



**UNIVERSIDAD MICHOACANA
DE SAN NICOLAS DE HIDALGO**

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES METALÚRGICAS

DEPARTAMENTO DE MATERIALES CERÁMICOS

**“PREPARACIÓN QUÍMICA DE TITANATO DE BARIO POR
DIFERENTES RUTAS”**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN METALURGIA Y CIENCIAS DE LOS MATERIALES**

PRESENTA:

Ing. Quím. María Elena Cervantes Martínez

ASESOR DE TESIS:

Dra. Ma. Sandra Leticia Bribiesca Vázquez

CO-ASESOR:

Dr. Juan Zárate Medina

Morelia, Michoacán, Agosto 2008



CONTENIDO

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE DE FIGURAS

ÍNDICE DE TABLAS

RESUMEN

OBJETIVOS

INTRODUCCIÓN

CAPÍTULO 1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

CAPÍTULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ÍNDICE GENERAL

INDICE DE FIGURAS.....	V
ÍNDICE DE TABLAS.....	IX
RESUMEN.....	1
OBJETIVOS.....	2
INTRODUCCIÓN.....	3
Capítulo 1.- Revisión Bibliográfica.....	5
1.1 Materiales Ferroeléctricos.....	5
1.1.1 Ferroelectricidad.....	5
1.2 Titanato de Bario.....	7
1.2.1 Estructura tetragonal del BaTiO ₃	9
1.3 Técnicas para la obtención de BaTiO ₃	11
1.3.1 Molienda Alta Energía.....	11
1.3.2 Secado por Pulverización.....	12
1.3.3 Proceso Sol-gel.....	16
1.4 Técnicas de caracterización.....	18
1.4.1 Difracción de Rayos X.....	18
1.4.2 Espectroscopía de Infrarrojo.....	19
1.4.3 Determinación de tamaño de partícula.....	20
1.4.4 Análisis Térmico.....	22
1.4.5 Microscopía Electrónica de Barrido.....	24
1.5 Caracterización Eléctrica.....	26

1.5.1 Propiedades eléctricas de los materiales dielectricos.....	26
1.5.2 Mecanismos de Polarización.....	30
1.5.3 Constate dieléctrica compleja.....	31
1.5.4 Fenómenos de relajación y resonancia.....	33
1.5.5 Medidas de Permitividad Compleja o Impedancia Eléctrica...	38
Capítulo 2 Desarrollo Experimental.....	
2.1 Molienda mecánica	48
2.2 Secado por pulverización.....	52
2.3 Método del Citrato precursor.....	54
2.4 Caracterización estructural de los métodos obtenidos.....	54
Capítulo 3 Análisis y Discusión	
3.1 Caracterización estructural.....	56
Capítulo 4 Conclusiones.....	83
Bibliografía.....	84

INDICE DE FIGURAS Y TABLAS

Figura 1.1 Estructura cristalina de un material ferroeléctrico.....	6
Figura 1.2 Curva característica de histéresis de un material ferroeléctrico.....	7
Figura 1.3 Estructura del BaTiO ₃	10
Figura 1.4 Transformación de la estructura del BaTiO ₃ debido al efecto de la Temperatura.....	11
Figura 1.5 Estructura del BaTiO ₃ y sus momentos dipolares.....	12
Figura 1.6 Formación de aglomerados mediante el sacado por pulverización....	15
Figura 1.7 Difractómetro de Rayos X	19
Figura 1.8 Espectrómetro de Infrarrojo.....	20
Figura 1.9 Dilatómetro	25
Figura 1.10 Esquema de un microscopio electrónico de barrido.....	25
Figura 1.11 Tipos de señales que se generan durante la interacción haz-muestra En el microscopio electrónico.....	27
Figura 1.12 Campo electrónico en la superficie de una esfera creado por una carga Q situada en el centro.....	30
Figura 1.13 Espectro de frecuencias de los componentes real e imaginario de De la constante dieléctrica.....	34
Figura 1.14 a) Comportamiento de la frecuencia de las componentes real e Imaginaria de la constante dieléctrica (relajación tipo Debye).....	36

b) Diagrama de Argand característica de una relajación tipo Debye..36

Figura 1.15 Componentes real e imaginario de la constante dieléctrica en función De la frecuencia, en la región de resonancias.....	38
Figura 1.16 Geometría de un condensador plano-paralelo.....	39
Figura 1.17 Efecto de borde en un condensador.....	41
Figura 1.18 Configuración de electrodos con electrodos de guarda.....	42
Figura 1.19 Comportamiento sinusoidal de la tensión alterna respecto del tiempo.....	44
Figura 1.20 Composición de intensidades de corriente resistiva y capacitiva para la determinación de la intensidad a través de una dieléctrico real con pérdidas.....	45
Figura 1.21 Circuitos RC, a) en serie y b) en paralelo.....	46
Figura 1.22 Fenómenos de: a) relajación y b) resonancia dieléctricas obtenidas de impedancia.....	47
 CAPÍTULO II	
Figura 2.1.- diagrama general y ciclo de operación del equipo de secado por pulverización.....	50
 CAPÍTULO III	
3.1.1 Difractograma de los polvos de titanato de bario obtenidos por molienda mecánica y calcinada a 800 °C.....	56
3.1.2 Difractograma de polvos obtenidos por ruta polimérica, calcinados a 800 °C.	
3.1.3 Difractograma de los polvos de titanato de bario obtenidos por Spray Drier calcinados a 800 °C.....	57

3.2 Difractograma de los polvos de titanato de bario obtenidos mediante molienda mecánica, ruta polimérica y secado por pulverización sinterizados a 1000 °C.....	58
3.3.1 Difractograma de los polvos de titanato de bario obtenidos por molienda mecánica y sinterizados a 1160 °C.....	59
3.3.2 Difractograma de los polvos de titanato de bario obtenidos por la ruta polimérica.....	60
3.4 Espectros de infrarrojo de los polvos obtenidos mediante molienda mecánica, ruta polimérica y secado por pulverización sinterizados a 800 °C.....	61
3.5 Espectros de infrarrojo de los polvos obtenidos mediante molienda mecánica, ruta polimérica y secado por pulverización sinterizados a 1000 °C.....	62
3.6 Espectros de infrarrojo de los polvos obtenidos mediante molienda mecánica, ruta polimérica y secado por pulverización sinterizados a 1600 °C.....	63
3.7 Gráfica de DSC y TGA del polvo en verde obtenido mediante molienda mecánica, en la que se observan las transformaciones térmicas hasta obtener BaTiO ₃	65
3.9 Gráfica de DSC y TGA del polvo en verde obtenido mediante secado por pulverización, en la que se observan las transformaciones térmicas hasta obtener BaTiO ₃	67
3.10 Gráfica del análisis dilatométrico del polvo en verde obtenido mediante molienda mecánica activada.....	69
3.11 gráfica del análisis dilatométrico del polvo en verde obtenido mediante la ruta polimérica.....	70

