



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

“ESTUDIO DEL SISTEMA Li_2TiO_3-CuO ”

T E S I S

PARA OBTENER EL TITULO DE INGENIERO QUIMICO METALURGICO

P R E S E N T A :

JOSE VICTOR PADILLA SALDIVAR

México, D.F.

1994

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

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 está 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.



JURADO ASIGNADO SEGUN TEMA

PRESIDENTE

Prof. Cira Pifia Pérez.

VOCAL

Prof. María Eugenia Noguez Anaya.

SECRETARIA

Prof. María Asunción Castellanos Román.

1er. SUPLENTE

Prof. Mario Alberto Romero Romo.

2do. SUPLENTE

Prof. Ignacio Beltrán Pifia.

EXAMEN PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

LABORATORIO DE RAYOS X.

DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO.

FACULTAD DE QUIMICA.

UNAM.

ASESORA

M. en C María A. Castellanos Román.

SUSTENTANTE

José Victor Padilla Saldívar.

DEDICO ESTA OBRA A:

MI AMIGO ADELAIDO MEZA SALAZAR.
(en paz descanse)

MIS HIJAS MICHELLE Y KAREN.

MI ESPOSA CRISTINA.

MIS PADRES Y HERMANOS.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mi asesora la M. en C. María A. Castellanos R. por darme la oportunidad de trabajar a su lado, de regalarme su tiempo y compartir su gran conocimiento.

A mis abuelitos papi Salvador y mami Juanita por darme la oportunidad y el apoyo necesario para terminar mi ciclo escolar y darme una herramienta muy valiosa en la vida.

A mis padres y hermanos por el apoyo que me brindaron desde siempre.

A mis tíos y primos que me motivaron para terminar con la carrera.

A Cecy, Bety, Sonia, Pilar y Sarita por la ayuda que me dieron para terminar la presente obra.

A mis compañeros que me ayudaron en el transcurso de la carrera y todo el ciclo escolar.

A mi esposa e hijas con cariño y amor.

GRACIAS

LO CONTRARIO DE CADA VERDAD ES TAN
VERDADERO COMO LA VERDAD MISMA.

HERMANN HESSE.

INDICE

	PAG.
CAPITULO I INTRODUCCION.	1
CAPITULO II ANTECEDENTES.	2
2.1 Cristaloquímica de los óxidos utilizados	2
2.1.1 Óxido de Litio y Titanio(IV).	2
2.1.2 Óxido de cobre(CuO).	4
2.2 Diagramas de fases.	8
2.3 Solución sólida.	18
2.3.1 Solución sólida sustitucional.	19
2.3.2 Solución sólida intersticial.	20
2.3.3 Compuestos intermetálicos.	22
2.3.4 Compuestos intersticiales.	22
2.4 Métodos para la determinación de un diagrama de fases.	22
2.4.1 Difracción de Rayos X (DRX).	22
2.4.2 Análisis térmico.	25
2.4.3 Análisis térmico diferencial (DTA).	27
CAPITULO III PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES.	29
3.1 Síntesis del titanato de litio (Li_2TlO_3).	29
3.2 Preparación del óxido de cobre (CuO).	30
3.3 Síntesis del nuevo óxido no - estequiométrico.	
$\text{Li}_{0.57}\text{Tl}_{0.28}\text{Cu}_{0.15}\text{O}$	30
CAPITULO IV RESULTADOS.	32
CAPITULO V ANALISIS DE RESULTADOS Y OBSERVACIONES.	35
CAPITULO VI CONCLUSIONES.	56
BIBLIOGRAFIA.	58

CAPITULO I.

INTRODUCCION.

Cada día es mayor el interés en la investigación de nuevos materiales, especialmente si se relacionan con la síntesis de óxidos que contienen dos o más elementos además del oxígeno.

Estos compuestos, que también se conocen como óxidos cerámicos, tienen un gran número de aplicaciones en la industria: eléctrica, electrónica, cerámica y como materiales en la investigación de superconductores.

El sistema $\text{Li}_2\text{TiO}_3 - \text{CuO}$ se investigó, como parte de una línea de investigación sobre óxidos complejos con estructura cristalina relacionadas con la estructura de la halita (NaCl); que involucra la búsqueda de nuevos compuestos, de formación de soluciones sólidas, fenómenos de polimorfismo o transición de fases.

El CuO y el Li_2TiO_3 son materiales muy estudiados debido a las propiedades eléctricas que presentan, y son usados por ejemplo: como protectores de materiales termoelectrónicos, en esmaltes para cubrir porcelana, así como en partes metálicas para evitar la corrosión y en la mezcla con Al_2O_3 el Li_2TiO_3 se utiliza para producir materiales dieléctricos, para aumentar la frecuencia de microondas, para producir quimiluminescencia de microondas inducidas en plasmas incandescentes, en materiales ópticos.

Los objetivos planteados para este trabajo fueron:

- Estudiar el sistema de $\text{Li}_2\text{TiO}_3 - \text{CuO}$ para investigar la posible síntesis de nuevos óxidos cerámicos, la existencia de formación de soluciones sólidas y la posibilidad de transición de fases.
- Elaborar el diagrama binario del sistema $\text{Li}_2\text{TiO}_3 - \text{CuO}$.

En el capítulo II se describe la cristalografía de los compuestos, los tipos de diagramas de fases, la determinación de éstos y los tipos de soluciones sólidas existentes.

En el capítulo III se describe como se hizo la síntesis del Li_2TiO_3 , la preparación del CuO y la formación de una nueva solución sólida "A" de fórmula general $\text{Li}_{2/3(1-x)}\text{Ti}_{1/3(1-x)}\text{Cu}_x\text{O}$ encontrados durante el estudio.

CAPITULO II.

ANTECEDENTES.

2.1 Cristalografía de los óxidos utilizados.

2.1.1 Óxidos de litio y Titanio(IV).

Para preparar los óxidos de litio y titanio (IV) se parte de Li_2CO_3 y TiO_2 en la mezcla estequiométrica y en reacción directa en estado sólido, es posible obtenerlos cerca de los 1000 K ⁽¹⁾⁽²⁾. Formando tres titanatos de litio: meta, di y trititanato ⁽³⁾⁽⁴⁾.

El Li_2TiO_3 tiene una estructura derivada de la halita (NaCl), donde los sitios octaédricos se encuentran completamente ocupados y distribuidos en dos capas de cationes distintos, una que contiene cationes Li^+ únicamente y otra que está compuesta de una mezcla de cationes, en la proporción $1\text{Li}^+ : 2\text{Ti}^{4+}$ ⁽⁵⁾⁽⁶⁾. (VER FIG. 1).

El titanato de litio monoclinico sufre una transformación de fase de orden-desorden a 1213°C y funde a 1547°C ⁽⁷⁾, la fase desordenada se puede obtener a temperatura ambiente, bajo ciertas condiciones, donde es metaestable ⁽⁶⁾.

Su grupo espacial es C2/c, con dimensiones de celda unitaria: $a = 5.041 \pm 0.002 \text{ \AA}$; $b = 8.086 \pm 0.002 \text{ \AA}$; $c = 9.727 \pm 0.002 \text{ \AA}$; $\beta = 100^\circ 05'$; $Z = 8$ ⁽⁸⁾. La distancia de Li-O es de 2.14 Å y Ti-O es de 1.95 Å estos datos fueron determinados por difracción de rayos X ⁽¹⁰⁾. El radio del litio es 0.76 Å y del titanio es de 0.605 Å

En la literatura ⁽¹¹⁾ se encontraron compuestos no estequiométricos, como el de $\text{Li}_{0.8}\text{Ti}_{2.2}\text{O}_4$ que presentan propiedades superconductoras ⁽¹²⁾.

El compuesto o fase estequiométrica, $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ exhibe polimorfismo, posee dos estructuras ortorrómbicas, y una estructura hexagonal ⁽¹³⁾, el compuesto $\text{Li}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ se encontró que se sintetiza en atmósfera de nitrógeno o bien al vacío ⁽¹⁴⁾; de la misma manera los compuestos $\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{13}$ y Li_4TiO_4 .

El Li_2TiO_3 es un compuesto que se usa como protector de

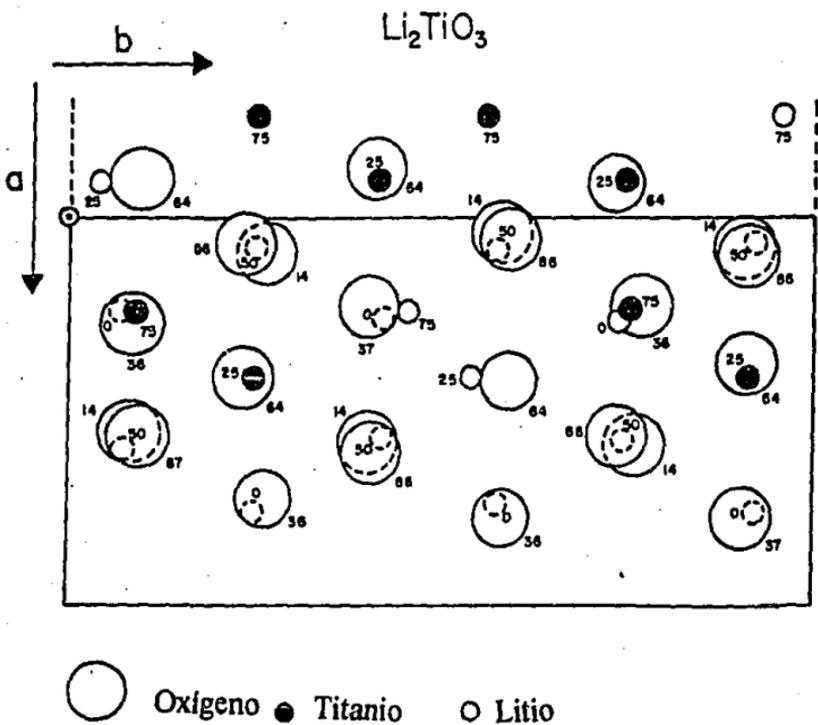


fig 1 Estructura cristalina del Titanato de Litio.

materiales termoelectrónicos⁽¹⁵⁾, en esmaltes para cubrir porcelanas⁽¹⁶⁾, en partes metálicas para evitar la corrosión y en la mezcla de Al_2O_3 se utiliza para producir materiales dieléctricos⁽¹⁷⁾; útil para favorecer la producción de frecuencias de microondas⁽¹⁸⁾, también es usado para prolongar el tiempo de vida media de la luminiscencia cuando es activado con manganatos tetraivalentes⁽¹⁹⁾ y como protector anódico del aluminio⁽²⁰⁾.

2.1.2 Oxido de Cobre (CuO),

Se encuentra en la naturaleza en forma del mineral conocido como tenorita. Se sintetiza por dos diferentes procedimientos:

El primer método involucra el calentamiento del polvo metálico de cobre en un crisol de porcelana, en aire, a 600°C.

El segundo proceso consiste en disolver el metal de cobre en ácido nítrico 1:1. La solución se evapora sobre un plato caliente casi seco, subenfriado, el nitrato de cobre cristaliza completamente. El CuO es preparado por la descomposición del nitrato en una atmósfera de oxígeno preparada con un flujo de 60 cm^3/min ⁽²¹⁾.

La estructura de CuO muestra que el cobre (II) tiene esencialmente una coordinación plano cuadrada con átomos de oxígeno alrededor de átomos de cobre, el grupo espacial $C2/c$ con dimensiones de su celda unitaria: $a = 4.682 \text{ \AA}$; $b = 3.442 \text{ \AA}$; $c = 5.128 \text{ \AA}$; $\beta = 99^\circ 54'$ y $Z = 8$. La estructura es de tipo PdO distorsionada en donde cada átomo de cobre tiene cuatro vecinos de oxígeno a 1.96 \AA con dos ángulos de 84.5° y dos de 95.5° , dos átomos de oxígeno transversales a 2.78 \AA (VER FIG. 2). El óxido de cobre (II) presenta la distorsión (Jahn-Teller), debida a la estabilidad de su configuración electrónica $(Cu(II)3d^9)$ ⁽²¹⁾.

La susceptibilidad magnética del cobre (II) muestra una anomalía a 230 K la cual se interpreta como indicación de un ordenamiento antiferromagnético⁽²²⁾.

El cobre en el compuesto CuO tiene un efecto esencialmente covalente, en estado de oxidación Cu^{II} y pasa a Cu^I aproximadamente a 1026°C. Es usado en la quimiluminiscencia en microondas

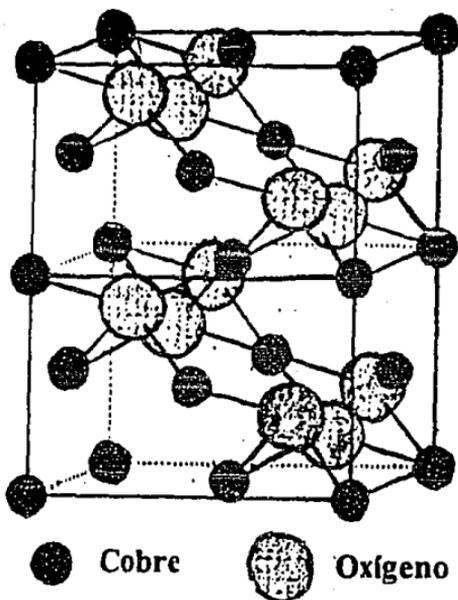


fig. 2 Estructura cristalina del óxido de cobre (CuO).

inducidas en plasma incandescente, también es utilizado en materiales ópticos como óxido superconductores ⁽²³⁾, para mejorar las propiedades ópticas del vidrio del tipo TeO - CuO - CuCl₂ ⁽²⁴⁾ y para estimular la cristalización de α Al₂O₃ a una temperatura de 900°C ⁽²⁵⁾.

De la revisión bibliográfica ⁽¹¹⁾ se sabe que el CuO en combinación con el Li₂O, forma los siguientes compuestos estequiométricos: Li₆CuO₄, Li₂CuO₂ y Li₂Cu₂O₃ ⁽²⁶⁾.

En el caso del TiO₂ y CuO no se encontraron compuestos químicos derivados de la combinación de estos óxidos ⁽¹¹⁾.

Los compuestos existentes para los sistemas Li₂O-CuO y Li₂O-TiO₂ se ubicaron en un diagrama ternario para tener una visión más amplia de que parte del sistema se está trabajando. (VER FIGURA 3).

