

ESTUDIO DE FASES EN LOS SISTEMAS

$\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ - Ta_2O_5 y

$\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ - Nb_2O_5

TM
Z5521
FCQ
1989
G3

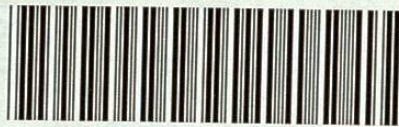
TM

Z5521

FCQ

1989

G3



1020074660

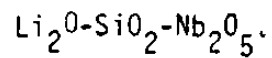
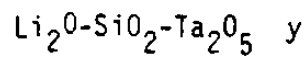
UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

ESCUELA DE GRADUADOS



DIRECCION GENERAL DE
ESTUDIOS DE POSTGRADO

ESTUDIO DE FASES EN LOS SISTEMAS



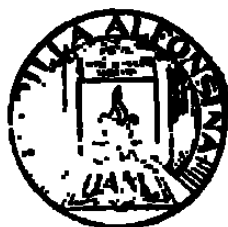
TESIS

PRESENTADA COMO REQUISITO PARCIAL PARA OPTAR AL
GRADO ACADEMICO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS
ESPECIALIDAD: QUIMICA ANALITICA
POR: BELLANIRA GARZA MONTOYA

1989

TH
25521
FCQ
1989
G3



FONDO TESIS

62963

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

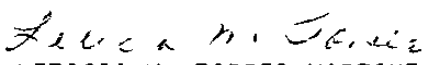
ESCUELA DE GRADUADOS

Enero 1989.

SR. DIRECTOR DE LA ESCUELA DE GRADUADOS:

ING. EZEQUIEL CASTILLO PRIETO.


La tesis elaborada por la Q.I. Bellanira Garza Montoya intitulada "Estudio de las Fases en los Sistemas $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Ta}_2\text{O}_5$ y $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Nb}_2\text{O}_5$, ha sido aceptada como requisito parcial para optar al grado académico de MAESTRO EN CIENCIAS especialidad Química Analítica.


DRA. LETICIA M. TORRES-MARTINEZ


ASESOR


DR. ANTHONY R. WEST

ASESOR


M.C. JUAN MANJUEL CUEVAS M.
SINODAL


M.C. PERLA ELIZONDO DE COTA
SINODAL

Vo:  Bo:
Q.I. ANDRES CERDA ONOFRE.

COORDINADOR DE LA MAESTRIA EN CIENCIAS QUIMICAS

A Mario Garza y Trinidad Montoya:

Padres ejemplares y Maestros de todos los días

A Mis hermanos: Diana, Mirthala, Mireya, Mario,
Ma. Trinidad y Gloria.

A: Ma. Elena A. Avilés, amiga leal y vigilante.

El Señor es mi pastor nada me faltará. Salmos 23,1.

Los Químicos son una extraña clase de mortales a los que un insano impulso arrastra a buscar la felicidad entre humo y vapor, hollín y llamas, veneno y pobreza. Con todo creo vivir tan bien entre esos depravados que podría morir si me cambiaran por el rey de Persia.

J.J. Becher

Consideremos además, que todo hombre puede ser, si se lo propone, escultor de su propio cerebro, y que aún el peor dotado es susceptible al modo de las tierras pobres, pero bien cultivadas y abonadas, de rendir copiosa mies.

(Santiago Ramón y Cajal, Los tónicos de la voluntad).

PROLOGO

Estas páginas nacen de un deseo personal, inquietud intelectual por el mundo de la cultura, por la ciencia y por una terca de cisión de superar las deficiencias personales y las del ambiente, para adquirir una ágil y a la vez sólida formación del razonamien to y de la técnica de investigar.

Estos deseos cristalizaron y dieron fruto al viajar a la Universidad de Aberdeen en Aberdeen Escocia y realizar en dicha Universi--dad la parte experimental de esta tesis, gracias a la acertada di--rección y apoyo de la Dra. Leticia Torres-Martínez, Jefe del Depar--tamento de Rayos X de la Facultad de Ciencias Químicas de la Uni--versidad Autónoma de Nuevo León y del Dr. Anthony R. West, Reader in Chemistry de la Universidad de Aberdeen, se concluyó con éxito la presente investigación. "Para ellos toda mi gratitud".

Deseo hacer patente mi reconocimiento al Instituto Tecnológico de Zacatepec, de Zacatepec, Morelos, Institución para la cual presto mis servicios como docente, por el apoyo económico para la realiza--ción de los estudios de Maestría que culminan con la elaboración - de esta tesis, expreso mi más sincero agradecimiento.

Así mismo agradezco a mi amigo y colega L.Q.I. Fernando Velasco Ta--pia, su apoyo generoso y estimulante. Mi gratitud se hace extensi--va para la Sra. Rosa Elva Rangel de De la Garza que con tanta ama--bilidad colaboró en la transcripción del manuscrito a mecanografía de esta tesis.

B.G.M.

I N D I C E:

	Pág. Núm.
INDICE DE ABREVIATURAS.	1
RESUMEN.	3
CAPITULOS:	
I. INTRODUCCION	5
II. EXPERIMENTAL	11
A) REACTIVOS	11
B) PREPARACIONES	12
C) TECNICAS	13
III. RESULTADOS OBTENIDOS EN EL SISTEMA	
$\text{Li}_2\text{O-SiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$.	15
A) RESUMEN	15
B) SINTESIS DE LA NUEVA FASE	
$\text{Li}_5\text{Si}_6\text{Ta}_3\text{O}_{22}$	15
C) EXPERIMENTOS REALIZADOS PARA LA CONFIRMACION DE LA COMPOSICION DE LA NUEVA FASE.	19
D) EQUILIBRIO DE FASES EN EL SISTEMA	
$\text{Li}_2\text{O-SiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$.	27
E) PREPRACION DE VIDRIOS EN EL SISTEMA	
$\text{Li}_2\text{O-SiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$.	34

Continúa INDICE.

	Pág Núm.
IV. RESULTADOS OBTENIDOS EN EL SISTEMA	
$\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Nb}_2\text{O}_5$.	42
A) EQUILIBRIO DE FASES EN EL SISTEMA	
$\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Nb}_2\text{O}_5$	42
CONCLUSIONES.	49
APENDICE:	
RESULTADOS DE LOS EXPERIMENTOS REALIZADOS A LAS COMPOSICIONES ESTUDIADAS EN EL SIS- TEMA $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Ta}_2\text{O}_5$.	54
REFERENCIAS.	65

INDICE DE TABLAS

	Pág No.
TABLA No. 3.1: DATOS DE DIFRACCION DE RAYOS X EN POLVOS PARA $\text{Li}_5\text{Si}_6\text{Ta}_3\text{O}_{22}$.	16
TABLA No. 3.2: RESULTADOS PRINCIPALES DE LOS EXPERI <u>MENTOS</u> PARA LA CONFIRMACION DE LA NUE <u>VA</u> FASE $\text{Li}_5\text{Si}_6\text{Ta}_3\text{O}_{22}$ DENTRO DEL SISTE <u>MA</u> $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Ta}_2\text{O}_5$.	22
TABLA No. 3.3: DETERMINACION DE LA EXISTENCIA DE TRIANGULOS DE EQUILIBRIO EN EL SISTE <u>MA</u> $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Ta}_2\text{O}_5$.	29
TABLA No. 3 4: COMPOSICION Y TEMPERATURA DE FORMA- CION DE LOS VIDRIOS PREPARADOS EN EL SISTEMA $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Ta}_2\text{O}_5$.	36
TABLA No. 3.5: PRIMERAS Y SEGUNDAS CRISTALIZACIONES DE LOS VIDRIOS PREPARADOS.	39
TABLA No. 4.1: RESULTADOS DE LOS EXPERIMENTOS REALI <u>ZADOS</u> A LAS COMPOSICIONES ESTUDIADAS EN EL SISTEMA $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Nb}_2\text{O}_5$.	43
APENDICE: RESULTADOS DE LOS EXPERIMENTOS REALI <u>ZADOS</u> A LAS COMPOSICIONES ESTUDIADAS EN EL SISTEMA $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Ta}_2\text{O}_5$.	54

INDICE DE FIGURAS

	Pag. No.
FIGURA 3.1: COMPOSICIONES ESTUDIADAS PARA LA CONFIRMACION DE LA COMPOSICION DE LA FASE NUEVA. Composición 15: Composición de la fase nueva, FN, $\text{Li}_5\text{Si}_6\text{Ta}_3\text{O}_{22}$.	26
FIGURA 3.2: TRIANGULOS DE EQUILIBRIO PRESENTES EN EL SISTEMA $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Ta}_2\text{O}_5$.	33
FIGURA 3.3: COMPOSICIONES ESTUDIADAS QUE FORMAN VIDRIOS EN EL SISTEMA $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Ta}_2\text{O}_5$.	38
FIGURA 4.1: COMPOSICIONES ESTUDIADAS EN EL SISTEMA $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Nb}_2\text{O}_5$.	46
FIGURA 4.2: TRIANGULOS DE EQUILIBRIO PRESENTES EN EL SISTEMA $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Nb}_2\text{O}_5$.	47
FIGURA 1: (RESULTADOS) REGION DE ESTABILIDAD DE LA FASE $\text{Li}_5\text{Si}_6\text{Ta}_3\text{O}_{22}$ DENTRO DEL SISTEMA $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Ta}_2\text{O}_5$.	52
FIGURA 1: (APENDICE) COMPOSICIONES ESTUDIADAS EN EL SISTEMA $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Ta}_2\text{O}_5$.	63

INDICE DE ABREVIATURAS

FN	FASE NUEVA
L_2S	Li_4SiO_4
LS	Li_2SiO_3
LS_2	$Li_2Si_2O_5$
L_3T	Li_3TaO_4
LT	$LiTaO_3$
LT_3	$LiTa_3O_8$
C	Cristobalita
T	Tridimita
Q	Cuarzo
(t)	Trazas (cantidad)
N	Nada
L_3Nb	Li_3NbO_4
LNb	$LiNbO_3$
LNb_3	$LiNb_3O_8$

R E S U M E N :

RESUMEN:

Un objetivo importante que cubre la presente tesis es el estudio preliminar de los Sistemas $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Ta}_2\text{O}_5$ y $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Nb}_2\text{O}_5$ para el cual se utilizaron principalmente la combinación de dos técnicas: Difracción de Rayos X en polvos y Microscopía Óptica. Este trabajo sienta los cimientos de futuras investigaciones.

En el Sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Ta}_2\text{O}_5$ se estudiaron 56 composiciones diferentes, encontrándose una nueva fase cuya probable composición es $\text{Li}_5\text{Si}_6\text{Ta}_3\text{O}_{22}$, se delimitaron líneas de compatibilidad entre diferentes compuestos dentro del sistema. Se reporta la síntesis de 29 nuevos vidrios, así mismo se determinó el rango de concentraciones de Pentóxido de Tántalo con las cuales la unión $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ (con composiciones ricas en SiO_2) es capaz de formar vidrios y finalmente se muestra la región donde se presenta un domo de inmiscibilidad.

En el Sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Nb}_2\text{O}_5$ se estudiaron 18 composiciones diferentes. No fué encontrada ninguna fase nueva sin embargo se determinaron triángulos de compatibilidad a temperatura de subsólidos en este sistema.