3.13 Imagen y análisis químico de SEM y análisis de tamaño de partícula del polvo obtenido mediante molienda mecánica sinterizado a 800 °C.....	72
3.14 Imagen y análisis químico de SEM y análisis de tamaño de partícula del polvo obtenido mediante molienda mecánica sinterizado a 1000 °C.....	73
3.15 Imagen y análisis químico de SEM y análisis de tamaño de partícula del polvo obtenido mediante molienda mecánica sinterizado a 1160 °C.....	75
3.16 Imagen y análisis químico de SEM y análisis de tamaño de partícula del polvo obtenido mediante ruta polimérica sinterizado a 800 °C.....	78
3.17 Imagen y análisis químico de SEM y análisis de tamaño de partícula del polvo obtenido mediante ruta polimérica sinterizado a 800 °C.....	78
3.18 Imagen y análisis químico de SEM y análisis de tamaño de partícula del polvo obtenido mediante la ruta polimérica sinterizado a 1160 °C.....	78
3.19 Imagen y análisis química de SEM y análisis de tamaño de partícula del polvo obtenido mediante secado por pulverización sinterizado a 800 °C.....	80
3.20 Imagen y análisis químico de SEM y análisis de tamaño de partícula del polvo obtenido por secado por pulverización sinterizado a 1000 °C.....	81
3.21 Imagen y análisis químico de SEM y análisis de tamaño de partícula del polvo obtenido por secado por pulverización sinterizado a 1160 °C.....	82

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 Compuestos Ferroeléctricos.....	12
Tabla 2 Propiedades del t-BaTiO ₃	14

Resumen

El Titanato de Bario BaTiO_3 , es uno de los cerámicos con mayor aplicación en la industria electrocerámica. (capacitores, termistores, condensadores cerámicos, etc) debido a su alta permitividad dieléctrica y a sus propiedades ferroléctricas. Numerosos estudios se han llevado a cabo para la preparación de polvos de BaTiO_3 desde el descubrimiento de sus propiedades ferroléctricas en los años 40. Recientemente, la mayoría de los estudios se han enfocado a la obtención de polvos finos y puros a más bajas temperaturas y sobre el control de la distribución y morfología de los partículas, ya que sobre todo éstas últimas tienen un efecto directo sobre las propiedades del material. Los métodos que más se han utilizados son los químicos vía una fase líquida mediante los cuales no es difícil obtener polvos muy finos, sin embargo, paralelamente ha surgido la presencia de fases secundarias y los altos costos de los materiales precursores. Por lo tanto en este trabajo se está proponiendo la utilización del secado por aspersión, que se usa comúnmente en la cerámica para lograr un polvo fino y fluido que mejora la compactación durante el proceso de formado y que además promueve la homogeneización de los elementos que se introducen en la solución precursora disminuyendo la probabilidad de formación de fases secundarias. Además con el propósito de comparar los resultados también se utilizó la técnica del citrato para comparar los resultados

Las materiales utilizados para la preparación de los polvos por la ruta de la molienda mecánica fueron TiO_2 y BaCO_3 . Para la ruta del citrato y para la ruta del secado por aspersión se utilizó IV isopropóxido de Ti y BaCO_3 , a partir de los cuales se prepararon soluciones de acuerdo a la relación estequiométrica, las cuales fueron dispersadas por medio de ultrasonido. Los polvos obtenidos por las diferentes rutas fueron calcinados a las temperaturas de 800°C , 1000°C y 1160°C , y se caracterizaron por DRX, MEB, IR y distribución de tamaño de partícula. Al calcinar a 800°C se obtuvo el BaTiO_3 solamente por la ruta del citrato y en los otros métodos se presentaron fases secundarias y reactivos sin reaccionar. A 1000°C se presentó el BaTiO_3 por las tres rutas sin la presencia de fases secundarias a excepción de un pequeño pico de BaO_2 en la ruta tradicional. Los análisis térmicos nos permitieron determinar las temperaturas de transformación de los precursores por las tres rutas para la obtención del BaTiO_3 . El

BaTiO₃ se obtuvo a 700 °C y por las otras rutas fue a 820 °C. El tamaño promedio de los polvos fue siempre menor a una micra.

OBJETIVOS

OBJETIVOS GENERALES

Obtención de polvos de titanato bario por diferentes rutas en forma de polvos altamente reactivos mediante preparación química, en composiciones tales que den lugar a la formación de perovskitas.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- **Sintetizar cerámicas tipo Perovskita usando los métodos de:**
- **Por reacción en estado sólido.**
- **Secado por pulverización.**
- **Ruta Del Citrato Precursor.**
- **Caracterizar los polvos obtenidos por DRX, MEB, distribución de tamaño de Partícula y conductividad eléctrica.**
- **Comparar las características microestructurales y propiedades de los polvos obtenidos por los diferentes métodos**

Introducción

Durante muchos años el hombre ha tratado de mejorar su bienestar en lo físico, intelectual y social. Para ello ha desarrollado constantes innovaciones tecnológicas, las cuales durante el último tiempo han alcanzado logros insospechados. Dado el gran interés que han despertado la investigación de nuevos materiales con propiedades superiores a los materiales producidos por medio de la cerámica tradicional y en su afán por encontrar materiales que ayuden a resolver problemas que presentan algunos productos que abarquen una gran gama de aplicaciones como en la electrónica, aeronáutica, etc.

Los cerámicos pertenecientes al tipo estructural de las perovskitas son conocidas por el gran número de propiedades físicas de interés que pueden presentar, las cuales pueden controlarse atendiendo a tres aspectos: la composición química, puesto que es posible realizar dopados y sustituciones catiónicas en la estructura cristalina.

Dentro de los materiales cerámicos de tipo perovskita se encuentra el titanato de bario además de tener mejores propiedades físicas superconductividad, ferroelectricidad, piezoelectricidad o magneto resistencia gigante, la constante dieléctrica tiene un valor muy alto de 6000 f/m con respecto a otros ferroeléctricos

(PZT, BiT, etc) y es un material que es utilizado en menores cantidades como ferroeléctrico.

En el pasado el titanato de bario ha sido preparado por reacciones en estado sólido involucrando BaCO_3 y TiO_2 , a temperaturas mayores de 900°C . Sin embargo la microestructura resultante no ha sido suficiente para aplicaciones microelectrónicas a causa de que los cristales de BaTiO_3 no son uniformes ni homogéneos. Otras técnicas han sido desarrolladas para mejorar la homogeneidad y la pureza, pero estas técnicas también tienen sus desventajas.

Para la preparación de polvos de BaTiO_3 los materiales cúbicos deben ser sinterizados para aumentar el tamaño de partícula. Ya que la relación de BaTiO_3 y el tamaño de partícula, la forma cúbica cambia a tetragonal conforme el tamaño de partícula aumenta. La síntesis a temperaturas alrededor de 650°C resultan en la formación de cristales tetragonales de BaTiO_3

Actualmente las investigaciones de nuevos materiales que a pesar de ser conocidos desde hace muchos años (como el titanato de bario) se han probado en todas las áreas de interés como es en la producción de películas, Sin embargo para lograr lo anterior es necesario dominar y mejorar las rutas para sintetizar el titanato de bario.

Este trabajo de tesis de Maestría trata de la obtención de titanato de bario mediante tres rutas: molienda mecánica, secado por pulverización y proceso del

citrato (Técnica de Pechini), por ser tres técnicas sencillas y que se pueden obtener resultados en cortos tiempos.

I. Capítulo 1 Revisión Bibliográfica

En la actualidad los materiales ferroeléctricos son de suma importancia por todas sus aplicaciones en la electrónica, electricidad y magnetismo. Por lo cual en este capítulo se describirán las propiedades y aplicaciones del BaTiO_3 , así como los métodos de obtención y equipos de caracterización que se utilizaron para este trabajo.

