temperatura.

El tiempo de calentamiento es también un factor importante para la disolución total, a menor temperatura se necesitan mayores tiempos de calentamiento. Sin embargo, la variable que determina la cantidad de LZ que puede disolverse, es la temperatura. Por lo que, la temperatura óptima para la formación de la solución sólida es de 900°C.

Se encontró además que las soluciones sólidas formadadas presentan una gran estabilidad; (tabla III) no se observó una descomposición de estas al sumen

ter la temperatura hasta 1450°C durante períodos-cortos de calentamiento (10 min.). Fué necesario guardar las muestras dentro de un desecador ya que eran higroscópicas.



b) MEDIDA DEL VOLUMEN DE LAS SOLUCIONES SOLIDAS.- El Fenómeno de disolución en el estado sólido (como se mencionó anteriormente) puede seguir cualquiera de los dos mecanismos generales en su proceso de formación, ya sea intersticial o por sustitución, quedando por definir cual de los dos tiene mayor probabilidad de existencia, dadas las características de los reactivos.

Para explicar esto, debe pensarse en el arreglo cristalográfico que presentan los átomos en un sólido cristalino- los átomos ocupan posiciones fijas y por lo tanto se mantienen constantes las distancias interatómicas; si se sustituye en estos cristales un catión por otro de menor radio iónico, traerá como consecuencia una deformación de la red cristalina, puesto que ahora existirán algunas uniones con menor distancia interatómica.

Cuando el número de átomos desplazados o sustituidos ocupa una fracción considerable, es posible detectar ciertos cambios, a través del análisis de Difracción de Rayos X.

Al no cambiar su estructura cristalina, el patrón de difracción será similar al del compuesto en forma pura, es-

decir, los picos en la gráfica tendrán las mismas intensidades relativas diferenciándose por la disminución de las distancias interplanares.

Visto de esta manera, se plantea la posibilidad de medir los parámetros de la celda para las diferentes composiciones de la solución sólida de NZ.

Para hacer esta medición se usó el método de patrón interno, que consiste en corregir la variación de la distancia de uno o varios picos de  $NZ_{ss}$  con un estándar conocido.

Sin embargo, no es posible usar cualquier sustancia como patrón interno; es necesario que éste tenga un patrón de difracción definido y único, que presente gran estabilidad y sea fácilmente manejable, además de que los picos tengan una intensidad apropiada y se encuentren cerca de los picos de  $NZ_{ss}$  sin llegar a traslaparse.

También los picos de  $NZ_{ss}$  que van a usarse como referencia deberán tener características tales como: buena intensidad y buena definición del pico.

Según la Ley de Vegard en una serie de soluciones sólidas

das, los parámetros de la celda unitaria varían linealmente con la composición. Esta ley funciona bien para las aleaciones, sin embargo para los sistemas de óxidos no siempre se cumple esta ley. Para dar una explicación, Newton y Wood<sup>(20)</sup> desarrollan otra teoría, en base a observaciones de la variación no lineal del volumen de la solución sólida v.s. concentración del soluto; dicen que esta desviación puede relacionarse con propiedades termodinámicas tales como Entropía y Energía libre de formación.

Analizando el caso de las soluciones sólidas entre silicatos, la desviación es negativa respecto a la recta para soluciones sólidas de baja concentración de soluto y por lo tanto, volumen más pequeño; a mayor concentración la desviación se hace positiva; correspondiendo a la región de volumen mayor.

En la gráfica aparece una curva en forma de S muy abierta.

Newton y Wood proponen que estas desviaciones se presentan al ser ocupados los sitios de la red cristalina por cationes, clasificando a éstos en sitios equivalentes y Sitios no Equivalentes.

**Sitios No Equivalentes.:** En algunas estructuras se encuentran sitios de cationes similares pero topológicamente no equivalentes, de diferentes tamaños.

Algunos sitios son más aptos que otros para aceptar cationes como sustituyentes.