CAPITULO I:

INTRODUCCION;

El presente trabajo muestra los resultados obtenidos de la preparación y análisis de 56 composiciones en el Sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Ta}_2\text{O}_5$ y 18 composiciones en el Sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Nb}_2\text{O}_5$. Para el estudio de ellos se apoyó principalmente en dos técnicas: Difracción de Rayos X en polvos y la Microscopía Óptica.

Esta investigación nace como consecuencia de un gran interés por conocer profundamente estos dos sistemas ternarios ya que los cinco sistemas binarios que los constituyen ($\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$), ($\text{SiO}_2-\text{Ta}_2\text{O}_5$), ($\text{SiO}_2-\text{Nb}_2\text{O}_5$), ($\text{Li}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5$) y ($\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$), han reportado aplicaciones importantes al mundo científico contemporáneo.

El sistema binario $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ es considerado actualmente como padre del vidrio cerámico. Ha sido estudiado ampliamente por Kracek (1) y otros muchos investigadores encontrando que partiendo desde Dióxido de Sílice puro y hasta 70% molar de SiO_2 y 30% molar de Oxido de Litio se produce la formación de líquido rápidamente en un rango de temperatura de 1030-1713°C y el resultado del enfriamiento rápido de este líquido es la formación de vidrio transparente. Así mismo se reporta que líquidos conteniendo menos o igual a 25% molar de Oxido de Litio producen vidrios opacos debido a la separación de fases formándose un domo de inmiscibilidad (2). El diagrama de fases binario de este sistema ya ha sido reportado (3).

Se ha encontrado dentro del sistema $\text{SiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ ciertas características de almacén de carga (4) y se reporta su uso en capacitores (5).

El diagrama binario ya ha sido estudiado (6).

Vidrios obtenidos a partir de Dióxido de Silicio y Pentóxido de Niobio y/o Pentóxido de Tántalo se reportan como filtros de radiación ultra violeta (7). El diagrama binario de $\text{SiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ está reportado (8).

Por otro lado, fases no estequiométricas de composición ideal -- LiNbO_3 y LiTaO_3 son importantes materiales ferroeléctricos (9,10) con aplicación en una gran variedad de campos eléctrico, acústico, y óptico (11). Fases de Tántalo alcalino son considerados como posibles candidatos en la búsqueda de nuevos materiales de alta conductividad de ión alcalino (12).

Las fases LiNbO_3 y LiTaO_3 tienen estructura del hierro (13), son ferroeléctricas (9) y recientemente han mostrado ser no estequiométricas (10). El diagrama de fases de la unión $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$ ha sido reportado (14). Sumándose al LiNbO_3 otras tres fases han sido encontradas: Li_3NbO_4 , $\text{Li}_2\text{Nb}_8\text{O}_{21}$ y $\text{Li}_2\text{Nb}_{28}\text{O}_{71}$. El diagrama en la región de LiNbO_3 ha sido modificado posteriormente (10,15) mostrando la existencia de LiNbO_3 como una solución sólida con un rango de composición entre 52 y 56.5 molar de Nb_2O_5 dependiendo de la temperatura

La celda unitaria hexagonal de la solución sólida LiNbO_3 con grupo espacial $R3c$, varía linealmente con la composición $a = 5.147 \text{ \AA}$; $c \approx 13.865 \text{ \AA}$ a aproximadamente 50% molar de Nb_2O_5 a $a \approx 5.155$, $c = 13.897 \text{ \AA}$ a aproximadamente 56% molar Nb_2O_5 (10).

Modificaciones a los diagramas de la unión LiNbO_3 - Nb_2O_5 han sido reportadas (10,16) e incluye el rango de la solución sólida LiNbO_3 y también la fase LiNb_3O_8 (17-20), la fase $\text{Li}_2\text{Nb}_8\text{O}_{21}$ no aparece en el nuevo diagrama (12,16). La estructura LiNb_3O_8 ha sido reportada (18,19) como una estructura monoclinica $a = 15.262$, $b = 5.033$ $c = 7.457 \text{ \AA}$ $\beta = 105.34^\circ$ y grupo espacial $P21/a$ (18).

La estequiometría asignada a la fase $\text{Li}_2\text{Nb}_{28}\text{O}_{71}$ (14) ha sido confirmada (12). La estructura de esta fase es reportada como monoclinica con $a = 28.518$, $b = 3.827$ $c = 17.55 \text{ \AA}$ $\beta = 124^\circ 29'$.

La fase Li_3NbO_4 ha sido reportada como cúbica $a = 8.405 \text{ \AA}$ (20), posee una forma ordenada con $a = 8.433 \text{ \AA}$ y una forma desordenada con $a = 4.212 \text{ \AA}$. La forma ordenada se prepara a baja temperatura a aproximadamente 600°C (21) y ha sido confirmada por difracción de neutrones (22), posee un punto de fusión congruente a 1406°C .

Un diagrama de fases de la unión LiTaO_3 - Ta_2O_5 ha sido reportado (12). Muestra a LiTaO_3 como una solución sólida, similar a LiNbO_3 . A composiciones de 51% molar de Ta_2O_5 (23), la solución sólida cubre un rango de 49.6 a 54% molar de Ta_2O_5 y se extiende a aproximadamente -

56% molar.

Un detallado estudio cristalográfico de LiTaO_3 ha sido reportado (24). también se ha realizado un estudio similar para el LiNbO_3 (25-27).

Para la fase estequiométrica LiTa_3O_8 (28) se han reportado 3 formas polimórficas con las siguientes características: a) L- LiTa_3O_8 preparado a temperatura menor de 800°C , isoestructural con LiNb_3O_8 , -- b) M- LiTa_3O_8 estable a temperaturas de 800 - 1135°C de estructura monoclinica $a = 9.420$, $b = 11.536$, $c = 5.055 \text{ \AA}$ $\beta = 91^\circ 32'$ (6), -- c) H- LiTa_3O_8 estable a temperatura arriba de 1135°C y una vez formada, cinéticamente muy estable a bajas temperaturas (12,29), es ortorrómbico con $a = 16.718$, $b = 7.696$, $c = 8.931 \text{ \AA}$ con grupo espacial Pmm (30). La estructura cristalina ha sido estudiada por varios grupos (30-33) un estudio reciente de difracción de electrones y -- neutrones ha detectado la presencia de una super estructura y localiza la presencia de los iones Li^+ (30). La secuencia baja (L) -- media (M) -- alta (H) ha sido observada al calentar pero no ha podido ser observada la secuencia contraria por enfriamiento (12). H- LiTa_3O_8 es importante como conductor de electrolitos sólido con una conductividad y energía de activación a 300°C de $6 \times 10^{-4} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ y 0.78 eV , respectivamente (34).

No aparece un compuesto de Tántalo análogo a la fase $\text{Li}_2\text{Nb}_{28}\text{O}_{71}$ en su lugar aparece a baja temperatura un L-polimorfo del Ta_2O_5 este se forma con la adición de aproximadamente 6% molar de Li_2O (35,12). Un efecto de la formación de la solución sólida es la elevación de la temperatura de fusión de aproximadamente 1360°C del Ta_2O_5 puro a -- 1800°C por una adición de 4% de Li_2O (12).

La fase Li_3TaO_4 exhibe un complejo polimorfismo, por análisis térmico diferencial (DTA). La transición de fases ha sido observada a 900°C y 1400°C con puntos de fusión $1525\text{-}1550^\circ\text{C}$ (36). La fase de baja temperatura es pseudo tetragonal con una estructura ordenada de sal de roca (37), la simetría corregida muestra ser monoclinica $a = 8.500$, $b = 8.500$, $c = 9.344 \text{ \AA}$ $\beta = 117.05^\circ$ grupo espacial $C2/c$, y su estructura refinada fué obtenida usando difracción de neutrones (38). La estructura cristalina de alta temperatura también ha sido determinada encontrándose ser monoclinica $a = 6.018$, $b = 5.995$, $c = 12.865$ $\beta = 103.53$ grupo espacial $P2$ (38). La estructura del polimorfo de temperatura intermedia no es conocido.

En el presente trabajo se reporta la síntesis de una nueva fase en el sistema $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ cuya fórmula es $\text{Li}_5\text{Si}_6\text{Ta}_3\text{O}_{22}$, además se presenta la síntesis y análisis de nuevos vidrios en el sistema $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$. Se muestra los límites de concentración de Ta_2O_5 en el sistema $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ capaces de formar vidrio en composiciones conteniendo concentraciones de SiO_2 superiores al 50%, así mismo se reportan líneas de compatibilidad de fases tanto en el sistema $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ como en el sistema $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$.

Hay que hacer notar que en el Apéndice se encuentran los resultados completos de las 56 composiciones estudiadas dentro del sistema $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$.

Finalmente se hicieron algunas comparaciones y conclusiones entre los resultados obtenidos en los dos sistemas.

C A P I T U L O I I .

EXPERIMENTAL:

A) REACTIVOS

Los reactivos usados en la presente investigación fueron:

SiO_2 (Cuarzo)

Li_2CO_3 (BDH Chemicals Ltd Poole England 99% pureza)

Nb_2O_5 (Aldrich 99.9 pureza)

Ta_2O_5 (Ventron 99% pureza)

Todos los reactivos fueron usados directamente de sus frascos.

Para cada uno de los reactivos fué obtenido un patrón por Difracción de Rayos X utilizando una Cámara Philips Hägg Guinier, con radiación $\text{CuK}\alpha_1$, y fueron guardados para usarlos como estándares.

B) PREPARACIONES:

Una extensa serie de composiciones en los Sistemas $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Ta}_2\text{O}_5$ y $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Nb}_2\text{O}_5$ fueron preparadas. Las cantidades sintetizadas variaron de 4 a 10 gramos, dichas síntesis se llevaron a cabo pesando y mezclando las cantidades estequiométricamente requeridas en cada una de las composiciones. Estas mezclas fueron transportadas a un mortero de ágata para formar una pasta con acetona y se maceraron hasta evaporación total de la misma.

Las mezclas obtenidas de esta manera fueron transportadas a crisoles de platino y calentadas en hornos eléctricos (carbolite) con control de temperatura de $\pm 30^\circ\text{C}$. Inicialmente se calentaron de $600-800^\circ\text{C}$ por 3 horas para expeler el CO_2 . Después de esto las preparaciones fueron retiradas del horno enfriadas y remezcladas. Posteriormente fueron calentadas nuevamente de $900^\circ-1000^\circ\text{C}$ por espacio de 10 horas. Después de efectuado un análisis por Rayos X, se incrementó la temperatura en una gran cantidad de composiciones.

Dentro del Sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Ta}_2\text{O}_5$ una extensa serie de vidrios conteniendo 50-78% molar de SiO_2 fueron preparados, cada composición conteniendo usualmente de 4-6 gramos fué transportada a un crisol de platino y calentada en horno de alta temperatura, llevándose posteriormente a enfriamiento rápido en baño de agua hasta que al examinar el vidrio es homogéneo en una escala óptica. Estos vidrios fueron utilizados como materia prima para el estudio-

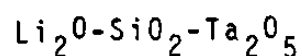
de cristalizaciones para la cual los vidrios fueron colocados en pequeños barcos de platino a diferentes temperaturas y por - tiempos de calentamiento variable.

C) TECNICAS

Para el análisis y caracterización de fases se utilizó la combinación de dos métodos, Difracción de Rayos X en Polvos, usando la cámara de polvos Hagg Guinier y la Microscopía Optica, utilizando un microscopio optico con polarizador para distinguir vidrios de cristales.

