

21  
2 ej



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

**TRANSFORMACION MARTENSITICA  
BETA > GAMMA DEL  $Li_3PO_4$**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
INGENIERO QUIMICO  
P R E S E N T A  
CARMELO IBARRA RAMIREZ

1985



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## INDICE

	Pag.
I.- RESUMEN .....	1
II.- INTRODUCCION.....	3
III.- POLIMORFISMO Y ESTRUCTURA CRISTALINA DEL $\text{Li}_3\text{PO}_4$ .....	8
IV.- PARTE EXPERIMENTAL.....	12
V.- RESULTADOS.....	15
VI.- DISCUSION Y CONCLUSIONES.....	18
VII.- BIBLIOGRAFIA.....	21

GRAFICAS

## I RESUMEN

Las transformaciones de fase en materiales polimórficos, tienen gran interés tanto a nivel científico, como en su aplicación tecnológica. Aunque en materiales -cerámicos no han sido estudiadas tan ampliamente, como lo es en el caso de los materiales metálicos, si se han reportado trabajos de esta naturaleza sobre todo en el Zirconio.

En el caso del  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ , que es el que nos ocupa, --por ser un material polimórfico, en el presente trabajo se estableció el tipo de transformación que en el opera al cambiar de una fase de baja temperatura a otra de mayor temperatura.

Partiendo de la base de que éste es un óxido tetraédrico, se formuló un modelo para poder explicar el mecanismo que sigue la transformación de una fase a otra.

Los resultados obtenidos nos demuestran que dicha transformación muestra características de ser continua y martensítica. Y abajo de  $340^\circ\text{C}$ , no ocurre transformación detectable, pero en el intervalo de  $340$  a  $420^\circ\text{C}$ , -

la transformación es parcial teniendo a los dos polímeros en coexistencia. Arriba de  $420^{\circ}\text{C}$  tenemos la transformación total.

A cualquier temperatura en el intervalo de  $340^{\circ}$  a  $420^{\circ}\text{C}$ , la transformación procede rápidamente en la etapa inicial, hasta llegar a un porcentaje o grado de transformación determinado.

Con un prolongado calentamiento o molido de las muestras, no ocurre mayor transformación. En este caso la transición inversa no se pudo llevar a cabo bajo las condiciones normales de calentamiento.

## II INTRODUCCION

Las transformaciones de fase son importantes en muchas áreas de la ciencia del estado sólido. Por ejemplo hay gran interés en formular una teoría más simple para explicar los aspectos de las transformaciones de fase.

Pero éstas a su vez tienen una gran importancia tecnológica, por ejemplo en la síntesis de grafito a diamante, en el proceso de endurecimiento del acero y en -- las propiedades ferroeléctricas y ferromagnéticas de algunos compuestos. Si un material cristalino es capaz de existir en dos o más formas polimórficas ( por ejemplo - diamante y grafito ), al proceso de transformación de un polimorfo a otro se le conoce con el nombre de transformación de fase.

Las transformaciones de fase polimórficas muestran una variedad de comportamientos dependiendo de los factores cinéticos, termodinámicos y de sus características - estructurales.

Ehrenfest (1) clasifica las transformaciones de fase en primer y segundo orden, considerando los comportamientos de las variables termodinámicas tales como entropía, capacidad calorífica, volumen, etc., todas estas, bajo - condiciones de equilibrio y a una temperatura fija.

La clasificación de las transformaciones de fase dentro del primer y segundo orden, considerando los principios termodinámicos es excelente en teoría, pero en la práctica no, porque muchas transiciones tienen características intermedias. Un esquema alternativo dado por Ubbelohde (2) clasifica las transiciones dentro de dos grupos; en continuas y discontinuas, ampliamente hablando las transformaciones discontinuas y continuas corresponden a las transiciones termodinámicas de primer y segundo orden respectivamente. Este esquema tiende a ser particularmente útil para transformaciones que experimentalmente involucran cambios de estructuras pequeños. En muchos casos estas transformaciones se llevan a cabo por la formación de cristales híbridos, en los cuales los dominios de la fase producida crecen dentro del cristal madre o matriz. En la interfase entre la matriz y el cristal producido, una o ambas fases pueden presentar una deformación, esto sucede unicamente cuando el volumen molar de las dos fases es idéntico. Las energías libres de las dos fases se alteran por una energía de deformación, dando lugar a la regla de las fases modificada, en la cual la energía de deformación contribuye con grados de libertad extra, quedando la siguiente relación:

$$P + F = C + 2 + \Sigma n$$

donde  $P$ ,  $F$  y  $C$  tienen el sentido normal, número de fases, grados de libertad y componentes respectivamente,  $\Sigma \pi$  se refiere al número de grados de libertad adicionales que se introducen (tales como la energía de deformación y la energía superficial). La energía de deformación es importante en este tipo de transformación, en la cual el cristal producido crece en el interior del cristal madre o matriz. La energía de deformación se eleva si hay diferencias en la densidad y por lo tanto en el volumen molar entre la matriz y el cristal producido. Parece ser que hay una relación muy estrecha entre la formación de "cristales híbridos" y las transformaciones martensíticas. Estas son especies de transformaciones continuas y tienen las siguientes características (3):

a.- Las transformaciones ocurren por un mecanismo cortante dando láminas del cristal producido dentro del cristal matriz. En las interfases producto-matriz  $A_1B_1 - C_1D_1$  y  $A_2B_2C_2D_2$  (fig. 1), los cuales son conocidos como planos de hábito, las estructuras se acoplan y hay una relación definitiva de orientación entre las estructuras cristalinas de las dos fases. El tamaño de los planos martensíticos es muy grande y puede verse en un microscopio óptico.

b.- La matriz y las fases producidas, tienen la misma composición y sus estructuras cristalinas están rela-

cionadas estrechamente. Para realizar la transformación son necesarios pequeños desplazamientos atómicos, frecuentemente menores a la distancia de una unión y por lo tanto, las transformaciones no involucran difusión.

c.- Al no haber energía de activación por la difusión las velocidades de transformación son muy rápidas, llegando a ser algunas veces tan altas como la velocidad del sonido (4,5). La cinética de la transformación es independiente de la temperatura en amplios intervalos de esta, aunque la fracción total de la matriz transformada está en función de la temperatura. La transformación se ayuda o se inhibe por la aplicación de tensión o de deformación.

d.- Diferentes a otras transiciones de fase, las transformaciones martensíticas, terminan a una temperatura constante pero se dan en un amplio intervalo de temperaturas. En frío las transformaciones martensíticas empiezan a ocurrir a una temperatura  $M_s$ , el límite de transformación usualmente depende del grado de enfriamiento - abajo de  $M_s$ . A una temperatura  $M_f$  la transformación es completa. A temperaturas entre  $M_s$  y  $M_f$ , el grado de transformación puede ser incrementado aplicando esfuerzo constante al cristal (fig. 2).

e.- Las transformaciones martensíticas que más se han estudiado para materiales no metálicos, es la del -

ZrO<sub>2</sub>. Apesar de la gran cantidad de trabajo ya realizado este sigue siendo aún un gran campo de estudio (6,7).

