

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS



**"ESTUDIO DE NUEVOS COMPUESTOS
EN EL SISTEMA $\text{Ca-O-TiO}_2\text{-SiO}_2$ "**

Como requisito parcial para obtener el Grado de
MAESTRIA EN CIENCIAS con Especialidad en
Ingeniería Cerámica

POR:

MA. ELVIRA ZARAZUA MORIN

Septiembre, 1999

TM

QD951

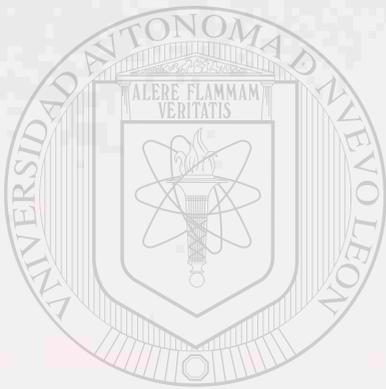
.Z3

1999

c.1



1080092576



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS



“ESTUDIO DE NUEVOS COMPUESTOS EN EL SISTEMA

Cs₂O-TiO₂-SiO₂”

TESIS PRESENTADA POR

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

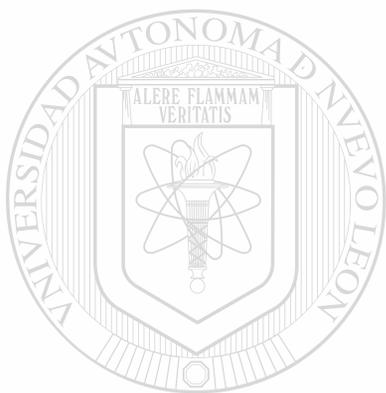
Ma. ELVIRA ZARAZÚA MORIN

Como requisito parcial para obtener el Grado de MAESTRIA EN

CIENCIAS con Especialidad en Ingeniería Cerámica

Septiembre, 1999

TM
QD951
.23
1999



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



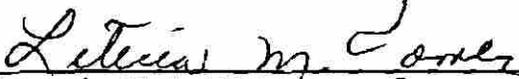
®

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES

Aprobación de la Tesis:

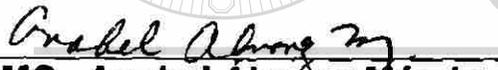

Dra. Leticia M. Torres Guerra

Director de Tesis, Asesor y

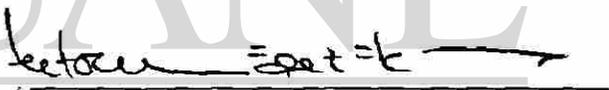
Presidente


Dra. Patricia Quintana Owen

Co-asesor y Secretario


MC. Anabel Álvarez Méndez

Revisor y Suplente


Dr. Antonio Fernández Fuentes

Revisor y Vocal


MC. Martha A. Suarez Herrera

Coordinadora en Ciencias de la Escuela de Graduados

Monterrey, N.L.,

Septiembre de 1999

Esfuércense con sumo empeño

y añadan a la fe la fuerza,

a la fuerza la ciencia,

a la ciencia la moderación,

a la moderación la constancia,

a la constancia la piedad,

a la piedad el amor fraterno y

al amor fraterno la caridad.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

Si toda esta riqueza se halla y acrecienta en

ustedes, el conocimiento de nuestro Señor

Jesucristo no será inactivo ni estéril en ustedes.

DEDICATORIA

- ◆ **Aquél que me dio la oportunidad de existir, de ser, a Dios que me creo desde el seno materno y pensó en mi para este plan tan hermoso por eso digo "me ha tocado un lote hermoso me encanta mi Heredad"**

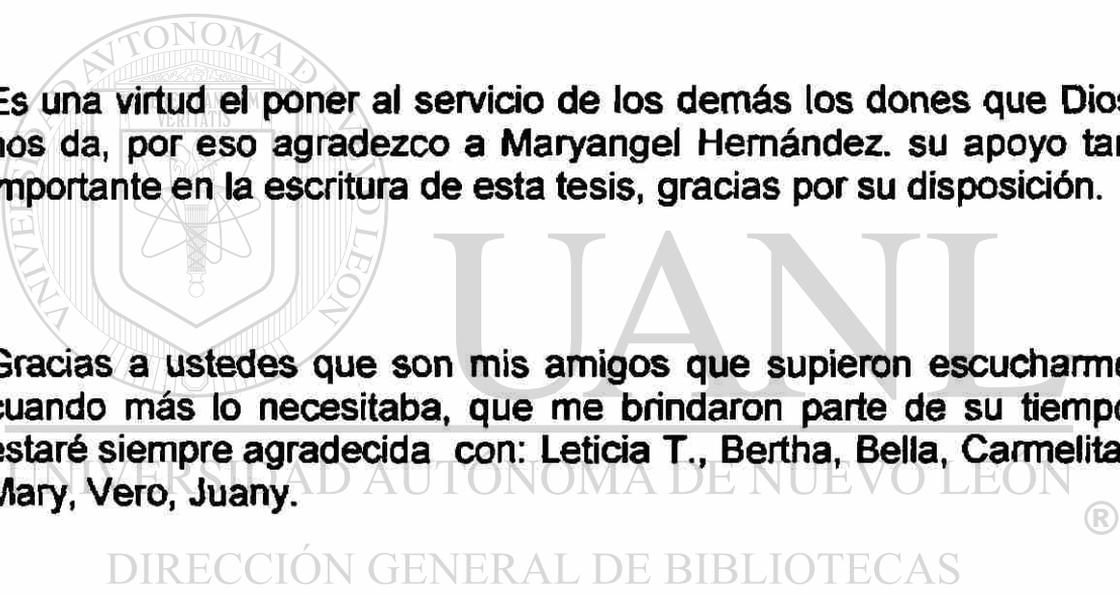
 - ◆ **A mi esposo Víctor J. G. Que ha sido como un regalo de Dios, que con su paciencia, amor, ternura y comprensión vino a dar luz y alegría a mi vida.**

 - ◆ **A mis padres Lázaro y María, porque me han apoyado siempre y han sabido guiarme en este caminar, por su paciencia, amor y comprensión.**

 - ◆ **A mis hermanas: Cita, Esthela, Edel y Mima por su apoyo incondicional, su amor y ternura.**
-
- UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
- ◆ **A mis sobrinos: Karla, Chuy, Erick, Mayita, Karen y Beбето que con su presencia han llenado de alegría nuestras vidas.**

 - ◆ **A mis cuñados: Chava, Chuy, Héctor y Luis por su apoyo.**

AGRADECIMIENTOS

- ◆ **Mi mas profundo agradecimiento a la Dra. Leticia Torres Guerra, por brindarme no solo su apoyo sino también sus conocimientos.**
 - ◆ **Agradezco infinitamente a la Dra. Patricia por su paciencia, apoyo y orientación en el desarrollo de esta tesis.**
 - ◆ **Gracias a Conacyt por la beca otorgada No.118730/120448**
 - ◆ **Es una virtud el poner al servicio de los demás los dones que Dios nos da, por eso agradezco a Maryangel Hernández. su apoyo tan importante en la escritura de esta tesis, gracias por su disposición.**
 - ◆ **Gracias a ustedes que son mis amigos que supieron escucharme cuando más lo necesitaba, que me brindaron parte de su tiempo estaré siempre agradecida con: Leticia T., Bertha, Bella, Carmelita, Mary, Vero, Juany.**
- 
- ◆ **A todo el departamento de CIDEMAC por su disposición y paciencia en todo momento.**
 - ◆ **Gracias al departamento de investigadores de CIDEMAC: Dr. Antonio Fernández, Dr. Luis Carlos Torres, Lorena, etc.**

INDICE GENERAL

Indice de figuras	I
Resumen	II
Capítulo I	
Introducción	
1.1 Generalidades	1
1.2 Antecedentes	6
Capítulo II	
Importancia de los diagramas de fases	
2.1 Determinación del diagrama de fases	10
2.2 Importancia del estudio del diagrama de fases en el área de la química.	11
Capítulo III	
Método experimental	
3.1 Desarrollo del proceso de la síntesis de las fases	13
3.2 Caracterización	15
3.3 Difracción de rayos x en polvos	15
3.4 Microscopía óptica	16

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

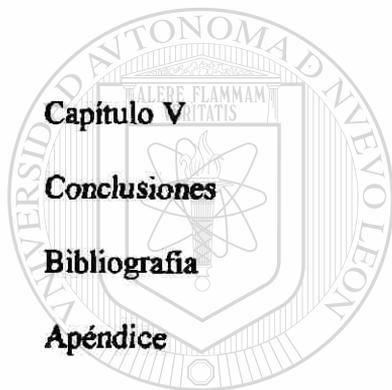
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

®

Capítulo IV

Resultados

4.1 Introducción	18
4.2 Análisis del diagrama de fases	21
4.2.1 Composiciones con estructuras polucitas	22
4.2.2 Fase P	30
4.2.3 Fase E, y E'	35
4.2.4 Fase G	46



Capítulo V

Conclusiones

Bibliografía

Apéndice

51

54

57

UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

INDICE DE FIGURAS

1.1	Dos tetraedros $\text{SiO}_4/\text{AlO}_4$ compartiendo vértices	4
1.2	Estructura de la polucita	6
1.3	Sistema $\text{Cs}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ estudiado por Balmer	9
4.1	Diagramas de fases $\text{Cs}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$	21
4.2	Difractograma de la composición $\text{Cs}_2\text{Ti}_2\text{Si}_4\text{O}_{13}$ (1:2:4)	24
4.3	Diagrama de la unión hipotética $\text{Cs}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}-\text{“Cs}_2\text{Si}_6\text{O}_{13}\text{”}$	25
4.4	Difractograma de las composiciones tipo polucitas	27
4.5	Difractogramas que muestran la estabilidad térmicas de la polucita (No.17)	28
4.6	Diagrama de fases que muestran las composiciones donde se observa la fase P	33
4.7	Patrón de difracción de la fase P (No.34); además se forma algo de polucita más TiO_2	34
4.8	Composiciones estudiadas en la línea hipotética $\text{SiO}_2-\text{Cs}_2\text{TiO}_3$	36
4.9	Difractograma de la fase E en composición $\text{Cs}_2\text{TiSi}_3\text{O}_9$ (No.6)	39
4.10	Difractograma de $\text{Cs}_2\text{TiSi}_5\text{O}_{15}$ obtenido por el método de Rietveld por Balmer [21].	40
4.11	Patrón de difracción de la fase E', en la composición $\text{Cs}_2\text{TiSi}_6\text{O}_{15}$ (No.43)	41
4.12	Difractograma obtenido de la fase R, en la composición $\text{Cs}_2\text{TiSi}_5\text{O}_{13}$ (No.29)	42
4.13	Difractogramas de la composición $\text{Cs}_2\text{TiSi}_5\text{O}_{13}$ (No.29), obtenidas a diferentes tratamientos térmicos.	43
4.14	Difractogramas de las composiciones en la unión $\text{SiO}_2-\text{Cs}_2\text{TiO}_3$	44

4.15	Diagrama de fases de composiciones estudiadas en la región rica en silicio	49
4.16	Difractograma de la composición $\text{Cs}_2\text{Si}_6\text{O}_{13}$, fase G	50



UANL

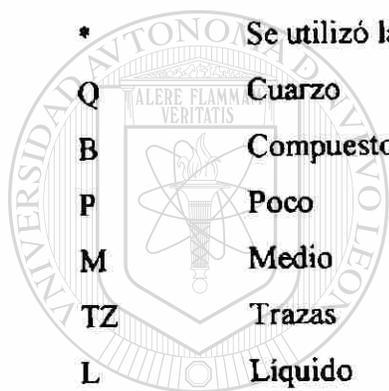
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

ABREVIATURAS

H	Enfriamiento en agua con hielo para obtener un vidrio
EL	Enfriamiento lento
EB	Enfriamiento brusco
TC	Tratamiento tradicional cerámico
T	TiO ₂ rutilo
E	Fase E
α	Polucita
◆	Buena cristalinidad
♣	Estable
*	Se utilizó la misma muestra
Q	Cuarzo
B	Compuestos binarios no identificados
P	Poco
M	Medio
TZ	Trazas
L	Líquido
G	Fase G
R	Fase R
P	Fase P
E'	Fase E'
A	TiO ₂ anatasa

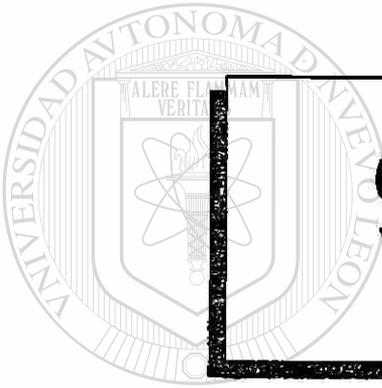


UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS





Resumen

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

RESUMEN

Este trabajo de investigación estuvo enfocado en la búsqueda de nuevas fases con estructura tipo polucita, en el sistema $\text{Cs}_2\text{O-TiO}_2\text{-SiO}_2$. La síntesis se llevó a cabo por el método de reacción de recristalización a partir de un vidrio y la caracterización de las fases estudiadas se realizó mediante la técnica de difracción de rayos x por el método de polvos.

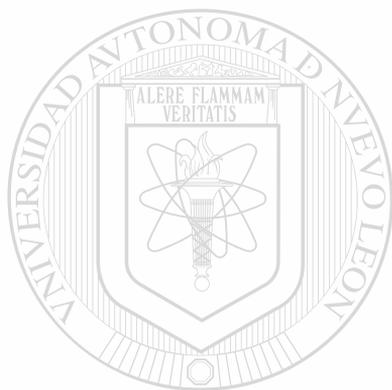
Se establecieron las condiciones de reacción, las cuales fueron a partir de tratamientos térmicos sucesivos por periodos de reacción de 10 a 20 días variando el enfriamiento (lento y brusco), en la región comprendida 5-20% Cs_2O ; 5-60% TiO_2 ; 20-95% SiO_2 , lográndose la estabilidad de algunas fases. Se observó que en un intervalo $\text{Cs}_2\text{Ti}_{2+x}\text{Si}_{4-y}\text{O}_{13}$ ($x= 0-0.5$ $y= 0.5-0.8$). Las muestras cristalizan con la estructura de la polucita, $\text{Cs}_2\text{Ti}_2\text{Si}_4\text{O}_{13}$ y por lo que es posible se forme una solución sólida.

Se encontraron además tres compuestos ternarios uno de ellos en la región rica en silicio con una relación molar (1:1:6) cuya fórmula general es $\text{Cs}_2\text{TiSi}_6\text{O}_{15}$; llamada E', la composición 1:1:3 ($\text{Cs}_2\text{TiSi}_3\text{O}_9$), que tiene un patrón de difracción similar al de E' y es estable a altas temperaturas, esta composición se sintetizó a 950°C y se denominó E, y por último $\text{Cs}_2\text{TiSi}_5\text{O}_{13}$ (fase R) que presenta un patrón de difracción semejante a otro reportado con la composición 1:1:6.

Se observó la formación de $\text{Cs}_2\text{Si}_6\text{O}_{13}$ (denominada G) que tiene una estructura similar a la polucita. No se pudo obtener en forma pura, debido a la gran estabilidad que muestran los vidrios silicotitanatos de cesio.

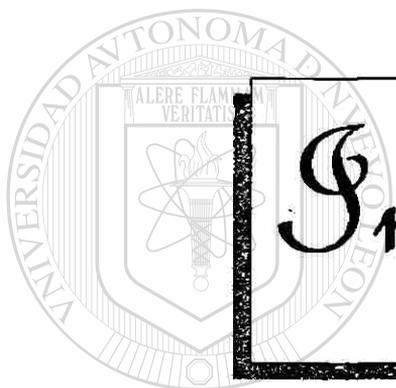
Se encontró una fase nueva denominada P que se encuentra entre 17-22% Cs_2O , 35-60% TiO_2 , 24- 43% SiO_2 , su patrón de difracción no pudo ser identificado

con ningún otro publicado en la literatura y no pudo definirse su composición estequiométrica.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN[®]
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



Introducción

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN[®]
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

1.1 Generalidades

Al silicio lo encontramos de forma abundante en la corteza terrestre, estudios geológicos revelan que más de un 95% del volumen de la corteza terrestre contiene cuarzo. Este se encuentra en depósitos solo o en mezcla con otras rocas formadas por silicatos. Frecuentemente la estructura cristalina del silicio está sustituido parcialmente por cationes de diversas cargas, es muy común que se encuentre el catión Al^{3+} dentro de su red, dando lugar a una gama muy amplia de diversas familias de aluminosilicatos, las cuales se clasifican en función de la valencia Al^{3+} / Si^{4+} , por lo que el estudio de sus propiedades físicas y químicas son esenciales.

Estos materiales son los principales constituyentes de muchos productos cerámicos como: de alfarería, porcelana, refractarios, esmaltes, cementos, vidrios, vitro cerámicos, etc. Es por eso que se han convertido en la base del desarrollo de nuevas tecnologías y los nuevos sistemas de producción.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

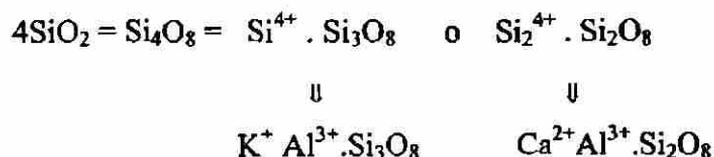
La unidad estructural primaria de los silicatos es el tetraedro $[SiO_4]^{4-}$ en donde el átomo de silicio se encuentra en el intersticio y los átomos de oxígeno en los vértices, y al compartir uno o más átomos de oxígeno, los tetraedros son capaces de unirse para formar cadenas, anillos, láminas etc. Dependiendo de su estructura cristalina presentan diversas formas, como se describe a continuación:

- En cadenas sencillas: pueden ser casi infinitas en longitud y se pueden comparar con la polimerización de materiales orgánicos, los minerales con

esta estructura se llaman piroxenos, como ejemplo tenemos la jadeita $\text{NaAl}(\text{SiO}_3)_2$, y el espodumeno $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$.

- Cadenas dobles: los tetraedros alternados comparten dos o tres átomos de oxígeno, esta clase de minerales se conocen como anfíboles, por ejemplo la tremolita $(\text{OH})_2\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}$ y la grunerita $(\text{OH})_2\text{Fe}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}$.
- Laminares: todos los tetraedros comparten tres átomos de oxígeno como tenemos las arcillas, micas, talco, etc.
- Anillos: cada unidad de SiO_4 comparte dos vértices, un ejemplo es la bentonita.
- Estructura tridimensional: comparten los cuatro oxígenos, se produce la estructura de la sílice.

La clasificación de los aluminosilicatos depende de la relación $\text{Al}^{3+}/\text{Si}^4$, podemos mencionar por ejemplo a los feldespatos que son los minerales más comunes que forman las rocas de la corteza terrestre, en su estructura los tetraedros de sílice y los octaedros de alúmina se sustituyen mutuamente dando lugar a las más variadas combinaciones, en las cuales la carga negativa de los oxígenos terminales se compensa con cationes alcalinos y alcalinoterreos [1]. Se dividen en dos grupos que son, la ortoclasa KAlSi_3O_8 con una estructura monoclinica y la plagioclasa con simetría triclinica. Al grupo de la plagioclasa pertenece la albita $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ y la anorita $\text{CaAlSi}_2\text{O}_6$. El celsiano, $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, es similar a la ortoclasa, en donde el silicio es reemplazado por un ion de aluminio y la diferencia de carga se balancea por el catión que puede ser K^+ , Na^+ , Ba^+ , Ca^{2+} , tal como se muestra a continuación:



Por otro lado, existen las familias de las leucitas con el anión complejo $[\text{AlSi}_2\text{O}_6]$. Estos aluminosilicatos pueden ser clasificados en función de su estructura cristalina, las cuales son:

- I. Tipo cuarzo de alta temperatura, $\text{Li}[\text{AlSi}_2\text{O}_6]$
- II. Tipo keatita también de alta temperatura, $\text{Li}[\text{AlSi}_2\text{O}_6]$
- III. Tipo leucita, aluminosilicato de Na, K, Rb, Cs.

También podemos mencionar a la familia de los clinopyroxenos, en la cual podemos encontrar al espodumeno $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ y la jadeita $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$. En la siguiente tabla presentamos algunos minerales con diferentes estructuras cristalinas [2].

