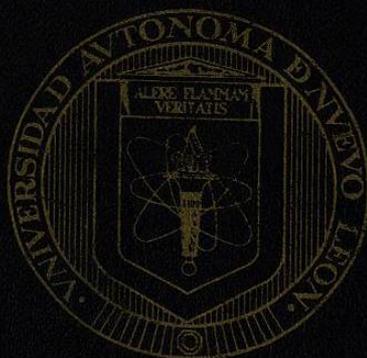


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



ESTUDIO DEL VITROCERÁMICO $(1-x) \text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 - x\text{Bi}_2\text{WO}_6$

$(0 \leq x \leq 0.35)$ USANDO EL MÉTODO RIETVELD

Por

JORGE ARTURO LARA VIERA

Como requisito parcial para obtener el Grado de
MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN
EN INGENIERÍA CERÁMICA

Diciembre de 2002

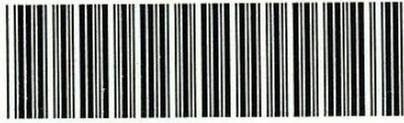
TM

Z5521

FCQ

2002

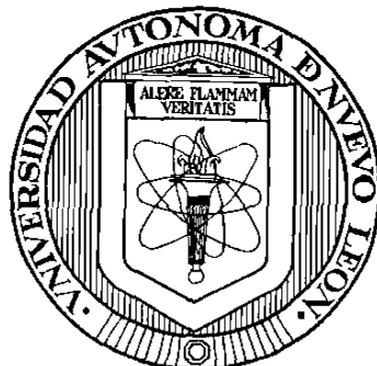
.L3



1020149147

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



ESTUDIO DEL VITROCERÁMICO $(1-x) \text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 - x\text{Bi}_2\text{WO}_6$

$(0 \leq x \leq 0.35)$ USANDO EL MÉTODO RIETVELD

Por

JORGE ARTURO LARA VIERA

**Como requisito parcial para obtener el Grado de
MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN
EN INGENIERÍA CERÁMICA**

Diciembre de 2002

TH
25521
FQQ
2002
.L3



FONDO
TESIS

ESTUDIO DEL VITROCERÁMICO $(1-x) \text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 - x\text{Bi}_2\text{WO}_6$

$(0 \leq x \leq 0.35)$ USANDO EL MÉTODO RIETVELD

Aprobación de la Tesis:

M.C. Jorge Ibarra Rodríguez
Asesor y Director

Dr. Azael Martínez de la Cruz
Evaluador de Tesis

Dra. Leticia Myriam Torres Guerra
Evaluadora de Tesis

Dr. Luis Carlos Torres González
Suplente

Dr. Juan Manuel Barbarín Castillo
Sub-Director de Estudios de Posgrado

RESUMEN

Jorge Arturo Lara Viera

Fecha de graduación: Diciembre, 2002

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Número de páginas: 98

Candidato para el grado de Maestro en
Ciencias con orientación en Ingeniería
Cerámica

Área de estudio: Ciencia de Materiales

Propósito y método de estudio: Investigar el desempeño de un método numérico de análisis cuantitativo de fracción vítrea y cristalina en un vitrocerámico por analogía con un ente nanocristalino. El método cuantitativo está basado en el sistema de ecuaciones de Rietveld, el objeto de estudio es un vitrocerámico preparado por nosotros en el laboratorio. La metodología global está integrada por la síntesis de la fase cristalina que formará la fracción vítrea y la fase que cristalizará dentro de la fase vítrea para formar el vitrocerámico; estas fases son LBO y BW respectivamente. El LBO fue fundido, y dentro quedaron los átomos de BW; disueltos e inmovilizados después del enfriamiento, así se formó el vidrio, que posteriormente, sometido a un tratamiento térmico controlado fue formado el vitrocerámico. La composición de este vitrocerámico es muy especial, debido a que los átomos que componen el vidrio (LBO) son muy ligeros, comparados con los átomos la fase cristalina (BW) que son de gran peso, lo que produjo una situación adversa en el análisis numérico cuantitativo. El vitrocerámico aunque posee propiedades dieléctricas y ópticas muy destacadas, nuestro enfoque fue utilizarlo como objeto en el estudio, poniendo a prueba el método cuantitativo.

Contribuciones y conclusiones: La aplicación del método cuantitativo asentó las primeras bases de argumentación para proponer un planteamiento metodológico inicial de análisis sobre muestras que sean fuertes candidatas para ser caracterizadas con este método no convencional. Este método numérico al llegar a ser aceptado, podría ser integrado a una completa metodología como una herramienta más en los recursos de caracterización disponibles. Este es un método de análisis suave por tratamiento matemático de datos experimentales y teóricos, la limitante es la dependencia que tiene con el conocimiento y criterio del operador para llegar al resultado final congruentemente. Los resultados que se obtienen son controvertidos y hasta cierto punto desalentadores si se aplica en muestras inapropiadas, sin embargo el resultado puede llegar a ser muy grato y alentador cuando las muestras son las adecuadas para estudiarlas con esta herramienta analítica. La familiarización con el método viene después de mucho ejercicio. La contribución más evidente de este trabajo es presentar a nuestro entorno científico un trabajo que tuviera alcances demostrativos y apegado siempre a la idea ponderante del método científico y su cumplimiento.

FIRMA DEL DIRECTOR: _____
M.C. Jorge Ibarra Rodríguez

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi sincero agradecimiento al M.C. Jorge Ibarra, Maestro y Director de mi tesis, que a lo largo de estos dos años y medio me enseñó a utilizar distintos programas computacionales de análisis, fundamentales para mi formación y cumplimiento de este trabajo.

Mi más profundo agradecimiento al M.C. Pablo Gerardo Ramírez, al M.C. Isaías Juárez, a la Lic. Rosa Elva Rangel y a mi maestra la M.C. Martha Suárez por su total apoyo para poder sacar adelante este proyecto tan valioso para mí, además de brindarme su amistad.

Un profundo y especial agradecimiento a un gran amigo y muy renombrado catedrático el Dr. Nelson Álvarez, que de él aprendí a ver la ciencia con diversión, amor y mucho respeto.

En general le debo mucho al personal del CIDEMAC. Las instalaciones de este laboratorio han sido indispensables para realizar mi tesis. En particular agradezco a la Dra. Leticia Torres por su entrega en la creación y desarrollo de este programa de estudios de Maestría.

Con infinito amor le doy a Dios gracias, por haberme enviado a este mundo a través de unos Papás maravillosos, Ofelia y Jorge, siempre ocupados en mi bienestar. Que decir de mis adorables hermanas América y Xochitl Altaír que junto a mis hermosos sobrinos; Donají, Grecia y Sergio alegraron mis ratos de agobio. A mis cuñados por hacer felices a mis hermanas. El verlas felices me hace feliz también.

Gracias a ti amor Selene, por llegar a mi vida, escuchar mi sueño, y ayudarme a alcanzarlo, demostrando ser una mujer muy valiosa.

A ustedes mis entrañables y cálidos amigos Zulema, Luisa, Bella, Leslie Hugo, Rosy R., Diego, Chio y Mimi. Por ustedes me siento el hombre más rico del mundo, por ustedes mi orgullo es un gigante.

Por último, agradezco el apoyo económico que he recibido de parte del CONACYT para realizar mis estudios de maestría y desarrollo de tesis.

Este trabajo se realizó en el Centro de Investigación De Materiales Cerámicos (CIDEMAC) y en el Centro de Laboratorios Especializados (CELAES) de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León.

DEDICATORIA

A mis papás Ofelia y Jorge.

A mis hermanas América y Xochitl Altaír.

**A mis grandes amigos Rosy Rangel, Mimí, Luisa, Bella, Hugo, Diego,
Chio, Isaías, Pablogé, Leslie y Zulema.**

A mis profesores Dr. Nelson Álvarez y Dra. Lety Torres.

Y especialmente a ti amor Selene.

Una parte del trabajo de esta tesis ha sido publicada en las memorias del symposium de materiales avanzados del congreso del International Materials Research 2002 (Cancún, México, 25-29 de agosto de 2002).

TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
1. INTRODUCCION	
1.1 El Vidrio	1
1.2 Concepciones Sobre la Estructura Vítreas.	5
1.3 Vitrocerámicos	12
2. ANTECEDENTES	
2.1 Fases de Experimentación	17
2.1.1 La Diomignita ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) como fase Formadora de Vidrio.	17
2.1.2 La Ruselita ($\gamma\text{-Bi}_2\text{WO}_6$) como fase Cristalina	21
2.1.3 El Sistema Vitrocerámico $(1-x) \text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-}x\text{Bi}_2\text{WO}_6$	23
2.1.4 Método Rietveld.	24
3. METODOLOGÍA	
3.1 Síntesis de los Compuestos de Partida	33
3.1.1 Síntesis de la Diomignita (LBO)	33
3.1.2 Síntesis de Ruselita (BW)	34
3.2 Preparación de Vidrios	35
3.3 Preparación de Vitrocerámicos	36
3.3.1 Termodinámica de Recocimiento del Vidrio.	37
3.4 Métodos de Caracterización	38
3.4.1 Caracterización por DRX de los Óxidos de Partida. LBO y BW.	38
3.4.2 Caracterización de Vidrios por ATD y DRX	38
3.4.3 Caracterización de Vitrocerámicos por DRX.	39
3.5 Método de Refinamiento Estructural	40
3.5.1 Refinamiento Estructural por el Método de Rietveld Cristalinas de las Fases de Partida Sintetizadas	40
3.6 Metodología de Modelación Estructural de la Fase Vítreas y del Estudio Cuantitativo de Ambas Fases en los Vitro - Cerámicos por el método Rietveld.	41

TABLA DE CONTENIDO

4. RESULTADOS Y OBSERVACIONES

4.1	Caracterización por DRX de las Fases de Partida LBO y BW	45
4.1.1	DRX del LBO	45
4.1.2	DRX del BW	47
4.2	Difracción de Rayos X en los Vidrios de composición 0.00 0.15, 0.20, 0.25% Molar	49
4.2.1	Influencia del Fondo de Portamuestra de Vidrio	51
4.3	Análisis Térmico Diferencial del Vidrio	53
4.3.1	Análisis Térmico Diferencial del Vidrio de composición 0.00% Molar	54
4.3.2	Análisis Térmico Diferencial del Vidrio de Composición 0.15% Molar	55
4.3.3	Análisis Térmico Diferencial del Vidrio de Composición 0.20% Molar	57
4.3.4	Análisis Térmico Diferencial del Vidrio de Composición 0.25% Molar	58
4.4	Estudios de Difracción de DRX de los Vitrocerámicos	59
4.4.1	Resultado de Caracterización por DRX del Vidrio 0.00% molar	60
4.4.2	Resultados de DRX de Vitrocerámicos 0.15, 0.20 y 0.25% molar	62
4.5	Refinamiento Estructural por el Método Rietveld de las Fases Sintetizadas de LBO y BW	64
4.5.1	Refinamiento Estructural del LBO	64
4.5.2	Refinamiento Estructural del BW	66
4.6	Cuantificación de la Fase Vítreo y Cristalino de los Vidrocerámicos 0.15, 0.20 y 0.25% molar por el Método Rietveld	68
4.6.1	Cuantificación del Vidrio ($x= 0.00\%$)	69
4.6.2	Cuantificación de las Fases del Vitrocerámico 0.15% molar.	71
4.6.3	Cuantificación de las Fases del Vitrocerámico 0.20% molar.	74
4.6.4	Cuantificación de las Fases del Vitrocerámico 0.25% molar.	78
5.	DISCUSIONES Y COMENTARIOS	82
6.	CONCLUSIONES	94

REFERENCIAS.

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
1. Representación Plana Esquemática de la red Cristalina de SiO ₂ Según Zachariasen	7
2. Modelo de los Cristalitos de Levedev	6
3. Diagrama de DRX de la Sílica Vítreo, Cristobalita y gel de Sílice Según Warren y Biscoe	10
4. Programa Térmico del Proceso Vitrocerámico	15
5. Celda Unitaria de la Diomignita (LBO)	19
6. Estructura Triangular Plana Representativa del Boroxol	20
7. Coordinación Tetraédrica del Boro	21
8. Celda Unitaria de la Ruselita (BW)	22
9. Diagrama de Fases de la Ruselita	23
10. Patrón de DRX del LBO Sintetizado	46
11. Patrón de DRX del BW Sintetizado	48
12. Patrón de Difracción del Vidrio en las composiciones 0.00, 0.15, 0.20 y 0.25% de BW	50
13. Patrón de Difracción del Vidrio sin el Efecto del Portamuestra	52
14. Gráfica de ATD del Vidrio (x= 0.00% molar)	54
15. Gráfica de ATD del Vidrio de x= 0.15% molar	56
16. Gráfica de ATD del Vidrio de x= 0.20% molar	57
17. Gráfica de ATD del Vidrio de x= 0.25% molar	58

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
18. Difractograma del Vidrio contra el espectro de difracción del Vidrio desvitrificado por el tratamiento térmico61
19. Patrones de Difracción de los Vitrocerámicos Obtenidos por Recocimiento de los vidrios de las composiciones 0.15, 0.20 y 0.25% molar	63
20. Diagrama de Refinamiento de Rietveld del la fase de LBO65
21. Diagrama de Refinamiento de Rietveld del la fase de BW67
22. Diagrama de Rietveld para la Cuantificación del Vidrio (0.00%)	69
23. Zoom-in del perfil difuso del Vidrio70
24. Diagrama de Rietveld para la Cuantificación de las fases LBO y BW que Componen el Vitrocerámico de $x= 0.15\% M$	72
25. Zoom-in de las pequeñas señales de LBO formadas por el recocimiento del Vitrocerámico de $x= 0.15\% M$	73
26. Diagrama de Rietveld para la Cuantificación de las fases LBO y BW que Componen el Vitrocerámico de $x= 0.20\% M$	75
27. Zoom-in de las pequeñas señales de LBO formadas por el recocimiento del Vitrocerámico de $x= 0.20\% M$	76
28. Diagrama de Rietveld para la Cuantificación de las fases LBO y BW que Componen el Vitrocerámico de $x= 0.25\% M$	78
29. Zoom-in de las pequeñas señales de LBO formadas por el recocimiento del Vitrocerámico de $x= 0.25\% M$	80

LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
I. Resumen de las Condiciones de Síntesis del $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (LBO) y la $\gamma\text{-Bi}_2\text{WO}_6$ (BW)	35
II. Datos de Obtenidos del Refinamiento Estructural Por el Método Rietveld de la fase LBO	66
III. Datos de Obtenidos del Refinamiento Estructural Por el Método Rietveld de la fase BW	68
IV. Parámetros Microestructurales y Cantidad de Fase Vítreo Calculada por el Método Numérico Cuantitativo	71
V. Parámetros Microestructurales y Cantidad de Fases (LBO y BW) de la Composición 0.15% Calculado por el Método Numérico. . .	74
VI. Parámetros Microestructurales y Cantidad de Fases (LBO y BW) de la Composición 0.20% Calculado por el Método Numérico . .	77
VII. Parámetros Microestructurales y Cantidad de Fases (LBO y BW) de la Composición 0.25% Calculado por el Método Numérico . .	80

NOMENCLATURA

BW	$\gamma\text{-Bi}_2\text{WO}_6$
Cps	Cuentas por Segundo de Intensidad
Cr1	Exoterma del LBO
Cr2	Exoterma del BW
GSAS	General Structure Analysis System
hkl	Coordenadas Planares Cristalinas
h	Horas
I_0	Intensidad Incidente
ICDD	International Centre of Diffraction Data
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
JCPDS	Joint Committee of Powder Diffraction Standards
LBO	$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$
M	Molar
s	Segundos
kV	Kilovoltios (Watts)
MAUD	Materials Analysis Using Diffraction
mA	Miliamperios
Tg	Temperatura de Transición Vítrea
T.A.	Temperatura Ambiente ($^{\circ}\text{C}$)
VC	Vitrocerámico (s)
U_{isos}	Factores Térmicos Atómicos

U_{abs}	Microabsorción
Rb	Valor Residual del Fondo
Rf^2	Valor Residual estructural
R,m.s.	Residual Microstress
Rwp	Valor Residual del Pesaje del Perfil
x	Composición Molar

LISTA DE SÍMBOLOS

γ	Gamma – Indica al polimorfo del Bi_2WO_6
τ	Tamaño del Cristalito
2θ	Ángulo de Difracción
ε	Microtensiones Cristalinas
λ	Longitud de Onda
♣	Pie de Página
μ	Unidad de Medida Equivalente a $1 \times 10^{-6} \text{ m}$
\sim	Aproximadamente
Å	Unidad Lineal Ångstrom ($1 \times 10^{-10} \text{ m}$)

A la noble actividad de producir vidrio se le debe el respeto por la no despreciable antigüedad de 4500 años. Vestigios que podrían remontar el origen del vidrio hasta 26 siglos a. C.

D. C. Boyd¹

OBJETIVOS

Objetivo General

- ◆ Refinar, modelar y cuantificar la fase vítrea y cristalina del sistema vitrocerámico $(1-x) \text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 - x\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ($0 \leq x \leq 0.35$) usando el método Rietveld.

Objetivos Particulares

1. Síntesis de los compuestos cristalinos que conforman el sistema vitrocerámico.
2. Preparación de los vidrios dentro del rango de composición $0 \leq x \leq 0.35$.
3. Preparación de los vitrocerámicos de composición selecta.

4. Refinamiento estructural de las fases cristalinas sintetizadas.

5. Modelado estructural y análisis cuantitativo por el método Rietveld.

CAPITULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 El Vidrio

En la historia producir vidrio es un ejercicio antiquísimo comparado con su joven exploración científica. Durante la formación de la tierra, las rocas fundidas altamente silíceas fueron congeladas formando en este proceso un vidrio natural conocido como obsidiana. El hombre aprendió a reproducir las condiciones para su preparación, y como resultado del inicio de la era industrial, este proceso se llevó al nivel de conocimiento científico y tecnológico ².

La energía de un sistema sólido es incrementado, y éste es convertido en un líquido al fundirse, para finalmente ser sometido a un período de enfriamiento. Cuando este líquido al ser enfriado alcanza el grado máximo de viscosidad, los átomos y moléculas quedan inmovilizados en el interior.

El punto más alto de viscosidad convierte al líquido en una sustancia extremadamente rígida conocida como vidrio. Esta sustancia a la vista posee propiedades que son percibidas fácilmente por nuestros sentidos: transparencia, rigidez, fragilidad, textura regular (suavidad) ³.

Un problema importante ha sido unificar el total de los rasgos del vidrio formulando una completa de definición. Los rasgos de definición que deben involucrarse son: la naturaleza orgánica o inorgánica de las sustancias que forman el vidrio, las etapas de transformación termodinámica, las propiedades físicas y químicas alcanzadas y por último la más importante de todas, la conciliación de las fuertes concepciones teóricas de los modelos estructurales del vidrio.

Los científicos que trabajan en la ciencia de los materiales no cristalinos han propuesto múltiples definiciones. Algunos han sido fuertemente criticados, otros seriamente considerados pero sin duda todas tienen algo próximo que aportar a la realidad de este material.

A continuación se mencionan algunas definiciones, sin tomar en cuenta el orden cronológico como el aspecto importante, sino el alcance de cada definición y su progreso.

Tammann, cuyo trabajo constituye el primer cuerpo de la doctrina del estado vítreo, definió al vidrio como un líquido subenfriado, advirtiendo que su definición sólo trataba de hacer la diferencia con el estado líquido y con los sólidos cristalinos.

Dietzel incluye dos naturalezas del vidrio; la orgánica e inorgánica. Propuso la semejanza del vidrio con un coloide y el término vitroide, que comprende tanto a los vidrios comunes, como también a los de naturaleza orgánica, definiendolo así: un vitroide es una sustancia compacta, físicamente uniforme, que se encuentra en estado vítreo (no cristalino) que a temperatura baja se hace rígida y frágil, en tanto a temperatura elevada reblandece. La condición de material compacto excluye a los polvos vítreos y a los físicamente homogéneos como los geles ⁴.

Los vidrios tradicionalmente son formados por enfriamiento de un fundido, pero actualmente ésta no es la única técnica de obtención. Los vidrios ya pueden ser obtenidos por deposición de vapor, por la técnica sol-gel y por irradiación neutrónica de un material cristalino. La mayor parte de los vidrios son inorgánicos no metálicos. A los vidrios ya se suman los de origen orgánico además de que los vidrios metálicos se están volviendo cada vez más populares. Por lo tanto, formular una definición a partir del método de preparación utilizado y la naturaleza química automáticamente excluiría a todas las demás ^{4,5}.