Este trabajo forma parte de un estudio de transformaciones de óxidos complejos con estructuras tetraédricas y hasta ahora, se ha reportado un estudio cinético detallado de la transformación reversible de  $\beta \rightarrow \gamma$  Li<sub>2</sub>Zn SiO<sub>4</sub> (8,9). Esta transformación parece ser un claro caso de -reacción de primer orden, una transformación reconstructiva (10), en el que los porcentajes de transformación -son lo suficientemente detectables, con lo cual la cinética puede estudiarse sobre un intervalo de temperaturas en ambas direcciones.

Para explicar los resultados, sugerimos que el principio de reversibilidad microscópica, bien establecido -en gases, puede tener influencia en los porcentajes de -transformación, especialmente a temperaturas en la vecindad de la temperatura de equilibrio de la transformación (8).

### III POLIMORFISMO Y ESTRUCTURA

#### CRISTALINA DEL $\text{Li}_3\text{PO}_4$

El  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  es dimórfico (11,13), la temperatura de equilibrio en la transición  $\beta \rightarrow \gamma$  es aproximadamente de  $340^\circ\text{C}$ . A temperaturas mayores de  $340^\circ\text{C}$  se estabiliza la fase  $\gamma$  y a temperaturas menores permanece la fase  $\beta$ . La factibilidad de este trabajo se basa en el hecho de que cuando incrementamos la temperatura a la forma  $\beta$ , hasta un valor dado, tenemos un porcentaje de transformación de  $\beta$  a  $\gamma$  y este permanece constante.

El polimorfo de baja temperatura  $\beta$  tiene la estructura ordenada de la Wurzita, en la cual el Li y el P es tan ordenados en sitios tetraédricos en un arreglo de - empaquetamiento cercano hexagonal (hcp), (13). El polimorfo  $\gamma$  de alta temperatura tiene un acercamiento afn, con la estructura tetraédrica de cationes coordinados, (11).

Una manera de describir las estructuras  $\beta$  y  $\gamma$  es - en términos de las capas de empaquetamiento cercano de los iones oxígeno, con los cationes distribuidos en los sitios intersticiales tetraédricos. Estas capas de oxígeno pueden verse en la figura 3; la celda unitaria con tiene dos de esas capas, paralelas al plano X,Y; siendo

0 y 1/2 las alturas en el eje Z, (esto es, los oxígenos en 0 y 50), dentro de la celda unitaria. La secuencia de las capas siguen un arreglo de empaquetamiento cercano hexagonal (...ABABA...). Tanto en  $\beta$  como en  $\gamma$  la distribución de los oxígenos es la misma, aunque en  $\gamma$ , las capas están distorsionadas y cambia a un arreglo de empaquetamiento tetragonal (15), figura 4. Cada catión tiene una coordinación tetraédrica con cuatro oxígenos, tres de ellos en una capa y el otro en la capa siguiente, ya sea arriba o abajo. Los sitios tetraédricos están situados a cuatro alturas diferentes 17, 33, 67 y 83, pero existe el doble de sitios tetraédricos que el de cationes. Específicamente en  $\beta$  los sitios 17 y 67 están totalmente ocupados y los 33 y 83 vacíos; en  $\gamma$  la mitad de ambos conjuntos de sitios está ocupada (16).

Otra manera de describir ambas estructuras es considerar una malla de tetraédros ( $MO_4$ ) unidos. En  $\beta$  cada tetraédro comparte cada vértice con otros tres tetraédros y todos ellos apuntan en la misma dirección (fig. 5A). En la mitad de los tetraédros que apuntan en la dirección opuesta a la otra mitad, tenemos a  $\gamma$  (fig. 5B). La relación entre  $\beta$  y  $\gamma$  es muy simple, si los tetraédros que apuntan hacia abajo en  $\gamma$  pudieran invertirse a través de sus bases, pero sin ningún movimiento de los oxí-

genos, entonces se generaria la estructura  $\beta$ . Esto dá una idea para establecer un mecanismo en la transformación de  $\beta \rightarrow \gamma$  en el  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ .

Los movimientos atómicos necesarios para efectuar la transición se pueden ver en la figura 3. Los iones de oxígeno y la mitad de los cationes no necesitan moverse, mientras que los otros cationes se mueven aproximadamente en un tercio de la longitud unitaria, esto es, el Li de la altura 33 en  $\gamma$  se mueve a la 67 en  $\beta$ ; el P de la altura 83 en  $\gamma$  se mueve a la 17 en  $\beta$ . Cada uno de esos movimientos debe vencer una barrera de potencial considerable. Al moverse en Li de la altura 33 a la 67 tiene que pasar por un triangulo de oxígenos en la 50; la unión del Li y oxígeno en 0 debe romperse primero y se debe formar una nueva unión con el oxígeno en 100. Estos movimientos causan una inversión aparente del tetraédro, la cual se enfatiza por la forma de presentación en la figura 5. En realidad, el tetraédro puede estar ocupado o vacío.

Parece ser que no hay otra alternativa de mecanismo más simple al que se describió anteriormente. Posiblemente, los cationes pudieran tomar un camino diferente que el salto simple y directo, pero parece que no hay razón

para que esto ocurra. Cualquier mecanismo que implique movimiento de oxígenos, como la inversión completa de todo el tetraédro  $MO_4$ , incluirá el rompimiento de muchas otras uniones. Como las estructuras contienen iones oxígeno en hcp, al romperse las uniones P-O estos sufren pequeñas distorciones que cambian la estructura a tp.

De acuerdo a los parámetros de la red de la celda unitaria ortorrómbica, de los polimorfos  $\beta$  y  $\gamma$  reportados (13), se puede apreciar que la transformación es acompañada por un incremento en el volumen de  $\approx 1.4\%$ , el cual es causado por la expansión en gran parte del eje C.

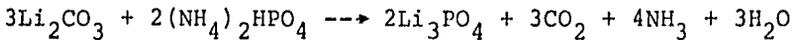
Como se puede apreciar en los valores de:

$$\begin{array}{llll} \beta; & a = 6.1150 & b = 5.2394 & c = 4.8554\text{\AA}^0 \\ \gamma; & a = 6.1147 & b = 10.4750 & c = 4.9228\text{\AA}^0 \end{array}$$

La transformación  $\beta \rightarrow \gamma$  esta reportada como monotrópica (14), esto ocurre rápidamente arriba de  $500^\circ\text{C}$  pero al reducir la temperatura, la transformación inversa no ocurre bajo estas condiciones.

