

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**

---

**FACULTAD DE QUIMICA**

98



**CENTROS DE COLOR EN SILICATOS**

410

**MARIA DIANA SANCHEZ MEJORADA MARTINEZ DEL SOBRAL**

**QUIMICO**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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.

CLAS. Teñil  
ADQ. 1976  
FECHA 1976  
PROC. 1976

388

JURADO ASIGNADO:

PREsIDENTE:	PROF. ALICIA BASHITZ
VOCAL:	DR. JAIME KELLER
SECRETARIO:	PROF. CRISTINA P. DE KELLER
1er. SUPLENTE	PROF. ARTURO PEREZ ALOPPO
2o. SUPLENTE	DR. ANTHONY WEST

SITIO DONDE SE DESARROLLA EL TEMA: División de Estudios Superiores de  
La Facultad de Química.

Nombre del sustentante: Sánchez Mejorada Martínez del Sobral  
Ma. Diana.

Nombre del asesor del tema: Dr. Jaime Keller.

## CENTROS DE COLOR EN SILICATOS

### INDICE

<u>INTRODUCCION</u>	Pág. 1
Silicatos	1
Ortosilicatos	1
Piroxilicatos	2
Metasilicatos	2
Piroxenos	3
Anfiboles	4
Estructura laminar	4
Estructuras tridimensionales	6
Elementos de transición	7
Color de los iones	10
Mecanismo de formación de color en vidrios	11
- Propiedades de la luz	11
- Absorción selectiva de los iones	13
- Elementos colorantes	13
- Modificadores de color	13
Color en cristales	14
Propiedades de la larsenita y la willemita	14
Imitación de jade sintético	16
Obtención de silicatos	19
Preparación del polvo	19
Tamaño de partícula	21
- Tamizado	22

Calentamiento	24
- Vitrificación y sinterización	24
Terminado de la pieza	26
Métodos fisicoquímicos de análisis	27
Rayos X	27
Análisis térmico diferencial	29
Microscopio	30
Métodos físicos de análisis	32
Dureza	32
- Resistencia a la penetración	32
- Resistencia al rayado	33
Densidad relativa	35
<u>TRABAJO EXPERIMENTAL</u>	38
Serie I - IV	38
Serie I L - IV L	44
<u>ANÁLISIS DE RESULTADOS</u>	46
Apariencia externa	46
Análisis térmico diferencial	54
Rayos X	55
Microscopio óptico	59
Dureza	62
Resistencia a la penetración	62
Resistencia al rayado	62
Densidad relativa	63

CONCLUSIONE

69

BIBLIOGRAFIA

72

## INTRODUCCIÓN

### SILICATOS

Los silicatos son los componentes mas abundantes de la corteza terrestre. Son los constituyentes principales de todas las rocas, arcillas y arenas. La mayor parte de los materiales de construcción (inorgánicos), variando desde rocas naturales hasta productos artificiales (ladrillos, cemento) son silicatos, como lo son también los vidrios y cerámicas.

La característica fundamental de todas las estructuras de silicatos es la coordinación tetrahédrica del silicio por el oxígeno. La clasificación de la estructura de los silicatos está hecha en términos de la forma en la que los silicios tetrahédricos están unidos:

#### ORTOSILICATOS (grupos aislados de $\text{SiO}_4$ ).

el arreglo estructural mas sencillo es aquél en el cual grupos de  $\text{SiO}_4$  aislados estén unidos únicamente a cationes. Estos grupos se encuentran en los ortosilicatos y la relación de oxígeno y silicio es de 4:1.

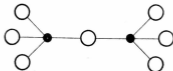




Tanto la willemita  $Zn_2SiO_4$  como la larsenita  $PbZnSiO_4$  están clasifi-  
cados en este grupo.

PIROSILICATOS (estructuras con grupos  $Si_2O_7$ ).

Cuando los grupos  $SiO_4$  no se encuentran separados, sino unidos com-  
partiendo un átomo de oxígeno, dan lugar a los pirosilicatos.

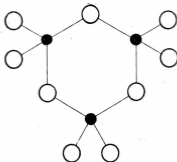


Los únicos dos minerales que se conocen con esta estructura son tor-  
tucitita y gehlenita.

ESTRUCTURA DE ANILLOS; METASILICATOS.  $(SiO_3)_n$

se forman grupos de anillos cerrados de composición  $(SiO_3)_n$  Los -  
cuales contienen un número indefinido de miembros, cuando dos iones oxíge-  
no están compartidos entre  $SiO_4$  tetrahédricos vecinos. Estos grupos se -  
encuentran en los metasilicatos, y corresponden a una relación de oxígeno  
silicio de 3:1.

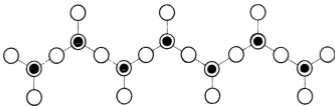
Ej.: Benitoita  $BaZr(Si_3O_9)$  y berilo  $Al_2Be_3(Si_6O_{18})$ .



ESTRUCTURAS DE CADENA.

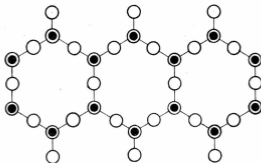
LOS PIROXENOS.  $(SiO_3)_n$ .

Cuando dos tetrahedros  $SiO_4$  vecinos comparten dos iones oxígeno pueden dar lugar también a cadenas de longitud infinita. Estas cadenas se arreglan de tal manera que los vértices del tetrahedro apuntan alternativamente en direcciones opuestas. Estas cadenas están unidas através de enlaces oxígeno-cación. Ej.: Diópsida  $CaSi_2O_6$ .



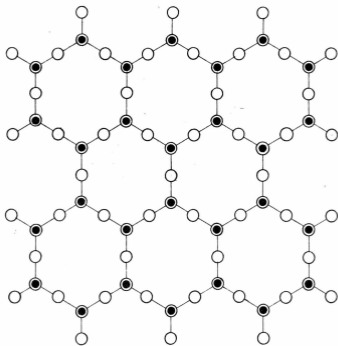
LOS ANFIBOLAS.  $(Si_7O_{11})_n$ .

En los anfíboles, muy cercanamente relacionados a los piroxenos, se encuentra una doble cadena. Esta puede verse como derivada de la cadena de piroxenos por la operación de un plano de reflexión atravesando los oxígenos más externos. La relación de oxígeno-silicio que corresponde a este arreglo es 11:4. Ej.: Anfíbol  $Li_2Mg_6(7/Si_7O_{11})_2$ .



ESTRUCTURA LAMINAR.  $(Si_4O_{10})_n$ .

Si los  $SiO_4$  tetrahédricos están unidos de tal manera que tres de los cuatro átomos de oxígeno se comparten con tetrahedros vecinos, se obtiene una red bidimensional, la cual es uno de los muchos arreglos posibles para estructuras laminares. Dicha red corresponde a una relación de oxígeno-silicio de 10:4. Ej.: Gillespita  $SnCu(Si_4O_{10})$ .

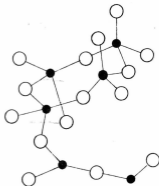


### ESTRUCTURAS TRIDIMENSIONALES.

La última clase de estructuras de silicatos es aquella que surge cuando los  $\text{SiO}_4$  tetraédricos están tan unidos que cada ión oxígeno es compartido por dos tetraedros. Un arreglo tal, origina una estructura tridimensional extensa, con una relación de oxígeno-silicio de 2:1.

En contraste con los demás tipos de unión tetraédrica, las estructuras tridimensionales existen comúnmente en gran cantidad de formas completamente diferentes las cuales dan lugar a muchas familias muy distintas de minerales importantes.

Ej.: Beta-eucryptita  $\text{Li}(\text{AlSiO}_4)$ , zeolita  $\text{Na}_{12}(\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{40}) \cdot 27 \text{H}_2\text{O}$ .



### ELEMENTOS DE TRANSICIÓN

No todos los autores definen a los elementos de transición de la misma manera. Larsen, S. M., *Transitional elements*, W. A. Benjamin, Inc., Nueva York, (1965), los define así:

Los elementos de transición se caracterizan por la participación de orbitales  $d$  en la formación de enlaces químicos. Los elementos de transición se definen, por lo tanto, como aquellos elementos cuyos átomos o iones contienen orbitales  $d$  parcialmente llenos. Esto incluye a los elementos de Sc a Cu, Y a Ag y La a Au. Una cuarta serie de transición comienza con Ac, pero no está completa. En términos de su química actualmente conocida, Zn, Cd y Hg no están incluidos en esta definición. Aquellos elementos que tienen tanto orbitales  $f$  como  $d$  incompletos se denominan elementos de transición interna. Aquí están incluidos los elementos de Ce a Lu (serie  $4f$ ), conocida como la serie de los Lantánidos o Tierras Raras; y los elementos de la serie de los Actínidos ó  $5f$  de U a Lw.

Kneen, W. R., Rogers, M. J. W. y Simpson, P., *Chemistry*, Addison-Wesley Publishers Ltd., Londres, (1972), da la siguiente definición: Los metales de transición son aquellos elementos en los cuales por lo menos uno de sus iones simples tiene una capa externa de electrones  $d$  incompleta, (es decir, contiene entre uno y nueve electrones). Así, el Sc por ejemplo, invariablemente forma compuestos de Sc (III) en los cuales el ión  $Sc^{3+}$  tiene la configuración electrónica  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^0$ . Por lo tanto

el  $Zn$  no está clasificado como un elemento de transición. Lo mismo sucede con el  $Zn$ , el cual forma el ión  $Zn^{2+}$  exclusivamente ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$ ). El cobre muestra comportamiento intermedio ya que forma compuestos en dos estados de oxidación:  $Cu(I)$  y  $Cu(II)$ . La configuración electrónica del ión  $Cu(I)$ ,  $Cu^+$ , es  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$ , y consecuentemente no es un ión de metal de transición y no presenta características transicionales. El ión  $Cu(II)$ , sin embargo, tiene la configuración  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9$  y es un ión de metal de transición; y los compuestos del cobre(II) son coloridos, paramagnéticos, etc. Así, no todos los miembros del bloque d están clasificados como metales de transición, y no todos los estados de oxidación de los metales de transición presentan propiedades transicionales.

Los elementos de transición tienen algunas propiedades en común:

1. Prácticamente todos ellos son metales duros, fuertes, de elevado punto de fusión y de ebullición; buenos conductores del calor y de la electricidad.
2. Son capaces de formar aleaciones entre ellos y con otros elementos metálicos.
3. Con muy pocas excepciones poseen valencia variable y sus iones, y compuestos son coloridos en alguno (si no en todos) de sus estados de oxidación.
4. Debido a sus capas incompletas forman por lo menos algunos compuestos paramagnéticos.

No se hablará de los elementos del grupo de los lantánidos ni de los

actínidos, ya que en los silicatos sintetizados se utilizaron únicamente algunos de los metales del primer grupo de transición:

ELEMENTO	CONFIGURACION ELECTRONICA	ESTADOS DE OXIDACION
Cr	$3d^5 4s^1$	6, 3, 2
Mn	$3d^5 4s^2$	7, 6, 4, 2, 3
Fe	$3d^6 4s^2$	2, 3
Co	$3d^7 4s^2$	2, 3
Ni	$3d^8 4s^2$	2, 3
Cu	$3d^{10} 4s^1$	2, 1

es muy importante conocer el potencial de oxidación del ión, sin embargo estos potenciales de oxidación son difíciles de determinar en fase sólida, aunque se conocen con mucho detalle en fase líquida (solución acuosa), ya que se usan entre otras cosas en los métodos oxidimétricos, como permanganimetría, dicromatometría, colorimetría. A continuación se da una tabla de potenciales de oxidación:

$Cr_2O_7^{2-}$	+1.33	$Cr^{3+}(aq)$	-0.4	$Cr^{2+}(aq)$	-0.9	Cr
$MnO_4^-$	+0.56	$MnO_4^{2-}$	+0.34	$MnO_4^{3-}$	+0.84	$MnO_2$ Mn
$FeO_4^{2-}$	+1.9	$Fe^{+3}$	+0.77	$Fe^{+2}$	-0.44	Fe



$\text{CoO}_2$	+1.8	$\text{Co}^{3+}(\text{aq})$	+1.82	$\text{Co}^{2+}(\text{aq})$	-0.28	Co
$\text{NiO}_4^{2-}$	+1.8	$\text{NiO}_2$	+1.78	$\text{Ni}^{2+}$	-0.25	Ni
$\text{CuO}^+$	+1.8	$\text{Cu}^{2+}$	+0.15	$\text{Cu}^+$	+0.5	Cu

En general estos potenciales se podrían determinar por polarimetría en el caso de nuestros sistemas en fase sólida, es importante tener en cuenta que aunque quizá se haya alcanzado el equilibrio con la atmósfera oxidante de la mufla, el potencial de oxidación de esa atmósfera es del orden de 1.0 V.

#### COLOR DE LOS IONES.

Las soluciones de los iones con configuración igual a la de los gases raros, ( $s^2 p^6 d^{10}$ ) son incoloras, en tanto que las soluciones de iones con niveles electrónicos d y f incompletos son generalmente coloridas. El fenómeno del color está relacionado con el uso de algunas longitudes de onda de la luz por los iones en solución para promover electrones a niveles de mayor energía. En las soluciones, el color que se observa es el complemento de aquél absorbido en la transición electrónica. La energía de la transición involucrada está relacionada con la longitud de onda de la luz por la sencilla expresión  $\Delta E = hc/\lambda$ , donde h es la constante de Planck ( $6.62 \times 10^{-26}$  erg x seg), c la velocidad de la luz ( $3 \times$

$10^{10}$  cm/seg), y  $\lambda$  la longitud de onda de la luz en cm.