Composición	Nombre del mineral	Tipo de estructura
$\text{Li}[\text{AlSi}_2\text{O}_6]$ -III	γ -Espodumeno	Cuarzo
$\text{Li}[\text{AlSi}_2\text{O}_6]$ -II	β -Espodumeno	Keatita
$\text{Na}[\text{AlSi}_2\text{O}_6]$ - H_2O	Analcima	Leucita
$\text{K}[\text{AlSi}_2\text{O}_6]$	Leucita	Leucita
$\text{Rb}[\text{AlSi}_2\text{O}_6]$	Sintética	Leucita
$\text{Cs}[\text{AlSi}_2\text{O}_6]$	Polucita	Leucita
$\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$	Espodumeno	Clinopyroxeno
$\text{NaAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$	Jadeita	Clinopyroxeno

Otro grupo importante dentro de los aluminosilicatos son las zeolitas, que están constituidas por un esqueleto estructural aniónico rígido, con canales y cavidades bien definidas [3, 4]. La naturaleza iónica del enlace químico del catión y la estructura de la zeolita, permite el intercambio iónico sin alterar la estructura del sólido [4].

Debido a las características que presentan las polucitas, se les considera dentro del grupo de las zeolitas, sin embargo otros autores no las clasifican dentro de estas familias por no tener moléculas de agua dentro de su estructura. Estos compuestos tienen estructura cúbica, y su grupo espacial es $Ia\bar{3}d$. El K y el Cs ocupan largas cavidades del enrejado o celda y tienen un número de coordinación de 12 [8], en donde la unidad $(Al, Si)O_4$ está conectada tetraedricamente entre sí, el Si y el Al están distribuidos al azar formando anillos de 4 y 6 miembros.

La diferencia entre estas estructuras es la posición que ocupa el catión dentro del enrejado, que tiene como consecuencia que varíe el tamaño de la celda así tenemos que, la celda unitaria cúbica contiene 16 sitios largos, a $(\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8})$ que están a lo largo de los canales y 24 sitios pequeños a $(0, \frac{1}{4}, \frac{1}{8})$. En la analcita el Na^+ ocupa 16 de los 24 sitios pequeños, y en la polucita el cesio ocupa los sitios grandes. (Fig. 1.2). La leucita de baja temperatura presenta una estructura tetragonal distorsionada en donde el K^+ ocupa los sitios grandes, pero a alta temperatura, cambia a una estructura cúbica. Estos materiales son importantes desde el punto de vista tecnológico, debido a que poseen grandes cavidades que hacen posible su uso como intercambiadores iónicos, como almacenadores de cesio radioactivo, además muestran propiedades catalíticas, especialmente en el craking del petróleo [9].

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Los átomos de silicio y aluminio, están tetraédricamente coordinados y unidos compartiendo vértices, formando puentes de oxígeno no lineales como se muestra en la Figura 1.1.

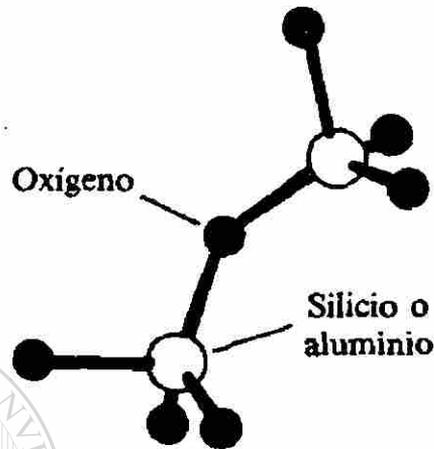


Fig. 1.1 Dos tetraedros $\text{SiO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ unidos por compartición de vértices formando puentes de oxígeno no lineales.

Semejante a la zeolita, el feldespato posee una estructura tridimensional y más cerrada que las zeolitas. Todos los feldespatos cristalizan en cualquiera de los dos sistemas cristalinos el monoclinico o el triclinico; es muy raro encontrar zeolitas que muestren un sistema cristalino de menor simetría al monoclinico [5].

La variedad de estructuras químicas que tienen estos minerales, se basa principalmente en la diversidad de especies estructurales que pueden aceptar como: Na^+ , K^+ , Rb^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} .

Como la analcita $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$, la polucita $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ y la leucita KAlSi_2O_6 , son minerales que tienen una estructura muy similar, se consideran estructuras tipo y forman grandes familias de compuestos. Estos pueden obtenerse sintéticamente o encontrarse en la naturaleza [6,7].

Debido a las características que presentan las polucitas, se les considera dentro del grupo de las zeolitas, sin embargo otros autores no las clasifican dentro de estas familias por no tener moléculas de agua dentro de su estructura. Estos compuestos tienen estructura cúbica, y su grupo espacial es $Ia3d$. El K y el Cs ocupan largas cavidades del enrejado o celda y tienen un número de coordinación de 12 [8], en donde la unidad $(Al, Si)O_4$ está conectada tetraédricamente entre sí, el Si y el Al están distribuidos al azar formando anillos de 4 y 6 miembros.

La diferencia entre estas estructuras es la posición que ocupa el catión dentro del enrejado, que tiene como consecuencia que varíe el tamaño de la celda así tenemos que, la celda unitaria cúbica contiene 16 sitios largos, a $(\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8})$ que están a lo largo de los canales y 24 sitios pequeños a $(0, \frac{1}{4}, \frac{1}{8})$. En la analcita el Na^+ ocupa 16 de los 24 sitios pequeños, y en la polucita el cesio ocupa los sitios grandes. (Fig. 1.2). La leucita de baja temperatura presenta una estructura tetragonal distorsionada en donde el K^+ ocupa los sitios grandes, pero a alta temperatura, cambia a una estructura cúbica. Estos materiales son importantes desde el punto de vista tecnológico, debido a que poseen grandes cavidades que hacen posible su uso como intercambiadores iónicos, como almacenadores de cesio radioactivo, además muestran propiedades catalíticas, especialmente en el craking del petróleo [9].

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

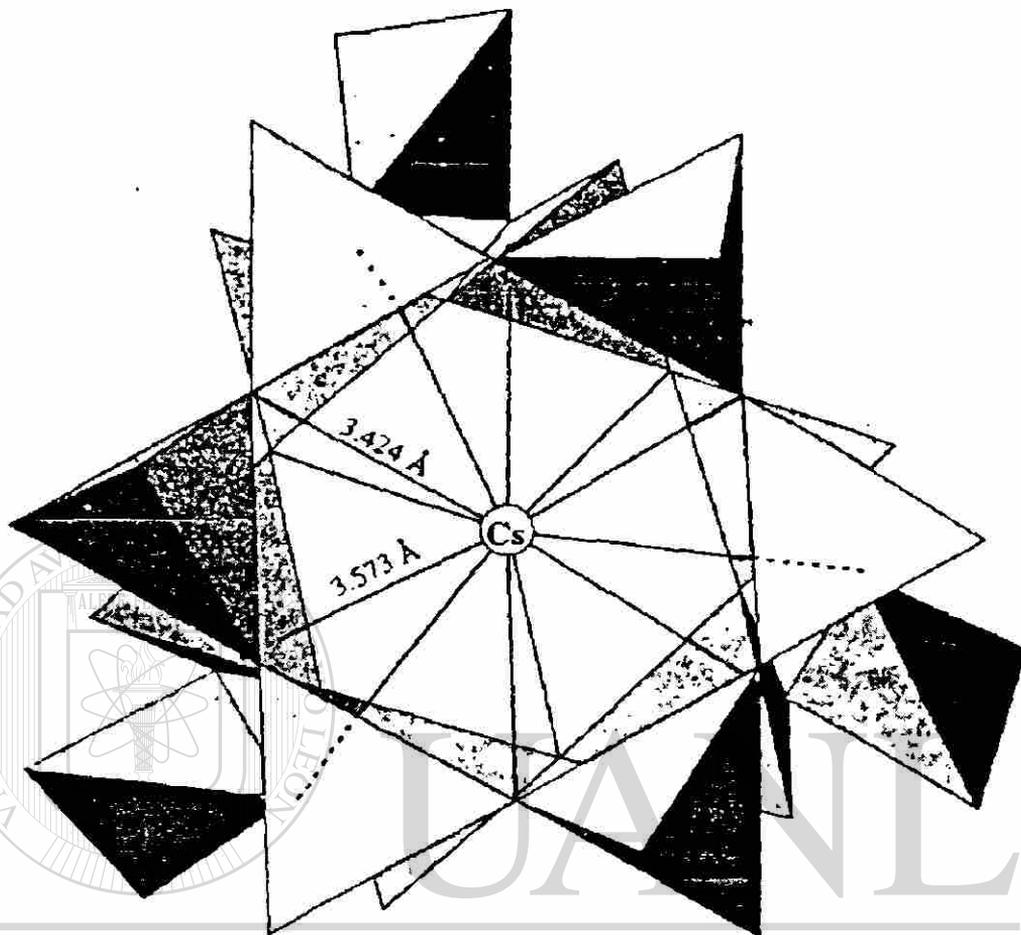


Fig.1.2 Estructura de la polucita

1.2 Antecedentes

Se han estudiado varios compuestos isoestructurales de la polucita y la leucita que contienen iones insertados en lugar del aluminio.

Torres-Martínez y colaboradores [7] encontraron nuevas familias de silicatos del tipo $Cs_2MSi_5O_{12}$ con $M = Be, Mg, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd$ y además el compuesto $Rb_2MSi_5O_{12}$, donde $M = Mg, Fe, Co, Zn$. Estos son compuestos isoestructurales a las

polucitas y poseen una simetría cúbica, con grupo espacial $Ia3d$, estas nuevas fases se les denominó tipo “ α ”.

Otras familias basadas en los germanatos [10] la denominaron fases β , y su fórmula general es $A_2MGe_5O_{12}$, en donde $A = Rb, Cs$, y $M = Be, Mg, Co, Zn, Ni, Fe, Cu, Cd$. Estos germanatos también son cúbicos con una estructura relacionada al de la polucita, y su grupo espacial es $I43d$. Por otro lado, al introducir iones trivalentes [8] se forma otro grupo de compuestos cuya fórmula general es $AMGe_2O_6$ en donde $A = Rb, Cs$; $M = B, Al, Ga, Fe, Cr$ y muestran la estructura β . Estas nuevas polucitas fueron sintetizadas por el método tradicional cerámico, y se reportan sus patrones de difracción para cada uno de ellos [11].

Estos materiales cerámicos tienen grandes usos o aplicaciones, como es en catálisis, en la fabricación de soportes de piezas dentales y de circuitos integrales. La leucita al agregarle polucita mejora su coeficiente de expansión térmica y por consiguiente sus propiedades refractarias, por lo tanto se utiliza en la fabricación de porcelana dental [12].

D.Mazza [9] sintetizó por el método sol-gel una estructura tipo polucita sustituyendo al aluminio por Fe y B, la mutua sustitución no fue total debido a la diferencia de los radios iónicos. Las fases obtenidas fueron caracterizadas por difracción de rayos x y análisis termogravimétrico, lográndose sintetizar las siguientes composiciones: $CsFeSi_2O_6$, $Cs(Fe_{0.5}B_{0.5})Si_2O_6$ y $CsBSi_2O_6$.

Otro método de síntesis que ha sido usado, es el de prensado en caliente y el de la cristalización basados en la fabricación de vidrios cerámicos. En cambio, J. Bruce utiliza el método de aspersión por flama para preparar el vidrio, que es utilizado como precursor. Estos vidrios cerámicos compuestos esencialmente de

polucita ($\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$) son excelentes refractarios, poseen buena durabilidad química y bajo coeficiente de expansión térmica [13].

Los silicatos pueden reaccionar también con los titanatos formando los silicotitanatos, algunos de estos tienen estructura de zeolita tipo polucita como el $\text{CsTiSi}_2\text{O}_{6.5}$. En este caso, el Al^{3+} es sustituido por Ti^{4+} , y ha sido utilizado como receptor de residuos nucleares [14].

El interés por sintetizar compuestos silicotitanatos, se debe a que se ha demostrado que tienen excelentes propiedades químicas, térmicas y una buena estabilidad radioactiva, por lo tanto, se ha utilizado para remover cesio radioactivo en desechos tóxicos [15].

Anthony, Dosch y Philip [16,17] sintetizaron un silicotitanato cristalino, en donde el sodio, el potasio y el rubidio pueden ser reemplazados o intercambiados por cesio radioactivo. Estos materiales resultaron ser mucho más estables que algunas zeolitas, como la clinoptilolita, por ser altamente selectivos. A este material, el hidruro cristalino de silicotitanato, le llamó TPM-S o CST.

Se han realizado estudios a la serie de silicotitanatos por intercambio iónico, para remover selectivamente el estroncio 89 y el cesio 137 en diferentes aguas contaminadas. Trabajo que se realizó en el Departamento de Química de la Universidad de Texas en conjunto con las compañías Allied Signal y Pacific Northwest National Laboratory [18].

Balmer y Benker investigaron el sistema $\text{Cs}_2\text{O-TiO}_2\text{-SiO}_2$ utilizando como método de síntesis el de sol-gel [19]. Prepararon varias composiciones, sin embargo algunas de ellas no se lograban cristalizar; por consiguiente, limitaron su área de estudio comprendida entre 14-20% mol de Cs_2O , 29-40% mol de TiO_2 y 40-57% mol



Importancia de los
diagramas de fases

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

CAPÍTULO II

IMPORTANCIA DE LOS DIAGRAMAS DE FASES

2.1 Determinación del diagrama de fases

Uno de los problemas importantes en el estudio de los diagramas de fases es determinar las fases presentes, cuando los componentes se encuentran en equilibrio entre sí y ha cesado toda reacción posible entre ellos.

El equilibrio termodinámico de un sistema se conoce si:

- Las propiedades del sistema no cambian con el paso del tiempo.
- Las fases pueden obtenerse acercándose por más de una dirección (ya sea variando la temperatura, la presión o la materia prima utilizada).
- Por medio del balance de materia, las cantidades de los componentes en cada una de las fases, deben sumar la cantidad total de los componentes del sistema.

Cuando las fases cambian al incrementar el tiempo de reacción, significa que el sistema no ha alcanzado el equilibrio. Es por eso que en la práctica, cuando una fase ha alcanzado su equilibrio, se recomienda *continuar con su tratamiento térmico* por el tiempo necesario, hasta que no se observen cambios entre sus fases ni entre las proporciones, para tener la certeza de que se ha obtenido la estabilidad del material.

Los cambios de una fase a otra en una composición cualquiera, comprenden reacomodamientos de los átomos de un material. Los cambios que sufre un polimorfo requiere de un mínimo de reacomodamiento y pueden efectuarse rápida o lentamente; entonces el equilibrio depende del programa de calentamiento, en donde los

parámetros que lo gobiernan, temperatura y tiempo son los que definen y permiten la difusión de los iones a través del material.

El equilibrio está gobernado por la probabilidad termodinámica, la entropía al multiplicarse por la temperatura (T) da una energía que aumenta conforme se calienta el cuerpo. El cambio en la energía libre ΔG ocurre cuando hay un cambio en el calor ($-T\Delta S$) o sea que $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ en donde ΔH es la entalpía o calor total. Con lo que podemos decir que: *dos fases de un elemento están en equilibrio, a presión constante, si $\Delta G = 0$. De manera que, sus energías libres son exactamente las mismas, en caso contrario la fase con energía libre más baja es la que se encuentra en equilibrio.*

Una fase está en equilibrio, cuando la energía libre de la mezcla es mínima con respecto a los cambios en la composición y los potenciales químicos. Conociendo el potencial químico podemos saber si la reacción se lleva a cabo o no y si está en equilibrio; entendiéndose como potencial químico a la medida de la rapidez del cambio de energía libre con respecto a la composición, es decir que los componentes de una mezcla se redistribuyen hasta que su potencial químico se iguala, lo que puede significar una reducción en su número de fases como por ejemplo $\alpha + \beta \rightarrow \alpha$ o de la formación de otras fases $\alpha + \beta \rightarrow \alpha + \gamma$.

2.2 Importancia del estudio del diagrama de fases en el área de la química cerámica.

Durante años y aún hoy en día, muchos tecnólogos ceramistas y vidrieros son de la opinión que el estudio y utilización de los diagramas de fases, no tienen utilidad práctica, porque la mayoría de los materiales cerámicos y vítreos se obtienen lejos del equilibrio; se creía en este concepto desde los primeros años de este siglo e incluso muchos afirmaban que la química de la cerámica era una química de reacción incompleta, pero debido a los grandes avances tecnológicos de estos últimos años estas ideas han sido descartadas por varias razones:

- 1) Durante la cocción, aún a temperaturas bajas se forman importantes cantidades de fases vítreas, lo que permite una difusión más rápida de los componentes.
- 2) En el proceso de sinterizado las velocidades de difusión son más elevadas de lo que se creía en otra época, aún sin la formación de fases vítreas.
- 3) Se tiende a utilizar una granulometría cada vez más fina, lo que permite acercarse con mayor rapidez a la condición de equilibrio.
- 4) La industria tiende cada vez más a trabajar con materia prima más pura y más controlada, para facilitar el proceso de la reacción.

Se puede afirmar que hoy en día los procesos cerámicos están más cerca del equilibrio, que en épocas anteriores e incluso se puede decir que muchos productos cerámicos especialmente los obtenidos a altas temperaturas, como los refractarios, y los cementos, se encuentran en el punto de equilibrio.

Por medio del estudio de diagramas de fases, podemos predecir que ocurrirá en ciertas condiciones de trabajo, sin embargo, un proceso ideal no es solo aquel que acerca al sistema a las condiciones de equilibrio termodinámico, sino el que lleva a la fabricación de un producto, que cumpla con los requerimientos exigidos. Un ejemplo lo tenemos en los vidrios y en las fases vítreas, las cuales están muy alejadas de las condiciones de equilibrio, sin embargo no son materiales estables. En este caso los diagramas de fases son de gran importancia práctica, pues indican cuáles son los compuestos cristalinos que aparecen en caso de desvitrificación, además sirve de guía para ubicar las composiciones cerca de los eutécticos y evitar la preparación de numerosas muestras.

El conocimiento y uso de los diagramas de fases, es por lo tanto, una herramienta imprescindible para el tecnólogo moderno. En su forma actual, fueron desarrollados, entre otros autores, por Gibbs y por Rozeboom [22].



Método experimental

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

CAPÍTULO III

METODO EXPERIMENTAL

3.1 Desarrollo del proceso de la síntesis de las fases

Se prepararon una serie de composiciones dentro del sistema $\text{Cs}_2\text{O-TiO}_2\text{-SiO}_2$, mediante mezclas estequiométricas de carbonato de cesio (Cs_2CO_3), óxido de titanio (TiO_2) y óxido de silicio (SiO_2), todos grado reactivo (Aldrich al 99.99% de pureza). El Cs_2CO_3 fue secado a 200°C durante 3 hrs, el SiO_2 y el TiO_2 no se le dio ningún tratamiento previo. Para todos ellos, se analizó su pureza por difracción de rayos x, comparando los patrones obtenidos con los reportados en el PDF (Powder diffraction files) [23].

Se pesaron de 1 a 3 gramos varias mezclas de diferentes composiciones. Se molieron en un mortero de ágata, agregándole un poco de acetona para homogeneizar la mezcla por un tiempo de 10-15 minutos, hasta la completa evaporación del solvente. Se colocaron en crisoles de platino y se sometieron a un tratamiento inicial de 600°C - 750°C , mediante incrementos de temperatura de 50°C cada 30 minutos, para descarbonatar el Cs_2CO_3 y obtener el Cs_2O , dentro del seno de la reacción. Los polvos obtenidos fueron sometidos a diferentes tratamientos térmicos durante varios intervalos de tiempo, para permitir la reacción química entre los reactivos iniciales.

Se utilizaron diferentes métodos para la determinación del equilibrio y el desarrollo de la reacción entre las diferentes fases, siendo las siguientes:

- a) El cerámico: que consiste en hacer reaccionar las materias primas elevando la temperatura periódicamente, efectuando moliendas después de cada reacción hasta alcanzar el equilibrio, teniendo cuidado de evitar la formación de la fase líquida. El intervalo de temperatura utilizado fue de $750\text{-}900^\circ\text{C}$ por un período

de 12 a 72 h utilizando como contenedores láminas de platino o crisoles de porcelana.

- b) El de recristalización de la fase vítrea: está se basa en calentar el material a temperaturas superiores a la de liquidus, hasta alcanzar la fusión completa de los reactivos. Una vez que la muestra se encuentra en la fase líquida, se enfría rápidamente para obtener un vidrio a temperatura ambiente. Posteriormente se efectúa el proceso de recristalización, es decir que el vidrio se mantiene a temperaturas bajas durante el tiempo suficiente para permitir la formación de las fases a temperaturas menores del solidus.