La sustitución inicial ocurre fácilmente, llenándose los huecos más accesibles hasta una cierta concentración; mientras se llega a esta presaturación, existe un incremento mínimo en el volumen v.s. un buen incremento en la concentración.

Al aumentar la concentración de soluto, es necesario deformar la red cristalina, ya que los siguientes en ocuparse serán los sitios más pequeños, forzando a la red a aceptar a estos cationes; por lo que en la gráfica Vol. vs. concentración aparece un buen incremento de volumen con pequeños cambios de concentración (desviación +). Ejemplos de este tipo se observa en las nefelinas (Na, K) y los anfíboles (Mg, K)

**Sitios Equivalentes.:** Cuando en una estructura todos los sitios disponibles son similares, razón por la cual cualquier sitio puede ser ocupado.

La sustitución inicial produce pequeñas deformaciones locales en la red cristalina, diluyendo un gran volumen de soluto la estructura total se expande cuando la concentración de los sustituyentes alcanza un punto tal, en que los átomos están lo suficientemente cercanos para interactuar. Si la expansión no ocurre, se provoca a pequeños incrementos de soluto.

Los granates (Fe, Ca), (Mg, Ca) presentan este tipo de desviaciones. Sin embargo Castellanos y West (21) consideran las desviaciones de la Ley de Vegard como desviaciones positivas y negativas debido a:

- a). Desviaciones positivas: Cuando existen repulsiones entre dos cationes A-B dentro de la red y por consiguiente se forma un domo de inmiscibilidad a bajas temperaturas. Estas situaciones sólo ocurren en sistemas óxidos y no se presentan en aleaciones.
- b) Desviaciones negativas: Proponen que son debidas a un ordenamiento de corto alcance en la solución sólida, pero esto no ha sido comprobado experimentalmente.

Por último consideran que la magnitud de estas desviaciones

nes se relacionan con la fuerza de la inmiscibilidad, o sea con la fuerza de la repulsión de los cationes A-B -- dando lugar a un domo de inmiscibilidad dentro del diagrama de fases.

Para la realización de este tipo de estudio, se obtuvieron los patrones de Difracción de Rayos X de las soluciones sólidas a diferentes concentraciones utilizando como patrón interno K Cl.

Posteriormente se obtuvieron los parámetros de la celda y el volumen para cada concentración por los métodos de mínimos cuadrados, utilizando como valores iniciales los parámetros de la celda unitaria de  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  puro. Los resultados se muestran en la tabla No. II y Fig. 3.

Se observa que probablemente NZ tenga sitios no preferentes para la sustitución de ión  $\text{Li}^+$  creando solamente deformaciones locales, sin llegar a producir una contracción total de la estructura. Después de un 10% la concentración de los iones de  $\text{Li}^+$  es suficiente para producir una interacción entre  $\text{Li}^+$  y  $\text{Na}^+$  y a partir de esta concentración el volumen disminuye bruscamente hasta llegar al punto en que ocurra la inmiscibilidad; por lo tanto no se forma más solución sólida a partir del 30% mol.

de  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ .

Tomando en cuenta estas consideraciones se podría pensar que la desviación probablemente sea del tipo de "SITIOS-EQUIVALENTES."