C A P I T U L O I I I :

RESULTADOS OBTENIDOS EN EL SISTEMA



A) RESUMEN

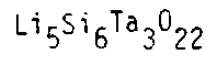
Durante el estudio del Sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Ta}_2\text{O}_5$ se ha sintetizado una nueva fase cuya probable composición es $\text{Li}_5\text{Si}_6\text{Ta}_3\text{O}_{22}$. Además se han delimitado varias líneas de compatibilidad dentro del diagrama en el Sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Ta}_2\text{O}_5$. Así mismo se encontró el rango de concentraciones de Pentóxido de Tantalio, Ta_2O_5 , con las cuales la unión $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ (con composiciones ricas en SiO_2) es capaz de formar vidrios. Una vez obtenidos los vidrios se estudiaron primeras y segundas cristalizaciones. Además, cuando se estudiaba la formación de vidrios, se localizó una región de inmiscibilidad de líquidos.

B) SINTESIS DE LA NUEVA FASE, $\text{Li}_5\text{Si}_6\text{Ta}_3\text{O}_{22}$.

La nueva fase fué sintetizada por cristalización de el vidrio de su misma composición en un rango de temperatura de 1200-1350°C. Después de haber confirmado su composición (Sección C, del presente capítulo) a la nueva fase se le agregó KCl como estándar interno para medir su patrón de Rayos X. Las distancias interplanares así como sus intensidades relativas observadas se encuentran en la Tabla 3.1.

TABLA No. 3.1

DATOS DE DIFRACCION DE RAYOS X EN POLVOS PARA



d obs	A°	I obs
3.142		100
3.989		70
3.389		100
3.270		40
3.250		70
3.217		20
2.719		5
2.523		50
2.515		20
2.500		30
2.458		60
2.362		40
2.325		40
2.165		60
2.089		70
1.994		50
1.886		30
1.868		50
1.859		20
1.810		20

Continúa Tabla 3.1.

d obs (A°)	I obs
1.793	20
1.760	40
1.744	30
1.704	30
1.697	30
1.692	50
1.684	20
1.676	50
1.632	20
1.621	30
1.606	10
1.546	30
1.509	20
1.502	20
1.492	40
1.483	30
1.472	20
1.405	20
1.454	10
1.405	20
1.380	10
1.369	10

Continúa Tabla 3.1,

d obs (A*)	I obs
1.363	5
1.358	20
1.339	10
1.332	10
1.327	8
1.304	10
1.281	20
1.257	30

I= Intensidades relativas observadas en el patrón
de Rayos X visualmente.

Hasta ahora no se ha determinado el grupo espacial correspondiente a esta nueva fase. Hasta este momento no ha sido posible indexar su patrón.

Se intentó crecer cristales de la nueva fase calentando por largos períodos a temperaturas cercanas a su punto de fusión. Al no ser exitoso el crecimiento de cristales con el cual se intentaría un estudio de Difracción de Rayos X en Cristal Unico para resolver su estructura, se optó por analizar la fase por difracción de electrones, estudio que actualmente se lleva a cabo en la Universidad de Aberdeen. Muy probablemente este estudio nos determinará el grupo espacial correspondiente a la nueva fase.

C) EXPERIMENTOS REALIZADOS PARA LA CONFIRMACION DE LA COMPOSICION DE LA NUEVA FASE.

Un objetivo importante en los inicios del presente trabajo fué la búsqueda y caracterización de posibles nuevas fases presentes en el Sistema $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$. Por ello se prepararon inicialmente cinco composiciones (1-5) localizadas estratégicamente en el diagrama de tal manera que se pudo observar a grandes rasgos lo que ocurre en el mayor número de regiones dentro del mismo. (Tabla 3.2, Figura 3.1).

Después de cada reacción las muestras obtenidas fueron analizadas por Difracción de Rayos X. Durante estas reacciones se podría esperar una pérdida en peso por la alta volatilización de Li_2O , sin embargo no se detectó pérdida apreciable en peso. La composición cinco mostró la presencia de líneas no identificadas mezcladas con LiTaO_3 . Esto hizo suponer la posible existencia de una nueva fase

Esta muestra se observó bajo el Microscopio Optico, encontrándose la presencia de líquido.

Posteriormente se prepararon otras composiciones más ricas en SiO_2 , (20, 25, 27 Tabla 3.2 Figura 3.1). Ya que en la composición 25 no se observó la nueva fase, no se le continuó estudiando. En las composiciones 20 y 27 se observó la presencia de líquido bajo el Microscopio Optico; en mayor cantidad en la composición 20. Como se puede ver en la Tabla 3.2, en todas las composiciones anteriores se hace patente la dificultad que tenían de alcanzar el equilibrio. Para confirmar esta suposición se decide preparar la composición 22. (Tabla 3.2 Figura 3.1) la cual tiene una cantidad mayor de SiO_2 . Los resultados de Rayos X Tabla 3.2 nos confirma nuestra suposición, no se alcanza el equilibrio por reacción del estado sólido en esta región del sistema

En base a esto, se decide hacer fusiones de las preparaciones 20 y 27 para efectuar las cristalizaciones partiendo de reactivo homogéneo. Los resultados de estas cristalizaciones revelan la presencia de la fase nueva mezclada con SiO_2 , tridimita. Se prepararon posteriormente la composición 15, 31, 54 y 55 (Tabla 3.2 Figura 3.1).

La composición 31 se descarta por exhibir un punto de fusión muy bajo (Tabla 3.2). Fué difícil decidir la composición de la nueva fase entre las composiciones 15, 27, 54 y 55 por los resultados de Rayos X, por lo que se auxilió del Microscopio Optico. Se analizaron dichas composiciones después de hacerlas reaccionar a 1300°C , encontrándose que aproximadamente el 90% de la preparación 27 era líquido.

Se calientan a 1400°C, las tres preparaciones restantes 15, 54 y 55 y se observan en el Microscopio Optico, encontrándose en - 54 y 55 únicamente líquido, mientras que en la preparación 15 se observó únicamente la fase, cristalina. Esto fué una prueba más - que nos ayuda a concluir que la composición de la nueva fase es $\text{Li}_5\text{Si}_6\text{Ta}_3\text{O}_{22}$.

TABLA 3.2

RESULTADOS PRINCIPALES DE EXPERIMENTOS PARA LA
CONFIRMACION DE LA NUEVA FASE $\text{Li}_5\text{Si}_6\text{Ta}_3\text{O}_{22}$,
EN EL SISTEMA $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Ta}_2\text{O}_5$:

Número	Composición		Temp. °C	Tiempo (Hrs.)	Fases Presentes
	$\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Ta}_2\text{O}_5$	molar			
1	50:25:25		1000	10	LT + LS_{poco} + L_3T (t)
			1000	20	LT + LS_{poco}
			1100	4	LT
2	33.3:33.3:33.3		1000	10	LT + Q + C (t)
			1000	20	LT + Q + C (t)
			1300	3	LT + Ls (t)
3	20:40:40		1000	10	LT + LT_3 + Q + Ta_2O_5 (t)
			1000	20	LT + LT_3 + Q + Ta_2O_5 (t)
			1150	10	LT + LT_3 + Q (t)
4	10:30:60		1000	10	LT_3 + Ta_2O_5 + Q
			1000	20	LT_3 + Ta_2O_5 + Q
			1150	10	LT_3 + Ta_2O_5 + Q
5	30:60:10		1000	10	FN + LT (t)
			1000	20	FN + LT (t)
			830	10	FN + LT (t) + LS_2
			900	4	FN + LT (t) + LS_2
			1050	10	FN + LT (t)

Continúa Tabla 3.2

15	25:60:15	1000	10	FN + LT + T (t)
		1200	4	FN + LT + T (t)
		1450	1/2	N
		1450-1350	10	FN
		1450-1300	10	FN
		1450-1200	10	FN
		20	22.2:66.6:11.2	1000
		1400	1/4	N
		1400-1350	3	FN
		1400-1200	3	FN + T
		1400-1100	10	FN + T
		1400-1000	10	FN + T
		1400-950	10	FN + C + LS ₂
22	20:70:10	1000	10	FN + LT + T
		1375	1/2	N
		1375-1350	3	FN
		1375-1200	3	FN + T
		1375-1100	10	FN + T
		1375-1000	10	FN + T

Continúa Tabla 3_2

25	26.6:66.6:6.6	950	10	$LS_2 + LT + Q$
		990	9	FN + T
		1250	1/2	N
		1250-1200	3	FN
		1250-1100	10	FN + T
		1250-1000	10	FN + LS_2 + T
		1250-950	10	FN + LS_2 + C
		27	25:62.5:12.5	1000
1430	1/4			N
1430-1350	10			FN
1430-1300	10			FN
1430-1200	10			FN + T
1430-1050	10			FN + T
1430-960	10			FN + C + LS_2
31	26:61:13			1000
		1380	1/2	N
		1380-1375	3	FN (t)
		1380-1275	10	FN
		1380-1200	10	FN
		1380-1100	10	FN + T
		1380-960	46	FN + C + LS_2

Continúa Tabla 3.2

54	24:58:18	1450	1/2	N
		14 0-1400	4	N
		14. 0-1350	10	FN
		1450-1200	10	FN + C
78	23:60:17	1450	1/2	N
		1450-1400	4	N
		1450-1350	10	FN
		1450-1200	10	FN + C

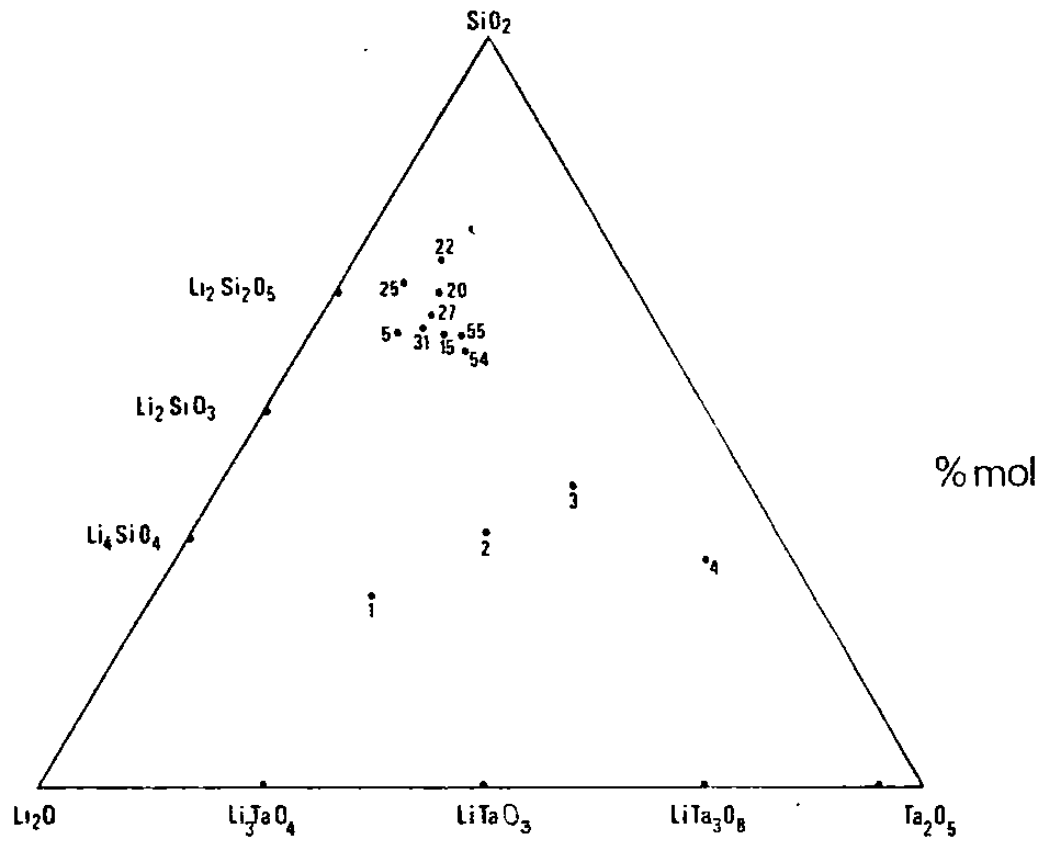
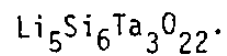


Fig. 3.1

COMPOSICIONES ESTUDIADAS PARA LA CONFIRMACION DE LA
COMPOSICION DE LA FASE NUEVA.