1.1. Materiales Ferroeléctricos.

1.1.1. Ferroelectricidad.

La ferroelectricidad es la capacidad que tienen ciertos tipos de materiales para retener información en su estructura cristalina, sin necesidad de estar conectados a una fuente de energía como pilas o corriente eléctrica, por lo que la información es almacenada mediante polarización eléctrica que poseen y puede ser activada externamente por un voltaje [1].

Por lo tanto la característica principal de un cristal ferroeléctrico, es que la dirección de la polarización puede ser revertida u ordenada aplicando un campo eléctrico. Para lograr la polarización, es necesario, que la estructura cristalina sea no simétrica y que las posiciones de sus átomos o moléculas sean alternadas,

para permitir la inversión del dipolo y la retención de la polarización posterior a la remoción del voltaje [2].

Con respecto a la estructura cristalina de un ferroeléctrico, es una estructura del tipo ABO_3 , que es típica de los materiales ferroeléctricos. Donde los átomos A, B, y oxígeno, ocupan las esquinas, centro y caras de la estructura respectivamente (figura 1.1). Los materiales ferroeléctricos exhiben una curva de histéresis característica (figura 1.2), cuando un campo eléctrico es aplicado al material ferroeléctrico, el átomo B puede tomar dos posiciones termodinámicas estables: hacia arriba o hacia abajo, deformando la estructura octaédrica que forman los oxígenos. Esto depende de la polaridad del campo eléctrico (voltaje positivo o negativo) [2].

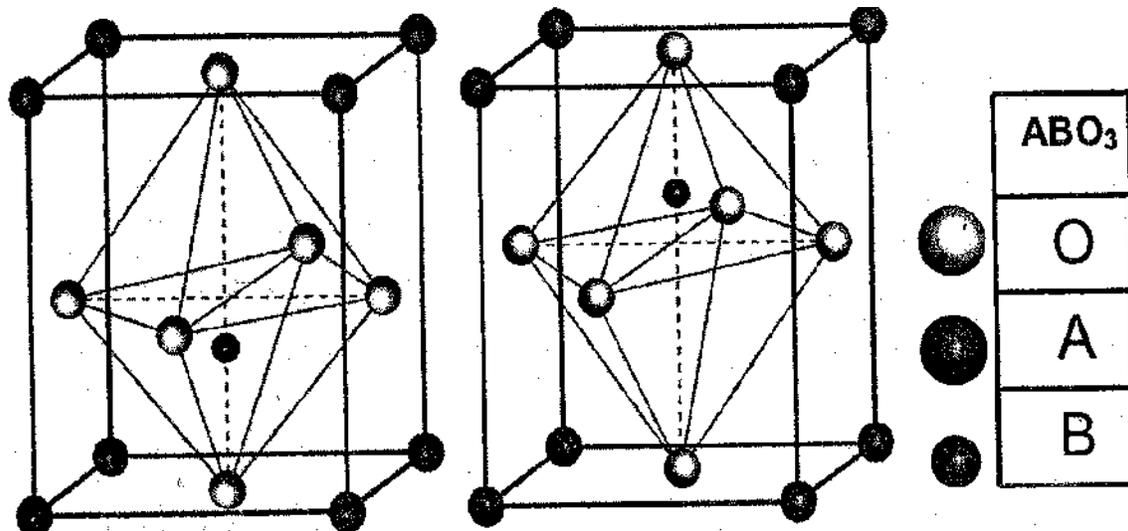


Figura 1.1.- Estructura cristalina de un material ferroeléctrico.

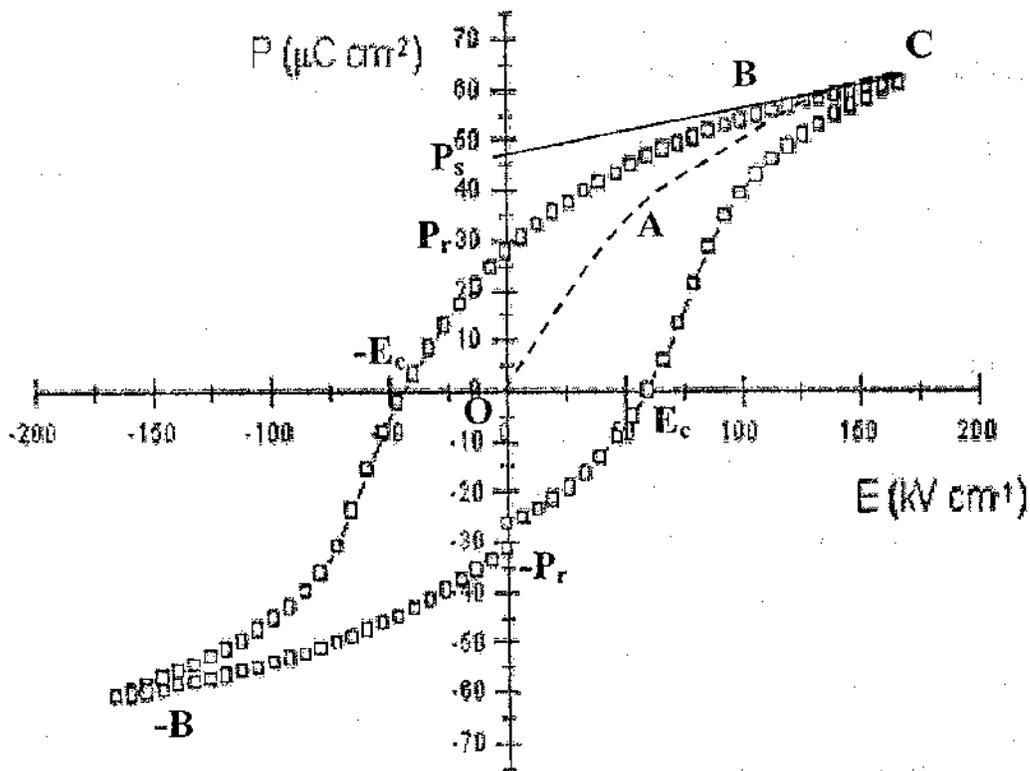


Figura 1.2.- Curva característica de histéresis de un material ferroeléctrico.

Lo anterior implica que los dos desplazamientos del átomo B, hacia arriba o hacia abajo, generan momentos dipolares dentro de la estructura octaédrica formada por oxígenos, por lo que a este desplazamiento se le conoce como polarización por saturación.

Cuando el campo eléctrico es retirado el átomo B permanece en la posición del desplazamiento, genera una polarización residual o polarización remanente ($\pm P_r$).

Por lo tanto para revertir la polarización anterior es necesario aplicar otro campo eléctrico coercitivo, que es definido como el campo eléctrico mínimo para revertir la polarización. Por lo tanto el estado de polarización puede ser detectado y controlado por reinversión de la polarización de arriba (+1) abajo (0) y de abajo (-1) hacia arriba (0) [2].

Los cristales ferroeléctricos presentan polarización espontánea (P_s), la cual puede ser invertida o reorientada mediante la aplicación de un campo eléctrico necesario para vencer el campo eléctrico coercitivo, por lo que esta reversión se conoce como “switching”, porque los estados resultantes de cada orientación son simétricamente y energéticamente equivalentes en un campo eléctrico cero [2].