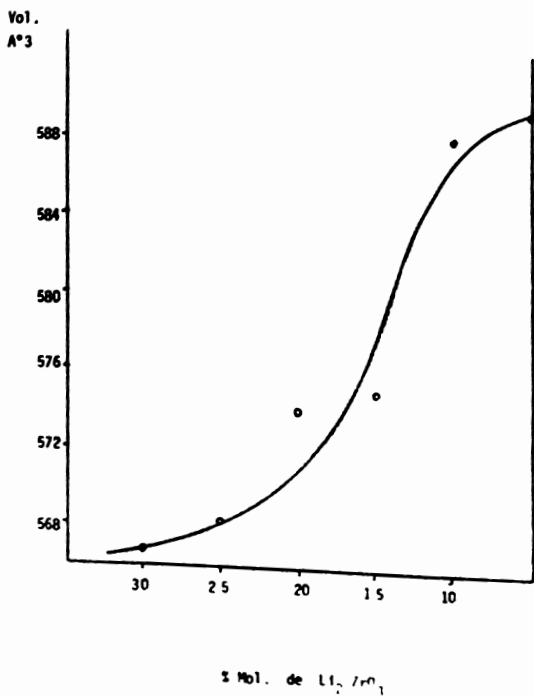


Fig. 3.



% LZ	a = Å°	b = Å°	c = Å°	β	V
0.6 NZ	5.5849	9.6852	11.0663	99.915	589.65
10	5.5737	9.6708	11.0803	99.826	588.49
15	5.5382	9.5592	11.0228	99.757	575.11
20	5.5291	9.5971	10.9896	100.096	574.10
25	5.5024	9.5108	11.0174	99.717	568.30
30	5.5063	9.5368	10.9506	99.686	566.85

TABLA II

Aparecen aquí los valores de los parámetros a, b, c, β y V para las diversas composiciones de  $\text{Na}_{2-2x}\text{Li}_{2x}\text{ZrO}_3$  donde  $0 < x < 0.3$ .

Con estos datos se graficó el conc. de LZ vs. Vol., Fig. 3

N O M E N C L A T U R A

LZ	*	$\text{Li}_2\text{ZrO}_3$
$\text{L}_2\text{Z}$	=	$\text{Li}_4\text{ZrO}_4$
$\text{L}_3\text{Z}$	=	$\text{Li}_6\text{ZrO}_6$
NZ	=	$\text{Na}_2\text{ZrO}_3$
$\text{NZ}_{so}$	=	$\text{Na}_{2x}\text{Li}_{2x}\text{ZrO}_x \quad 0 < x < 0.3$
mp	=	muy poco
MET	=	Metaestable
*	=	Muestras que no estan en equilibri
M/C	=	Monoclinico.

V TABLAS

TABLA No. III

# MUESTRA	COMPOSICION % MOL.	TEMPERATURA °C.	TIEMPO Hr.	RESULTADOS DIFRAC CION DE RAYOS X.
	L N / Z			
# 2d	$L_2Z + Na_2CO_3$	700	1	$L_2Z + Na_2CO_3$
		700	1	$L_2Z + Na_2CO_3$
		930	1.5	$L_2Z + Na_2CO_3$
# 3	$2L Z + Na_2CO_3$	675	24	$LZ + Na_2CO_3$
		675	24	$LZ + Na_2CO_3$
		700	65	$LZ + Na_2CO_3$
		700	72	$*LZ + Na_2CO_3 + NZ_{ss}$
# 4	$LZ + Na_2CO_3$	675	24	$LZ + Na_2CO_3$
		675	24	$LZ + Na_2CO_3$
		700	65	$*LZ + Na_2CO_3 + NZ_{ss}$
# $^{4}N$	$NZ + Li_2CO_3$	750	1	$LZ_{MET} + LZ + Na_2CO_3$
		850	1	$*LZ + NZ_{ss} + Na_2CO_3$
		900	1	$*LZ + NZ_{ss} + Na_2CO_3$
# 5a	20 + 20 + 60	830	58	$*LZ + Z$
		815	116	$LZ + NZ_{ss} + Z$
		900	96	$LZ + NZ_{ss} + Z$
		900	316	$LZ + NZ_{ss} + Z$
		900	360	$LZ + NZ_{ss} + Z$
# 6	$LZ + NZ$	650	48	$LZ + NZ_{ss}$
		675	44	$LZ + NZ_{ss}$
		700	35	$*LZ + NZ_{ss} + Z$
		820	5	$*LZ + NZ_{ss} + Z$
# 7	$2NZ + Li_2CO_3$	650	116	$LZ_{MET} + NZ_{ss} + Na_2CO_3$
		650	48	$LZ_{MET} + NZ_{ss} + Na_2CO_3$