Para obtener la fase vítrea, las muestras se sometieron a temperaturas desde 1100 a 1400°C. Una vez formado el líquido, se mantenía a esa temperatura por un tiempo de 1 a 2 h para homogeneizar la mezcla, inmediatamente después se hizo un enfriamiento rápido colocando el crisol de platino en un recipiente de agua con hielo, teniendo cuidado de que ésta no entrara dentro del crisol. Pequeñas cantidades de material vítreo se colocaron en recipientes de platino, y se realizaron varios tratamientos térmicos, para su recristalización, desde 600 hasta 1000°C y por largos períodos de reacción de 5 a 15 días

- c) Enfriamiento brusco: esta técnica permite obtener a temperatura ambiente las fases presentes que se forman a temperaturas elevadas, esto es, la muestra se mantiene a temperatura constante durante varias horas o días y posteriormente se enfría rápidamente sobre un líquido a temperatura ambiente. Para ello, a partir de la fase vítrea se tomaron pequeñas cantidades de muestra y se colocaron en sobrecitos de platino cerrados y se sometieron a diversos tratamientos térmicos, que variaron desde 800°C hasta 1050°C por largos períodos de reacción de 5 a 15 días. Para su enfriamiento se dejaban caer en un recipiente que contenía mercurio.

El desarrollo de todas las reacciones fue monitoreado continuamente utilizando la técnica de difracción de rayos x, por el método de polvos, y con el microscopio óptico de luz polarizada para determinar las fases, observar la cristalinidad y la presencia de la fase líquida en las diferentes reacciones.

3.2 Caracterización de las muestras

Las técnicas instrumentales, tales como la difracción de rayos x y la microscopía óptica de luz polarizada son herramientas de gran valor científico para analizar diversos aspectos de las reacciones químicas que ocurren en el estado sólido. Estas técnicas nos proporcionan información valiosa sobre las propiedades de las sustancias como son, la presencia o ausencia de fases, impurezas que puedan afectar las propiedades, el tipo de estructura, el grado de cristalinidad, etc.

3.3 Difracción de rayos x en polvos

Cuando una muestra policristalina, es sometida a la acción de una radiación monocromática y provoca un efecto de interferencia bien pronunciada en forma de conos coaxiales, el resultado es una serie de reflexiones propias del cristal, que originan un patrón característico para la fase cristalina presente en dicha sustancia. Es decir, sus posiciones con respecto al haz incidente brindan información que permiten determinar las características geométricas, dimensiones de la celda, tipo de estructura etc., el cual se usa como huella digital para su identificación cualitativa. Una vez que obtenemos este patrón, se comparan con los que se encuentran en el archivo de datos del PDF [23].

Esta técnica es básica para estudiar las reacciones químicas en materiales sólidos, ya que nos permite monitorear la formación y el proceso de cristalización de las fases durante la síntesis de compuestos. En este trabajo, se utilizó un difractor marca Siemens D-5000 con radiación monocromática de $\text{Cu K}\alpha=1.5418 \text{ \AA}$ y filtro de

Ni. El tiempo de exposición de la muestra a la radiación de rayos x fue de 30 minutos en un intervalo en 2θ de 10° - 65° utilizando una velocidad de 3° /minuto con un voltaje de 35 kV y un amperaje de 25 mA.

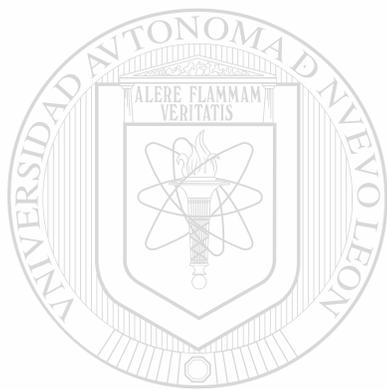
3.4 Microscopía óptica

Las muestras fueron observadas con un microscopio de luz polarizada, con el fin de analizar la homogeneidad y pureza de los vidrios y ver la presencia y forma de las fases cristalinas. Se trituraron en un mortero de cerámica, para disminuir el tamaño de partícula, se colocaron pequeños granos en un portaobjeto agregándole un líquido (tolueno) cuyo índice de refracción es semejante al del vidrio, para evitar la dispersión de la luz.

Con el microscopio es posible observar y determinar de una manera más eficiente y rápida la formación de la fase líquida, en las mezclas que han sido sometidas a diferentes tratamientos térmicos.

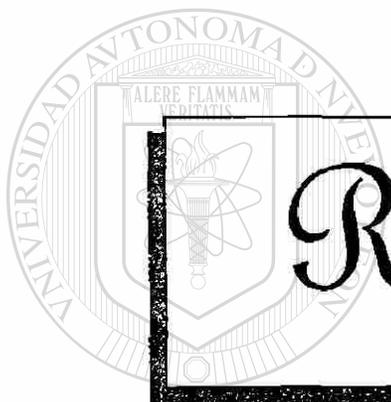
Algunas sustancias son anisótropas, es decir tienen propiedades distintas según la dirección del eje del cual se midan. En esos materiales, la velocidad de la luz depende de la dirección en que ésta se propaga a través de ellos. Algunos cristales son birrefringentes y presentan doble refracción, la luz se separa en dos partes que avanza con velocidades diferentes. La componente cuyo vector eléctrico vibra en un plano que contiene el eje óptico se le denomina rayo ordinario; su velocidad es la misma en todas las direcciones del cristal, y cumple la ley de refracción de Snell. La componente que vibra formando un ángulo recto con el plano, que contiene el eje óptico, constituye el rayo extraordinario, y la velocidad de este rayo depende de su dirección en el cristal. Si el rayo ordinario se propaga a mayor velocidad que el rayo extraordinario, la birrefringencia es positiva, en caso contrario la birrefringencia es negativa.

Cuando un cristal es biáxico, la velocidad depende de la dirección de propagación para todos los componentes. Cuando una muestra anisotrópica se observa al microscopio, la luz que llega al polarizador se divide en dos rayos diferentes, uno de los rayos es eliminado por el polarizador y el otro llega al ojo del observador, así es posible observar el tamaño y extinción de la luz de las fases cristalinas. En cambio los cristales cúbicos son isotrópicos con respecto a la propagación de la luz, la luz que es transmitida por el polarizador es eliminada. Un material vítreo se comporta como un cristal cúbico, por lo tanto no se pueden distinguir cuando se observan al microscopio.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN[®]
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



Resultados

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



CAPÍTULO IV

RESULTADOS

4.1 Introducción

Este trabajo de investigación estuvo enfocado en la búsqueda de nuevas fases con estructura tipo polucita, en el sistema $\text{Cs}_2\text{O-TiO}_2\text{-SiO}_2$. Para ello, se inició este estudio con la composición $\text{CsTiSi}_2\text{O}_{6.5}$, usando el método tradicional cerámico para su síntesis. Como no se lograba obtener la fase totalmente pura, se cambió el procedimiento por el método de recristalización a partir de un vidrio. Se utilizaron diferentes velocidades en el enfriamiento (lentos y bruscos) para favorecer su reacción, y aún así, $\text{CsTiSi}_2\text{O}_{6.5}$ mostraba la presencia de trazas relacionadas a otra fase desconocida. Por consiguiente, fue necesario estudiar otras composiciones en el diagrama de fases, dentro de la siguiente región: Cs_2O (5-35%) TiO_2 (0-60%) SiO_2 (20-90%). En la Figura 4.1 se presentan las composiciones que se encuentran en la región estudiada, representadas en % molar.

Para interpretar los resultados obtenidos en términos de un diagrama en equilibrio, ha sido bastante difícil. En particular para encontrar las condiciones óptimas de reacción y determinar, cuáles son las fases que se encuentran en el equilibrio. Se realizaron las reacciones en estado sólido, por el método tradicional cerámico, a temperaturas bajas con períodos de reacción cortos de 5 a 12 horas; como el material permanecía amorfo, fue necesario cambiar la metodología del proceso de la reacción como se describe en la sección 3.1 (a, b, c) del capítulo 3. La mayoría de las composiciones mostraron ser estables a bajas temperaturas, sin embargo, el sistema resultó ser muy complejo, debido a la dificultad para seleccionar las condiciones ideales para obtener el equilibrio, por las siguientes razones:

1. Se necesitan tiempos largos de reacción desde 5 hasta 20 días a temperaturas bajas de 700 - 850°C y posteriormente de 2 a 3 días a temperaturas de 900-1000°C, esto se debe probablemente a la muy lenta cristalización de los compuestos binarios que se encuentran en los sistemas $\text{Cs}_2\text{-SiO}_2$ y $\text{Cs}_2\text{-TiO}_2$.
2. El hecho de que existen problemas cinéticos en la transformación estructural de los silicotitanatos, y que estos procesos ocurren a velocidades muy lentas [22].
3. En algunos casos ocurren transformaciones martensíticas, produciendo fases metaestables, debido a que pueden ocurrir cambios en la estructura cristalina y no en la composición de la fase. Para ello, es necesario considerar la velocidad de enfriamiento y analizar los resultados con diferentes tipos y velocidades de enfriamientos [22].
4. Hasta este momento el estudio sobre los compuestos binarios reportados, en los sistemas $\text{Cs}_2\text{O-SiO}_2$ y $\text{Cs}_2\text{O-TiO}_2$ es escaso, por lo que también fue difícil el poder determinar los triángulos de compatibilidad en este diagrama.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

Actualmente quedan varias dudas sin resolver, en particular no conocemos aún la correlación que existe entre las fases del sistema $\text{Cs}_2\text{O-TiO}_2\text{-SiO}_2$. A pesar de la evidente lentitud en la velocidad de reacción, que fue uno de los factores principales necesarios para el desarrollo y cristalización de la reacción, fue posible detectar la presencia de tres o cuatro fases adicionales a la polucita. Estas se encuentran dentro de las uniones hipotéticas $\text{SiO}_2\text{-"Cs}_2\text{TiO}_3\text{"}$ y $\text{Cs}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}\text{-"Cs}_2\text{Si}_6\text{O}_{13}\text{"}$ (Fig. 4.1). Los compuestos " Cs_2TiO_3 " y $\text{Cs}_2\text{Si}_6\text{O}_{13}$ " no se han reportado como fases estables, sin embargo existen los compuestos isoestructurales Rb_2TiO_3 (PDF 27-0561) y $\text{Cs}_2\text{Ge}_6\text{O}_{13}$ (PDF 24-0251).

La información que se tiene sobre la síntesis y la caracterización estructural de los tres subsistemas binarios, se puede señalar que es escasa, lo que contribuyó a la confusión en el análisis de algunos resultados, por lo tanto, no fue posible poder correlacionar el equilibrio entre las fases para todas las composiciones estudiadas, por consiguiente fue difícil obtener conclusiones contundentes.

A continuación se presentan los conocimientos sobre los compuestos binarios que se reportan en la literatura. En el sistema $\text{Cs}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ se conocen dos compuestos: $\text{Cs}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (PDF: 19-0317), sintetizado por cristalización a partir de un vidrio entre $1060 - 1065^\circ\text{C}$, no se conoce que tipo de estructura posee y $\text{Cs}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ (PDF: 19-0318), se obtuvo a 945°C utilizando el mismo método de síntesis anterior y muestra una simetría hexagonal.

En el sistema $\text{Cs}_2\text{O}-\text{TiO}_2$ hay tres compuestos: $\text{Cs}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}$ (PDF: 38-0172), con simetría monoclinica; $\text{Cs}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ (PDF: 38-0170), el tipo de estructura que presenta es ortorrómbica centrada en el cuerpo, en donde $a = 3.825\text{Å}$, $b = 17.27\text{Å}$ y $c = 2.96\text{Å}$; fue sintetizada a 800°C a partir de $\text{Cs}_x\text{Mg}_{x/2}\text{Ti}_{2-x/2}\text{O}_4$; y sobre $\text{Cs}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ hay dos patrones de difracción reportados (PDF: 32-0268 y 38-0010), presenta una estructura monoclinica, se sintetizó por reacción de estado sólido utilizando como reactivos CsCl y $\text{Ti}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ a 460°C .

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Sobre el sistema $\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ no se conoce ningún compuesto binario. Por último, los compuestos ternarios reportados además de la polucita se conoce la fase $\text{Cs}_2\text{TiSi}_6\text{O}_{15}$, que tiene una simetría monoclinica $C2/c$ con parámetros de red $a = 13.386\text{Å}$, $b = 7.423\text{Å}$, $c = 15.134\text{Å}$ y $\beta = 107.71^\circ$ y cuya estructura cristalina fue determinada por Balmer [21]. Su estructura consiste en octaedros de Ti aislados y tetraedros de silicio que comparten todos los vértices para formar un esqueleto, el cual contiene grandes cavidades donde se localizan los átomos de cesio. Cada cavidad está rodeada por tres anillos de 5 miembros, dos anillos de 6 miembros y dos de 8 miembros. Las cavidades están unidas a través de los anillos de 8 miembros

formando canales paralelos a la dirección [101]. Los iones de cesio se encuentran formando pares a lo largo de los canales, y están separados por una distancia de 3.76Å.

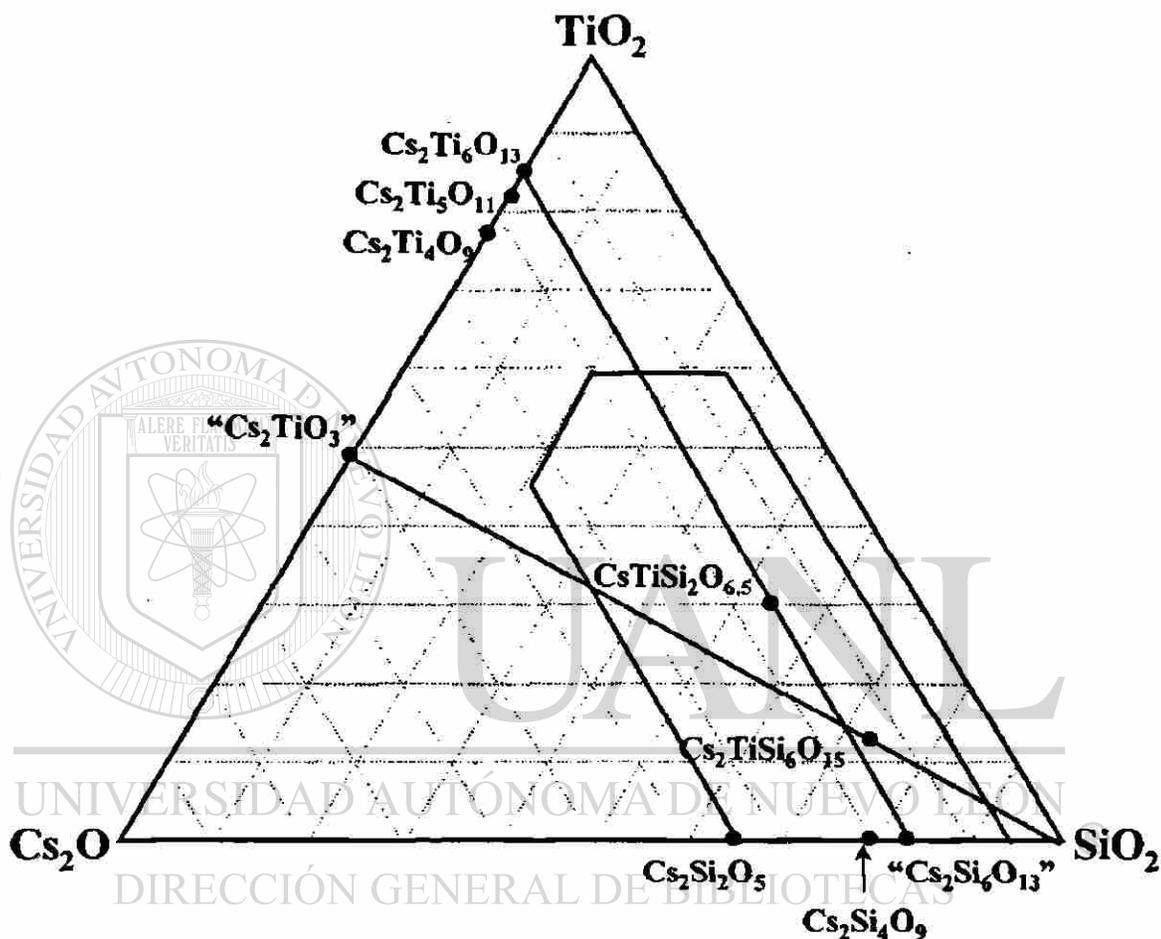


Fig. 4.1 Diagrama de fases $\text{Cs}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ donde se muestra la región estudiada y las líneas hipotéticas " Cs_2TiO_3 "- SiO_2 y " $\text{Cs}_2\text{Si}_6\text{O}_{13}$ "- $\text{Cs}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$.

4.2 Análisis del diagrama de fases

Para lograr establecer las composiciones y estabilidad de las diversas fases fue necesario hacer una gran cantidad de reacciones con diferentes condiciones de calentamiento. Se prepararon aproximadamente 40 composiciones a partir de mezclas

estequeométricas, las diferentes reacciones realizadas fueron monitoreadas por difracción de rayos x. Varios de los tratamientos térmicos se repitieron para comprobar si los resultados eran reproducibles.

4.2.1 Composiciones con estructura de la polucita

Iniciamos el estudio de los silicotitanatos de cesio con la composición 1:2:4 en el sistema $\text{Cs}_2\text{O-TiO}_2\text{-SiO}_2$, con fórmula general $\text{CsTiSi}_2\text{O}_{6.5}$ (No.1) que es isoestructural a la polucita de acuerdo a Balmer [19]. Se preparó esta composición a través del método tradicional cerámico por reacción de estado sólido, el cual consistió en descarbonatar la mezcla y someterla a un tratamiento térmico entre 800 y 900°C, por periodos cortos de tiempo de 5 a 24 h.

Por difracción de rayos x en polvos, se observó que la mayoría de las reflexiones principales correspondían al patrón de la polucita. Los difractogramas fueron comparados con el compuesto $\text{Cs}_2\text{Fe}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$ (PDF: 45-0418), la cual se usó como referencia y es conocido como α polucita. Sin embargo, los difractogramas presentaban algunas reflexiones extras que no pudieron ser identificadas con valores de 2θ a 24.4, 26.6, 27.5, 28.5 y 34.1, cuyas distancias interplanares corresponden a: 3.65, 3.35, 3.25, 3.13 y 2.62 (Å). Se trataron de eliminar estas reflexiones que inicialmente se consideraron como impurezas, incrementando la temperatura y/o el tiempo de reacción, sin embargo se observó que aumentaban su intensidad.

Como no se logró eliminar estos máximos de difracción, se decidió cambiar el método de síntesis, llevando el material a fusión total para formar un vidrio y después recristalizar pequeñas proporciones de muestras a diferentes temperaturas entre 800-950°C, variando a su vez la velocidad de enfriamiento, lentos y bruscos (descrito en el Cap. 3.1 b, c). A pesar de ello, seguían presentándose estas reflexiones que mostraron ser muy estables a temperaturas elevadas (1000°C). Estos resultados mostraron la existencia de otra fase además de la polucita. A ese conjunto de

reflexiones la llamamos fase E, la cual será descrita en la sección 4.2.3. En la figura 4.2 se observan algunos difractogramas obtenidos a diferentes temperaturas.

Al no poder aislar la fase de la polucita (la cual denominamos α) se decidió preparar una serie de mezclas, manteniendo fija la composición molar del óxido de cesio (14.3%), y aumentar la cantidad de óxido de titanio. En la Figura 4.3 se señalan algunas de estas composiciones, en la unión hipotética $\text{Cs}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ -“ $\text{Cs}_2\text{Si}_6\text{O}_{13}$ ” en el diagrama ternario. Se encontró que, al incrementar la cantidad de óxido de titanio disminuía la intensidad de las reflexiones de la fase E. A concentraciones cercanas al 40% de óxido de titanio, desaparecen los picos correspondientes a la fase E pero se detecta la aparición del óxido de titanio, obteniendo solamente la formación de α + rutilo en las composiciones que contienen de 42 a 50% de óxido de titanio. A temperaturas mayores de 1000°C inicia la fusión de α , quedando la región de fase primaria, TiO_2 + líquido.

Cabe señalar, que las mezclas preparadas por los diversos métodos de síntesis utilizados y sometidos a los diferentes tratamientos térmicos se pesaron antes y después de cada reacción, para observar la posible pérdida de Cs_2O por volatilización. Sin embargo, pensando aún en la posibilidad que hubiese una pérdida en peso se juzgó adecuado incrementar la cantidad de óxido de cesio a un 15%, y estudiar compuestos aproximadamente entre 30 y 40% de TiO_2 .