Ya que el ojo humano responde a la luz únicamente en el intervalo limitado de 4000 a 7000 Å, se ven únicamente los colores para las transiciones que caen en este intervalo. Esto equivale a 70 - 80 kcal/mol de átomos o iones que sufren las transiciones. En los elementos de transición, existen orbitales d y f vacíos, los cuales son de mayor energía que los niveles energéticos del estado basal. Es la transición de los d electrones entre estos niveles la que aparece en el espectro visible de estos iones. En los iones de elementos con capas llenas, la energía requerida para la promoción de un electrón del nivel del estado basal hacia un nivel más alto, es mayor a 70 kcal/mol. Estas transiciones tienen por lo tanto un requerimiento mayor de energía y solo aparecen a longitudes de onda menores.

#### MECANISMO DE FORMACION DE COLOR EN VIDRIOS.

#### PROPIEDADES DE LA LUZ.

La luz visible se encuentra en una región muy angosta del espectro-electromagnético. La longitud de onda de las ondas rojas visibles más grandes es aproximadamente 7000 Å y la de las violeta visibles más cortas, aproximadamente 4000 Å.

Aunque los receptores de los colores de la retina humana no se han entendido completamente, se conoce que existen respuestas en tres regiones del espectro, las cuales combinadas dan el efecto del color. Si falta uno o dos mecanismos de respuesta, resulta ceguera al color. Sin es-

bargo, aún la sensibilidad del ojo normal no es igual sobre toda la longitud del espectro. Alcanza un máximo en la región amarillo-verde.

Los colores del espectro cubren el siguiente intervalo de longitudes de onda:

Rojo	7000 - 6200 <sup>o</sup> A
Anaranjado	6200 - 5920
Amarillo	5920 - 5780
Verde	5780 - 5000
Azul	5000 - 4500
Violeta	4500 - 4000

Todos los colores excepto los brillos metálicos son el resultado de absorción selectiva de la luz transmitida a través de un medio transparente o traslúcido. Un vidrio amarillo se ve coloreado porque la luz que cae sobre él pasa a la red y se refleja nuevamente; en el proceso, se absorbe algo del azul y del rojo, dejando que predomine el amarillo en el rayo emergente.

No existe ningún método para medir alguno de los factores más intangibles conectados con el color. Esto es particularmente cierto en cerámica, donde la traslucidez o transparencia dan profundidad al color, que es una gran parte de su encanto.

#### ABSORCIÓN SELECTIVA DE LOS IONES.

El fenómeno de que algunas sales disueltas producen una solución colorida es causado por la absorción selectiva de luz de uno de los iones. Se sabe que los iones absorben energía luminosa de tres maneras:

1. Por la vibración de un átomo como un todo absorbiendo en la región infrarroja.
2. Por vibración de electrones que absorben en la región ultravioleta.
3. Por saltos electrónicos, absorbiendo en la región visible. Es este último tipo de energía el que interesa en este caso.

#### ELEMENTOS COLORATIVOS.

No todos los iones tienen la configuración electrónica que permite la absorción en el intervalo del visible. solamente aquellos elementos con una capa electrónica incompleta, tales como los elementos de transición y los elementos de tierras raras, son capaces de absorber en el visible.

#### MODIFICADORES DE COLOR.

Un ión colorido no da siempre la misma coloración, ya que su configuración electrónica está influenciada por el medio. Por ejemplo, el estado de valencia, la posición en la estructura del vidrio, y el tipo de iones que la rodea tienen influencia sobre el color de un ión.

### COLOR EN CRISTALES.

Algunos vidrios y vidriados se pigmentan por medio de la difusión de cristales coloridos através de la masa, impartiendoles así su coloración.

Muchos otros cristales pueden colorearse introduciéndose en solución sólida algún compuesto (generalmente óxidos) de los elementos de transición. Por ejemplo, los cristales incoloros de willemita ( $Zn_2SiO_4$ ) pueden colorearse de la siguiente manera (probablemente en atmósfera reductora). (J. T. Jones & M. F. Bernard, Ceramics, The Iowa State University Press, Iowa, (1972):

Cu	verde pálido
Fe	gris
Mn	amarillo
Cr	verde
Co	azul intenso

### PROPIEDADES DE LA LARSENITA Y LA WILLEMITA

Durante las reacciones a alta temperatura se obtuvieron vidrios de composición variable que al ser recristalizados daban lugar a dos productos principalmente : Larsenita y Willemita. A continuación se hace una breve descripción de sus propiedades.

### LARSENITA $PbZnSiO_4$ .

La larsenita es un ortosilicato de plomo y zinc clasificado dentro del grupo de Chrysolita. Es ortorrómbica, blanca ó transparente; presenta brillo. su densidad relativa es 5.90 - 6.12; su dureza es aproximadamente 3. Los cristales de larsenita son agujas delgadas cuya longitud (0.2 mm) es de 10 a 20 veces mayor que su sección transversal. se encuentra en vetas acompañada generalmente de willemita, roebbingita, clinohedrita y hodkinsonita.

se ha sintetizado larsenita calentando en aire un gel precipitado de la misma composición a 1 atm de presión, a temperaturas de 500 a 950° C y por cristalización hidrotérmica del gel a temperaturas de 300 a 500° C y una presión de 2000 bares.

La larsenita funde incongruentemente a 1000°C y 1 atm de presión, a willemita y silicato de plomo líquido; en condiciones hidrotérmicas, la larsenita se vuelve inestable entre 550 y 650° C. La producción óptima de larsenita, a juzgar por el patrón de los difractogramas de rayos X, se obtuvo con un período de calentamiento de 20 horas a 800° C.

Fallaron los esfuerzos para sintetizar compuestos isoestructurales con la larsenita en los cuales el Zn es reemplazado por Mn, Fe, Co, Ni, Mg, Cd ó Be.

### WILLEMITA $Zn_2SiO_4$ .

La willemita pertenece a la clase hexagonal ó romboédrico trigonal. Los cristales son generalmente muy pequeños, amarillos, verdes, cafés o

rojizos, y pueden variar desde transparentes hasta opacos, con brillo vítreo, de apariencia grasosa. Algunas veces presentan luminiscencia. Su dureza es de 5 a 6 y su densidad relativa 3.9 - 4.3.

Generalmente se encuentra asociada con franklinita, zincita, rhodocita y calcita.

La willemita es una fuente importante en la obtención de zinc.

#### IMITACION DE JADE SINTETICO

Kahn, H. J. , U. S. Patent 2,536,061, enero 2, (1951), desarrolló un proceso con el objeto de producir jades artificiales idénticos a las variedades naturales, es decir que tuviesen una semejanza tan cercana y perfecta que fuese extremadamente difícil que los expertos en el arte pudiesen diferenciar entre las piedras o minerales artificiales y los naturales, sin el empleo del análisis químico. El proceso para fabricar estos jades artificiales tan perfeccionados es muy eficiente y poco costoso. Se llega a la producción de una gran variedad de jades los cuales difieren en color, grano, opacidad y otras cualidades características.

Los materiales utilizados para la fabricación de los productos son los siguientes:

1.  $Pb_2O$ ,  $PbO$ ,  $Pb_2O_3$ ,  $PbO_2$ ,  $Pb_3O_4$  o los carbonatos o cualquier otro compuesto de plomo capaz de calcinarse a óxido de plomo. Estos sirven como fundente y constituyen del 30 al 60% de los ingredientes.

2. Feldespato de sodio o potasio, piedra de Cornwall o cualquier otro material que se aproxime a la relación  $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ . Estos también sirven como fundentes y forman del 10 al 30% de los ingredientes.
3. Caolín o cualquier arcilla primaria o secundaria que tenga un análisis con una relación general de  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ . Estos se utilizan en una cantidad del 2 al 15% de los ingredientes.
4. Sílice de cualquiera de las formas  $SiO_2$ , tales como arena, cuarzo, etc. Estos se utilizan en cantidades de 5 a 20% de los ingredientes. La mica puede sustituir totalmente o en parte al  $SiO_2$ .
5.  $ZnO$  o la forma hidratada del óxido de zinc ó  $ZnCO_3$ . Estos sirven como opacificadores y agentes cristalizantes y parcialmente como fundentes y constituyen del 10 al 20% de los ingredientes.
6. Nefelina o alguna relación de la forma  $K_2O \cdot 3Na_2O \cdot 4Al_2O_3 \cdot 9SiO_2$ . Este imparte algunas propiedades de refractividad y propiedades cristalinas, características de los jades naturales, y forman del 5 al 25% de los ingredientes.
7.  $CuO$  o cobre en la forma de otro óxido o carbonato, constituyendo del 0.1 al 0.5% de los ingredientes. Otros materiales apropiados para impartir los tonos verdes al jade son  $Cr_2O_3$  o una combinación del óxido o carbonato de cobalto con el óxido de antimonio o fierro o un nato de sodio.
8. Para jade amarillo,  $Sb_2O_3$  en la cantidad de 0.5 a 5% de los ingredientes.



9. Se produce jade café con la adición de 1 a 5% de rutilo, óxidos o cromatos de fierro o la combinación de ambos.
10. Se obtiene jade negro con la adición de pequeños porcentajes de los siguientes materiales en diversas combinaciones: óxidos de fierro, manganeso, cobalto, cobre o cromatos.
11. El color zafiro se obtiene con la adición de 0.1 a 1% del óxido de cobalto o carbonatos.
12. La mezcla incompleta de cualquiera de dos o más de los agentes colorantes mencionados, se formará jade blanco. Se puede añadir rutilo para oscurecer los colores. También ayuda a la cristalización.

La materia prima se mezcla y se muele (ya en seco o en húmedo) hasta un polvo fino, en un molino de bolas, posteriormente calcinada al rojo a una  $T = 648 - 871^{\circ}\text{C}$ , para eliminar el agua, y la materia orgánica, carbonatos y óxidos volátiles, tales como los de cobre, plomo y zinc. Esta calcinación preliminar es preferible, pero puede omitirse cuando la economía de la operación es más importante que la calidad del proceso. El próximo paso es calentar el polvo finamente molido (calcinado o no preliminarmente) a  $1148 - 1315^{\circ}\text{C}$  de 3 a 5 horas. El material resultante puede ser recalentado, preferiblemente a una temperatura ligeramente más baja ( $1038 - 1148^{\circ}\text{C}$ ) con un benéfico efecto sobre el jade resultante. El jade enfriado puede entonces pulirse y/o esculpirse.

Los jades fabricados de esta manera se parecerán tanto en densidad relativa, dureza, color, translucidez, resonancia, grano, etc., como para

necesitar la detección y diferenciación del jade natural, hasta por aquellos grandes conocedores, exceptuando cuando se utiliza el análisis químico.

Los jades sintéticos pueden utilizarse en lugar de los jades naturales, sin sufrir en las comparaciones, para artículos de joyería, objetos de arte, figurines, vasos, ceniceros, bases para lámparas, y otros soportes ornamentales y decorativos, y como abrasivos para moler, pulir y cortar. Estos jades artificiales tienen una densidad relativa de 3.2 - 3.8 una dureza de 6 - 7, son jabonosos o cerosos al tacto, resuenan con clara resonancia cuando son golpeados, etc.

#### OBTENCIÓN DE SILICATOS

A continuación se describen los métodos seguidos en la obtención de silicatos.

#### PREPARACIÓN DEL POLVO

En la preparación de piezas cerámicas especiales (donde se requiere de una sinterización óptima), no solamente es necesario utilizar óxidos muy puros, y marcadamente finos (tamaño del grano  $\mu m$ ), sino mezclarse íntimamente (y totalmente homogéneos). Esto es difícil de alcanzar si se utilizan directamente las mezclas de polvos de los óxidos o de los carbonatos. A menudo solo se puede hacer esta mezcla directa por dobleprecalcinado, intercalado con trituración y molienda.

Muchas reacciones sólidas entre óxidos ocurren muy lentamente, por lo que en la actualidad se están utilizando técnicas químicas por vía húmeda.

En algunos casos se puede obtener una mezcla íntima de dos o tres componentes por coprecipitación, en la cual, por ejemplo, los hidróxidos de la solución sólida precipitan juntos, siendo posteriormente calcinados hasta la composición deseada del óxido.

Existen pocos elementos que verdaderamente puedan precipitar simultáneamente; muchas veces se llega a una segregación no deseada, la cual puede evitarse con la técnica del secado por aspersión que además de ser mucho más rápida, puede aplicarse a la mayoría de los elementos.

Existen 3 métodos importantes de secado por aspersión, cuyo principio es muy parecido. En todos los casos se rocían soluciones acuosas de sulfato, nitrato, citrato, acetato, oxalato o formiato, que contienen cada uno de los elementos mezclados idealmente. Lo único que varía en estos métodos es el medio en el que se rocía: aire calentado, alcohol y n-hexano líquido a  $-60^{\circ}\text{C}$ . Es muy importante que las gotas sean muy pequeñas y que no necesiten recorrer distancias grandes en el medio. De esta manera se evita una mezcla selectiva y se pueden transformar las gotitas de las sales secas u óxidos.