		650	72	*LZ <sub>MET</sub> + NZ <sub>ss</sub>
		675	44	*LZ <sub>MET</sub> + NZ <sub>ss</sub>
# 7b	20 + 40 + 40	630	168	LZ <sub>MET</sub> + NZ <sub>ss</sub> + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
		730	180	*LZ <sub>MET</sub> + NZ <sub>ss</sub>
# 9a	30 + 30 + 40	630	144	LZ <sub>MET</sub> + NZ <sub>ss</sub> + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
		730	186	*LZ + NZ <sub>ss</sub>
# 9b	30 + 30 + 40	800	48	*LZ + NZ <sub>ss</sub>
		850	72	*LZ + NZ <sub>ss</sub>
# 13b	7LZ + 2NZ	670	244	LZ <sub>MET</sub> + NZ <sub>ss</sub> <sup>MP</sup>
		830	48	LZ <sub>MET</sub> + NZ <sub>ss</sub> <sup>MP</sup>
# 14'	LZ + 5Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 3ZrO <sub>2</sub>	650	116	NZ <sub>ss</sub> + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
		700	68	NZ <sub>ss</sub> + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
		700	92	NZ <sub>ss</sub> + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
		710	168	NZ <sub>ss</sub> + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
		750	100	*NZ <sub>ss</sub>
		820	150	*NZ <sub>ss</sub>
# 17'	2LZ + 9Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 7ZrO <sub>2</sub>	700	120	NZ <sub>ss</sub> + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
		710	168	NZ <sub>ss</sub> + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
		750	100	NZ <sub>ss</sub> + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
		820	148	*NZ <sub>ss</sub>
		820	282	*NZ <sub>ss</sub>
# 18	3LZ + 2 NZ	690	24	LZ + NZ <sub>ss</sub>
		750	17	LZ + NZ <sub>ss</sub>
		Q 900	4	LZ + NZ <sub>ss</sub>
		Q 950	4	LZ + NZ <sub>ss</sub>

# 20	70 + 0 + 30	600	120	*L <sub>2</sub> Z+LZ <sub>MET</sub> +Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
		650	124	*L <sub>2</sub> Z+ J
		700	168	*L <sub>2</sub> Z+ Y
		710	168	*L <sub>2</sub> Z+ Y
		750	100	*LZ + Y
		770	282	*LZ + Y
# 21	4LZ + NZ	700	116	LZ + NZ <sub>ss</sub>
		700	160	LZ + NZ <sub>ss</sub>
		Q 900	"	*LZ + NZ <sub>ss</sub>
		Q 950	"	*LZ + NZ <sub>ss</sub>
# 24	3LZ+3NZ+8Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	600	114	LZ + NZ <sub>ss</sub> + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
		620	120	LZ + NZ <sub>ss</sub> + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
		640	162	LZ + NZ <sub>ss</sub> + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
		900	"	* NZ <sub>ss</sub>
# 26	6NZ+5Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	700	162	NZ <sub>ss</sub> +LZ <sub>MET</sub> +Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
		700	162	NZ <sub>ss</sub> +LZ <sub>MET</sub> +Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
		770	282	NZ <sub>ss</sub> +LZ <sub>MET</sub> +Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
# 28	0 + 30 + 70	770	310	NZ + Z
		770	272	NZ + Z
		820	5	NZ + Z
		Q 900	"	NZ + Z
		900	296	NZ + Z
		Q 950	"	NZ + Z
# 28a	0 + 30 + 70	1000	163	NZ + Z
		1050	248	NZ + Z
		1100	64	*Z