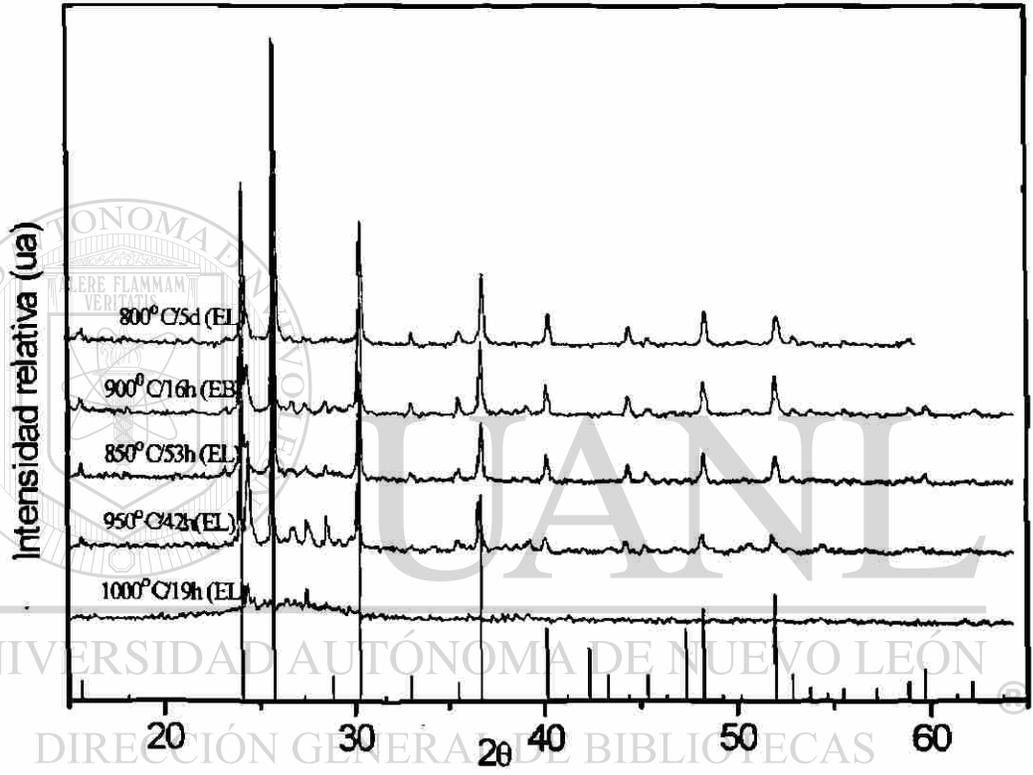


Fig. 4.2 Composición 1, $\text{Cs}_2\text{Ti}_2\text{Si}_4\text{O}_{13}$ (1:2:4)

Fase POLUCITA

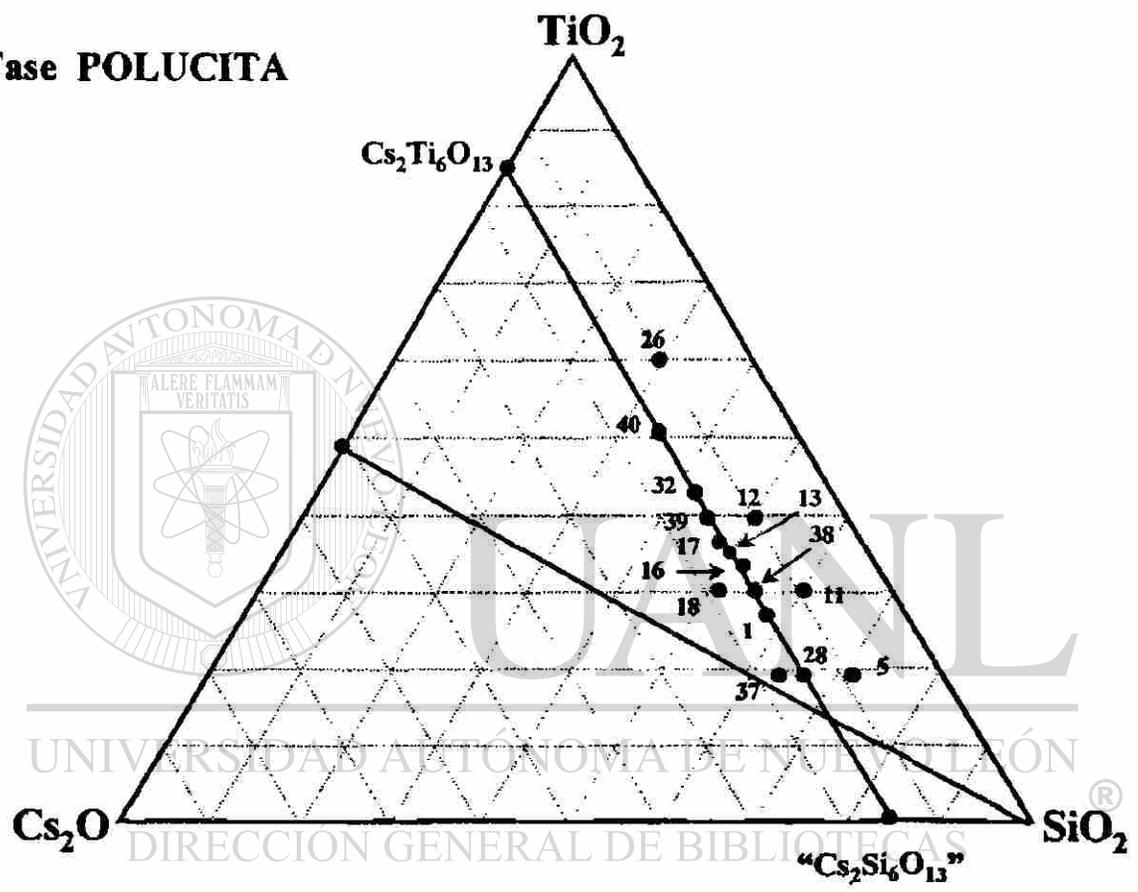


Fig. 4.3 Composiciones estudiadas en la unión hipotética " $Cs_2Si_6O_{13}$ "- $Cs_2Ti_6O_{13}$.

Las composiciones 13, 16 y 17, mostraron la polucita pura sin la presencia de la fase E, estas muestras se sintetizaron por cristalización a 800°C, a partir de un vidrio por tiempos largos de reacción, de 6 a 20 días (Fig. 4.4). A temperaturas mayores de 850°C, las muestras 13 y 16 mostraron indicios de la formación de E y la intensidad de las reflexiones aumentaba con la temperatura. Por consiguiente, la composición 17 (esto es, 15.0% Cs₂O, 37% TiO₂, 48% SiO₂) mostró ser la más estable a temperaturas mayores de 950°C, sin importar el tipo de enfriamiento utilizado. En la Figura 4.5 se observan los difractogramas con los diferentes tratamientos térmicos realizados en la composición 17, es importante hacer notar que aún a 1000°C continua la polucita pura, solo que la intensidad de sus reflexiones disminuye debido a que inicia la fusión.

Al movernos en el sistema hacia la región rica en silicio, se notó claramente la presencia y el incremento en la intensidad de los picos que pertenecen a la fase E, además de detectar la formación de cuarzo. Se estudiaron composiciones hacia la izquierda de la unión "Cs₂Si₁₆O₁₃" – Cs₂Ti₆O₁₃ para delimitar la región de la polucita (composiciones 26, 12, 11, 5). Estas composiciones fueron sintetizadas a partir de un vidrio y con largos periodos de reacción (aproximadamente 20 días) registrando una mezcla de fases. Entre 40 y 60 % de TiO₂, se forma T + α + E y a mayor contenido de SiO₂ (60%), disminuye la proporción de α y se detecta claramente la presencia de sílice, ya sea como cuarzo o cristobalita. En el apéndice 1 se muestran algunos de los resultados obtenidos en las diferentes composiciones, con diversos tratamientos térmicos.

Hasta el momento podemos señalar que la polucita por reacción del estado sólido, se obtiene en forma pura en un intervalo extenso de composiciones entre un 32% a 37% de óxido de titanio, con una concentración de óxido de cesio entre 14.3 a 15.1%, siendo la composición 17 la que mostró ser la más estable en un rango amplio de temperaturas (Fig. 4.5).

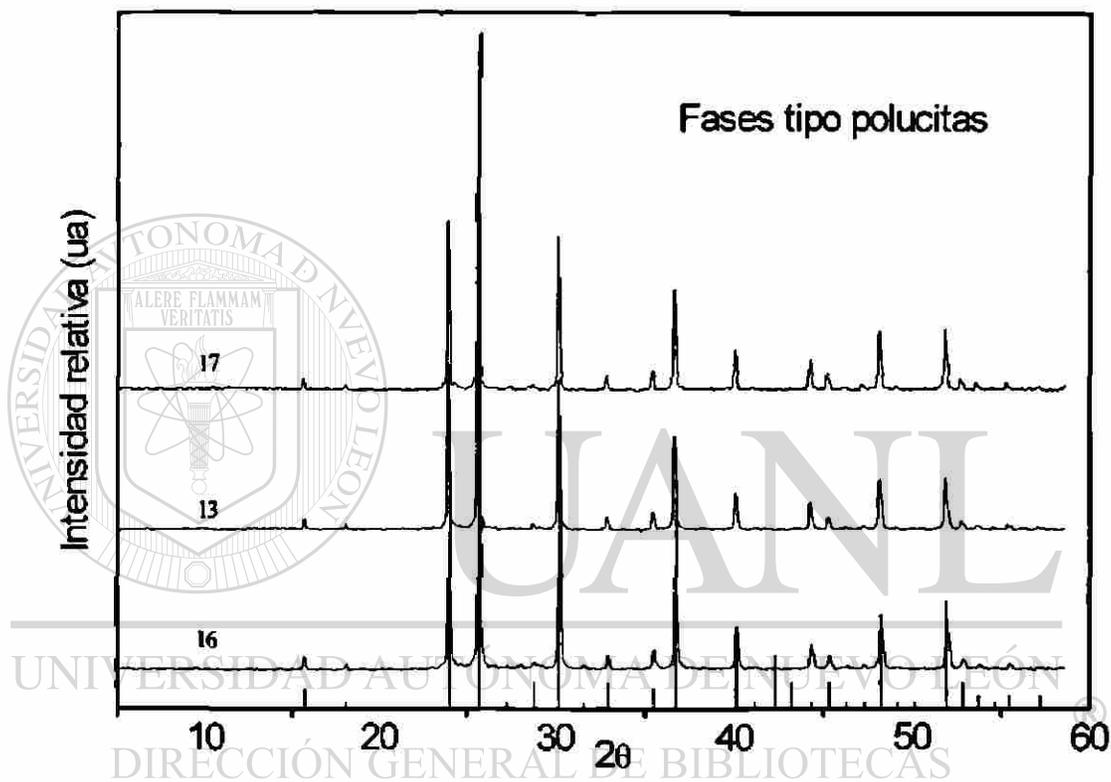


Fig. 4.4 Difractogramas que muestran las tres composiciones que dieron las estructuras tipo polucita, sintetizadas con tratamientos térmicos sucesivos por periodos de reacción de más de 15 días

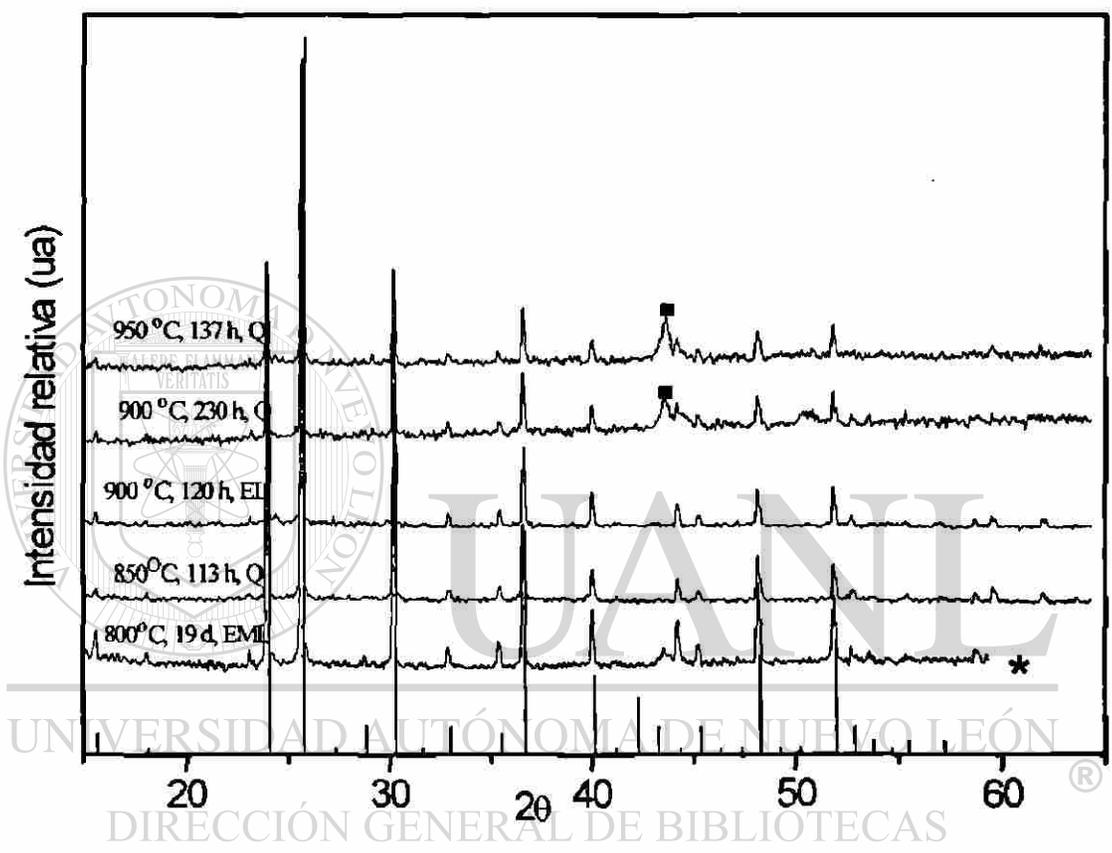


Fig. 4.5 Estabilidad con los diferentes tratamientos térmicos de la composición N° 17. La reflexión a 42.5 (2θ) corresponde al portamuestra (■), y (*) se sometió a un enfriamiento muy lento hasta alcanzar la temperatura ambiente.

En general, la α polucita se puede obtener tanto por tratamiento cerámico como por recristalización a partir de un vidrio a temperaturas bajas, 800°C, a partir de 24 horas y se mantiene estable durante más de 20 días. Se descompone a 1000°C a una o dos fases cristalinas y funde incongruentemente a la fase E + líquido alrededor de 1000°C.

Es claro que la muestra No. 1 que corresponde a la composición de la polucita $Cs_2Ti_2Si_4O_{13}$ reportada por Balmer [20], sintetizándola por reacción del estado sólido se forma principalmente la polucita con trazas de E a 800°C y el contenido de E aumenta con la temperatura. Balmer preparó la polucita por el método sol-gel, una vez que obtuvo un polvo utilizó dos procesos para cristalizarla, uno de ellos fue con el tratamiento cerámico, esto es, calentó la muestra a 800°C con una velocidad de 5°C/min, y la mantuvo durante 1h. El segundo consistió en fundir a 1200°C para formar un vidrio y recristalizarlo en aire a 800°C por 30h.

Realizaron análisis cuantitativos y de absorción atómica y encontraron que la polucita se forma con un 98% de pureza. Por difracción de rayos x identificaron principalmente la polucita y pequeñas reflexiones adicionales que no pudieron ser identificadas a 3.63, 3.53, 3.27, 3.02 Å, que no correspondían al óxido de titanio (rutilo y/o anatasa), ni a otro compuesto binario reportado en la literatura.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Crecieron además monocristales utilizando polvo de $Cs_2Ti_2Si_4O_{13}$ y añadieron $CsVO_3$ como fundente, dentro de un tubo de platino sellado. Se calentó hasta 1100°C a 50°C/h, se mantuvo 1h y se enfrió muy lentamente (1°C/h) hasta 650°C. Los cristales obtenidos se extrajeron de una mezcla que contenían cristales de TiO_2 , SiO_2 y la polucita.

Realizaron estudios por difracción de rayos x y de neutrones para refinar la estructura cristalina por Rietveld. La polucita tiene una simetría cúbica $Ia\bar{3}d$ con $a = 13.84\text{Å}$. La estructura es muy similar a la polucita y consiste en un esqueleto formado

por tetraedros $[TO_4]$ compartiendo vértices ($T=1/3Ti+2/3Si$) y forma grandes cavidades en donde se localizan los cationes de Cs^+ . Los átomos de Ti y Si se encuentran desordenados. Comparado con la polucita de $CsAlSi_2O_6$, hay ocho átomos de oxígeno adicionales en la celda unitaria. Estos átomos ocupan parcialmente dos tipos de sitios generales y están unidos tanto a cesio y a los cationes T en los tetraedros vecinos. Para definir a que tipo de átomos está unido el Ti hicieron estudios por EXAFS, EXANES y espectroscopía por Raman, encontraron que el Ti se encuentra en coordinación 4 y 5. Por lo tanto, la estructura quedaría con 8 sitios de la celda unitaria ocupados por Ti coordinados a 4 oxígenos y los 8 restantes a 5 oxígenos.

Es muy probable que la polucita se encuentre pura dentro de un intervalo de composiciones: $Cs_2Ti_xSi_yO_{13}$, donde los subíndices de Ti y Si varíen manteniendo siempre una relación de $x + y = 6$, esto equivaldría a que en la estructura hubiera un intercambio entre los sitios ocupados entre los átomos de silicio y titanio. Sin embargo, es necesario realizar estudios estructurales y análisis de diversas composiciones variando el contenido entre Ti y Si para corroborar lo anterior.

4.2.2 Fase P

Se estudiaron otras composiciones a la izquierda de la unión " $Cs_2Si_6O_{13}$ "- $Cs_2Ti_6O_{13}$ con una concentración mayor del 15% de Cs_2O , sintetizadas a partir de vidrio y recristalizadas a temperaturas bajas por largos tiempos de reacción, observando una mejor cristalinidad cuando las muestras eran sometidas a tratamientos térmicos sucesivos. En estas composiciones se detectó mezclas de varias fases: la polucita, E y una serie de reflexiones que no se lograron identificar con ninguno de los compuestos que se encuentran en el archivo del PDF, a las cuales se les denominó fase P.

A medida que aumentaba el contenido de óxido de titanio (mayor de 40%) desaparecía E y se formaba rutilo y/o anatasa. Los máximos de difracción relacionados a P se detectaron fácilmente en las composiciones 27, 35 y 20 (Fig.4.6).

A concentraciones superiores del 60% de TiO_2 , se observa a 800°C y por períodos largos de reacción de más de 5 días, que continuaba la presencia de P más la polucita, pero al aumentar la temperatura a 850°C , P funde quedando solo polucita más rutilo y finalmente a 950°C solamente cristaliza rutilo. En la Figura 4.7 se muestra el difractograma correspondiente a la fase P, junto con polucita y trazas de TiO_2 y en el apéndice II se muestran algunos de los resultados de la composiciones en donde se observó la presencia de la fase P.