#### IV PARTE EXPERIMENTAL

Las sustancias que se utilizaron fueron  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  (Hopkin & Williams) en forma de polvo fino, el cual por medio de la difracción de rayos X mostró que era el polimórfico  $\beta$  (fig.6). Para obtener el polimórfico  $\gamma$  se utilizaron  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  ambos grado reactivo, se mezclaron las dos sustancias en una proporción de 3:2, e una cantidad aproximada de 15 gr. y se mezclaron con acetona en un mortero de ágata hasta que la acetona se evaporó. La mezcla se colocó en un crisol de platino en un mufla eléctrica, inicialmente a  $700^\circ\text{C}$  para eliminar  $\text{CO}_2$  y por último a  $900^\circ\text{C}$  durante una semana para completar la reacción. Después de enfriarlo a la temperatura ambiente durante 5 min. aproximadamente, el producto se analizó obteniéndose la forma  $\gamma$  del  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  totalmente pura (fig.7).



Fue necesario obtener esta forma para poder trazar con ella y la forma  $\beta$  pura una curva de calibración la cual se discutirá más adelante. Los patrones de polvos de la muestra  $\beta$  y  $\gamma$  tienen muchos máximos de difracción en común, sin embargo el pico (002) presenta diferentes posiciones en cada uno de los polimórfos, en el intervalo de  $36^\circ\text{C}$  a  $37.4^\circ\text{C}$ , como lo demostramos en la figura correspondiente 8, esto se debe a los diferentes valo-

res en  $c$  de sus celdas unitarias. Las intensidades relativas de los picos (002) se usaron como una medida de la relación  $\beta/\gamma$  y por consiguiente como una medida de la transformación (figuras 9,10).

Como se puede observar en las figuras 6 y 7 los picos antes mencionados se encuentran casi superpuestos y debido a que la variación está entre  $36^\circ$  y  $37.4^\circ$ , el trabajo de identificación en la variación de la relación  $\beta/\gamma$  se tornaba difícil, por lo que se ajustaron las condiciones en el difractor para lograr una mejor resolución de los máximos y de esta manera poder estudiar esta transformación. Así se logró obtener una gráfica con la variación de intensidades bien definidas, con picos más anchos y alturas razonables, las condiciones fueron las siguientes; velocidad del papel 0.5 cm/min. y velocidad del goniómetro  $2^\circ/\text{min}$ . (figs. 9,10), en el difractor de polvos de rayos X, de radiación  $\text{Cu K}_\alpha$ , Siemens D 500.

Para trazar la curva de calibración, se tomaron nueve muestras de composición definida entre los polímeros  $\beta$  y  $\gamma$  puros de  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ , las cuales se prepararon por mezcla mecánica en un mortero de ágata en solución con acetona, después se dejó evaporar ésta y se analizaron -

por medio del difractómetro de rayos X. Se usaron dos métodos para medir las intensidades, los cuales están basados en las alturas y el área de los picos. Este último - presenta una dificultad al usarlo en cada componente en el pico (002), debido a la pobre resolución que tiene el aparato para las radiaciones  $K\alpha_1$  y  $K\alpha_2$ . Ya que el pico  $K\alpha_2$  del polimorfo  $\gamma$  se traslapa un poco con el pico  $K\alpha_1$  del polimorfo  $\beta$ .

Una vez establecido lo anterior pasamos a realizar los experimentos de transformación, estos se hicieron - tomando el reactivo  $\beta$ - $\text{Li}_3\text{PO}_4$  puro en forma directa, en cantidades que oscilaban de 2.3 a 2.5 gramos, colocándolo después en un crisol de platino. Para llevar a cabo - la transformación se usó una mufla eléctrica Thermolyne 1500 Sybron Corporation, con controlador West y termopar de platino. La mufla se calibró con Al puro de punto de fusión de  $660^\circ\text{C}$  mostrando una variación de  $\pm 5^\circ\text{C}$ .

Las muestras se trataron térmicamente a temperatura constante y a diferentes tiempos. Se dejaron enfriar a - temperatura ambiente durante 2 ó 3 minutos. Analizándose posteriormente en el difractómetro. Esto se hizo en un - intervalo de temperaturas definido y en tiempos que van de 1 hora hasta 30 horas.

## V RESULTADOS

I.- Las curvas de calibración se hicieron tomando en cuenta la relación que existe entre  $\beta$  y  $\gamma$  ( $\beta/\gamma$ ), tanto en áreas como en la altura del pico, contra el % de  $\beta$  contenido en la muestra. Estas gráficas se muestran en la figura 11. Algunos puntos de los datos graficados parecen esparcidos, pero generalmente caen dentro del plano de las curvas. Las dos curvas de calibración son totalmente diferentes. Las razones de esto no se conocen totalmente pero en parte pueden asociarse con los diferentes errores inherentes en los dos métodos.

Usando cualquiera de estas gráficas, se pudo estimar que el porcentaje de  $\beta$  contenido en una muestra desconocida podría ser determinado en un intervalo de  $\pm 5\%$ . Comparando los resultados obtenidos por los dos métodos, se estableció que estos resultados, para el % de contenido en las muestras, es generalmente mayor de un 10 a 15% cuando se midieron las áreas, que los obtenidos con las alturas de los picos.

II.- El grado de transformación se determinó en muestras que se calentaron isotérmicamente, para intervalos de tiempo que van de 1 hora hasta 2 días y reali-

zando un enfriamiento a temperatura ambiente. Se obtuvieron resultados a ocho diferentes temperaturas en el intervalo comprendido entre 340°C y 410°C. Detalles de los resultados obtenidos del grado de transformación (en las ordenadas) y el tiempo de calentamiento (en las abcisas), se muestran en dos gráficas para dos temperaturas diferentes en la figura 12.

Como se puede ver en ambas gráficas, el grado de transformación es constante sobre todo el intervalo de tiempo expuesto a calentamiento. Por consiguiente el grado de conversión inicial hacia  $\gamma$  de 0 a 45% a 370°C es demasiado rápido y debe ocurrir totalmente durante la primera hora de calentamiento.

Para temperaturas entre 340°C y 410°C, se obtuvieron resultados similares. También se alcanzó rápidamente cierto grado de transformación en tiempos menores a una hora permaneciendo constante esta transformación aún a tiempos mayores con el calentamiento isotérmico.

Sin embargo cuando se incrementó la temperatura en el intervalo de 340°C a 410°C, el grado de transformación aumentó, llegando a ser del 100% arriba de 410°C. Por otro lado, abajo de 340°C no se registraron cantidada

des apreciables de conversión. Todos estos resultados se resumen en la figura 13. En la gráfica aparece el grado de transformación promedio de los resultados obtenidos - de los métodos, tomando a la temperatura como la abscisa.

El resultado es una curva en forma de S en el intervalo comprendido entre 340°C y 410°C.

III.- Las pruebas realizadas para llevar a cabo la transformación inversa de  $\beta \leftarrow \gamma$  no tuvieron éxito. Como en un experimento en los que muestras de  $\gamma$  obtenidas de la transformación de  $\beta$  a 575°C, se calentaron durante 1 día a 270°C sin obtener la forma  $\beta$  original.