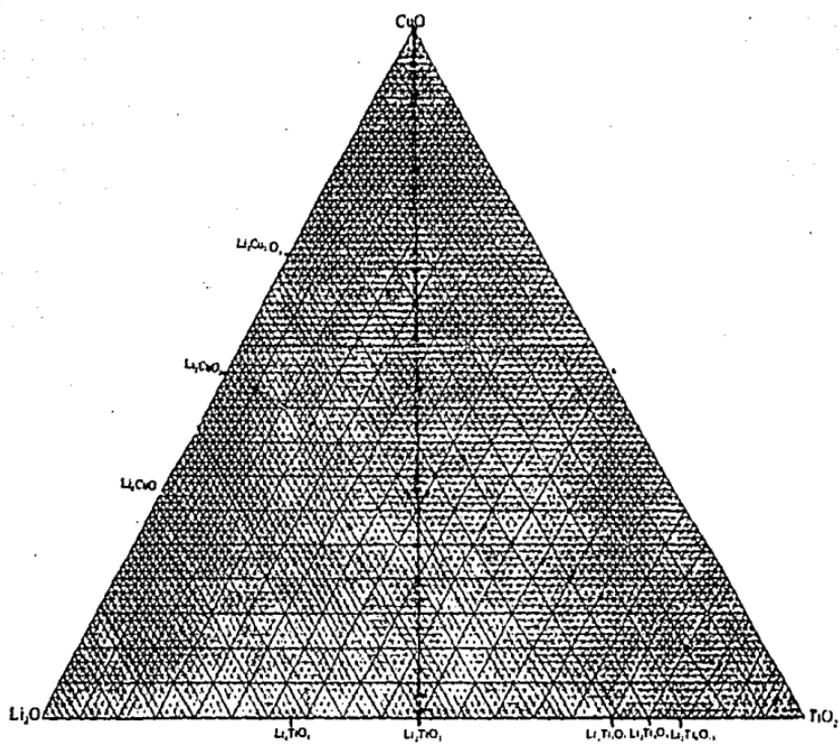


fig 3 Diagrama ternario del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{CuO}$.

La revisión bibliográfica correspondientes a este sistema se realizó en el Chemical Abstracts y en el archivo de patrones de difracción del Joint Committee of Powder Diffraction Standards - International Center for Diffraction Data (JCPDS - ICDD), verificándose que el sistema $\text{Li}_2\text{TiO}_3 - \text{CuO}$, hasta el año de 1992 no había sido estudiado.

En la siguiente tabla se condensan los valores de los radios iónicos y distancias de enlace M - O (para coordinación octaédrica).

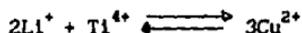
Ión	Radio Iónico ^(a) (Å)	Número de coordinación	Longitud de enlace ^(b) (M - O) (Å)
Li^+	0.76	6	2.14
Cu^{2+}	0.76	6	1.97 - 2.66
Ti^{4+}	0.605	6	1.95

Tabla No. 1 Relación de radios, No. de coordinación y longitud de enlaces

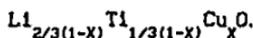
(a) Radios iónicos basados en el radio del $\text{O}^{2-} = 1.40 \text{ \AA}$.

(b) Distancia M - O para n.c. 6.

De los valores de los radios iónicos, tan similares de Tabla No. 1 se espera que pudiera existir la formación de una solución sólida del tipo sustitucional; con un mecanismo del tipo:



que conduciría a la fórmula general.



2.2 DIAGRAMAS DE FASES.

El diagrama de fases, también conocido como diagrama de estado, de equilibrio o de constituyentes, tiene la forma de un mapa, que define las regiones de estabilidad de las diversas fases que pueden ocurrir en un sistema de compuestos bajo la condición de presión constante (atmosférica), las coordenadas de estos diagramas son la temperatura (ordenadas) y la composición (abscisas)⁽²⁷⁾.

Estos diagramas son una herramienta muy importante en el estudio de los sólidos.

Si el sistema es de un sólo componente el diagrama de fases tendrá una dimensión (escala de temperatura) y los puntos respectivos señalados sobre la recta, indicarán la temperatura de equilibrio del cambio de estado de agregación, donde α , β y L son fases de equilibrio y t_1 y t_2 son temperaturas.

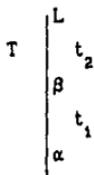


Fig 4 Variación de la fase de agregación, en dependencia de como varía la temperatura en el sistema de un sólo componente.

Si el sistema es binario, la segunda dimensión, en las abscisas, indica la concentración de los sólidos; el diagrama de fases se construye en dos dimensiones (temperatura-concentración).

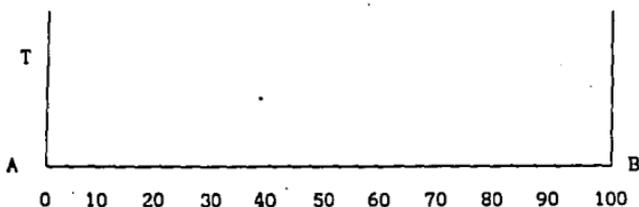


Fig. 5 Sistema de coordenadas para presentar el estado del sistema de dos componentes.

El diagrama de fases de los sólidos ternarios o de tres componentes tiene forma espacial (con tres ejes de concentración). El sistema cuaternario o de cuatro componentes y los sistemas de mayor número de éstos también se representan en forma de diagramas espaciales, pero con ciertas simplificaciones, puesto que tienen más de tres variables independientes.

Las formas de los diagramas dependen del carácter de las interacciones que se producen entre los componentes en los estados líquido y sólido⁽²⁸⁾:

TIPO I: Diagrama de fases de componentes sin formación de compuestos que forman mezclas mecánicas de componentes puros.

La línea comprendida por los puntos ACB de la figura 6 pertenece a la línea líquido o liquidus, en dicha línea comienza la cristalización, antes de ésta, sólo encontramos líquido. En la línea que se encuentra en los puntos DCE es la línea de sólido o solidus o fin de la cristalización; en la línea AC (durante el enfriamiento) comienzan a desprenderse cristales de A, y en la línea CB, cristales de B.

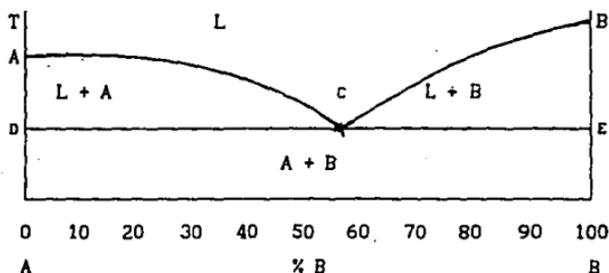


Fig. 6 Diagrama de fases para el estudio de la cristalización de las aleaciones que forman mezclas de componentes puros.

En la línea DCE, del sólido, a la concentración en C se desprenden simultáneamente cristales de A y B; También es conocida como reacción EUTECTICA o concentración eutéctica. A la izquierda de la concentración eutéctica, en la región del líquido se

desprenden primeramente cristales del tipo A y después la eutéctica. Por esto, el estado estructural de la fase hipoeutéctica puede designarse por A + eutéctico (A + B) y la del hipereutéctico, por B + eutéctico (A + B) aunque en uno u otro caso existen dos fases A + B.

TIPO II: Diagrama de fases de los componentes con solubilidad total en el estado sólido.

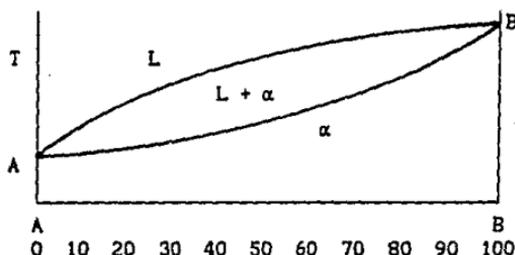


Fig 7 Diagrama de fases, para un sistema con solubilidad total en estado sólido.

Se forma un diagrama de este tipo cuando ambos componentes son completamente solubles en los estados líquidos y sólidos y no forman compuestos químicos, como se representan en la figura 7. Y si los dos componentes se disuelven totalmente en los estados líquido y sólido, sólo pueden existir dos fases: la solución líquida L y la solución sólida α . Esta es la forma más simple de diagramas para un sistema con formación de solución sólida y muestra una completa miscibilidad en ambos estados sólido y líquido. A bajas temperaturas existe una fase de solución sólida α . A altas temperaturas, existe una solución líquida y a temperatura intermedia existe una región de dos fases, la fase líquida más la solución sólida. Dentro de esta región, la composición de estas fases en equilibrio es conocida aplicando la llamada la Regla de la Palanca.

La línea AB superior, de la figura 7, es la línea del liquidus y la línea AB inferior, es la del solidus⁽²⁹⁾.

TIPO III: Diagramas de fases con solubilidad parcial en estado sólido.

En estos sistemas ambos componentes son solubles totalmente en estado líquido, parcialmente en estado sólido, y no forman compuesto químico.

En los diagramas de este tipo es posible la existencia de: fase líquida, solución sólida del componente B en el A, que llamaremos solución α , y la solución sólida del componente A en el B, que llamaremos β . En ciertos sólidos es posible el equilibrio invariante cuando existen al mismo tiempo tres fases: L, α , β . En función de qué reacción se desarrollará en condiciones de existencia de las tres fases, puede haber dos tipos de diagramas, uno con eutéctica y otro con peritética.

DIAGRAMA CON EUTECTICO. En este sistema no se forman fases que sean completamente puras. (ver fig. 8) Del líquido sólo se pueden desprender solución sólida α o β . Por consiguiente, junto a las verticales A y B correspondientes a los componentes puros, se encuentran las regiones de la existencia de las soluciones sólidas α y β o sea la solubilidad límite del componente de B en el A, es determinada por la línea DF y la solubilidad límite de A en B, por la línea CG. La region que se encuentra entre estas dos líneas se halla fuera de los límites de solubilidad y está formada por dos fases, $\alpha + \beta$. El final de la solidificación transcurre según la reacción eutéctica.

$$L = \alpha + \beta.$$

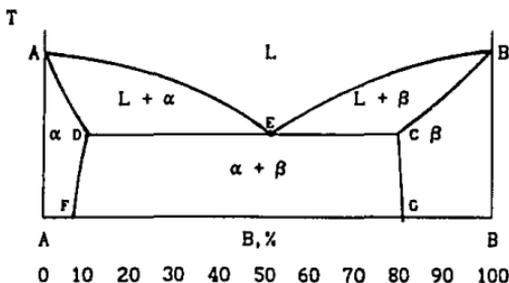


Fig. 8 Diagrama de fases con eutéctica.

La línea AEB de este diagrama es la línea de líquidus y la línea ADCE la de solidus.

Como la línea CG, a diferencia de la FD está representada por la vertical, es decir, la solubilidad del componente B no depende de la temperatura, no hay segregación secundaria de cristales α , pero la habría si la línea CG estuviera inclinada hacia la derecha, o sea, si la solubilidad disminuyera al descender la temperatura (fig. 8).

El punto D para la solución sólida α indica la solubilidad máxima del componente B en el componente A en las condiciones más favorables.

DIAGRAMAS PERITECTICOS. En la transformación eutéctica el líquido cristaliza formando dos fases sólidas. También es posible otro tipo de transformación invariante (equilibrio de tres fases), figura 9, en la cual el líquido reacciona con los cristales segregados antes y forma un nuevo tipo de cristales, $L + \beta = \alpha$, la reacción de este tipo se llama peritética.

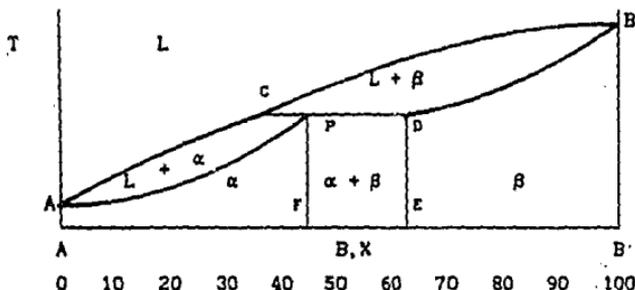


Fig. 9 Diagrama de fases peritético.

En el diagrama pueden verse tres regiones de una fase: la del líquido L y las soluciones sólidas α y β .

La línea ACB es la línea del líquidus, y la APDB, la del solidus.

Cuando el líquido desprende cristales β de la solución, y a medida que desciende la temperatura, la concentración del líquido varía. Estas dos fases reaccionan y dan la tercera fase α ,

dándonos una reacción peritética, dicha reacción es representada del modo siguiente⁽³¹⁾:



TIPO IV: diagramas de fases de los sólidos que forman compuestos químicos.

En estos diagramas los compuestos químicos se caracterizan por tener una determinada relación entre los componentes, y esto se refleja en el diagrama como una línea vertical que pasa por el punto del eje de las abscisas que corresponde a la relación dada entre los componentes de la combinación química. si los componentes A y B forman la combinación química $A_n B_m$, en $n + m$ átomos del compuesto habra n átomos de A y m átomos de B. A una proporción atómica determinada le corresponde una determinada relación en masa.

Un compuesto químico es estable si se puede calentar sin que se descomponga, hasta la fusión, e inestable, si se descompone al calentarse. En función de esto podrá haber dos tipos de diagramas. Además es posible que se formen varios compuestos químicos entre los componentes y que exista solubilidad basada en el compuesto químico, estas circunstancias también se reflejan en el diagrama (fig. 10).

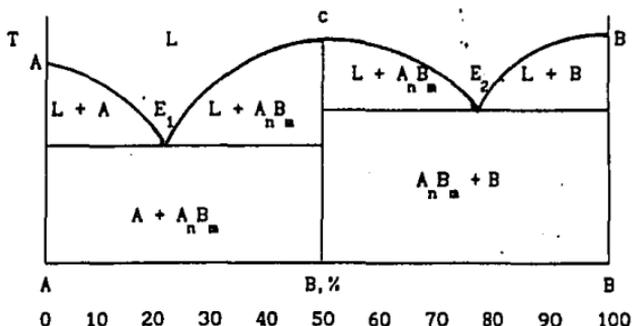


Fig. 10 Diagrama de fases con un compuesto químico estable.

Diagramas de compuestos químicos estables.

Supongamos que ambos componentes forman un compuesto químico estable $A_n B_m$ y que este compuesto y los componentes no forman soluciones en estado sólido, (fig. 10).

Los componentes del sistema son las sustancias A y B, las fases sólidas A, $A_n B_m$ y B. De las cuatro fases posibles en este sistema, pueden existir tres: L, A, $A_n B_m$, o L, B, $A_n B_m$. Este compuesto químico es estable y, por tanto, puede calentarse, sin que se descomponga, hasta su temperatura de fusión. Los compuestos químicos se funden a temperatura constante. En el diagrama de fase con compuestos químicos estables $A_n B_m$ el punto C corresponde a la temperatura de fusión de este compuesto químico, (ver fig. 10).

En las líneas $E_1 C$ y $E_2 C$ se desprenden cristales primarios del compuesto químico. Por consiguiente, los compuestos hipereutécticas con respecto a la eutéctica E_1 y las hipoeutécticas con respecto a E_2 están constituidos en estado sólido por cristales primarios $A_n B_m$ y eutéctico E_1 y E_2 .

La cristalización de los compuestos por este diagrama, se desarrolla de un modo completamente análogo a la cristalización de los compuestos que forman una mezcla mecánica de los cristales de los compuestos puros. Pero la diferencia consiste solamente en que además de la segregación de los cristales de los componentes puros A y B se forman cristales de compuestos químicos. De este modo, el diagrama de compuestos químicos es algo así como dos diagramas simples por la vertical correspondiente al compuesto químico y es posible estudiar cada una de ellas por separado.