Las gotas cuyo diámetro es de 20 a  $100\mu$ , llegan a medir aproximadamente  $0.1\mu$  después de ser calcinadas hasta óxidos. Son extremadamente reactivas, y pueden, a temperaturas marcadamente más bajas, reaccionar hasta los óxidos y ser sinterizadas.

Debe de tomarse en cuenta, naturalmente, que se requiere de una energía de compresión muy grande.

El método de la congelación en seco, tomado de la industria de alimentos, es igualmente un método de secado por aspersión, que utiliza temperaturas muy bajas. La solución de sales al 20 ó 30% se somete a aspersión en hexano a  $-10^{\circ}\text{C}$ , bajo agitación constante. Las gotas de 0.2 a  $0.5\mu\text{m}$  se congelan e inmediatamente se depositan en el fondo, ya que el hexano es específicamente más ligero. Posteriormente se colocan dentro de un secador congelado a  $-30^{\circ}\text{C}$  para eliminar el solvente subsecuente, y se calienta lentamente hasta que sublima toda el agua de cristalización.

Los agregados secos, en forma de esferas, se calcinan hasta óxidos en un horno. El tamaño de los granos, de acuerdo a la composición y a la temperatura, es alrededor de 0.5 a  $5\mu\text{m}$ .

Una variante menos conocida es secar por congelación en  $\text{N}_2$  líquido. La ventaja está en que es más fácil la evaporación del  $\text{N}_2$  que la del hexano. Con este método de secado por congelación se pueden obtener partículas de 0.1 a  $0.2\mu\text{m}$ .

Dentro de los métodos químicos por vía húmeda se cuenta también con el proceso de sol-gel el cual se puede lograr ya sea con la precipitación de una solución de la sal del metal, o agregando iones primarios (ruta organometálica).

#### TAMANO DE PARTICULA

Existen cientos de técnicas para determinar el tamaño de las parti-

cuilas empleadas en la elaboración de productos cerámicos. esto se debe a que la calidad y propiedades de la pieza están íntimamente relacionadas con las dimensiones de las partículas que constituyen la materia prima utilizada.

#### TAMIZADO.

Un procedimiento muy común en la determinación del tamaño de las partículas de un polvo es la del tamizado por medio de mallas. Esta serie de mallas está constituida por tela de alambre de aberturas diferentes. estas mallas tienen 8 pulgadas (20.32 cm) de diámetro generalmente y están montadas sobre bastidores de latón los cuales permiten ponerse una sobre otra, con la malla mas abierta hasta arriba y la mas fina hasta abajo. si se introduce la muestra sobre la malla superior en el conjunto, y este conjunto se sacude, la muestra caerá y se separará en fracciones clasificadas según el tamaño sobre las mallas mas finas progresivamente. El material que pasa através de la malla mas fina se acumula en una charola hasta abajo del conjunto. existen tamizadoras que llevan a cabo el secudimiento de las mallas. Cuando se ha acabado de tamizar, se separan las mallas y se obtiene el polvo clasificado.

A pesar de que el tamaño de las aberturas de las mallas está calculado, comúnmente se hace referencia a las mallas de acuerdo a su número, es decir, el número de aberturas de la malla por pulgada sobre la superficie de la malla. Mientras mayor es el número de la malla, menor es la abertura de la misma.

MALLA NUMERO	ABERTURA (en mm)
3	6.35
4	4.76
6	3.36
8	2.38
12	1.68
16	1.19
20	0.84
30	0.59
40	0.42
50	0.297
70	0.21
100	0.149
200	0.074
325	0.044

Las mallas de alambre tejido, especialmente las de menor tamaño, son muy delicadas y se dañan fácilmente. La tela de alambre puede romperse o rasgarse con facilidad al limpiarse, y hasta pequeñas presiones sobre la superficie pueden distorsionar las aberturas de las mallas. Se deben por lo tanto cepillar suavemente con cepillos especiales por la parte de atrás de la tela para limpiarse. Se pueden lavar con jabón y agua tibia, pero deben de evitarse los reactivos fuertes.

Entre la gran cantidad de técnicas que existen para la clasificac---

ción de las partículas según sus dimensiones, están el microscopio y el granulómetro.

#### CALENTAMIENTO

##### VITRIFICACION Y SINTERIZACION.

La maduración de un cuerpo cerámico puede efectuarse de dos maneras si durante el calentamiento se forma vidrio por fusión parcial, el proceso de maduración se llama vitrificación; si no existe líquido presente durante el calentamiento, el proceso se llama sinterización. (La sinterización también puede ocurrir cuando está presente una fase líquida, especialmente cuando aquella fase líquida tiende a ayudar en la velocidad del movimiento atómico de una partícula hacia otra).

En ambos casos, los resultados finales del calentamiento son los mismos, es decir, la reducción o eliminación de poros acompañada por la disminución del volumen y un aumento en la densidad, y la unión de granos cristalinos para formar una masa dura y resistente.

La mayoría de las cerámicas sufren vitrificación durante el calentamiento. Al aumentar la temperatura, se queman las impurezas, se elimina el agua y los sulfatos y carbonatos empiezan a descomponerse. Todos estos procesos producen gases los cuales deben salir de la pieza atravesando la superficie por poros interconectados. Al seguir calentando, algunos de los minerales se transforman a nuevas formas, y los fluidos presentes reaccionan con los minerales en descomposición para formar sílica líquidos o vidrios.

Al seguir incrementando la temperatura, se forma mas cantidad de vidrio, el cual empieza a unir los gránulos que no han fundido por medio de fuerzas de tensión superficial, causando así un encogimiento de la pieza, y un aumento en la densidad. si se permite que el proceso de la formación de vidrio continúe por mucho tiempo (ya sea por temperaturas muy altas, o por dejarse indefinidamente a temperatura de reblandecimiento), una gran cantidad de la masa se volverá líquida, y ya no permitirá que soporte su propio peso. si ésto ocurre, la masa se deformará, y el artículo será estropeado.

Cuando se ha alcanzado el grado adecuado de maduración, se enfría el artículo. el enfriamiento hace que el vidrio se endurezca y forme así uniones rígidas entre los gránulos cristalinos restantes.

el papel de la sílice es muy importante en la vitrificación de la cerámica. La sílice sufre varios cambios de estructura durante el calentamiento y el enfriamiento. estos cambios llamados transformaciones polimórficas se efectúan con un cambio de volumen con una consecuente tendencia a causar la fractura de la pieza.

Algunos óxidos puros (como  $Al_2O_3$ ) no forman vidrio. Por el contrario, cuando un artículo constituido por este tipo de óxidos se calienta, los átomos se mueven hacia puntos de contacto entre los granos, lo que da como resultado la unión de los granos particulares para formar masas coherentes. este proceso, sinterización, puede llevarse a cabo por muchos mecanismos atómicos diferentes.

se requiere generalmente de temperaturas muy altas para efectuar-



la densificación a velocidades razonables. La velocidad de densificación aumenta si se disminuye el tamaño inicial del grano.

En muchas ocasiones se puede aumentar la velocidad de sinterización de un material si se adiciona una pequeña cantidad de otros óxidos no formadores de víarico.

#### TERMINADO DE LA PIEZA

El acabado de la pieza es una tarea muy importante en la producción de materiales cerámicos (especialmente de ornamentación), el cual se logra lijando y puliendo las superficies.

Para lijar un producto es posible utilizar gránulos abrasivos sueltos ya sea sobre una placa de víarico o un disco de metal rotatorio, o con el uso de papeles abrasivos (lijas). Existen gránulos y lijas de muchas dimensiones. Las lijas más gruesas rebajan el material con mucho mayor rapidez que las más finas. Al cambiar a una lija más fina, la pieza debe de lavarse cuidadosamente para eliminar las partículas gruesas de material abrasivo. Los materiales muy duros, se lijan por medio de un disco de diamante. Todas las operaciones de lijado se hacen en húmedo.

Cuando la pieza está perfectamente lijada, se debe pulir para eliminar la capa que ha sido burdamente rayada. Generalmente se pulie sobre un disco de cera o uno cubierto con tela (pañó), y se utiliza una pasta que contenga astillas muy finas de diamante, o polvo de alúmina.

Se requieren muchos pasos en los cuales se utilizan polvos más finos sucesivamente, hasta terminar con un polvo de  $0.05 \mu$  m aproximadamente.

te. La muestra debe de lavarse en una lavadora ultrasónica entre cada u no de los pasos para evitar que se mezclen los abrasivos gruesos con los finos.

Al igual que en el lijado, la operación de pulido debe efectuarse - siempre en húmedo.

#### MÉTODOS FISIQUÍMICOS DE ANÁLISIS

A continuación se hace una descripción breve de los distintos métodos que se usaron durante el desarrollo de esta tesis para controlar las reacciones y fijar las condiciones óptimas de las mismas.

#### RAYOS X

Los rayos X constituyen la parte del espectro electromagnético que tiene longitudes de onda menores que la radiación ultravioleta, pero mayores que los rayos gamma. Estas ondas muy energéticas son invisibles - al ojo, pero pueden ser detectadas con película fotográfica o con detectores especiales tales como contadores Geiger. Algunos métodos analíticos muy importantes que involucran la interacción de los rayos X con materiales son de uso común en el campo de la cerámica.

Cuando un haz de rayos X incide sobre un sólido cristalino, se produce un patrón de interferencia. Este patrón se genera por la difrac--- ción de los rayos X por los planos de átomos en el cristal, de la misma manera en que una rejilla de difracción produce un patrón de interferen--

cia con un haz de luz. Ya que el patrón de interferencia (difracción) es totalmente diferente para cada sustancia cristalina, la difracción por rayos X se ha convertido en un método común para la identificación de materiales.

Cada material cristalino contiene muchas familias diferentes de planos cristalinos paralelos. El espaciamiento o distancia de separación interplanar entre los planos individuales en una sola familia es uniforme y es característica de la estructura del material.

Si se baña un cristal con un haz de rayos X y se gira lentamente de tal manera que cada una de las familias de los planos atómicos roten a través del haz, los rayos X serán absorbidos la mayor parte del tiempo, pero ocasionalmente se difractará un rayo hacia afuera del cristal. Las condiciones especiales que deben encontrarse antes de que se pueda llevar a cabo esta difracción, están dadas por la ecuación de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X y  $\theta$  el ángulo entre el haz incidente o el haz difractado y los planos de los cristales difractantes. El valor de  $d$  calculado a partir de la ecuación de Bragg es el espaciamiento interplanar para el conjunto particular de planos responsables de la difracción del haz.

Los rayos X usados en la difracción son monocromáticos, haciendo la ecuación de Bragg fácil de aplicar. El espécimen está generalmente en la forma de un polvo fino sobre un soporte rotador bañado en el haz.

Los ángulos a los cuales ocurre la difracción se determinan ya sea con un contador Geiger móvil o con una película sensible que rodea al espécimen.

Ya que cada material cristalino tiene un conjunto único de espaciamientos  $d$ , los cuales están disponibles en tablas, el patrón de difracción permite la identificación del material. Si el espécimen es una mezcla de minerales, el trabajo de identificación es más complicado pero puede efectuarse si se tiene un poco más de experiencia.

#### ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL (DTA)

Las arcillas y otras materias primas que cambian de composición o estructura al ser calentadas pueden ser identificadas comparando las diferencias de temperatura que se desarrollan cuando se calienta la muestra y una sustancia inerte (generalmente óxido de aluminio) bajo las mismas condiciones controladas. La muestra absorbe calor (reacción endotérmica) o expela calor (reacción exotérmica), al sufrir cambios estructurales, descomponerse, fundir, etc. Ya que la sustancia tipo no sufre cambios durante el calentamiento, una reacción endotérmica hará que la muestra permanezca más fría que la sustancia tipo hasta que la reacción se lleve a cabo completamente, mientras que una reacción exotérmica hará que la muestra se caliente más rápidamente que la sustancia tipo.

La diferencia de temperaturas entre la muestra y la sustancia tipo se determina con termopares y se construye una gráfica con los datos de la temperatura de la sustancia tipo. Las reacciones aparecen como picos o picos "invertidos" - siendo los picos endotérmicos de dirección opues-

ta a los exotérmicos.

Muchas arcillas específicas y otros materiales han sido sometidos a análisis térmico diferencial, y las muestras pueden identificarse por comparación con una colección de datos proporcionada por Mackenzie. (R. C. Mackenzie, *Differential Thermal Analysis*, Academic Press, London, New York, (1972).

### MICROSCOPIO

El ojo humano tiene capacidad de distinguir entre dos partículas adyacentes si su diámetro es mayor a 0.2 mm. Las partículas de menor tamaño deben de observarse por medio de técnicas microscópicas.

El aumento obtenido en un microscopio óptico puede variar desde 5X hasta 1000X. Existe un límite de resolución debido a la longitud de onda de la luz visible. Para observar objetos menores a  $1\mu\text{m}$ , se debe de utilizar el microscopio electrónico. El límite de resolución de un microscopio de este tipo es del orden de  $0.001\mu\text{m}$ , y se pueden obtener aumentos hasta de 1 000 000X.

Todos los microscopios poseen los siguientes aditamentos básicos:

1. Una fuente de iluminación y un conjunto de lentes para concentrar esta iluminación sobre la muestra (el condensador).
2. Una plataforma sobre la cual se coloca la muestra.
3. Un conjunto de lentes que forman una imagen magnificada de la muestra dentro del microscopio (los objetivos).
4. Un conjunto de lentes para magnificar la imagen aún más y proyectar-

la hacia el ojo de la cámara (el ocular).