Entre muchas otras definiciones existentes está la propuesta por Morey (1938), en que expresa; el vidrio es una sustancia inorgánica sólida en una condición análoga a la de su estado líquido, y continúa con esta condición como consecuencia al enfriamiento y ha alcanzado un grado tan elevado de viscosidad para considerarse rígido. La ASTM (1949) por su parte considera que un vidrio es un producto inorgánico que fue fundido, y ha sido enfriado hasta un estado de rigidez sin experimentar cristalización, definición similar en alcance a la de Morey (1938).

En el mundo de las concepciones actualmente se ha debatido mucho en el uso del término amorfo para referirse a la estructura vítrea, sobre todo que esta palabra tiene una implicación absoluta de cero orden, y con relación al vidrio ha venido en desuso debido a la existencia hasta hoy de teorías estructurales vigentes que distinguen la estructura de los vidrios con un orden de corto alcance. Sechrist y Mackenzie (1960) excluyen con determinación el término amorfo y definen el vidrio como un sólido no cristalino.

Como ningún vidrio exhibe un orden de largo alcance y todos los vidrios presentan la transformación a temperatura de transición vítrea (T_g) la definición según J. E. Shelby es: cualquier material sólido que carece de orden atómico de largo alcance, de naturaleza orgánica, inorgánica, o metálica, formado por cualquier técnica de preparación y exhibe una región de transformación vítrea es

un vidrio ⁵. Como puede apreciarse esta definición no excluye ningún material, sean estos de naturaleza inorgánica, orgánica o metálica, como tampoco la definición discrimina algún método para la preparación, dejando abierta la posibilidad de incluir cualquier técnica de obtención de vidrio que no sea por la vía tradicional de fusión.

Finalmente, en base a esta exhaustiva búsqueda proponemos el uso de la definición hecha por Shelby, ya que involucra lo mejor de cada una de las anteriores y utilizan nuevos términos acordes con los tiempos actuales.

1.2 Concepciones Sobre la Estructura Vítreas

A diferencia de los sólidos cristalinos, los espectros de difracción de rayos X de los vidrios sólo presentan bandas difusas (cúpulas vítreas). Dichas bandas son una consecuencia del pobre orden estructural de los vidrios. La distorsión estructural en los vidrios se debe a que durante el enfriamiento no hubo tiempo suficiente para que átomos y moléculas pudieran ordenarse con regularidad geométrica. Sin embargo los vidrios están formados por pequeñas unidades estructurales que constituyen a los sólidos cristalinos de igual composición. La diferencia radica en que tales unidades no guardan una disposición regular de orden extenso como sucede en los sólidos cristalinos.

Dado que las unidades elementales son las mismas, se comprende que también tengan validez para los vidrios las reglas de la cristalografía.

Dentro de un marco teórico se presentan las corrientes conceptuales límites respecto a la estructura de los vidrios que han generado grandes debates a lo largo de los años.

El modelo del retículo al azar propuesto por Zachariasen presentado en la **Figura 1**, constituye una representación un tanto intuitiva en la explicación estructural del vidrio. Zachariasen señala que las bandas difusas y la ausencia de líneas de reflexión en los patrones de difracción de los vidrios excluyen la existencia de un orden geométrico, periódico y extenso, por lo tanto, supone que el vidrio está constituido por un retículo distorsionado y continuo. En opinión de Zachariasen la diferencia fundamental entre un sólido cristalino y un vidrio radica en la orientación relativa de las unidades poliédricas de coordinación. El retículo atómico en el cristal adopta formas geoméricamente continuas, y en el vidrio, la estructura está formada por anillos y largas cadenas sin orden continuo en las tres direcciones del espacio. Una consecuencia de esta asimetría es el carácter isótropo de los vidrios ⁵.

El caos estructural de los poliedros de coordinación da lugar a una desigualdad distributiva de la energía reticular, lo que permite explicar porqué los vidrios funden a intervalos amplios de temperatura.

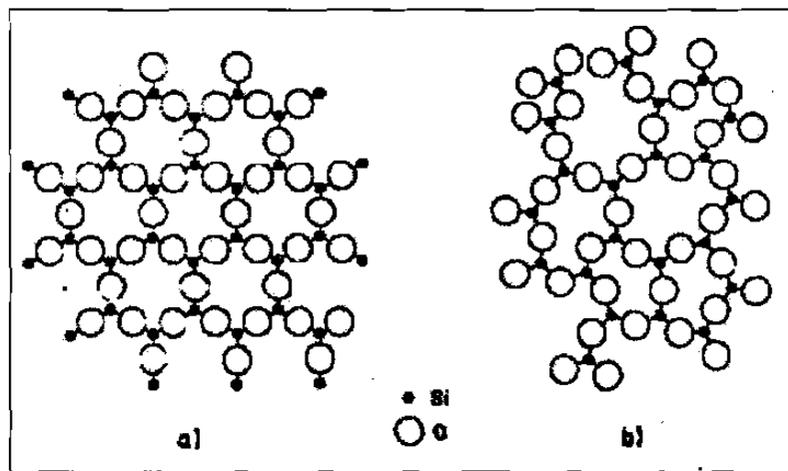


Figura 1. a) Representación plana esquemática de una red cristalina b) SiO_2 de un retículo al azar de sílice vítrea según Zachariasen. El cuarto átomo de oxígeno de cada tetraedro $[\text{SiO}_4]$ está situado en el plano inferior o superior de cada unidad poliédrica.

Lebedev por su parte defendió por muchos años la hipótesis de los cristalitos. La concepción de Lebedev está basada en que el vidrio está constituido por un agregado de cristales submicroscópicos, lo que Lebedev denominó como cristalitos, como puede apreciarse en la **Figura 2**. Estos cristalitos están unidos entre sí por zonas estructuralmente desordenadas. Las ideas de Lebedev se basaron en las discontinuidades que había observado en la variación de algunas propiedades en función de la temperatura. Lebedev observó que el índice de refracción de un vidrio de silicato sódico sometido a repetidos ciclos de calentamiento variaba en forma lineal pero después de los

520° C y en las proximidades a 573° C observó una brusca discontinuidad lo que Lebedev relacionó con transformaciones de fase de los recintos submicroscópicos dispersos en la matriz vítrea. En ese mismo intervalo de temperatura el coeficiente de dilatación térmica resultaba ser el más alto.

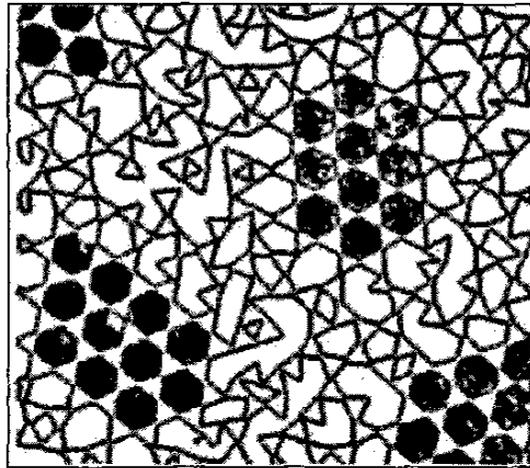


Figura 2. Lebedev modela el retículo vítreo de SiO_2 mostrando las pequeñas regiones o volúmenes de microordenamiento (zonas oscuras) en acuerdo a su hipótesis. Las unidades oscuras representan a cada unidad poliédrica de ordenamiento $[\text{SiO}_4]$.

La hipótesis de Lebedev y el modelo de Zachariasen conforman las dos concepciones encumbradas hasta hoy capaz de dar luz al razonamiento estructural de los sólidos no cristalinos. Pero el método de rayos X que tanto ha servido al estudio estructural de los sólidos cristalinos no tardó en ser utilizado por Randall, Roosby y Cooper en la investigación de la sílica vítrea. Ellos encontraron que la posición de las bandas difusas obtenidas en sus espectros de rayos X aparecían muy aproximadamente a ángulos de reflexión de las líneas de

la cristobalita. Este hecho llevó a comprobar la existencia de cristales extremadamente pequeños de cristobalita en dicho vidrio. Los investigadores relacionaron el tamaño de la anchura de la banda difusa del vidrio con el tamaño del cristalito y encontraron en dicha suposición que el tamaño de los cristales de cristobalita presentes era 15 Å. Estas conclusiones apuntalaron la hipótesis de los cristalitos, presentando nuevas bases de argumentación. Sin embargo años más tarde, Warren combatió esta teoría con diversas objeciones. La primera fue que la cristobalita debe manifestar un cambio de volumen por efecto de su inversión α - β y los vidrios de sílice no presentan esta variación volumétrica esperada en el caso de que estuvieran constituidos por agregados de la fase cristalina de cristobalita. La segunda objeción es que al someter el vidrio de sílice a un tratamiento térmico, deben desarrollarse los hipotéticos cristalitos de cristobalita y hacerse cada vez más estrecha la correspondiente banda ancha del diagrama de difracción de rayos X, sin embargo la amplitud de la banda se mantiene prácticamente constante independientemente del historial térmico del vidrio. No obstante, partiendo del supuesto de que la sílice vítrea constituyera un aglomerado de microcristales, Warren y Bischoe hicieron un cálculo de su tamaño medio en función de la anchura en la banda de difracción difusa del vidrio. Según Warren, compararon los patrones de difracción de rayos X de la cristobalita, el gel de sílice y el vidrio como es apreciado en la **Figura 3**, determinando categóricamente que en ángulos bajos no hay una señal en el vidrio como la que se presenta en el gel, indicando esta señal la presencia de

estas partículas discretas, pero como el vidrio no posee esta señal presuponen concluyentemente que el vidrio está formado por un medio esencialmente desordenado, no siendo así con el gel, consistiendo éste de agregados de partículas discretas del tamaño de 10-100 Å.

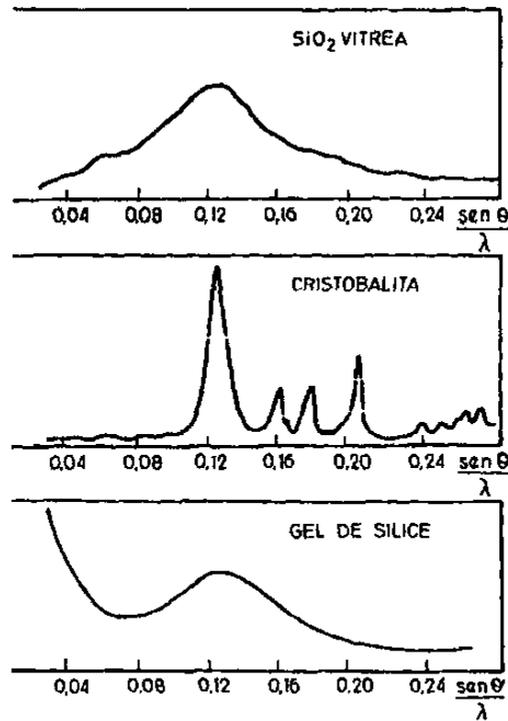


Figura 3. Diagramas de difracción de rayos X correspondientes a sílice vítrea, cristobalita y gel de sílice según Warren y Biscoe.

Respecto a este debate conceptual sobre la estructura vítrea, en 1959 de la idea de Porai-Koshits surge la teoría polimerocristalina que logró conciliar las dos teorías límite. El autor postula que la red del vidrio no presenta desorden absoluto, sino que existen regiones aisladas con cierto grado de orden, las cuales

que es la matriz vítrea que las rodea. Esta separación de microfases no es explicada por variaciones estadísticas de composición, sino que requiere de una interpretación termodinámica basada en la variación de energía libre del sistema. La formación de estos microrrecintos de composición variable se debe a la diferencia de tensiones superficiales entre las zonas locales y la matriz. Los estudios por microscopía en vidrios realizados por Oberlies confirmaron la naturaleza microheterogénea de los vidrios. Este fenómeno polimerocristalino justifica la existencia de un intervalo de transformación vítrea (T_g) y no un valor definido de fusión característico en los materiales cristalinos, en que la energía libre del sistema se encuentra distribuida y en completo equilibrio y por lo tanto el sistema cristalino colapsa súbitamente en un intervalo tan estrecho que se considera un valor único de temperatura. Así pues, la estructura de los vidrios ni posee la ordenación reticular que propone el modelo de los cristalitos, ni la homogeneidad estadística que postula la hipótesis del retículo al azar.

Los numerosos estudios por microscopía electrónica ponen de manifiesto que muchos vidrios transparentes (ópticamente homogéneos) no presentan una rigurosa homogeneidad estructural, sino que están constituidos por fases diferentes que forman una dispersión estructuralmente microheterogénea.

1.3 Vitrocerámicos

Las sustancias vítreas congeladas poseen como característica propia un contenido energético mayor al que les corresponde a su equilibrio termodinámico, pudiendo así evolucionar fácilmente bajo condiciones térmicas controladas en especies cristalinas estables a partir del desorden estructural característico del estado vítreo.

Stookey S.D., con el desarrollo del proceso vitrocerámico abrió la puerta a un nuevo campo de investigación de los materiales cerámicos; el estudio de cristalización de los vidrios (1969). La cristalización es un proceso termodinámico en virtud del cual una fase sólida estable con una ordenación geométrica regular se forma a partir de una fase metaestable estructuralmente desordenada ⁶. Después de tantos años, la literatura de la cerámica se ha llenado de documentos que hablan de la cristalización de los vidrios en una amplia variedad de sistemas. Al vidrio le es aplicado un tratamiento térmico de nucleación específica y después se estimula el crecimiento cristalino mediante un aumento de temperatura hasta lograr el efecto deseado en términos de preparación de un compuesto vitrocerámico útil ⁶.

Muchos de estos sistemas vítreos para la preparación de vitrocerámicos están basados en litia, pero su producción a escala comercial en términos económicos resulta ser un ejercicio significativamente costoso.

El vidrio puede ser recristalizado debajo de la temperatura de líquidos por el método típico de nucleación que es la formación de gérmenes cristalinos estables de la nueva fase en equilibrio con el fundido y como segundo paso el crecimiento cristalino, que se traduce como la deposición ulterior del material sobre los núcleos formados. La **Figura 4** muestra el proceso vitrocerámico tradicional, efectuado por descenso de temperatura desde la temperatura de fusión (T_m), pero también el proceso puede efectuarse por recocimiento después de haber sido congelada la estructura vítrea, esto es, después de que el líquido ha sido enfriado hasta haber disminuido dramáticamente la energía del sistema y alcanzado el grado máximo de rigidez. Estos dos métodos se desarrollan con un cuidadoso control de los parámetros termodinámicos.

Los primeros fundamentos científicos de la cristalización de los líquidos subenfriados fueron postulados por Tammann, cuyos trabajos pusieron de manifiesto la existencia de los dos mecanismos que gobiernan el proceso de cristalización previamente mencionados.

porosidad cero, alta inercia química, y algunos más avanzados de propiedades electro-ópticas, piezoeléctricas y dieléctricas.

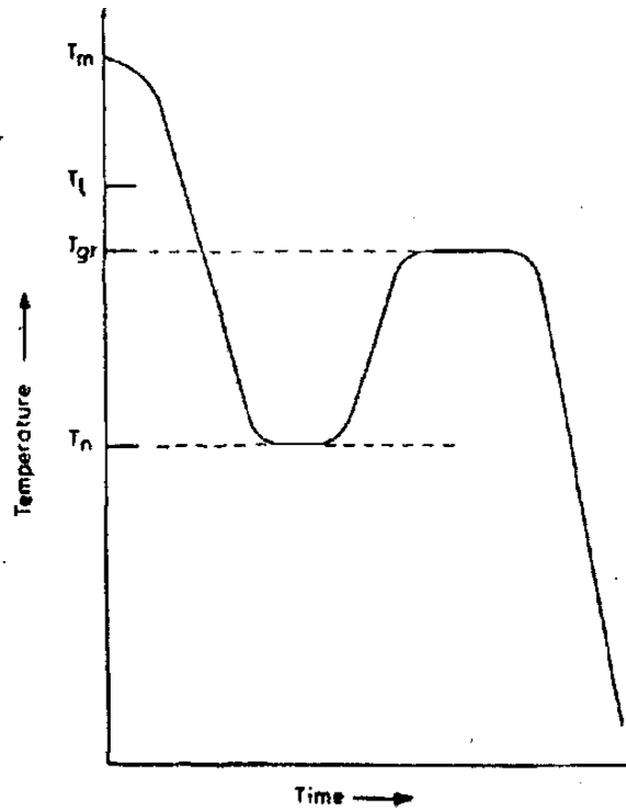


Figura 4. El proceso vitrocerámico nos muestra la primera etapa (descenso) desde la temperatura del fundido (T_m) que llega y se mantiene a la temperatura T_n para alentar la difusión atómica y obtener una alta producción de núcleos bien distribuidos dentro del volumen. Finalmente, el crecimiento cristalino es promovido incrementando la temperatura hasta la meseta T_{gr} de crecimiento cristalino, siendo ésta la etapa relativamente más sencilla.

A lo largo de los años se han propuesto simples y concisas definiciones siempre dejando en claro el significado de vitrocerámico como sustantivo, estableciendo que los materiales policristalinos que son formados por una cristalización controlada a partir de un vidrio base son vitrocerámicos ⁸.

La ASTM define vitrocerámico como un sólido policristalino obtenido a partir de la cristalización de un vidrio mediante un tratamiento térmico controlado. Por su parte A.K. Varshneya expresó; cuando a un vidrio le es aplicado un determinado tratamiento térmico para nuclearlo, y a tales núcleos se les permite crecer hasta alcanzar el tamaño deseado, entonces el compuesto resultante puede tener propiedades térmicas y mecánicas útiles denominándosele vitrocerámico. A. Novaes; los vitrocerámicos son vidrios cristalizados mediante tratamiento térmico controlado ⁹. Sin lugar a dudas el método vitrocerámico implica controlar la velocidad de nucleación y la velocidad de cristalización de los vidrios a través del tratamiento térmico ¹⁰. Otra definición dice; los vitrocerámicos son sólidos policristalinos preparados por la cristalización controlada de un vidrio ¹¹. Concluyendo con esto que un vitrocerámico se ha producido desde el momento que un vidrio cristaliza controladamente sin esperar encontrar una aplicación inmediata en el material respecto a las propiedades obtenidas.

CAPITULO 2

ANTECEDENTES

2.1 Fases de Experimentación

2.1.1 La Diomignita ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) como fase Formadora de Vidrio

La Diomignita de formula molecular $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (LBO) es un material cristalino obtenido sintéticamente, fácil formador de vidrio, es miembro de la familia de los tetraboratos, ha recibido un interés especial por sus propiedades ópticas y dieléctricas y solubiliza con facilidad a los óxidos de la familia Aurivillius.^{12,13,15}

La Diomignita se forma a partir de una reacción de estado sólido de un sistema binario formado por Li_2O y B_2O_3 sin mostrar alguna variante polimórfica y funde a partir de los 750 °C.

Cuando el LBO es calentado, antes de fundir transita por un estado termodinámico conocido como temperatura de transición vítrea (T_g). En esta región de transformación el sistema que antes era sólido cristalino ahora es una sustancia de consistencia plástico-viscosa con un rango de viscosidad de 10^{13} a 10^{14} Poise. Al seguir calentando, la viscosidad del sistema disminuirá gradualmente hasta alcanzar el estado líquido. En este punto el sistema posee el mínimo grado de viscosidad o de alta fluidez. El vidrio de LBO es fluido por la acción del litio debido a su pequeño radio iónico y un alto campo de fuerza iónica ocupando los intersticios, de tal modo que debilita la red interconectada por sus unidades de construcción estructural ¹⁴. La viscosidad teórica del LBO fundido está debajo de 10^5 Poise ⁷.

La Diomignita es de grupo espacial $I4_1cd$ y según la teoría de celda unitaria describe al LBO como un sistema cristalino tetragonal centrado en el cuerpo formado por iones oxígeno ocupando los vértices de la celda, donde el ión boro ocupa los espacios tetraédricos. La teoría de poliedros lo define como: pares tetraédricos $[BO_4]$ aislados y unidos por las esquinas, como se muestra en la **Figura 5**. Los espacios intersticiales son ocupados por Li^+ . Sus parámetros cristalinos son $\alpha, \beta, \gamma = 90^\circ$ y las dimensiones de la celda son $a = 9.479$, $b = 9.479$ y $c = 10.280 \text{ \AA}$ ¹⁶⁻¹⁷.