Existen propiedades cristalinas como la distribución de defectos conductividad, temperatura y presión, que afectan la Ferroelectricidad. Muchos materiales ferroeléctricos tienen valores característicos de polarización espontánea y temperatura de Curie. Por lo que se puede presentar polarización espontánea por debajo de la temperatura de Curie. Si la fase a altas temperaturas es también polar, la polarización espontánea puede pasar a través de un mínimo a la temperatura de Curie, de igual forma si otras fases a temperaturas más bajas, puede hacer que la polarización espontánea disminuya, se incremente o llegue a cero por debajo de esta transición [2].

Por otra parte la ferroelectricidad decrece a medida que una o más de las dimensiones del ferroeléctrico va disminuyendo [1].

Los materiales ferroeléctricos son comúnmente materiales cerámicos y se enlistan a continuación en la tabla 1 [1, 2].

Tabla 1.- Ferroeléctricos.

Fórmula	Abreviatura	Nombre
$(\text{Sr}, \text{Ba})\text{TiO}_3$	SBT	Titanato de bario estroncio
$\text{PB}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$	PZT	Titanato zirconato de plomo
BaTiO_3	BTO	Titanato de bario
$\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$	PLZT	Titanato de plomo lantano
$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	BiT	Titanato de bismuto

De los materiales que anteriormente se mencionaron, el BaTiO_3 , es el más popular, debido a que fue el primer ferroeléctricos sintetizado. En este trabajo se propone la obtención de BaTiO_3 y a continuación se describen sus propiedades.

1.2. Titanato de Bario.

El titanato de bario (BaTiO_3), es uno de los cerámicos de mayor aplicación en la industria electrónica y eléctrica, para la fabricación de termistores, capacitores, condensadores cerámicos, memorias no volátiles, etc. Debido a su alta permitividad dieléctrica y propiedades ferroelectricas [4].

La estructura cristalina de BaTiO_3 , es del tipo perovskita (CaTiO_3). En la figura 1.3, se muestra la estructura de BaTiO_3 , en la que se observa que cada ión Ba, está rodeado por 12 iones de equidistantes, cada oxígeno es adyacente a 2 iones de Ti y 4 iones de Ba, los iones de Ti residen en las posiciones octaédricas intersticiales rodeados por 6 átomos de oxígeno, los iones de oxígeno y los iones de bario forman una red cúbica centrada en las caras, por lo que la estructura puede verse como un empaquetamiento de grande átomos, $\frac{1}{4}$ del ión Ba, $\frac{3}{4}$ de ión oxígeno, con pequeños iones de Ti en sus intersticios octaédricos [2].

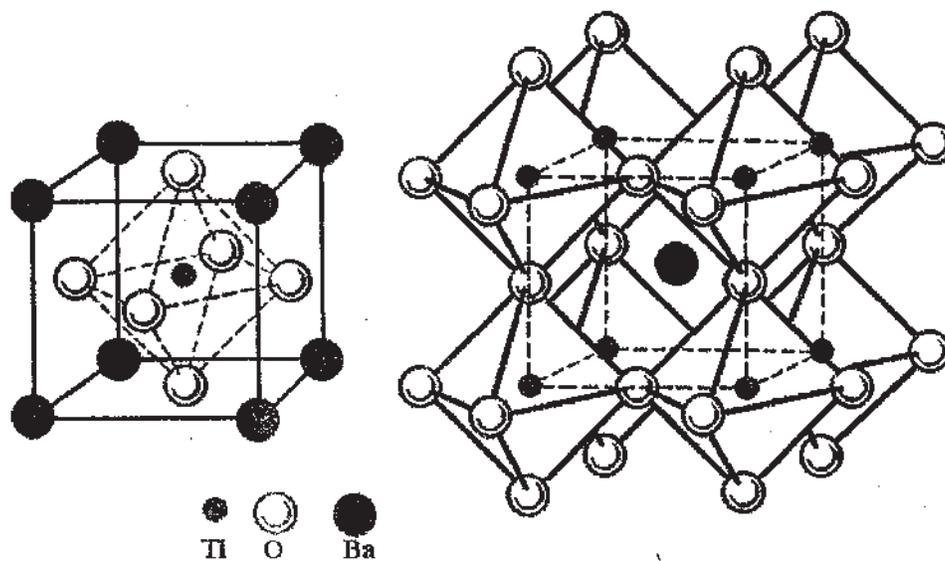


Figura 1.3.- Estructura del BaTiO_3 (tipo perovskita).

Debido a que los iones de titanio están en el centro de la estructura, la polarización es muy alta, por lo tanto cuando se aplica un campo eléctrico, los iones de titanio invierten sus posiciones aleatorias a posiciones alineadas, resultando una polarización y constante dieléctrica altas del material [2].

Otro factor importante es el efecto de la temperatura sobre la estructura cristalina y las características de polarización del BaTiO_3 (figura 1.4).

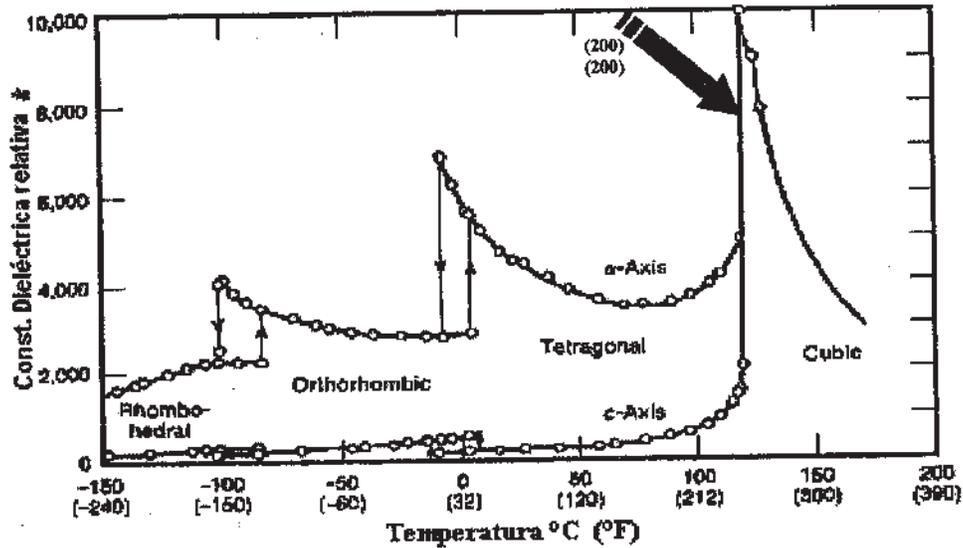


Figura 1.4.- Transformación de la estructura del BaTiO_3 debido al efecto de la temperatura.

Como se puede observar en la gráfica, arriba de 120°C se presenta la fase cúbica del BaTiO_2 y al decrecer la temperatura de 120°C , la fase cúbica se transforma en tetragonal. Por lo que los sitios octaédricos están distorsionados con los iones de Ti en una posición fuera del centro, lo que resulta un dipolo permanente. Lo que indica que ésta transformación $c \rightarrow t$, provoca una polarización espontánea de los dominios aleatorios a un dipolo permanente, por lo que esta temperatura se llama "Temperatura de Curie". Por lo tanto la estructura cristalina del BaTiO_3 que se debe estudiar por sus propiedades ferroeléctricas, es la estructura tetragonal.