5. Un medio para enfocar la imagen ya sea moviendo el objetivo o el soporte de tal manera que pueda cambiarse su distancia de separación.

Uno de los múltiples usos del microscopio óptico es en la determinación de la estructura cristalina de los minerales; se puede distinguir una sustancia isotrópica de una ópticamente anisotrópica o doblemente refractiva. Los vidrios (amorfos) y los cristales cúbicos son isotrópicos. Los cristales hexagonales, tetragonales, ortorrómbicos, monoclinicos y triclínicos son anisotrópicos.

Si se quita el analizador del tubo del microscopio y se observa una sustancia isotrópica sobre el soporte del microscopio, se notará que el campo de visión está iluminado. Permanece iluminado para todas las posiciones del soporte, ya que la luz polarizada que emerge del polarizador pasa a través de una sustancia anisotrópica y al ojo sin ningún cambio. Pero cuando se coloca el analizador nuevamente con su dirección de vibración perpendicular a aquella del polarizador, el campo de visión es oscuro y así permanece al rotar el soporte. Esto se debe a que la luz emergente del objeto sobre el soporte vibra paralelamente a la dirección de vibración del polarizador. Esta dirección, sin embargo, se encuentra formando ángulo recto con el analizador, estando los prismas cruzados, y por lo tanto, la luz no pasa a través del Nicol superior. Por lo tanto, todas las sustancias isotrópicas aparecen oscuras entre los Nicols cruzados.

En las sustancias isotrópicas, todas las secciones permanecen oscuras a través de los  $360^{\circ}$ .

En las sustancias anisotrópicas, no todas las secciones permanecen oscuras a través de  $360^{\circ}$ . Algunas aparecen iluminadas y oscuras cuatro veces; otras permanecen uniformemente iluminadas.

#### MÉTODOS FÍSICOS DE ANÁLISIS

A continuación se describen los métodos empleados en la determinación de las propiedades físicas de los silicatos sintetizados.

#### DUREZA

La dureza es una de las propiedades más características de los materiales cerámicos, pero debido a su fragilidad, la dureza es también una de las propiedades más difíciles de medir.

Existen varios métodos para determinar la dureza de un material. Entre ellos están la resistencia a la penetración y la resistencia al rayado.

#### RESISTENCIA A LA PENETRACION.

Este método consiste en dejar caer una punta de diamante sobre la superficie del material al cual se le va a determinar la dureza, y medir posteriormente la profundidad de la penetración. La "Alumina Ceramic Manufacturing Association" ha establecido normas de dureza utilizando la -

escala de dureza de Rockwell 45 N, la cual se conoce ahora como ASTM D - 785. La prueba se efectúa sobre superficies pulidas empleando una carga de 45 kilogramos en la punta del diamante.

Generalmente se utiliza la punta de diamante, aunque ésta puede ser sustituida por otro material. La carga también puede variarse.

El aparato utilizado para medir este tipo de dureza se llama durómetro, y su manejo es el siguiente: Se coloca la muestra sobre un soporte del aparato. Se ilumina la pieza con un rayo de luz incidente proveniente de una lámpara próxima. Con la ayuda de dicho rayo, se localiza un punto en la muestra, el cual será detectado en una pantalla que se encuentra en un extremo del aparato. Esto se hace con el fin de localizar el punto exacto donde se efectuará la fisura del material, y encontrarla posteriormente para la medición de la huella. Se deja caer la carga sobre la muestra, y se localiza y mide la penetración. A partir del dato obtenido, se encuentra la dureza en tablas.

#### RESISTENCIA AL RAYADO.

Este tipo de medida de dureza es de gran importancia en el reconocimiento rápido de minerales, ya que la dureza aproximada de una muestra puede determinarse fácilmente.

La resistencia al rayado se mide relativamente en términos de la escala de Mohs, la cual consiste de 10 minerales arreglados en orden creciente de dureza, de la siguiente manera:



1. talco	6. ortoclasa
2. yeso	7. cuarzo
3. calcita	8. topacio
4. fluorita	9. corindón
5. apatita	10. diamante

El topacio es sustituido algunas veces por berilo, de dureza 7.5 --  
 8. Los valores asignados a los miembros de esta escala indican simplemente una dureza relativa.

Las sustancias que son rayadas y a su vez rayan alguno de los miembros de la escala, se dice que tienen la dureza asignada a dicho miembro. Si un mineral es rayado por el cuarzo (7) pero no por la ortoclasa (6), tiene una dureza de 6.5.

En la determinación de la dureza de un mineral, la huella debe de ser lo mas corta posible, no mayor de 1/4 de pulgada (0.64 cm), y debe de tenerse cuidado de distinguir entre una rayadura o un residuo del material por determinar (éste se elimina fácilmente al frotar).

La dureza de cristales y de muestras pequeñas, así como de piedras-preciosas no cortadas, se determina mejor con lápices de dureza. Los minerales que se montan sobre las plumillas son los siguientes:

ortoclasa 6	crisoberilo 8 1/2
cuarzo 7	corindón 9
zirconio 7 1/2	diamante 10
topacio 8	

Para las piedras preciosas generalmente se utiliza primero la navaja de acero. Si el material se ve afectado, la dureza de éste es menor a 7. La hoja no rayará piedras mas duras que 7, sino que se resbalará sobre la superficie del material, dejando a menudo una huella de acero. Ya que muchas piedras de imitación, especialmente aquéllas de vidrio tienen una dureza menor a 7, mientras que las piedras preciosas reales son mucho mas duras, esta prueba sencilla con la hoja de acero, es muy útil para distinguir las.

Ya que la dureza se expresa en términos de una escala numérica, debe de inferirse que la dureza de un mineral es una cantidad constante. Sin embargo esto no es correcto, ya que la dureza de un mineral varía con la dirección cristalográfica. La variación es generalmente tan pequeña, que no puede detectarse por los métodos usuales; sin embargo, en algunos minerales es bastante marcada, y debe de ser tomada en cuenta.

Existe otra escala para determinar la resistencia al rayado, en la cual el diamante tiene una dureza relativa de 10. Los demás minerales permanecen invariables.

#### DENSIDAD RELATIVA

La densidad de cualquier material, ya sea sólido, líquido o gas, se define como el peso por unidad de volumen. Las unidades de esta cantidad son generalmente lb/ft<sup>3</sup> ó g/cm<sup>3</sup>. La densidad es probablemente la propiedad que más se mide y reporta para todos los tipos de cerámicas. Ya que los cálculos de densidad requieren que el peso de la muestra sea

dividido entre su volumen, la medida del volumen constituye una parte inportante para cualquier determinación de densidad.

Una manera directa de medir el volumen de un objeto sólido es por medio del desplazamiento de fluidos. Si un recipiente está completamente lleno con algún líquido tal como agua, y si se coloca un sólido cuidadosamente sobre la superficie del agua y se le deja sumergir, parte del agua se derramará. El volumen de agua desplazada por el sólido debe ser exactamente igual al volumen externo del sólido.

La densidad relativa de un material es simplemente la relación entre la densidad del material y la densidad del agua pura; ya que ambas cantidades en esta relación tienen las mismas unidades, la densidad relativa es una cantidad adimensional.

Uno de los métodos para medir la densidad relativa es por picnometría. La medición se efectúa con la ayuda de un picnómetro y de una balanza analítica de gran precisión.

Para determinar la densidad relativa es necesario conocer el volumen y el peso del picnómetro utilizado (perfectamente limpio y seco), el volumen y el peso del agua que puede ser introducido dentro del picnómetro, la densidad del agua, el peso de la muestra, el peso del picnómetro con muestra y el peso del picnómetro con muestra y agua. Se calcula así el volumen de agua desplazada por la muestra, y de ahí su densidad.

Los cálculos que se hacen para obtener la densidad relativa son:

$$w'_{H_2O} = \frac{w}{(p+m+H_2O)} - \frac{w}{(y+m)}$$

$$V = w_{\text{H}_2\text{O}} - w'_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$\rho_{\text{rel}} = \frac{w}{V}$$

donde,

$w$  = peso de la muestra.

$w_{\text{H}_2\text{O}}$  = peso del H<sub>2</sub>O dentro del picnómetro = volumen del agua dentro del picnómetro, (ya que la densidad del agua se toma como uno).

$w_{(p+m)}$  = peso (picnómetro + muestra)

$w'_{(p+m+\text{H}_2\text{O})}$  = peso (picnómetro + muestra + agua).

$w'_{\text{H}_2\text{O}}$  = peso del agua que queda en el picnómetro después de introducir se la muestra = volumen de agua que queda en el picnómetro.

$V$  = volumen de agua desplazada = volumen de la muestra.

$\rho_{\text{rel}}$  = densidad relativa.

### TRABAJO EXPERIMENTAL

Se sintetizaron centros de color en matrices de silicato a partir de una de las formulaciones sugeridas en la patente de H. J. Kahn.

Se hizo un estudio comparativo entre las propiedades físicas y la estructura interna de los productos obtenidos.

En cuanto a las propiedades físicas de los centros de color, se estudió la apariencia externa, la coloración, dureza, resistencia al rayado y la densidad relativa de los productos obtenidos.

Desde el punto de vista de la estructura interna y propiedades de las matrices de silicatos, se determinó el punto de fusión, temperatura de sinterización, temperatura y tiempo óptimo para la cristalización, y fases presentes dentro de la estructura cristalina.

### SERIE I - IV

#### FORMULACION.

Los centros de color en matrices de silicato se obtuvieron utilizando la siguiente formulación:

óxido de plomo	PbO	43.4% en peso
silice	$SiO_2$	8.7
feldespato de potasio	$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$	17.3
caolín	$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$	4.3
óxido de zinc	ZnO	12.9

nefelina	$K_2O \cdot 3Ba_2O \cdot 4Al_2O_3 \cdot 9SiO_2$	12.0% en peso
$Cr_2O_3$ , $NmO$ , $FeO$ , $CoO$ , $NiO$ , $CuO$		0.5

La patente de H. J. Kahn mencionaba algunos cambios en la formulación para la obtención de coloraciones diferentes. En este caso se utilizaron siempre los mismos componentes, variándose únicamente el óxido del metal de transición según el color deseado.

#### TRATAMIENTOS DIVERSOS.

Después de pesar los reactivos en balanza granataria, se mezclaron con la ayuda de un mortero hasta obtener un polvo fino y homogéneo.

Esta mezcla fué tratada de diferentes formas:

#### GRUPO I.

La mezcla se puso dentro de un crisol refractario y se metió a la mufla. A  $1200^{\circ}C$  se encontraba perfectamente fundida, por lo que se sacó y enfrió bruscamente a temperatura ambiente.

El producto presentaba una superficie muy rugosa y llena de burbujas, por lo que en lugar de sacarlo inmediatamente de la mufla se le dejó permanecer en estado líquido ( $1200^{\circ}C$ ) durante diferentes tiempos. Después de ver los resultados cada 30 minutos, se obtuvo una superficie completamente lisa y libre de irregularidades a las 5 horas.

Sin embargo, a pesar de la desaparición de burbujas, la muestra presentaba cuarteaduras. Se vió que éstas podían eliminarse si la pieza se

dejaba enfriar lentamente dentro de la mufa.

El producto así obtenido queda totalmente adherido al crisol. Para eliminarlo, es necesario rebajarlo con la ayuda de un esmeril. Cabe mencionar aquí que se debe utilizar un crisol con fondo plano para evitar pérdida innecesaria de producto ante la acción del esmeril.

Posteriormente se lijó la superficie del producto ya libre de impurezas y se pulió en una pulidora de disco giratorio con la ayuda de alúmina y agua.

#### GRUPO II.

El producto obtenido en I se sometió a diferentes temperaturas de maduración, variándose también el tiempo de calentamiento.

700°C	750°C	800°C	850°C	900°C	1000°C	1050°C
10 min	10 min	10 min	10 min	10 min	10 min	5 min
1/2 h	1/2 h	1/2 h	15 min	15 min		
1 h	1 h	1 h	1/2 h			
1 1/2 h	1 1/2 h	1 1/2 h	1 h			
2 h	2 h	1 3/4 h				
2 1/2 h	3 h	2 h				
3 h	5 h	2 1/2 h				
5 h	10 h	3 h				
7 h	18 h	5 h				
10 h		7 h				

700°C	750°C	800°C
15 h		8 h
18 h		10 h
22 h		12 h
		15 h
		17 h
		18 h
		20 h
		22 h

### GRUPO III.

La mezcla se sometió a un calentamiento a 1200°C durante 3 horas. - La masa totalmente líquida se vació sobre agua fría.

El producto obtenido por medio de la frita se pulverizó con el mortero, y algunas veces con la ayuda de un molino de bolas.

El tamaño de las partículas con que se trabajó es importante en la obtención de resultados; es por esto que fué necesario clasificarlas según su tamaño. Esta clasificación se hizo con la ayuda de mallas del número 40, 50, 80, 150, 200 y 325.

El polvo se dividió posteriormente en dos grupos: aquél que lograba pasar la malla 325, y aquél que no la pasaba. El polvo restante se movió nuevamente hasta obtener el tamaño deseado, ya que los difractogramas de las muestras que habían sido preparadas con partículas mayores a malla 325 mostraron un grado de cristalización menor. Después de obte-



ner esta información se trabajó siempre con las partículas mas pequeñas.