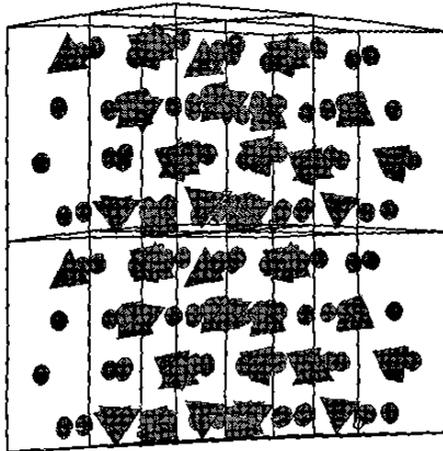


Figura 5. Nos muestra la celda tetragonal en que cristaliza la Diomignita. Los poliedros tetraédricos están formados por iones oxígeno en las esquinas y el átomo de boro como átomo central. Los átomos de litio se encuentran distribuidos en los intersticios de la estructura.

Con el estudio del comportamiento del Boro han sugerido una conducta anómala en su coordinación cuando se les añade una composición igual o mayor a 25% de oxido álcali modificador (R_2O). Al existir un exceso de oxígeno proveniente del oxido modificador, las unidades reticulares triangulares de los iones B^{3+} comienzan a coordinarse con el oxígeno excedente provocando un aumento en la rigidez del material por la tendencia del B^{3+} a coordinarse tetraédricamente $[BO_4]$ generando en el vidrio un aumento en sus propiedades térmicas y de resistencia mecánica.

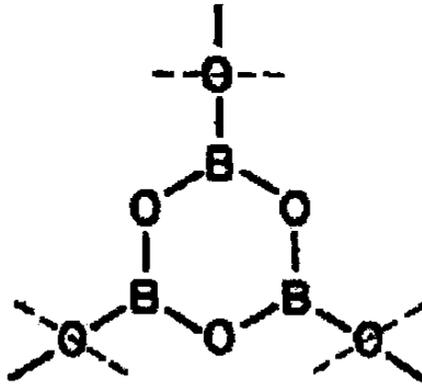


Figura 6. Los estudios realizados por Warren y Biscoe de difracción de rayos X y los estudios de distribución radial de densidad electrónica, espectroscopía infrarroja y de Raman por Krogh-Moe permitieron establecer que la mayor parte de los iones B^{3+} estén formados por unidades de coordinación planas triangulares denominadas boroxol $[BO_3]$ donde cada ión Boro está unido a tres oxígenos.

El LBO fundido y posteriormente subenfriado, es representado por diversos poliedros de construcción propuestos por diferentes investigadores ¹⁹. Después de muchas observaciones experimentales se ha confirmado la presencia de anillos triangulares llamados boroxol (**Figura 6**) en vidrios binarios de borato con contenidos menores a 20% molar de R_2O y estructuras tetraédricas tipo triborato por exceso de R_2O como lo muestra la **Figura 7** entre otras unidades de construcción propuestas ^{3,19}.

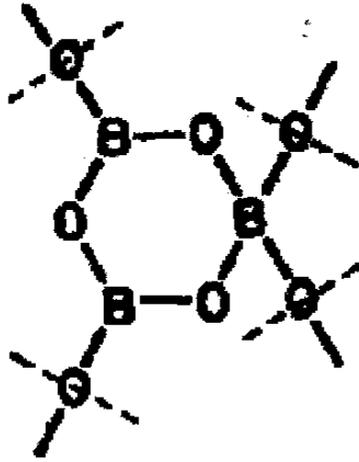


Figura 7. Unidad de construcción tetraédrica propuesta por diversos investigadores de vidrios de Borato con contenidos mayores de 20% molar de óxido alcalino.

2.1.2 La Ruselita ($\gamma\text{-Bi}_2\text{WO}_6$) como fase cristalina

La gamma Ruselita de fórmula $\gamma\text{-Bi}_2\text{WO}_6$ (BW) es un compuesto obtenido en el laboratorio de manera sintética por reacción en el estado sólido del óxido de bismuto III con el óxido de tungsteno VI. Es un compuesto laminar perteneciente a la familia de los óxidos Aurivillius donde sus átomos se organizan en capas laminares. Estas capas son de iones Bismuto III $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ intercalados con capas del tipo perovskita de formula general $[\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}]^{2-}$ ²⁰. La distorsión de la capa octaédrica $n=1$ se debe a la polaridad del W^{6+} , y por lo tanto responsable de la ferroelectricidad del óxido, propiedad física característica en esta familia de óxidos

La gamma Ruselita posee un grupo espacial B2cb (41) de parámetros cristalinos $\alpha, \beta, \gamma = 90^\circ$ y dimensiones de la celda de $a = 5.457$, $b = 5.436$ y $c = 16.427 \text{ \AA}$ ²⁴⁻²⁵. La teoría de celda unidad lo describe como sistema ortorrómbico centrado en las bases formado por iones W^{6+} . La teoría del espacio lleno de poliedros lo define como capas de octaedros de W^{6+} intercaladas con capas de coordinación dodecaédrica donde el átomo central es el Bi^{2+} por su grande radio iónico, como se muestra en la **Figura 8**.

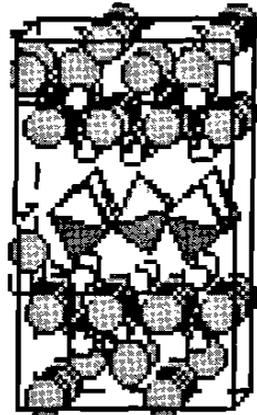


Figura 8. La gamma Ruselita es un integrante de la familia de óxidos ferroeléctricos aurivillius, siendo este el ferroeléctrico más simple de la familia $n=1$ es decir de una sola capa de octaedros intercalados ²²⁻²³.

La forma gamma de este compuesto es obtenida dentro de un intervalo de temperaturas elevadas, que van desde $\sim 700^\circ$ a 1100° C , como se observa en la **Figura 9**, pero éste también forma otros polimorfos a diferentes composiciones ²⁶. Las propiedades más destacadas de este compuesto son las ferro-eléctricas y dieléctricas.

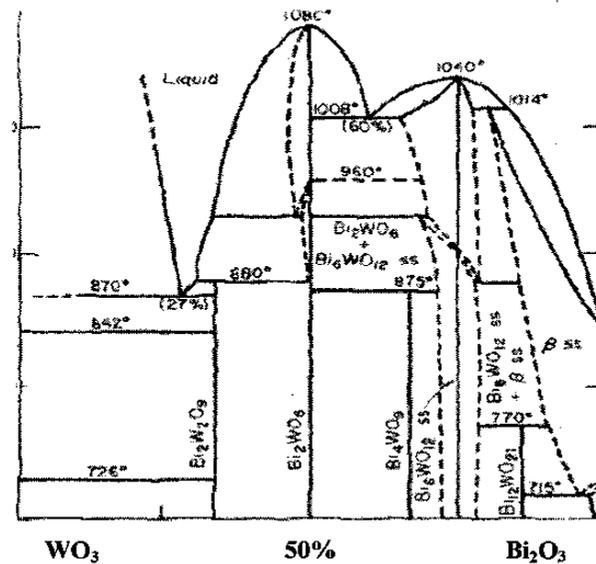


Figura 9. Muestra el amplio rango de temperatura a una composición del 50% molar para obtener por síntesis la gamma Ruselita.

2.1.3 El Sistema Vitrocerámico $(1-x) \text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7-x\text{Bi}_2\text{WO}_6$

El sistema vitrocristalino está conformado por la fase vítrea proveniente de la fusión de la Diomignita de propiedades dielectro-ópticas y es la fase dispersante de los cristales de Ruselita de propiedad ferroeléctrica.

Este sistema en conjunto ha atraído el interés científico debido a su elevado potencial para desarrollar propiedades dieléctricas (ϵ_r), baja pérdida tangencial (δ) y óptica no lineal²⁰. Actualmente, el desarrollo de estas propiedades, especialmente las electro-ópticas se aplican en componentes de computadoras y telecomunicaciones, que dependen de materiales que destaquen por esta propiedad²².

2.1.4 Método Rietveld

Por muchos años la técnica de difracción de rayos X en monocristales fue la técnica capaz de coleccionar datos definidos de estructura atómica usando grandes cristales del material a estudiar. Esta técnica es capaz de proveer un grupo de datos separados de forma tal que la estructura es obtenida con gran precisión. Sin embargo la mayor parte de los materiales de interés tecnológico requieren de un trabajo exhaustivo y en algunos casos imposible de desarrollar cristales con tamaños lo suficientemente grandes para ser analizados por esta técnica. Entonces se recurre a la técnica de difracción de polvos usando el material en forma de pequeños cristales (agregado policristalino), pero el método era inexacto para efecto de definir estructuras debido a la obtención de datos gruesos y empalmados de los perfiles, creando una enorme incertidumbre en la determinación estructural y por lo tanto inapropiada.

Hasta 1966, el Dr. Hugo Rietveld presentó un método matemático desarrollado para analizar los datos de un patrón de difracción experimental obtenido por el método de polvos logrando identificar con un elevado grado de precisión la estructura atómica de las fases sólidas.

Multitud de investigadores han utilizado el método con éxito en fases cristalinas, es decir, las sustancias que poseen un orden atómico periódico y

extensivo, pero fue en el año 1987 cuando Armel Le Bail creó un método capaz de modelar estructuras de sustancias vítreas basado en el algoritmo matemático del método Rietveld. Entonces se fue rompiendo un paradigma que decía; el refinamiento estructural de sustancias sólidas no cristalinas es una tarea imposible, hasta que Armel Le Bail sugirió el método para hacerlo. En 1995 Le Bail publica un trabajo sobre modelado estructural de sílica vítrea y anteriormente ya había hecho reportes de trabajos sobre modelación de vidrios de fluoruros. Le Bail y colaboradores propusieron la teoría nanocristalina para la fundamentación teórica de su trabajo sobre una entidad física experimental, el nanocristalito.

La teoría nanocristalina explica que todo material no cristalino mantiene un orden de corto alcance que puede ser identificado y medido como un ente cristalino en la escala nanométrica ²⁷.

Para la ejecución del análisis sobre masas vítreas se parte de un patrón de difracción de rayos X de un polimorfo cristalino que forma el vidrio de interés, grupo espacial, posiciones atómicas y parámetros de celda del polimorfo cristalino de la sustancia vítrea y se inducen algorítmicamente microdeformaciones sobre la celda unitaria del polimorfo, provocando así, de forma ex profesa, que las líneas de reflexión del patrón cristalino se ensanchen hasta el punto en que la sustancia que era inicialmente cristalina en el histograma ahora sea no cristalina o vítrea. Este patrón se conoce como calculado y reproduce de manera artificial al patrón

funciona para calcular un patrón teórico tomando en cuenta los parámetros cristalográficos de la(s) fase(s) involucrada(s).

El método Rietveld requiere inicialmente para su ejecución el conocimiento aproximado de la estructura cristalina de las fases de interés en la mezcla. Los datos iniciales necesarios para el procesamiento y análisis mediante las ecuaciones del método Rietveld son; el grupo espacial, posiciones y fracción ocupada de cada átomo, parámetros de celda y el histograma de difracción experimental de la mezcla.

Dentro del proceso de refinamiento estructural cada uno de los parámetros individuales correspondientes al factor de escala, intensidad del fondo, factor Lorentziano (polarización), perfil, asimetría, orientación preferencial, transmisión de la muestra y el factor estructural es afinado hasta reproducir el difractograma experimental a partir del calculado. La **Ecuación 2** nos muestra las funciones involucradas para el cálculo del patrón teórico ³⁰.

$$\mathbf{I}_{\theta(n)} = \mathbf{S} \sum \mathbf{T}_n \mathbf{L}_n \mathbf{P}_n \Omega_n \mathbf{A}_n |\mathbf{F}_n|^2 + \mathbf{I}_{b(n)} \quad \mathbf{Ec. 2}$$

Donde;

\mathbf{L}_n = Factor Lorentziano (polarizaciones).

\mathbf{F}_n = Factor estructural.

A_n = Función de asimetría.

Ω_n = Función de forma del perfil (Gausiano, pseudo-voight, Lorentziano y Pearson VII).

T_n = Factor de Transmisión – (penetración de los r-X en la muestra).

P_n = Función de orientación preferencial.

S = Factor de escala.

I_b = Intensidad del fondo.

El uso de este método se encuentra hasta el momento restringido a nivel de investigación ya que el dominio está limitado a la habilidad y conocimiento especializado. Estas dos características han sido las limitantes para poder trazar la ejecución del método al campo industrial donde el área de oportunidad sigue virgen para el empleo de métodos y programas lo suficientemente desarrollados como para cumplir satisfactoriamente los requisitos de las propias necesidades industriales.

Las cantidades vítreas residuales degradan las propiedades mecánicas degenerando en una pobre calidad del producto final. Por eso incentivar la evolución e implementación de un método de análisis cuantitativo de vidrio residual con carácter comercial tendría efectos positivos en el control de calidad de los productos fabricados. Para la satisfacción de las exigencias del campo industrial los requisitos son los siguientes:

- a) Buena exactitud, preciso y reproducible.
- b) Uso fácil (amigable).
- c) Rápido y operable en modo automático (Operador independiente).
- d) No destructivo y operable en polvos o bloque.
- e) Método aplicable a diferentes sistemas.

b, c y d son 3 características hasta hoy inalcanzables por los métodos existentes.

El complejo proceso algorítmico de obtención de este valor residual es reportado como **R** y los parámetros convolucionados en la expresión simplificada se encuentran resumidos en la **Ecuación 3**.

$$R = \sum_J w_j |I_j(o) - I_j(c)|^2 \quad \text{Ec. 3}$$

Donde:

R es el valor residual estadístico producto de la minimización de cuadrados no lineales.

W_i es el valor pesado del perfil (weighted) en un ángulo específico en el eje 2θ.

I_i(o) es el valor de intensidad de cada señal en la posición *i* del patrón observado en el eje 2θ.

I_i(c) es el valor de intensidad de cada señal en la posición *i* del patrón calculado en el eje 2θ.

El método de Rietveld, con el desarrollo algorítmico para la aplicación específica de modelado y cuantificación de las fases vítrea y cristalina utiliza el concepto nanocristalino de Le Bail y las ecuaciones de Cagliotti.

Al igual que los procesos de refinamiento estructural convencionales, el modelado y el análisis cuantitativo de las fases vítreas y cristalinas requieren de datos cristalográficos de las fases de partida involucradas previamente refinadas además del histograma experimental de la muestra vitrocerámica a analizar.

El análisis cuantitativo se desarrolla en la aplicación computacional especializada conocida como MAUD (Material Analysis Using Diffraction) ²⁸. En este programa de análisis basado en Rietveld se lograron los objetivos planteados para este trabajo de investigación que es el modelado estructural de la fase vítrea, estimación cuantitativa de la fracción en peso de ambas fases, parámetros microestructurales como el tamaño cristalino y microtensiones residuales en el interior del volumen vítreo y dentro de la fracción cristalina.

CAPITULO 3

METODOLOGÍA

3.1 Síntesis de los Compuestos de Partida

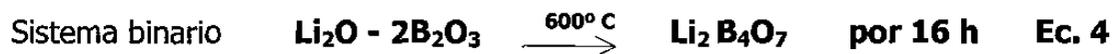
3.1.1 Síntesis de la Diomignita (LBO)

Con el propósito de preparar los vidrios con la composición de interés y posteriormente darles el respectivo tratamiento térmico para la obtención del vitrocerámico en sus distintas composiciones ($x = 0.0$ a 0.35% molar) primero se llevó a cabo la síntesis de las fases cristalinas que conforman el sistema vitrocerámico $(1-x) \text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 - x \text{Bi}_2\text{WO}_6$.

La síntesis de la Diomignita ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) para la presente investigación partió de reactivos grado analítico de pureza de 99.999% con un tamaño promedio de partícula de $25 \mu\text{m}$.

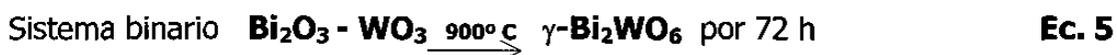
Los reactivos de partida fueron carbonato de litio (Li_2CO_3) y óxido de boro (B_2O_3). Primero fue definida la cantidad en masa necesaria para obtener una

cantidad de reactivo suficiente para más adelante preparar los vitrocerámicos de cada composición. La cantidad en peso de cada uno de estos óxidos cerámicos fue obtenida por cálculo de estequiometría molar. La reacción fue llevada a cabo en un crisol de alta alúmina tipo Denver calibre 12. Ya calculada la masa de cada óxido constituyente fueron mezclados, homogeneizados en mortero de ágata y puestos a reaccionar por vía de reacción en estado sólido en un horno de alto calentamiento a temperatura constante de 600° C con una duración de reacción de 16 h con homogeneizaciones intermedias para facilitar la reacción y ésta fuera obtenida eficientemente. Cabe hacer mención que la descarbonatación del carbonato de litio se hizo en esta etapa de síntesis. La pérdida por volatilidad de litio es descartada debido a que la pérdida se da solamente a temperaturas mayores a los 750° C considerándose seriamente esta cuestión para evitar el rompimiento del equilibrio estequiométrico necesario en la obtención de la fase deseada. La **Ecuación 4** resume de manera general la condición de reacción.



3.1.2 Síntesis de Ruselita (BW)

La síntesis de la gamma Ruselita ($\gamma\text{-Bi}_2\text{WO}_6$) para la presente investigación fue obtenida por la ruta de reacción de estado sólido usando como óxidos cerámicos de partida el óxido de bismuto (Bi_2O_3) y óxido de wolframio VI (WO_3) grado analítico, de pureza de 99.999% y un tamaño promedio de partícula de 25 μm . Antes de dar inicio al proceso de síntesis, primero mediante cálculos de estequiometría molar se determinó la cantidad en masa de cada óxido para un lote de reactivo suficiente para poder preparar todos los vitrocerámicos del intervalo composición de trabajo. La reacción fue llevada a cabo en un crisol de alta alúmina tipo Denver calibre 12. Ya calculada la masa de cada óxido constituyente estos fueron mezclados y homogeneizados en mortero de ágata y puestos en un horno de alto calentamiento a temperatura constante de 900° C a un tiempo de reacción de 72 h con homogeneizaciones intermedias para facilitar la reacción de esta fase ferroeléctrica. En la **Ecuación 5** se muestra las condiciones generales de preparación ³³.



En la **Tabla 1** se resumen las condiciones de temperatura y tiempo de síntesis de ambas fases.

Tabla I

Resume las condiciones en la que fue realizada la síntesis del $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (LBO) y la $\gamma\text{-Bi}_2\text{WO}_3$ (BW).

Num.	Óxidos de partida	Fases sintetizadas Y obtenidas por estequiometría molar	Temperatura y tiempo de reacción velocidad de calentamiento $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Atmósfera de aire	Apariencia
1 2	Li_2O B_2O_3	Diomignita (LBO) $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$	$600^\circ\text{C}/16\text{ h}$ Homogeneización Intermedia	Polvo blanco
3 4	Bi_2O_3 WO_3	Gamma-Russellita (BW) $\gamma\text{-Bi}_2\text{WO}_6$	$900^\circ\text{C}/72\text{ h}$ Homogenización Intermedia	Polvo verde pálido

3.2 Preparación de Vidrios

Una vez obtenidos el LBO y BW, se inició la etapa de preparación de los vidrios en el intervalo de composición $0 \leq x \leq 0.35$. Estas fases han sido mezcladas estequiométricamente y prehomogeneizadas por molienda en mortero de ágata. Posteriormente, la mezcla previamente prehomogeneizada fue depositada dentro de un crisol de Pt/Rh y llevada a fusión en un horno de alta temperatura a 1100°C por 1 h en atmósfera de aire.

Después de fundir se realizó el enfriamiento brusco o quenching, vaciando el líquido sobre una placa metálica a temperatura de laboratorio y comprimiendo el líquido viscoso contra otra placa para producir discos de aproximadamente 1 mm de espesor y facilitar la pulverización del vidrio manualmente. Esta etapa de enfriamiento brusco es clave para garantizar el mantenimiento del grado entrópico del vidrio al pasar del estado líquido al vítreo. Es por esto que debemos producir diferenciales térmicos grandes, para no permitir la difusión y el ordenamiento de los átomos durante el enfriamiento.

Después de obtener cada uno de los vidrios, se seleccionaron los que visualmente presentaron homogeneidad y transparencia óptica. A partir de esta evaluación, solo fueron consideradas las composiciones molares seleccionadas para las etapas posteriores de caracterización por difracción de rayos X en polvos, calorimetría por ATD, modelado y cuantificación.