IV.- En otro experimento se trató de ver la influencia del tamaño de partícula de las muestras en el grado de transformación. Llevando parcialmente una muestra de  $\beta$  a  $\gamma$ , a una temperatura de 370°C, después se molió la muestra en un mortero de ágata y se regresó al horno a 370°C, por otras veinticuatro horas, no observándose ningún cambio en el % de  $\gamma$ , ocurrido como resultado de este tratamiento.

## VI DISCUSION Y CONCLUSIONES

Parece ser que se forman cristales híbridos conteniendo los componentes  $\beta$  y  $\gamma$ . La energía de deformación en la interfase  $\beta/\gamma$  es responsable del amplio intervalo de temperatura que cubren las etapas para la transformación de 0 a 100%. Esto es, porque a bajas temperaturas - por ejemplo 360°C, la diferencia de energía libre entre los polimórfos  $\beta$  y  $\gamma$  es pequeña e igual a la energía de deformación asociada con la conversión parcial. Arriba de 410°C, la diferencia en energía libre entre los polimórfos  $\beta$  y  $\gamma$  es mayor y suficiente para compensar cualquier término de energía de deformación. Por lo tanto la transformación procede hasta completarse.

Es interesante comparar estos resultados con los relacionados a la transformación  $\beta \rightleftharpoons \gamma$  del  $\text{Li}_2\text{ZnSiO}_4$  (8,9). Al final, los porcentajes de transformación son mucho -- más tardados y se llevan a cabo en tiempos de medición - de horas a días, en el intervalo de temperaturas de 450° a 940°C. Ahora bien en la transformación del  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ , las velocidades fueron demasiado rápidas para poder medirse fácilmente y fueron relativas; para temperaturas mucho - más bajas, de 340° a 410°C. Ya que los átomos de P (o iones) deben de moverse entre sitios tetraédricos para completar la transformación  $\beta \rightarrow \gamma$  y romper una unión P--O

para cada P que se mueva, entonces, como se ve, no es un proceso particularmente difícil.

Asumiendo que los átomos de Si también pueden moverse con facilidad entre los sitios tetraédricos adyacentes, entonces el paso lento en la transformación  $\beta \rightarrow \gamma$  del  $\text{Li}_2\text{ZnSiO}_4$  probablemente involucra la migración de átomos de Zn que son más grandes.

También es posible que los saltos de los átomos de P entre los sitios tetraédricos adyacentes en el  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  se ayuden enormemente por la mezcla de los iones oxígeno asociados con la transformación de hcp a tp (fig. 4).

Analizando los resultados y toda la información que precede a este trabajo se puede concluir lo siguiente:

I.- La transformación  $\beta \rightarrow \gamma$  del  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  parece ser una transformación continua, de la manera definida por Ubbelohde (1), que en el intervalo de temperatura de  $\approx 70^\circ\text{C}$  cubre diversas etapas para la transformación de 0 a 100 por ciento.

II.- Esta transformación también muestra características de ser martensítica, en la que a una temperatura dada, la transformación comienza muy rápidamente y termina en un cierto valor.

III.- Los resultados de los experimentos, en los --  
cuales la muestra se molió finamente y después se some--  
tió a calentamiento nuevamente, se deben de considerar -  
inconclusos, porque, quizás el crecimiento del cristal -  
ocurre a una escala muy fina y la molienda en el mortero  
de agata fue insuficiente para la ruptura de los crista--  
les. Si ésto sucediera la energía de deformación pudo ha--  
ber sido liberada y la transformación seguir, tal vez --  
hasta su total término.

IV.- Se sabe que la mitad de los sitios tetraédri--  
cos en el arreglo hcp quedan tan distorcionados que el -  
arreglo cambia a tp por un mecanismo "displasive"\*.

Estos átomos de P localizados en tales sitios, po--  
drían cambiar a un sitio tetraédrico más regular cambian--  
do el arreglo de oxígenos de hcp a tp.

\* El vocablo "displasive" no tiene traducción al es--  
pañol.

VII BIBLIOGRAFIA

- 1.- P. Ehrenfest, Proc. Amsterdam Acad., 36 153 (1933).
- 2.- A.R. Ubbelohde, Quart. Rev., 11 246 (1957).
- 3.- A.R. West, Solid State Chemistry and its Applications  
John Wiley & Sons, 12 446 (1984).
- 4.- E.S. Machlin & M. Cohen, J. Metals, 3 746 (1951).
- 5.- C.N.R. Rao & K.J. Rao, Phase transitions in Solids, -  
Mc Graw Hill, 4 100 (1978).
- 6.- E.C. Subbarao, H.S. Maiti and K.K. Srivastava, Phys.  
Stat. Sol., A21 9 (1974).
- 7.- A.H. Heuer and L.W. Hobbs, Science and Technology of  
Zirconia, Adv. in Ceramics 3, Amer. Ceram. Soc. (1981)
- 8.- M.E. Villafuerte-Castrejón and A.R. West, J.C.S. Fara  
day I, 75 374 (1979).
- 9.- Idem., ibid., 77 2297 (1981).
- 10.- M.J. Buerger, Soviet Physics Crystallography, 16 959  
(1972).
- 11.- J. Zemann, Acta Cryst., 13 863 (1960).
- 12.- P. Tarte, J. Inorg. Nucl. Chem., 29 915 (1967).
- 13.- C. Keffer, A. Mighell, F. Mauer, H. Swanson and S. -  
Block, Inorg. Chem., 6 119 (1967).
- 14.- A.R. West and F.P. Glasser, NBS Spec. Publ. 364, Solid  
State Chemistry 457 (1972).
- 15.- A.R. West and P.G. Bruce, Acta Cryst. B38 1891 (1982)
- 16.- A.R. West, Z. Krist., 141 422 (1975).