Si los compuestos A y B formaran dos o más compuestos químicos, este diagrama estaría constituido por tres, cuatro o más diagramas simples de la aleación de mezclas mecánicas.

Pero si los compuestos forman en estado sólido soluciones sólidas parciales y soluciones basadas en el compuesto químico, esto se representa en el diagrama de fases por regiones de existencia de los correspondientes soluciones sólidas.

Diagramas de compuestos químicos inestables.

A diferencia de los diagramas de compuestos químicos estables, en el diagrama de fases en el cual dos componentes forman un compuesto químico inestable éste, al calentarse a una temperatura determinada se descompone en líquido y uno de los componentes, es decir, no se funde totalmente.

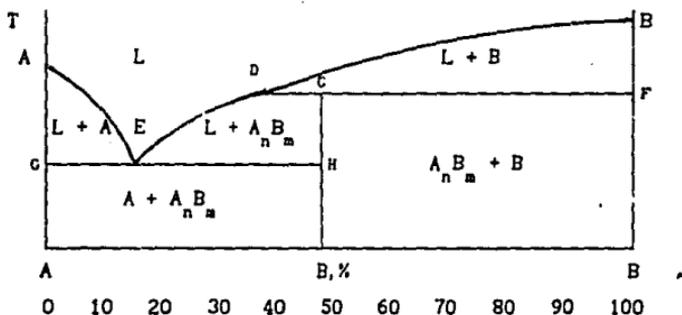
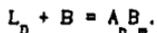


Fig. 11 Diagrama de fases con un componente químicos inestable

En la línea DCF se hallan en equilibrio tres fases: 1) Líquido de concentración D, 2) cristales del componente B y 3) cristales del compuesto químico $A_n B_m$.

Cuando se calienta el compuesto químico inestable $A_n B_m$ se descompone en líquido de concentración D y cristales B. Cuando se enfría, como es natural, se produce la reacción contraria:



Esta reacción es semejante a la peritética; el líquido reacciona con los cristales antes segregados, pero no de una solución sólida nueva como en el caso de la reacción peritética, sino de un compuesto químico⁽³²⁾.

DIAGRAMAS DE ESTADO DE LAS COMPUESTOS QUE EXPERIMENTAN TRANSFORMACIONES POLIMORFICAS.

En los diagramas dados anteriormente, se consideraban las transformaciones primarias relacionadas con el proceso de cristalización de un compuesto líquido.

Durante la cristalización secundaria, debido a la variación de la solubilidad con el cambio de la temperatura, se desprenden cristales secundarios. La cristalización secundaria se observa también en el caso en que, aunque sólo sea uno de los componentes, el que posee polimorfismo.

La forma del diagrama de fases depende de los compuestos que se formen en las formas polimórficas de ambos componentes, los diagramas son de los casos más típicos y de las formas posibles de los diagramas de fase.

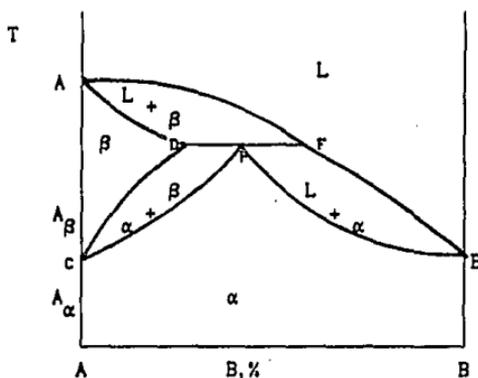


Fig. 12 Diagrama de fases con transformación polimórfica.

En la figura 12. La línea CDP es la región de existencia de las dos soluciones sólidas α y β , cuyas concentraciones están determinadas por las curvas CD y CP, la línea DPF es la línea de formación peritética de la solución sólida α .

Si los cristales del componente B son isomorfos con la modificación A de alta temperatura, la figura 12 toma la forma

representada a continuación; donde CDF es la región de existencia en equilibrio de las dos soluciones sólidas.

Si A y B tienen dos modificaciones cada una, siendo A_α y B_α como A_β y B_β isomorfas y que forman una serie ilimitada de soluciones sólidas, el diagrama toma una forma distinta.

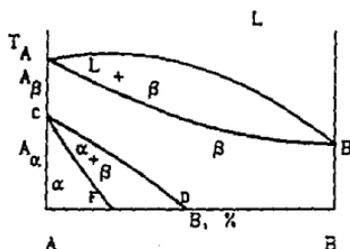


Fig. 13 Diagrama de fases con transformación de estado, siendo el componente B isomorfo.

Será una especie de diagrama duplicado "de dos pisos" del caso en que los componentes son totalmente solubles uno de otro en estado sólido, figura No.11

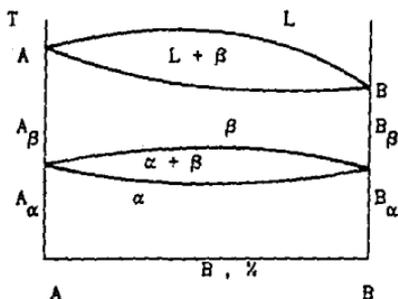


Fig. 14 Diagrama de fases con transformación polimorfa, siendo los componentes A y B isomorfos.

Si las modificaciones de baja temperatura son parcialmente solubles una de otra y las de alta temperatura lo son totalmente, se obtiene la combinación del diagrama, figura No. 15

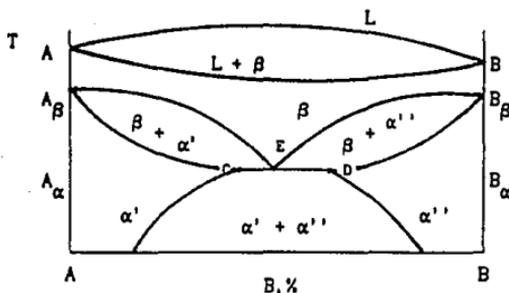
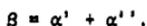


Fig. 15 Diagrama de fases con transformación polimórfica, componentes A y B solubles totalmente a altas temperaturas.

A la temperatura correspondiente a la línea CED se descompone la solución sólida β segregando simultáneamente las soluciones sólidas α' y α'' .



Estas transformaciones transcurren de un modo análogo a la cristalización eutéctica, pero la solución madre inicial no es líquida, sino sólida. Para distinguirla de la cristalización eutéctica a partir del líquido, esta transformación no se llama eutéctica sino "eutectoide" y la mezcla de los cristales también reciben el nombre de eutectoide⁽³³⁾.

2.3 SOLUCIONES SOLIDAS.

En la solución sólida hay dos o más elementos químicos, tiene una fase, que está constituida por un tipo de cristal y posee una sola red cristalina; a diferencia de un compuesto químico, la solución sólida no existe con una relación rigurosamente determinada de los componentes, sino en un intervalo de concentración⁽²⁹⁾.

La estructura de las soluciones sólidas sobre la base de uno de los constituyentes de la solución es tal, que en la red del sólido (disolvente), entran los átomos de la sustancia soluta.

Las soluciones sólidas pueden ser clasificadas en dos tipos principalmente, sustitucionales e intersticiales⁽³⁰⁾.

2.3.1.- SOLUCIONES SOLIDAS SUSTITUCIONALES:

En este caso, ocurre una sustitución directa de un tipo de átomo por otro, de manera que los átomos del soluto penetran en el cristal para tomar posiciones ocupados normalmente por átomos del solvente.

Cuando se forman soluciones sólidas por sustitución los átomos del componente soluto se distribuyen desordenadamente en la red del solvente.

La formación de una solución sólida de B en A puede ser acompañada por un incremento o decremento en el volumen de la celda, dependiendo de que tan grande o pequeño es el átomo B con respecto al átomo A.

Los átomos del soluto deforman la celda elemental del disolvente y hacen que se deformen sus dimensiones medias.

Las variaciones de los parámetros de la red al formarse las soluciones sólidas es un factor muy importante que determina el cambio de las propiedades. Independientemente del tipo del sólido, el endurecimiento relativo cuando se forma la solución sólida es proporcional a la variación relativa del parámetro de red, con la particularidad de que la disminución del parámetro ocasiona un endurecimiento mayor que su aumento.

Sólo existe solubilidad sólida extensa de un sólido en otro si los diámetros de los cationes difieren en menos del 15%. Este criterio para la solubilidad se conoce como el factor tamaño y relaciona directamente a las deformaciones producidas en la red del solvente por los átomos del soluto.

El factor del tamaño es sólo una condición necesaria para un grado de solubilidad elevada. No es una condición suficiente. Uno de los factores más importante a considerar son las posiciones relativas de los elementos en las series electroquímicas.

Como regla, dos elementos que queden muy separados en esta

serie, no se alearán en el sentido normal, sino que se combinarán de acuerdo a las reglas de valencia química. Los elementos más electropositivos ceden sus electrones de valencia a los elementos más electronegativos resultando la formación de un cristal con enlace iónico⁽³⁴⁾.

2.3.2.-SOLUCIONES SOLIDAS INTERSTICIALES;

En este tipo de soluciones sólidas no se desplaza a ningún átomo del disolvente, sino que el átomo del soluto penetra más bien, entre los átomos del disolvente.

Las soluciones sólidas intersticiales extensas sólo ocurren si el átomo del soluto tiene un diámetro aparente menor de 0.59 que el del disolvente. En los metales, los tres átomos intersticiales más importantes son: carbono (C), nitrógeno (N) e hidrógeno (H), todos los cuales son de tamaño pequeño.

El tamaño no es el único factor que determina si se forma una solución sólida intersticial o no. Los átomos del soluto intersticial de tamaño pequeño se disuelven con mayor facilidad en los metales de transición que en otros metales, por ejemplo; hierro (Fe), titanio (Ti), circonio (Zr), níquel (Ni), cromo (Cr), manganeso (Mn), uranio (U), etcetera.

La habilidad de los elementos de transición para disolver átomos intersticiales es debida a su inusitada estructura electrónica. Todos los elementos de transición poseen una capa electrónica incompleta dentro de la capa electrónica exterior, o de valencia. Los metales que no son de transición, por otra parte, tienen capas llenas por debajo de la capa de valencia.

Los átomos intersticiales, pueden difundirse fácilmente a través de la red del solvente y sus efectos sobre las propiedades del solvente son mayores que los que podría esperarse en otra forma. La difusión en este caso, no ocurre con un mecanismo de lugar vacante, sino por los átomos del soluto saltando desde una posición intersticial a otra.

Una solución sólida intersticial de B en A, puede ser cuando átomos de B son tan pequeños comparados con los átomos de

A, que pueden entrar en los intersticios de la red de A, a la cual causan mucha distorsión.

La adición intersticial de B en A, está acompañado por un incremento de volumen de la celda unitaria. Si A es cúbica, el parámetro de red "a" es incrementado. Si A no es cúbico, uno de los parámetros puede incrementarse y el otro decrecer.

Las soluciones sólidas intersticiales que se forman sobre la base de componentes puros, tienen la red de uno de los componentes. Sin embargo, la aptitud para formar soluciones sólidas no es propia solamente de los elementos puros, sino también de los compuestos químicos. Para el compuesto químico que disuelve átomos extraños se admite el siguiente sistema de designación; por ejemplo, el boruro de hierro (Fe_4B_2) puede disolver cromo y carbono, en este caso el cromo sustituye en los puntos de la red al hierro; el carbono, al boro. La relación $(Fe + Cr)/(B + C) = 4/2$ se conserva y esta solución basada en el compuesto químico Fe_4B_2 se designa así: $(Fe,Cr)_4(B,C)_2$.

La formación de la solución sólida sobre la base del compuesto químico puede ir acompañada no sólo de la sustitución de unos átomos por otros en los puntos de la red cristalina, sino también de que algunos puntos de dicha red queden sin ocupar por los átomos. A dichas soluciones, cuya formación van acompañadas de la aparición de huecos en los puntos de la red, se les llaman soluciones de substracción⁽³⁵⁾.

Las soluciones sólidas de compuestos intermedios, son compuestos formados por la unión de dos sólidos A y B. La fórmula de este compuesto, no siempre respeta las leyes de la estequiometría y puede ser, digamos $A_x B_y$ donde x,y, son números no necesariamente enteros. Generalmente, la estructura cristalina del compuesto intermedio difiere de la de los sólidos que la forman. Los tipos más importantes son: 1) compuestos intermetálicos y 2) compuestos intersticiales.

2.3.3. -COMPUESTOS INTERMETALICOS:

Generalmente están formados por elementos sin gran similitud química, por ejemplo: el magnesio y el plomo en el compuesto Mg_2Pb ; estos compuestos tienen a sus átomos enlazados con uniones iónicas o covalentes, por lo que sus propiedades son más bien no metálicas.

2.3.4- COMPUESTOS INTERSTICIALES:

Generalmente el elemento disolvente es un elemento de transición como titanio, tungsteno, hierro, etcétera y el elemento intersticial es uno de los ya mencionados (C,H,O,N,B). La diferencia con esta última es que, en el caso de los compuestos intermetálicos, el elemento intersticial, estando también en los huecos de la estructura compacta del sólido, está presente en proporción fija y se le puede describir con una fórmula química, por ejemplo, TiC , Fe_3C , W_3N , y otros. Esto no es posible para las soluciones sólidas intersticiales (claro que tampoco para las de tipo sustitucional)⁽³⁶⁾.

2.4 METODOS PARA LA DETERMINACION DE UN DIAGRAMA DE FASES.

Para la determinación de diagramas existen varios métodos entre ellos:

- 2.4.1. - Difracción de Rayos X. (DRX).
- 2.4.2. - Análisis Térmico.
- 2.4.3. - Análisis Térmico Diferencial (DTA).

2.4.1. - Difracción de rayos X (DRX).

La determinación de un diagrama de fases por medio de la técnica de DRX consiste en obtener los patrones de DRX de los sólidos que se estén estudiando, se necesita tener una serie de composiciones con intervalos de 10% en 10% desde A puro hasta B

puro.

Los patrones de la serie de sólidos en cierto intervalo de composición con todo el contenido de los mismos picos o líneas de difracción a la misma composición, la intensidad de estos picos puede decrecer en una manera regulada, puesto que el cambio en la composición total decrece en la cantidad relativa de B.

Es importante saber que un patrón de difracción de una fase está caracterizado no sólo por la posición, sino también por la intensidad de los picos o líneas.

El primer paso para metales es la preparación de una serie de mezclas para fundirlas y después solidificarlas o bien tratarlas térmicamente en el caso de óxidos. El producto es homogeneizado a una temperatura menor de la línea de solidus, en caso de no conocer esta línea, antes de la fusión, para remover la segregación y enfriarlas muy lentamente hasta temperatura ambiente. Es necesario cribar la muestra para obtener partículas bastantes finas para su estudio de rayos X.

Los patrones para calcular el diagrama son mostrados en la figura 17.

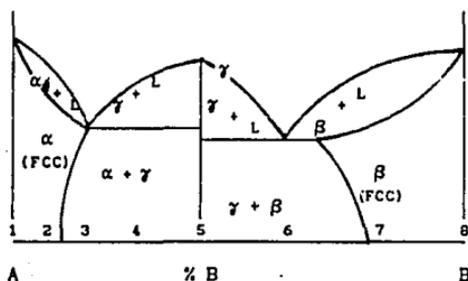


Fig. 16 Diagrama de fases analizado.