3.3 Preparación de Vitrocerámicos

3.3.1 Termodinámica de Recocimiento del Vidrio

Una vez preparados los vidrios de las composiciones seleccionadas, estos fueron recocidos para estimular la nucleación y crecimiento de los cristalitos de gamma Ruselita en el interior de la masa vítrea. La temperatura de recocimiento fue obtenida experimentalmente mediante la técnica de análisis térmico diferencial de las especies vítreas.

Las condiciones de recocimiento fueron; una temperatura de 450° C por 27 h, tiempo en que se detectaron por difracción de rayos X las formaciones cristalinas del Bi_2WO_6 (BW).

3.4 Métodos de Caracterización

3.4.1 Caracterización por DRX de los Óxidos De Partida (LBO Y BW)

La caracterización de las fases LBO y BW previamente sintetizadas fueron analizadas mediante difracción de rayos X de polvos. Para esta técnica de caracterización se utilizó un difractómetro de rayos X marca Siemens modelo D5000 con ánodo de Cu de emisión $K\alpha$ de λ promedio de 1.5418 Å. Los análisis fueron efectuados desde un ángulo de irradiación de 2θ mínimo de 5° hasta un máximo de 90° , con tamaño de paso de 0.05 y un tiempo de irradiación de 1 s por paso, a un tiempo total aproximado de análisis de 30 min. Al finalizar fue obtenido el patrón de rayos X experimental y se comparó el patrón experimental de cada una de las fases contra el patrón de difracción de referencia que se extrajo de la base de datos del JCPDS versión 1998.

3.4.2 Caracterización de Vidrios por ATD y DRX

Después de la selección de las composiciones de los vidrios por inspección visual, las muestras fueron antes pulverizadas y después caracterizadas mediante la técnica de ATD.

velocidad de calentamiento de 10° C/min en atmósfera de aire. Con este análisis fue caracterizada la naturaleza vítrea del material por la detección de la temperatura de transformación y los respectivos picos de cristalización de las dos fases presentes en el vidrio en cada una de las composiciones. La caracterización por difracción de rayos X sirvió para confirmar la naturaleza vítrea de cada composición mediante la detección de la banda de reflexión difusa. Estos análisis por DRX fueron efectuados desde un ángulo de irradiación de 2θ mínimo de 5° hasta un máximo de 90° , con tamaño de paso de 0.05 y un tiempo de irradiación de 1 s, con un tiempo de duración total del análisis de 30 min.

3.4.3 Caracterización de Vitrocerámicos por DRX

Después del análisis por ATD sobre los vidrios de composición 0.00, 0.15, 0.20 y 0.25% M e identificada la temperatura de recocimiento, éstos fueron tratados térmicamente para la producción de los cristalitos de BW, los cuales fueron caracterizados por la técnica de difracción de rayos X de polvos. Los patrones de difracción fueron obtenidos irradiando la muestra vitrocerámica impregnada como polvo en un portamuestra de vidrio. La muestra se dejó analizando por un tiempo de ≥ 30 min, un tiempo de irradiación de 1 s y un tamaño de paso de 0.05 en el intervalo de 5° a 90° en el eje 2θ . La óptica de análisis se compuso de rejillas de apertura y divergencia de 2 mm, filtro de níquel y se prescindió del monocromador de grafito. De esta manera fueron detectadas

las señales características de las fases vítrea y cristalina que conforman el vitrocerámico. Los vitrocerámicos fueron verificados contra las líneas de los patrones de referencia de las dos fases cristalinas que componen el VC.

3.5 Método de Refinamiento Estructural

3.5.1 Refinamiento Estructural por el Método Rietveld de las Fases Cristalinas de Partida Sintetizadas (LBO y BW)

Después de haber caracterizado por DRX cada una de las fases cristalinas de LBO y BW sintetizadas, se realizó el análisis prolongado de DRX para fines de refinar la estructura de cada fase. Las condiciones establecidas para este análisis fueron un ángulo mínimo en 2θ de 5° hasta llegar a un máximo de 90° a un tamaño de paso de 0.015 con un tiempo de exposición en cada paso de 9 s, de tal forma que el tiempo de duración total es de aproximadamente 14 h. Después de haber culminado el análisis por difracción, se extrae el histograma experimental para ser analizado por el programa GSAS (General Structure Analysis System) especializado en refinamientos estructurales de los autores Larson A, y Von Dreele R.,³⁴. Las fases fueron analizadas mediante la creación de un archivo de análisis para Rietveld donde se ingresan los datos cristalográficos de cada fase de forma independiente. Los datos cristalográficos necesarios para dar inicio al análisis de

refinamiento incluye de manera estándar; los parámetros de celda, grupo espacial y posiciones atómicas de la fase de interés ^{17,25}.

El análisis por Rietveld requiere del archivo de instrumento que contiene las condiciones de análisis instrumental, como son; tipo de radiación utilizada en el análisis, potencia, apertura de las rejillas, tipo de monocromador, tipo de detector, desviación del cero o error de desplazamiento y nivel de ruido del equipo de DRX. Toda esta información alimentada al método es necesaria para la ejecución del análisis de refinamiento por Rietveld, ya que se requiere arrancar con una serie de datos aproximados y facilitar la convergencia del patrón calculado con el experimental.

3.6 Metodología de Modelación Estructural de la Fase Vítreo y del Estudio Cuantitativo de Ambas Fases en los Vitrocerámicos por el Método Rietveld

El análisis para la modelación y cuantificación de las fases del vitrocerámico requiere del histograma experimental del vitrocerámico y los parámetros atómicos de las fases cristalinas refinadas, que componen el material vitro-cristalino en estudio.

parámetros atómicos de las fases cristalinas refinadas, que componen el material vitro-cristalino en estudio.

El método de Rietveld utiliza un lenguaje particular para referirse a ciertas operaciones con precisión, y el análisis sigue un orden en el uso de cada parámetro a refinar, siendo ésta la forma de trabajar más convencional.

La primera parte del refinamiento inicia con las funciones instrumentales, i.e., la intensidad relativa y el ajuste del cero instrumental. Posteriormente, se determina el número de polinomios que guardaran las proporciones del fondo.

Después de ajustar estas tres funciones se recomienda apagar* la función del fondo, para dar inicio al análisis estructural y microestructural de ambas fases (vítrea y cristalina) por separado y no simultáneamente para evitar conflictos estadísticos de los datos en el sistema de ecuaciones de Rietveld, que da como resultado la producción de datos aberrantes, provocando con esto el "estallamiento" del análisis, es decir, la pérdida súbita del valor residual que marca la tendencia o el avance del refinamiento, obligándonos a iniciar nuevamente el análisis, perdiendo el tiempo de trabajo invertido hasta ese punto.

* El término "apagar" consiste en inactivar alguna función de refinamiento, que al estar operando, arrojó un valor coherente, entonces en ese momento el ejecutor de refinamiento debe decidir "apagar" la función para estabilizar el valor obtenido. Si el valor puede ser mejorado más adelante, entonces se "prende" la función nuevamente.

tamaño de grano, el tamaño de cristalito (τ) y microtensiones (R.m.s o ϵ) y posteriormente se trabajan los parámetros de red, posiciones atómicas y factores térmicos (U_{isos})²⁴⁻²⁵.

Después de haber logrado el ajuste de los parámetros hasta aquí mencionados, se apagan las funciones para sujetar los valores obtenidos y finalmente se liberan las funciones cuantitativas para finalizar con este proceso analítico.

La correcta caracterización de los parámetros instrumentales son indispensables para la caracterización estructural y ésta sea la más precisa. Uno de estos parámetros es el valor de desviación del cero del instrumento, para ello, se analiza un estándar de silicio para la verificación y estimación de este factor de corrección. Con este propósito fue tratada térmicamente una muestra de silicio de pureza 99.9999% a una temperatura 1100° C por 5 días para liberar las tensiones en los cristales. Después del tratamiento térmico se realizó un DRX prolongado (14 h de duración) y se analizó el histograma experimental de este estándar de silicio con el programa GSAS para extraer el valor de desviación del haz difractado al llegar al detector (desviación del cero) y los parámetros de perfil (U, V y W) del histograma. El valor de desviación del cero y su estimación para los análisis es útil para ajustar las posiciones reales de los átomos y los planos hkl

y así obtener señales de los patrones calculados en exacta posición en el eje 2 theta.

La convergencia lograda en el análisis es obtenida y representada como un valor residual, en que el refinamiento por Rietveld reporta una cantidad minimizada, derivada del proceso de mínimos cuadrados no lineales.

CAPITULO 4

RESULTADOS Y OBSERVACIONES

4.1 Caracterización por Difracción de Rayos X de las Fases de Partida LBO Y BW

4.1.1 DRX del LBO

El LBO es obtenido de manera sintética. Fue preparado a partir de la reacción binaria $\text{Li}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$ bajo condiciones de reacción en el estado sólido.

Bajo inspección visual se caracterizó un polvo de color blanco, y a nivel microscópico la caracterización fue realizada mediante la técnica de difracción de rayos X. El resultado de esta caracterización puede observarse en la **Figura 10**. El patrón experimental nos muestra una relación en 2 theta con el patrón de referencia.

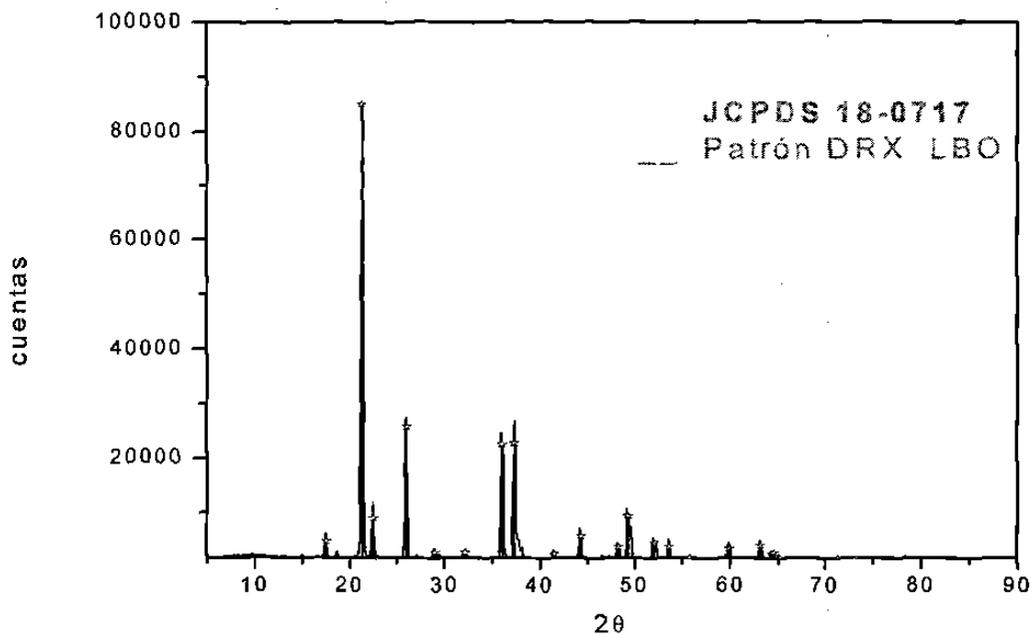


Figura 10. Patrón de difracción de la fase $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ sintetizada a 600°C por 16 h. Fue comparado contra las líneas del patrón de referencia 18-0717 del banco de datos del JCPDS versión 1998. Las líneas del patrón están marcadas con una estrella.

En el ángulo aproximado a $\sim 21^\circ$ en 2 theta se encuentra localizado el pico de máximo, correspondiendo al mismo reportado en el patrón de referencia. El resto de las reflexiones experimentales coinciden exactamente con las líneas de referencia de la Diomignita. El patrón de referencia del LBO es de calidad máxima. El patrón de referencia fue acreditado y recopilado por el International Centre of Diffraction Data (ICDD). Las reflexiones del LBO sintetizado son altas, estando el máximo de intensidad por encima de las 6×10^4 cuentas por segundo (Cps).

4.1.2 DRX del BW

La síntesis del BW se hizo a partir de la reacción binaria de los óxidos cerámicos $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$, lograda bajo condiciones de reacción en el estado sólido.

Mediante inspección visual se caracterizó un polvo de color verde pálido y a nivel microscópico la caracterización fue realizada mediante la técnica de difracción de rayos X. El resultado de esta caracterización se puede observar en la **Figura 11**.

La caracterización del BW se realizó en un difractómetro marca Siemens modelo D5000 con un ánodo de emisión $K\alpha$ de Cu = 1.5418 Å a una potencia de 35 kV y 25 mA de corriente. El patrón de difracción del BW obtenido corresponde a las reflexiones del patrón de referencia. La línea de reflexión máxima del BW se encuentra aproximadamente a un ángulo de 28° del eje 2θ , coincidiendo con el máximo de referencia, así como el resto de las reflexiones en ángulos más altos.

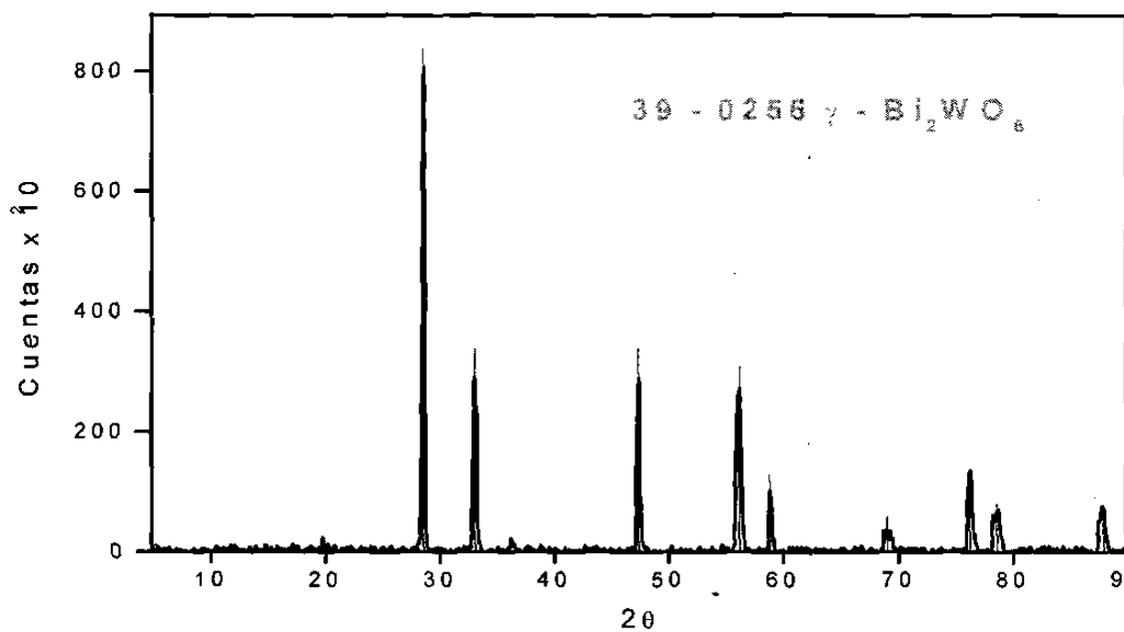


Figura 11. Patrón de difracción de la γ - Bi_2WO_6 obtenido a 900°C por un tiempo de 72 h con moliendas intermedias para facilitar la reacción.

La estrella significa que la ficha del patrón de referencia reportado es de alta calidad. Esta ficha se extrajo del JCPDS versión 98.

4.2 Difracción de Rayos X en los Vidrios de Composición 0.00, 0.15, 0.20 Y 0.25% Molar

Los vidrios de composición 0.00, 0.15, 0.20 y 0.25% molar han sido caracterizados por la técnica de difracción de rayos X de polvos.

La **Figura 12** muestra el patrón de difracción representando a los 4 vidrios de LBO de las 4 composiciones trabajadas.

Para las 4 composiciones se obtuvo el mismo patrón de difracción vítreo. Observe como el máximo de la cúpula vítrea coincide con el máximo del patrón de referencia, confirmando la relación que existe entre el vidrio preparado y su fase formadora cristalina (LBO) que le da origen.

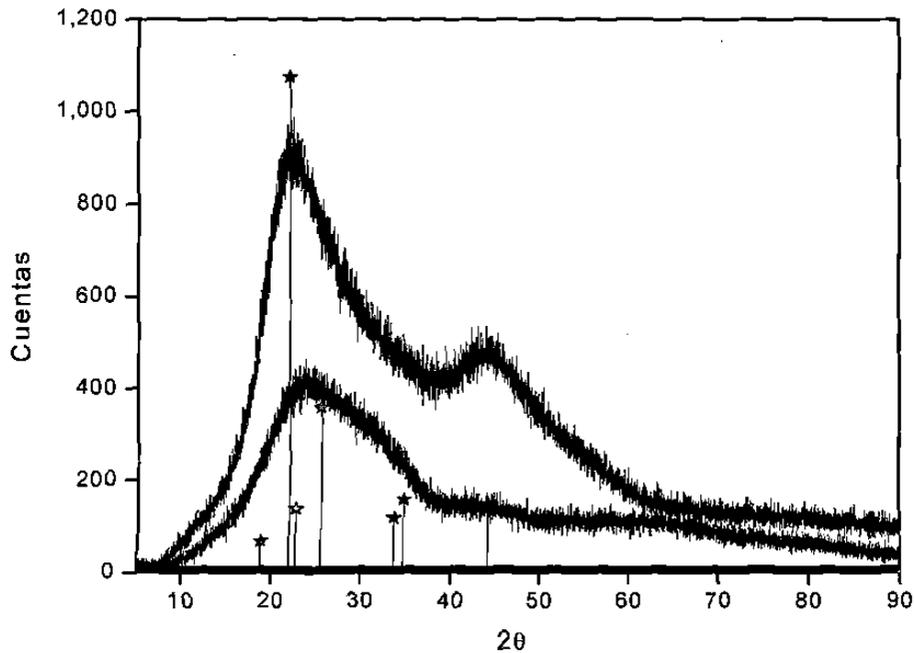


Figura 12. El patrón de difracción vítreo es el más intenso y resume los patrones de difracción de los vidrios en las composiciones 0.00, 0.15, 0.20 y 0.25% molar. Debajo el ruido de fondo arrojado por el portamuestra.

El perfil ensanchado comienza a formarse a un ángulo aproximado de 7° , pasando por el máximo a $\cong 22^\circ$ donde coincide con el máximo del patrón de referencia, finalmente la banda difusa termina a un ángulo de $\cong 61^\circ$, continuando su tendencia como ruido de fondo a ángulos más altos hasta llegar a 90° en el eje 2θ . Observe que la intensidad del patrón del vidrio se encuentra cerca de las 1000 Cps. Esta intensidad es afectada contributivamente por el fondo del portamuestra de vidrio. Debajo se observa el patrón de difracción del portamuestra, arrojando un patrón de difracción de menor intensidad cercano a los 400 Cps. Si al vidrio le es restada la intensidad del portamuestra, la intensidad se reduce a una intensidad de ~ 600 Cps en el máximo del vidrio.

Observe que las líneas del portamuestra no desplazan las líneas del vidrio, coincidiendo el máximo de LBO en el ángulo aproximado a 22° con el patrón de referencia, no así con el máximo del portamuestra que se encuentra a 25° en 2θ aproximadamente. Este estudio confirmó la obtención del vidrio de LBO.

4.2.1 Influencia del Fondo del Portamuestra de vidrio

El ruido de fondo producido por el portamuestra tiene un notorio efecto en la intensidad de los vidrios, haciendo que las líneas sean más intensas de lo que realmente son. La **Figura 13** muestra el resultado de este efecto contributivo.

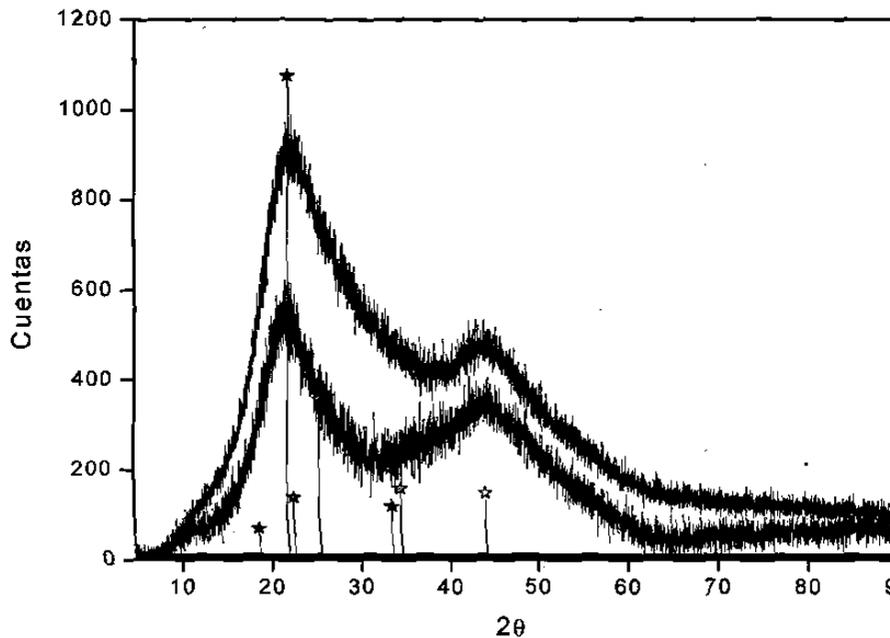


Figura 13. En esta gráfica se observa que el patrón de difracción más intenso corresponde a los vidrios de composición $x= 0.00, 0.15, 0.20, 0.25\%$ molar con portamuestra y el menos intenso es el patrón de los mismos vidrios pero después de restar la contribución del portamuestra.