Composición 15: Composición de la fase nueva, FN,



D) EQUILIBRIO DE FASES EN EL SISTEMA $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Ta}_2\text{O}_5$:

El equilibrio de ciertos triángulos dentro del Sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Ta}_2\text{O}_5$ fué determinado a la temperatura de subsólidos a aproximadamente 1000°C . Se encontró una fase nueva cuya muy probable composición es $\text{Li}_5\text{Si}_6\text{Ta}_3\text{O}_{22}$. (Sección B del presente capítulo). En dicha composición se determinó la coexistencia con cuatro fases conocidas Li_2SiO_3 , $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, SiO_2 (1,2) y LiTaO_3 (39) (Figura 3.2), delimitándose por consecuencia cuatro líneas de equilibrio.

Así mismo, fueron determinados triángulos de compatibilidad a dicha temperatura, en otras áreas del diagrama, Figura 3.2, Tabla 3.3.

El trabajo experimental se realizó en un rango de temperatura de - aproximadamente $800-1050^\circ\text{C}$ (Tabla 3.3) dependiendo de la composición. Un problema que se presentó en el estudio de equilibrio de - fases en el Sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Ta}_2\text{O}_5$ consistió en la dificultad que se observó en algunas composiciones de alcanzar el equilibrio, por reacción en el estado sólido. Para lograr el equilibrio se obtuvieron vidrios y posteriormente se efectuaron cristalizaciones a temperaturas por debajo de las temperaturas de fusión. Las composiciones en las que se presentó este problema fueron principalmente las que se encuentran cerca de la nueva fase, en el triángulo estudiado, (Tabla 3.3, Figura 3.2.).

Se determinaron nueve líneas de compatibilidad en el estudio de equilibrio del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Ta}_2\text{O}_5$ y con ellas nueve triángulos de equilibrio dentro del mismo, (Tabla 3 Figura 2)

Las nueve líneas encontradas en el sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Ta}_2\text{O}_5$ - resultan de la compatibilidad de las siguientes fases:

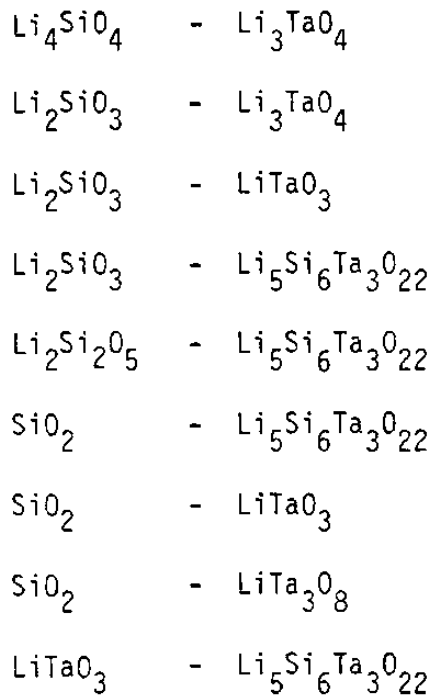


TABLA No. 3.3.

DETERMINACION DE LA EXISTENCIA DE TRIANGULOS
DE EQUILIBRIO EN EL SISTEMA $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$:

a) $\text{Li}_2\text{O-Li}_4\text{SiO}_4\text{-Li}_3\text{TaO}_4$:

Número	Composición	Tiempo Hrs.	Temperatura °C	Fases Presentes
	% molar $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$			
9	70:20:10	10	1000	$L_2^S + L_3^T$

b) $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-Li}_3\text{TaO}_4\text{-Li}_2\text{SiO}_3$:

Número	Composición	Tiempo Hrs.	Temperatura °C	Fases Presentes
	% molar $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$			
17	65:30:5	3	1000	$L_3^T + \text{LS} + L_2^S$
18	66:25:9	3	1000	$L_3^T + \text{LS} + L_2^S$
19	60:36:4	3	1000	$L_3^T + \text{LS} + L_2^S$

c) $\text{Li}_3\text{TaO}_4\text{-Li}_2\text{SiO}_3\text{-LiTaO}_3$:

Número	Composición	Tiempo Hrs.	Temperatura °C	Fases Presentes
	% molar $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$			
1	50:25:25	10	1000	$\text{LT} + \text{LS} + L_3^T (t)$
		20	1000	$\text{LT} + \text{LS}$
8	60:20:20	4	900	$\text{LT} + \text{LS} + L_3^T$

Continúa Tabla 3.3.

d) $\text{LiTaO}_3\text{-Li}_2\text{SiO}_3\text{-Li}_5\text{Si}_6\text{Ta}_3\text{O}_{22}$:

Número	Composición	Tiempo	Temperatura	
	% molar $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$		Hrs.	°C
6	45:40:15	10	1000	LS + LT + FN
10	33.3:50:16.6	10	1000	LS + LT + FN
		10	1450-1000	LS + LT + FN
13	40:50:10	10	1000	LS + LT + FN

e) $\text{Li}_2\text{SiO}_3\text{-Li}_5\text{Si}_6\text{Ta}_3\text{O}_{22} - \text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$:

Número	Composición	Tiempo	Temperatura	
	% molar $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$		Hrs.	°C
5	30:60:10	10	1000	FN + LT (t)
		20	1000	FN + LT (t)
		4	900	FN + LT (t) + LS_2 (t)
		10	1275-920	FN + LS_2
		10	1275-950	FN + LS_2
29	31:61:8	10	1000	FN + LT (t)
		10	1300-1000	FN + LS_2
		10	1300-900	FN + LS_2
47	35:63:2	10	1100-1000	FN + LS_2
			1100-960	FN + LS_2 + LS (t)

Continúa Tabla 3.3.

f) $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5\text{-Li}_5\text{Si}_6\text{Ta}_3\text{O}_{22}\text{-SiO}_2$:

Número	Composición	Tiempo	Temperatura	
	% molar $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$		Hrs.	°C
20	22.2:66.6:11.2	10	1000	FN + LT + T
		10	1400-1000	FN + T
		10	1400-950	FN + LS_2 + C
22	20:70:10	10	1000	FN + LT + T
		10	1375-1000	FN + T
		10	1375-940	FN + C + LS_2
26	27.7:66.6:5.5	10	1250-1000	FN + T + LS_2
		10	1250-950	FN + C + LS_2

g) $\text{LiTaO}_3\text{-Li}_5\text{Si}_6\text{Ta}_3\text{O}_{22}\text{-SiO}_2$:

Número	Composición	Tiempo	Temperatura	
	% molar $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$		Hrs.	°C
50	22.5:62.5:15	10	1000	FN + LT + T

h) $\text{LiTaO}_3\text{-SiO}_2\text{-LT}_3$:

Número	Composición	Tiempo	Temperatura	
	% molar $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$		Hrs.	°C
3	20:40:40	10	1150	LT + Q + LT_3
23	27:40:33	10	1000	LT + Q + LT_3
48	14:66:20	10	1000	LT + Q + LT_3
49	17:62:21	10	1000	LT + Q + LT_3

Continúa Tabla 3.3:

i) $\text{LiTa}_3\text{O}_8\text{-SiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$:

Número	Composición	Tiempo Hrs.	Temperatura °C	Fases Presentes
	$\text{Li}_2\text{O-SiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ % molar			
4	10:30:60	10	1000	$\text{LT}_2 + \text{Q} + \text{Ta}_2\text{O}_5$
		10	1150	$\text{LT}_3 + \text{Q} + \text{Ta}_2\text{O}_5$

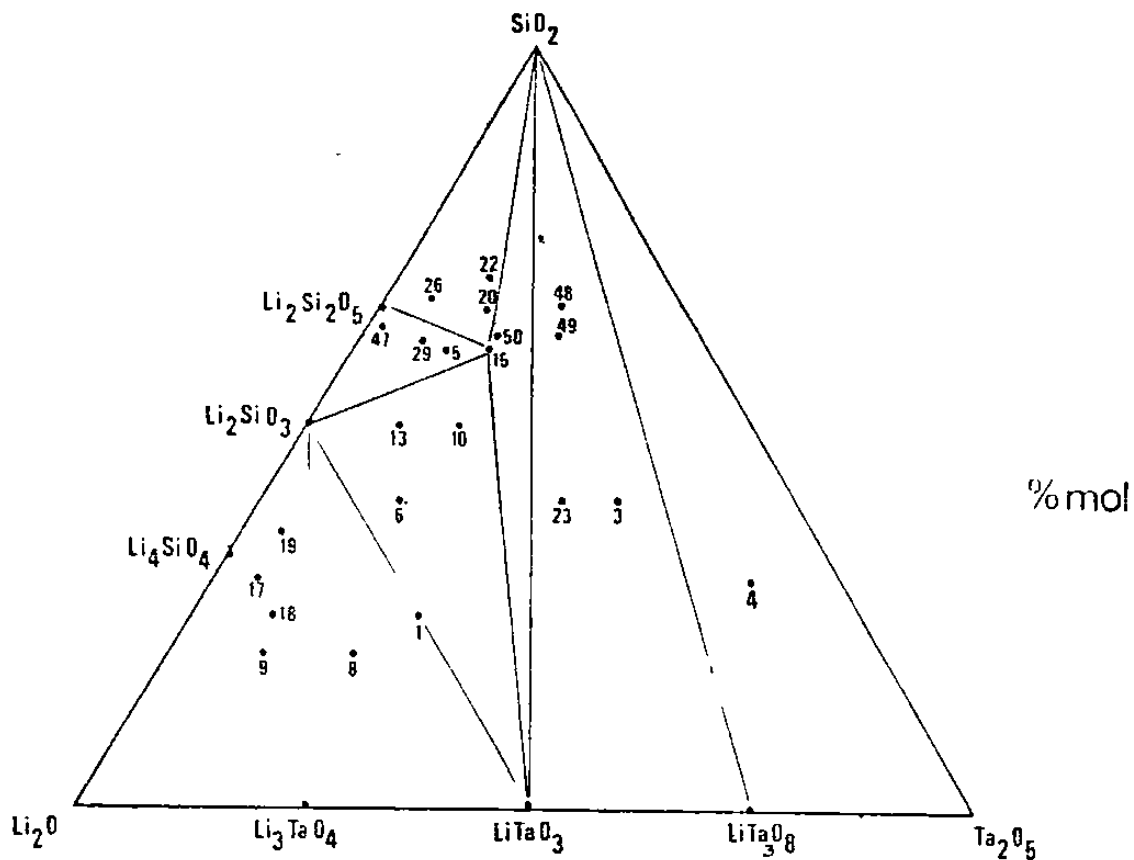


Fig. 3.2
 TRIANGULOS DE EQUILIBRIO PRESENTES EN EL SISTEMA
 $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Ta}_2\text{O}_5$.