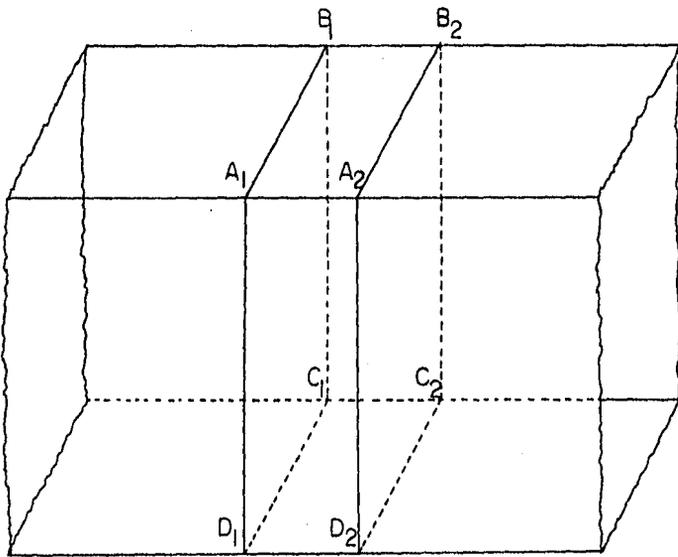


FIGURA No. 1A

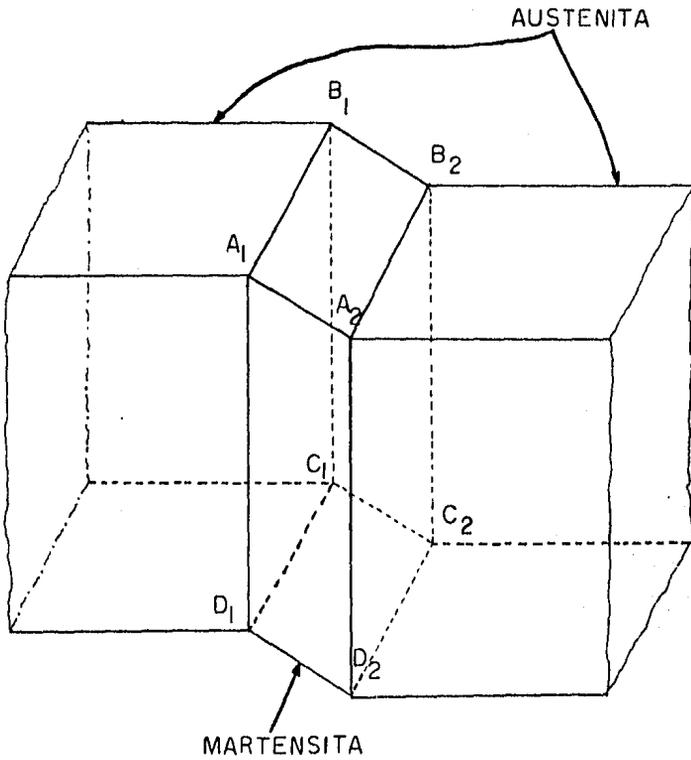


FIGURA No.1B

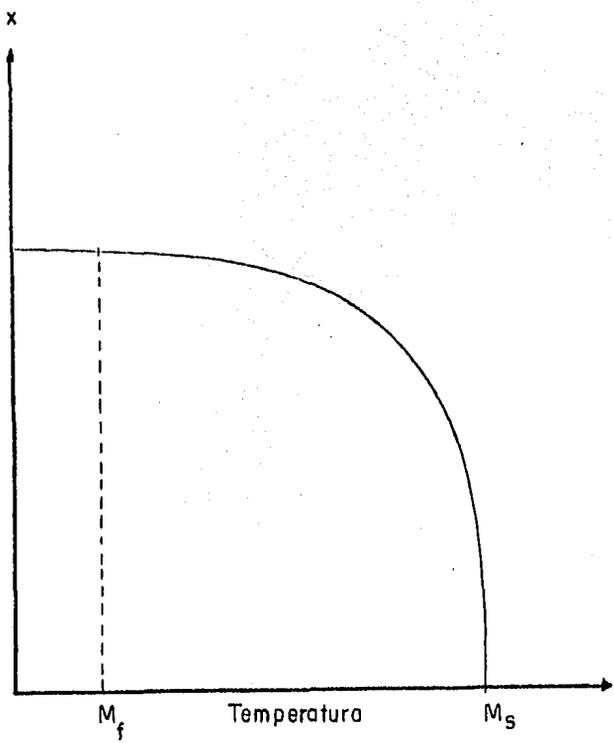
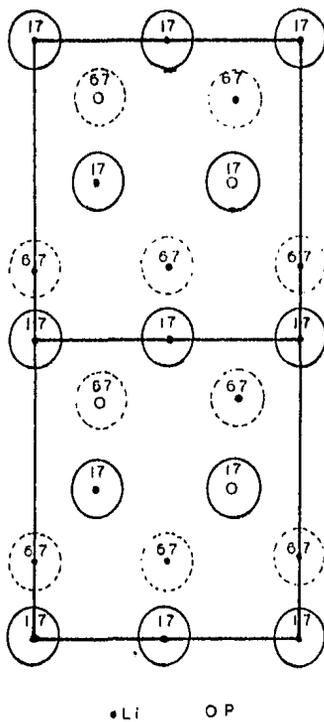
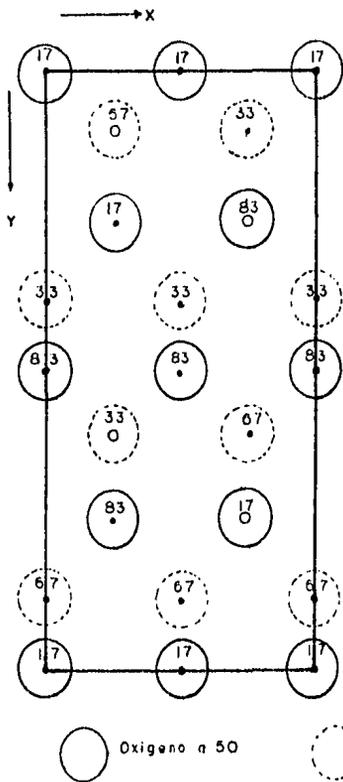


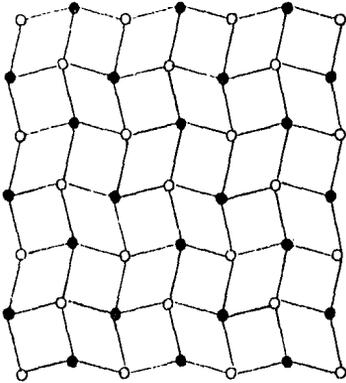
FIGURA No. 2



•Li    O P

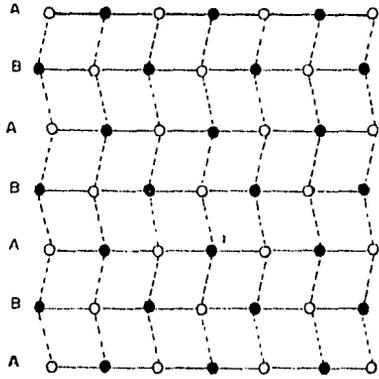
FIGURA No. 3

$\mu$ -Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>



TP

$\beta$ -Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>



HCP

FIGURA No. 4

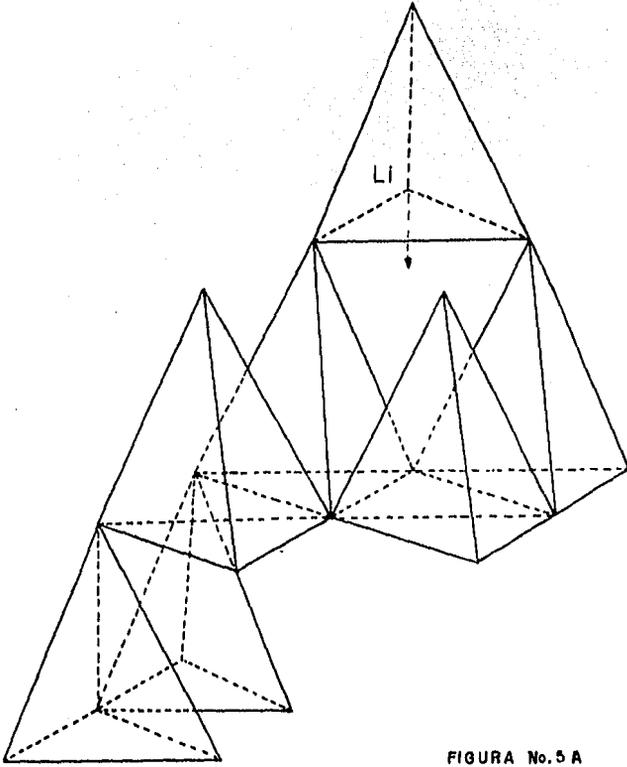
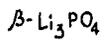