# 29	0 + 60 + 40	710	310	NZ + Z + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
		770	284	NZ + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
		Q 820	5	*Z
# 30c	LZ + NZ+6ZrO <sub>2</sub>	710	2.5	LZ + NZ <sub>ss</sub> + Z
		800	1	LZ + NZ <sub>ss</sub> + Z
# 32	0 + 20 + 80	830	38	NZ + Z
		900	216	NZ + Z
		900	514	NZ + Z
		900	360	*Z
# 34a	0 + 70 + 30	750	144	NZ + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
		800	216	*NZ
# 43	3LZ+4Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	750	144	LZ + NZ+ Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
		800	216	*LZ + NZ
# 47	15.3+38.7+46	670	144	
		830	48	*LZ + NZ <sub>ss</sub>
		840	48	*LZ + NZ <sub>ss</sub>
		850	144	*LZ + NZ <sub>ss</sub>
		850	528	*NZ <sub>ss</sub> + Z

# Muestra Composición Temperatura Tiempo Resultados Dif:   
 % mol. °C. Min. ción de Rayos :

L - N - Z

N <sub>2</sub> Z	0+66.6+33.3	Q 1400	5	*NZ + Z
		Q 1300	5	NZ+Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> mp
		Q 1200	5	NZ+Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> mp
		Q 110	5	NZ+Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> mp

		Q 940	15	NZ + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
		800	60	NZ + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
		700	240	NZ + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
NZz	0+33.3+66.6	Q 1400	5	NZ + Z
		Q 1300	5	NZ + Z
		Q 1200	5	NZ + Z
		Q 1100	5	NZ + Z
		Q 940	15	NZ + Z
		800	60	NZ + Z
		700	640	NZ + Z
NZ	0 + 50 + 50	Q 1400	150	NZ
		Q 1400	30	NZ
		Q 1400	5	NZ
		Q 1350	15	NZ
		Q 1300	5	NZ
		Q 1200	5	NZ
		Q 1170	2880	NZ
		Q 1150	2880	NZ
		Q 1130	2880	NZ
		Q 1040	2880	NZ
		Q 1000	30	NZ
		1000	2880	NZ
		950	2880	NZ
# 7d	20 + 40 + 40	Q 1400	5	*LZ + NZ <sub>SS</sub>
		Q 1300	5	*LZ + NZ <sub>SS</sub>

		Q 1200	5	*LZ + NZ <sub>ss</sub>
		Q 1100	5	*LZ + NZ <sub>ss</sub>
		Q 940	15	*LZ + NZ <sub>ss</sub>
		800	83	LZ + NZ <sub>ss</sub> + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
		700	240	LZ+NZ <sub>ss</sub> +Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
# 53	LZ + 9NZ	Q 1400	5	NZ <sub>ss</sub>
		Q 1300	5	NZ <sub>ss</sub>
		Q 1200	5	NZ <sub>ss</sub>
		Q 1100	5	*NZ <sub>ss</sub> + Z mp
		Q 1000	5	NZ <sub>ss</sub>
		900	25	NZ <sub>ss</sub>
		850	45	NZ <sub>ss</sub>
		730	60	NZ <sub>ss</sub>
		610	120	NZ <sub>ss</sub>
# 15c	2LZ + 8NZ	Q 1400	5	*NZ <sub>ss</sub> + LZ mp
		Q 1300	5	*NZ <sub>ss</sub> + LZ mp
		Q 1200	5	*NZ <sub>ss</sub> + LZ mp
		Q 1100	5	*NZ <sub>ss</sub> + LZ mp
		Q 1000	5	NZ <sub>ss</sub>
		900	24	NZ <sub>sl</sub>
		800	40	NZ <sub>ss</sub>
		730	60	NZ <sub>ss</sub>
		610	120	NZ <sub>DC</sub>
# 54	3LZ + 7NZ	Q 1400	5	NZ <sub>ss</sub>
		Q 1300	5	*NZ <sub>ss</sub> + LZ mp
		Q 1200	5	*NZ <sub>ss</sub> + LZ mp