A continuación se muestran las distancias interplanares e intensidades relativas de la fase P:

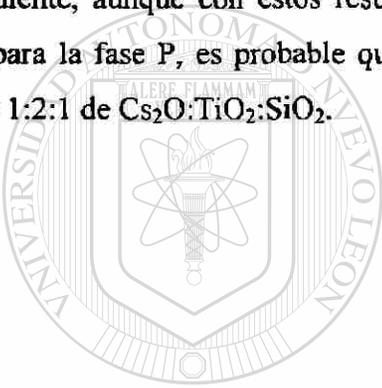
d(Å)	I/I ₀
3.77	19
3.60	30
3.40	100
3.34	40
3.22	42

Balmer estudió algunas composiciones en esta región y encontró, al recristalizar entre 700 a 800°C , en la mezcla 1:2:2 una fase metaestable que le llamó D, la cual fundía totalmente a 900°C . Esta fase no pudo identificarla con ningún patrón que se encuentra dentro del archivo del PDF. Sus reflexiones son las siguientes:

d(Å)	I/I ₀
3.49	50

3.21	100
2.99	80
2.39	30

Balmer propone que dada la complejidad de su patrón de difracción, probablemente D represente una o dos fases metaestables cristalinas. También encontró en la composición $\text{Cs}_2\text{Ti}_2\text{SiO}_7$, que cristaliza parcialmente a 700°C a una fase no identificada llamada G, probablemente similar a $\text{Cs}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. Comparando estos resultados se puede ver claramente que las reflexiones de la fase P no corresponden a las de las fases D o G, ni a ningún binario que se encuentre en el PDF. Por consiguiente, aunque con estos resultados no se puede proponer una composición única para la fase P, es probable que se encuentre en la región comprendida entre 3:4:3 y 1:2:1 de $\text{Cs}_2\text{O}:\text{TiO}_2:\text{SiO}_2$.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

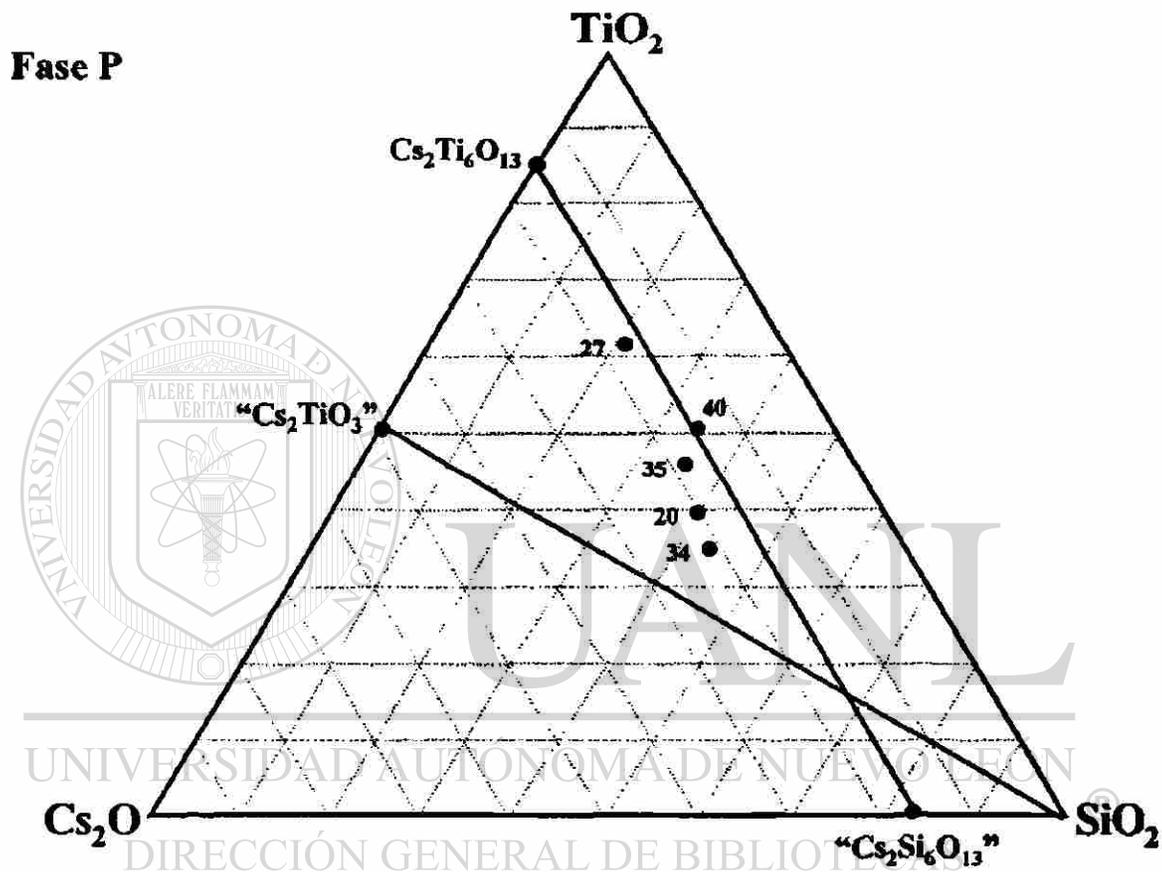


Fig. 4.6 Composiciones dentro del diagrama $\text{Cs}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ que muestra la región donde se observó la fase P.

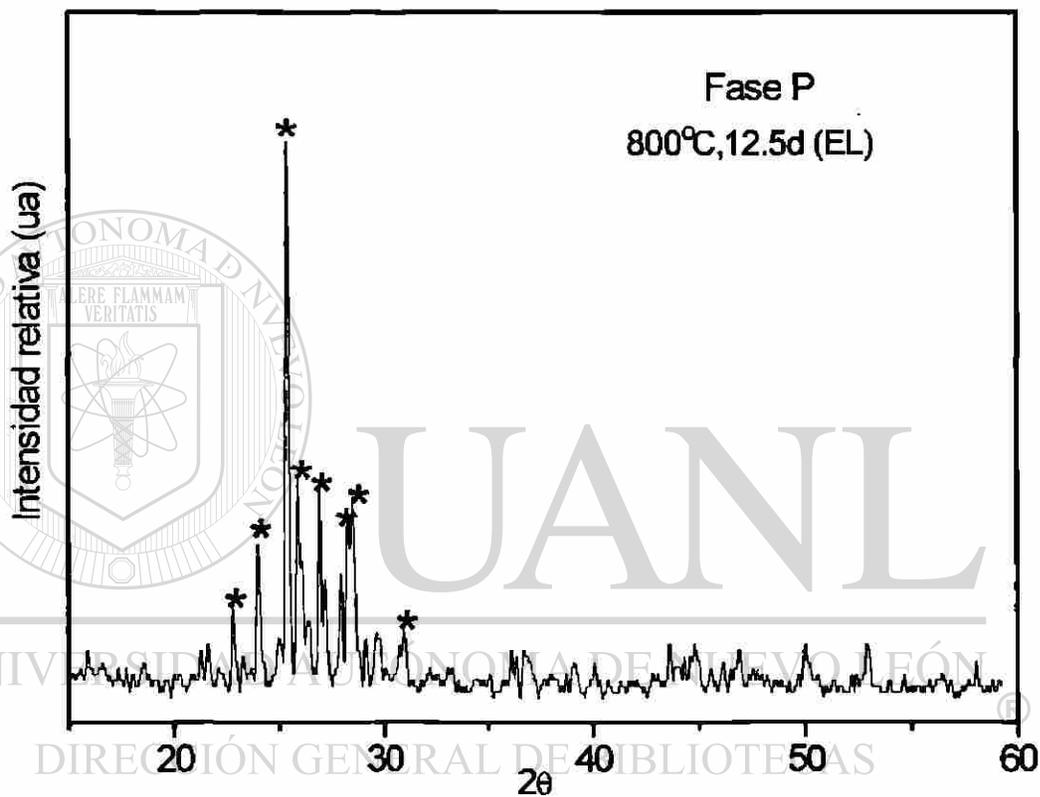


Fig. 4.7 Patrón de difracción de la fase P (*). Las reflexiones extras pertenecen a la polucita y trazas de óxido de titanio.

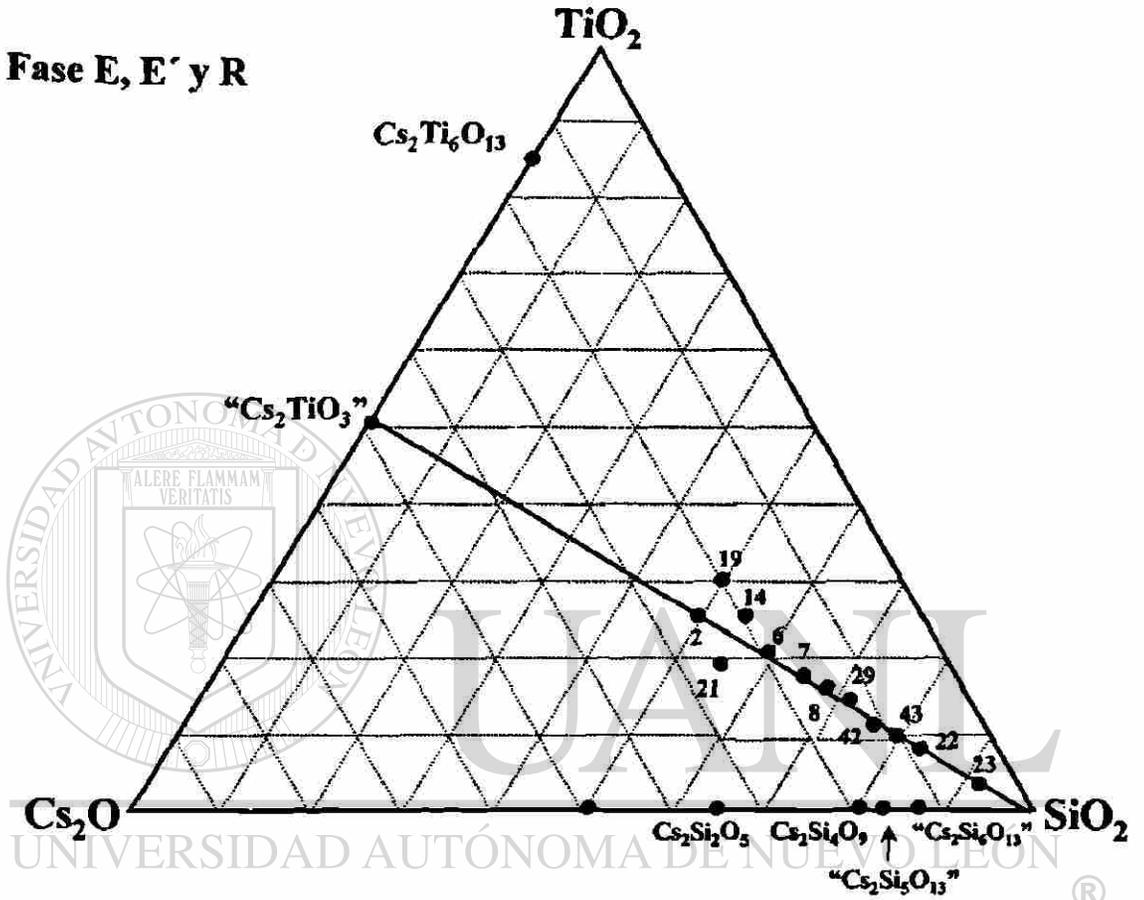
4.2.3 Fase E y E'

Como se mencionó anteriormente en el inciso 4.2.1, durante la síntesis de la polucita se observó en varias de las composiciones estudiadas, que mostraban reflexiones características que no fueron identificadas y a las cuales se les denominó fase E. Al efectuar los tratamientos térmicos en las mezclas, que se encuentran en la unión hipotética " $\text{Cs}_2\text{Si}_6\text{O}_{13}$ "– $\text{Cs}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, se detectó que la intensidad de los picos de E aumentaban bastante al disminuir el contenido de óxido de titanio.

Al preparar algunas mezclas en la región comprendida, entre 60 a 95% de óxido de silicio y de 5 a 20% de óxido de titanio, E se formaba con mayor pureza y cristalinidad en una serie de composiciones por consiguiente, se decidió trazar una línea hipotética entre SiO_2 y " Cs_2TiO_3 " (Fig 4.8). Estas composiciones fueron sintetizadas por el método descrito en el capítulo 3.1(b), con la diferencia de que la temperatura de liquidus aumentaba dependiendo en el contenido de SiO_2 , de esta manera para la composición (No.23) con 90% de óxido de silicio la fusión ocurrió a 1400°C , y disminuye hasta 1200°C (60%) al alejarse del vértice de SiO_2 .

La cristalización de los vidrios se logra al someter la muestra a un tratamiento térmico sucesivo, iniciando a 750°C y por largos períodos de tiempo desde 5 a 15 días, posteriormente se mantiene constante por más de 10 días a 800°C . Al elevar la temperatura entre 850 - 950°C , se notó cierta tendencia a la pérdida de la cristalinidad al disminuir la sílice; sin embargo, se favorece nuevamente con el proceso de cristalización 60% de SiO_2 (No.6), ya que se obtuvo un buen patrón de difracción alrededor de 850°C , como se muestra en la (Fig. 4.9). En el apéndice III se presentan los resultados obtenidos de los diferentes tratamientos térmicos.

El patrón de difracción de la composición 6 $\text{Cs}_2\text{TiSi}_3\text{O}_9$, no pudo ser identificado con ninguno de los compuestos reportados en el PDF. Balmer determinó por difracción de rayos x en monocristal, la estructura cristalina del compuesto



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Fig. 4.8 Composiciones estudiadas en la línea hipotética, $SiO_2-"Cs_2TiO_3"$, donde los puntos 6, 29 y 43 son las fases E, R y E' respectivamente

ternario $\text{Cs}_2\text{TiSi}_6\text{O}_{15}$ [21]. Se calculó el patrón de difracción por el método de Rietveld, a partir de los datos cristalográficos de este compuesto (Fig. 4.10), y comparándola con la Figura 4.9 se ve claramente que son dos difractogramas diferentes en relación a sus intensidades, aunque algunas de las posiciones de las reflexiones principales son ligeramente similares. Las diferencias principales que podemos mencionar entre estos difractogramas es que las reflexiones que se presentan en $\text{Cs}_2\text{TiSi}_6\text{O}_{15}$ (3.40_{100} , 3.69_{63} , 3.15_{76} , 2.62_{22} , 2.50_{17}Å ; el subíndice está relacionado con la intensidad relativa del pico) no se observan en la composición 6.

Se preparó la composición que corresponde a $\text{Cs}_2\text{TiSiO}_{15}$ (No.43) y se cristalizó con tratamientos sucesivos de calentamiento desde 700°C hasta 900°C , aproximadamente durante un mes, para asegurarnos obtener una buena cristalinidad del material (Fig. 4.11). Se observa que este difractograma es similar al de la composición 6 con varias reflexiones ausentes y muy diferente al que reporta Balmer, a esta fase se le denominó E'.

Con el fin de sintetizar el compuesto reportado por Balmer en forma pura, se prepararon composiciones con mayor contenido de silicio, pero se observó una mezcla de fases, esto es, aumentaba drásticamente la proporción de la sílice en forma de cristobalita, más la fase E' y algunas reflexiones que corresponden al difractograma de $\text{Cs}_2\text{TiSi}_6\text{O}_{16}$ (Fig.4.10) a las cuales se les denominó R. Por lo tanto, se decidió trabajar con una composición localizada en el cruce entre las dos líneas hipotéticas que corresponde a la composición 1:1:5 (No.29) y otras mezclas que se encuentran a su alrededor.

La composición $\text{Cs}_2\text{TiSi}_5\text{O}_{13}$ (1:1:5) mostró un proceso de cristalización a partir de un vidrio muy interesante, dependiendo de los diferentes tratamientos térmicos. Si se somete directamente a alta temperatura (1050°C) durante 29h y con enfriamientos bruscos, se obtienen las reflexiones características de E más R (Fig

.12), el cual comparado con $\text{Cs}_2\text{TiSi}_6\text{O}_{15}$ se ve que son muy similares solamente con variaciones en la intensidad de los picos, como se muestra a continuación

$\text{Cs}_2\text{TiSi}_6\text{O}_{15}$ (Fig. 4.10)		$\text{Cs}_2\text{TiSi}_5\text{O}_{13}$ (Fig. 4.12)	
d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀
7.31	16	7.31	35
3.69	63	3.65	80
3.59	28	3.60	100
3.40	100	3.40	60
3.15	80	3.15	52

Otro proceso fue someterla a un tratamiento térmico sucesivo iniciando desde 700°C hasta 1000°C, por largos períodos de tiempo de 26 días, en este caso se obtuvieron las reflexiones de E (Fig. 4.13a) cuyo patrón de difracción es igual al de la Figura 4.9. Este material presentó muy buena estabilidad desde 800°C hasta 1000°C, a esta temperatura se observó al microscopio polarográfico cristales muy brillantes de color azul, no se detectó la fase líquida. Por otro lado, si se mantiene a 1000°C durante 5 días y se somete a diferentes velocidades de enfriamiento, lentos y bruscos (Fig. 4.13 b y c) se forma básicamente R similar a la Figura 4.12, con ligeras variaciones en las intensidades de los picos. Es claro que el proceso de cristalización afecta la formación de estas fases (E, R y $\text{Cs}_2\text{TiSi}_6\text{O}_{15}$).

Si se realiza una comparación entre una serie de difractogramas a lo largo de la unión SiO_2 -“ Cs_2TiO_3 ”, desde 90 –60% de SiO_2 aplicando el mismo tratamiento térmico (Fig 4.14), se puede observar la disminución de sílice (el pico principal de cristobalita a 22 (2θ)) más la formación de E'. Entre 1:1:5 y 1:1:4 inicia la cristalización de E, además se detecta un pico a 25.8 (2θ) correspondiente a la polucita. Finalmente en 1:1:3 solamente cristaliza E.

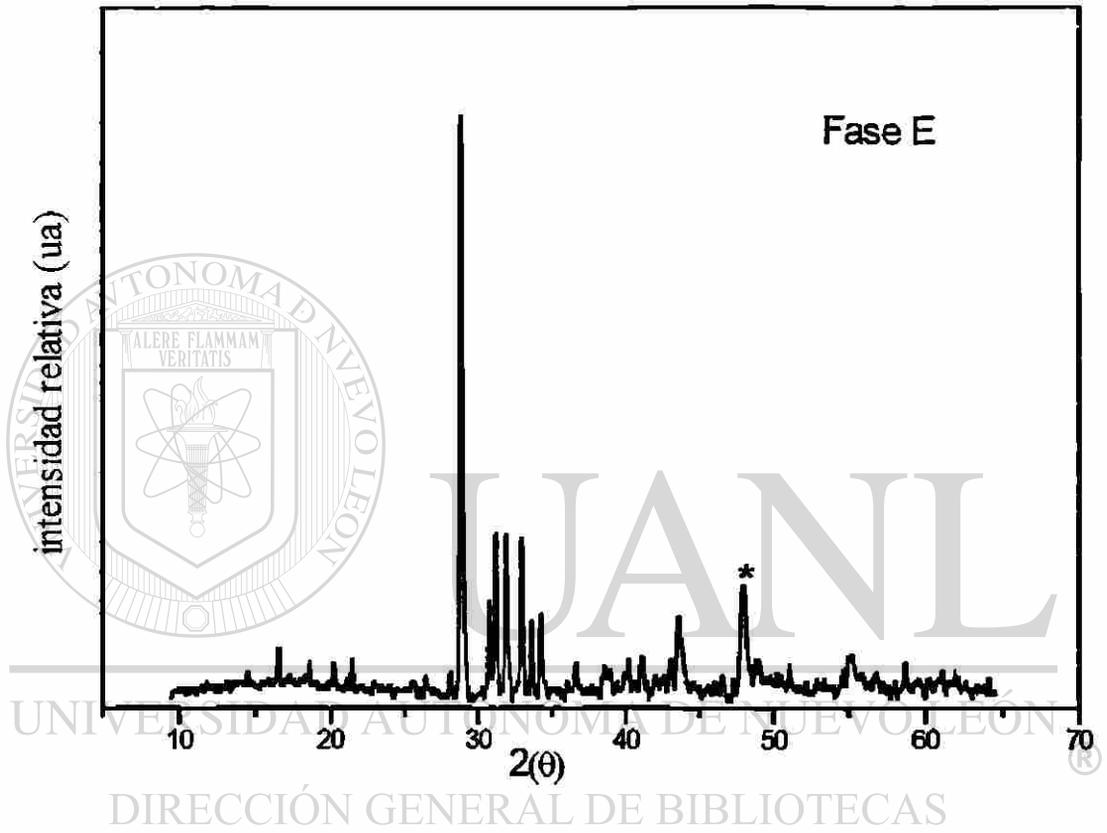


Fig. 4.9 Difractograma con las reflexiones de la fase E que se forma en la composición $Cs_2TiSi_3O_9$, (*) es una reflexión del portamuestras.