Se molió un pedazo de ladrillo refractario hasta obtener un polvo muy fino. Se colocó una pequeña capa de este polvo sobre la base de un soporte de nifla, el cual tenía un pequeño agujero ligeramente cónico en el centro, y que hizo las veces de crisol.

El silicato finamente molido y clasificado, se colocó con la ayuda de una espátula sobre el polvo de ladrillo dentro del crisol.

Se calentó a diferentes temperaturas, variándose también los tiempos:

700°C	750°C	800°C	850°C	900°C	1000°C	1050°C
10 min	10 min	10 min	10 min	10 min	10 min	5 min
1 1/2 h	1/2 h	1/2 h	15 min	15 min		
1 h	1 h	1 h	1 1/2 h			
1 1/2 h	2 h	1 1/2 h	1 h			
2 h	3 h	1 3/4 h				
3 h	5 h	2 h				
5 h	10 h	2 1/2 h				
7 h	18 h	3 h				
10 h		4 h				
15 h		5 h				
18 h		6 h				
22 h		7 h				
		8 h				

800° C

9 h

10 h

11 h

12 h

13 h

14 h

15 h

16 h

Se lijó y pulió la superficie del producto obtenido para evitar con terminación del ladrillo refractario utilizado para aislar.

Cuando la temperatura a la que se trabaja es igual o superior a la temperatura de fusión, debe de tenerse cuidado de que el crisolito no quede ladeado dentro de la mufa, ya que el producto quedará adherido a las paredes de éste (ésto es para cuando se quiere obtener una pieza en la cual solamente funda su superficie). Cuando el producto queda adherido por una superficie pequeña, se puede limpiar el crisol calentando muevamente al rojo y despegando con la ayuda de una espátula. Cuando la adhesión es total, es necesario cortar la parte afectada (con una sierra) y hacer el agujero muevamente con la ayuda de un taladro.

#### GRUPO IV.

Se hicieron pastillas aplicándose una presión de 10 000 psi al polvo

previamente clasificado según el tamaño de la partícula.

El polvo (de 325 mallas), se mezcló con agua y goma para lograr mayor adherencia.

Al someter las pastillas a temperatura, desde  $100^{\circ}\text{C}$ , éstas se quebraban. Estas cuarteaduras se debían a la presencia de la goma, por lo que en adelante se hicieron pastillas con la ayuda de agua únicamente, y en algunos casos sin ella, ya que no era necesario.

Estas pastillas se colocaron sobre trozos de ladrillo (cubierto a su vez con polvo finamente molido para evitar adherencia a la mufa) y se sometieron a temperatura, variándose también el tiempo de calentamiento. (Estas temperaturas y tiempos fueron los mismos que los utilizados para III (Ver cuadro anterior)).

Al igual que en III, se pulió y lijó la superficie de los productos obtenidos.

#### SERIE II - IV L

Después de observar los resultados obtenidos con la ayuda de rayos-X, se sintetizó larsenita  $\text{PbZnSiO}_4$ , mezclándose  $\text{PbO}$ ,  $\text{ZnO}$ , y  $\text{SiO}_2$  en proporciones de una mol:

óxido de plomo	$\text{PbO}$	61.21% en peso
óxido de zinc	$\text{ZnO}$	22.31
sílice	$\text{SiO}_2$	16.48

Esta mezcla se homogeneizó y pulverizó con la ayuda de un mortero y se siguieron los mismos pasos que los seguidos para la formulación sugerida por H. J. Kahn, es decir (I - IV).

Además de sintetizar larsenita pura, se trabajó añadiendo 0.5% en peso de los óxidos de los metales de transición con que se había trabajado anteriormente, (Cr, Mn, Fe, Co, Ni y Cu).

## ANALISIS Y RESULTADOS

### APARIENCIA EXTERNA

#### COLORACION.

Se obtuvieron productos de diferente coloración dependiendo del óxido del metal de transición utilizado en la composición.

$\text{Cr}_2\text{O}_3$	café pálido
MnO	morado-café
FeO	amarillo
CoO	azul
NiO	gris-azul
CuO	verde
Sin óxido	amarillo pálido

#### GRUPO I.

A simple vista puede decirse que se trata de un vidrio, ya que la pieza es totalmente transparente.

Cuando permanece dentro de la mufia a  $1200^\circ\text{C}$  durante 5 horas o más, su superficie es totalmente homogénea y libre de burbujas; no presenta cuarteduras cuando el enfriamiento no es muy brusco.

La pieza es muy brillante y presenta coloración muy intensa; es de apariencia lustrosa, ligeramente grasosa al tacto.

## GRUPO II.

La brillantez e intensidad del color disminuye en la superficie, mientras que el interior de la pieza conserva el mismo aspecto que I. La superficie de la pieza se vuelve mas opaca, tendiendo al color amarillo al aumentar el tiempo de calentamiento a  $800^{\circ}\text{C}$  (o temperaturas cercanas). El grosor de esta capa aumenta también con el tiempo creciendo hacia adentro de la pieza.

A temperaturas inferiores a  $700^{\circ}\text{C}$  este fenómeno es tan lento que no se detecta fácilmente. A temperaturas superiores a  $850^{\circ}\text{C}$ , las piezas comienzan a fundir, obteniéndose resultados idénticos a I.

## GRUPO III.

Los productos obtenidos pueden clasificarse en 2 grupos: aquéllos - cuya superficie fundió, y aquéllos en los cuales no fundió (pieza sinterizada).

### Superficie fundida.

Cuando el polvo se sometió a calentamiento a temperaturas mayores a  $850^{\circ}\text{C}$ , fundió la superficie del producto. Si se prolonga el tiempo de calentamiento (por más de 1 hora), o se aumenta la temperatura, el resultado es idéntico a I. Si se saca de la mufla inmediatamente, se obtienen piedritas que toman la forma del crisol en que se calentaron, pero no quedan adheridas a él; adquieren superficie convexa. Presentan gran brillantez, pero no son transparentes ni translúcidas. Son de color muy intenso, aunque no tanto como I. Después de lijar y pulir su base, ésta

presenta la misma coloración e intensidad de brillo que la superficie fundida. Si después del primer calentamiento, se deja fundir su superficie una o varias veces más, se obtiene cada vez mayor intensidad en el color.

#### Pieza sinterizada.

Cuando se somete el polvo a calentamiento, éste forma una masa dura aunque no se llegue al punto de fusión. Esta piedra es totalmente opaca y la intensidad del color disminuye al acercarse a la temperatura de cristalización y al aumentarse el tiempo de calentamiento. Se obtiene así un color lechoso muy pálido que tiende a llegar al blanco.

#### GRUPO IV.

Al igual que en III, los productos obtenidos en IV se clasificaron en dos grupos: aquéllos cuya superficie fundió, y aquéllos que fueron sinterizados. En ambos casos se obtuvieron resultados idénticos a los obtenidos en III, variando únicamente la forma del producto, ya que aquí el polvo se trató en forma de pastillas.

#### GRUPO I L.

Se observó que la mezcla empezaba a fundir incongruentemente a 1000°C. A esta temperatura, aparecía una parte totalmente líquida, pero otra parte, de color amarillo, permanecía en estado sólido. Al llegar a 1200°C, toda la mezcla estaba fundida; sin embargo, no se alcanzó la homogeneización total del líquido sino hasta los 1250°C. A esta temperatu

ra, la mezcla abate el punto de fusión del crisol en el que se está llevando a cabo la reacción, por lo que éste se perfora y el material del crisol contamina la mezcla. Esto se debe a la gran cantidad de PbO y ZnO (ambos muy buenos fundentes, especialmente el PbO), presentes en la composición. Se hizo la prueba con crisoles de diferente composición de material refractario, escurriéndose siempre el material en estado líquido por el fondo del crisol. Se trató de utilizar platino, pero éste era atacado por los metales de transición.

Sin embargo, se logró obtener una pieza libre de impurezas rebajando el crisol y el material contaminante con el esmeril.

Ya que la mezcla funde incongruentemente a los  $1000^{\circ}\text{C}$ , se pudieron separar ambos componentes, lo cual fué de gran utilidad en la determinación de las fases presentes en la estructura cristalina.

La fase líquida se pulverizó perfectamente y se calentó a  $1200^{\circ}\text{C}$  durante 5 horas. A esta temperatura, la mezcla estaba completamente líquida. Se enfrió lentamente dentro de la mufla. El resultado fué idéntico a I.

La fase sólida se trató en la misma forma que I. Esta fase no alcanzó el estado líquido sino hasta los  $1250^{\circ}\text{C}$  (en este punto, el crisol es atacado). Se obtuvo un producto amarillo en todos los casos, sin importar el metal de transición que se había adicionado en la mezcla original. El producto es poroso; presenta grandes burbujas. A simple vista se puede decir que se trata de una estructura cristalina, y no de un material amorfo.



Otra de las pruebas consistió en pulverizar ambas fases juntas, hagta obtener un polvo fino y homogéneo. Esta mezcla se calentó durante 5-  
horas a  $1250^{\circ}\text{C}$ .

Cuando el crisol se enfría lentamente dentro de la mufla, se obtiene un producto en el cual aparecen dos fases perfectamente diferenciadas. La Parte superior presenta una especie de fibras orientadas; a simple -  
vista puede decirse que son cristales. Esta fase es opaca y se aprecian  
pequeñísimas burbujas en las superficies de contacto con el crisol. La-  
fase inferior es idéntica a I. La coloración se encuentra homogéneamen-  
te distribuida en ambas fases.

Sin embargo, cuando el crisol se enfría bruscamente, el producto es  
totalmente homogéneo. No aparecen cuarteaduras en la superficie. El re  
sultado es una piedra traslúcida o semiopeca.

#### GRUPO II L.

El producto obtenido a partir de la fase líquida sufre el mismo cam  
bio que II.

Al tratar la fase sólida (amarilla), no se detecta ningún cambio vi  
sible, hasta los  $1000^{\circ}\text{C}$ , donde la pieza empieza a reblandecerse.

Cuando se calienta el producto traslúcido (entre  $700$  y  $850^{\circ}\text{C}$ ) se -  
forma una capa amarilla en la superficie de la pieza, la cual crece ha-  
cia adentro. Esta capa incrementa su grosor junto con el tiempo de ca-  
lentamiento. Este fenómeno se intensifica a los  $800^{\circ}\text{C}$  y disminuye pro-  
gresivamente al alejarse de esta temperatura (hacia ambos lados). El in

terior de la pieza no sufre alteraciones.

#### GRUPOS III L y IV L.

Los silicatos son idénticos a los obtenidos en III y IV respectivamente, con excepción de aquéllos con superficie fundida obtenidos a partir de la fase sólida, donde las piezas son brillantes de color amarillo y con superficie estríada en lugar de lisa. Y aquéllos, también con superficie fundida, obtenidos a partir del producto semicoco I L, los cules presentan gran cantidad de poros y burbujas, (no son homogéneos ni en coloración ni en consistencia).

El metal de transición es el responsable de la coloración del producto obtenido.

No se conoce el número de oxidación del elemento de transición después de que la reacción se ha efectuado, ya que el análisis por difracción de rayos X no indica unión de éste con los demás compuestos. Esto se debe a que no forma parte de la estructura cristalina, sino que queda disperso en la fase amorfa.

La apariencia externa de los productos está íntimamente relacionada con su estructura interna. Al análisis por difracción de rayos X fué muy útil en la interpretación de los cambios visibles en las piezas debidos a los diferentes tratamientos a los que se sometió la mezcla original.

A 1200<sup>o</sup>C se obtiene, a partir de los componentes de la patente de -

H. J. Kahn, una mezcla homogénea, totalmente amorfa, transparente, muy brillante y de coloración muy intensa. Esta estructura amorfa se arregla dando lugar a una estructura cristalina, por medio de calentamiento a temperaturas menores a aquélla de reblandecimiento. La capa opaca que empieza a crecer en la superficie se debe a la aparición de una nueva fase (cristalina). La temperatura óptima de cristalización es de  $800^{\circ}\text{C}$ . Se observó (por la disminución del color) que a mayor tiempo de calentamiento, mayor grado de cristalización.

Cuando el producto que se somete a calentamiento se encuentra en forma de polvo fino, no se aprecia una separación de fases a simple vista al formarse la estructura cristalina; se aprecia únicamente una disminución uniforme en la intensidad del color. Esto se debe a que el fenómeno de cristalización se efectúa sobre cada una de las partículas que constituyen el polvo, y siendo éstas tan pequeñas, no se distingue la apariencia lechosa del producto. Se observó que el color disminuye al menor el orden en la red cristalina.

En el grupo I L, a diferencia del I, los componentes empezaron a fundir incongruentemente desde los  $1000^{\circ}\text{C}$ , resultando posible la separación de dos fases: una amorfa (de apariencia idéntica a I), y otra cristalina. La fase líquida (amorfa) quedaba homogéneamente coloreada, mientras que la sólida (cristalina), se obtenía siempre libre de coloración. De aquí fué posible concluir que el metal de transición, responsable de la coloración del producto, no forma parte de la estructura cristalina del silicato, sino que queda disperso en la fase vítrea.