La contribución del portamuestra se manifiesta con una elevación de la intensidad de cada línea de reflexión a lo largo del patrón experimental.

La **Figura 13** nos muestra que la intensidad de los patrones disminuye al restarle el fondo del portamuestra. Haciendo una observación puntual al máximo del vidrio, se aprecia que la intensidad del pico más alto corresponde al pico de los vidrios, más la intensidad del portamuestra, llegando a aproximarse a las 1000 cuentas en el máximo cercano 22° en 2θ . Cuando se resta esta contribución, la intensidad de las líneas experimentales baja en todo el espectro, y

el máximo ubicado a $\cong 22^\circ$ desciende a ~ 600 Cps, ya que le son restados ~ 400 cuentas contribuyentes del portamuestra.

4.3 Análisis Térmico Diferencial del Vidrio

Como parte de los ensayos de caracterización de los vidrios, se desarrollaron estudios de calorimetría mediante la técnica de ATD, en los que se caracterizaron los cambios termodinámicos del vidrio de LBO.

Estos eventos termodinámicos fueron; la caída térmica en la región de transición vítrea del LBO conocida como T_g y los picos exotérmicos provocados por la cristalización de las fases de LBO y BW involucradas en el sistema en estudio.

A continuación se muestran los resultados arrojados con esta técnica de caracterización para las composiciones de 0.00, 0.15, 0.20 y 0.25% molar.

4.3.1 Análisis Térmico Diferencial del Vidrio de Composición 0.00% Molar

La **Figura 14** muestra el resultado del análisis por ATD del vidrio de composición 0.00% molar en que se observó el inicio de la transición vítrea a una temperatura de transición (T_g) de ≥ 763 K.

La transición vítrea o intervalo de T_g es la característica esencial de una sustancia vítrea. Este parámetro termodinámico se observa gráficamente por una depresión en la curva, que comienza con una inflexión a ≥ 763 K y continúa su descenso hasta a ≥ 778 K (530° C) donde comienza a formarse la exoterma de cristalización.

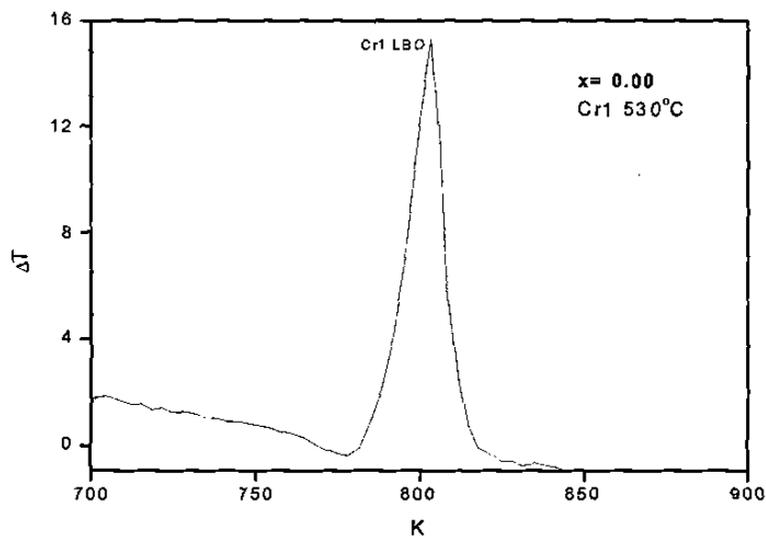


Figura 14. En esta gráfica se observa la temperatura de transición vítrea del $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ que comienza a ≥ 763 K y termina en la base del pico exotérmico a una temperatura aproximada de ≥ 778 K. El máximo de cristalización está a ≥ 800 K correspondiente a la cristalización del LBO.

temperatura menor que la observada en el vidrio de composición 0.00% molar que inicia a ≥ 763 K.

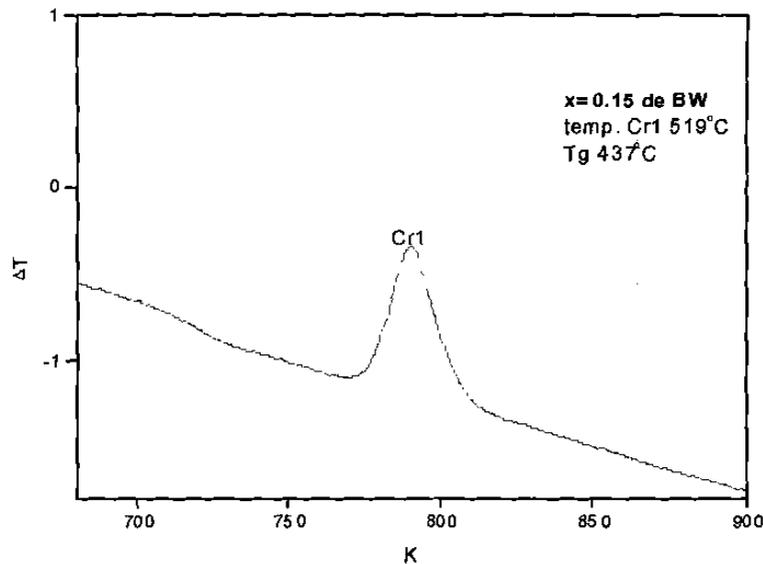


Figura 15. La presente gráfica de ATD corresponde al vidrio de composición 0.15% molar. Puede apreciarse la temperatura de T_g iniciando a una temperatura aproximada de 720 K (437° C). El pico exotérmico próximo a 792 K (519° C) corresponde nuevamente a la cristalización del $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (LBO).

El pico exotérmico con el máximo a 792 K (519° C) aproximadamente corresponde al pico de cristalización del $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (Cr1). La caracterización de este vidrio nos mostró una T_g menos pronunciada y una señal exotérmica de cristalización correspondiente al LBO.

4.3.3 Análisis Térmico Diferencial del Vidrio de Composición 0.20%

El resultado del análisis por ATD del vidrio de composición 0.20% molar se muestra en la **Figura 16**. De la misma gráfica se obtuvieron los picos exotérmicos de cristalización de BW y LBO a temperaturas de ~ 742 y ~ 815 K (542° C). En este estudio no se apreció la T_g .

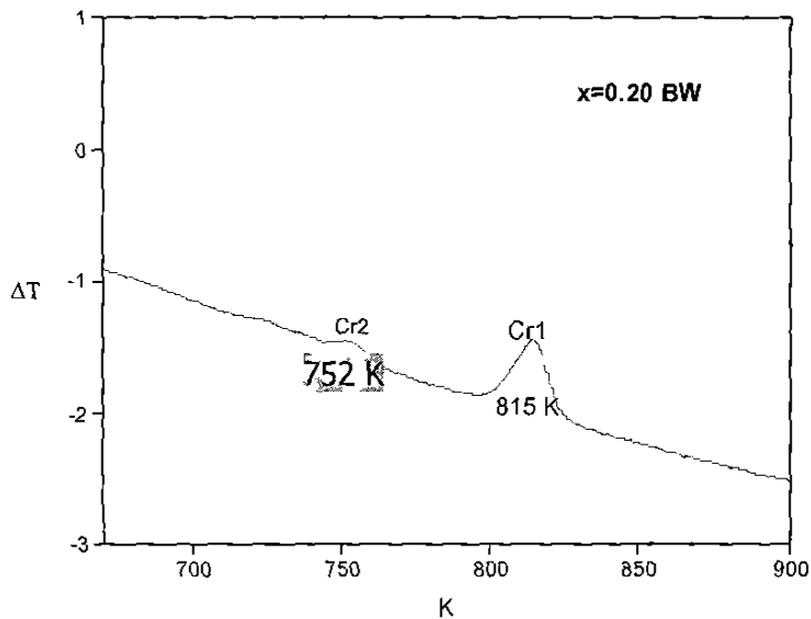


Figura 16. La curva de ATD nos muestra dos picos de cristalización: el pico de LBO a ~ 815 K (542° C) y el otro a ~ 752 K (479° C) de BW.

4.3.4 Análisis Térmico Diferencial del Vidrio de Composición 0.25% Molar de BW

La **Figura 17** muestra el resultado del análisis térmico del vidrio de composición 0.25% molar en que se observa la aparición nuevamente de dos exotermias de cristalización con máximos a ≥ 750 K (480° C) y ~ 813 K (539° C) correspondientes a la cristalización del BW y LBO respectivamente.

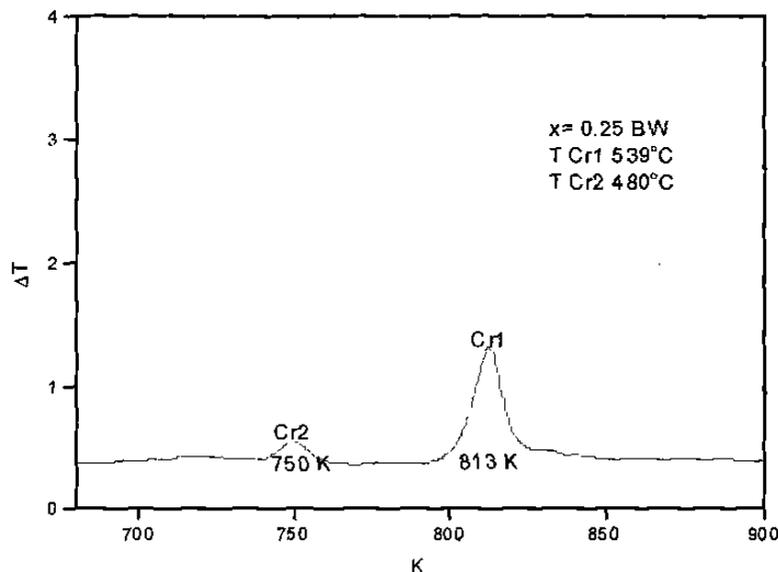


Figura 17. En la presente gráfica se observan los dos picos exotérmicos. El pico localizado a ~ 813 K corresponde a la cristalización del LBO y a ~ 750 K la cristalización de BW.

La cristalización del LBO ocurre como en todos los experimentos presentados en las vecindades de los ≥ 800 K. En esta composición en particular se registró el máximo de cristalización del LBO a una temperatura aproximada a 813 K.

De acuerdo a las alturas de los picos se muestra la reactividad del vidrio de LBO comparado con el pico del BW. El Tg tampoco apareció en este análisis.

4.4 Estudios por DRX de los Vitrocerámicos

Los vidrios fueron tratados térmicamente para obtener los vitrocerámicos correspondientes en cada composición. La temperatura utilizada para el tratamiento térmico de los vidrios fue aproximadamente 723 K (450° C), observe que el tratamiento se hizo a 100 K (100° C) debajo de la temperatura de cristalización del LBO. El tiempo de recocimiento de las muestras fue de ≥ 27 h. Los vidrios recocidos fueron estudiados por difracción de rayos X de polvos usando una λ de emisión de $K\alpha$ de Cu. Este estudio tuvo como propósito confirmar la naturaleza vítrea y cristalina del vidrio tratado térmicamente.

Los especímenes vitrocerámicos fueron pulverizados con mortero y pistilo de ágata. Los especímenes de cada composición fueron soportados en portamuestras de vidrio para este análisis.

En el difractómetro se usó una configuración óptica de análisis, compuesta por rejillas de apertura y de divergencia de 2 mm, filtro de níquel para

la atenuación de la radiación β del Cu y se prescindió del monocromador de grafito para evitar la atenuación de las líneas de reflexión del vidrio.

Los resultados de la caracterización por difracción de rayos X son mostrados a continuación para cada una de la composiciones.

4.4.1 Resultado de Caracterización por DRX del Vidrio (0.00 % M)

En la **Figura 18** se compara el resultado de la síntesis del vidrio de composición 0.00% molar y el mismo vidrio tratado térmicamente. La escala de intensidad del eje izquierdo corresponde a la escala del vidrio cristalizado por el recocimiento, y la escala de la derecha corresponde a la intensidad del vidrio de LBO (sin recocer).

La desvitricación inducida por el tratamiento térmico demuestra que la cristalización del vidrio es identificada fácilmente mediante esta relación.

Analizando puntualmente los patrones de difracción de la Figura 18 se observó que en el ángulo aproximado a 22° del eje 2θ se encuentran el máximo de reflexión de la fase vítrea y el máximo de la fase cristalizada, con la diferencia de que el máximo de la fase vítrea comienza a formarse a un ángulo de 5° , atravesando por el máximo de $\geq 22^\circ$ y termina a un ángulo de $\geq 38^\circ$

mostrando el máximo una intensidad de 1000 cuentas aproximadamente. El máximo del vidrio cristalizado a $\geq 22^\circ$ en 2θ tiene una intensidad de $\geq 18 \times 10^3$ cuentas.

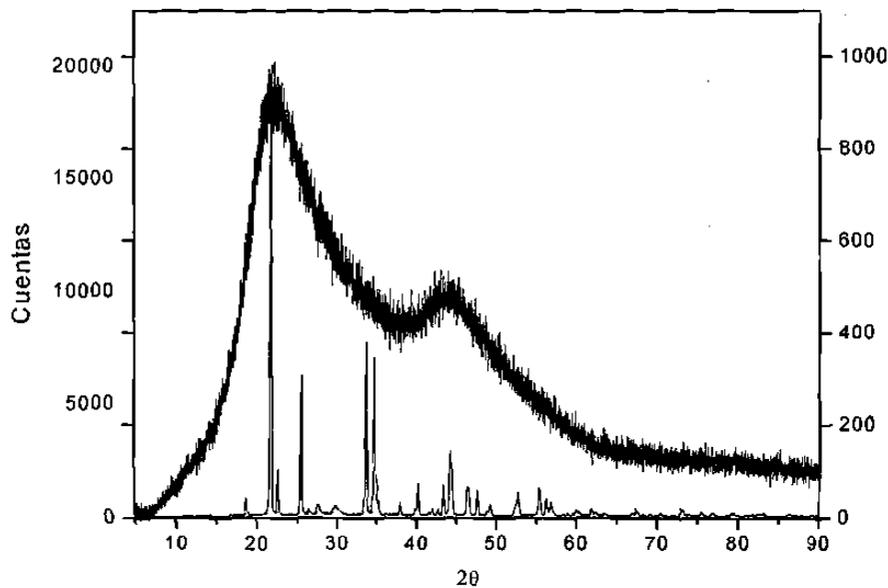


Figura 18. El patrón de DRX muestra el carácter clásico de un vidrio con una señal de baja intensidad y ensanchada debido al corto orden estructural. Es apreciable cómo el máximo del patrón de difracción vítreo coincide con el máximo de intensidad del mismo vidrio después del tratamiento a 450°C por 27 h.

En la figura 18 fue omitido por fines ilustrativos el patrón de referencia del LBO cristalino, debido a que coincide de manera absoluta con el experimental.

4.4.2 Resultados de DRX de Vitrocerámicos $x= 0.15, 0.20$ Y 0.25%

Estos vidrios ($0.15, 0.20$ y 0.25% molar) se trataron térmicamente a condiciones de tiempo, temperatura y atmósfera similar. De este tratamiento se obtuvieron los resultados de DRX para cada una de las composiciones de estos vitrocerámicos. Estos resultados son mostrados en la **Figura 19**.

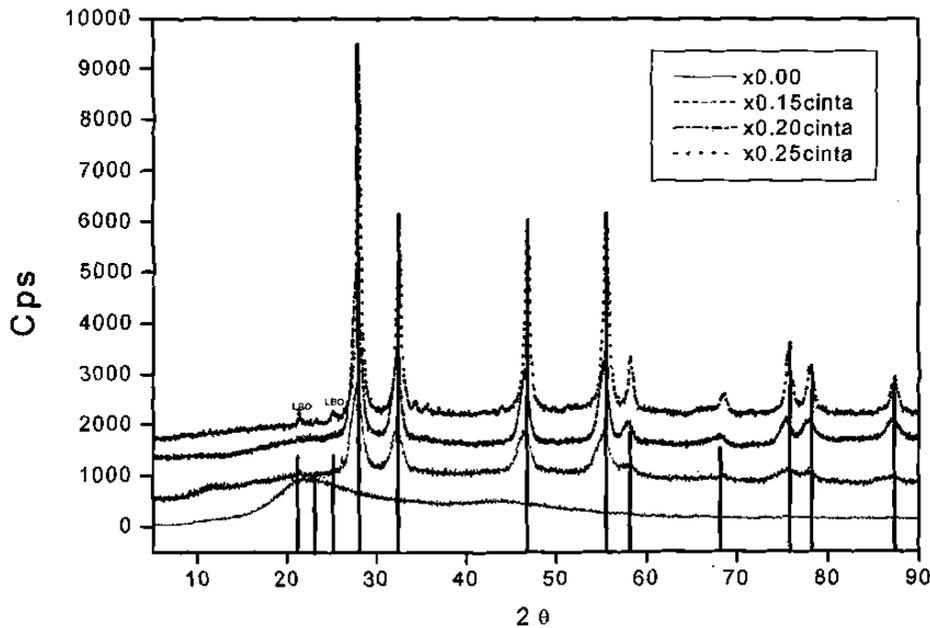


Figura 19. Descritos en forma ascendente; el primer patrón es el de vidrio, el segundo es el VC de $x= 0.15\%$, el tercero es el de $x= 0.20\%$ y por último el VC de $x=0.25\%$ molar. Los patrones experimentales son comparados con las líneas de referencia del patrón estándar de BW confirmando la presencia de cristales de BW en el volumen vítreo. Nota: con motivos ilustrativos los espectros están desplazados sobre el eje Y.

Los difractogramas nos presentaron dos fases; la vítrea que se observa como fondo del patrón DRX y la cristalina, donde cada reflexión del patrón de BW se ubica sobre el fondo vítreo.

Los resultados muestran plena coincidencia del BW con las líneas de referencia. La línea de referencia a $\sim 21.23^\circ$ le pertenece al LBO que en ese ángulo es claramente visible un pequeño pico indicando el aumento del orden estructural del vidrio.

Los espectros de la Figura 19 están ordenados ascendentemente desde la composición menor (0.00%) hasta el espectro de 0.25%.

El espectro de 0.00% muestra plenamente su estatus vítreo, exhibiendo la banda difusa (cúpula vítrea). Hacia arriba le sigue el vitrocerámico de composición 0.15% que muestra las señales de BW, coincidiendo con las líneas de referencia y la cúpula vítrea decreció su intensidad. El 3^{er} patrón es el de 0.20% que además de bajar la altura del fondo desde 5° a 28° , a $\sim 21.2^\circ$ nace un hombro, coincidiendo con la reflexión de la referencia del LBO. El patrón superior es el de composición 0.25% donde todas las reflexiones del BW coinciden con las líneas de referencia y en los ángulos de $\sim 21^\circ$ y $\sim 25^\circ$ aparecen dos señales que coinciden con las líneas de referencia del LBO.

4.5 Refinamiento Estructural por el Método Rietveld de las Fases Sintetizadas de LBO Y BW

Fue necesario el refinamiento estructural de los óxidos de partida para desarrollar más adelante la cuantificación de estas fases. De este proceso de refinamiento se calcularon los datos estructurales de cada fase.

4.5.1 Refinamiento Estructural del LBO

La **Figura 20** muestra el histograma experimental y el teórico de la fase de LBO, además en la **Tabla II** son mostrados los parámetros estructurales que resultaron del proceso de refinamiento de la fase de LBO.

El refinamiento estructural del LBO muestra una estrecha aproximación del patrón teórico (línea delgada) con el patrón obtenido experimentalmente (línea gruesa). La pequeña gráfica que se encuentra debajo de la gráfica principal es una representación diferencial entre la intensidad del patrón calculado y el experimental, y es reportado al cumplimiento de cada ciclo de refinamiento estructural. Las marcas que se ubican entre la gráfica principal de refinamiento y la gráfica diferencial representan la posición (hkl) de cada señal en el eje 2θ

estructural. Las marcas que se ubican entre la gráfica principal de refinamiento y la gráfica diferencial representan la posición (hkl) de cada señal en el eje 2θ .