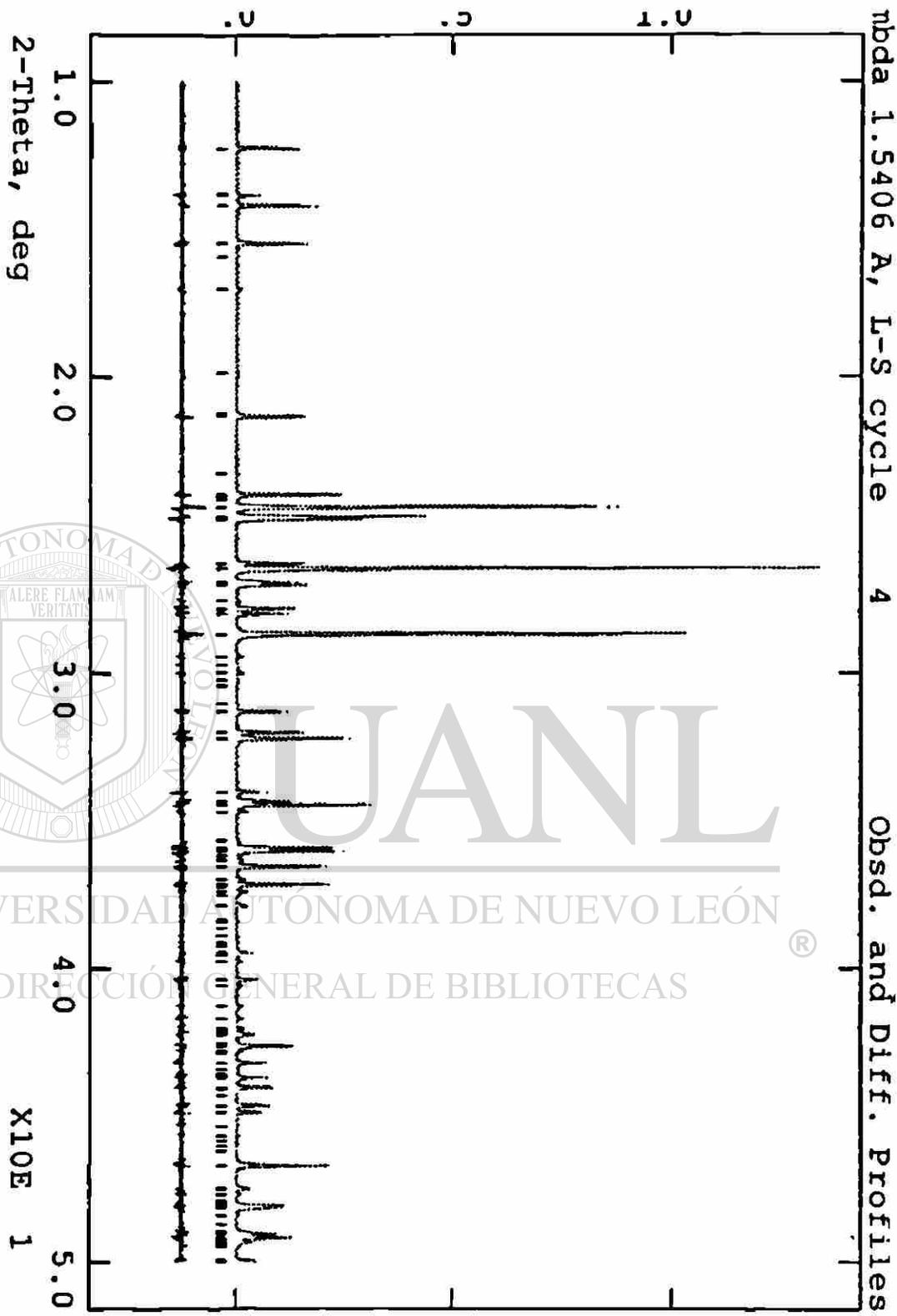


Fig. 4.10 Difractograma de $Cs_2TiSi_6O_{15}$ obtenido por el método de Rietveld

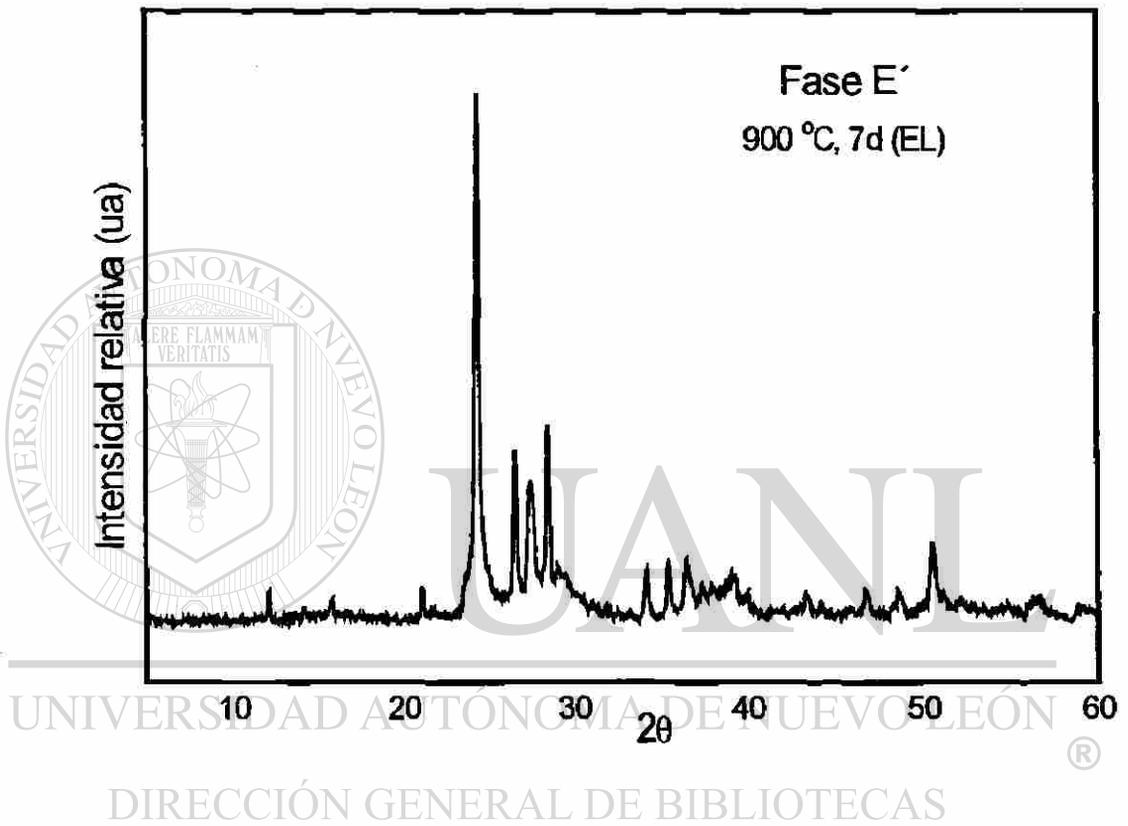


Fig.4.11 Patrón de difracción de la fase E', sintetizada por tratamiento térmico sucesivo desde 700-900°C.

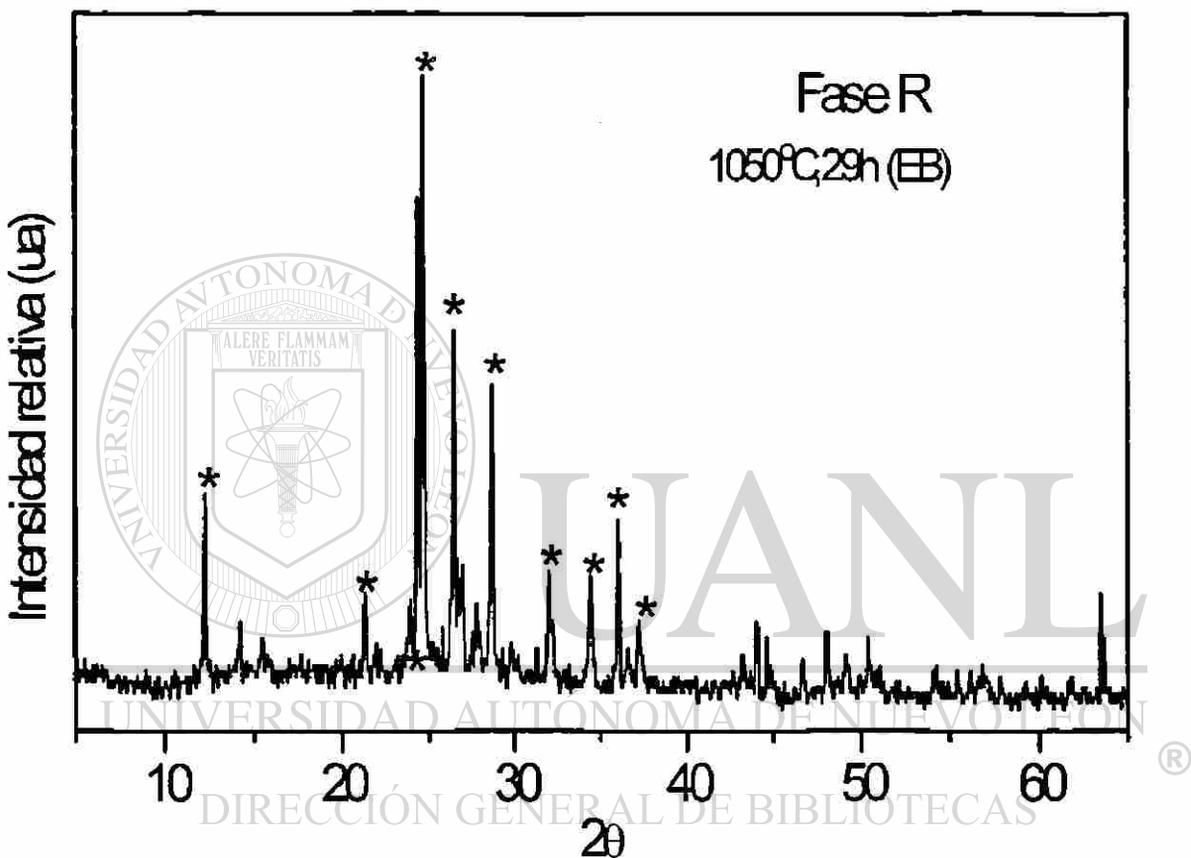


Fig.4.12 Difractograma con las reflexiones de la fase R (*) que se forma en la composición $\text{Cs}_2\text{TiSi}_5\text{O}_{13}$.

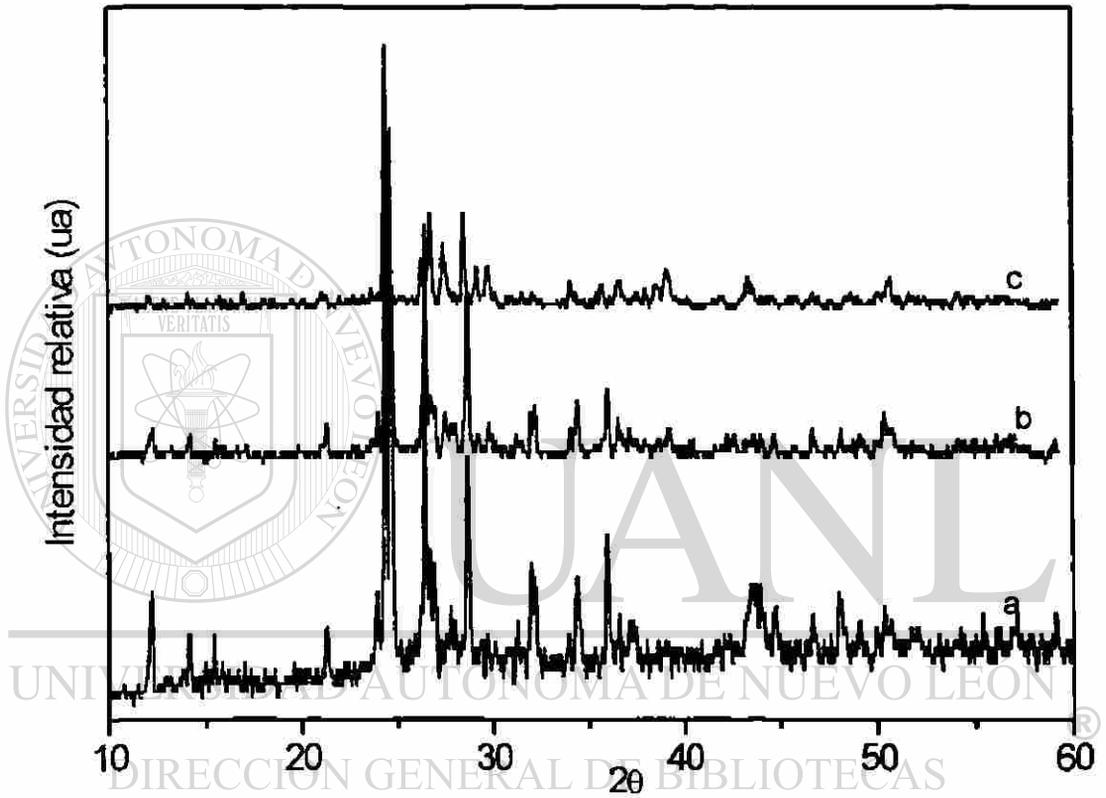


Fig. 4.13 Difractogramas que muestran los diferentes métodos de reacción efectuados en la composición No.29: a) tratamiento térmico sucesivo EL, b) recristalización de un vidrio y enfriamiento brusco, EB y c) recristalización de un vidrio y enfriamiento lento,EL.

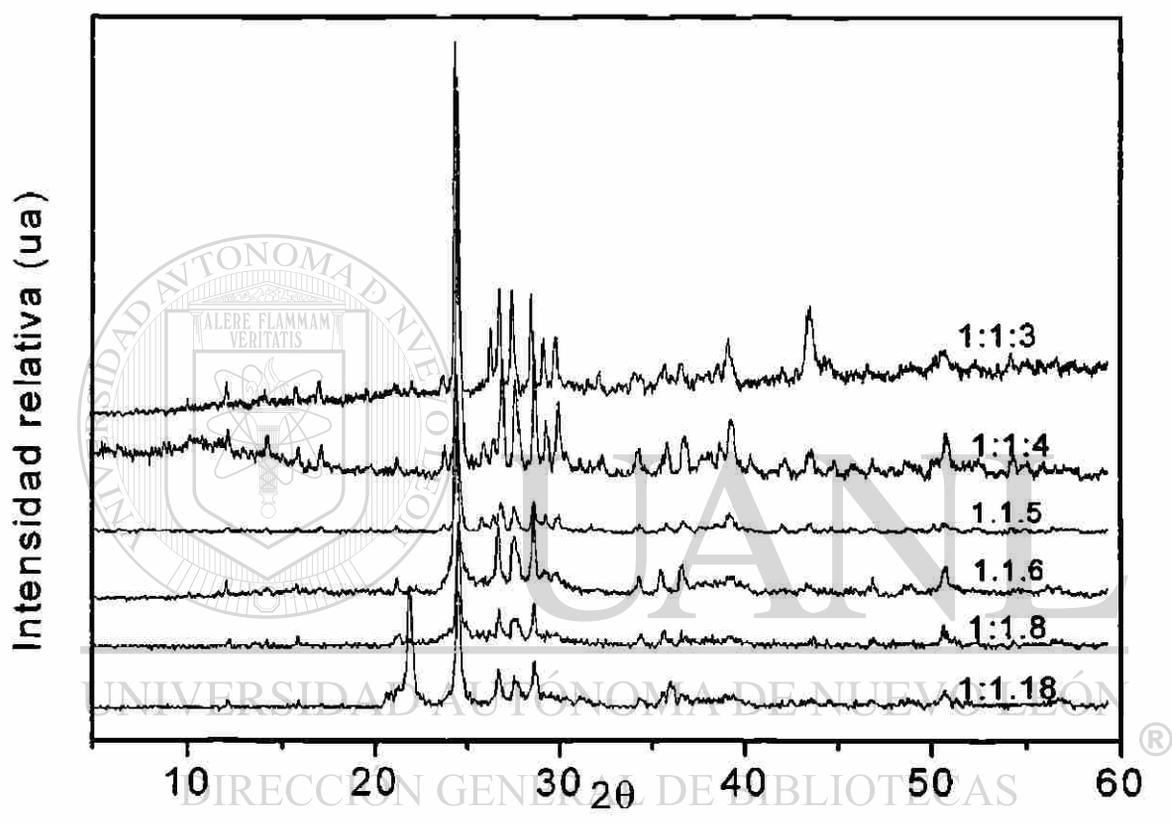


Fig. 4.14 Difractogramas obtenidos de las composiciones que se encuentran en la unión hipotética $\text{SiO}_2\text{-CsTiO}_3$.

Las fases E y E' son muy estables y las podemos sintetizar desde 850°C hasta 950°C independientemente de la velocidad de enfriamiento, la cristalinidad de estos materiales aumenta considerablemente cuando se les aplica un tratamiento térmico sucesivo. Al elevar la temperatura, E y E' tienden a fundir a 1000-1050°C y 1150°C, respectivamente. La fase R se obtiene al cristalizar un vidrio entre 950-1000°C, por períodos cortos de reacción desde 30h, y se mantiene estable durante 5 días, ya sea con enfriamientos lentos y bruscos. La composición que mostró el patrón de difracción más definido es Cs₂TiSi₅O₁₃ (1:1:5, No.29)

Balmer estudió varias composiciones que se encuentran a lo largo de esta unión hipotética SiO₂-“Cs₂TiO₃” (233, 111, 112, 113, 115 y 116) y sólo menciona que después de haberlos cristalizado por unas cuantas horas, se forman una o varias fases que no identificó, y en la composición 1:1:5 observó indicios de polucita.

En relación al compuesto Cs₂TiSi₆O₁₅ que reporta Balmer, crecieron monocristales utilizando polvo de Cs₂Ti₂Si₄O₁₃ y añadieron CsVO₃ como fundente, el cual hicieron reaccionar dentro de un tubo de platino sellado. Se calentó hasta 1100°C a 50°C/h, se mantuvo 1h y se enfrió muy lentamente (1°C/h) hasta 650°C. observó que el fundente penetró a través de las paredes ya que encontraron la formación de cristales dentro y fuera del tubo de Pt. Al analizar los cristales encontraron una mezcla de polucita, rutilo, cristobalita y de Cs₂TiSi₆O₁₅, que fueron estudiados por difracción de rayos x en monocristales. El análisis cuantitativo químico mostró una variación en la composición (% en peso) entre los diferentes cristales estudiados de: 36.0-37.4% de Cs, 22.5-23.3% de Si, 7.2-8.7% de Ti y 0.5-0.6% de V.

Esta estructura representa un nuevo tipo de materiales microporosos. El ordenamiento poco usual que presentan los átomos de Ti en octaedros aislados y no distorsionados, ocurre si hay uniones de tipo Si-O-Si y Ti-O-Si en el esqueleto. Una situación semejante se observa en minerales como la benitoita (BaTiSi₃O₉).

Existen compuestos de titanosilicatos que contengan octaedros de $[\text{TiO}_6]$, y generalmente tienen relaciones muy altas de Ti/Si con enlaces Ti-O-Ti para formar ya sea cúmulos como $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_3\text{SiO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Cs}_3\text{HTi}_4\text{O}_4(\text{SiO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ o cadenas lineales como el ETS-10.

Los valores obtenidos de distancias interplanares e intensidad de las fases E y E' se dan a continuación

E		E'	
d(Å)	I/I _o	d(Å)	I/I _o
7.32	10	7.31	10
5.22	10	6.23	5
3.75	10	5.59	5
3.65	100	3.75	10
3.39	25	3.64	100
3.33	35	3.34	35
3.25	35	3.24	30
3.13	34	3.22	30
3.06	20	3.20	30
2.99	23	3.12	40
2.78	15	2.62	5
2.51	15	2.61	10

4.2.4 Fase tipo G

Al estudiar composiciones con bajo contenido de TiO_2 (5-15% molar) y en la región rica en SiO_2 (Fig.4.15), se observó en los difractogramas de las mezclas cercanas al binario hipotético " $\text{Cs}_2\text{Si}_6\text{O}_{13}$ " que, algunas posiciones de los picos eran muy similares a las de la polucita. Además, al incrementar el óxido de titanio entre

10-15% aparecen otras reflexiones diferentes que corresponden a E' y R descritas en la sección anterior.

Al hacer una búsqueda en el banco de datos del PDF con otros cationes, esto es sustituyendo Cs por Rb y Si por Ge se encontró que el compuesto binario $\text{Cs}_2\text{Ge}_6\text{O}_{13}$ tiene reflexiones similares a la polucita (PDF 24-251). A este conjunto de reflexiones se le llamó fase G.

Se preparó el compuesto binario $\text{Cs}_2\text{Si}_6\text{O}_{13}$ y se llevó a fusión para obtener un vidrio, se mantuvo a 700°C durante 30 días y permaneció amorfo. Se prepararon otras composiciones con 5% de TiO_2 y 30% de Cs_2O . Estos vidrios mostraron ser sumamente estables y no fue posible cristalizarlos, por otro lado, uno de los problemas que se encontró fue que absorben agua y se degradan cuando se exponen al ambiente, por lo tanto estos materiales son inestables a la humedad.