1.2.1. Estructura tetragonal del BaTiO₃.

Como se describió anteriormente la estructura cúbica se transforma a tetragonal a 120°C. En la figura 1.5 se muestra la formación de dipolos en el t-BaTiO₃. Los parámetros de la red son: $a=3.992\text{\AA}$ y $c=4.036\text{\AA}$ y pertenece al grupo espacial P4mm. Además en la tabla 2 se enlistan sus propiedades.

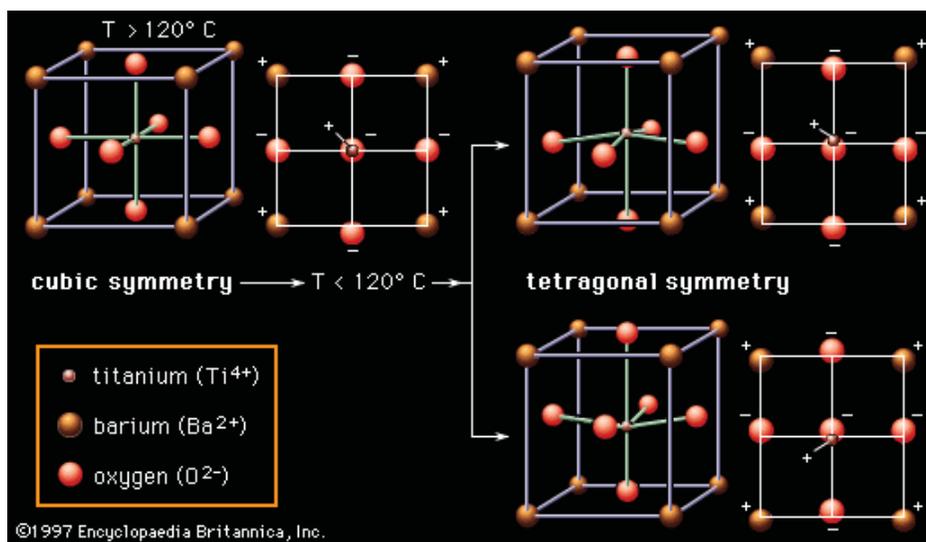


Figura 1.5.- Estructura del BaTiO₃ y sus momentos dipolares.

Tabla 2.- Propiedades del t-BaTiO₃

<i>Titanato de Bario</i>	
Peso Molecular	233.192 g/mol
apariencia	Polvo Blanco
Estructura Cristalina	Tetragonal
Número CAS	12047-27-7

Densidad	6.02 g/cm ³
Solubilidad	No soluble en agua
Punto de Fusión	1625 °C

El momento dipolar resulta de los desplazamientos relativos de los iones oxígeno y titanio de sus posiciones simétricas, tal y como se observa en las estructuras de la figura 1.4. Los iones oxígeno están situados ligeramente por debajo de sus centros de cada una de las 6 caras, mientras que los iones titanio se encuentran hacia arriba o hacia abajo respecto al centro de la celda unitaria [2].

Para obtener la fase tetragonal del BaTiO₃ es necesario determinar la ruta de síntesis química o procesamiento adecuados.

1.3. Técnicas para la obtención de BaTiO₃

Para la obtención de BaTiO₃, existen varias rutas de síntesis química como la producción a partir de carbonatos y ácidos o por síntesis química mediante metalorgánicos [2].

Para la obtención de BaTiO₃, en este trabajo se proponen tres rutas: molienda de alta energía, secado por pulverización (spray drying) y proceso sol-gel (Método de Pechini).

1.3.1. Molienda Alta Energía.

La técnica de molienda de alta energía, es una técnica mecánica, especificada para materiales frágiles, tales como lo son las cerámicas. La molienda consiste en la fractura de granos del material por impacto sucesivo de las bolas en el molino de bolas. La reducción conseguida en el tamaño de la partícula, del polvo esté en función directa de la velocidad y del tiempo de molienda.

El proceso de molienda de alta energía, permite la reducción de tamaño de partícula de micras a nanómetros en tiempos cortos, debido al golpeteo de cascada y catarata entre las bolas y polvos, lo que significa que el proceso de sinterización también será corto [2].

1.3.2. Secado por Pulverización.

El secado por pulverización es usado para secar productos farmacéuticos, químicos finos, alimentos, químicos orgánicos, detergentes, industria cerámica y en la industria de alimentos entre otros.

A diferencia de otras operaciones de secado, el secado por pulverización requiere considerar varias operaciones. Estas son: el mezclado y agitación, para preparar convenientemente del líquido para atomización. También incluyen las operaciones de bombeo de lechados y líquidos de diferentes viscosidades, colección de polvos por métodos mecánicos, eléctricos o ambos, y en algunos casos el lavado de los gases de escape para remover humos o recuperar vapores.

El secado por aspersion consta de una cámara cilíndrica grande, casi siempre vertical, en la cual se atomiza el material que se va a desecar en forma de pequeñas gotitas y dentro de la cual se alimenta un gran volumen de gases calientes que basta para abastecer el calor necesario para completar la evaporación del líquido (figura 1.6). La transmisión del calor y la transferencia de masa se logran mediante el contacto directo del gas caliente en las gotitas dispersadas. Después de concluida la desecación, el gas enfriado y los sólidos se separan. Las partículas finas se separan del gas en ciclones externos.

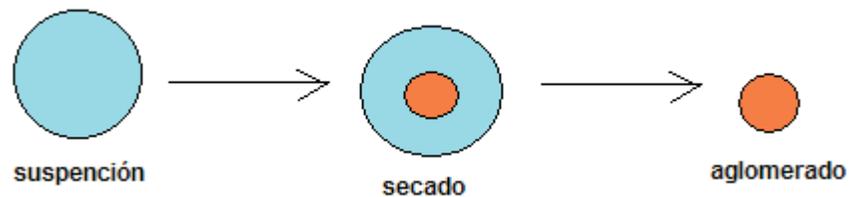


Figura 1.6.-Formación de aglomerados mediante el secado por pulverización.

El secado por pulverización comprende tres procesos unitarios que son:

1. La atomización del líquido.
2. La mezcla de las gotitas y el gas.
3. La desecación de las gotitas del líquido.

El tiempo de desecación real en un secador por pulverización se mide en segundos.

Las principales ventajas del secado por pulverización son:

1. La calidad de ciertas propiedades del producto pueden ser eficientemente controladas y variadas mediante el secado por pulverización debido a que:
 - a) Se obtiene una forma de partícula aproximada a una esfera que puede ser hueca ó sólida. Generalmente, la forma esférica de una partícula no se puede obtener mediante otro método de secado.
 - b) El tamaño de la partícula del producto puede ser controlado o variado en un rango conocido mediante el control de las condiciones de operación (temperatura, presión, concentración).
 - c) El secado por pulverización permite conservar la calidad del producto, debido a que el secado es rápido y el material en la zona caliente de secado está siempre húmedo, por lo que el material no se sobrecalienta ni se degrada.
2. El secado por pulverización presenta otras ventajas como alta capacidad de producción, incremento en el rendimiento y el costo de secado por libra de producto, es más bajo que para otro tipo de secadores.
3. El secado por pulverización elimina otras operaciones tales como la filtración en la alimentación y la reducción del tamaño del producto seco.
4. Debido a que el rango de temperaturas en este tipo de secadores directos como secadores rotatorios y secadores de túnel.

5. El secado por pulverización es un proceso flexible en cuanto a la forma de operación, ya que puede funcionar en forma continua o intermitente.

Algunas desventajas son inherentes a la operación.