Como ejemplo se toman ocho compuestos designados por un número en el diagrama de fases en la figura 16. Tomando en cuenta que dichos compuestos pueden ser llevados a equilibrio a temperatura ambiente por enfriamiento lento.

Examinando estos patrones:

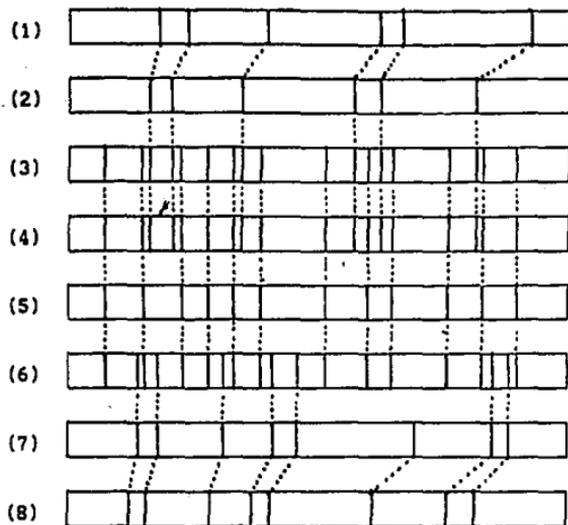


figura 17 patrones calculados para la aleaciones de la 1 a la 8 del sistema anterior.

- 1.- Patrón de A puro (FCC).
- 2.- Patrón de α casi saturado con B. La expansión de la red causa el movimiento de las líneas hacia pequeños ángulos 2θ .
- 3.- Los patrones sobrepuestos de α y γ . La fase α es saturada y tiene un máximo en el parámetro a_3 .
- 4.- Igual que en el patrón de 3, excepto por el cambio en la intensidad relativa de los dos patrones la cual se indica sobre el difractograma.
- 5.- Patrón de γ puro (BCC).
- 6.- Patrones sobrepuestos de γ y de β sobresaturados con un parámetro de a_4 .
- 7.- Patrón de β puro con un parámetro un poco grueso que en el parámetro a_4 .
- 8.- Patrón de B puro (FCC)⁽³⁶⁾.

2.4.2.- Análisis Térmico.

Un método auxiliar para la construcción de diagramas de fases es el método de análisis térmico. Este método es muy socorrido, usa curvas de enfriamiento debido a sus paros e inflexiones, que son ocasionados por el efecto térmico de las transformaciones, determinando las temperaturas de los cambios de estado.

Los valores de la temperatura son medidos por termopares o termoelectrónicos que van conectados a un galvanómetro (o potenciómetro por ejemplo).

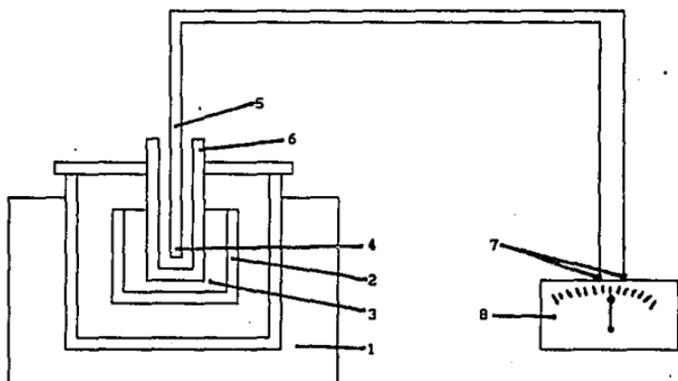


Fig 18 Esquema de la instalación para estudiar el proceso de cristalización por el método de tratamientos térmicos: 1.- horno, 2.- crisol, 3.- metal, 4.- punta caliente, 5.- termopar, 6.- protector, 7.- punta fría y 8.- galvanómetro.

La temperatura de cristalización se determina de la siguiente manera: En el horno se coloca un crisol, en el cual se funde la muestra de sólidos los cuales van a ser analizados, después, en la mezcla fundida se introduce la punta caliente del termopar y se desconecta el horno. Comenzado el enfriamiento, la temperatura se registra a intervalos de tiempo determinados. La aparición de un cambio en el estado de la segregación debido al desprendimiento

del calor latente de transformación, se refleja en el cambio de temperatura contra composición constante, la curva de enfriamiento resultante mostrará, un cambio de la pendiente por el cambio de fases.

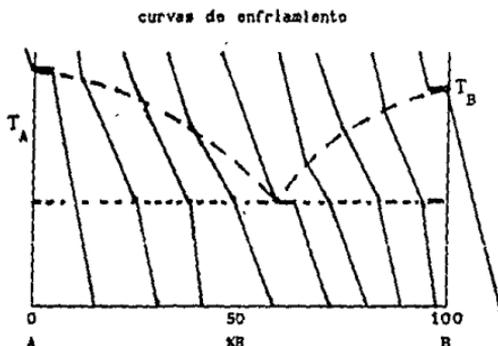


figura 19 curvas de enfriamiento de la aleación A - B situados en un diagrama de equilibrio binario.

La relación que existe entre las curvas de enfriamiento es el resultado de correr una serie de curvas para varias composiciones desde 100% de A, 0% de B hasta 0% de A, 100% de B. Estos son graficados en un sólo conjunto de ejes. (fig. 19).

En el diagrama de fases imaginario (fig. 19). Los puntos T_A y T_B representan los puntos de congelación de los dos sólidos puros. A la línea superior obtenida al unir los puntos que muestran el inicio de la solidificación, se le llama línea liquidus, en tanto que la línea inferior determinada al unir los puntos que muestran el final de la solidificación, se llama línea solidus.

El área por arriba de la línea liquidus consistirá en una solución líquida homogénea. Así mismo, el área por debajo de la línea solidus es una región unifásica, y cualquier compuesto en esta región constará de una solución sólida homogénea. Al marcar diagramas de equilibrio, es una práctica común representar las soluciones sólidas y algunas veces los compuestos intermedias con letras griegas.

Entre las líneas liquidus y solidus existe una región bifásica.

Cualquier compuesto en esta región constará de una mezcla de una solución sólida y una solución líquida.⁽²⁶⁾

2.4.3.- Análisis Térmico Diferencial (DTA).

Esta técnica para determinar un diagrama de fases se basa en la comparación de la temperatura de dos muestras; una es la muestra por analizar y la segunda es un material estándar inerte.

La temperatura de la muestra y el estándar pueden ser la misma hasta un resultado térmico, como la fusión, descomposición o cambio de la estructura cristalina que ocurra en la muestra.

La temperatura puede ser endotérmica o exotérmica, en la gráfica la podemos diferenciar por los picos, ya que la temperatura endotérmica los picos están hacia abajo y para la temperatura exotérmica los picos están hacia arriba.

La muestra es calentada a temperatura proporcionalmente constante, T_1 , la cual es leída por un termopar, está es graficada en función de temperatura contra tiempo.

Normalmente, en esta técnica, que la muestra y el estándar estan colocados uno cerca del otro formando un bloque el cual se calienta o se enfría en proporción constante, están colocados dos termopares idénticos en ambas muestras.

Si la temperatura de la muestra y el estándar es la misma, el par de termopares estarán en cero, cuando ocurra un cambio térmico en la muestra, hay un diferencial de temperatura, ΔT , con respecto al estándar el cual es detectado por los termopares. Un tercer termopar es usado para detectar la temperatura del calentamiento del bloque y el resultado es presentado con ΔT contra T ; una línea horizontal, corresponde a $\Delta T = 0$. Un cambio térmico es representado por un pico sobrepuesto en esta línea horizontal.

Si tenemos una mezcla entre una concentración X y una concentración Y las señales de este intervalo pueden ser comparadas, éstas pueden dar una temperatura endotérmica T_2 , cuya magnitud, depende del grado de fusión a T_2 y de la cercanía de la

Cualquier compuesto en esta región constará de una mezcla de una solución sólida y una solución líquida. ⁽²⁶⁾

2.4.3.- Análisis Térmico Diferencial (DTA).

Esta técnica para determinar un diagrama de fases se basa en la comparación de la temperatura de dos muestras; una es la muestra por analizar y la segunda es un material estándar inerte.

La temperatura de la muestra y el estándar pueden ser la misma hasta un resultado térmico, como la fusión, descomposición o cambio de la estructura cristalina que ocurra en la muestra.

La temperatura puede ser endotérmica o exotérmica, en la gráfica la podemos diferenciar por los picos, ya que la temperatura endotérmica los picos están hacia abajo y para la temperatura exotérmica los picos están hacia arriba.

La muestra es calentada a temperatura proporcionalmente constante, T_s , la cual es leída por un termopar, está es graficada en función de temperatura contra tiempo.

Normalmente, en esta técnica, que la muestra y el estándar están colocados uno cerca del otro formando un bloque el cual se calienta o se enfría en proporción constante, están colocados dos termopares idénticos en ambas muestras.

Si la temperatura de la muestra y el estándar es la misma, el par de termopares estarán en cero, cuando ocurra un cambio térmico en la muestra, hay un diferencial de temperatura, ΔT , con respecto al estándar el cual es detectado por los termopares. Un tercer termopar es usado para detectar la temperatura del calentamiento del bloque y el resultado es presentado con ΔT contra T ; una línea horizontal, corresponde a $\Delta T = 0$. Un cambio térmico es representado por un pico sobrepuesto en esta línea horizontal.

Si tenemos una mezcla entre una concentración X y una concentración Y las señales de este intervalo pueden ser comparadas, éstas pueden dar una temperatura endotérmica T_2 , cuya magnitud, depende del grado de fusión a T_2 y de la cercanía de la

de la muestra de composición B, para la composición eutéctica. Estas pueden dar un ancho pico endotérmico a la misma temperatura cerca de T_2 ; esto es debido a la completa fusión del sólido. La temperatura de este pico puede variar con la composición.

La fase de transición polimórfica también es detectada por el DTA y más si se forma una solución sólida⁽³⁶⁾.

En este trabajo, las muestras que están dentro del intervalo de $X = 0.125$ hasta $X = 0.130$ es necesario una estimación por DTA para ver la zona de transición de la fase L₂ con la fase A.

CAPITULO III

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Reactivos y equipo utilizado:

REACTIVOS:

Li_2CO_3 (pureza 99.0%), TiO_2 (pureza 99.21%), CuO (pureza 99.999%)
y acetona.

EQUIPO:

DIFRACTOMETROS:

1) Philips, modelo PW1050/25 (DEPg. Facultad de Química, UNAM).

Radiación de Cu ($K_{\alpha 1}$, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$).

Detector: Proporcional de flujo.

Monocromador: Grafito.

2) Siemens, modelo D500 (Instituto de Investigación en Materiales,
UNAM.). Precisión del goniómetro ($\theta/2\theta$) ± 0.005 .

Detector: De centelleo.

Monocromador: Grafito pirolítico.

Calibrado con Si como estándar externo.

Radiación de Cu ($K_{\alpha 1}$, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$).

MUFLAS:

Lindberg, modelo 51333 y Carbolite, modelo CTF 15/50.

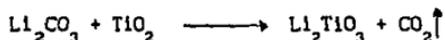
MATERIAL:

Crisoles de platino, morteros de ágata, lámina de platino, 3
vidrios de reloj y una espátula.

3.1.- Síntesis del Li_2TlO_3 .

Para la síntesis del Li_2TlO_3 se pesaron las cantidades estequiométricas, 1:1, de Li_2CO_3 y TlO_2 . Se mezclaron en fase húmeda, utilizando acetona para formar la pasta. Luego de homogeneizar la mezcla, se dejó evaporar la acetona a temperatura ambiente y el producto seco, se vació en un crisol de platino, calentándose a 600°C durante seis horas en una mufla para descarboxilar. Efectuado esto, se probaron varias condiciones de tratamiento térmico debido a que el tiempo de permanencia afecta el resultado se, probaron varios tiempos de permanencia, reportándose los mejores para cada composición y se anotan en las Tablas 3 y 4. encontrándose que las mejores son:

una vez a temperatura ambiente moler el producto anterior y calentar a 850°C durante 12 horas para promover la reacción; luego se eleva la temperatura sin sacar la muestra de la mufla a 1000°C durante 12 horas, se saca y se enfría a temperatura ambiente, moliéndose a 200 mallas. Con este polvo se prepara la muestra para tomarle un difractograma de rayos X (DRX) y verificar la formación de Li_2TlO_3 .



El Li_2TlO_3 así preparado, se utilizó para la preparación de las distintas composiciones necesarias para la elaboración del diagrama de fases.

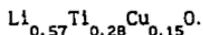
Reaccionada la muestra se calienta a 1150°C durante tres horas para conocer la estabilidad, se enfría a temperatura ambiente, se muele a 200 mallas y se toma un DRX para confirmar su existencia.

3.2 Oxido de cobre (CuO).

El oxido de cobre se calentó a 600°C durante seis horas para eliminar la materia volátil a esta temperatura. Se enfría y se muele a temperatura ambiente para preparar la muestra para

registrar un DRX. Este constituirá el patrón estándar para las siguientes reacciones.

3.3 Síntesis del nuevo óxido no estequiométrico

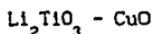


Preparación de las composiciones para el sistema Li_2TiO_3 -CuO

Para la preparación de las composiciones en el sistema del Li_2TiO_3 - CuO se tomaron como reactivos las correspondientes sustancias ya descritas.

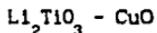
Con el objeto de tener información sobre el posible equilibrio de fases o reacciones entre el Li_2TiO_3 y el CuO se prepararon inicialmente once muestras desde 10 % mol de Li_2TiO_3 90 % mol de CuO hasta 90 % mol de Li_2TiO_3 10 % mol de CuO, incluyendo CuO y Li_2TiO_3 (ver tabla 2) Cada una de las composiciones, se mezcló moliendo ambos óxidos en un mortero de ágata, utilizando acetona como vehículo para homogeneizarlo. Estas muestras se calentaron a partir de 900°C, puesto que ya no se tiene el carbonato, con intervalos de 50°C en 50°C durante los cuales se sacó la muestra de la mufla se molió y se registró un DRX como control de la reacción. Los tiempos de permanencia fueron variables, según las composiciones y se anotan en la tabla de resultados No. 3.