Sin embargo, al elevarse la temperatura ( $1250^{\circ}\text{C}$  durante más de 3 horas), el color se distribuye homogéneamente sobre toda la pieza, ya que la fase cristalina se encuentra ya en estado líquido y se efectúa la mezcla. Si el enfriamiento es entonces brusco, las fases no tienen tiempo de separarse y permanecen mezcladas, dando como resultado la apariencia traslúcida debida a la mezcla de una fase totalmente transparente y otra opaca.

Por el contrario, si el enfriamiento es lento, ambas fases logran separarse. Esta separación no es total, ya que el color permanece también en la fase cristalina. El material amorfo es más pesado, depositándose así en el fondo del crisol.

Al comparar la apariencia externa de los productos de la serie I - IV con los de la serie I L - IV L, se observa que la diferencia está dada por la aparición de la fase sólida en la serie I L - IV L. Esta fase es la responsable de la translucidez de las piezas del grupo I L y del interior de las del grupo II L. También a ella se debe la fusión incongruente que da como resultado la aparición de burbujas en los grupos III L y IV L.

La apariencia externa de III y III L y IV y IV L sinterizados es idéntica. También son idénticos I y I L (fase líquida). Esto se debe a que la fase sólida (la cual se encuentra presente en todos los silicatos sintetizados (con excepción del grupo I) aunque sea en mínima proporción) tiende a desaparecer al optimizarse la sinterización.

Además de trabajar con silicatos de una sola coloración se hicieron

piezas utilizando mezclas de fritas obtenidas con diferentes metales de transición. En algunos casos se mezcló homogéneamente; en otros simplemente se espolvoreó la superficie.

Se obtuvieron así, piezas de colores y tonos muy diversos. Algunas veces aparecen manchas o vetas en la superficie o sobre toda la pieza, a centuándose en algunos casos la belleza de las mismas.

También se logró dar forma a los productos obtenidos. Se sinterizó el polvo dando como resultado una pieza dura con la forma del crisol en el que se llevó a cabo la reacción. Esta pieza puede entonces tallarse y pulirse hasta obtener la forma deseada. Si se desea un producto brillante, se calienta nuevamente hasta que empiece a fundir su superficie (ésto no es posible en el caso que haya gran cantidad de fase sólida (villanita) presente ya que la fusión será incongruente y aparecerán burbujas en la pieza).

#### ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL

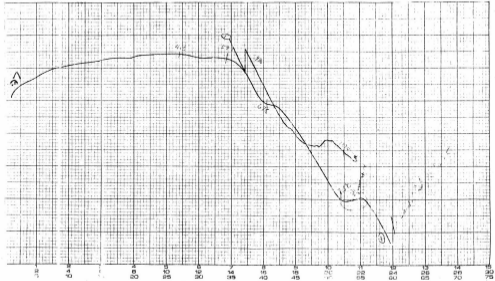
Se corrió una muestra del grupo I (finamente pulverizada) en un analizador térmico diferencial marca Dupont modelo 990, bajo las siguientes condiciones:

celda - 1600<sup>o</sup>C

escala - 0.8 mV/pulg

velocidad de calentamiento - 20<sup>o</sup>/min

sensibilidad - 0.5



atmósfera - aire

No aparecieron picos representativos sobre la gráfica; únicamente se detectó una pequeña variación a los 308°C la cual indica un cambio en la estructura del material. Este tipo de variación en la pendiente de la curva es característico de una cristalización. El análisis con rayos X confirmó posteriormente, la temperatura óptima de cristalización a 300°C.

#### RAYOS X

Se utilizó un difractómetro de Rayos X marca Phillips, modelo LZ 5. La muestra se corrió bajo las siguientes condiciones:

tubo - cobre con  $\lambda = 1.5404$

detector - proporcional

velocidad del goniómetro - 2°/min

voltaje - 40 KV, 20 mA

filtro - níquel

velocidad del papel - 1200 mm/h

constante de tiempo - 4

tasa a la que el detector recibe las cuentas -  $4 \times 10^2$

El trabajo experimental comenzó con la fusión de la mezcla de las materias primas (de la patente de H. J. Kahn) (tratamiento I). El producto obtenido se analizó por medio de rayos X. Los difractogramas indican la presencia de material amorfo únicamente. (difractograma 1).

Se trató entonces de cristalizar el material amorfo. Para esto se-

hizo el tratamiento II. El producto calentado a temperaturas inferiores a  $850^{\circ}\text{C}$  presentaba una capa amarilla opaca en su superficie, la cual crecía en grosor hacia adentro al acercarse a los  $800^{\circ}\text{C}$ ; sin embargo, el interior permanecía idéntico a I. En el análisis de estos productos se encontró que la temperatura óptima de cristalización es de  $800^{\circ}\text{C}$ . Se separó una pequeña cantidad de la fase amarilla y se analizó con rayos X. Aparecieron algunos picos en el difractograma, pero la altura de éstos era muy pequeña. (Difractograma 2). Esta altura creció al aumentarse el tiempo a  $800^{\circ}\text{C}$ . Sin embargo, por la gran cantidad de picos presentes, resultaba imposible la interpretación. (Difractograma 3).

Al analizarse la fase interna, el difractograma resultó idéntico a I (material totalmente amorfo).

Se corrió entonces una muestra constituida por ambas fases. Aparecía aproximadamente el mismo patrón de picos que en la fase amarilla, pero la altura de éstos era aún menor y la interpretación seguía resultando imposible. (Difractograma 4).

El fenómeno de la cristalización a partir de la fase amorfa se efectúa de afuera hacia adentro. Se utilizaron entonces partículas más pequeñas de manera que la cristalización se efectuara más fácilmente (III). Al analizar los productos del grupo III, se encontró efectivamente una mejor cristalización, la cual se detectó con el crecimiento de los picos en los difractogramas. Se notó a su vez un crecimiento ligeramente mayor al aplicar presión sobre la muestra (I) finamente pulverizada, ya que al estar las partículas unidas más íntimamente, la sinterización es-



mejor.

Después de la primera hora de calentamiento a  $800^{\circ}\text{C}$  los principales picos correspondientes a las fases cristalinas presentes, pueden ya ser diferenciados. Los picos mejor definidos (4.88, 4.75, 4.19, 4.11, 4.03, 3.78, 3.45, 3.19, 3.15, 3.11, 3.04, 2.85, 2.79, 2.72, 2.52, 2.24, 2.15, - 2.03, 1.96, 1.89, 1.87, 1.85, 1.73, 1.58, y 1.55) correspondían al compuesto larsenita ( $\text{PbZnSiO}_4$ ). (Difractograma 5).

Quedaban picos de intensidad considerable que no habían sido asignados aún. Por esta razón, se sintetizó larsenita mezclando  $\text{PbO}$ ,  $\text{ZnO}$  y  $\text{SiO}_2$  en proporciones de una mol, y se siguieron los mismos tratamientos que para la serie (I - IV).

Debido a que la larsenita funde incongruentemente a  $1000^{\circ}\text{C}$ , se pudieron separar dos fases con facilidad. Al analizar la fase líquida, se obtuvo el mismo resultado que para I (amorfo). Pero el difractograma obtenido con la fase sólida presentaba un alto grado de cristalización. Los picos presentes tienen gran altura y son muy pocos, comparados con los de los difractogramas de la serie (I - IV). Los picos más representativos se encontraron en 6.96, 4.02, 3.48, 2.83, 2.63, 2.31, 2.01, 1.85 y 1.42. (Difractograma 6), lo cual corresponde exactamente al compuesto willemita  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ .

En los productos de los grupos III y IV en los cuales únicamente fundió su superficie, se logró detectar una mínima cantidad de willemita casi pura. (Difractograma 7). De aquí puede concluirse que la willemita es un intermediario en la formación de larsenita a partir de silicato

amorfo.

De esta manera se encontró que los picos de los difractogramas de la serie (I - IV) que no habían sido asignados todavía, correspondían a la willemita. No se pudo detectar ninguna otra fase cristalina presente en ningún grupo de las series de productos sintetizados.

En el grupo II L se detectó al igual que en II, la aparición de la fase larsenita, aunque sigue predominando la willemita. (Difractograma 8) La temperatura óptima de cristalización es también  $800^{\circ}\text{C}$ . Al optimizar la sinterización (mayor tiempo de calentamiento a  $800^{\circ}\text{C}$ , menor tamaño de partícula, y mayor presión), se incrementa la formación de larsenita y disminuye la cantidad de willemita (Difractograma 8 y 9) y de silicato de plomo amorfo.

La observación al microscopio fué muy útil en la determinación de la desaparición parcial del silicato de plomo después de la sinterización ya que al ser éste un material amorfo, no se pudo detectar por medio del análisis con rayos X.

Se observó que el tiempo es un factor determinante en la formación de cristales. Después de la primera hora de calentamiento a  $800^{\circ}\text{C}$ , la estructura cristalina (serie I - IV) está perfectamente formada, pero la cantidad de cristales sigue aumentando (cada vez mas lentamente) al prolongarse el calentamiento a dicha temperatura. (Difractogramas 10 (10 min), 11 (2 horas), 12 (6 horas) y 13 (12 horas)).

Los productos de ambas series fueron sintetizados ya sea con óxidos de metales de transición (Cr, Mn, Co, Ni, Fe y Cu), o sin ellos. Los -

## 20-607

d	5.19	2.85	4.88	7.59	Pb <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	PbO-ZnO-SiO <sub>2</sub>	★			
l/l <sub>1</sub>	100	90	80	10	Lead Zinc Silicate	(Larsenite)				
Rad. Cat. A	1.5418	Filter No		Dis.	d Å	l/l <sub>1</sub>	hkl	d Å	l/l <sub>1</sub>	hkl
Caroll	l <sub>1</sub>	Diffractometer			7.59	10	110	2.651	4	241
Ref. Ita and Frenkel, <i>Nu. Minerol.</i> , 52 1077-88 (1967)					6.25	6	120	2.576	8	170
					4.88	80	011	2.525	25	350,001
					4.75	20	040	2.442	2	251,022
					4.59	60	111	2.395	4	117,071
Sys. Orthorhombic		S.G. Pna2 <sub>1</sub>			4.11	50	200,140	2.376	6	980
a = 8.24	b <sub>0</sub> 19.00	c <sub>0</sub> 5.05	A 0.454	C 0.266	4.05	50	210	2.341	4	122,121
β		γ	Z 8	Dx 6.12	3.97	2	031	2.265	2	171
Ref. Ibid.					3.93	10	121	2.249	8	261
					3.78	30	220	2.250	8	350,042
ca 40.91	αωβ		αγ 40.96	Sign -	3.56	16	151	2.180	10	212,142
IV	D		mp 1000°C	Color	3.45	20	130,150	2.100	6	222
Ref. Ibid.					3.39	100	201,141	2.080	6	181
Synthetic					3.15	10	210	2.075	6	360
					3.14	54	240	2.068	8	271
					3.04	80	051,221	2.064	8	400
					2.955	6	160	2.051	6	280
					2.854	90	151,231	2.053	8	410
					2.795	30	250	2.044	6	590
See following card					2.720	30	310	2.039	10	351,152

## 20-607A

d	5.19	2.85	4.88	7.59	Pb <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	PbO-ZnO-SiO <sub>2</sub>	★			
l/l <sub>1</sub>	100	90	80	10	Lead Zinc Silicate	(Larsenite)				
Rad. Cat. A	1.5418	Filter No		Dis.	d Å	l/l <sub>1</sub>	hkl	d Å	l/l <sub>1</sub>	hkl
Caroll	l <sub>1</sub>	Diffractometer			2.014	6	420	1.587	16	391
Ref.					1.975	6	062	1.558	20	480,540
					1.961	10	450,242	1.554	20	372
					1.932	25	370	1.513	10	550,442
Sys. Orthorhombic		S.G. Pna2 <sub>1</sub>			1.917	8	361	1.487	6	121,681
a <sub>0</sub> 8.24	b <sub>0</sub> 19.00	c <sub>0</sub> 5.05	A 0.454	C 0.266	1.894	10	191	1.474	4	452
β		γ	Z 8	Dx 6.12	1.872	16	421			
Ref. Ibid.					1.850	10	520			
					1.828	8	322,431			
					1.802	6	371			
ca 40.91	αωβ		αγ 40.96	Sign -	1.778	4	262			
IV	D		mp 1000°C	Color	1.770	5	441			
Ref. Ibid.					1.760	4	291			
					1.737	8	122			
					1.731	8	242,382			
					1.705	2	451			
					1.687	6	272			
					1.672	8	352			
					1.640	5	470,509			
See preceding card					1.630	8	033			

See preceding card

None

B

d	2.43	2.63	3.43	6.98	Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	★				
l/l <sub>1</sub>	100	75	60	20	Zinc Orthosilicate		(Willemitte)			
Rad. Cat. A	1.5405	Filter No		Dis.	d Å	l/l <sub>1</sub>	hkl	d Å	l/l <sub>1</sub>	hkl
Caroll	l <sub>1</sub>	Diffractometer			6.98	20	110	1.868	2	152
Ref. MS Circular 539	2	62 (1957)			4.35	4	012	1.932	10	250
					4.10	12	211	1.892	35	333
Sys. Tetragonal		S.G. I4 <sub>1</sub>			4.028	35	300	1.820	<1	342
a = 13.94	b <sub>0</sub>	c <sub>0</sub> 3.209	A	C 0.6678	3.488	60	220	1.8076	2	161
β		γ	Z 16	Dx 4.250	3.284	4	122	1.7917	2	324
Ref. Ibid.					3.153	8	121	1.7219	4	125
					3.024	95	112	1.6862	6	629
					3.720	4	312	1.6752	2	064
ca 40.91	αωβ 1.431		αγ 1.713	Sign +	3.634	100	140	1.6490	2	621
IV	D		mp	Color Colorless	3.533	2	062	1.6404	6	523
Ref. Ibid.					2.381	2	232	1.6273	10	315
					3.318	45	223	1.5886	10	710
					2.287	2	104	1.5683	<1	514
					2.215	2	241	1.5518	12	004
					2.144	4	502	1.5203	10	630
					2.074	2	214	1.4570	<1	271
					2.049	8	422	1.4475	<1	306
					2.013	6	600	1.4205	20	713
					2.011	10	413	1.418	20	1,005

Sample (artificial) from the Geophysical Laboratory, Washington, D.C. Spect. anal. showed 1.06% Al, Ca, Mg, 0.18% Co, Fe, Mn, Ni, Ti, 0.018% Ba, Br, Cr, Cu, Ni, Pb, Se, 0.0018% Ag, S. Pyrochlore structure type. Pattern made at 25°C.

difractogramas no presentaron ninguna variación al cambiar dichos óxidos. (Difractogramas 14 (sin óxidos), 15 (Ni), 16 (Co), 17 (Cu)). Esto se debe a que el metal de transición no entró a formar parte de la estructura cristalina, sino que quedó disperso en la fase amorfa.