FIGURA No. 5 A

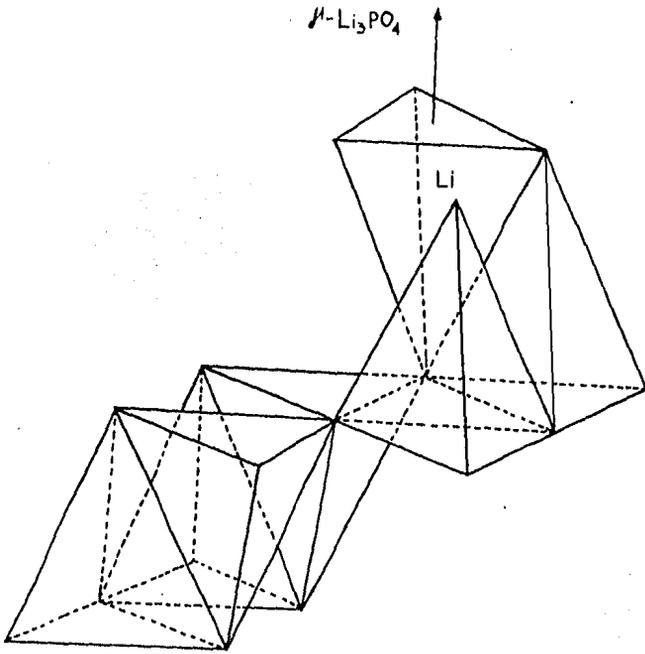
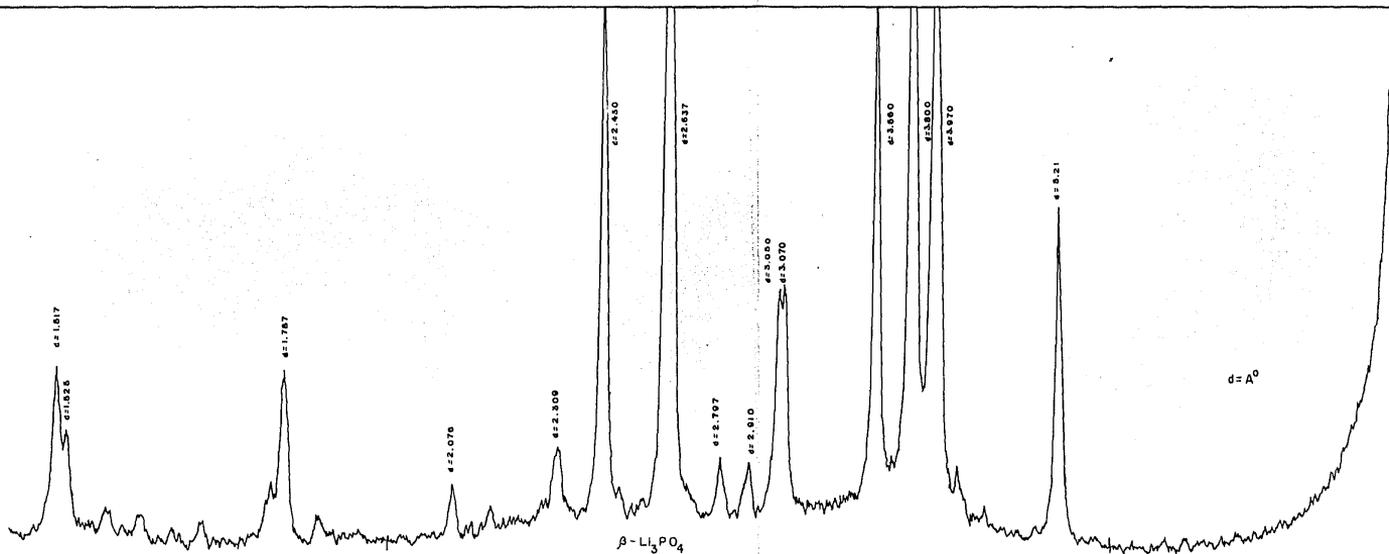