Tabla de composiciones preparadas para el estudio del sistema



Li_2TiO_3	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	00
CuO	00	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
X (CuO)	.000	.036	.077	.125	.182	.250	.333	.467	.571	.750	1.00

Tabla No. 2 Composiciones para el estudio del sistema



CAPITULO IV

RESULTADOS:

Los resultados experimentales de las reacciones químicas en estado sólido obtenidos por DRX se listan en la Tabla No. tres:

Tabla No. 3 de resultados de los tratamientos térmicos en las composiciones del sistema $\text{Li}_2\text{TiO}_3 - \text{CuO}$

COMPOSICION % mol LT-C	X CuO	TEMPERATURA °C	TIEMPO horas	RESULTADOS Fases presentes
90 - 10	0.036	900	24	L _{..} + C _{..}
		950	03	L _{..}
		1000	14	L _{..}
		1050	09	L _{..}
		1100	48	L _{..}
		1150	48	L _{..}
		1200	24	L _{..}
		1300	12	L _{..}
		1400	72	L _{..}
		80 - 20	0.077	900
950	28			L _{..}
1000	04			L _{..}
1050	60			L _{..}
1100	04			L _{..}
1150	16			L _{..}
1200	16			L _{..}

COMPOSICION % mol LI-C	X CuO	TEMPERATURA °C	TIEMPO horas	RESULTADOS Fases presentes
70 - 30	0.125	900	48	L ₁₁
		950	03	L ₁₁
		1000	16	L ₁₁
		1050	03	L ₁₁
		1100	06	L ₁₁
		1150	16	L ₁₁
60 - 40	0.182	900	48	L ₁₁
		950	03	L ₁₁ + C ₁₁ + A
		1000	16	C ₂ + A
		1050	72	L ₁₁ + C ₂
		1100	16	L ₁₁ + C ₁₁ + C ₂ + A
		1150	16	L ₁₁ + C ₂
		1200	16	L ₁₁ + C ₂
		1250	20	L ₁₁
50 - 50	0.250	850	24	L ₁₁ + c ₁₁
		900	24	C ₁₁ + A
		950	24	C ₁₁ + A
		1000	72	A + C ₂ + C ₁₁
		1050	24	A + C ₂ + C ₁₁
		1100	24	A + C ₂ + C ₁₁
		1150	24	L ₁₁ + C ₂
		1200	24	L ₁₁
		1250	24	L ₁₁
40 - 60	0.333	900	24	L ₁₁ + C ₁₁
		950	03	A + C ₁₁
		1000	04	L ₁₁ + C ₂ + C ₁₁
		1050	19	L ₁₁ + C ₂
		1100	08	L ₁₁ + C ₂
		1150	05	L ₁₁ + C ₂

COMPOSICION % mol LT-C	X CuO	TEMPERATURA °C	TIEMPO horas	RESULTADOS Fases presentes
30 - 70	0.467	900	24	L _{ss} + C _{ss}
		950	03	A + C _{ss}
		1000	04	L _{ss} + C ₂ + C _{ss}
		1050	14	L _{ss} + C _{ss} + C ₂
		1100	06	L _{ss} + C _{ss} + C ₂
20 - 80	0.571	900	24	A + C _{ss}
		950	28	A + C _{ss}
		1000	72	A + L _{ss} + C _{ss}
		1050	72	A + C ₂
10 - 90	0.750	900	20	A + C _{ss}
		950	28	A + C _{ss}
		1000	07	A + C ₂

C₂: Cu₂O.

C_{ss}: Solución Sólida de CuO.

L_{ss}: Solución Sólida de Li₂TiO₃.

A: Nuevo óxido Li_{0.57}Ti_{0.28}Cu_{0.15}O.

Tabla No. 3. resultados obtenidos por difracción de rayos X.

CAPITULO V.

ANALISIS DE RESULTADOS Y OBSERVACIONES:

Con los resultados obtenidos del analisis del conjunto de difractogramas de rayos X de todas las composiciones estudiadas de las Tablas 3 y 4; fué posible la elaboración de un diagrama de fases binario del sistema $\text{Li}_2\text{TiO}_3 - \text{CuO}$ (Fig. 20 y 21. En este diagrama, las abscisas representan la composición expresada como fracción mol de CuO , X, y las ordenadas la temperatura.

El diagrama de fases pone de manifiesto una gran región de mezcla de dos fases, C_{II} y L_{II} ; y una pequeña región, en el intervalo de temperatura de 925°C a 1000°C y con $X = 0.125$ a $X = 0.175$; donde existe la formación de una fase nueva, no - estequiométrica, que denominamos A.

En el intervalo de $X = 0.125$ a $X = 0.182$, para conocer mejor esta región, se hicieron las siguientes composiciones $X = 0.130$, 0.136 , 0.152 y 0.164 .

Los resultados que se obtuvieron están registrados en la Tabla No. 4.

El sistema $\text{Li}_2\text{TiO}_3 - \text{CuO}$, es un sistema difícil, debido a que uno de los componentes, el CuO , sufre una reducción a Cu_2O aproximadamente a 1026°C , y a la formación de A que es muy dependiente del proceso de preparación o del tratamiento térmico seguido; además de que A misma es una fase metaestable, por ejemplo en la composición $X = 0.152$ es posible sistetizarla a 950°C de composición fresca y se comprobó que es estable a temperatura ambiente; pero acon el tiempo se descompone de A para darnos un mezcla de $A + C_{\text{II}}$ y posteriormente a $A + L_{\text{II}}$.

Se repitieron varias veces las composiciones para comprobar la existencia y reversibilidad del compuesto A.

Tabla No. 4 resultados de los tratamientos térmicos de las composiciones complementarios en el sistema Li_2TlO_3 -CuO.

COMPOSICION % MOL LI-C	X CuO	TEMPERATURA °C	TIEMPO Horas	RESULTADOS Fases Presentes
90 - 10	0.036	900	24	L _{..} + C _{..}
		950	03	L _{..}
		1000	14	L _{..}
		1050	09	L _{..}
		1100	48	L _{..}
		1150	48	L _{..}
		1200	24	L _{..}
		f 1300	12	L _{..}
80 - 20	0.077	900	48	L _{..}
		950	28	L _{..}
		1000	04	L _{..}
		1050	60	L _{..}
		1100	04	L _{..}
		1150	16	L _{..}
		f 1200	16	L _{..}
71 - 29	0.120	1000	72	L _{..}
		1050	48	L _{..}
70 - 30	0.125	900	48	L _{..}
		950	03	L _{..}
		1000	16	L _{..}
		1050	03	L _{..}
		1100	06	L _{..}
		f 1150	16	L _{..}

COMPOSICION % MOL LT-C	X CuO	TEMPERATURA °C	TIEMPO Horas	RESULTADOS Fases Presentes
69 - 31	0.130	1000	72	A
		• 800	04	L _{..} + A + C _{..}
		• 850	04	L _{..} + A + C _{..}
		• 900	04	L _{..} + A + C _{..}
		• 950	04	L _{..} + A + C _{..}
		• 1000	04	A
68 - 32	0.136	950	96	A + C _{..}
		1000	48	A
		• 650	04	L _{..} + C _{..}
		• 800	04	L _{..} + C _{..}
		• 850	04	L _{..} + C _{..}
		• 900	04	L _{..} + C _{..}
		• 950	04	A
		• 1030	04	L _{..} + C _{..}
65 - 35	0.152	900	48	L _{..} + C _{..} + A
		950	15	L _{..} + C _{..} + A
		1000	72	A
		1050	72	L _{..} + A + C ₂
		1100	96	L _{..} + C ₂
		1150	24	L _{..} + C ₂
		f 1200	16	L _{..}
		@ 950	06	L _{..} + A
		@ 950	09	A
		@ 950	12	A
		@ 950	24	C _{..} + A
@ 950	120	L _{..} + A		

COMPOSICION % MOL LI-C	X CuO	TEMPERATURA °C	TIEMPO Hora	RESULTADOS Fases presentes
63 - 37	0.164	950	96	$C_{\infty} + A$
		1000	48	A
		• 650	04	$L_{\infty} + C_{\infty}$
		• 800	04	$L_{\infty} + C_{\infty} + A$
		• 850	04	$L_{\infty} + C_{\infty} + A$
		• 900	04	$L_{\infty} + C_{\infty} + A$
		• 950	04	$L_{\infty} + C_{\infty} + A$
60 - 40	0.182	900	48	$L_{\infty} + C_{\infty}$
		950	03	$L_{\infty} + C_2 + A$
		1000	16	$C_2 + A$
		1050	72	$L_{\infty} + C_{\infty}$
		1100	16	$L_{\infty} + C_{\infty} + C_2 A$
		1150	16	$L_{\infty} + C_{\infty}$
		1200	16	$L_{\infty} + C_2$
		f 1250	20	L_{∞}
50 - 50	0.250	850	24	$L_{\infty} + C_{\infty}$
		900	24	$C_{\infty} + A$
		950	24	$C_{\infty} + A$
		1000	72	$L_{\infty} + C_2 + C_{\infty}$
		1050	24	$L_{\infty} + C_2 + C_{\infty}$
		1100	24	$L_{\infty} + C_2 + C_{\infty}$
		1150	24	$L_{\infty} + C_2$
		1200	24	L_{∞}
		f 1250	24	L_{∞}
• 650	04	$L_{\infty} + C_{\infty}$		
40 - 60	0.333	900	24	$L_{\infty} + C_{\infty}$
		950	03	$A + C_{\infty}$
		1000	04	$L_{\infty} + C_2 + C_{\infty}$
		1050	19	$L_{\infty} + C_2$
		1100	08	$L_{\infty} + C_2$
		f 1150	05	$L_{\infty} + C_2$

COMPOSICION % MOL LT-C	X CuO	TEMPERATURA °C	TIEMPO Hora	RESULTADOS Fases Presentes
30 - 70	0.467	900	24	L _{ss} + C _{ss}
		950	03	A + C _{ss}
		1000	04	L _{ss} + C ₂ + C _{ss}
		1050	14	L _{ss} + C ₂ + C _{ss}
		f 1100	06	L _{ss} + C ₂ + C _{ss}
20 - 80	0.571	900	24	A + C _{ss}
		950	28	A + C _{ss}
		1000	72	A + L _{ss} + C _{ss}
		f 1050	72	L _{ss} + C ₂
10 - 90	0.750	900	20	A + C _{ss}
		950	28	A + C _{ss}
		f 1000	07	A + C ₂
0,5 - 99.5	0.980	800	04	C _{ss}
		850	04	C _{ss}
		900	04	C _{ss}
		950	04	C _{ss}
		1030	04	C ₂

C₂: Cu₂O

C_{ss}: Solución sólida de CuO

L_{ss}: Solución Sólida de Li₂TiO₃.

A: Nuevo óxido Li_{0.57}Ti_{0.28}Cu_{0.15}O

* Composiciones adicionales.

@ Composiciones frescas para conocer como afecta el tiempo con respecto a la temperatura (constante).

f: Composición que fundió.

Los patrones de DRX que se obtuvieron en la parte experimental dependen sólo de la forma y tamaño de la celda cristalina (en la red cristalina), mientras que las intensidades de las reflexiones

correspondientes, en el mismo patrón de difracción, serán función de la posición y naturaleza de los átomos que forman la sustancia cuyo patrón fue registrado. Por lo anterior, siempre se reproducirá un patrón de difracción de rayos X característico y particular para cada compuesto cristalino.

El patrón de DRX por polvos de un material cristalino, se puede describir en términos de dos conjuntos de parámetros:

1. Posiciones de las reflexiones, referidas como valores de la distancia interplanar, d (Å).

2. Intensidades relativas (I/I_0) asociadas a cada reflexión.

Cada patrón está compuesto de varias reflexiones cuyas parejas de valores, de distancia interplanar e intensidad relativa, forma un conjunto único para cada sustancia o fase cristalina por medio del cual es posible su identificación, siempre y cuando ya exista dicho patrón y además esté clasificado en el archivo JCPDS - ICDD aquí se recaban datos experimentales de buena calidad y la identificación de compuestos cristalinos es casi inmediata. Estos patrones se presentan en forma de listados de distancias interplanares (d) y las intensidades relativas (I/I_0) características del compuesto; casi siempre incluyen los índices de Miller, parámetros de la celda unitaria, propiedades físicas y la referencia bibliográfica.

A continuación se presentan dos patrones JCPDS correspondientes a Li_2TiO_3 y CuO (tablas 7 y 8) correspondientes a los difractogramas No. 1 y No. 8; así como una selección de ocho difractogramas de lo más representativo en la construcción del diagrama de fase. En ellos se observa la presencia de las distintas fases existentes según el valor de X .

En los difractogramas No. 2 al No. 4 se aprecia el cambio de fases ya que en el difractograma No. 4 se encuentra la fase nueva A que tiene un difractograma muy distinto al de Li_2TiO_3 .

Los difractogramas del No. 5 al No. 7, se ve la mezcla de la fase A con C; notándose que el pico 2.07 va disminuyendo al ir aumentando el contenido de CuO y los picos más representativos del CuO (2.52 y 2.31) van aumentando.