1. Se observan bajas densidades de volumen total cuando se requiere alta densidad del producto. Este es el caso para materiales inorgánicos.
2. Este secador es incapaz de producir un producto grueso.
3. Para una cierta capacidad se generan grandes cargas para evaporación en comparación con otros tipos de secadores, esto se debe principalmente a que se adiciona agua para que el material pueda ser bombeado.
4. Los problemas de recuperación y colección del producto incrementan el costo del secado apreciablemente, especialmente cuando son necesarios filtros de bolsa y depuradores para recobrar los polvos finos del sistema de colección del ciclón.

Algunas propiedades del producto de mayor interés en aplicaciones de secado por aspersión son:

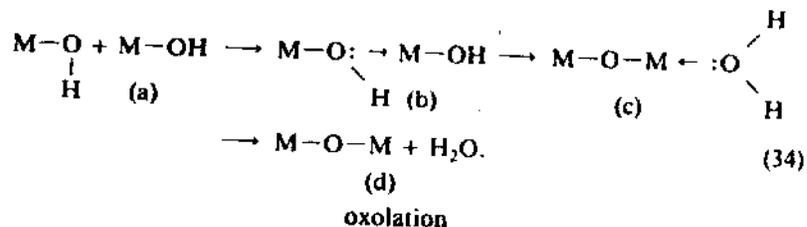
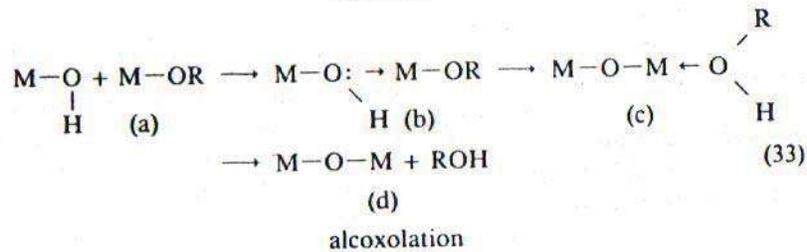
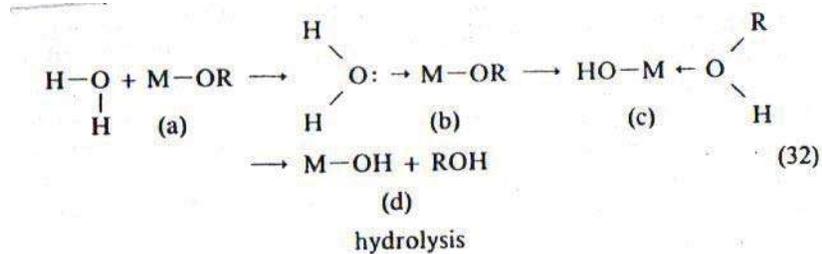
1. Densidad del volumen total y densidad de la partícula.
2. Tamaño y distribución de la partícula.
3. Contenido de humedad.
4. Dispersión o tendencia a aglomerarse.

1.3.3. Proceso Sol-gel.

Los precursores utilizados en investigaciones concernientes al proceso sol-gel son los alcóxidos metálicos de la familia de los compuestos metalorgánicos, los cuales tienen un ligando orgánico unido a un átomo metálico o metaloide [6].por lo tanto el reactivo más importare es el metalorgánico hidrolizable en alcohol con el mismo número de carbonos que el alcóxido, conocido como alcóxido metálico $M(OR)_x$.

Para el caso de de alcóxidos de metales como el Ti y Zr, son utilizados ampliamente en la obtención de ferroeléctricos. Estos alcóxidos son muy reactivos debido a la presencia de grupos OR altamente negativos que estabilizan al átomo metálico que se encuentra en una alto estado de oxidación, que lo hace susceptible al ataque nucleofílico. Estos alcóxidos por su gran reactividad requieren un estricto control de proceso de humectación y condiciones de hidrólisis para preparar geles homogéneos. En general la cinética de reacción es muy rápida para estos alcóxidos, por lo que la hidrólisis y condensación ocurren por sustitución nucleofílica y mecanismos que incluyen una adición nucleofílica, seguida de una transferencia protónica desde la melécula de atacada a un

alcóxido o ligando hidroxilo, acompañada de una transición de estado y remoción del alcohol (alcoxolación) o agua (oxolación) [6].



Para la obtención de polvos, es necesario llevar a cabo una sinterización del gel obtenido.

Los polvos son el punto de partida para el procesamiento cerámico, los polvos cerámicos y granos son utilizados en catálisis, pigmentos, abrasivos, rellenos, así como en dispositivos eléctricos, electrónicos, ópticos y magnéticos. Las aplicaciones de polvos obtenidos mediante el proceso sol-gel en la alta tecnología son muchas y potencialmente los tamaños y formas de partículas obtenidos son

homogéneos. De esta manera la aplicaciones comerciales son muchas, sin embargo las desventajas son el alto costo y largos tiempos de producción [6].

1.4. Técnicas de Caracterización.

1.4.1. Difracción de rayos X.

La difracción de rayos X, es sin duda la técnica de aplicación más general y utilizada, para la identificación de especies y estructuras cristalinas [3].

Para estudios de difracción de rayos X, la muestra cristalina debe ser un polvo fino y homogéneo. En el modo de difracción de polvos, el gran número de pequeños cristales, están orientados en todas direcciones posibles, por lo tanto, cuando el haz de rayos X atraviesa el material, se puede esperar un número significativo de partículas orientadas que cumple con la condición de Bragg para la difracción en todos lo espacios interplanares (figura 1.7) [6].

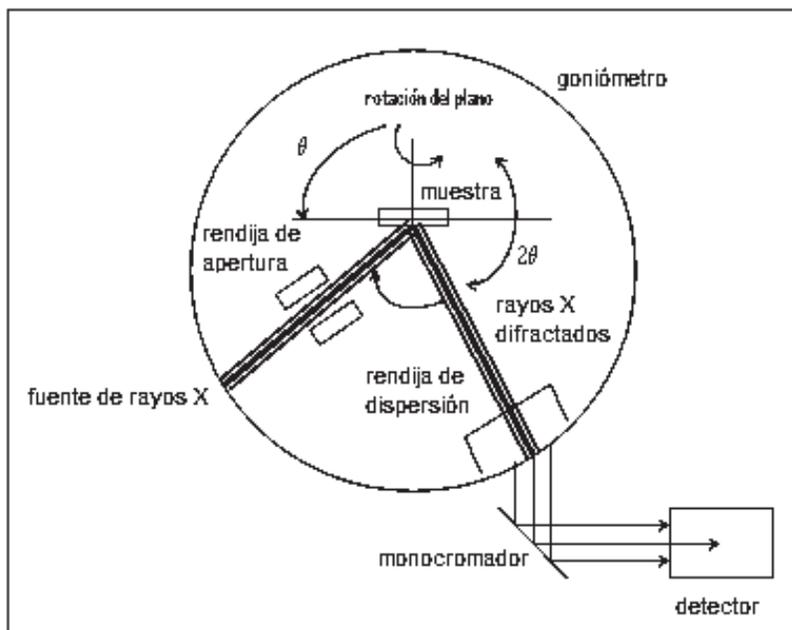


Figura 1.7.- Difractómetro de rayos X.

1.4.2. Espectroscopía de Infrarrojo.

La espectroscopía de infrarrojo tiene una gran aplicación en el análisis en el análisis cualitativo y cuantitativo. Su principal aplicación es la identificación de compuestos orgánicos, sin embargo se utiliza en la identificación de óxidos complejos, sin separación previa, como los cerámicos [7].