		Q 1100	5	*NZ <sub>ss</sub> + LZ mp
		Q 1000	5	NZ <sub>ss</sub>
		Q 900	26	NZ <sub>ss</sub>
		800	40	*NZ <sub>ss</sub> + LZ mp
		730	60	*NZ <sub>ss</sub> + LZ
		610	120	*NZ <sub>ss</sub> + LZ
# 12	LZ+3NZ+27	Q 1400	5	NZ <sub>ss</sub> + z
		Q 1300	5	NZ <sub>ss</sub> + Z
		Q 1200	5	NZ <sub>ss</sub> + Z
		Q 1100	5	NZ <sub>ss</sub> + Z
		Q 940	15	NZ <sub>ss</sub> + Z
		800	60	NZ <sub>ss</sub> + Z
		700	240	NZ <sub>ss</sub> + Z
# 55	LZ+5NZ+8Z	900	25	NZ <sub>ss</sub> + Z
		800	40	NZ <sub>ss</sub> + Z
		730	60	NZ <sub>ss</sub> + Z
		610	120	*NZ <sub>ss</sub> + Z + LZ mp
# 57	2.6 LZ + 7.4NZ	900	20	NZ <sub>ss</sub>
# 23	2LZ + 3NZ	900	30	NZ <sub>ss</sub> + LZ
# 58	3.5LZ + 6.5NZ	800	30	NZ <sub>ss</sub> + LZ
# Muestra	Composición	Temperatura	Tiempo	Resultados difrac-
	Li <sub>2</sub> O-Na <sub>2</sub> O-ZrO <sub>2</sub>	°C.	Hr.	ción de Rayos X.
110	70-20-10	950	12	*Li <sub>2</sub> Z+Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
		950	7	Li <sub>2</sub> Z+Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>

100 (a)		850	5	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{L}_2\text{Z}(\text{mp})$
		950	6	$\text{L}_2\text{Z} + \text{L}_4\text{Z} + \text{Li}_2\text{CO}_3$
101	60-20-20	950	10	$^*\text{L}_2\text{Z} + \text{L}_4\text{Z} + \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ + LZ (mp)
		950	7	$\text{L}_2\text{Z} + \text{L}_4\text{Z} + \text{Li}_2\text{CO}_3(\text{mp}) +$ $\text{Na}_2\text{CO}_3$
		950		$\text{L}_2\text{Z} + \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{mp})$
99	46-5-50	700	1h	LZ + NZ <sub>55</sub>
	( LZ-NZ)	800	0.66	LZ + NZ <sub>55</sub>
		700	24	LZ + NZ <sub>55</sub>
		800	24	LZ + NZ <sub>56</sub>

TABLA IV.

Patrón de polvo para  $\text{Mn}_2\text{ZrO}_3$

d obs. ( $\text{Å}^\circ$ )	h k l	d calc. ( $\text{Å}^\circ$ )	I obs.
5.4378	0 0 2	5.4405	80
4.7958 b	0 2 0	4.8426	
	1 1 0	4.7836	
4.6465	1 1 1	4.6416	5
4.4175	0 2 1	4.4197	5
3.1713	1 1 1	4.1579	4
3.9001	1 1 2	3.8970	3
3.6332	0 2 2	3.6234	3
3.143	1 1 3	3.1318	8
2.7631	1 3 1	2.7560	25
	2 0 0	2.7507	
2.7303	0 0 4	2.7277	27
2.6518	2 0 2	2.6456	45
	1 3 1	2.6431	
2.3141	2 2 2	2.3219	100
	1 3 3	2.3094	
2.1270	2 0 4	2.1304	8
1.8005		1.7984	15
1.6556		1.6548	30
1.6208		1.6197	30

d obs. (A°)	h k l	d calc. (A°)	I obs.
1.5535		1.5536	10
1.4173		1.4170	7
1.4060		1.4053	7
1.3967		1.3959	12
1.3930		1.3931	8
1.3840		1.3840	4
1.3786		1.3783	4
1.3697		1.2690	6
1.3662		1.3653	6
1.3291		1.3293	10
1.3275		1.3268	6
1.3179		1.3184	4
1.2809		1.2808	4

Notas: b = Banda

\* = Línea traslapada con una línea de patrón interno  
K Cl.