Los mejores resultados de la fase G, con relación a la cristalización, se lograron cuando la muestra con la relación molar 2:1:11 de $\text{Cs}_2\text{O-TiO}_2\text{-SiO}_2$ (No.33) eran sometidos a tratamientos térmicos sucesivos, iniciando en 700°C hasta 900°C , por períodos de tiempo de 10 a 20 días, siendo más estable entre 800 y 850°C . En la Figura 4.16 se muestra el difractograma obtenido de esta composición en donde se observa G mezclado con E'. A continuación se presenta un listado de las distancias interplanares con las intensidades relativas.

d(Å)	I/I°
5.64	5
3.68	80
3.45	100
3.08	<5
2.94	40
2.69	20
2.43	30
1.88	20

Aunque no se pudo sintetizar G en forma pura, es claro que su composición es $\text{Cs}_2\text{Si}_6\text{O}_{13}$.

Otro de los problemas que se presentaron, al estudiar composiciones en esta región dentro del sistema $\text{Cs}_2\text{O-TiO}_2\text{-SiO}_2$, es que al comparar los difractogramas obtenidos con los binarios reportados en el archivo de datos del PDF, no solo con los cationes de este sistema sino con otros, nos dimos cuenta de que los picos que se presentaban en las distancias interplanares 3.21 y 3.11 variaban en intensidad, aumentan en composiciones cercanas a la unión binaria $\text{Cs}_2\text{-SiO}_2$ y disminuyen a temperaturas mayores de 850°C , durante el tratamiento térmico. Esto dificultó el poder identificar de las fases obtenidas, al no poder definir con claridad la presencia de algún binario, por tal motivo designamos esas reflexiones con la letra B, que podría ser cualquiera de los siguientes compuestos:

$\text{Cs}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (PDF 28-0369)	3.10 ₁₀₀ , 3.17 ₃₅ , 3.65 ₂₀ , 5.07 ₁₈
$\text{Cs}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ (PDF 19-0318)	3.18 ₁₀₀ , 2.54 ₅₀ , 1.75 ₃₀ , 3.82 ₂₀ ,
$\text{Rb}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (PDF 17-0273)	2.45 ₁₀₀ , 3.18 ₅₀ , 2.26 ₂₅ , 1.95 ₃₀
$\text{Rb}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (PDF 21-0750)	3.13 ₁₀₀ , 3.20 ₉₀ , 2.97 ₅₅ , 2.46 ₄₀
$\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ (PDF 44-0133)	3.12 ₁₀₀ , 3.18 ₅₇ , 2.78 ₃₆ , 3.99 ₂₀

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

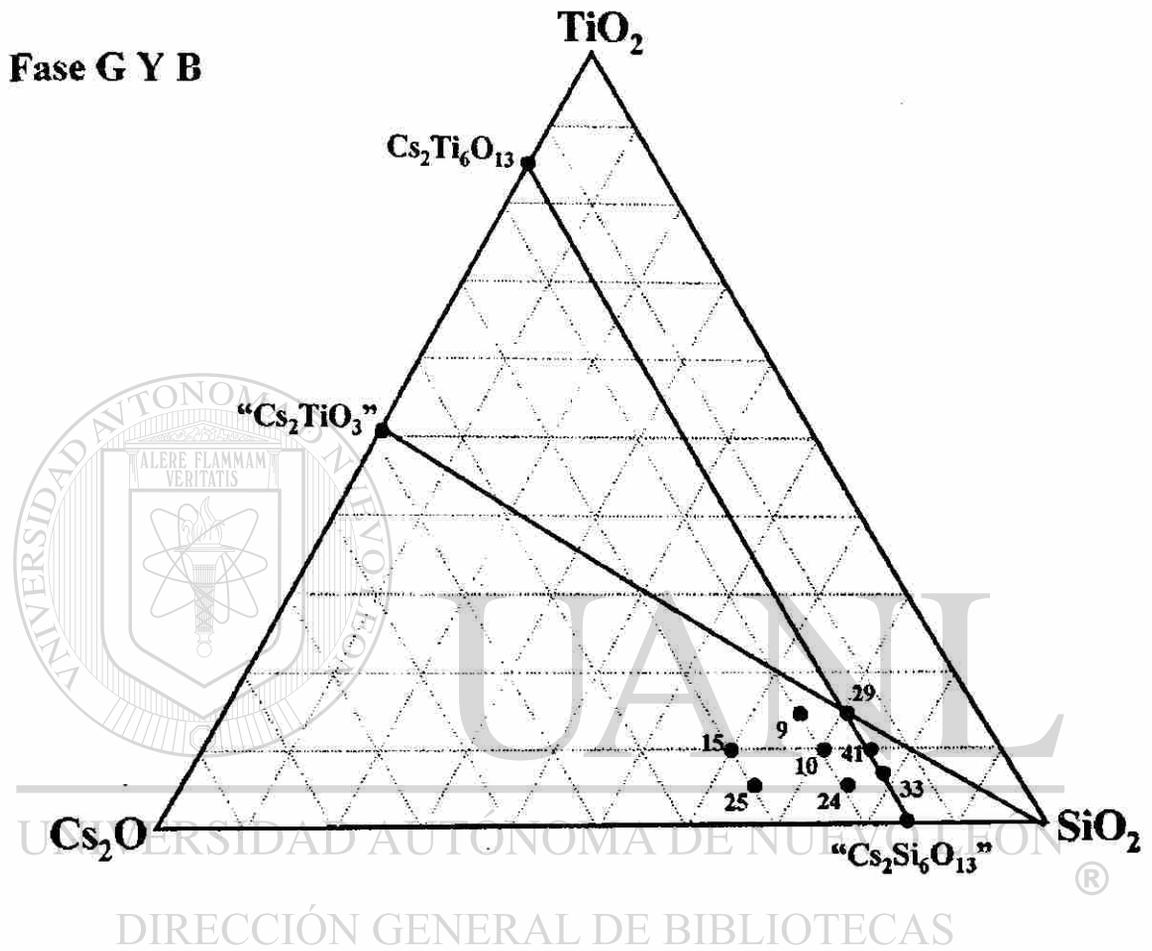


Fig. 4.15 Composiciones preparadas en la región rica en silicio, que muestran la formación de G y B, G = No. 33

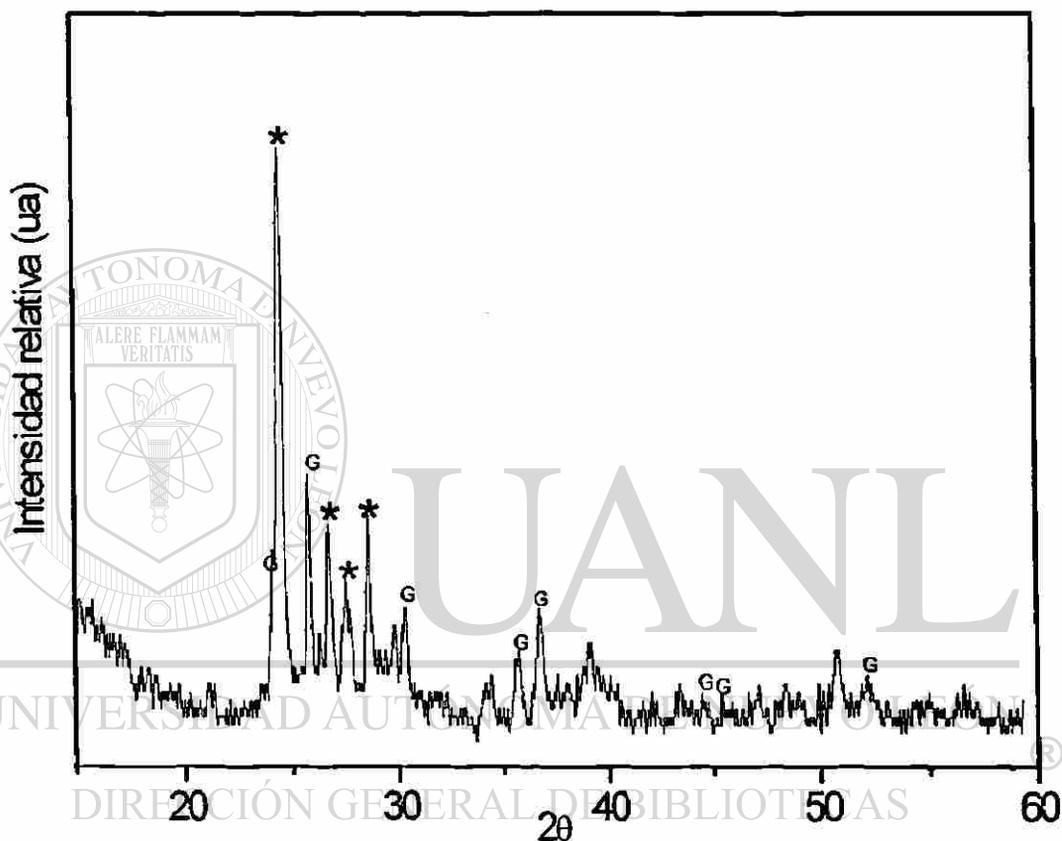
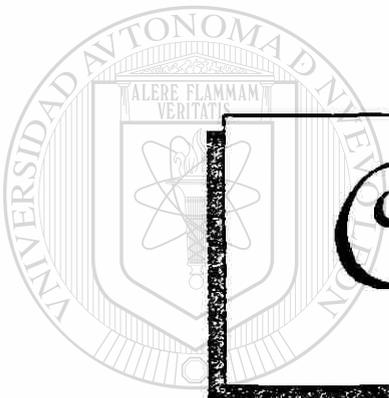


Fig.4.16 Difractograma de la composición No 33, en donde se obtuvo la fase G más la fase E (*).



Conclusiones

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN[®]
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

CONCLUSIONES

Se estudió una región extensa de composiciones en el sistema $\text{Cs}_2\text{O-TiO}_2\text{-SiO}_2$, en un intervalo comprendido de 5-10% Cs_2O ; 5-60% TiO_2 ; 20-95% SiO_2 , con el fin de sintetizar nuevos compuestos, algunos con estructura tipo polucita.

- Se logró estandarizar el método de síntesis, por el método tradicional cerámico fundiendo las mezclas a la temperatura de liquidus para formar un vidrio, posteriormente se *recristalizaron con tratamientos térmicos sucesivos por largos periodos de reacción, que varían de 10-30 días, con programas de enfriamiento (lentos y bruscos)*. Los vidrios formados eran transparentes, al *recristalizar tenían un aspecto blanco y opaco, resultaron ser muy estables y duraderos de tal manera que dificultó la cristalización, efectuándose de manera muy lenta.*
- Se observó la formación de la polucita como fase única en el intervalo $\text{Cs}_2\text{Ti}_{2+x}\text{Si}_{4-y}\text{O}_{13}$ ($x= 0-0.5$ $y= 0.5-0.8$). En la composición reportada por Balmer, se detectó además la presencia de otra fase denominada E. Por consiguiente, es probable que la polucita forme una región de solución sólida a mayor contenido de TiO_2 , sin incluir la estequiometría $\text{Cs}_2\text{Ti}_2\text{Si}_4\text{O}_{13}$.
- En la unión hipotética $\text{SiO}_2\text{-"Cs}_2\text{TiO}_3\text{"}$, se encontraron tres fases estequiométricas: a) $\text{Cs}_2\text{TiSi}_6\text{O}_{15}$ denominada E'. Se forma *recristalizando un vidrio a 850°C por 12 días, es estable a 900°C y empieza a fundir desde 950°C;* b) $\text{Cs}_2\text{TiSi}_5\text{O}_{13}$ (llamada R) cuyo patrón de difracción es similar a la fase que reporta Balmer en la composición 1:1:6. Se obtiene por *recristalización directa a 950°C por más de 5 días, es estable entre 950 y 1000°C;* c) por último $\text{Cs}_2\text{TiSi}_3\text{O}_9$ (fase E), se obtiene por *recristalización a 950°C por más de 40h, funde a 1000°C.*

Los patrones de difracción de las fases E y E' son muy similares, probablemente sus estructuras cristalinas forman un nuevo tipo de materiales microporosos con cavidades grandes que están relacionadas entre sí, varían de acuerdo el contenido de los átomos de Ti/Si.

Dadas las discrepancias que se encontraron en las composiciones las fases de la polucita y de $\text{Cs}_2\text{TiSi}_6\text{O}_{15}$, que estudió Balmer, se deba probablemente al método de síntesis que utilizó (sol gel) y que no las obtuvo en forma pura.

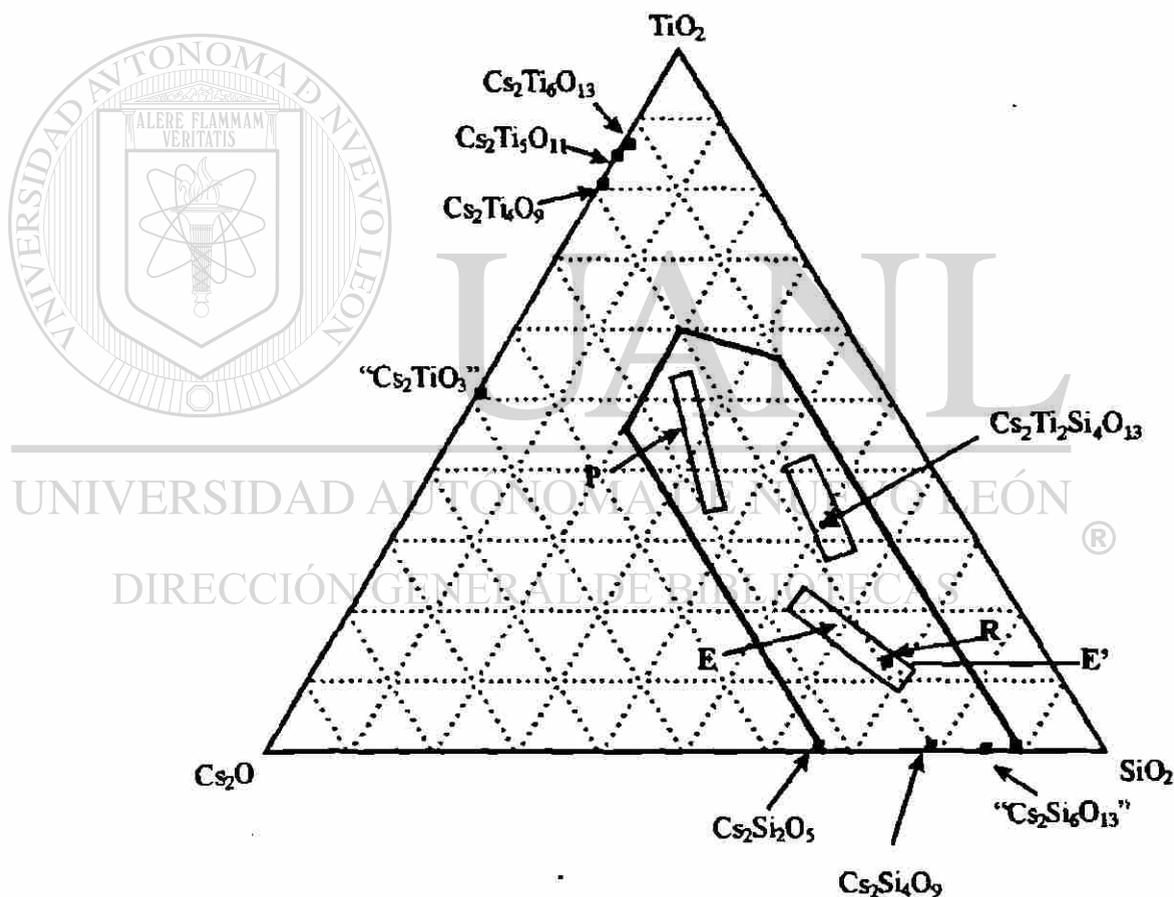
- Se encontró una fase nueva denominada P que se encuentra entre 17-22% Cs_2O , 35-60% TiO_2 , 24- 43% SiO_2 , su patrón de difracción no pudo ser identificado con ningún otro publicado en la literatura y no pudo definirse su composición estequiométrica. Se cristaliza a 800°C con tiempos de reacción de 5 a 10 días y se descompone a 850°C .
- En el sistema $\text{Cs}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ se forma un compuesto binario nuevo $\text{Cs}_2\text{Si}_6\text{O}_{13}$, que es isoestructural a la polucita. No fue posible sintetizarlo puro, debido a la gran estabilidad vítrea que presentan estos materiales.

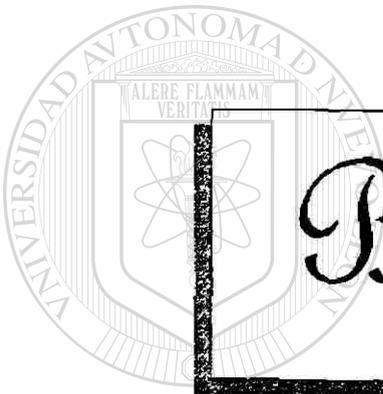
- A pesar de las dificultades en identificar las fases formadas durante ese estudio de este sistema, debido a que los patrones de difracción de los compuestos binarios tienen sus reflexiones principales muy similares y a que los tiempos para alcanzar el equilibrio eran muy largos, se lograron definir las siguientes líneas de unión:

- * $\text{Cs}_2\text{Ti}_2\text{Si}_{3.5}\text{O}_{12} - \text{TiO}_2$
- * $\text{Cs}_2\text{Ti}_2\text{Si}_{3.5}\text{O}_{12} - \text{E} (\text{Cs}_2\text{TiSi}_3\text{O}_9)$
- * $\text{E}' (\text{Cs}_2\text{TiSi}_6\text{O}_{15}) - \text{SiO}_2$

En la siguiente figura se muestran las áreas en composiciones de las fases nuevas encontradas y las líneas de unión determinadas.

Dados los resultados obtenidos es importante continuar con el estudio de este sistema para comprobar las composiciones de las fases E, E' y P para definir sus condiciones de síntesis y estabilidad térmica. Por otro lado, es posible crecer monocristales en la región de la fase primaria de estos compuestos, por lo tanto se podrá determinar su grupo espacial y estructura cristalina y por ultimo probar sus propiedades catalíticas.





Bibliografía

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

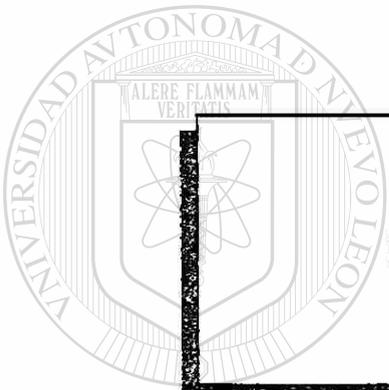


BIBLIOGRAFIA

1. **Basic Solid State Chemistry.** Anthony R. West, John Wiley.& Sons 1984,pag.258-260
2. **Structural Chemistry of Silicates,** Friedrich Liebau, Springer – Verlag,pag. 250-260
3. **Framework Crystal Structure Solution By Simultaneous Annealing: Test Aplication to Know Zeolite Structure.**MW. Deem y J Newsan. J. Am. Chem. Soc. 1992. Vol 114,pag.7189-7198.
4. **Intrazeolite Photochemistry 8. Influence of the Zeolite Physicochemical Parameters on the Laser Flash Photolysis of 1,1- Diphenil 2 propanone Included in Acid Faujasites.** F.L.Cozens, H. García y J.C. Scanio. J. Am. Chem. Soc. 1993. Vol 115,pag. 1134-1140.
5. **The Chemistry and Physics of Clays,** Rex W. Grimshaw, 4th Edition, London, 1971, pag 167-168.
6. **Synthesis of $Cs_2BeSi_2O_{12}$ with a Pollucite Structure.** L.M. Torres-Martinez, J.A. Gard, R.A. Howie, y A.R. West. J. of Solid State Chem.1984, Vol. 51, pag. 100-103.
7. **New Family of Silicate Phases with the Pollucite Structure** L.M. Torres – Martinez y A.R. West. Zeitschirift fur Kristallographie 1986, Vol.175, pag. 1-7.
8. **Magnetic Behaviour of Pollucite –Related Phases.** J.H. Binks, A.R. West. J. Mater Sci. 1989, Vol.24, pag.3160-3163.