E) PREPARACION DE VIDRIOS EN EL SISTEMA $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Ta}_2\text{O}_5$.

Un gran número de vidrios con diversas composiciones fueron preparados dentro del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Ta}_2\text{O}_5$. Todos los vidrios preparados contenían una concentración molar de SiO_2 igual ó mayor al 50% (Tabla 3.4 Figura 3.3)

Los vidrios con la misma composición de la cual se parti6 fueron obtenidos por calentamiento de las mezclas de -- 4 a 6 grs en crisoles de platino en hornos eléctricos de alta temperatura, seguido de enfriamiento rápido, en baño de agua hasta que al examinar el vidrio es homogéneo en una escala óptica.

De la mayoría de los vidrios fueron determinadas la primera y segunda cristalización. Se observó en composiciones dentro del sub-triángulo formado por $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ y LiTaO_3 , que los -- vidrios conteniendo una composición molar de 57 a 70% de -- Sílice y de 5 a 20% de Tántalo mostraron como primera cristalización la nueva fase $\text{Li}_5\text{Si}_6\text{Ta}_3\text{O}_{22}$. Estos mismos vidrios -- mostraron como segunda cristalización SiO_2 con excepción de -- las composiciones localizadas dentro del sub-triángulo de -- equilibrio formado por $\text{Li}_2-\text{SiO}_3-\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5-\text{Li}_5\text{Si}_6\text{Ta}_3\text{O}_{22}$, que -- dieron como segunda cristalización $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. (Tabla 3.5 Figura 3.3).

Se determinó el límite mayor de concentraciones de Pentóxido de Tántalo (Ta_2O_5), con las cuales la unión $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ (con composiciones ricas en SiO_2) es capaz de formar vidrio. Para ello fueron estudiadas tres composiciones.

En las composiciones de 60% de Oxido de Silicio y 25% molar de Pentóxido de Tántalo así como en 70% molar de Oxido de Silicio y 20 de Pentóxido de Tántalo, no fué observada la formación de vidrio. Sin embargo, la composición de 50° molar de Sílice y 30. molar de Pentóxido de Tántalo si formó vidrio.

Dentro de la región estudiada fué localizado un domo de inmiscibilidad de líquidos localizados en las composiciones 48 y 49 (Tabla 3.4 Figura 3.3) obteniendo los ópalos correspondientes.

TABLA # 3.4.

COMPOSICION Y TEMPERATURA DE FORMACION DE LOS VIDRIOS

PREPARADOS EN EL SISTEMA $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Ta}_2\text{O}_5$:

Número	Composición	Temperatura de
	% molar $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Ta}_2\text{O}_5$	Formación de vidrio °C
5	30:60:10	1275
10	33.3:50:16.6	1450
12	33.5:55:11.5	1400
15	25:60:15	1450
16	25:55:20	1550
20	22.2:66.6:11.2	1400
21	25:66.6:8.33	1300
22	20:70:10	1375
25	26.6:66.6:6.6	1250
26	27.7:66.6:5.5	1250
27	25:62.5:12.5	1430
28	28.12:62.5:9.37	1250
29	31:61:8	1300
30	31:63:6	1325
31	26:61:13	1380
32	27:61.5:11.5	1400
33	26:63:11	1380
34	20:60:20	1500

Continúa Tabla 3.4.

35	16:76:8	1525
39	15:70:15	1475
42	20:50:30	1500
46	30:68:2	1100
47	35:63:2	1100
48	14:66:20	1570
49	17:62:21	1400
50	22.5:62.5:15	1450
53	27:57:16	1450
54	24:58:18	1450
55	23:60:17	1450

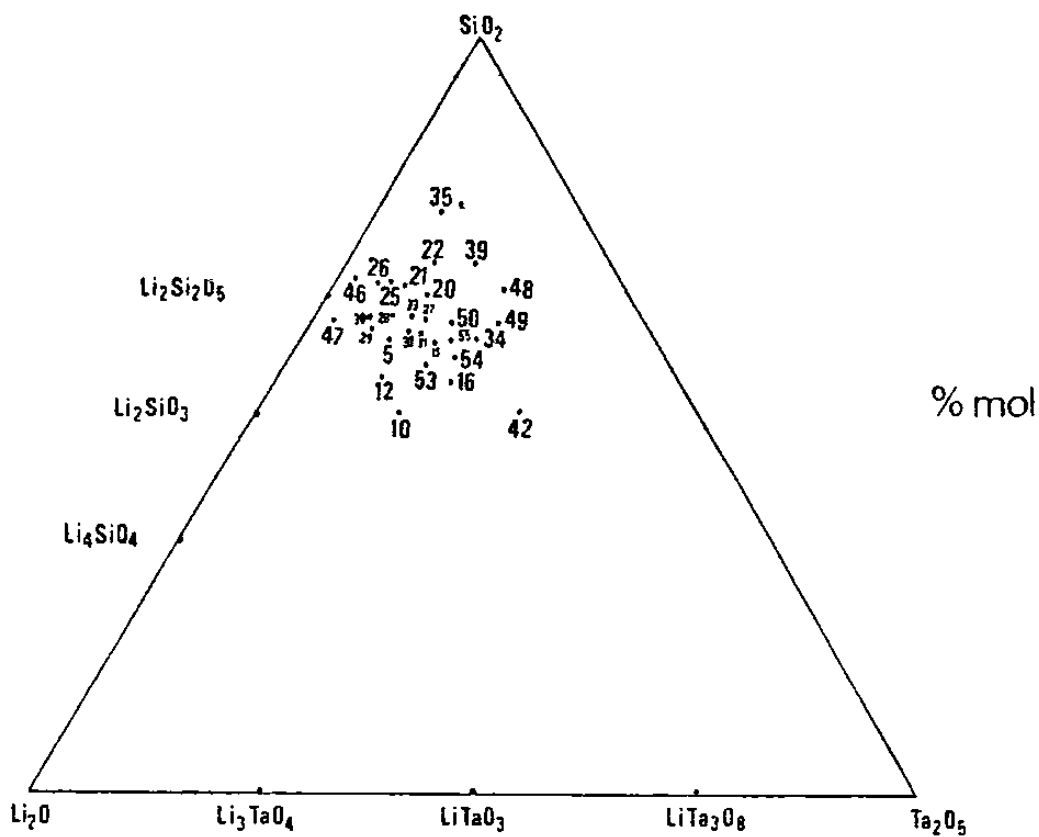


Fig 3 3
 COMPOSICIONES ESTUDIADAS QUE FORMAN VIDRIOS
 EN EL SISTEMA
 $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Ta}_2\text{O}_5$.

TABLA # 3.5.

PRIMERAS Y SEGUNDAS CRISTALIZACIONES
DE LOS VIDRIOS PREPARADOS.

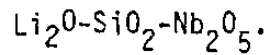
Número	Composición		Temperatura °C	Fase Primaria	Temperatura °C	Fase Secundaria
	% molar $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Ta}_2\text{O}_5$					
5	30:60:10		1300	FN	950	LS ₂
10	33.3:50:16.6		1350	LT	1200	FN
12	33.5:55:11.5		1300	LT	1200	FN
15	25:60:15		1300	FN	1100	T
16	25:55:20		1350	LT	1300	FN
20	22.2:66.6:11.2		1350	FN	1200	T
21	25:66.6:8.33		1350	FN	1200	T
22	20:70:10		1350	FN	1275	T
25	26.6:66.6:6.6		1200	FN	1100	T
26	27.7:66.6:5.5		1100	FN	1000	T
27	25:62.5:12.5		1300	FN	1200	T
28	28.12:62.57:9.37		1000	FN	900	LS ₂
29	31:61:8		1100	FN	1000	LS ₂
30	31:63:6		1100	FN	1000	LS ₂
31	26.61:13		1375	FN	1100	T
32	27:61.5:11.5		1275	FN	1050	T
33	26:63:11		1275	FN	1050	T
34	20:60:20		1400	FN	1350	C
35	16:76:8		1400	C	1300	FN

Continúa Tabla 3.5.

39	15:70:15	1400	T + C	No fué posible determinar	
42	20:50:30	1450	LT ₃	1400	FN
46	30:68:2	no fué posible		cristalizaban 3 fases	
47	35:63:2	no fué posible		cristalizaban 2 fases	
48	14:66:20	1450	LT ₃	1400	T
49	17:62:21	1400	LT ₃	no fué posible determinar	
50	22:5:62.5:15	1400	FN	1200	T
53	27:57:16	1350	FN	1200	No se determinó
54	24:58:18	1350	FN	1200	C
55	23:60:17	1350	FN	1200	C

C A P I T U L O I V :

RESULTADOS OBTENIDOS EN EL SISTEMA



A) EQUILIBRIO DE FASES EN EL SISTEMA $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Nb}_2\text{O}_5$:

El equilibrio de ciertos triángulos dentro del Sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Nb}_2\text{O}_5$ se determina a la temperatura de subsólidos a - aproximadamente 1000°C . Las composiciones estudiadas se localizaron estratégicamente tratando de cubrir la mayor parte del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Nb}_2\text{O}_5$ (Tabla 4.1 Figura 4.1). No fué encontrada ninguna fase nueva sin embargo, fueron determinados triángulos de -- compatibilidad a temperaturas de subsólidos.

El trabajo experimental se realizó en un rango de temperatura de aproximadamente $800-1050^\circ\text{C}$ (Tabla 4.1) dependiendo de la composición.

Se determinaron cinco líneas de compatibilidad de fases en el estudio de equilibrio del Sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Nb}_2\text{O}_5$ (Figura 4.2). Así mismo regiones de coexistencia de 1, 2 y 3 fases fueron determinadas a la temperatura de subsólido (Tabla 4.1 Fig. 4.2). Las cinco líneas resultan de la compatibilidad de las siguientes fases:

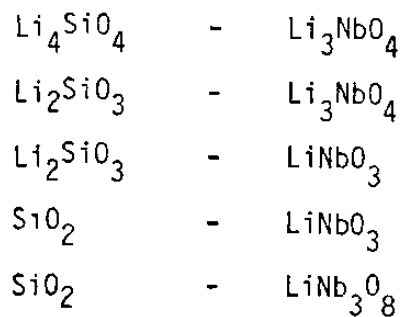


TABLA 4,1.

RESULTADOS DE LOS EXPERIMENTOS REALIZADOS

A LAS COMPOSICIONES ESTUDIADAS

EN EL SISTEMA $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Nb}_2\text{O}_5$.