Parámetros de la celda refinada     $a = 5.5850$ ,  $b = 9.6650$ ,  
 $c = 11.0663 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 99.915^\circ$

TABLA V.

Patrón de polvos para las formas de  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  que se han reportado.

Parámetros para la celda de  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  según J. Clavéris<sup>(13)</sup> --  
 $a = 5.60$ ,  $b = 9.70$ ,  $c = 11.08 \text{ \AA}$  y  $\beta = 99.70^\circ$  Sistema C  
bico.

d $\text{Å}$	I/I	h k l
2.68	40	1 1 1
2.33	100	2 0 0
1.65	50	2 2 0
1.41	14	3 1 1
1.34	8	2 2 2
1.17	6	4 0 0
1.07	14	3 3 1
1.04	10	4 2 0
0.951	6	4 2 2
.896	6	5 1 1

Parámetros para la celda de  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  según Ampian<sup>(14)</sup> a -  
 $18.621$ ,  $c = 10.965 \text{ \AA}$  : Sistema Hexagonal.

d $\text{Å}$	I/I	h k l
6.07	6	2 1 0

<b>d A°</b>	<b>I/I</b>	<b>h k l</b>
6.48	100	0 0 2
5.39	2	3 0 0
4.67	2	2 2 0
4.33	2	2 2 1
3.69	2	3 2 0
3.25	2	4 0 2
3.04	2	4 2 0
2.842	6	3 1 3
2.797	2	5 1 1
2.777	6	5 0 2
2.740	30	0 0 4
2.688	2	6 0 0
2.664	10	4 2 2
2.674	2	5 2 0
2.323	20	4 4 0
2.139	6	4 4 2
1.843	2	4 0
1.82	2	5 0 5
1.802	6	9 0 0
1.659	10	5 5 3
1.626	6	8 0 4
1.556	10	6 6 0
1.419	6	6 2 6

d A°	I/I	h k l
1.398	2	10 2 2
1.367	1	10 0 4
1.370	6	0 0 8
1.331	2	8 4 4
1.291	3	10 4 0

Parámetros para la celda de  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ , según Lang<sup>(17)</sup>  $a = 5.50$ ,  
 $b = 9.70$ ,  $c = 32.75$  A° y  $\beta = 99.7^\circ$  Sistema Monoclínico.

d A°	I/I	h k l
5.384	30	0 0 6
2.736	10	2 0 2
2.717	10	0 0 12
2.644	50	2 0 4
2.310	100	2 0 8
2.126	6	2 0 12
1.792	30	2 0 14
1.657	75	2 0 16
1.618	75	0 6 0
1.553	30	0 6 6
1.414	30	20 2 0
1.392	50	4 0 2
		0 6 12

d A°	I/I	h k l
1.382	10	4 0 4
1.384	30	0 0 24
1.325	50	4 0 8
1.314	10	2 0 22



## VI. CONCLUSION

Al estudiar el sistema  $\text{Li}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{O} - \text{ZrO}_2$ , se encontraron -- siete triángulos de compatibilidad; sin embargo no fue posible determinar las temperaturas del liquidus, debido a que las temperaturas del sólido son superiores a  $1500^\circ\text{C}$ .