A medida que se mejora el ajuste del patrón teórico con el experimental las diferencias en el gráfico decrecen al igual que los indicadores residuales que marcan el avance del refinamiento hasta que es alcanzada la convergencia entre el espectro calculado y el observado. Los indicadores del residuo de refinamiento estructural muestran el avance del ajuste convergente de los parámetros refinados. El refinamiento del LBO dejó como residuales un valor de $R_{wp} = 5.6$, $R_b = 6.2$ y $R_f^2 = 6.4$. Los residuales deben tener una convergencia con un valor debajo de 10% para ser confiables además de que el valor de los parámetros calculados debe ser congruente.

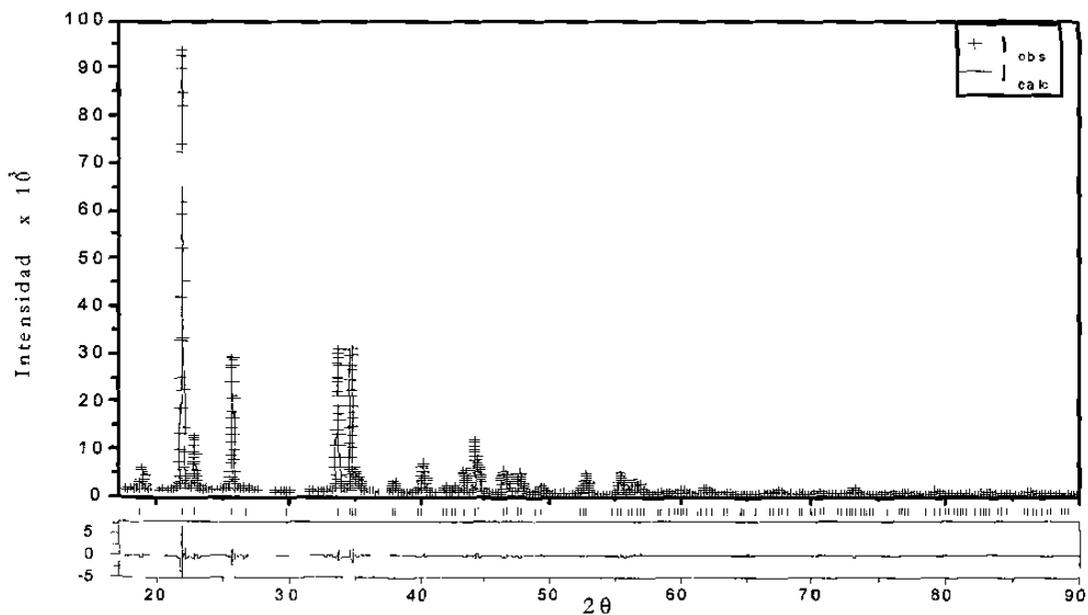


Figura 20. Muestra el patrón de LBO calculado o teórico dibujado en línea continua en ajuste con el patrón experimental dibujado en línea discontinua. El gráfico debajo de los patrones muestra la pequeña diferencia que existe entre las intensidades del patrón observado o experimental con el patrón teórico.

La **Tabla II** muestra los parámetros de celda y las posiciones de cada uno de los átomos después del análisis por refinamiento de la estructura del LBO usando el método de Rietveld a través del programa GSAS.

TABLA II

La presente tabla contiene los datos obtenidos después de la aplicación del método de refinamiento estructural de Rietveld sobre la fase cristalina LBO. La fase cristaliza en el sistema Tetragonal, de grupo espacial $I4_1cd$ (110).

Parámetros de celda	a	b	c	
	9.48413(9)	9.48446(9)	10.2777(1)	
ÁTOMOS	x	y	z	Uiso
Li 1	0.150(1)	0.1591(9)	0.8501(7)	0.053(2)
B 1	0.1645(8)	0.0876(8)	0.1941(8)	0.043(2)
B 2	0.9458(8)	0.1184(7)	0.0843(7)	0.047(2)
O 1	0.2812(3)	0.1363(2)	0.2637(3)	0.0452(9)
O 2	0.0674(4)	0.1800(3)	0.1525(4)	0.0453(1)
O 3	0.1567(3)	-0.0547(4)	0.1773(4)	0.045(1)
O 4	0	0	-0.0046(4)	0.047(1)

4.5.2 Refinamiento Estructural del BW

La **Figura 21** muestra el histograma experimental y el teórico o calculado de la fase de BW, además en la **Tabla III** se muestran los parámetros estructurales como resultado del refinamiento estructural de la fase de BW.

El valor residual es monitoreado constantemente en cada ciclo de refinamiento. Los valores residuales de refinamiento del BW fueron los siguientes: $R_{wp} = 7.6$, $R_b = 8.2$ y $R_r^2 = 10.6$. La **Tabla III** muestra la información concerniente a los parámetros de celda, posiciones atómicas y factores térmicos resultantes del proceso de refinamiento estructural de Rieveld.

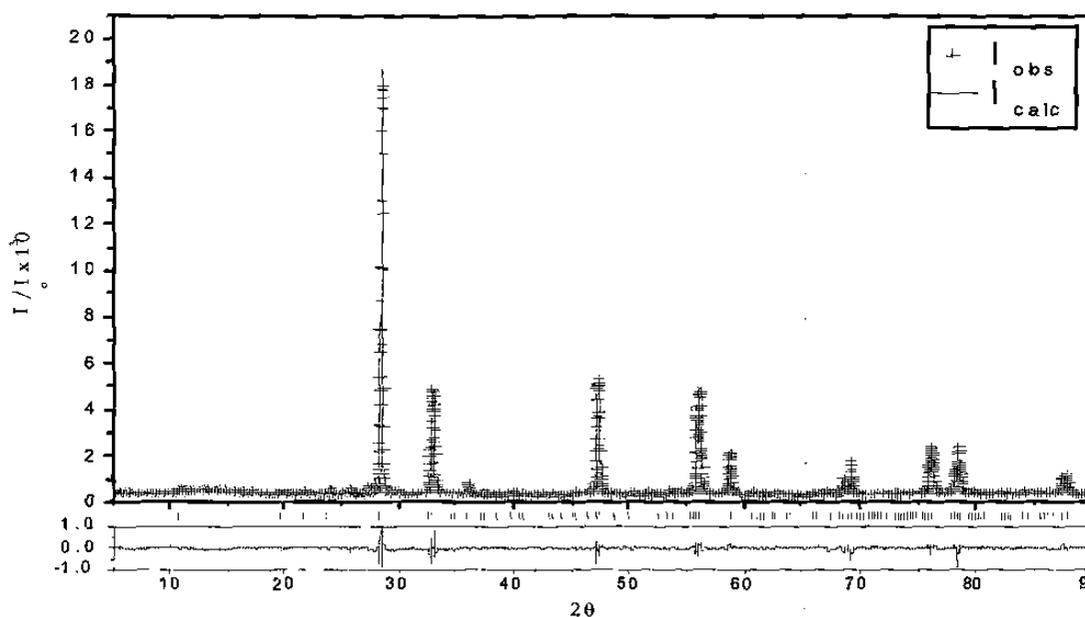


Figura 21. Muestra el ajuste obtenido entre el patrón teórico (línea delgada) y el patrón de difracción experimental (línea gruesa) del BW. Abajo se muestra la diferencia residual entre cada punto graficado entre los dos patrones de difracción obtenidos.

TABLA III

La presente tabla contiene datos de los parámetros de celda, posiciones atómicas y factores térmicos del BW después del proceso de refinamiento. El BW cristaliza en el sistema ortorrómbico y posee un grupo espacial B2cb (41).

Parámetros de celda	A	b	c	
	5.4804(1)	5.43935(9)	16.4378(3)	
ÁTOMOS	X	y	z	Uiso
Bi 1	0.012(5)	0.5211(4)	0.1713(2)	0.053(2)
W 1	0.043(5)	0.0	0.0	0.043(2)
O 1	0.27(2)	0.75	0.25	0.047(2)
O 2	0.156(5)	0.758(3)	0.4740(9)	0.0452(9)
O 3	1.009(6)	0.992(3)	0.0965(9)	0.0453(1)

4.6 Cuantificación de la Fracción Vítreo y Cristalino de los Vitrocerámicos 0.15, 0.20 Y 0.25% M por El Método Rietveld

Como parte concluyente de este trabajo se cuantificaron las fases vítreo y cristalino de los vitrocerámicos en las 3 composiciones. Este análisis cuantitativo fue realizado con el programa MAUD (Materials Analysis Using Diffraction) donde fueron obtenidos los siguientes resultados.

4.6.1 Cuantificación del Vidrio ($x = 0.00$)

En la **Figura 22** se muestra el ajuste del patrón calculado por Rietveld al patrón experimental del vidrio ($x = 0.00$ %) y la **Tabla IV** reporta la cantidad cuantificada de vidrio por el programa de análisis además los valores de los parámetros estructurales y microestructurales.

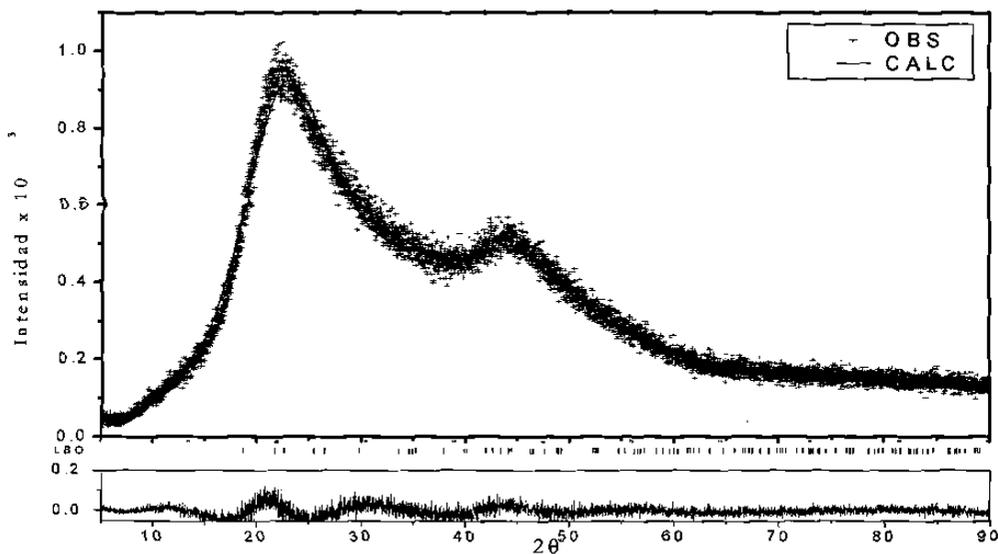


Figura 22. La gráfica muestra el difractograma experimental en línea gruesa y en línea delgada la curva ajustada de Rietveld en el vidrio en que el LBO es la única fase presente ($x = 0.00$).

El patrón calculado no adopta la forma exacta del perfil experimental (cúpula vítrea). El máximo del perfil experimental posee una intensidad de $\sim 1 \times 10^3$ Cps posicionada a $\sim 21.76^\circ$ y el perfil calculado ubicó su máximo a $\sim 22.78^\circ$ con 920 Cps. La mínima diferencia en intensidad entre los patrones es representada en la pequeña gráfica que se encuentra debajo de la gráfica principal.

Obsérvese la diferencia de intensidad que existe entre los patrones experimental y calculado, se puede ver la diferencia en intensidad y forma de ambos perfiles haciendo un acercamiento en esa región. La diferencia de intensidad entre perfiles es de signo positivo ($\Delta I_i = I_{\text{obs}} - I_{\text{calc}}$) ya que la intensidad del diagrama experimental es mayor que el calculado, como se puede apreciar en la **Figura 23**.

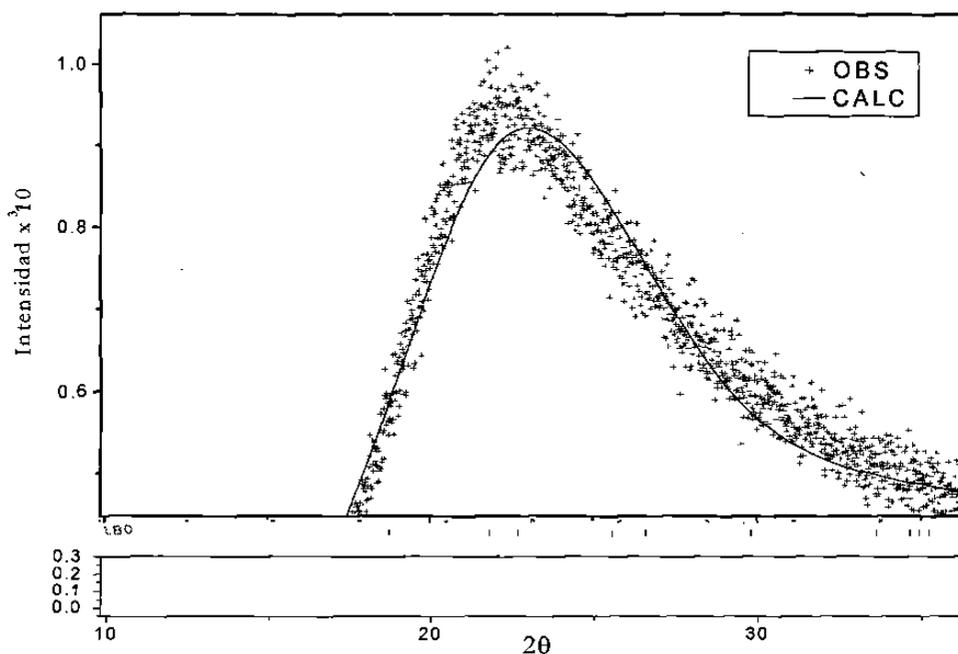


Figura 23. Este acercamiento a los máximos de los perfiles experimentales y calculados del vidrio muestran la diferencia de intensidad entre las señales, dando un valor con signo positivo. Además se observa la mínima diferencia en la forma de los perfiles.

Al finalizar el análisis cuantitativo los residuales de refinamiento se redujeron a $R_w = 6.89$ y $R_b = 5.32$, además este análisis arrojó como resultado una variación de intensidad incidente de 2.15 Cps y de corrección del cero de 1.63° .

En la Tabla IV se muestran los parámetros estructurales y microestructurales calculados por el programa y las cantidades de fase estimadas en el análisis contra la cantidad real de cada fase.

TABLA IV

Muestra los parámetros microestructurales y la cantidad de las fases calculadas por el programa de análisis cuantitativo. La única fase presente en este experimento es vítrea y en el cálculo se observa que la cantidad de fase de LBO vítreo fue constante a la unidad.

FASE	Microestructura Tamaño de grano (μabs)	Cristalito	Masa calculada	Masa real
LBO	139 μm .	$\tau = 3.81 \text{ nm}$ $\varepsilon = 0.139 \text{ R.m.s.}$	1.00	1.00

4.6.2 Cuantificación de las Fases del VC de $x= 0.15\%$

Los resultados derivados del análisis cuantitativo de las fracciones del vitrocerámico de $x=0.15\%$ se muestran gráficamente en la **Figura 24** y en la Tabla V. Los valores residuales que marcan el progreso del trabajo de refinamiento fueron $R_w= 6.22$ y $R_b= 4.87$.

La curva comienza en 5° en 2θ con un ascenso logarítmico, pero a $\sim 21.23^\circ$ la curva deja mostrar una pequeña formación cristalina la cual es seguida

por el patrón calculado. Este pequeño pico se encuentra sobre una marca del patrón de referencia del LBO.

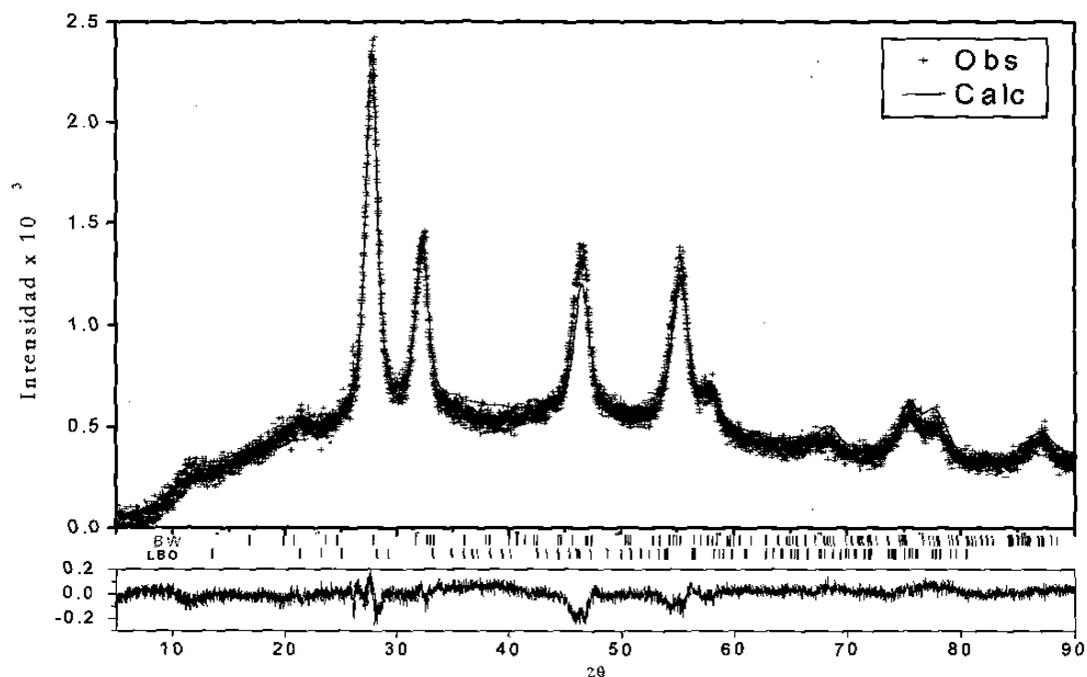


Figura 24. Ajuste por Rietveld del vitrocerámico 0.15%. En la gráfica principal se observa cómo el ajuste (en línea delgada) sigue el patrón experimental (en línea gruesa) tanto en el fondo del vidrio como en las líneas del BW.

Tanto los marcadores de LBO como el BW, son mostrados entre la gráfica principal y la gráfica diferencial de los patrones.

Después del pequeño pico de LBO, la curva sigue su ascenso a ángulos mayores hasta formar el máximo del BW experimental a un ángulo de $\sim 27.94^\circ$ con intensidad real de ~ 2325 Cps. El pequeño pico de LBO puede observarse con detalle en la **Figura 25**.

El máximo del perfil calculado se encuentra a un ángulo de 27.76° en 2θ y sigue al perfil experimental con una variación en 2θ de 0.18° , siendo medido este desplazamiento manualmente. El valor obtenido por el análisis de variación del cero es de -0.5232° y la variación de la intensidad incidente es de ~ 23.9 Cps.

Para el análisis en la composición de 0.15%, la cantidad de masa predominante es la del vidrio de LBO, siendo congruente la altura de la cúpula mostrada en este análisis con el valor de masa real usada para la preparación del vitrocerámico en esta composición.

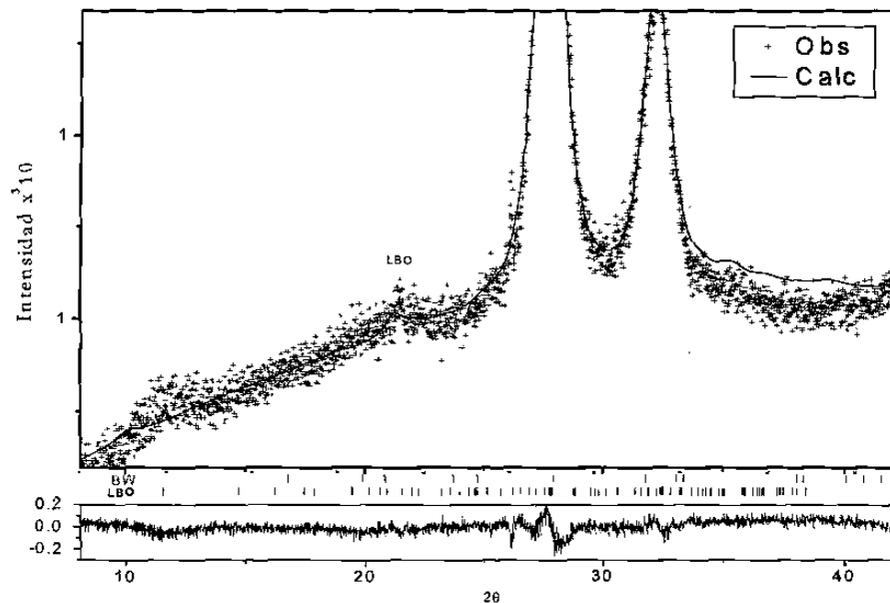


Figura 25. A $\sim 21.23^\circ$ se observa el surgimiento de un pequeño pico atribuido a la fase LBO dado que coincide perfectamente con la marca de esta fase en 2θ .