Número	Composición			Fases Presentes
	% molar $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Nb}_2\text{O}_5$	Temperatura °C	Tiempo Hrs.	
1	44:28:28	1000	10	LN
		1100	1/2	LN
		900	10	LN + LS_2
		1200	1/4	LN
2	28:36:36	1000	12	LN + Q + LN_3
		1000	24	LN + Q + LN_3
		1100	4	LN + Q + LN_3
		1200	1/2	LN + T + LN_3
3	11.1:60.2:28:55	1000	12	LN + Q + LN_3
		1000	24	LN + Q + LN_3
		1100	4	LN + Q + LN_3
		1200	1/2	LN + Q + LN_3
		1300	1/4	LN + Q + LN_3
4	25.14:10.6:64.18	1000	10	LN + Q + LN_3
		1100	10	LN + Q + LN_3

5	53.9;34.5:11.5	1000	10	LN + LS + L ₃ N
		1350	1/2	L ₃ N
6	34.2;49.3:16.4	850	10	LN + LS ₂ + SiO ₂
		1000	10	LN
7	35.6;18.5;45.7	820	7	LN + Q + LN ₃
		1050	10	LN + Q + LN ₃
8	54;23:23	820	7	LN + LS + L ₃ N
		850	10	LN + LS + L ₃ N
9	64.6;23.5:11.7	820	7	L ₂ S + LS + L ₃ N
		850	10	L ₂ S + LS + L ₃ N
10	25:62.5:12.5	1000	10	LN + T
		850	10	LN + Q + LS ₂ (t)
		900	10	LN + Q + LS ₂
		950	10	LN + T
11	20:70:10	1000	10	LN + T
		850	10	LN + Q + LS ₂ (t)
		900	10	LN + Q + LS ₂
		950	10	LN + T
12	30:60:10	1000	10	LN + T
		950	10	LN + Q + LS
		950	10	LN + T

13	70:20:10	800	10	$L_3N + L_2S$
		850	10	$L_3N + L_2S$
		900	10	$L_3N + L_2S$
		1050	10	$L_3N + L_2S$
14	60:30:10	800	10	$LS + L_3N + L_2S$
		850	10	$LS + L_3N + L_2S$
		900	10	$LS + L_3N$
		1050	10	$LS + L_3N$
15	50:30:20	800	10	$LS + LN + L_3N$
		850	10	$LS + LN + L_3N$
		900	10	$LS + LN + L_3N$
		1050	10	$LS + LN$
16	41.5:17:41.5	900	10	$LN + Q$
		1000	10	$LN + C$
17	50:25:25	900	10	$LN + LS + L_3N$
		1000	10	$LN + LS$
18	33.3:33.3:33.3	900	10	$LN + Q$
		1000	10	$LN + C$

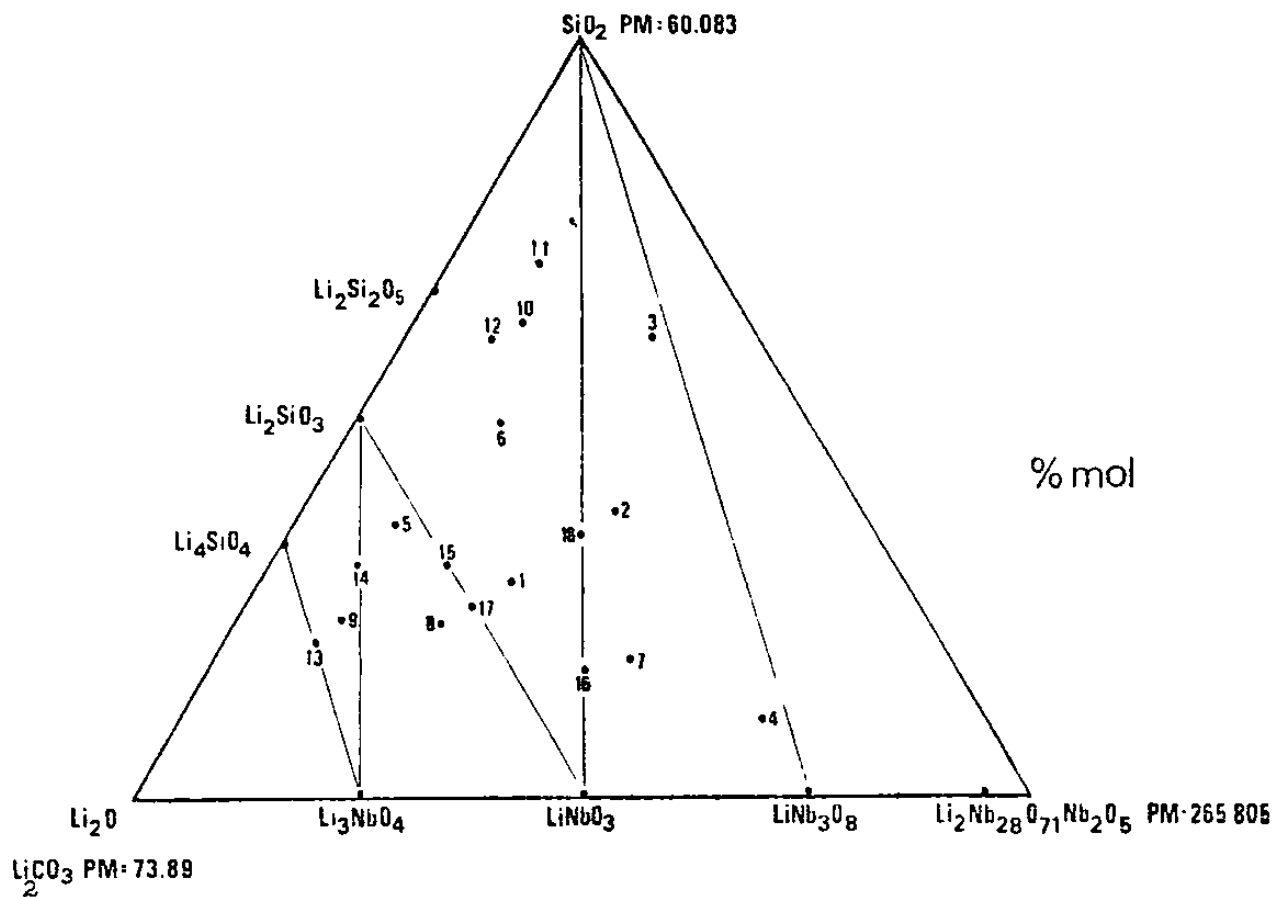
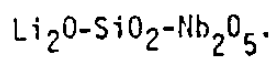


Fig. 4.1

COMPOSICIONES ESTUDIADAS EN EL SISTEMA



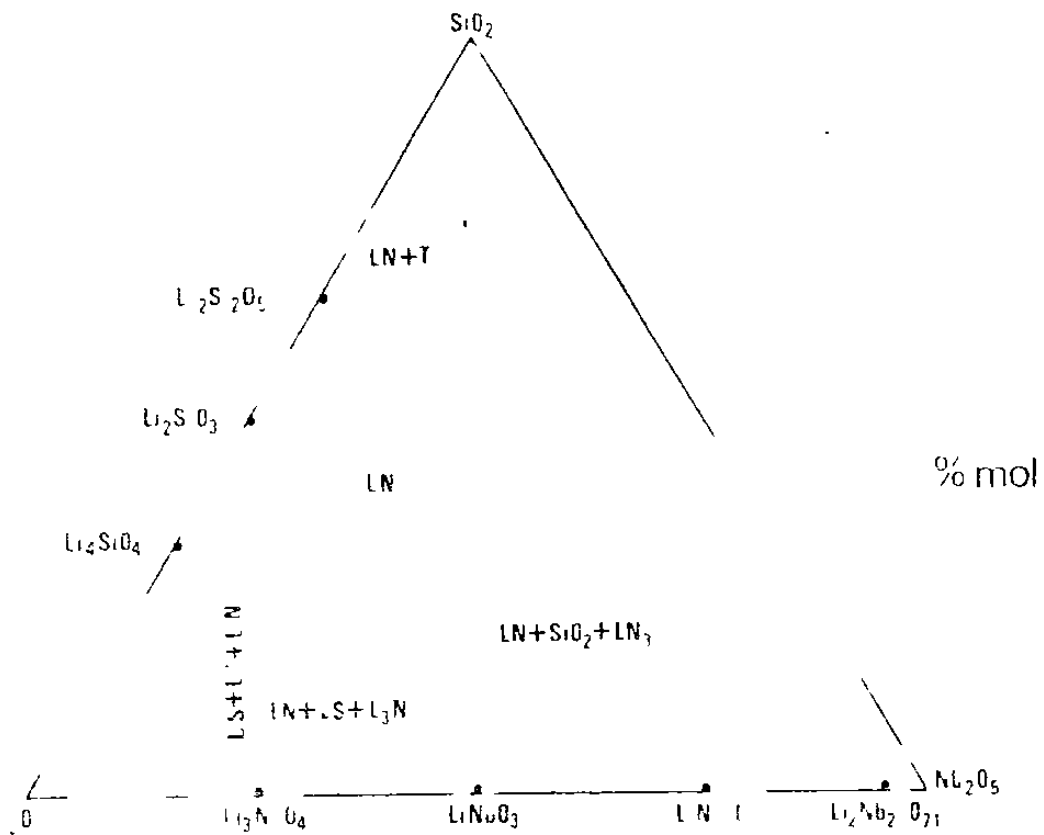


Fig 4.2

Diagrama de fase en equilibrio presente en el sistema

$\text{Li}-\text{Si}-\text{N}_2\text{O}_5$

C O N C L U S I O N E S :

CONCLUSIONES

Se ha generado información relevante del estudio de los sistemas ternarios $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Ta}_2\text{O}_5$ y $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Nb}_2\text{O}_5$. En este contexto se ha expuesto los resultados obtenidos de la preparación y análisis de 56 composiciones en el sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Ta}_2\text{O}_5$ y 29 composiciones en el sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Nb}_2\text{O}_5$; se encontró una fase nueva en el sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Ta}_2\text{O}_5$ cuya fórmula muy probablemente es $\text{Li}_5\text{Si}_6\text{Ta}_3\text{O}_{22}$, se prepararon varios vidrios dentro de este sistema y finalmente se determinaron líneas de compatibilidad de fases a temperatura de sub-sólidos en ambos sistemas.

Se ha reportado alta volatilidad de óxidos alcalinos a altas temperaturas (2), de aquí se infirió que probablemente se presentara este problema en los sistemas de estudio, sin embargo, los resultados obtenidos en el estudio de los dos sistemas ternarios $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Ta}_2\text{O}_5$ y $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Nb}_2\text{O}_5$ mostraron que no hay pérdida de Litio en estos sistemas..Es probable que la presencia de Ta_2O_5 ó de Nb_2O_5 eviten la volatilidad de ión Litio en los dos sistemas respectivamente.

Tomando en consideración al Pentóxido de Tántalo y al Pentóxido de Niobio que son el parámetro variable de los dos sistemas estudiados se observa lo siguiente: El estado de oxidación de los dos metales en los dos óxidos es +5, la longitud de enlace de M-O en los dos casos es 2.4 Å (40), los dos óxidos poseen una estructura cúbica -

con $a=3.3 \text{ \AA}$ para el Ta_2O_5 y $a= 3,0 \text{ \AA}$ para el Pentóxido de Niobio y sumado a esto se considera que las tres uniones binarias que forman parte del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Ta}_2\text{O}_5$ exhiben en lo general un comportamiento similar a las tres uniones que constituyen el sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Nb}_2\text{O}_5$ (Ver Introducción). Fué un propósito estudiar estos sistemas esperando obtener resultados muy similares sin embargo el estudio de éstos mostró la presencia de una fase nueva de fórmula $\text{Li}_5\text{Si}_6\text{Ta}_3\text{O}_{22}$ solo en el sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Ta}_2\text{O}_5$ más no en el sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Nb}_2\text{O}_5$. Como la estructura de esta nueva fase no ha sido determinada, es difícil hacer una afirmación sobre las posibles causas por las que al sustituir el Tántalo por Niobio no forme esta fase.