No se encontraron nuevos compuestos ternarios, pero se forma una serie de soluciones sólidas de  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  en la unión  $\text{Na}_2 - \text{ZrO}_3 - \text{Li}_2\text{ZrO}_3$  con fórmula general:  $\text{Na}_{2-2x}\text{Li}_{2x}\text{ZrO}_3$  donde  $x$  varía aproximadamente de  $0 < x < 0.3$

Se midió el volumen de la celda unitaria de la solución sólida  $\text{Na}_{2-2x}\text{Li}_{2x}\text{ZrO}_3$ , así como también los parámetros de la celda unitaria;  $a, b, c$  y  $\beta$  para diferentes concentraciones, encontrándose que esta serie no sigue la Ley de Vegard, no obstante la desviación de la linealidad probablemente sea una sustitución del ión  $\text{Li}^+$  por el ión  $\text{Na}^+$  de tipo "Sitios Equivalentes", propuesta por Newton y Wood.

$\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  funde arriba de  $1450^\circ\text{C}$ , sin embargo por Análisis Térmico diferencial demostró un cambio a  $\sim 1050^\circ\text{C}$  el cual se asocia a la volatilización del  $\text{Na}_2\text{O}$ , concordando con los resultados ya reportados.

Se refinaron los parámetros de la celda unitaria de  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  por el método de mínimos cuadrados, obteniéndose los parámetros finales con dimensiones :  $a = 5.5849 \text{ \AA}$ ;  $b = 9.6852 \text{ \AA}$  -  
 $c = 11.0663 \text{ \AA}$   $\beta = 94.915^\circ$

Asimismo se reporta el patrón de polvos de  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ , utilizando K Cl como patrón interno.

VII BIBLIOGRAFIA.

- 1) Wells, Structural Inorganic Chemistry, 991-882, 3rd. Ed., London 1962.
- 2) V.D. Kingery, A.K. Bowen, Introduction to Ceramics, 269-317 2nd Ed. Mass. USA 1976.
- 3) Levin-Robins-Mc Murdie, Phase Diagrams for Ceramists (American Ceramic Society) 3rd. Ed. 1965, 1967, 1975.
- 4) S.A. Kutolin, N.A. Druz A.I. Bulick, Russ Inorg. Chem., 9 10 Oct. (1964)
- 5) Belyaev and Anopol'skii, Russ J. Of Inorg. Chem. 19 (2)(1974)
- 6) J.L. Enriquez, Tesis, 35-46, (1981)
- 7) J. Hauck, Z. Naturforsch, 24, B 1067, (1969)
- 8) V.H.A. Lehman and P. Erzberger et al, Z. Anorg. Allg. Chem., 302, 233-45, 10, (1959)
- 9) Von G. Dittrich and R. Hoppe Z. Anorg.Allg Chem., 371, (1969)

- 10) S.A. Kutolin and M.A. Druz, Russ J. Inorg. Materials, 1 1461 (1965)
- 11) Yu. Polezhaev U.G. Chukhlantsev, Neonorganisch Mat. 5 (1965).
- 12) Walter M. Fenton, P. A. Huppert, Sheet Metal Industries, London Nov. (1948)
- 12a) A.A. Grizaik and Plyushcher, Russ Inorg. Chem., 6 10 (1961)
- 13) Jean Claverie, Claude Fovasier et Paul Hagemuller, Bull. Soc. Chem. France Jan. 244-46 (1966)
- 14) Sarkis, G. Amplan, Journal of Am. Cer. Soc., 51 607 (1968)
- 15) Sircar and Brett, Journal of Am. Cer. Soc., 51 6 (1971.)
- 16) Susuki K., Kimura S., et al. Yogyo Kyokai Shi 69 2-52 (1969)
- 17) Lang. G., Z. Anorg. Allg. Chem. 276 77-84 (1954)

- 18) Lang G., Z. Anorg. Allg. Chem. 348 246 (1966)
- 19) R.C. Newton and B.J. Wood, American Mineralog. 65  
733-745 (1980)
- 20) Castellanos H.A., A.R.West., J.C.S. Faraday I 76  
450-4 (1980).