Para la obtención de espectros de muestras sólidas o polvos, es necesario moler la muestra y mezclarla con bromuro de potasio (KBr) desecado, en una relación 9:1 de KBr: muestra. Posteriormente se coloca la muestra en el espectrómetro y en segundos se obtiene el espectro de infrarrojo indicando bandas características del material analizado (figura 1.8). En este análisis se puede hacer de dos formas:

absorbancia (radiación infrarroja absorbida) y transmitancia (radiación que traspasa la muestra) [7].

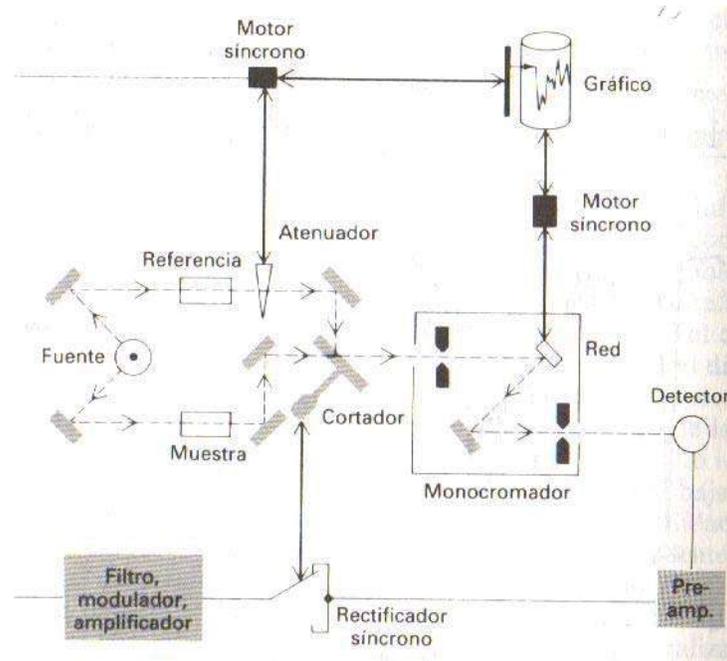


Figura 1.8.- Espectrómetro de infrarrojo.

1.4.3. Determinación de tamaño de partícula.

La función primaria de la precisión del análisis de partículas es obtener datos cuantitativos acerca del tamaño y distribución del tamaño de las partículas en el material. Sin embargo, el tamaño exacto de una partícula irregular no se puede medir. Los términos longitud, ancho, espesor o diámetro tienen poco significado porque se pueden determinar muchos valores para esas cantidades [8].

El tamaño de una partícula esférica únicamente se define por su diámetro. Para un cubo, la longitud a lo largo de una arista es característica y para otras formas regulares igualmente existen dimensiones apropiadas. Para las partículas irregulares, es aconsejable indicar el tamaño de una partícula en términos de una cantidad simple y la expresión que se usa con más frecuencia es “diámetro equivalente”. Este se refiere al diámetro de una esfera que se debe comportar en la misma forma que una partícula cuando se somete a una operación específica [8].

En la técnica de sedimentación, el material que se va a medir está disperso en un fluido donde se le deje asentar bajo condiciones cuidadosamente controladas. Esta técnica separa las partículas sobre la base de la resistencia al movimiento en un fluido. Esta resistencia al movimiento determina la velocidad final que alcanza la partícula a medida que se deja caer en un fluido bajo la influencia de la gravedad [9].

La velocidad final de las partículas está dada por la ecuación derivada por Stokes [9].

$$v = \frac{d^2 g (D_s - D_f)}{18\eta}$$

Donde: v = Velocidad terminal de la partícula.

d = Diámetro de la partícula.

g = Aceleración debida a la gravedad o centrifugación.

D_s = Densidad de la partícula.

D_f = Densidad del fluido.

η = Viscosidad del fluido.

De acuerdo a lo anterior el tiempo t de sedimentación a una altura H es:

$$t = \frac{18H\eta}{d^2 g (\rho_s - \rho_f)}$$

Los tiempos de sedimentación son reducidos por centrifugado, para lo cual la ley de Stokes es:

$$t = \frac{18\eta \ln(r_t / r_0)}{d^2 \omega^2 (\rho_s - \rho_f)}$$

donde ω es la velocidad angular de la centrifuga y r_0 y r_t son las posiciones radiales de las partículas antes y después del centrifugado.

La ley de Stokes se deduce para las partículas esféricas; las no esféricas alcanzarán una velocidad final, pero esta velocidad estará influenciada por la forma de la partícula. Sin embargo, esta velocidad se sustituye en la ecuación de Stokes para dar un valor d , que se puede usar para caracterizar la partícula. Este valor de d se conoce como "diámetro equivalente de Stokes". La ley de Stokes es solamente válida en la región de flujo viscoso y fija entonces un límite de tamaño superior a las partículas que pueden ser probadas en un líquido dado por el método de sedimentación [9].

En general, la ley de Stokes es válida para todas las partículas menores de 40 μm dispersas en el agua. El límite inferior se puede tomar como 1 μm , abajo del cual

los tiempos de asentamiento son demasiado largos y además resulta mucho más probable que los efectos de las perturbaciones no intencionales, tales como las que causan corrientes de convección produzcan serios errores [9].

1.4.4. Análisis Térmico.

La definición de análisis térmico es un grupo de técnicas de mide las propiedades físicas de una sustancia y/o sus productos de reacción en función de la temperatura mientras que la sustancia se somete a un programa de temperatura controlado. Estos métodos encuentran una amplia aplicación en control de calidad, investigación, productos industriales, químicos, etc. Los métodos que se utilizan para este análisis son termogravimetría, calorimetría diferencial de barrido y dilatometría [7].

Termogravimetría

En este análisis se registra continuamente la masa de una muestra colocada en una atmosfera controlada en función e la temperatura o del tiempo, ala ir aumenta la temperatura de la muestra (normalmente de forma lineal con el tiempo). La representación de de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo se denomina termograma o curva de descomposición térmica [7].

Análisis Térmico Diferencial

Este análisis mide la diferencia de temperatura entre una sustancia y un material de referencia en función de la temperatura cuando la sustancia y el patrón se someten a un programa de temperatura controlado. Normalmente el programa de

temperatura implica el calentamiento de la muestra y del material de referencia de tal manera que la temperatura de la muestra aumenta linealmente con el tiempo. Se controla la diferencia de temperatura entre la temperatura de la muestra y la temperatura de la referencia y se representa frente a la temperatura para dar un termograma diferencial [7].

Dilatometría

Los dilatómetros son utilizados para medir la expansión o contracción de sólido en diferentes temperaturas. El dilatómetro básico consiste de un marco que soporta el sensor de expansión, la muestra, y la lamina movible para el horno. Hay también varios hornos disponibles entre temperaturas desde -500°C hasta $+2300^{\circ}\text{C}$ [10].

La muestra se encuentra en posición vertical al interno de un horno al platino y el sistema óptico encuadra contemporáneamente tanto la extremidad alta de la muestra como la base de apoyo en proximidad de la base de la misma muestra. La muestra es constituida por un paralelepípedo de alrededor de 15 mm. de altura por 5 mm de ancho y es encuadrada en ambas extremidades (figura 1.9) [10].