La estructura interna de los productos sintetizados juega un papel muy importante tanto en la apariencia externa como en las propiedades físicas de los mismos.

#### MICROSCOPIO OPTICO

El microscopio óptico se utilizó para determinar si la muestra presentaba isotropía o anisotropía con el fin de interpretar las fases presentes en la estructura cristalina.

#### GRUPO I.

Presentó isotropía.

#### GRUPO II.

Presentó isotropía en su gran mayoría, aunque se observaron una pequeña cantidad de partículas anisotrópicas. Cuando se logró separar la superficie externa de la interna, aquélla presentaba anisotropía, mientras que ésta estaba constituida por sustancias isotrópicas casi en su totalidad.

#### GRUPOS III Y IV.

El fenómeno de anisotropía aumentó junto con el tiempo de calentamiento a la temperatura óptima de cristalización, notándose un ligerísimo aumento en III con respecto a IV. Nunca se eliminó la fase isotrópica.

#### GRUPO I L.

Se presentó tanto isotropía como anisotropía en proporciones aproximadamente iguales.

#### GRUPOS II L, III L Y IV L.

Al aumentar el tiempo de calentamiento, a la temperatura de cristalización (800°C), disminuyó el fenómeno de isotropía, originándose la formación de sustancia anisotrópica. No se llegó nunca a la desaparición total de la fase isotrópica.

La observación al microscopio sirvió como complemento al análisis por difracción de rayos X en la identificación de las fases presentes en los silicatos sintetizados.

Los difractogramas presentaban, en algunos casos, un grado de cristalización muy grande, sin embargo, debido a la gran cantidad de picos, la interpretación resultaba imposible.

I presentó el fenómeno de isotropía al ser observado al microscopio. El difractograma detectó que se trataba de una sustancia amorfa, por lo-

que se pudo desechar la posibilidad de un sistema cúbico. Se esperaba - que en I L sucediera exactamente lo mismo. Pero al ser observado al microscopio, apareció tanto el fenómeno de isotropía como el de anisotropía. El difractograma confirmó la presencia de cristales, pero el número de picos de I L se vió grandemente reducido. Fué entonces posible la identificación de esta fase (willemita).

Posteriormente se pudieron descartar los picos del difractograma correspondientes a la willemita e identificar la tercera fase presente: - larsenita.

Se puede concluir que cuando el material funde (I - IV), se obtiene únicamente vidrio. Cuando éste se somete a calentamiento a la temperatura de cristalización, se forman siempre dos fases cristalinas: larsenita y willemita. En todos los casos queda un residuo de material amorfo. - Lo mismo sucede para II L, III L y IV L.

En I L se presentó un fenómeno diferente, ya que al calentar PbO, - ZnO y SiO<sub>2</sub>, la mezcla funde incongruentemente, dando como resultado una fase cristalina (willemita únicamente) y una fase amorfa constituida por silicato de plomo.

- - - -

Las propiedades físicas (dureza y densidad) de cada grupo se determinaron con el promedio de los resultados de las mediciones efectuadas sobre cada una de las piezas sometidas a diferentes temperaturas y tiempos-

de calentamiento. Este promedio coincidió (en el caso de la formación de cristales), con el resultado obtenido para las piezas sometidas a 800°C durante 5 horas (bajo estas condiciones, la estructura cristalina está perfectamente desarrollada).

#### DUREZA

##### RESISTENCIA A LA PENETRACION.

La resistencia a la penetración se determinó con el durómetro. Se dejó caer la carga con punta de acero sobre la muestra, sin que quedara ninguna huella. Se varió la intensidad de la fuerza con que se dejaba caer la carga, obteniéndose siempre el mismo resultado negativo.

Se utilizó entonces una carga de punta de diamante. Cuando la intensidad de la fuerza fué de 150 kg/cm<sup>2</sup>, la pieza se partió completamente.

Por lo tanto, no se pudo determinar la dureza del material por el método de la resistencia a la penetración; únicamente se vió que se trata de un material muy duro, quebradizo, que no presenta plasticidad.

##### RESISTENCIA AL RAYADO.

Para determinar la dureza relativa de los silicatos sintetizados, se utilizaron los minerales empleados en la escala de Mohs.

GRUPO I	6	I L	4,5
GRUPO III	6,5	II L	5

GRUPO III (sinterizado)	6.5	III L	5
GRUPO III (superficie fundida)	6	III L	4.5
GRUPO IV (sinterizado)	7	IV L	5.5
GRUPO IV (superficie fundida)	6	IV L	4.5

Los silicatos obtenidos de I - IV tienen una dureza (resistencia al rayado) mayor que los obtenidos de I L - IV L.

La resistencia del producto disminuye junto con la organización de su microestructura en cada una de las series. Así, los productos I y I L son los menos resistentes, al igual que los III, IV, III L y IV L en los cuales fundió su superficie. Esto se debe a que a pesar de haber recibido tratamientos diferentes, el resultado final, es prácticamente el mismo.

La resistencia al rayado aumenta en los grupos II, III, II L y III L sinterizados. La sinterización fue óptima en IV y IV L debido al tamaño de las partículas empleadas y a la presión a la que fueron sometidas. Al optimizarse la sinterización, se obtienen productos de mayor calidad en cuanto a su dureza y resistencia al rayado.

#### DENSIDAD RELATIVA

Para cada uno de los grupos de silicatos sintetizados, se hicieron 5 determinaciones de la densidad relativa. Esta se determinó con el método del picnómetro; las mediciones se efectuaron con muestras de 5 g aproximadamente.



Los resultados no fueron siempre idénticos, sino que algunas veces se presentó variación en las cifras decimales, por lo que se sacó un promedio de las 5 determinaciones. Estas variaciones se deben principalmente a las diferencias de temperatura del medio ambiente en el que se realizaron las pruebas.

SERIE I - IV		SERIE I L - IV L	
GRUPO I	3.82		4.97
GRUPO II	3.93		4.94
GRUPO III			
(superficie fundida)	3.84	mezcla	3.90
		fase líquida	6.28
		fase sólida	4.42
(pieza sinterizada)	4.06	mezcla	4.92
		fase líquida	5.75
		fase sólida	4.35
GRUPO IV			
(superficie fundida)	3.88	mezcla	3.94
		fase líquida	6.15
		fase sólida	4.62
(pieza sinterizada)	4.07	mezcla	4.89
		fase líquida	5.66
		fase sólida	4.43

Se observó que para los grupos I - IV, la densidad relativa aumenta junto con el grado de cristalización. Así, el grupo I, que es totalmente amorfo, presenta la densidad más baja. En los grupos II y IV con superficie fundida, la densidad casi no aumenta, pues se logra formar una cantidad mínima de cristales; la estructura interna sigue siendo prácticamente amorfa.

La densidad es un poco mayor para el grupo II pues a pesar de que el interior del producto es totalmente amorfo, su superficie tiene estructura cristalina. Los productos sinterizados (III y IV) presentan la densidad más alta; estos productos (principalmente IV) están constituidos por una gran cantidad de cristales.

En los grupos de la serie L no se puede comparar la densidad tomando en cuenta únicamente el grado de cristalización; es necesario analizar las fases presentes en la estructura cristalina. Esto se debe a que en los productos de la serie I - IV se detecta, ya sea estructura totalmente amorfa, o una mezcla de larsenita, willenita y vidrio; mientras que en la serie L se lograron separar dichas fases, y determinar la densidad de cada una de ellas.

La densidad de la willenita pura es 3.9 - 4.3 y la de la larsenita 5.9 - 6.12. Se encontró que la del silicato de plomo es 6.26.

El grupo I L es el que se logró una mezcla homogénea de willenita y silicato de plomo (amorfo), se encontró una densidad de 4.97, lo cual equivale al promedio de las dos fases presentes.

En el grupo II L se forma una nueva fase cristalina (larsenita), con

densidad ligeramente mas baja a la del silicato de plomo. La cantidad de larsenita formada es muy pequeña por lo que la densidad disminuye muy poco con respecto al grupo I L (de 4.97 a 4.94).

La presión a la que se sometió el producto (IV L) da como resultado una ligera variación en la densidad con respecto a III L, debido a que las partículas se encuentran mas próximas entre sí, y las reacciones se llevan a cabo óptimamente.

Tanto los productos del grupo III como los del IV se clasificaron en tres grupos de acuerdo a las fases que se lograron separar (fase sólida y fase líquida) y se determinó la densidad del producto de la mezcla y de los productos de las fases separadas:

#### Superficie fundida.

Las piezas del grupo III L y IV L que se obtuvieron a partir de la mezcla de ambas fases presentaron una densidad de 3.90 y 3.94 respectivamente. Este valor es mucho menor al esperado (la densidad debería de ser igual a I L ya que la composición es la misma y ambos grupos fueron sometidos a fusión). Esta diferencia tan marcada se debe a que en I L la fusión es total y se logra perfecta homogeneización; sin embargo, en III L y IV L no se llega a fusión total, sino únicamente funde la superficie de la pieza. A 1000<sup>o</sup> C, dicha mezcla funde incongruentemente, dando como resultado una fase cristalina (willemita), la cual se separa del silicato de plomo, permaneciendo éste en estado amorfo. Por esta razón aparecen burbujas en todo el producto, con la consecuente disminución de la densidad.

La densidad de los grupos III L y IV L preparados a partir de la fase líquida (silicato de plomo) fué de 6.28 y 6.15 respectivamente. Estas fueron las densidades mas altas que se obtuvieron, ya que el silicato de plomo (el cual se obtuvo puro) es, de las fases presentes, la mas pesada.

En la fase sólida, constituida únicamente por willenita, se determinó una densidad de 4.42 para el grupo III L y 4.62 para el IV L. La reportada para willenita es de 3.9 - 4.3; la diferencia entre la densidad reportada, y aquella obtenida, puede deberse a silicato de plomo en la muestra. Esto es posible, ya que una pequeña porción de la fase líquida pudo haber quedado adherida a la Willenita (estado sólido) en el proceso de la separación, y de esta manera contribuir al incremento de la densidad.

#### Piezas sinterizadas.

Al efectuarse la sinterización de las piezas constituidas por la mezcla de silicato de plomo y willenita, se formó una nueva fase, la larsenita. Al aumentar la cantidad de larsenita presente, disminuye la densidad ya que ésta es ligeramente menos densa que el silicato de plomo. Así, se obtienen valores un poco mas bajos para los grupos III L (4.92) y IV L (4.89) que para el grupo I L (4.97) donde no hay presencia de larsenita. Esta variación es muy pequeña, ya que la densidad de la larsenita (5.9 - 6.12) es muy semejante a la del silicato de plomo obtenido (6.28).

La densidad de las piezas sinterizadas formadas a partir de la fase

líquida fué de 5.75 (III L) y 5.68 (IV L). Estos valores se deben a la presencia de tres fases: siliceto de plomo (pues la cristalización no es total), larsenita y willemita.

La fase sólida presentó una densidad de 4.35 (III L) y 4.43 (IV L). Se esperaría un valor ligeramente mas bajo (3.9 - 4.3), pero este incremento puede deberse nuevamente a la contaminación de fase amorfa, de la cual a su vez se formó larsenita (ambas con densidades considerablemente mayores a la willemita pura).

La densidad de los productos I - IV se encuentra dentro del intervalo 3.82 - 4.07. La diferencia de densidades de un grupo a otro es muy pequeña comparada con la diferencia en los grupos I L - IV L, donde los límites extremos fueron 3.90 y 6.26.

La serie I - IV, aumenta su densidad con el grado de cristalización. Sucedió exactamente lo contrario en la serie L, donde el material mas pesado estaba constituido por fase amorfa.

Con la formación de willemita, la densidad disminuye considerablemente. Cuando se forma larsenita, aparece también willemita, por lo que si la densidad no debería disminuir considerablemente por la presencia de larsenita, de hecho sí decrece debido a la aparición conjunta de ambas fases.