FIGURA No.5 B

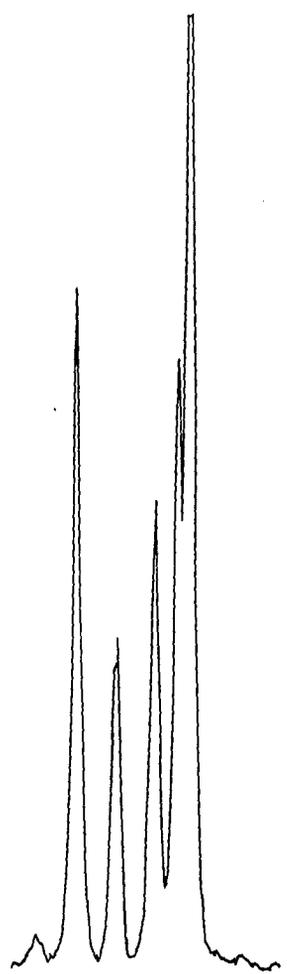


$\beta\text{-Li}_3\text{PO}_4$

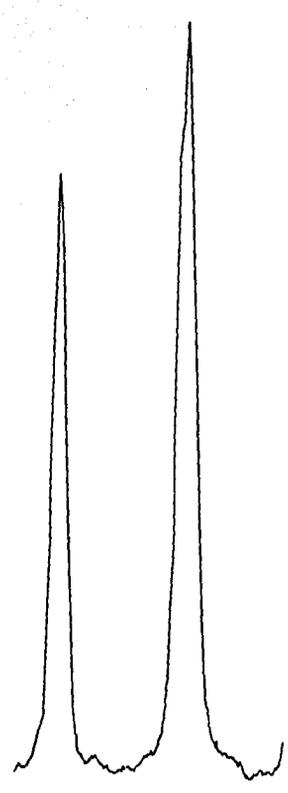
FIGURA No. 6

$d = A^0$





38 37 36 35 32  
 $\alpha$ - $\text{Li}_3\text{PO}_4$



38 37 36 35 32  
 $\beta$ - $\text{Li}_3\text{PO}_4$

FIGURA No. 8

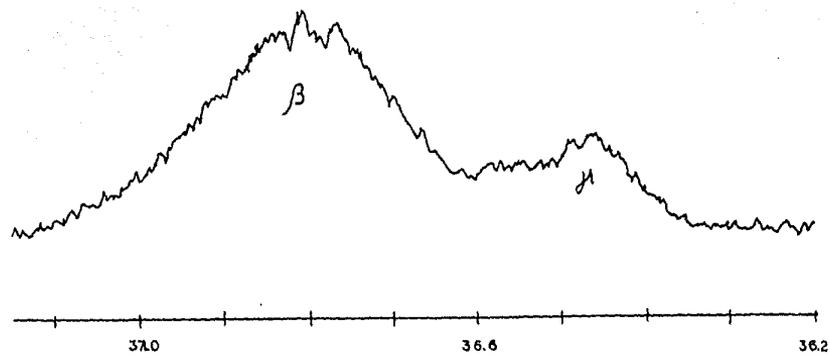


FIGURA No. 9

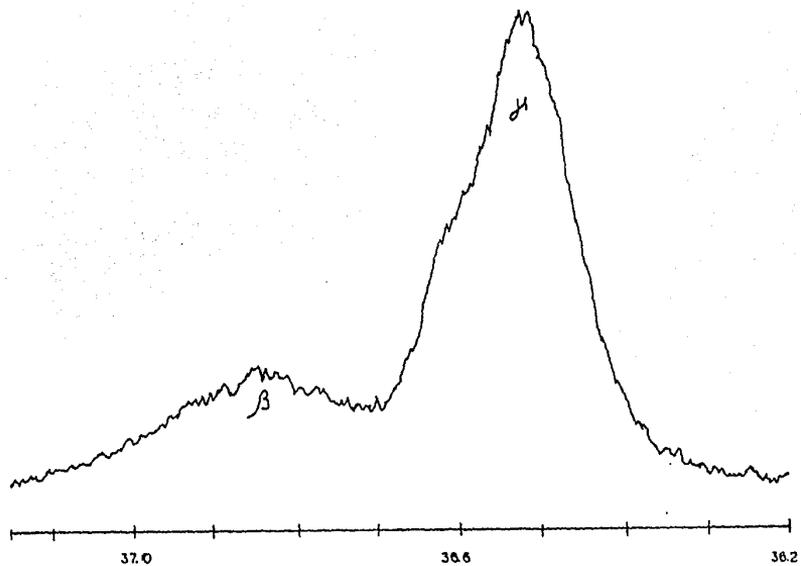
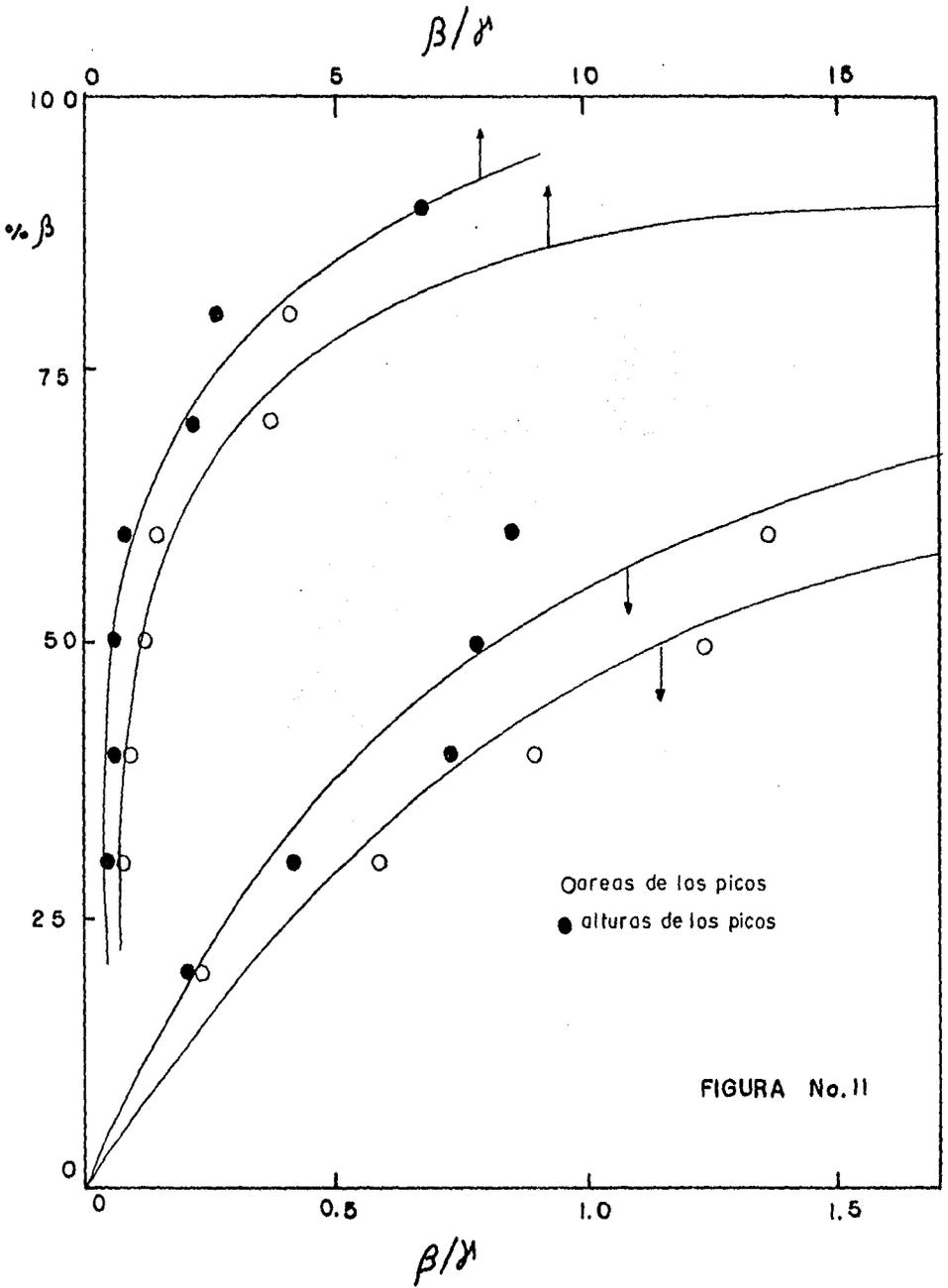