En la **Tabla V** se muestran los valores de los parámetros microestructurales y estructurales obtenidos de ambas fases, después de haber concluido el análisis cuantitativo.

TABLA V

Muestra los resultados generados por el análisis cuantitativo de la fase vítrea y cristalina del VC de composición 0.15%. Los datos mostrados son los parámetros microestructurales, la fracción cuantificada por el programa y la cantidad real usada en las preparación de cada composición.

Fase	Microestructura		Fracción de masa calculada	Fracción de masa real
	Tamaño de grano por μ_{abs}	Cristalito		
LBO	-0.028 μm	$\tau = 3.76 \text{ nm}$ $\varepsilon = 0.0019 \text{ R.m.s.}$	0.31	0.59
BW	-0.202 μm	$\tau = 3.47 \text{ nm}$ $\varepsilon = 0.0019 \text{ R.m.s.}$	0.69	0.41

4.6.3 Cuantificación de las Fases del VC de $x= 0.20\%$

El resultado derivado del análisis cuantitativo de las fracciones que componen el VC de composición $x= 0.20\%$ se muestra gráficamente en la **Figura 26** y el valor de los parámetros obtenidos se resume en la **Tabla VI**.

Los valores residuales que marcan el progreso del trabajo de refinamiento fueron $R_w= 8.00$ y $R_b= 6.32$ en esta composición.

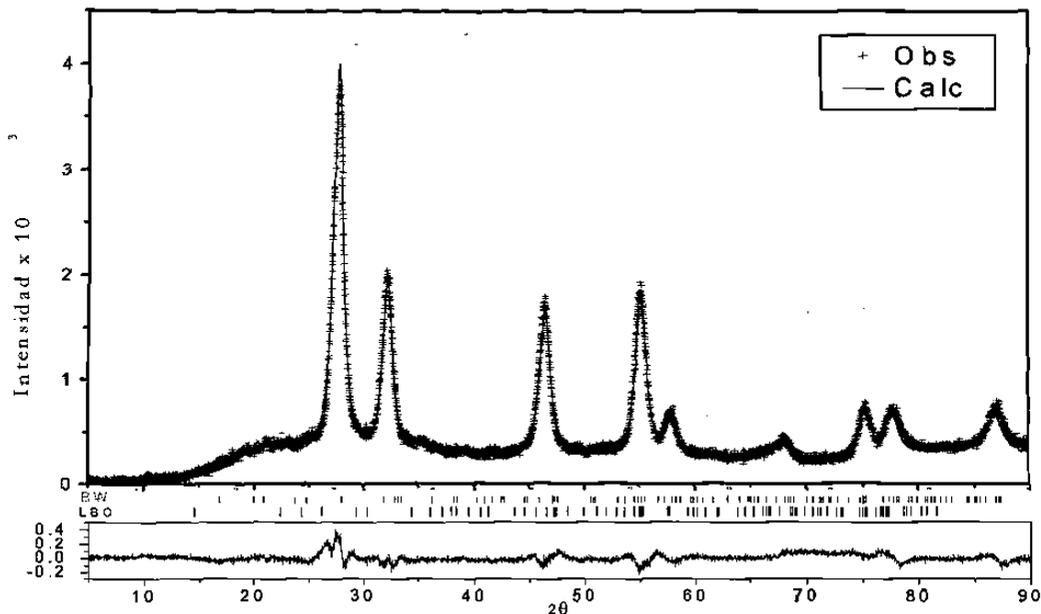


Figura 26. A medida que se incrementó la cantidad de BW se observó una disminución de la intensidad del fondo. Visiblemente la intensidad en las reflexiones del BW aumentaron.

Visiblemente el fondo ha bajado su intensidad, comparado con las anteriores composiciones y esto es correlacionado con la cantidad másica de cada componente en el vitrocerámico, en que la cantidad de LBO es menor a la utilizada en la $x = 0.15\%$. El porcentaje másico para el LBO es de 51% en peso y de 49% para el BW aproximadamente.

El máximo del BW tuvo una intensidad de ~ 3830 Cps, con una intensidad mayor al máximo de la composición 0.15%, siendo el incremento del orden de 1×10^3 Cps.

En la posición de $\sim 21.23^\circ$ en 2θ se formó un pequeño hombro sobre el domo vítreo, coincidiendo éste con la señal de LBO.

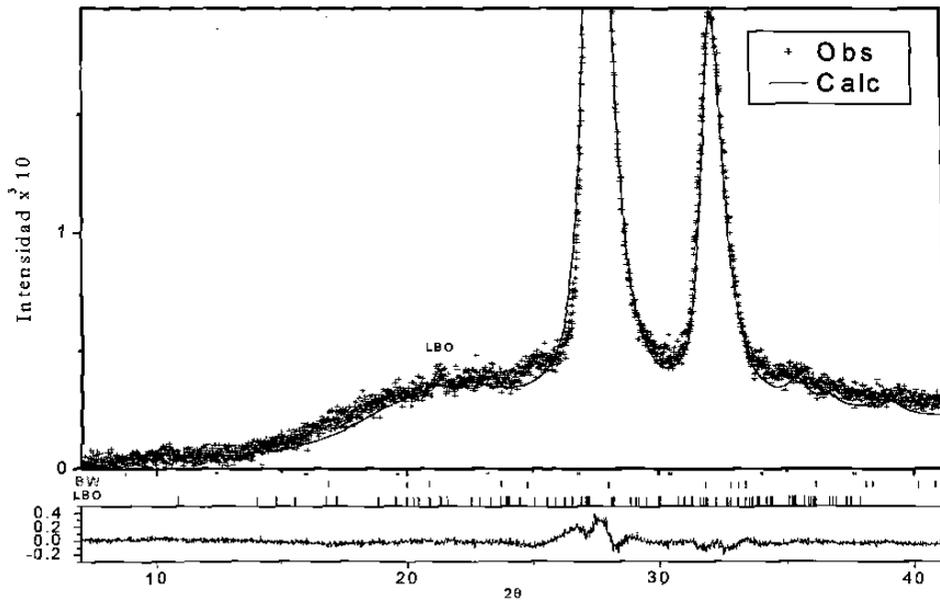


Figura 27. Muestra un acercamiento del pico naciente en el ángulo de $\sim 21.23^\circ$ en 2θ y en la base del máximo 25° aproximadamente coincidiendo con la marca de LBO.

Entre el máximo observado y calculado del BW hay una diferencia de intensidad calculada de ~ 23.1 Cps y experimentalmente (numéricamente) el programa de análisis reportó una variación de intensidad incidente de 101.88 Cps con un desplazamiento del cero de -0.5198 , que a vista gruesa, observando el difractograma, el pico máximo experimental y el calculado están ubicados exactamente en la misma posición.

TABLA VI

En esta tabla se muestran los resultados del análisis cuantitativo del VC 0.20% y los parámetros microestructurales que arrojó el programa de análisis.

Fase	Microestructura Tamaño de grano por μ_{abs}	Cristalito	Fracción de masa calculada	Fracción de masa real
LBO	-12.9 μm	$\tau = 1.39 \text{ nm}$ $\epsilon = 0.1950 \text{ R.m.s.}$	0.31	0.503
BW	0.30 μm	$\tau = 3.46 \text{ nm}$ $\epsilon = -0.003 \text{ R.m.s.}$	0.69	0.497

Los resultados microestructurales y estructurales arrojados por el análisis cuantitativo se encuentran reportados en la **Tabla VI**, en que se muestra el tamaño de grano, tamaño de cristalito y microtensión de los átomos de cada fase. Además, en esta tabla se encuentran los resultados cuantitativos de cada fase y se comparan contra las fracciones reales, estas son, las cantidades que fueron agregadas en la preparación del VC.

4.6.4 Cuantificación de las fases en el VC de $x= 0.25\%$

En la **Figura 25** se muestra el ajuste del patrón calculado con el experimental por el método de Rietveld. En la **Tabla VII** se muestran los parámetros obtenidos durante el análisis cuantitativo de las fracciones que componen el vitrocerámico. Los valores residuales que marcan el progreso del trabajo de refinamiento fueron $R_w= 7.44$ y $R_b= 5.82$ en esta composición.

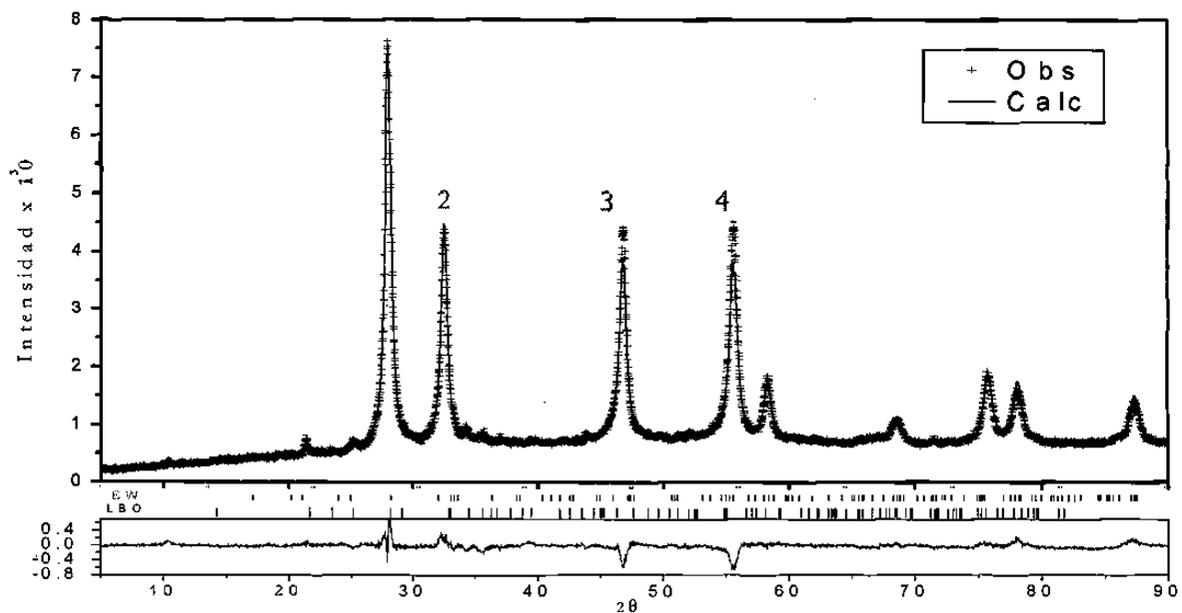


Figura 28. El ajuste de Rietveld muestra un resultado satisfactorio en esta composición ($x= 0.25\%$) específicamente, ya que la línea teórica muestra un acercamiento ajustado al patrón del vitrocerámico tanto en fondo como en las reflexiones, arrojando residuales bajos, con parámetros estructurales de valores congruentes.

Visiblemente la cúpula vítrea es menos intensa que las mostradas en composiciones anteriores.

La cristalinidad alcanzada por el máximo del BW experimental es del orden de los 8×10^3 Cps es decir 4×10^3 Cps más cristalina que el VC 0.20% M.

Las reflexiones 1 y 2 del BW son ajustados satisfactoriamente por el patrón calculado a ángulos de $\sim 27.4^\circ$ y 32.4° , no observándose el mismo grado de ajuste en los picos 4 y 5 en ángulos de $\sim 47^\circ$ y $\sim 56^\circ$ respectivamente, en los que se observa la diferencia de intensidad entre los perfiles experimentales con los calculados. Esta diferencia se puede ver representada en la gráfica diferencial, exactamente en la misma posición del máximo de dichos perfiles.

El fondo vítreo inicia a 5° en 2θ con una tendencia logarítmica hasta llegar al máximo de BW que está a un ángulo de $\sim 27.4^\circ$, pero antes pasa por los pequeños picos a ángulos $\sim 21.23^\circ$ y 25° en 2θ , y a ángulos un poco más altos, después del perfil 2 de BW, se encontraron otros 2 pequeños picos, que se encuentran a $\sim 34.3^\circ$ y 35.5° en 2θ , correspondientes a las marcas de referencia del LBO (**Figura 26**).

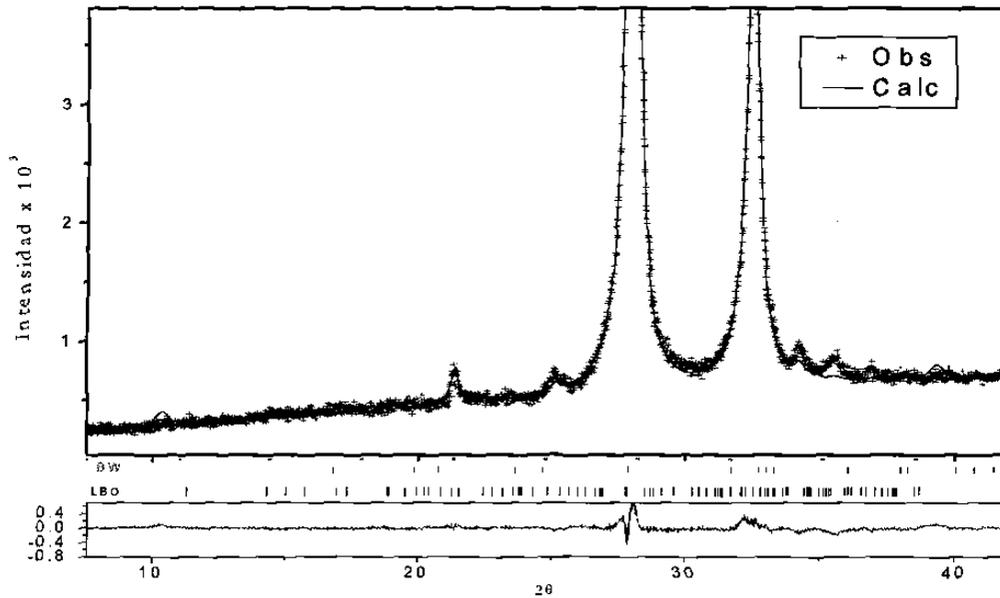


Figura 29. Muestra con mayor detalle los pequeños picos que coinciden con la fase de LBO de referencia, señaladas con las marcas debajo de la gráfica principal.

En la **Tabla VII** se encuentran los parámetros estructurales que resultaron después de concluir el análisis cuantitativo.

TABLA VII

Los parámetros estructurales y de microestructura obtenidos del proceso cuantitativo del vitrocerámico 0.25% fueron concentrados en la siguiente tabla. Observe la congruencia cuantitativa que se obtuvo en esta composición no vista en los anteriores análisis.

Fase	Microestructura Tamaño de grano por μ_{abs}	Cristalito τ ϵ	Fración de masa calculada	Fración de masa real
LBO	22.70 μm	$\tau = 11.99 \text{ nm}$ $\epsilon = 0.001 \text{ R.m.s.}$	0.4349	0.4376
BW	3.05 μm	$\tau = 6.44 \text{ nm}$ $\epsilon = -3.05 \text{ R.m.s.}$	0.5651	0.5624

En la Tabla VII se observan los resultados obtenidos del análisis cuantitativo, siendo estos muy alentadores, ya que el cálculo de la cantidad de ambas fases coincide perfectamente con la cantidad de cada fase agregada para la preparación del vitrocerámico de esta composición.

CAPITULO 5

DISCUSIONES Y COMENTARIOS

Caracterización por DRX del LBO y BW sintetizados. Las fases sintetizadas para formar vitrocerámicos fueron caracterizadas por la técnica de difracción de rayos X de polvos obteniendo para el LBO una cristalinidad de 9×10^4 Cps y para el BW de 8×10^4 Cps. Otros autores han reportado la síntesis de estas fases previamente ²⁰.

Caracterización por DRX de los vidrios de composición 0.00, 0.15, 0.20 y 0.25% Molar. Los vidrios fueron caracterizados macroscópicamente por inspección visual, seleccionando así las composiciones ideales para los posteriores análisis. De esta selección fueron considerados aquellos vidrios que fueron ópticamente heterogéneos y no presentaron opacidad. Cuando los vidrios son preparados en las composiciones de 0.00, 0.15, 0.20 y 0.25% M significa que ese porcentaje lo tienen de BW en su interior. A pesar de la diferencia composicional, los vidrios en las 4 composiciones ofrecen el mismo resultado frente a los rayos X.

Este singular comportamiento se debe a que, sea cual sea la cantidad de BW agregado al vidrio, éste queda disuelto en el líquido, y cuando el sistema es enfriado, los átomos del BW no alcanzan a reagruparse, quedando atrapados en el retículo y alejados entre sí. Por lo tanto, el BW en este estado caótico, se encuentra formando parte del volumen vítreo, sin importar la cantidad de BW que haya sido añadida inicialmente.

El patrón de difracción de los vidrios de las 4 composiciones sostienen el mismo perfil difuso, como se mostró en los resultados de la Figura 13, la fase existente es vítrea de manera absoluta, aún y con átomos de bismuto y tungsteno en su interior. La división de fases por cristalización del BW se presenta después de nuclear el BW mediante el tratamiento térmico, pero mientras no cristalizó el BW por acción de la temperatura, este agregado sólo formó parte del volumen vítreo.

Influencia del fondo del portamuestra de vidrio. La contribución de intensidad del portamuestra de vidrio, es un factor que afecta la intensidad de los patrones de DRX de las muestras analizadas, pero esta influencia sobre los resultados es controlable cuando se resta la contribución a los difractogramas experimentales, con el fin de coleccionar los datos de intensidad real y obtener el histogramas óptimo, y efectuar así el estudio cuantitativo.

Para restar el fondo a los difractogramas fue necesario analizar el portamuestra usando el mismo programa con que fueron analizados los especímenes y posteriormente colectamos el archivo de datos, obteniendo así el conjunto de datos del portamuestra (histograma) como resultado del análisis para ser restado a los patrones de DRX de cada espécimen. Cabe señalar que la influencia del portamuestra no altera las posiciones respectivas de cada reflexión en el eje 2θ , como se muestra en la Figura 13 de la sección 4.2.

Análisis térmico diferencial. Los vidrios sometidos a este estudio de caracterización mostraron la tendencia a desplazar y desaparecer el intervalo de transición vítrea, esto comenzó a apreciarse en el VC de composición 0.15% M, donde se encuentra presente el BW y a medida que aumenta la cantidad de BW, la de LBO disminuye. Este hecho se combina con otro factor: la señal de T_g se ve absorbida en la curva por el pico de cristalización del BW, donde finalmente desaparece el T_g , observación hecha en el ATD de las composiciones de 0.20 y 0.25% M. El ATD del vidrio ($x= 0.00\%$) permite la identificación del T_g observado a $\cong 763$ K y la exoterma de cristalización del LBO. La importancia de haber realizado este análisis en la composición 0.00% radica en la detección de la temperatura a la cual el material vítreo cristaliza, lo que nos permitió extraer la temperatura de recocimiento para preparar los vitrocerámicos.

La temperatura de recocimiento se fijó 100 °C por debajo de la temperatura de cristalización del LBO, siendo crítico mantener este margen de temperatura para evitar el crecimiento descontrolado de los cristalitas del LBO y el BW.

El estudio por ATD del vidrio de composición 0.15% no reveló la exoterma de cristalización del BW, cuando debió aparecer, dada la presencia del BW en este espécimen. Asumimos que la masa de BW está formando los cristales respectivos dentro del volumen vítreo, pero experimentalmente, en esta composición y mediante la técnica de ATD no pudo ser detectado dicho evento exotérmico. En las composiciones 0.20 y 0.25% M aparece la exoterma de cristalización del BW, siendo menor a la exoterma de cristalización del LBO dado que termodinámicamente, el vidrio posee una alta retención de energía interna por la alta tensión reticular almacenada durante el congelamiento de la estructura, y por esta razón, basta una mínima perturbación termodinámica para que esta energía sea liberada con vigor (comparado con la energía liberada por el BW) al romperse el estado metaestable del vidrio ³, que en teoría, tal proceso equivale a la temperatura alcanzada para la fusión del vidrio, conociéndose este parámetro termodinámico como temperatura de Liquidus (T_L).