Fig. No. 20 Diagrama de fases del subsolidus

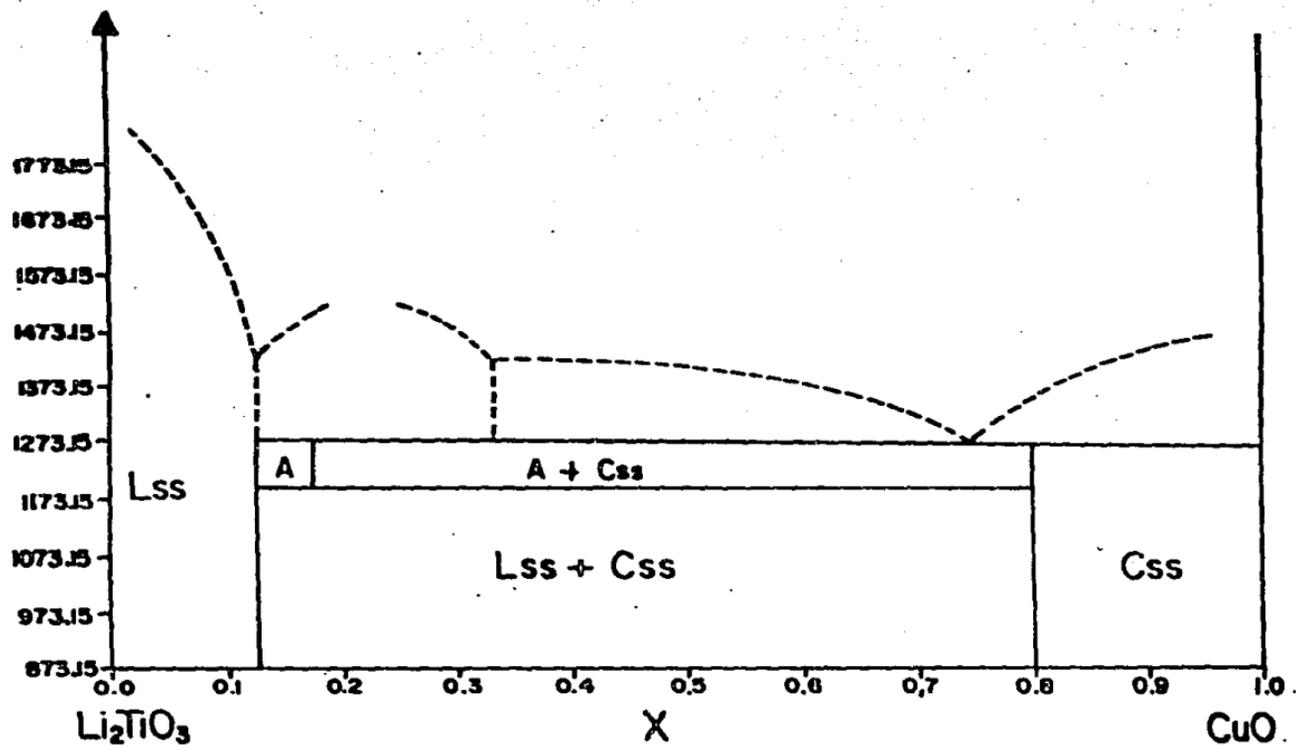
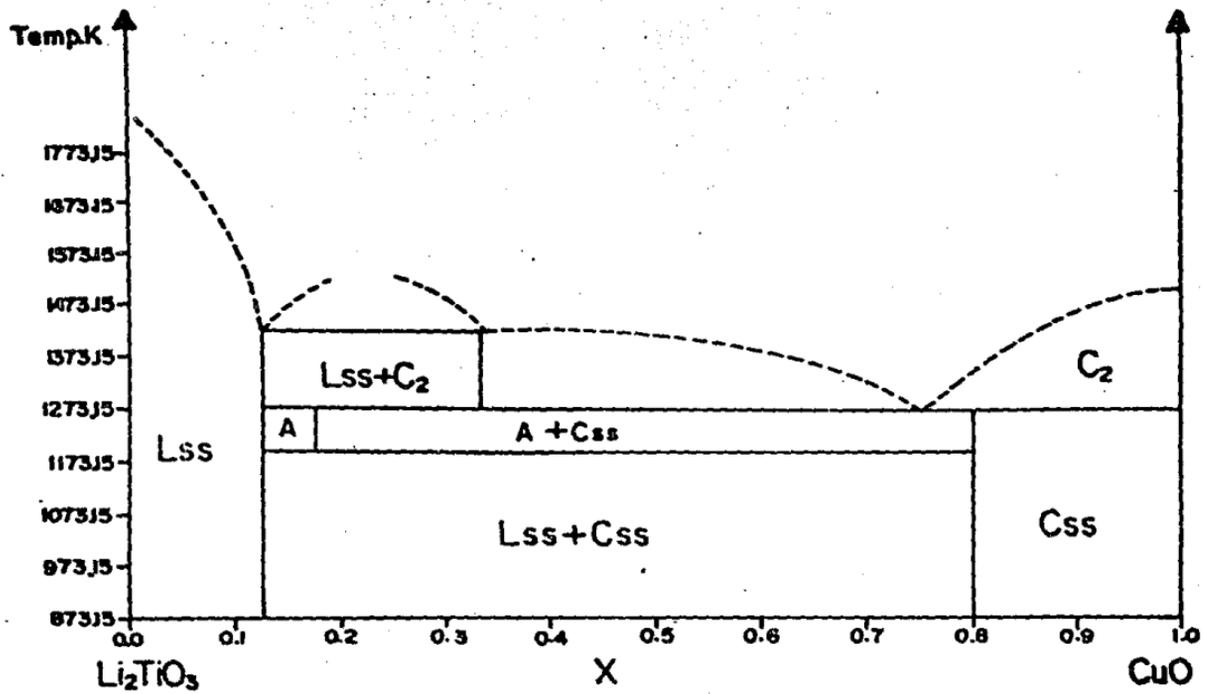


Fig. No. 21 Diagrama de fases de construcción.



Li F10 2 3		d Å	Int.	h k l		
Lithium Titanium Oxide		4.8	100	0	0	2
		4.4	5	0	2	0
		4.34	8	1	1	0
		4.209	4	-1	1	1
		4.005	6	0	2	1

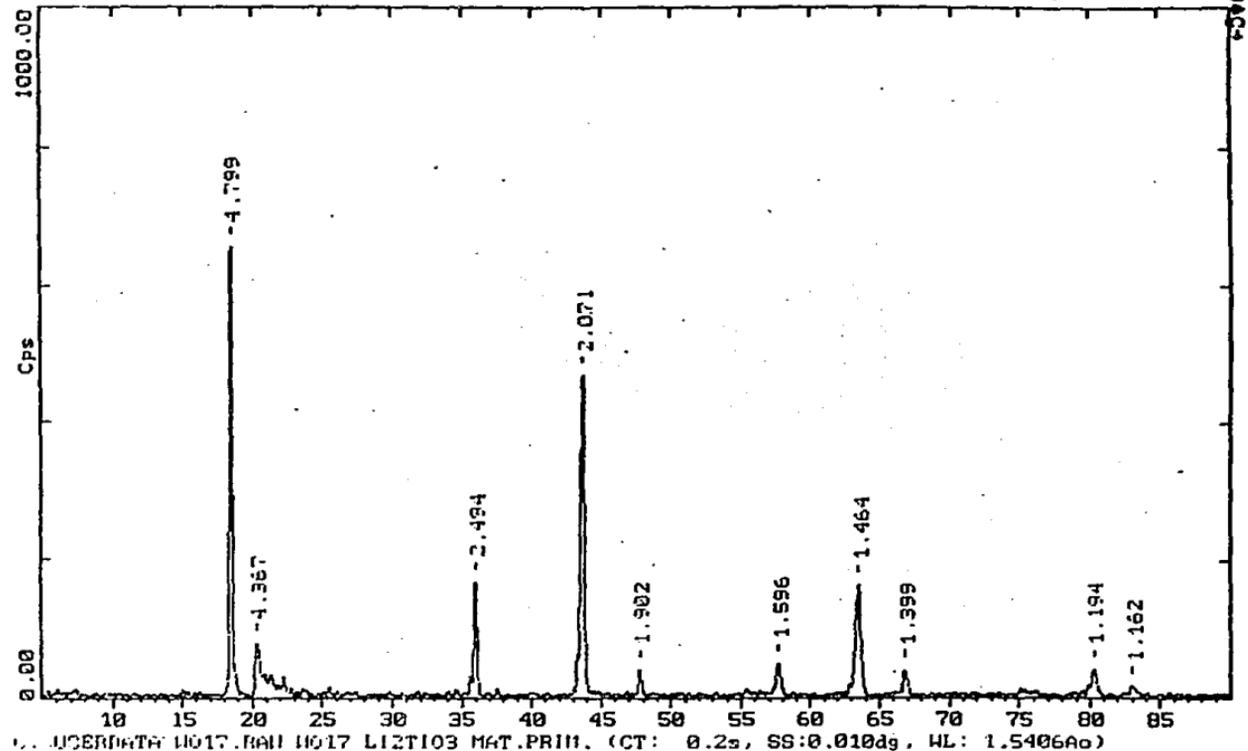
Rad:	CuK α	Lambda: 1.5418	Filter: Ni	d-sp: Diff.		
Cutoff:		Intr: Diffractometer	I/I ₀ :			
Ref: Castellanos, W., West, J. Mater. Sci., 14 450 (1979)						

Sys:	Monoclinic	S.G.: C2/c (15)				
a:	9.069(2)	b: 8.799(7)	c: 9.759(9)	A:	C:	
β :		B: 100.2	C:	Z:	mp:	
Ref: Ibid.						
Dx:	Dw:	SS/FOM: F30-9(.040,88)				

ex:	rx:	ey:	Sig:	2V:		
Ref:						
		2.075	80	-1	3	3
		2.069	50	2	0	2
		2.046	1	2	2	1
Made by reaction of Li ₂ CO ₃ and TiO ₂ at 900-1000 deg. for several days. C.D.						
Cell: a=9.759, b=8.799, c=9.069, beta=100.20, a/b=1.1091, c/b=0.5761, S.G.=A2/a						
(15). KCl used as internal standard. To replace 8-249, Hwt: 109.78.						
Volume(CD): 428.39.						
		1.8128	<1	0	4	3
		1.6588	1	1	5	0
		1.6502	<1	-1	5	1
		1.6337	<1	-3	1	2
		1.6192	<1	0	4	4
				-2	0	4
				2	0	2
				2	2	1
				1	1	3
				1	1	3
				0	0	4
				0	0	4

d Å	Int.	h k l			d Å	Int.	h k l			d Å	Int.	h k l		
1.5998	9	0	0	6	-1	3	5							
1.5411	1	-2	4	3	1	5	2							
1.4698	20	3	1	2										
1.4641	"	-2	0	6										
1.4005	9	0	6	2	-3	3	3							

Strong lines: 4.80/X 2.08/8 2.07/5 2.30/3 1.47/2 1.60/1 1.40/1 4.34/1

Fig. No. 23 Difractograma No. 1 Li_2TiO_3 .

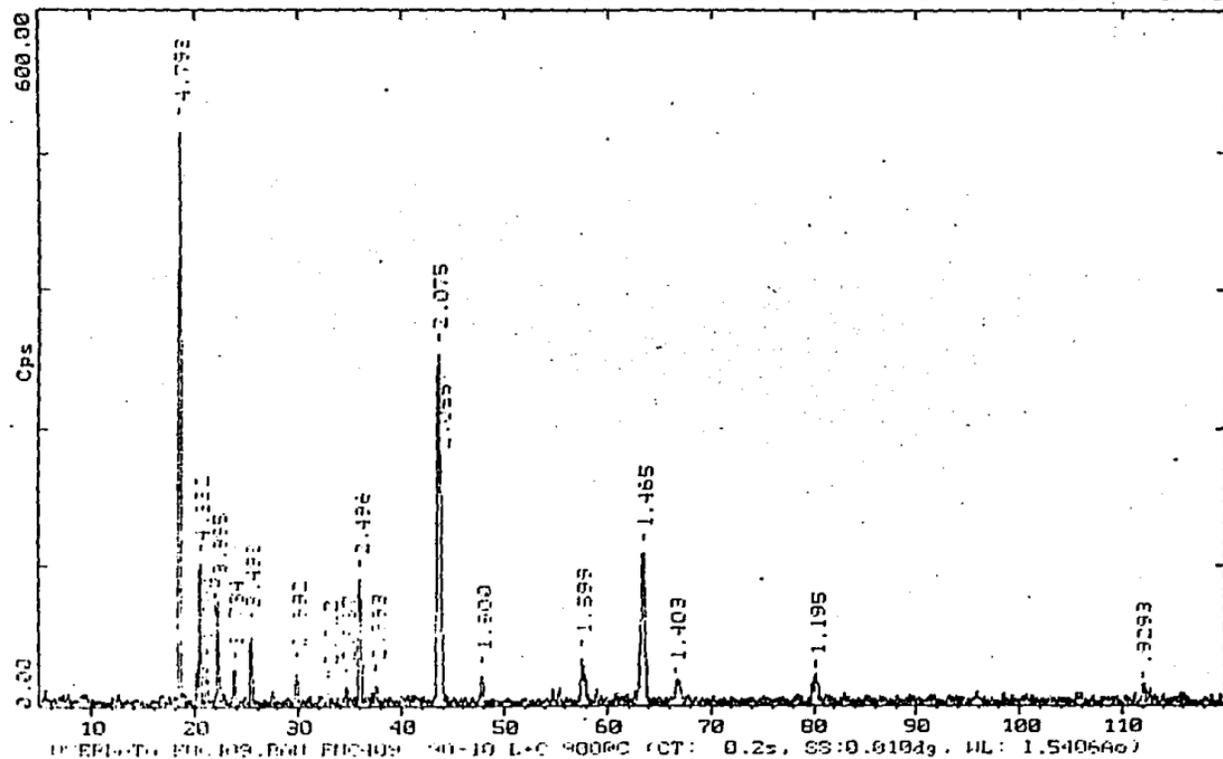


Fig. No. 24 Diffractograma No. 2 composición 90 - 10 (X = 0.036).

2-Theta - Scale

INSTITUTO DE INVESTIGACION EN MATERIALES UNAM. 12-Nov-1993 15:21

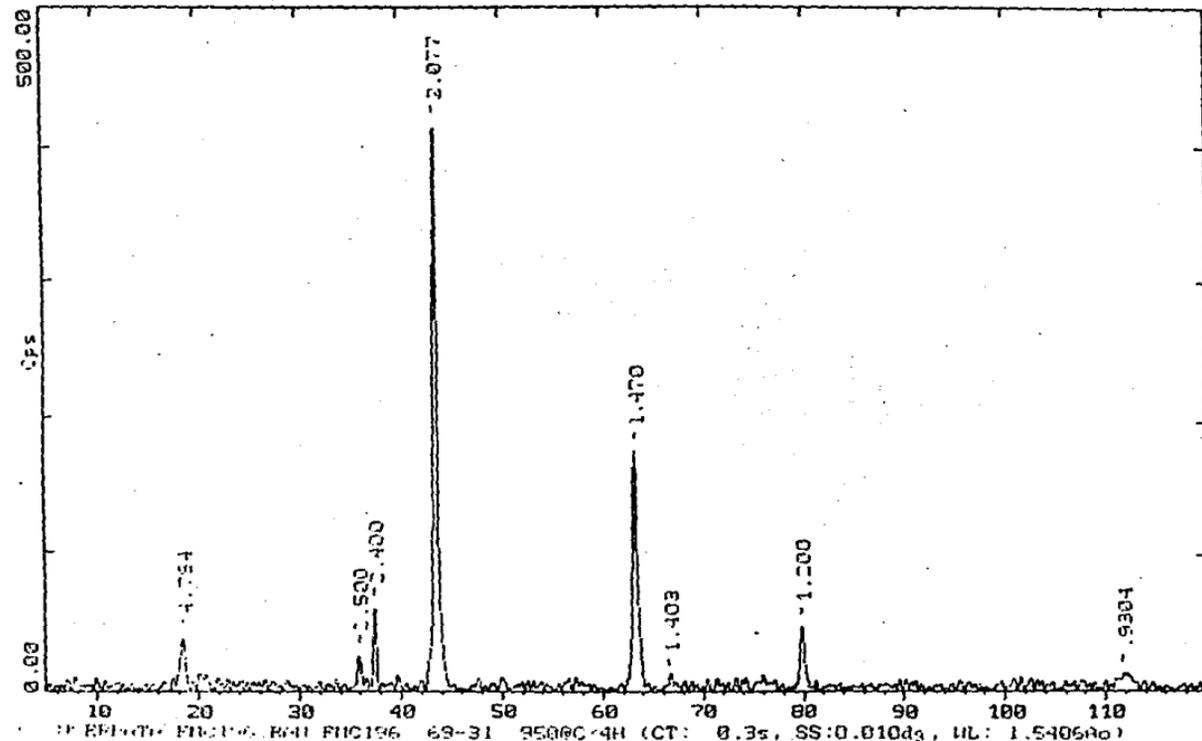
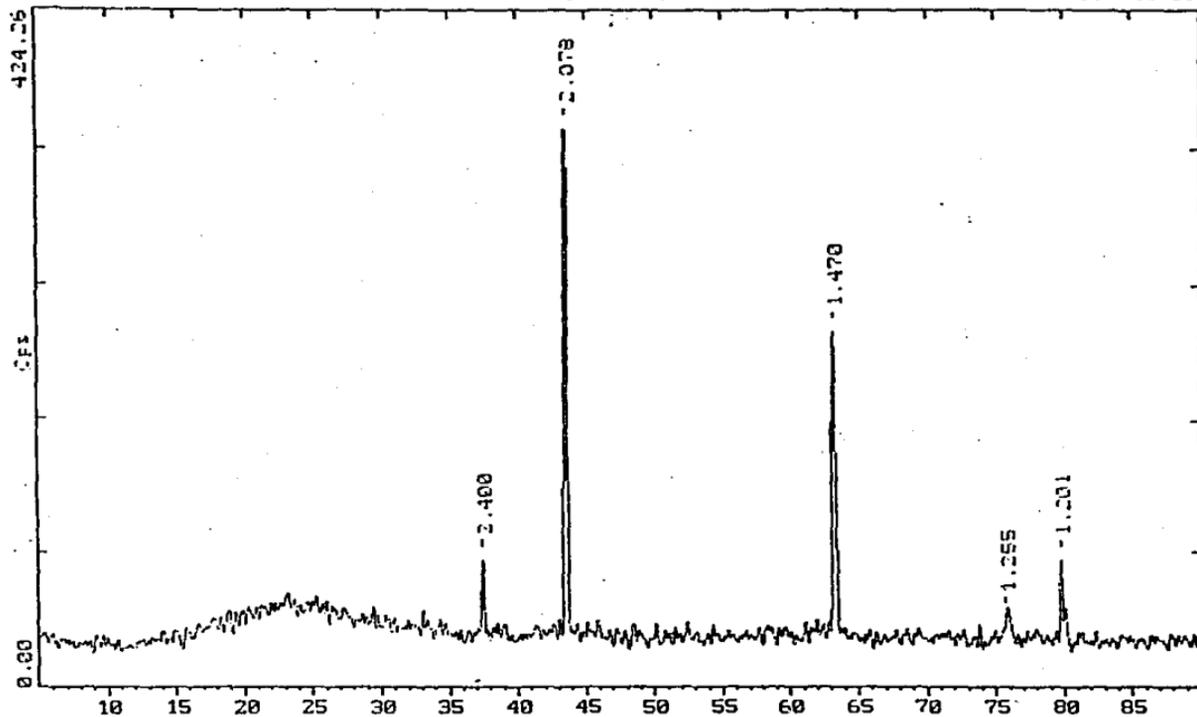


Fig. No. 25 Diffractograma No. 3 composición 69 - 31 (X = 0.130).