FIGURA No.10



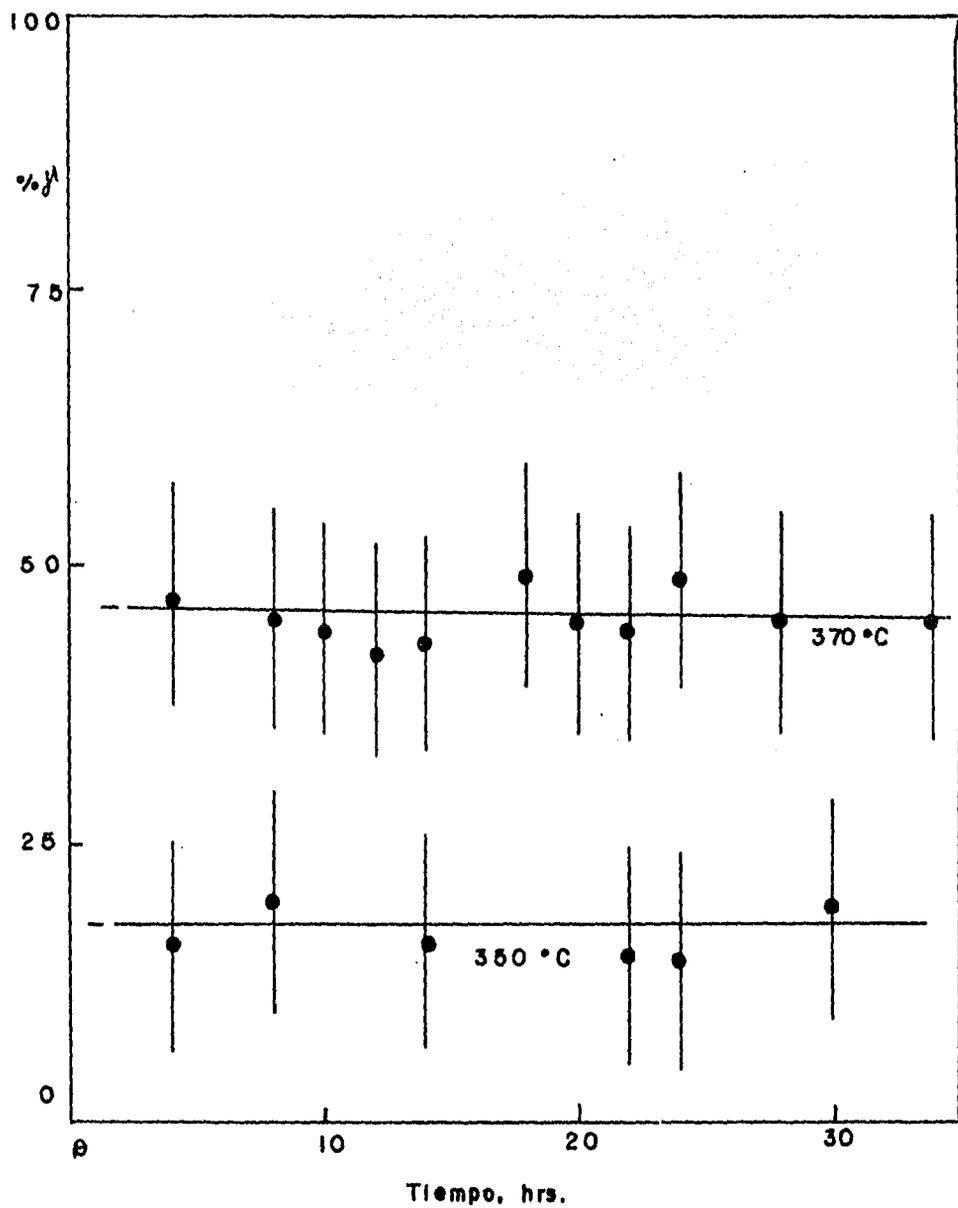


FIGURA No. 12

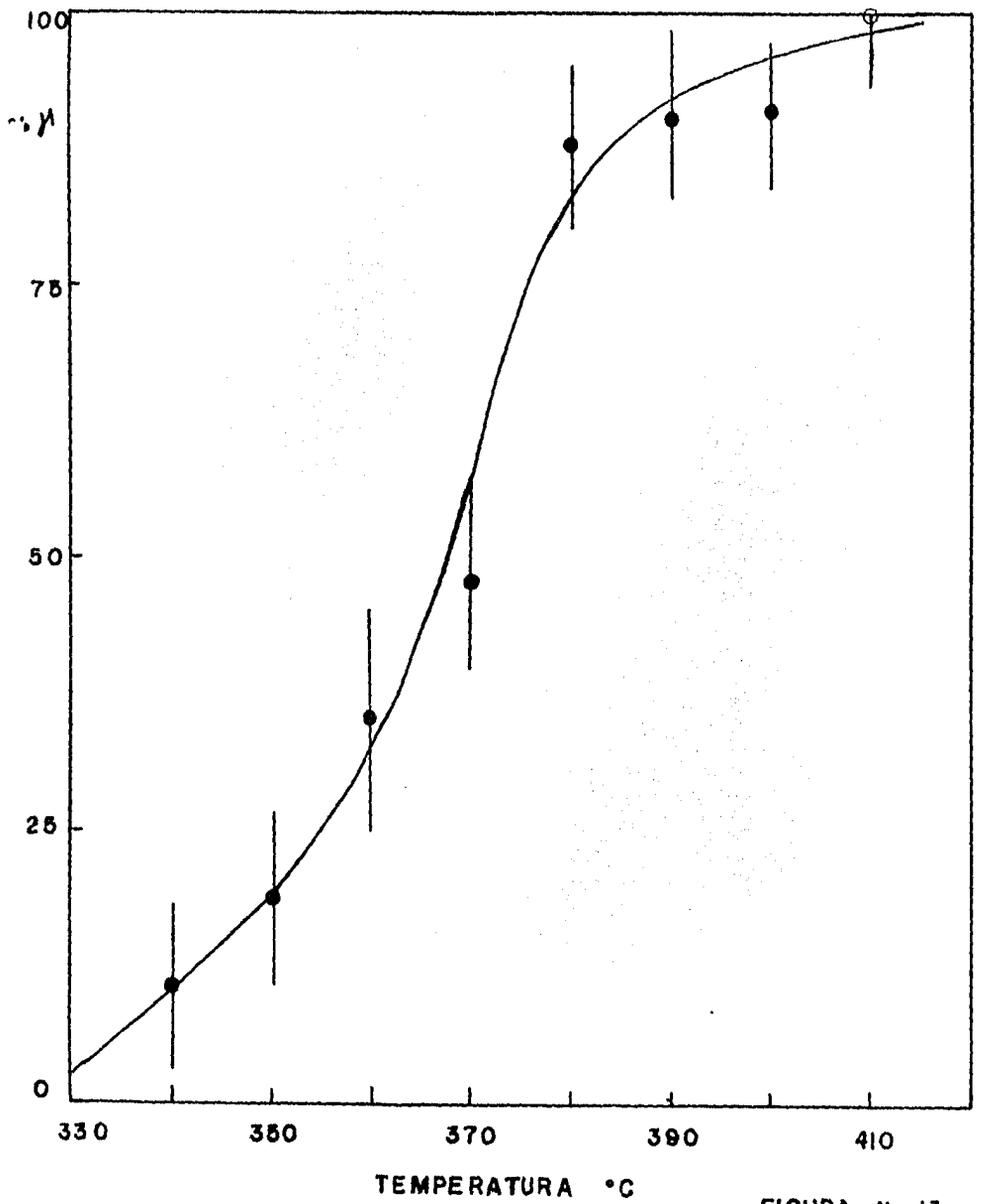


FIGURA No. 13