Preparación y caracterización por DRX de los vitrocerámicos. La preparación de los vitrocerámicos se realizó combinando cantidades molares de cada fase. La composición 0.00% molar corresponde al vidrio sin el BW, por lo tanto el volumen es vítreo únicamente. La composición 0.15% M está compuesta por la fracción de 0.15 de BW y 0.85 de LBO. Para el vitrocerámico de composición 0.20% M se formó de las fracciones molares de 0.20 de BW y 0.80 de LBO, y finalmente la composición de 0.25% M está formada de 0.25 de BW y 0.75 de LBO. En todas las composiciones hay una predominancia molar del LBO sobre el BW, pero cuando la cantidad de cada componente se traduce en (%) peso, las cantidades porcentuales másicas no son tan distantes entre las fases, ya que para el vitrocerámico de composición 0.15% al LBO le corresponde un (%) peso de 59.6% y al BW un 40.4% siendo esta la composición molar con menor cantidad de BW. Esto se menciona debido a que el resultado cuantitativo de las fases dentro del VC es reportado como porcentaje másico y no como (%) molar. La intensidad de la señal vítrea (fondo) es más alta para las composiciones con menor cantidad de BW, ya que a medida que se incrementa la fracción de BW, la del LBO disminuye, apreciándose este efecto claramente en los histogramas experimentales.

La cúpula vítrea en el difractograma del vidrio ($x= 0.00\%$) es la más intensa comparada con el resto de las composiciones. Cuando la cantidad del BW aumentó, las reflexiones obtenidas en el difractograma fueron cada vez más

intensas. En el caso del VC de $x= 0.15\%$, se observa el máximo del BW montado en el domo curvo y en las composiciones de 0.20 y 0.25% se denota la caída en intensidad del mismo domo. El espectro del VC de $x= 0.15\%$ deja ver una pequeña señal a $\sim 21^\circ$ en 2θ , justo en la marca de referencia del LBO, y esa misma señal aparece sin cambio aparentemente en el espectro de difracción del VC de $x= 0.20\%$ M. La forma plana que adopta el fondo hasta $\sim 7^\circ$ y exponencial hasta los $\sim 25^\circ$ en 2θ son las características principales de este espectro de difracción de éste mismo VC. Los difractogramas de los VC de composición 0.15 y 0.20 % M se observa el incipiente crecimiento de un pico en la posición de $\sim 21^\circ$ y esta misma señal aparece en el espectro de difracción del VC de $x= 0.25\%$, sólo que en esta composición, la señal es simétrica, delgada y definida sin ser intensa, además de que este espectro muestra un nuevo pico cerca de $\sim 25^\circ$ en 2θ y dos más cerca de los 35° que coinciden con las marcas de la fase de LBO de referencia. En esta composición ($x= 0.25\%$) se siguen observando las reflexiones del BW y la intensidad de las reflexiones son más altas, comparado con el VC de cualquier otra composición anterior ($x= 0.15$ y 0.20%).

Todo lo anterior ha sido mencionado para aclararle al lector que la desvitrificación es un término relativo y el nacimiento de bandas de reflexión correspondientes a la fase de LBO obedece al fenómeno termodinámico de crecimiento de los cristallitos de LBO a partir del vidrio, curiosamente parecería ser un asunto adverso al objetivo de este trabajo y resultó ser un hallazgo alentador

que el vidrio haya cristalizado en un mayor grado, ya que precisamente, la presencia de material desvitrificado dio un tamaño de cristalito tal, que facilitó y le otorgó coherencia a la última etapa de nuestra investigación.

Refinamiento estructural del LBO, BW y cuantificación de las fases vítrea y cristalina por el método Rietveld. El refinamiento estructural de las fases de partida fue realizado para obtener los datos estructurales teóricos más aproximados a lo real o experimental. Estos datos estructurales fueron: las posiciones atómicas, factores térmicos y parámetros cristalográficos de cada fase. Los valores de estos parámetros fueron usados en el análisis cuantitativo de las fracciones.

Los valores residuales de refinamiento indicaron el avance del análisis de cada difractograma, logrando satisfactoriamente resultados menores a 10% como límite máximo de calidad. Aunque en teoría el valor residual debe ser lo más próximo a cero, la realidad es distinta, cuando en la literatura se reportan cientos de trabajos que no logran alcanzarlo y sólo pueden llegar a obtener residuos de ajuste tan bajos o ligeramente menores a los obtenidos en el presente trabajo^{16,24}. Las causas por las que no podría disminuir el residuo diferencial a cero son múltiples y complejas, esto se debe al involucramiento de parámetros de tipo instrumental, estructural y de la muestra dentro de la ecuación de Rietveld simplificada, siendo esta ecuación, el producto de una convolución de parámetros

que resumen una red compleja de ecuaciones matemáticas y de operaciones numéricas en los sistemas de procesamiento informático. El mínimo valor residual alcanzado no tiene validez si los parámetros de refinamiento son discrepantes con el conocimiento estructural de las fases. El saber hasta dónde el operador debe esforzarse en reducir al mínimo el valor residual depende del objetivo y el interés puesto en él, debido a que esta etapa puede tornarse muy tediosa y exhaustiva con altos consumos de tiempo, o bien ser breve, independientemente lo más importante de todo, es que se tenga la certeza de que los parámetros que fueron obtenidos en el análisis han superado el objetivo satisfactoriamente.

En los espectros de difracción de los vitrocerámicos se observa el desarrollo de pequeños picos en ciertos ángulos, los que coincidieron con las marcas de referencia del LBO, indicando el crecimiento de los cristalitas de esta fase.

El análisis cuantitativo fue complicado e incierto para los espectros de los VC de $x = 0.15$ y 0.20% , aunque para estas dos composiciones se lograron resultados inferiores a 10% en los residuos de refinamiento, los valores de los parámetros estructurales y microestructurales fueron aberrantes durante el análisis, al punto en que el proceso de refinamiento debió ser reiniciado en múltiples ocasiones hasta sujetar cada función de refinamiento de manera estable.

Esta condición de inestabilidad de los valores de refinamiento, no se presentó en el VC de $x= 0.25\%$, que incluso, el análisis cuantitativo arrojó resultados satisfactorios, en que la cantidad calculada por el programa fue la misma cantidad mísica usada en la preparación del LBO y BW de este vitrocerámico. Este resultado obtenido fue el parteaguas del análisis, ya que asentó conceptos nuevos para ayudarnos a detectar y entender de forma experimental las limitaciones a las que se enfrenta el operador de estos programas de análisis. El hallazgo se dio cuando recocieron las muestras con el objetivo de hacer crecer más los cristalitas de ambas fases, y como resultado se obtuvo en el VC de $x= 0.25\%$ el nacimiento de señales a ángulos de $\sim 21^\circ$, 25° , 47° y 56° en 2θ en acuerdo con las marcas del LBO, distinguiéndose el perfil en $\sim 21^\circ$ por la altura y forma definida, reportando el programa cuantitativo como resultado un tamaño promedio de ~ 12 nm de los cristalitas de LBO.

La cantidad de cada fase reportada por el análisis es precisamente la cantidad que usamos para preparar el vitrocerámico de $x= 0.25\%$, lo que nos lleva a pensar que el valor calculado de tamaño de los cristalitas pueda tener una buena aproximación como sucedió con el calculo de la cantidad de cada fase y por tanto sugerir que los tamaños de cristalito obtenidos en el análisis sean confiables.

La exactitud de las cantidades cuantificadas nos lleva a suponer que el programa usado pudiera funcionar satisfactoriamente, si éste es utilizado con muestras de bajo contenido vítreo, o bien con un tamaño desarrollado de cristalito, debido a que el mejor resultado cuantitativo se obtuvo en el VC (0.25%), distinguiéndose por poseer una cúpula vítrea baja (la más baja de las 3 composiciones) y un desarrollo notable de los cristalitos de LBO, estableciéndose una relación entre la efectividad del programa con materiales que posean cierta cantidad residual de vidrio con tamaño de cristalito determinado, sin llegar a establecer en este trabajo parámetros que nos indique cuáles deben ser las características óptimas del patrón analizado y garantizar el éxito del análisis con el programa cuantitativo.

Los tamaños de cristalito de LBO fueron incongruentes en el vidrio $x=0.00\%$ (no recibió tratamiento térmico) y los VC de composición $x=0.15$ y 0.20% (si recibieron tratamiento térmico). Comparando el resultado de τ del vidrio con el τ de los VC mencionados (Tabla IV a la VI) se observó que el vidrio tiene un cristalito mayor (3.81 nm) que el cristalito del VC $x=0.15\%$ (3.71 nm) y aun más notable esta incongruencia con el τ del VC $x=0.20\%$ (1.39 nm), cuando este VC en particular debió presentar un mayor τ del LBO por la razón de que el vidrio (Figura 23) no recibió tratamiento térmico y el VC si fue tratado térmicamente, siendo obvia la evolución cristalina del vidrio (Figura 27) cuando observamos y comparamos los espectros de difracción de ambos especímenes.

Además, el resultado del análisis cuantitativo de las fases de los VC anteriores (0.15 y 0.20% M), discrepan aberrantemente con la cantidad real de cada fase usada para preparar estos VC.

Se cree que el origen del problema para desarrollar los análisis y obtener resultados favorables se encuentra en las grandes diferencias que existen entre los átomos de ambas fases, cuando el LBO lo forman átomos extremadamente ligeros como el litio y boro, su contraparte es el bismuto y el tungsteno, siendo átomos de gran peso, provocando cierta dificultad del programa para procesar datos estructurales congruentemente entre los componentes de nuestro sistema. La diferencia de pesos atómicos planteado como un problema es observado en la intensidad relativa de las principales reflexiones de ambas fases.

La cuantificación de las fases en el VC de composición 0.25% M arrojó resultados coherentes y muy alentadores, debido a que la cuantificación hecha por el programa dio como resultado la cantidad real de cada fase agregada para la preparación del VC en esta composición y parte del éxito parece tener origen en la cristalización parcial del vidrio, que mostró el desarrollo de señales en el espectro de difracción obtenido en esta composición y por el satisfactorio resultado cuantitativo hay una alta probabilidad de que la dimensión del cristalito de LBO como la de BW sean congruentes con la realidad del material; por una parte porque el pico a $\sim 21.23^\circ$ en 2θ del VC de $x = 0.25\%$ está completamente

formado y por otro lado que en el BW, el tamaño de cristalito se mantiene con una razonable constante en las composiciones de 0.15 y 0.20 (Tablas V y VI) y aumenta aproximadamente el doble de su tamaño en la composición 0.25% M cuando su máximo eleva su intensidad aproximadamente al doble también, aunque en este aspecto se cree que la intensidad de los picos de BW aumenta al considerarse que la cantidad de BW agregado al sistema es aun mayor en esta composición que en las composiciones anteriores, cabe señalar también que sea cual sea la cantidad de BW agregado, la cristalinidad de esta fase se pierde (Figura 12 y 13) cuando sus átomos quedan disueltos en el vidrio y ésta cristaliza paulatinamente con el tratamiento térmico respectivo, con el cual van agrupándose los átomos, primero para formar núcleos y después crecer como cristalitos por deposición ulterior del material, hasta que se logró la dimensión de cristalito de BW (a escala nanométrica). Todo lo anterior se visualiza en los perfiles del patrón de difracción, con la disminución de la anchura a media altura de los perfiles relativos a ésta fase, además el aumento de intensidad en los picos es evidente a medida que aumentó la cantidad de BW en cada VC, teniendo a favor la mayor disposición de átomos de bismuto y tungsteno dentro del vidrio a medida que la composición aumentó de $x = 0.15$ a 0.25% .

CAPITULO 6

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Se obtuvieron con éxito las fases de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ y $\gamma\text{-Bi}_2\text{WO}_6$ por la vía de reacción del estado sólido, con intensidad del orden de 1×10^4 Cps.

Los vidrios fueron caracterizados por ATD y DRX confirmándose su naturaleza vítrea. Por ATD se determinó la temperatura de recocimiento de los vidrios para obtener los VC y se confirmó el desplazamiento y desaparición del Tg observado por otros autores a medida que aumentó el contenido de BW ²⁰, además también, es posible que la reacción de cristalización del BW haya absorbido la señal de Tg en la curva. Por DRX todos los vidrios mostraron el mismo patrón de difracción difuso, probando que la fase BW queda disuelta en el vidrio.

Se logró obtener la cuenta real de intensidad en todos los difractogramas de los vidrios ($x = 0.00\%$) y vitrocerámicos ($x = 0.15, 0.20$ y 0.25%), sustrayendo de los difractogramas la intensidad contribuyente del portamuestra.

Se obtuvieron los vitrocerámicos en las 3 composiciones y hubo muestras de crecimiento de cristalitas del vidrio, evidenciadas por los pequeños picos de LBO que aparecieron en los espectros de difracción en las composiciones de 0.15, 0.20 y 0.25% M. Por la magnitud del aumento de tamaño de los cristalitas en el VC de $x = 0.25\%$ molar, pudo obtenerse un congruente resultado cuantitativo de las fases de este VC.

La disminución de intensidad del patrón de difracción del LBO vítreo, se relaciona con la disminución de la cantidad de LBO agregado para la preparación del vitrocerámico, contrario a esto, la cristalinidad del BW fue en aumento a medida que éste incrementó en cantidad dentro del vitrocerámico. Este contraste entre la disminución de la altura (intensidad) del patrón de difracción del LBO vítreo y el aumento en la cristalinidad del BW fue apreciable en el histograma de todas las composiciones.

Los factores residuales que marcan el avance del refinamiento estructural han sido satisfactorios en las fases de LBO y BW refinadas, siendo menores al valor máximo residual de 10%.

Para las buenas prácticas de refinamiento estructural es recomendable contar con el valor de cero del instrumento analítico que va utilizarse y así obtener finalmente datos confiables. Para el ajuste del cero instrumental se recomienda usar silicio de pureza 99.9999% y recocerlo a 1000° C para eliminar las microtensiones en los cristales.

Por primera vez queda documentado un planteamiento metodológico para el análisis cuantitativo de fases que contengan vidrio. En esta metodología quedó asentado que se debe evitar la cuantificación de muestras que posean fases con átomos de gran diferencia en peso ya que los análisis se vuelven inestables y discrepantes, i.e., la fase de LBO extremadamente ligera (169.11 g/mol) comparada con el BW (697.80 g/mol). Respecto a esto, es muy probable que el programa MAUD tenga ciertos límites cuantitativos para su desempeño (inestabilidad e incongruencia de resultados) cuando la fase vítrea se encontró en abundancia, y el problema dejó de presentarse cuando se analizó la muestra de 0.25% molar, que coincidentemente es la composición que tiene menor cantidad en peso de LBO agregado y por lo tanto de vidrio residual.

El modelo estructural propuesto para la fase vítrea fue alcanzado con éxito por analogía de un ente nanocristalino del LBO en el interior del vidrio.

Esta conclusión se sustenta por el correcto ajuste del espectro calculado con el histograma experimental.

Conclusión General

La determinación de la cantidad de fases usando el programa cuantitativo reveló que cierto tipo de muestras tendrán que ser consideradas como fuertes candidatas para ser caracterizadas por este método numérico, siendo difícil en otras muestras, considerando la cantidad de vidrio y la diferencia en peso entre las fases.

Con este trabajo se han presentado las primeras bases de argumentación para el uso metodológico del análisis cuantitativo como parte integral de una completa metodología científica orientada hasta hoy solo para la investigación, debido al alto consumo de tiempo total que requieren los análisis. Otra limitante que tiene el método, es la dependencia del conocimiento científico para aplicar criterios de evaluación, además de la habilidad del operador que ejecuta este tipo de programas analíticos.

La meta sigue siendo llevar estos análisis de nivel científico a estratos más ingenieriles o industriales, para ello se requiere de un proyecto de investigación

completamente diseñado y ejecutado exhaustivamente con apego al método científico. Para esto, los estudios deben acompañarse de una serie de relaciones cuantitativas, de microestructura y de ensayo de propiedades mecánicas (fragilidad, resistencia, tenacidad, etc.) del material, y finalmente establecer un criterio de valoración, donde con solo obtener el resultado del análisis numérico pueda predecirse la calidad del material y la expectativa de trabajo útil puesta en él.

BIBLIOGRAFIA

- 1 Advances in ceramics volume 18 commercial glasses D.C. Boyd and J.F. MacDowell the american ceramic society. (1984).
- 2 Voguel W., "Chemistry of Glass" ed. The american ceramic society, (1985).
- 3 Fernandez Navarro José Ma. "El Vidrio" segunda edición, editora Consejo Superior de Investigaciones Científicas CSIC, Madrid. (1991).
- 4 Dietzel, A. Jebesen-Marwedel en Neuzeitliche Aufgaben der Glaschemie 22(1948-49).
- 5 Shelby James E., "Introduction to glass science and technology", edit. The Royal Society of Chemistry, (1997).
- 6 Fishwick J. H., "Applications of lithium in ceramics", Edit. Cahners books, 1974.
- 7 Varshneya Arun K. "Fundamentals of inorganic glasses" edit. Academic press Inc UK: P.53, (1993).
- 8 Murillo Olayo E., "Cristalización de vidrios en el sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ formados por espodumeno y feldespato" agosto 2000 (Tesis de Maestría) .
- 9 Novaes Antonio "vitrocerámicos características propiedades y aplicaciones industriales" información cerámica no.1, (1998).
- 10 Torres L. C., Documento para el apoyo económico al organismo SIREYES (PAYCIT 2001).
- 11 Bolletin Joonsus Omni Forums. Glass-ceramics are polycrystalline solids.
- 12 Komatsu, Sugawara, Sassa, Sarukura, Izumida, Appl. Phys. Lett. 70: 3492. (1997).
- 13 Sugawara, Komatsu, S. Uda, Solid State Commun. 107: p. 233, (1998).
- 14 Senthil Murugan, Subbanna, Varma, Ferroelectrics Lett. 26, (1999).

- 15 Furusawa, Chikagawa, Tange, Ishidate, Orihara, Ishibashi, J. Phys. Soc. Jpn. 60 (1991) 2691.
- 16 Colección ICSD Código 34670 recopilado en enero 1 (1980).
- 17 Colección JCPDS Código 180717 del ICDD (1998).
- 18 I.L. Denry, A.M. Lejus, J. Thery, Materials Research Bulletin, Vol. 34: pp. 16 15-1627, (1999).
- 19 Balta P., Radu D., Spurcaci C., Boletín de la Sociedad Española de cerámica y Vidrio, vol. 3: pág. 35 (1992).
- 20 Murugan G., Varma K.B.R., "Dielectric, linear and non-linear optical properties of glass-ceramics, Non-crystalline solids 279 (2001) 1-13.
- 21 R.E. Newnham, R.W. Wolfe, J.F. Dorrian, Mater. Res. Bull. 6: 1029. (1971).
- 22 R.W. Wolf, R.E. Newnham, M.I. Kay, Solid State Commun. 7: 1797. (1969).
- 23 B. Aurivillius, Ark. Kemi 1: p. 463 (1949).
- 24 Colección ICSD Código 24559 recopilado en enero 1 (1980).
- 25 Colección JCPDS Código 390256 del ICDD (1998).
- 26 National Institute Of Standards And Technology-ACS Phase Diagrams For Ceramist January 1989, Vol. Pag. USA
- 27 Le Bail A., "Modelling the silica glass structure by the Rietveld method" *J. Non-Cryst. Solids* 183 : pp. 39-42. (1995).
- 28 Lutterotti L., Matthies S., Wenk H.-R., "MAUD (Material Analysis Using Diffraction), a user friendly java-Rietveld program for texture analysis and more", proceeding of the twelfth international conference on textures of materials.
- 29 Lutterotti Luca, Ceccato Riccardo, Dal Maschio Roberto & Pagani Eva, "Quantitative analysis of silicate glass in ceramic materials by Rietveld Method" 1997.
- 30 Lifshin E., X-ray characterization of materials, wiley-vch (1999)*

- 31 Castro A., Millan P., Enjalbert R., Mat. Res. Bull., Vol.30: No. 7, 1995.
- 32 West A.R., Solid State Chemistry and it's applications, Wiley & sons: p. 124 USA, (1984).
- 33 Gopalakrishnan J., Ramanan A., Structural Adaptability in the System Bi_2O_3 - WO_3 Higher Members of the Homologous Series $\text{Bi}_2\text{W}_n\text{O}_{3n+3}$, Mat. Res. Bull., Vol 17, pp. 269-276, 1982. USA
- 34 Von Dreele R.B. and Larson A., General Structure Analysis System (GSAS), Manuel Lujan Jr. Neutron Scattering Center, Los Alamos Ca University of California, 1988 (USA).

***Refiere a los libros de consulta.**