CU:USEPENTA PFC200.PATH PFC200 68-32 (CT: 0.2s, SS:0.010dg, WL: 1.5406Ao)

Fig. No. 26 Difractograma No. 4 composición 68 - 32 (X = 0.136).

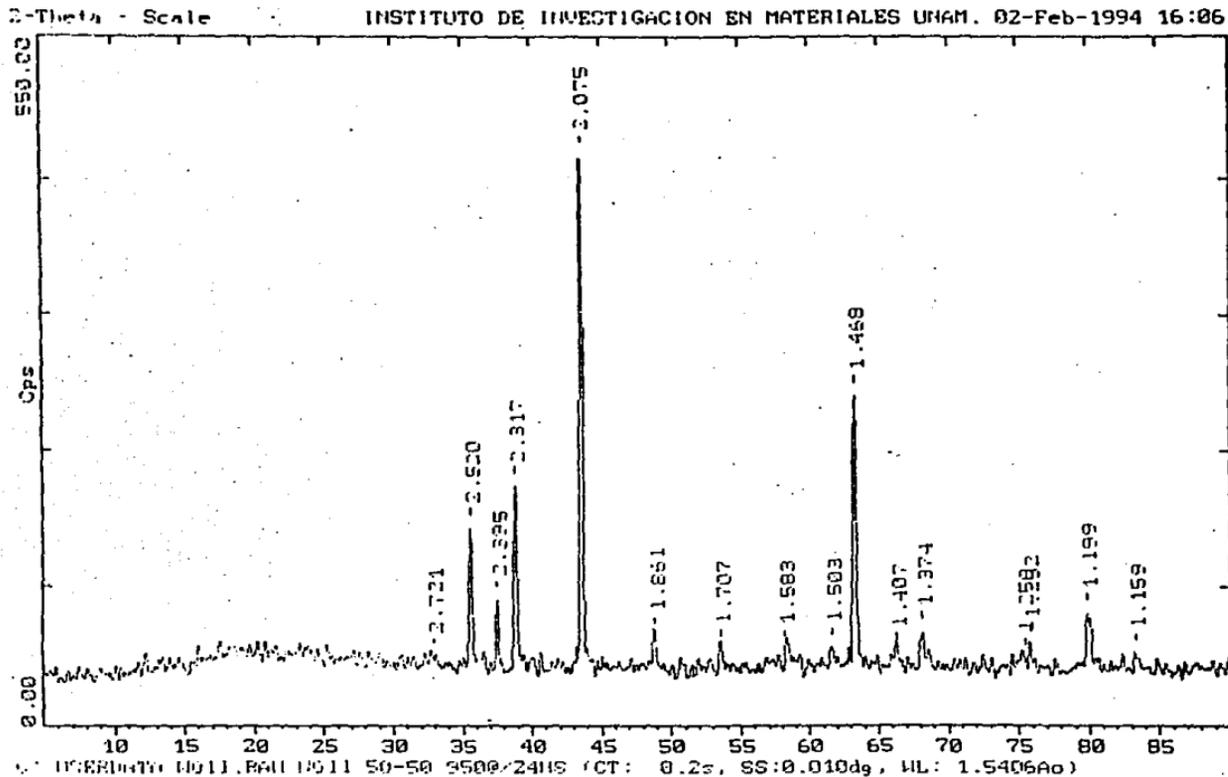


Fig. No. 27 Difractograma No. 5 composición 50 - 50 ($x = 0.250$).

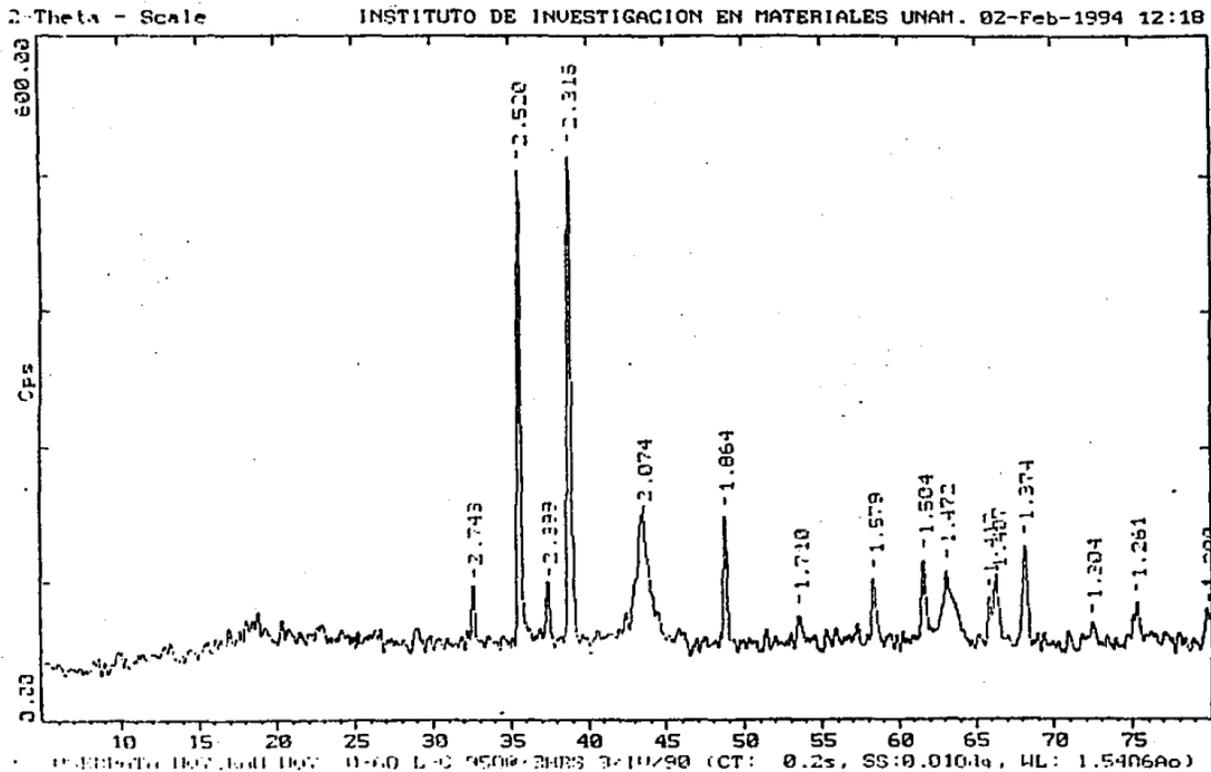


Fig No. 28 Difractograma No. 6 composición 40 - 60 ($X = 0.333$).

2-Theta - Scale

INSTITUTO DE INVESTIGACION EN MATERIALES UNAM. 02-Feb-1994 14:31

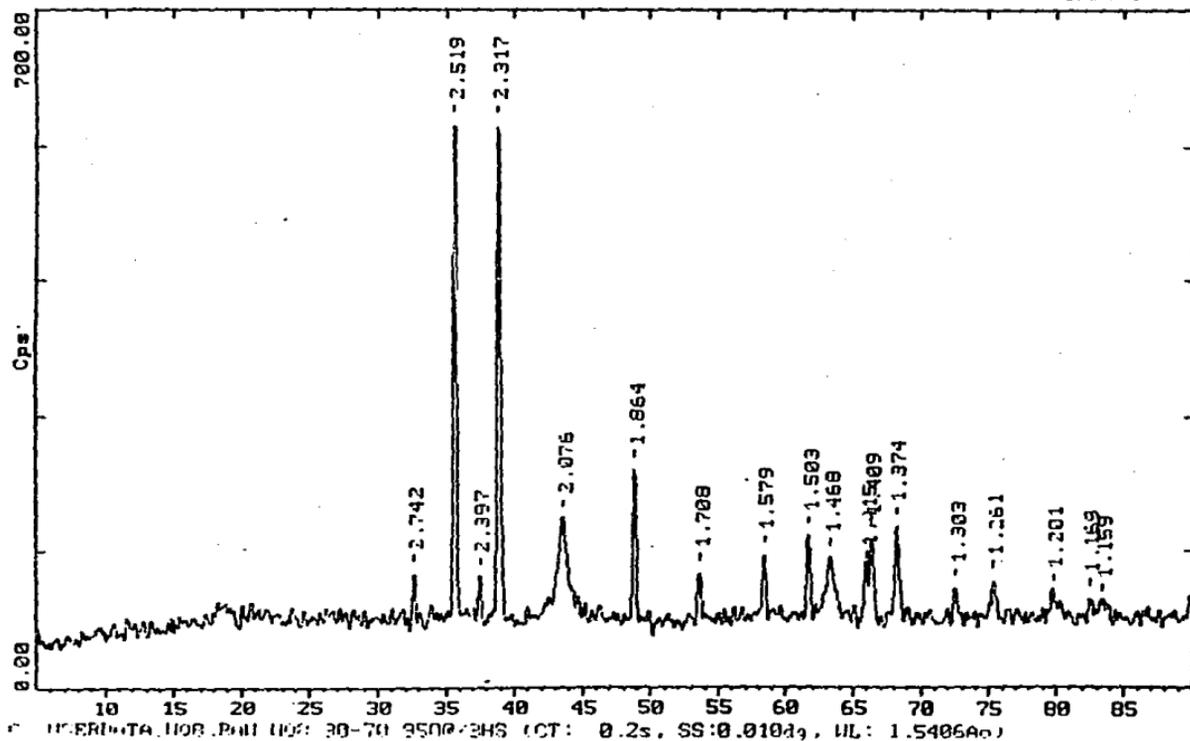


Fig. No. 29 Difractograma No. 7 composición 30 - 70 (X = 0.467).

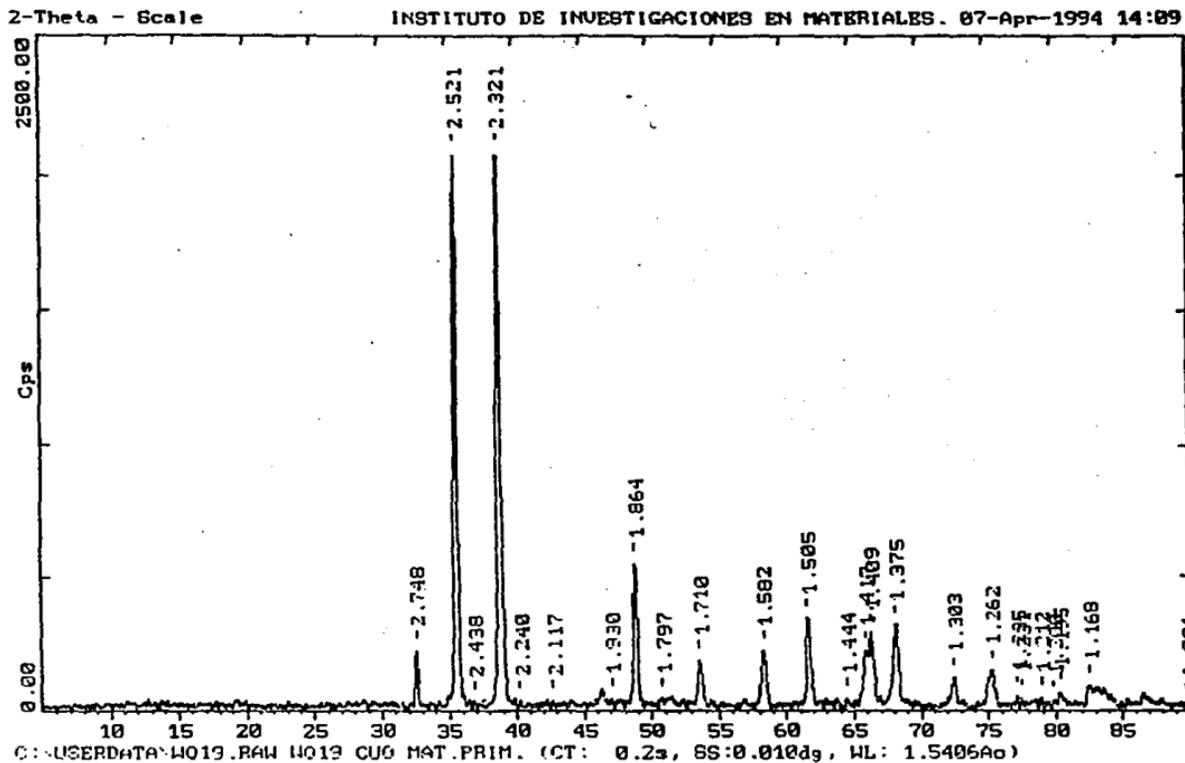


Fig. No. 30 Difractograma No. 8 de CuO.