9. On the Substitution of Fe and B for Al in the Pollucite ($\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$) Structure. D.Mazza y M.Lacco – Borlera . J. European Ceram. Sci. 1997, Vol.17, pag.1767-1772.
10. Synthesis and Structure of a New Family of Phases, $\text{A}_2\text{MGe}_5\text{O}_{12}$: A=Rb,Cs; M= Be, Mg ,Co, Zn. L.M. Torres-Martinez, J.A. Gardy A.R. West. J. Solid State Chem.1984, Vol.53, pag.354-359.
11. Crystal Chemistry of New Pollucite and Leucite Phases. L.M. Torres de Martínez, Tesis Doctoral, Octubre 1984, pag.8.
12. High Density Leucite / Pollucite Based Ceramics from Zeolite, Robert L. Berard y Fishskill; Edith M. Flanigen, White Plains, both of NewYork. Patente No. 5,192,722 Marzo 9, 1993.
13. Novel Technique for Processing Pollucite Glass – Ceramics – MO – SCI Corp., HY Point; John Bruce Koen NSFGrant No. 9460515. E-mail: moscico@roilanet.org
-
14. Experimental and Calculated X-Ray Powder Diffraction Data for Cesium[®] Titanium Silicate, $\text{CsTiSi}_2\text{O}_{6.5}$: A New Zeolite. D.E. Mc.Cready, M. L.Balmer, y Keith D. Keefer. Powder Diffr, 1997, Vol. 12, pag. 40-46.
15. Modeling Multicomponent Ion Exchange Equilibrium Utilizing Hydrous Crystalline Silicotitanates by a Multiple Interactive Ion Exchange Site Model. Z. Zheng y R.G. Anthony. Ind. Eng. Chem. Res. 1997, Vol. 36, pag. 2427-2434.
16. Ion Exchange of Group I Metals by Hydrous Crystalline Silicotitanates. Z. Zheng, C.V. Philip, y R.G. Anthony. Ind. Eng. Chem. Res.1996, Vol 35, pag.4246-4256

17. Cs Ion Exchange Kinetics in Complex Electrolyte Solutions Using Hydrous Crystalline Silicotitanates. Ding Gu, Luan Nguyen, C.V. Philip, M.E. Huckman, and R. G. Anthony. *Ind.Eng.Chem.Res.*, 1997, Vol36, pag.5377-5383.
18. Assessment of a Sodium Nonatitanate and Pharmacosiderite-Type Ion Exchangers for Strontium y Cesium Removal from DOE Waste Simulants. E. A. Berhens, P.Sylvester, y Abraham Clearfield. *Environ.Sci. Technol*, 1998, Vol. 32 pag.101-107.
19. Cesium Titanium Silicate and Method of Making , Mari L. Balmer, West Richland, Wash Patente No.: 5,591,420, Enero 7, 1997.
20. Neutron and X-Ray Diffraction Study of the Crystal Structure of $CsTiSi_2O_{6.5}$, M.L. Balmer, Q. H. W. Wong Ng; R.S Roth, y A. Santoro. *J. Solid State Chem.* 1997, Vol. 130, pag. 97-102.
21. The Crystal Structure of $Cs_2TiSi_6O_{15}$ I.E. Grey, R.S. Roth, y M.L. Balmer. *J. Solid State Chem.* 1997, Vol. 131, pag 38-42.
-
22. Los Materiales Cerámicos, Eduardo A .Mari, Librería y Editorial Alsina, Buenos Aires, Argentina 1998, pag.144-145 y 183-185.
23. JCPDS.Joint Committe on Powder Diffraction Standards, International Centre For Difraccion Data. 1997



Apéndice

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



Apéndice I

Resultados de difracción de rayos x en polvos del calentamiento de algunas composiciones en la línea $\text{Cs}_2\text{Ti}_2\text{O}_{13}$ - " $\text{Cs}_2\text{Si}_6\text{O}_{13}$ "

Relación molar	No de composición	Temp. (°C)	Tiempo (hr.)	Programa de enfriamiento	Fases Presentes		
1:2:4	1	1200	1	H	L		
		800	88	EL	$\alpha + E_M$		
		850	110	EL	$\alpha + E_M + \bullet$		
		870	60	EL	$\alpha + E_M + b$		
		800	137	EL	$\alpha + E_{TZ}$		
		850	12	EL	$\alpha + E_P$		
		1:2.1:3.9	38	1200	1	H	L
				800	214	EL	$\alpha + E_P$
800	124			EL	$\alpha + E_P$		
850	96			EL	$\alpha + E_P$		
950	138			EL	$\alpha_P + E + T_P \blacklozenge \clubsuit$		
950	164			EB	E+T		
1:2:3:6	18			1200	1.5	H	L
				800	168	EL	$E + \alpha \blacklozenge$
		800	268	EL	$E + \alpha$		
		850	51	EL	$E_P + \alpha$		
		900	18	EB	$E_P + \alpha$		
		950	16	EB	$(E_P + \alpha)$		
		1:2.1:3.5	16	1200	1.5	H	L
				800	144	EL	α
800	456			EB	α		
800	456			EL	$\alpha + E_P$		
900	16			EB	$\alpha + E_P$		
950	16			EB	$E_P + \alpha$		
1:2.3:3.3	13			1200	1.5	H	L
		800	168	EL	α		
		800	456	EL	$\alpha \blacklozenge$		
		800	456	EB	α		

Relación molar	No de composición	Temp. (°C)	Tiempo (hr.)	Programa de enfriamiento	Fases Presentes
		850	96	EL	α
		900	23	EL	α
1:2.5:3.2	17	1200	1.5	H	L
		1000	68	EB	E
		950	137	EB	α
		950	64	EL	$\alpha + E_{TZ}$
		900	230	EB	α
		900	120	EL	α
		850	113	EB	$\alpha \blacklozenge$
		800	456	EB	$\alpha \blacklozenge$
		800	456	EL	$\alpha \blacklozenge$
1:2.8:2.2	39	1200	1	H	L
		800	214	EL	$\alpha + E_p$
		800	144	EL	$\alpha + E_p \blacklozenge$
		850	96	EL	$\alpha + E_p + P_{TZ}$
		950	138	EL	$\alpha_p + E + P_{TZ}$
		950	168	EB	$E + \alpha_p + T$
1:3:3	32	1200	1.5	H	L
		1050	15	EB	L+T
		1000	15	EB	L+T
		950	14	EB	$\alpha + T$
		900	14	EB	$\alpha \blacklozenge$
		800	198	EB	α
		800	480	EL	$\alpha + T_p$
1:3.5:2.5	40	1200	1	H	L+T _p
		800	214	EL	$\alpha + T_p \blacklozenge$
		800	144	EL	$\alpha + T_{TZ} + E_p \blacklozenge$
		850	96	EL	$\alpha + T_M + E_{TZ}$
		950	138	EL	$\alpha_p + T + E_p$
		950	168	EB	$\alpha_p + T + E$

Relación molar	No de composición	Temp. (°C)	Tiempo (hr.)	Programa de enfriamiento	Fases Presentes
1:1.4:4.6	37	1200	1	H	L
		700	240	EL	E+α+Q+b
		800	120	EL	E+α+Q+b
		800	264	EL	E+α+Q
		850	96	EL	E+α+Q ♣
		950	16	EL	E+α+Q ♦
		1000	20	EL	E+α _p +Q ♦
		1050	12	EL	E+Q ♦
1:1.3:4.3	28	1200	1.5	H	L
		1000	62	EB	E+α +A
		950	62	EB	E+α _p +R
		900	120	EL	E+α _M +B
		850	178	EB	E _p +α _M +R ♣
		850	254	EL	E+α+R _{TZ} ♦
		800	120	EL	E+α _p +R _p
				1200	1
		850	96	EL	T+α+E _M
		850	168	EL	A+α+E _M
		800	144	EL	A+α+P _{TZ}
		800	144	EL	A+α+E _M
		850*	168	EL	A+α+E _M
		850	194	EB	A+α+E _M
1:4:5	12	1400	1	H	T+L
		800	196	EL	T+A+α+E
		800	120	EL	T+A+α+E
		950	113	EL	T+A+E
		950	168	EB	T+A+E
		1000	16	EB	T+E+Q
				800	144

Nota: Relación molar Cs₂O:TiO₂:SiO₂

Relación molar	No de composición	Temp. (°C)	Tiempo (hr.)	Programa de enfriamiento	Fases Presentes
1:3:6	11	1400	1	H	L
		800	218	EL	A _{TZ} +T+L
		800	120	EL	A+T+E _p
		950	96	EL	A+T+E+C♦
		950	126	EB	A+T+E+C
		1000	15	EB	T+E _{TZ} +L
		1050	16	EB	T+L
1:2:7	5	1100	1	H	L
		800	144	EL	E+Q♦
		800	184	EL	E+Q+α
		850	111	EL	E+Q+α



UANL

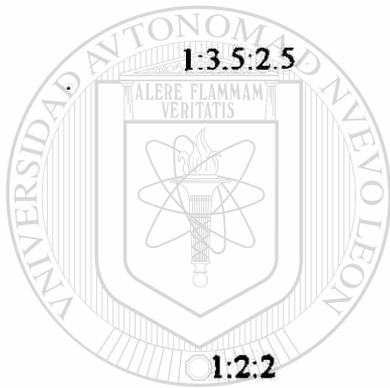
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Apéndice II
Resultados de composiciones que presentan la fase tipo P

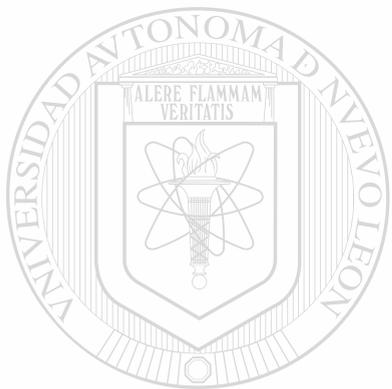
Relación molar	No de composición	Temp. (°C)	Tiempo (hr.)	Programa de enfriamiento	Fases Presentes
1.3.8:1.5	27	1100	1	H	L+T
		1050	12	EL	α +T
		1000	20	EL	α +T _P
		950	16	EL	α +T _P
		850	96	EL	α +T _P
		800*	144	EL	P
		850*	168	EL	P _P + α +T \blacklozenge
		800*	456	EB	α +T
		1.3.5:2.5	40	1200	1
800	214			EL	α +T _P \blacklozenge
800	144			EL	α +T _{TZ} +E _P \blacklozenge
850	96			EL	α +T _M +E _{TZ}
950	138			EL	α _P +T+E _P
950	168			EB	α _P +T+E
1.2:2	20			1200	1.5
		900	230	EB	α
		900	120	EL	α +R+E _{TZ}
		850	113	EL	α +P _P
		800*	116	EL	α +P _P + Q
		850*	96	EL	α +P
		1.2.3:2	35	1100	1
950	137			EB	α + T _P
900	320			EB	α + T _P
900	160			EL	α
850	228			EB	α +P _P + T _{TZ} \blacklozenge
800	168			EL	α +P
800*	288			EL	α +P
850*	144			EL	α +E _{TZ}



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Relación molar	No de composición	Temp. (°C)	Tiempo (h.)	Programa de enfriamiento	Fases Presentes
1:1.6:2	34	1000	1	H	L
		900	160	EL	α ♦
		850	166	EL	α +P
		850	254	EL	α +P
		800*	168	EL	P
		800*	288	EL	P
		850	168	EL	α +P

Nota: Relación molar $\text{Cs}_2\text{O}:\text{TiO}_2:\text{SiO}_2$



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

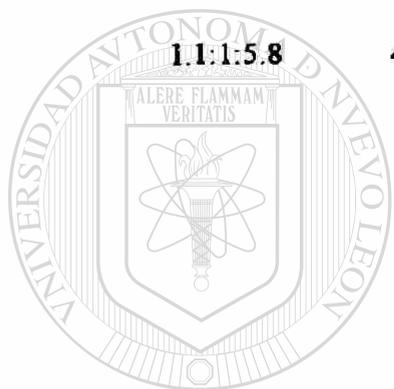
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Apéndice III

Resultados de difracción de rayos x en polvos del calentamiento de algunas composiciones en la línea. $\text{SiO}_2 - \text{Cs}_2\text{TiO}_3$, fases tipo E, E' y R

Relación molar	No de composición	Temp. (°C)	Tiempo (hr.)	Programa de enfriamiento	Fases Presentes
1:1:18	23	1400	1	H	L
		1000	110	EB	C+E+R♦
		950	110	EB	C+E+R
		950	132	EL	C+E+R♦
		900	160	EL	C+E _P
		900	160	EB	C+E _P +R _{TZ}
		850	120	EL	C+L
		850	240	EB	C+L
		700	312	EL	C+L
		800*	120	EL	C+E _M +L _{TZ}
		800*	264	EL	C+E+R _P ♦
1:1:18	22	1200	1.5	H	L
		1100	1	H	L
		1000	291	EB	E+R+C _P ♦
		950	132	EB	E+R _P +C _P
		950	132	EL	E+R _P +C _P ♦
		900	160	EB	E+R _{MP} +C _P
		900	160	EL	E+R _{MP} +C _P ♦
		850	228	EB	E+R _{TZ}
		850	116	EL	L
		800	165	EL	L
		1:1:6	43	1200	1
1050	12			EB	E'+R _P +C _P
	72			TC	E'+C _P ♦
1000	36			EB	E'+C _P
1000	36			EL	E'+C _P
950	144			EL	E'+C _P
900	168			EL	E'
800	120			EL	L
850*	108			EL	E'
900*	288			EL	E'

Relación molar	No de composición	Temp. (°C)	Tiempo (h.)	Programa de enfriamiento	Fases Presentes
1:4:1:7.6	41	1100	1.5	H	L
		700	240	EL	L
		800*	120	EL	E'+B
		800*	240	EL	E'+B ♦
		900*	44	EL	E'+B
		1000*	21	EL	E'+C+B
		950*	44	EL	E'+B
		900*	120	EL	E'+B
		800	144	EL	E'+B ♦
		850	48	EB	E'+B _M



1:1:1:5.8

42

1200	1	H	L
700	115	EL	L
800*	144	EL	E'+L
850*	115	EL	E'+C+L
900*	168	EL	E'+B
900*	168	EB	E'
950*	48	EL	E'
1000*	16	EB	E'+R _P
1050*	16	EB	E'+R _{TZ}

700	24	Tc	L
850	96	EL	E'+B
850	120	EL	E'+B
950	240	EL	E'+B
1000	36	EL	E'

1:1: 5

29

1200	1.5	H	L
1050	29	EB	E+R+L ♦
1000	62	EB	E _M +R _M
1000	110	EB	E+R ♦
950	110	EB	E+R ♦
900	62	EB	E+R
900	120	EL	E ♦
850	228	EB	E ♦
850	254	EL	E
800	60	EB	L

Relación molar	No de composición	Temp. (°C)	Tiempo (h.)	Programa de enfriamiento	Fases Presentes
		700	288	EL	L
		800*	288	EL	E+G _p
		800*	96	EL	E+G _{TZ}
		950*	16	EL	E+R
		1000*	20	EL	E+R _p
		1050*	13	EL	E+R _p +L

1:1: 4.5

8

1200

1.5

H

L

1050

94

EL

E+R_p

19

EB

E+R ♦

1000

21

EL

E+R_p

1000

158

EB

E+R ♦

950

272

EB

E+R ♦

37

EL

E+R_{TZ}

900

320

EB

E+G_p+A_p ♦

44

EL

E+G_p

850

113

EL

E+R_p+A_p+G_p

62

EB

E+R_p+A+G

800

264

EB

E+G_p ♦

700

312

EL

E+R+G_p+A_p

800

120

EL

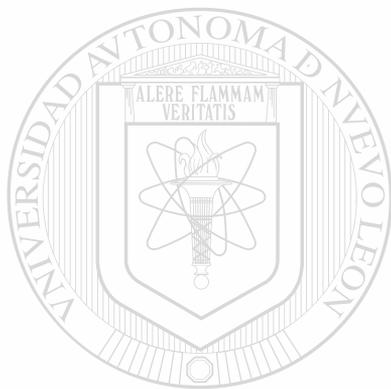
E+G+A

800

144

EL

E+G_p ♦



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

1:1: 4

7

1050

1

H

® L

850

96

EL

E_M+G+R

850*

144

EL

E+G_M+R

950*

16

EL

E+A+C_p ♦

1000*

12

EL

E+R_p+A_p

1050*

12

EL

E

1050*

12

EB

E+R_p

1:1: 3

6

1200

1

H

L

1050

62

EB

E+L

1000

158

EB

E ♦

950

137

EB

E

950

272

EB

E

900

160

EB

E+R+A

Relación molar	No de composición	Temp. (°C)	Tiempo (h.)	Programa de enfriamiento	Fases Presentes
		850	228	EB	E+R+A
		700	329	EL	E+G _M
		800*	400	EL	E+G _P
		850*	110	EL	E+G _M ⁺
		950*	138	EL	E+R _{TZ} ♦
		950	258	EL	E ♦
		1000*	36	EL	E ♦
		1050*	12	EL	E+L
		850	96	EL	R+E+G
		900*	168	EL	R+E
		950*	62	EL	E
		1000*	16	EL	L
		1050*	16	EL	L

Nota: Relación molar Cs₂O:TiO₂:SiO₂



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

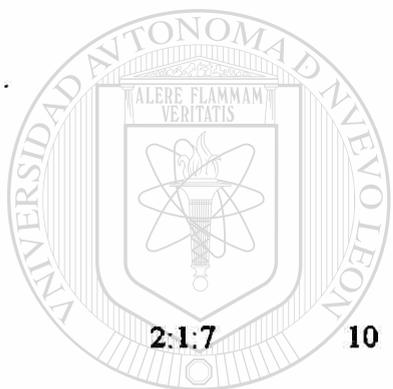


DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Apéndice IV

Resultados de difracción de rayos x en polvos del calentamiento de algunas composiciones con fase tipo G y B

Relación molar	No de composición	Temp. (°C)	Tiempo (h.)	Programa de enfriamiento	Fases presentes		
2:1.5:6.5	9	1200	1	h	L		
		1000	158	EB	E+R _p +L		
		950	137	EB	E+R _p +L		
		950	272	EB	E+R _p +L		
		900	118	EB	E+R _p +L		
		900	120	EL	E+R _p +L		
		850	116	EB	E+R _p +L		
		850	254	EL	E+R _p +L		
		700	288	EL	E+R _p +L		
		800*	120	EL	E+R _p +L		
		800*	240	EL	E+G+A _p ⚡		
		850	96	EL	E+G+A _p		
		950	16	EL	E+G _p +R _p		
		1000	20	EL	E+G _p +R _p		
		1050	12	EL	E+R _p		
		2:1:7	10	1200	1	H	L
				1050	62	EB	E+R _p +L
				1050	62	EL	E+R _p +L
				1000	158	EB	E+R _p +L
				950	272	EB	E+R _p +L
950	144			EL	E+R _p +L		
900	120			EL	E+R _p +L		
900	230			EB	E+L		
850	228			EB	L		
800	168			EL	L		
700	317			EL	L		
800	120			EL	E+L		
800*	200			EL	E+L		
900	44			EL	E+L		
1000	21			EL	L		
850*	96			EL	E		
900*	166			EL	E		
950*	24			EL	E		



UANI

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

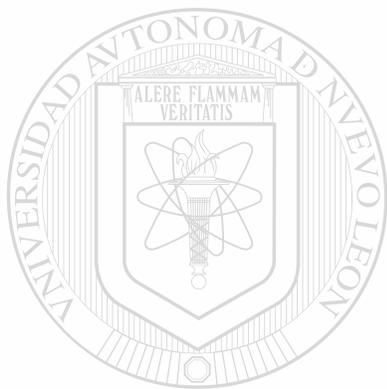
Relación molar	No de composición	Temp. (°C)	Tiempo (h.)	Programa de enfriamiento	Fases presentes
2:1:11	33	1200	1	H	L
		700	312	EL	E+Ge+L
		800	120	EL	E+Ge+B
		800	264	EL	E+Ge+B
		850	96	EL	E+Ge+B ♦
		950	16	EL	E+Ge _p +b
		1000	20	EL	E+Ge _{rz} +B ♦
		1050	12	EL	E+B
3:1:6	15	1150	1	H	L
		700	140	EL	L
		800	166	EL	L
		650	250	EL	L
4:1:15	24	700	120	EL	L
6:1:13	25	700	120	EL	L
1:6	B*	1200	.5	H	L
		650	160	EL	L
		650	240	EL	L

Nota: * = Binario (Cs₂Si₆O₁₃), La relación molar =Cs₂O:TiO₂:SiO₂

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN[®]
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