De los resultados obtenidos en el análisis de composiciones cercanas a la fase nueva se determinó el área de estabilidad de ella - (Figura 1), así mismo se determinó el rango de temperatura de estabilidad de la fase observándose que varía de $1300-1400^\circ\text{C}$ (Tabla 3.2).

Se prepararon nuevos vidrios (Tabla 3.4, Figura 3.3), todos ellos transparentes a excepción de los vidrios con composiciones de aproximadamente 60% molar de Oxido de Silicio y 20% de Pentóxido de Tántalo que mostraron opalescencia debido a la presencia en esa región de un domo de inmiscibilidad de líquido (Capítulo III, Sección E).

Se muestra el límite mayor de concentraciones de Pentóxido de Tántalo, con los cuales la unión $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ es capaz de formar vidrio encontrándose que en concentraciones de 50% molar de Oxido de Silicio el límite

de Pentóxido de Tántalo es 30% molar y para concentraciones de 60% molar de Oxido de Silicio el límite es 20% molar de Pentóxido de Tántalo, de esto se puede observar que a mayores concentraciones de Oxido de Silicio la concentración de Oxido de Tántalo va disminuyendo para lograr formar vidrios en este sistema.

Finalmente se presenta la determinación de triángulos de equilibrio a temperatura de subsólidos tanto del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Ta}_2\text{O}_5$ (Capítulo III Sección D) como del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Nb}_2\text{O}_5$ (Capítulo IV).

Considerando que fases de Oxido de Tántalo alcalino son considerados como posibles candidatos en la búsqueda de nuevos materiales de alta conductividad de ión alcalino (12) y para la continuidad de este trabajo se sugiere la determinación de la estructura de $\text{Li}_5\text{Si}_6\text{Ta}_3\text{O}_{22}$; trabajo que actualmente se lleva a cabo en la Universidad de Aberdeen y posteriormente se estudiarán propiedades eléctricas de esta nueva fase. Así mismo se sugiere un estudio de propiedades físicas y eléctricas a los vidrios formados dentro del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Ta}_2\text{O}_5$ y en especial un estudio profundo en la región de inmiscibilidad de líquidos.

62969

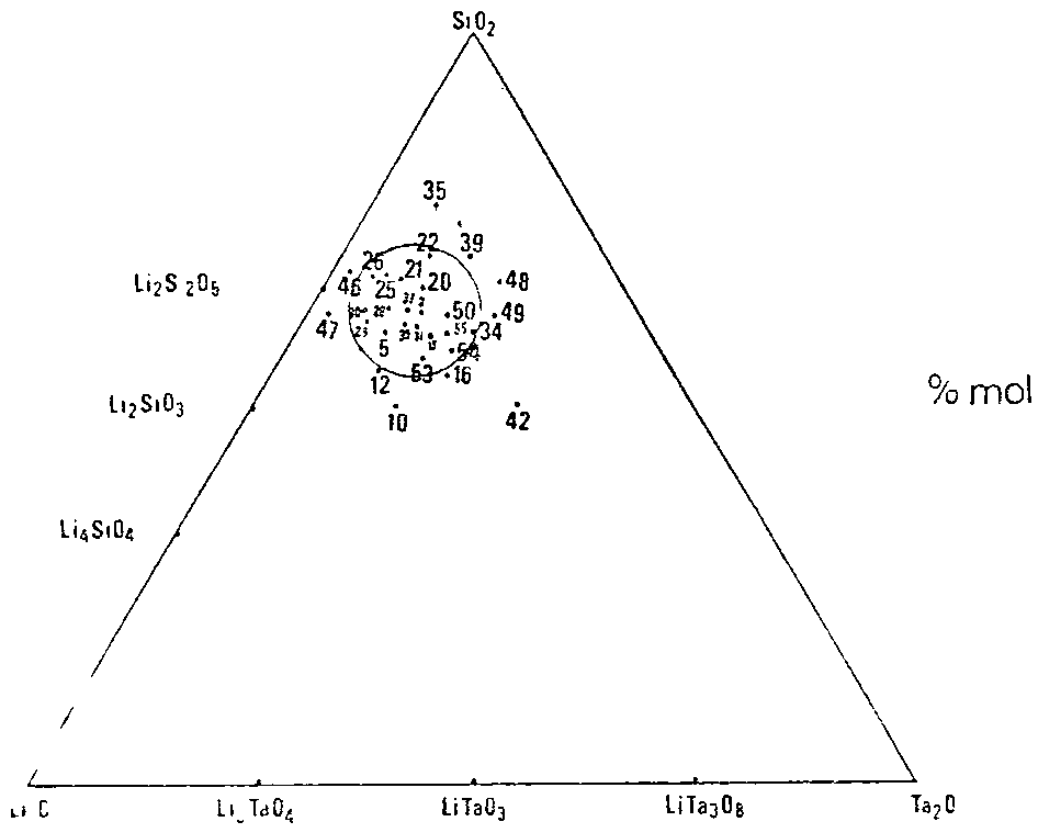


Fig. 1

PLCIO DE ESTABILIDAD DE LA FASE $Li_5Si_6Ta_3O_{22}$
 DENTRO DEL SISTEMA $Li_2O-SiO_2-Ta_2O_5$.

A P E N D I C E :

APENDICE

RESULTADOS DE LOS EXPERIMENTOS REALIZADOS

A LAS COMPOSICIONES ESTUDIADAS

EN EL SISTEMA $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Ta}_2\text{O}_5$:

Número	Composición		Temperatura °C	Tiempo Hrs.	Fases Presentes
	% molar	$\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Ta}_2\text{O}_5$			
1	50:25:25		1000	10	LT + LS poco + L_3T (t)
			1000	20	LT + LS poco
			1100	4	LT
2	33.3:33.3:33.3	3	1000	10	LT + Q (t) + C (t)
			1100	20	LT + Q (t) + C (t)
			1300	3	LT + LS (t)
3	20:40:40		1000	10	LT + LT_3 + Q (t) + Ta_2O_5 (t)
			1000	20	LT + LT_3 + Q (t) + Ta_2O_5 (t)
			1150	10	L^τ + L_3^τ + Q (t)
4	10:30:60		1000	10	LT_3 + Ta_2O_5 + Q
			1000	20	LT_3 + Ta_2O_5 + Q
			1150	10	LT_3 + Ta_2O_5 + Q
5	30:60:10		1000	10	FN + LT (t)
			1000	20	FN + LT (t)
			830	10	FN + LT (t) + LS_2
			900	4	FN + LT (t) + LS_2
			1050	10	FN + LT (t)
			1275-1000	10	FN
			1275-950	10	FN + LS_2
			1275-960	46	FN + LS_2
			1275-920	10	FN + LS_2

Continua APENDICE

6	45:40:15	1000	10	$LT + LS + FN$
		1000	20	$LT + LS + FN$
		1100	4	$LT + LS$
7	45:17:41.5	850	10	$LT + Q(t)$
		1200	4	$LT + Q(t) + LT_3(t)$
8	60:20:20	830	10	$LT + L_3T(t) + LS(t)$
		900	4	$LT + L_3T + LS(t)$
9	70:20:10	830	10	$L_3T + L_2S$
		1000	10	$L_3T + L_2S$
		1100	10	$L_3T + L_2S$
		1100-800	10	$L_3T + LS$
10	33.33:50:16.66	1000	10	$LT + FN + LS$
		1450-1000	10	$LT + FN + LS(t)$
		1450-1200	3	$LT + FN$
		1450-1350	3	LT
11	63:20:27	1000	10	$L_3T + LS$
		1050	10	$L_3T + LS$
		1100	10	$L_3T + LS$
12	33.5:55:11.5	1400-1000	10	$FN + LS$
		1400-1100	10	$LT + FN$
		1400-1200	3	$LT + FN$
		1400-1300	3	LT
		1400-1350	3	N

Continúa APENDICE

13	40:50:10	1000	10	LT + LS + FN
14	40:55:5	1000	10	LT + LS
		1050	10	LT + LS
		1100	10	LT + LS
15	25:60:15	1000	10	FN + L ⁺ + T (t)
		1200	4	FN + L ⁺ + T (t)
		1450	1/2	N
		1450-1350	10	FN
		1450-1300	10	FN
		1450-1200	10	FN
		1450-1100	10	FN + T
		1450-960	46	FN + LS ₂ + C
16	25:55:20	1550-1350	3	L ⁺
		1550-1350	10	LT
		1550-1300	10	LT + FN
		1550-1200	10	LT + FN
		1550-1100	10	LT + FN
17	65:30:5	800	10	L ₂ S + LS
		900	3	L ₂ S + LS
		1000	3	L ₂ S + LS + L ₃ T

Continúa APENDICE

18	66:25:9	800	10	$L_3T + L_2S$
		900	3	$L_3T + L_2S$
		1000	3	$L_3T + LS + L_2S$
19	60:36:4	800	10	$LS + L_2S + L_3T$
		900	3	$LS + L_2S + L_3T$
		1000	3	$LS + L_3T + L_2S$
20	22.2:66.6:11.2	1000	10	$FN + LT + T$
		1400	1/4	N
		1400-1350	3	FN
		1400-1200	3	$FN + T$
		1400-1100	10	$FN + T$
		1400-1000	10	$FN + T$
		1400-950	10	$FN + C + LS_2$
21	25:66.6:8.33	1300-1350	3	FN
		1300-1200	3	$FN + T$
		1300-1100	10	$FN + T$
		1300-950	10	$FN + C + LS_2$

Continúa APENDICE

22	20:10:10	1000	10	FN + LT + T
		1375	1/2	N
		1375-1350	3	FN
		1375-1200	3	FN + T
		1375-1100	10	FN + T
		1375-1000	10	FN + T
		1375-940	10	FN + C + LS ₂
23	27:40:33	1000	10	Q + LT ₃ + LT
		1100	4	Q + LT ₃ + LT
		1200	2	LT + Q (t) + LT ₃ (t)
24	4:36:60	1000	10	Ta ₂ O ₅ + SiO ₂
25	26.6:66.6:6.6	950	10	LS ₂ + LT + Q
		990	9	FN + T
		1250	1/2	N
		1250-1200	3	FN
		1250-1100	10	FN + T
		1250-1000	10	FN + LS ₂ + T
		1250-950	10	FN + LS ₂ + C
26	27.7:66.6:5.5	1250-1100	10	FN
		1250-1000	10	FN + T + LS ₂
		1250-950	10	FN + C + LS ₂

Continúa APENDICE

27	25:62.5:12.5	1000	10	FN + LT + T
		1430	1/4	N
		1430-1350	10	FN
		1430-1300	10	FN .
		1430-1200	10	FN + T
		1430-1050	10	FN + T
		1430-960	10	FN + C. + LS ₂
28	28.12:62.5:9.37	1250-1200	3	FN
		1250-1000	10	FN
		1250-960	46	FN + C + LS ₂
		1250-900	10	FN + LS ₂
29	31:61:8	1000	10	FN + LS ₂
		1300-1100	10	FN
		1300-1000	10	FN + LS ₂
		1300-960	46	FN + LS ₂
		1300-900	10	FN + LS ₂
30	31:63:6	1325-1100	10	FN
		1325-1000	10	FN + LS ₂
		1325-960	46	FN + LS ₂ + C
		1325-900	10	FN + LS ₂