CuO		d A	Int.	h k l		
Copper Oxide		2.751	12	1	1	0
Tenorite, sym		2.530	49	0	0	2
		2.323	100	-1	1	1
		2.312	96	1	1	1
		2.312	30	2	0	0
Radi: CuK α Lambda: 1.5405 Filter: Ni d-spr		1.959	3	-1	1	2
Int: Diffractometer I/ICor: 1.90		1.866	25	-2	0	2
Ref: Swanson, Tatge, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 1 49 (1953)		1.778	2	1	1	2
		1.714	8	0	2	0
		1.581	14	2	0	2
Sys: Monoclinic S.G.: C2/c (15)		1.505	20	-1	1	3
a: 4.684 b: 3.425 c: 5.129 A: 1 C:		1.418	12	0	2	2
A: 8: 99.47 C: 2: 4 C: apt		1.410	15	-3	1	1
Ref: Ibid.		1.375	19	2	2	0
Dx: 6.51 Dm: SS/POH: F30=18(.037,46)		1.304	7	3	1	1
Ref:		1.265	6	0	0	4
		1.262	7	-2	2	2
		1.1961	2	-2	0	4
Color: Black		1.1697	5	-3	1	3
X-ray pattern at 26 C. Sample from Johnson Matthey Company. Spectroscopic analysis: faint traces of Fe and Mg. Merck Index, 8th Ed., p. 301. Opaque mineral optical data on specimen from Cornwall, England: A3R=211-25.7, Disp.=Std., VHN100=304-339, Ref.: IMA Commission on Ore Microscopy QDF. CuO type. C.D. Cell: a=5.129, b=3.425, c=4.684, beta=99.47, a/b=1.4975, c/b=1.3676, S.G.=A2/a (15). PSC: mCb. Mut: 79.55. Volume[CD]: 81.16.		1.1620	3	2	2	2
		1.1585	2	3	1	2
		1.1556	4	4	0	0
		1.1233	2	-4	0	2
		1.0916	6	-1	3	1
		1.0737	2	1	3	1

d A	Int.	h k l	d A	Int.	h k l	d A	Int.	h k l
1.0394	<1	2 0 4	0.9576	3	4 2 0	0.9100	2	1 3 3
1.0178	3	0 2 4	0.9435	<1	-1 3 3	0.9039	1	-5 1 1
1.0074	4	3 1 3	0.9390	4	-4 2 2			
0.9921	<1	4 0 2	0.9332	2	-4 0 4			
0.9808	4	-1 1 5	0.9209	2	1 1 5			

Strong lines: 2.52/X 2.32/X 2.53/5 2.31/3 1.87/3 1.51/2 1.38/2 1.41/2

En la Tabla No. 4 se señalan las concentraciones de las composiciones correspondientes de los componentes Li_2TiO_3 y CuO . Los resultados de los tratamientos térmicos sobre 19 composiciones, en diferentes estequiometrias, se utilizaron para elaborar el diagrama de fases parcial del subsolidus que se muestra en la figura 20.

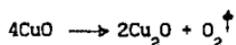
El límite superior de temperatura se fijó por la conducta durante el tratamiento térmico, de las diferentes composiciones, en muchas de los cuales hubo fusión y/o reducción, para presentar consistentemente Cu_2O ; tomando en cuenta todos estos datos, se puede apreciar el diagrama de construcción elaborado con los datos experimentales aquí obtenidos y que se presentan en la fig. No. 21. Sin embargo; no se estudió la conducta en el fundido; por lo que en el diagrama de la figura No. 20 es únicamente del subsolidus.

El diagrama de fases de la figura No. 21, presenta las características principales siguientes.

- 1.- Existe la formación de un compuesto no estequiométrico nuevo, A cúbico (Fig. 22), de fórmula $\text{Li}_{2/3(1-x)}\text{Ti}_{1/3(1-x)}\text{Cu}_x\text{O}$ con $0.125 \leq X \leq 0.175$; esta fase presenta un límite de estabilidad inferior a 950°C (1198.15 K) y otro superior a 1000°C (1273.15 K). A mayor temperatura, se descompone para dar una mezcla de dos fases sólidas; $L_{\text{ss}} + C_2$ y a menor temperatura descompone para dar una mezcla de dos fases sólidas; $L_{\text{ss}} + C_{\text{ss}}$. Es de color amarillo y metaestable, a temperatura ambiente sufre ataque atmosférico tanto como tiempo de permanencia dentro del horno a la misma temperatura.
- 2.- Un intervalo de solución sólida a temperaturas bajas, para la composiciones ricas en Li_2TiO_3 , que se denomina L_{ss} , con límite de solubilidad de $X = 0.125$
- 3.- Un área muy próxima al extremo de CuO donde éste forma una solución sólida C_{ss} , con un límite de $X = 0.800$
- 4.- Una región muy amplia de coexistencia, de la mezcla, de las dos soluciones anteriores L_{ss} y C_{ss} , entre $X = 0.125$ y $X = 0.800$.
- 5.- Una franja angosta de temperatura a 925°C (1198.15 K) y 1000°C (1273.15 K) correspondiente a la zona de mezcla A y C_{ss} .

6.- En el límite de los dominios de las fases A y L₁₁, teóricamente se espera una región de coexistencia de ambas fases. Esto se investigó a intervalos de X = 0.005 pero en los difractogramas de estas composiciones no hubo indicios de esta región. Quedando pendiente su estudio por DTA y microscopía.

7.- A 1000°C (1273.15 K) y X = 0.750 es muy posible la presencia de un eutéctico; aunqu e existe la reducción de:



La fase A, podría considerarse una fase casi lineal, ya que varía entre límites muy estrechos de X.

La fase A tiene una celda unitaria cúbica centrada en las caras (Fig. 22); no se encontro descrita en la literatura y los datos de difracción de rayos X obtenidos por el método de polvos, ya corregidos por estándar interno se listan en la tabla No. 5.

Tabla No. 5 Datos obtenidos por medio de difracción de rayos X.

Pico No.	°2θ	d (Å)	I _{rel} (%)	INDICES DE MILLER
				h k l
1	37.529	2.3946	17.4	1 1 1
2	43.599	2.0743	100.0	2 0 0
3	63.323	1.4670	56.6	2 2 0
4	75.933	1.2530	11.8	3 1 1
5	80.123	1.1979	30.7	2 2 2

Tabla No. 5 distancias (d) e Intensidades (I) obtenidas experimentalmente por difracción de rayos X.

Con estos datos y aplicando el programa TREOR, se refinaron los datos de la fase cúbica A, encontrando un valor del parámetro de a = 4.1512 Å. Para la composición de X = 0.130, y fueron asignados, los índices de Miller. Anotados en la tabla No. 5.

Tabla No. 6 representa los valores del parametro a para cuatro composiciones del nuevo óxido A. con datos experimentales con una exactitud de $\pm 0.005 \text{ \AA}$ tomados en el difractor Siemens D500.

Tabla No. 6 Valores del parámetro a

X (CuO)	INDICES DE MILLER					a
	1 1 1	2 0 0	2 2 0	3 1 1	2 2 2	
0.164	2.3985	2.0779	1.4704	1.2540	1.2007	4.1575
0.152	2.3963	2.0759	1.4679	1.2535	1.1982	4.1523*
0.136	2.3965	2.0753	1.4690	1.2528	1.1983	4.1524
0.130	2.3946	2.0743	1.4686	1.2530	1.1979	4.1512

Tabla No. 6 Valores de a para las composiciones del nuevo óxido
 * :datos experimentales en un difractor Philips. el resto de los datos fueron registrados por un difractor Siemens D500.

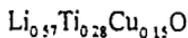
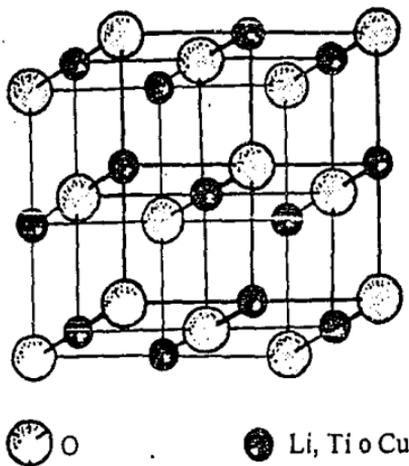


Fig. 22. Estructura cubica del $\text{Li}_{0.57}\text{Ti}_{0.28}\text{Cu}_{0.15}\text{O}$

CAPITULO VI.

CONCLUSIONES:

- Por primera vez se sintetiza el óxido $\text{Li}_{0.57}\text{Ti}_{0.28}\text{Cu}_{0.15}\text{O}$ cuyo análisis por difracción de rayos, revela una estructura tipo NaCl con $a = 4.1512 \text{ \AA}$.

- El nuevo óxido $\text{Li}_{0.57}\text{Ti}_{0.28}\text{Cu}_{0.15}\text{O}$ es un compuesto amarillo, metaestable que sufre ataque atmosférico y el tiempo de permanencia también lo afecta a la misma temperatura.

- Se elaboró el diagrama de fases desde temperatura ambiente hasta la fusión de los componentes en el que se observa:

1.- El titanato de litio se disuelve por el óxido de cobre desde $X = 0.750$ hasta $X = 0.467$ y por el contrario el óxido de cobre se disuelve en el titanato de litio desde $X = 0.036$ hasta $X = 0.125$.

2.- Existe tres regiones de solución sólida: A en el intervalo $X = 0.125$ hasta $X = 0.175$. otra solución sólida L_{ss} desde $X = 0.0$ hasta $X = 0.125$. y una última C_{ss} que se localiza en $X = 0.8$ hasta $X = 0.8$ hasta $X = 1.0$.

3.- Existe tres regiones con mezclas de dos fases, son las siguientes:

a) $A + C_{\text{ss}}$ desde $X = 0.125$ hasta $X = 0.800$, con un intervalo de temperatura desde 925°C hasta 1000°C .

b) $L_{\text{ss}} + C_{\text{ss}}$ desde $X = 0.125$ hasta $X = 0.800$, con un intervalo de temperatura desde 600°C hasta 925°C .

c) $L_{\text{ss}} + \text{Cu}_2\text{O}$ desde $X = 0.125$ hasta $X = 0.333$, con un intervalo de temperatura desde 1000°C hasta 1150°C .

4.- Existe un punto eutéctico se ubica en $X = 0.750$ y a una temperatura de 1000°C .

5.- No se encontró la región de dos fases entre A y L_{ss} aún cuando se hicieron análisis de intervalos de composición muy pequeños, de $X = 0.005$.

6.- Queda pendiente el estudio de la región arriba de la temperatura de 1273.15 K (1000 °C).

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Kutolin S.A. Sergeeva, Zh. Fiz. Khim., 39(11), 2763-5(1965) (Russ) (Abstract).
- 2.- Jonker G.H., Philips Gloellampenfabrieken. Madrid, 1956.
- 3.- Belyaev E.K., Neorg. Mater 1971, 7(4), 648-51 (Russ) (Abstract).
- 4.- Kutolin, S.A., Valikh A.I. Neorg Mater 2(10), 1803-10 (1966) (Russ) (Abstract).
- 5.- Belunev E. K. Zh. Fiz. Khim. 1974, 48(9), 2390 (Russ) (Abstract).
- 6.- Belyaev, I. N. Zhur. Obshchei Khim. 26, 1553-8 (1956) (Russ) (Abstract).
- 7.- Lang Gunter, Z. Anorg. U. Allgem. Chem. 276, 77-94 (1954) (Ger) (abstract).
- 8.- Castellanos M., West A.R., Journal of Materials Science 14 (1974) 450-454.
- 9.- Dorrian J. F. Mat. Res. Bull. vol. 4 pp 179-184, 1969 U. S.
- 10.-Wyckoff, Ralph W.G. (1982). Crystal Structures. pp 140-142, 533-534. Robert E. Krieger Publishing Company. Malabar Florida U.S.A.
- 11.-Power Diffraction File. Alphabety Index. Inorganic Phases. (1990). Published by JCPDS. International Centre For Diffraction Data 1601 Park lane, Swarth mare, Pennsylvania.
- 12.-Johnston et al. Mater Res. Bull. 8777 (1973).
- 13.-Mikkelsen J. J. Am. Ceram. Soc. 63 331 (1980).
- 14.-Dion, M. et. al., J. Inorg. Nucl. Chem., 40 917 (1978).
- 15.-Reed Edward L. (Rockwell International Corp.) U. S 3806362 Appl. 562, 948, 30 Jun. 1966.
- 16.-Huppert A. Paul, ceramic Ind. 65, # 5 70, 71 (1955).
- 17.-Mogileuskii E.I. Chem. Metall. 1976, (3) 159 - 64 (Russ) (abstract).
- 18.-Maguire, Edward A. Am. Ceram. Soc., Bull, 1975, 54(11), 992-4 (Eng.).
- 19.-Lorenz M.R. J.Chem. Phys. 25, 1013-15 (1956).

- 20.-Harold J. Michael, U.S. 3,702,770. Appl 93, 498, 27 Nov. 1970.
- 21.-Collins, B.T., Journal of the less-common Metals, 156(1989) 341-346.
- 22.-Jorgensen, James D., High Temperature Superconductors: Relationships Between Properties, Structure, and Solid-State Chemistry. Symposium held April 25-28 1989, San Diego California U.S.A. Materials Research Society, Pittsburgh, Pennsylvania U.S.A.
- 23.-Kelly M.K. Condens Matter 1989, 40(10) 6797-805 (eng.).
- 24.-Malik, M. Suleman, J. Mater. Sci. 23 116-120, (1991).
- 25.-El-Shobaky G.A, Thermochim Acta 1989, 150(1), 111-20 (Eng.).
- 26.-Abdullaev E.K. Neorg. Khim. 27, 1837-1841 (1982)(Russ) (Abstract).
- 27.-Avner H. Synder, (1979), Introducción a la Metalurgia Física, pp 163-166, México, D.F., McGraw-Hill.
- 28.-Higgins A. Raymon, (1963), Ingeniería metalurgica, pp. 151-167, México D.F., McGraw-Hill.
- 29.-Reed-Hill. Roberto E., (1986), Principios de Metalurgia Física, pp. 295-300, México D.F. CECSA.
- 30.-Wells A.R. (1986), Structural Inorganic Chemistry, pp. 539, U.S.A. Oxford University Press Clarendon Press.
- 31.-Hummel Floyd A., (1984), Introduction to Phase Equilibria in Ceramic Systems, pp. 90-100, U.S.A. Marcel Dekker, Inc.
- 32.-Levin, Ernest M., Robbins Carl R. and Mchordie Howard, (1964), Phase Diagrams for Ceramics. The American Ceramic Society, Inc.
- 33.-Bergeron G. Clifton, Risbud H.S., (1984), Introduction to Phase Equilibrium in Ceramic, Columbus Ohio Library of Congress Cataloging in Publication Data (32-38), The American Ceramic Society, Inc.
- 34.-Ricci E. John, (1951), The Phase Rule and Heterogeneous Equilibrium, pp. 44-197, U.S.A., Divan Nostrand Company, Inc.
- 35.-Reisman Arnold, (1970), Phase Equilibria, pp. 284-310, U.S.A. academic Press.

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

- 36.-West, Anthony R., (19845). Solid State Chemistry and Its Applications pp. 102-113, 358-414. John Wiley and Sons Ltd. Londos.
- 37.-Culllity D.B., (1979), Elements of X Ray Difracton pp 345-362, U.S.A., Addison-Wesley Publishing Company, Inc.