La diferencia de densidades entre la larsenita ( $Pb_2SnSiO_4$ ) y la willemita ( $Zn_2SiO_4$ ) se debe a que en aquélla, uno de los átomos de Zn es sustituido por Pb, el cual es considerablemente mas pesado.

### CONCLUSIONES

La estructura cristalina constituida por larsenita  $PbZnSiO_4$  y willemita  $Zn_2SiO_4$ , se forma en las dos series de silicatos sintetizados, a partir de  $PbO$ ,  $ZnO$  y  $SiO_2$  únicamente, quedando los demás reactivos con estructura amorfa.

Se encontró que la temperatura óptima para la formación de larsenita es  $800^\circ C$ . A temperaturas inferiores es posible obtener cristales cuando el tiempo de calentamiento es muy largo. La rapidez, y por lo tanto el grado de cristalización aumenta al aproximarse la temperatura a  $800^\circ C$ . A temperaturas superiores a  $800^\circ C$  es más difícil obtener cristalización, ya que el punto de fusión está ya muy cercano ( $850^\circ C$  - temperatura de reblandecimiento); cuando la sustancia funde, se rompe la red cristalina y se obtiene vidrio nuevamente (Serie I - IV).

En la serie I - IV, se detectó willemita como intermediario en la formación de larsenita a partir de la fase amorfa. Sin embargo, en la serie I - IV se siempre se encontró willemita y nunca material amorfo aislado.

La formación de larsenita con la correspondiente disminución de willemita y material amorfo aumenta con el tiempo de calentamiento ( a  $800^\circ C$ ).

El tamaño de la partícula es muy importante en la formación de la red cristalina (transformación a larsenita). La cristalización es un fenómeno que se lleva a cabo desde la superficie de la partícula hacia el interior. Por lo tanto, cuando la partícula es muy grande, y el tiempo-

de calentamiento es proporcionalmente corto, la parte externa será cristalina, pero el interior permanecerá como fase vítrea (o willemita y fase vítrea en la serie L). ¡ Por el contrario, si las partículas utilizadas en la sinterización son pequeñas, toda la pieza presentará estructura cristalina, ya que la cristalización se llevará a cabo en cada una de las partículas que la forman.

La formación de cristales también depende de la proximidad de las partículas entre sí. Se observó el hecho ya conocido en la literatura de que se obtiene mejor sinterización cuando además de ser las partículas muy pequeñas, se encuentran muy cercanas las unas a las otras. Esto se debe a que cuando se tiene una gran cantidad de microcristales, tanto el área como la energía de superficie son muy grandes. Al aumentar la temperatura y llegar al punto de sinterización (muy cercano al punto de fusión), los microcristales se unen dando lugar a cristales cada vez más grandes, reduciéndose así el área superficial. Por lo tanto, mientras mayor sea la presión que se aplique sobre las partículas pequeñas, los cristales serán más grandes y el producto será más duro y resistente.

La intensidad del color está relacionada con el grado de cristalización. Las piezas totalmente amorfas son de color muy profundo; aquéllas en las cuales ha fundido únicamente su superficie, son un poco menos oscuras, pero presentan al igual que las amorfas, una superficie muy brillante. Al aumentar la cristalización, el brillo desaparece, y los tonos se van haciendo cada vez más claros. Esto se debe a que los metales de transición, que son los responsables de dar la coloración del silice-

esto como afecta?

to, no quedan dentro de las fases de la red cristalina, sino dispersos - en la fase amorfa. Cuando esta fase predomina, el color es muy intenso ya que el metal de transición se encuentra igualmente distribuido en toda la estructura. Cuando se aumenta la proporción de fases cristalinas, el metal de transición se ve restringido en su distribución sobre toda - la pieza, por lo que la intensidad de la coloración disminuye. La forma- ción de microcristales con índices de refracción diferentes al del vi-  
drio hace que se produzca un tono "lechoso" en la pieza.

Desde el punto de vista de la apariencia externa de estos productos decorativos, se puede concluir que a mayor organización de la microes-  
trutura (mayor cantidad de larsenita formada) el aspecto exterior de la pieza es menos atractivo. Las piezas mas bonitas ornamentalmente, son a  
quellas que no presentan fase cristalina (larsenita), o que la presentan en mínima proporción.

Las piezas constituidas por silicato de plomo amorfo y willenita - mezclados homogéneamente (I L), son a simple vista, idénticas al jade na-  
tural, con la excepción de que éste presenta gran cantidad de impurezas, y el obtenido en el laboratorio es totalmente puro.



BIBLIOGRAFIA

Kahn, H. J., U. S. Patent 2,536,061, Enero 2, (1951).

Bayer, G., Neue Entwicklungen bei Oxidwerkstoffen, Schweizerische Technische Zeitschrift, 18, 341 - 357, (1972).

Ito, J. & Frandel, C., Synthesis of Lead Silicates, Larsenite, Barysilite and Related Phases, Am. Mineral., 52, 1077 - 84, (1967).

Layman, F., Unit cell and space group of larsenite,  $PbZnSiO_4$ , Am. Mineral., 42, 910, (1957).

Palache, C., Bauer, L. H. & H. Berman, Larsenite, Ca - Larsenite and the associated minerals at Franklin, New Jersey, Amer. Mineral., 13, 142, - 334, (1928).

Cotton, F. A. y G. Wilkinson,  
Química Inorgánica Avanzada,  
Editorial Limusa-Wiley, S. A.,  
México,  
(1963).

Cullity, B. D.,  
X-Ray Diffraction,  
Addison-Wesley Publishing Company Inc.,  
Massachusetts,  
(1967).

Jones, J. T. & M. F. Berard,  
Ceramics,  
The Iowa State University Press,  
Iowa,  
(1972).

Kneen, W. R., Rogers, M. J. W. & P. Simpson,  
Chemistry  
Addison-Wesley Publishers Ltd.,  
Londres,  
(1972).

Krus, E. H., Hunt, W. F. & L. S. Ransdell,  
Mineralogy,  
3a. Edición,  
Mc Graw-Hill Book Company, Inc.,  
Nueva York,  
(1936).

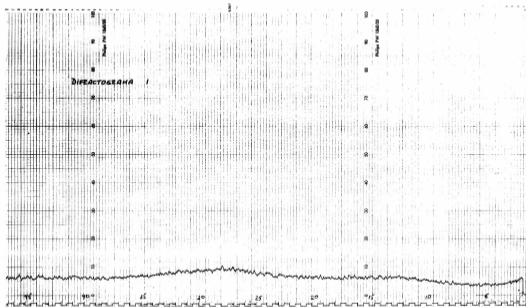
Larsen, E. M.,  
Transitional Elements,  
W. A. Benjamin, Inc.,  
New York,  
(1965).

MacInnes, D.,  
Synthetic Gem and Allied Crystal Manufacture,  
Noyes Data Corp.,  
New Jersey,  
(1973).

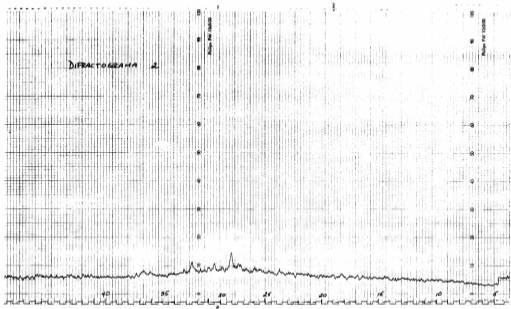
Norton, F. H.,  
Elements of Ceramics,  
Addison-Wesley Publishing Company,  
Massachusetts,  
(1974).

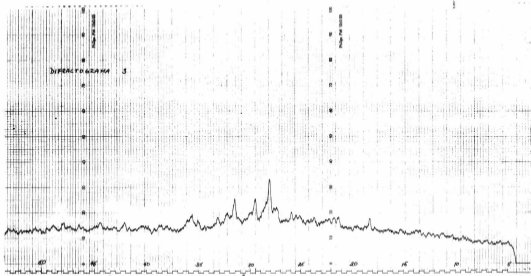
Taggart, A. F.,  
Handbook of Mineral Dressing,  
John Wiley & Sons, Inc.,  
New York,  
(1950).

Wells, A. F.,  
Structural Inorganic Chemistry,  
3a. edición,  
Oxford University Press,  
Oxford,  
(1962).

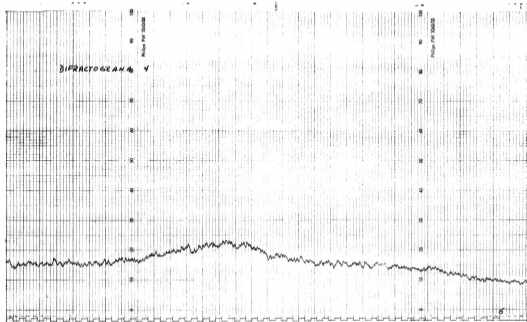


DIFRACTOGRAMA 2

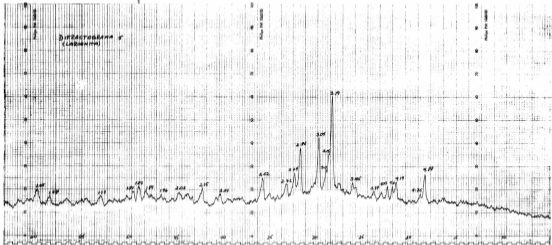


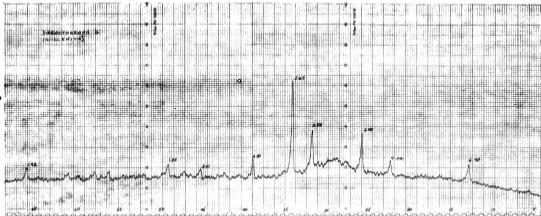


DI FRACTOGRAMA 4

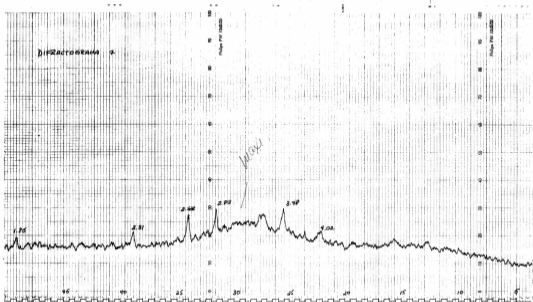








DIFRACTOGRAMA 7



DIFFRACTION P  
WILLEMITE (W) & GADOLINA (G)

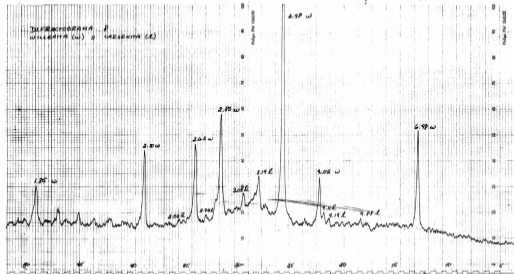
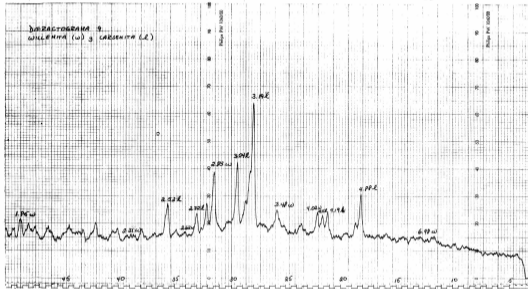
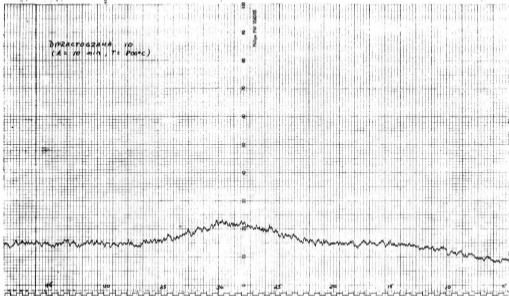


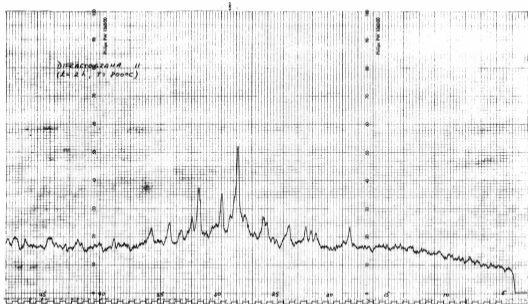
DIAGRAMA 9  
WILLENITA (W) y ARSENITA (L)

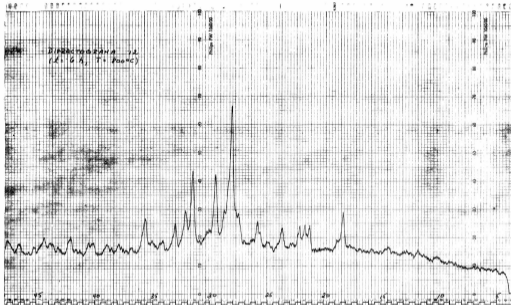


ДИФРАКЦИОНАЯ ИО  
( $\lambda = 10 \text{ нм}$ ,  $T = \text{Ромс}$ )

Милли Ватт









ДИФРАКЦИОНА 13  
( $\lambda = 1.2 \text{ \AA}$ ,  $T = 300^\circ \text{K}$ )