31	26:61:13	1000	10	FN + LT + T
		1380	1/2	N
		1380-1375	3	FN (t)
		1380-1275	10	FN
		1380-1200	10	FN
		1380-1100	10	FN + T
		1380-960	46	FN + C + LS ₂
32	27:61.5:11.5	1400-1275	20	FN
		1400-1100	10	FN
		1400-1050	10	FN + T
33	26:63:11	1380-1275	10	FN
		1380-1100	10	FN
		1380-1050	10	FN + T
		1380-1000	10	FN + T
34	20:60:20	1500-1400	10	FN
		1500-1375	10	FN + C
		1500-1300	2.	FN + C + LT
		1500-1200	10	FN + C + LT
		1500-1100	10	FN + LT
		1500-1000	10	FN + LT
35	16:76:8	1525-1400	2	C
		1525-1300	10	FN + T

Continúa APENDICE

39	15:70:15	1475-1400	10	Trid + C
		1475-1390	10	FN + C + LT ₃ (t)
		1475-1350	10	FN + C + LT ₃ (t)
40	10:70:20	1525	3	Ta ₂ O ₅
		1450	3	LT ₃ + C
		1400	10	LT ₃ + T
41	15:60:25	1450	3	LT ₃
		1400	10	LT ₃ + T + C
42	20:50:30	1500-1450	3	LT ₃
		1500-1400	10	LT ₃ + FN
43	15:55:30	1000	10	LT + Q + LT ₃
44	15:50:35	1000	10	LT + Q + LT ₃
45	10:65:25	1000	10	LT + Q + LT ₃
46	30:68:2	1000-1000	10	FN + LS ₂ + C
		1000-980	10	FN + LS ₂ + C + T
47	35:63:2	1100-1000	10	FN + LS ₂
		1100-980	10	FN + LS ₂ + LS (t)
		1100-960	10	FN + LS ₂ + LS (t)
48	14:66:20	1000	10	LT + Q + LT ₃
		1570-1500	10	N
		1570-1450	10	LT ₃
		1570-1400	10	LT ₃ + T
		1570-1350	10	LT ₃ + C + FN

Continúa APENDICE

49	17:62:21	1000	10	LT + Q + LT ₃
		1400-1400	10	LT ₃
		1400 ¹ -1395	10	LT ₃ + C + FN
		1400-1390	10	LT ₃ + C + FN
		1400-1375	10	LT ₃ + C + FN
50	22.5:62.5:15	1000	10	FN + LT + T
		1450-1400	10	FN
		1450-1350	10	FN + T
		1450-1200	10	FN + T
		1450-960	46	FN + T + LS ₂
51	24:73:3	1275		N
52	35:61:4	1075		N
53	27:57:16	1450-1350	10	FN
		1450-1200	10	FN
54	24:58:18	1450	1/2	N
		1450-1400	4	N
		1450-1350	10	FN
		1450-1200	10	FN + C
55	23:60:17	1450	1/2	N
		1450-1400	4	N
		1450-1350	10	FN
		1450-1200	10	FN + C
56	24:60:16	1450-1400	20	FN + C

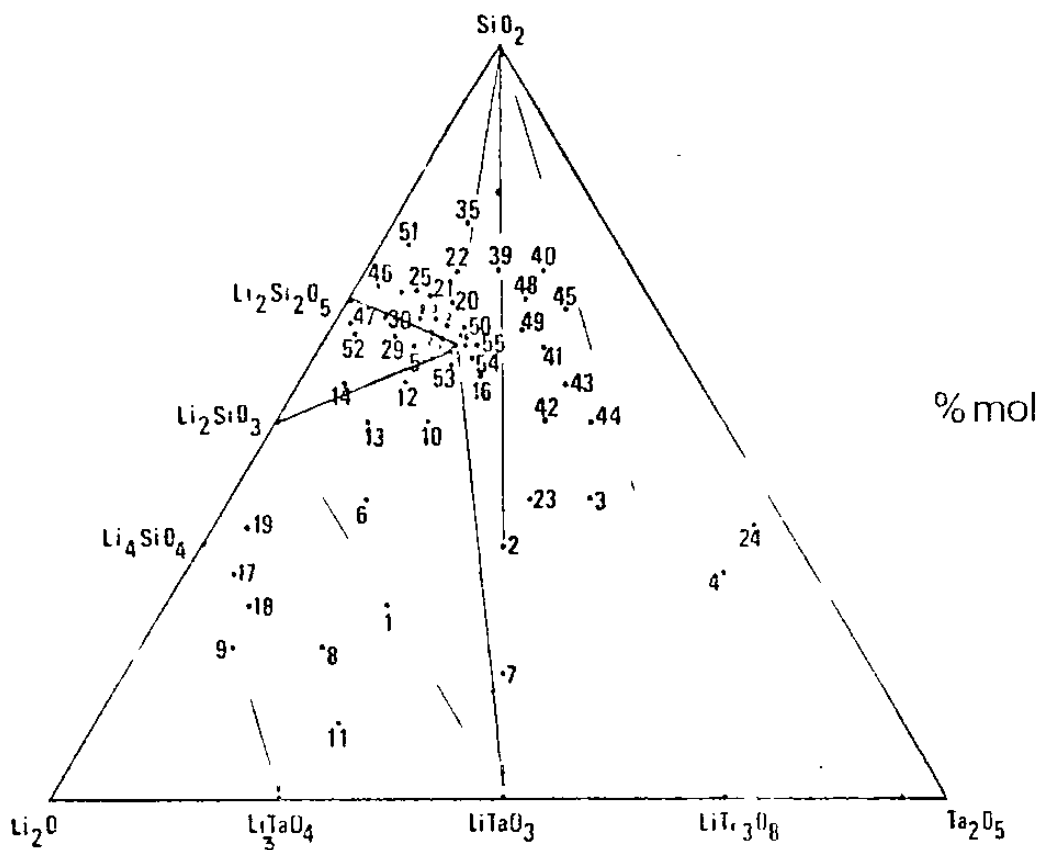


Fig 1

COMPOSICIONES ESTUDIADAS EN EL SISTEMA $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Ta}_2\text{O}_5$.

R E F E R E N C I A S :

REFERENCIAS :

1. F.C. KRACEK,
J. Phys. Chem., 34, 2641-2650 (1930)
2. WEST ANTHONY R.
"Solid State Chemistry and its Applications".
John Wiley & Sons (1984)
3. F.C. KRACEK,
J. Phys. Chem., 34, Part. II, 2645 (1930)
4. D. SARNOFF.,
IEEE Trans Electron Devices Vol ED-25 Número 11
1277-83 (1978)
5. NISHIOKA, YASUSHIRO, SHINRIKI, HIROSHI, MUKAI, KIICHIRO
J. Appl. Phys. 62 6 2335-8 (1987)
6. D.A. REEVE AND N.F.H. BRIGHT,
J. Amer. Ceram. Soc., 52 8 407 (1969)
7. SCHULTZ, PETER C.
PATENTE UNITED STATES U.S. 3785-722
DATE 740115.

Continúa REFERENCIAS.

8. MOHAMMED IBRAHIM, AND N.F.H. BRIGHT,
J. Am. Ceram. Soc., 45 (5) 222 (1962)
9. MATTHIAS, B.T. & REMEIKA, J.P.,
Phys. Rev. 76, 1886, (1949)
10. LERNER, P., LEGRAS, C & DUMAS, J.P.,
J. Cryst. Growth, 3/4, 231, (1968)
11. PETERSON, G.E., BALLMAN, A.A., LENZO, P.V. &
BRIDEN-BAUGH, P.M., APPL. PHYS. LETTS., 5, 62 (1964)
12. ROTH, R.S., PARKER, H.S. BROWER, W.S. & WARING, J.L. en
"Fast ion transport in solids, solid state Batteries and
Devices" ed W. Van Gool, North Holland, 217 (1973)
13. ZACHARIASEN, W.H. SKr. NORS KE VID, AKAD, OSLO MAT.
NATUR v., 4, (1928)
14. REISMAN, A & HOLTZ BERG, F., J. AMER,
CHEM. SOC., 80, 6505, (1958)
15. CARRUTHERS, J.R., PETERSON, G.E., GRASSO, M &
BRIDENBAUGH, P.M., J. APPL. Phys., 42, 1846 (1971)

Continúa REFERENCIAS.

16. SVAASAND, L.O. ERIKSRUD, M., GRANDE, A.P. & MO, F., J. CRYST. GROWTH, 18, 179, (1973)
17. LUNDBERG, M. & ANDERSSON, S., ACTA CHEM. SCAND., 19, 1376, (1965)
18. LUNDBERG, M., ACTA CHEM. SCAND., 25, 3337, (1971)
19. GATEHOUSE, B.M. & LEVERETT, P., Cryst. Str. Comm., 1, 83, (1972)
20. LAPITSKYI, A. V. & SIMANOV, P., Vestnik M sccv, Univ. 9 (2) Ser. Fiz. Mat: Estestver, Nauk, 1, 69, (1954)
21. ELASSE, G., ANORG. ALLGEM. CHEMIE, 326, 44, 1963)
22. GREIFP, J.C. & BASSI, G., Bull. Soc. Franc. Miner. Crist. 88, 345, (1965)
23. BARNI, R.L. & CARRUTHERS, J.R.J. Appl. Cryst., 3, 395, (1970)
24. ADRAHAMS, S.C., & BERNSTEIN, J.L.J. Phys Chem. Solids, 28, 1685 (1967).

Continúa REFERENCIAS

25. ABRAHAMS, S.C. REDDY, J.M. & BERYN TEIN,
J.L. J. Phys. Chem. Solids, 27, 997, (1966).
26. ABRAHAMS, S. C., & HAMILTON, N.C., J. Phys. Chem.
Solids, 27, 1013 (1966).
27. ABRAHAMS, S.C., LEVINSTEIN, H.J. & REDDY, J.M.,
J. Phys. Chem. Solids, 27, 1019 (1966).
28. REISMAN, A., J.
Pnys. Chem., 66, 15, (1962)
29. POUCHARD, M. & CHAMINADE, J.P., C. R. ACAD. SEI.
Paris, 274C, 1739, (1972).
30. HODEAU, J.L., MAREZIO, M., SANTORO, A. &
ROTH, R. S., J. Solid State Chem., 51, 275, (1984)
31. NORD, A.G., & THOMAS, J.O.,
Acta Chem. Scand., A 32, 539, (1978)
32. FALLON, G.D., GATEHOUSE, B.M., Roth, R.S., &
Roth, S.A., J. Solid State Chem., 27, 255, (1979)
33. WERNER, P.E., MARINDER, B.O. &
Magneli, A., Mat. Res. Bull., 13, 371, (1978)

Continúa.REFERENCIAS

34. RÉAU, J.M., MAGNIEZ, G.,
Rabardel, L., Chaminade, J.P., Pouchard, M., &
Hammou, A. Mat. Res. Bull, 11, 867 (1976).
35. WHINSTON, C.D. & SMITH, A.J.
Acta Cryst., 19, 169 (1965)
36. MARTEL, L.C. & ROTH, R.S.,
Bull Amer. Ceram. Soc., 60, 376 (1981)
37. LASSE, G.B., Z. ANORG. ALLGEM.
Chem. 331, 44 (1964)
38. ZOCCHI, M., GATTI, M., SANTORO, A. & ROTH, R.S.,
J. Solid State Chem., 48, 420,, (1983)
39. R. GARAVITO, M.E. VILLAFUERTE-CASTREJON, R. VALENZUELA
And A.R. WEST Br. Ceram. Trans. J., 84, 104-108 (1985)
40. SHANNON AND PREWITT, ACTA CRYST.,
B 25 925 (1969); B 26 1046 (1970).