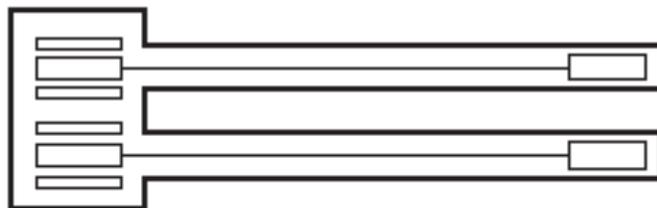


Figura 1.9.- Dilatómetro.

La capacidad de los dilatómetros es la de reproducir fielmente el ciclo térmico industrial, la posibilidad de cambiar la curva de calentamiento sin efectuar la curva de taraje, es sin lugar a dudas una exclusiva oportunidad de profundización en el análisis de los materiales, para cada laboratorio de investigación y desarrollo [10].

1.4.5. Microscopia electrónica de barrido.

Durante la década de los 70's surgieron técnicas relacionadas con la microscopia. Apareció un microscopio electrónico de barrido, el cual es un instrumento diseñado para la alta resolución de superficie de sólidos (figura 1.10) [3].

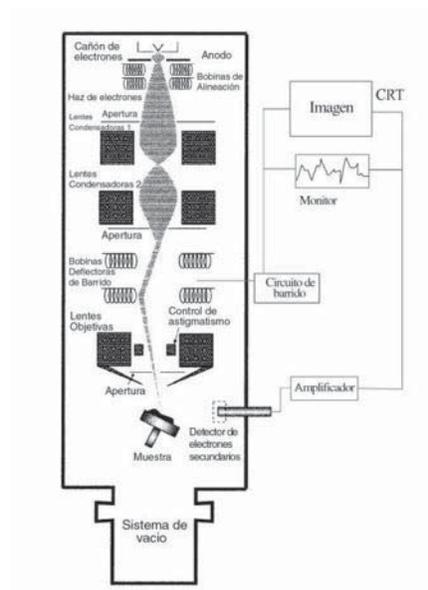


Figura 1.10.- esquema de un microscopio electrónico de barrido.

Los datos que se pueden hacer en el microscopio electrónico de barrido son:

- Imágenes de electrones secundarios.
- Imágenes de electrones retrodispersados
- Composición química.

Los electrones secundarios y retrodispersados se diferencian de acuerdo a sus energías. Estos electrones se producen por diferentes mecanismos. Cuando un electrón primario de alta energía, interactúa con los diferentes electrones del átomo, experimenta una dispersión inelástica con los diferentes electrones del átomo o una dispersión elástica con el núcleo del átomo. Cuando la energía que emite un electrón dispersado es menor de 50eV, se refiere a un electrón secundario, en cambio un electrón retrodispersado tiene una energía mayor de 50eV [11].

La emisión de rayos X característicos o espectroscopia de energía dispersa, se produce cuando el haz de electrones del microscopio electrónico de barrido, incide sobre la muestra en áreas específicas, emitiendo rayos X característicos. El análisis energético de la radiación emitida permite análisis de composiciones cualitativas y cuantitativas [3].

Esto sucede cuando un átomo decae a su estado basal, emitiendo un fotón de rayos X característico o un electrón Auger [11]. En la figura 1.11 se muestra un esquema de los tipos de señales que se generan durante la interacción del haz de electrones con la muestra.

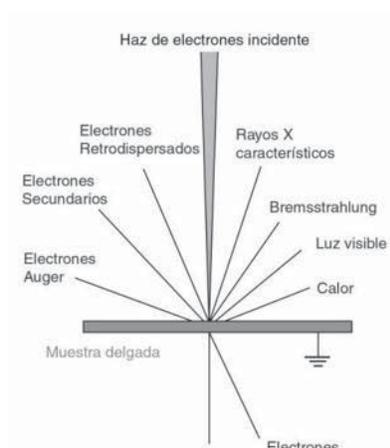


Figura 1.11. Tipos de señales que se generan durante la interacción haz-muestra en el microscopio electrónico de barrido.

1.5. Caracterización Eléctrica.

1.5.1. Propiedades eléctricas de los materiales dieléctricos.

Desde el punto de vista eléctrico, los materiales se clasifican en conductores, aislantes y semiconductores. Un material se considera aislante cuando la corriente que pasa a través de él por la acción de un campo eléctrico es muy pequeña, prácticamente despreciable. Consecuentemente, un aislante puede acumular cargas eléctricas y por lo tanto, energía eléctrica. La palabra dieléctrico, se utiliza como adjetivo, debido a que cubre un amplio rango de materiales que tienen una elevada resistencia al paso de corriente, por lo que ofrecen una polarizabilidad. Este fenómeno a su vez tiene relación con aplicaciones de estos materiales (Ferroelectricidad y piezoelectricidad) [3].

Para el estudio de los aislantes o dieléctricos, bajo la acción de un campo eléctrico, es conveniente comprender el comportamiento de las cargas eléctricas de átomos y moléculas como dipolos eléctricos. El dipolo eléctrico se define como las agrupaciones de dos cargas puntuales iguales y de signo opuesto separadas por cierta distancia, generalmente del orden de distancias atómicas. El dipolo

eléctrico se caracteriza por la magnitud del momento dipolar μ , de carácter vectorial y se define como:

$$\vec{\mu} = q \cdot \vec{d}$$

Donde q es el valor absoluto de una de las cargas eléctricas y \mathbf{d} es el vector representativo de la distancia que separa las cargas. El comportamiento dieléctrico de los materiales se reduce a un gran número de casos al estudio de la interacción de un dipolo con otros dipolos vecinos, o con campos eléctricos alternos [3].

Cuando un material conductor está sometido a una campo eléctrico, existe el efecto llamado “inducción de carga”, según el cual, los electrones libres del metal se desplazan en la dirección opuesta al campo eléctrico. En el caso de los dieléctricos, la presencia de un campo eléctrico da lugar a un efecto similar conocido como “inducción eléctrica” o “densidad de campo eléctrico”.

Para obtener la expresión de densidad de campo eléctrico, se considera una esfera vacía de radio r (figura 1.12). Si colocamos una carga Q en su centro, tendremos en la superficie de la esfera un campo eléctrico:

$$E_0 = \frac{Q}{4\pi\epsilon_0 r^2} \vec{r}$$

Si en lugar del vacío, tenemos la esfera rellena con un dieléctrico de permitividad ϵ , el campo en la superficie será:

$$E = \frac{Q}{4\pi\epsilon r^2} \vec{r}$$

Donde \mathbf{r} es el vector unitario según el radio. Multiplicando ambos miembros de la ecuación por ϵ , tendremos:

$$\epsilon E = \frac{Q}{4\pi r^2} \vec{r}$$

Al producto de $\epsilon \mathbf{E} = \mathbf{D}$ se le denomina densidad de flujo eléctrico o inducción eléctrica y tiene las dimensiones de una densidad de carga σ (C/m²). Como la carga en el interior de la esfera no ha variado, tendremos:

$$\epsilon E = \epsilon_0 E_0$$

O mejor:

$$\epsilon_r \epsilon E = \epsilon_0 E_0$$

Donde ϵ_r es la permitividad relativa, esto es $\epsilon_r = \epsilon/\epsilon_0$, con $\epsilon_r > 1$, es decir, el campo eléctrico en la superficie de la esfera es menor cuando hay un dieléctrico:

$$E = \frac{E_0}{\epsilon_r}$$

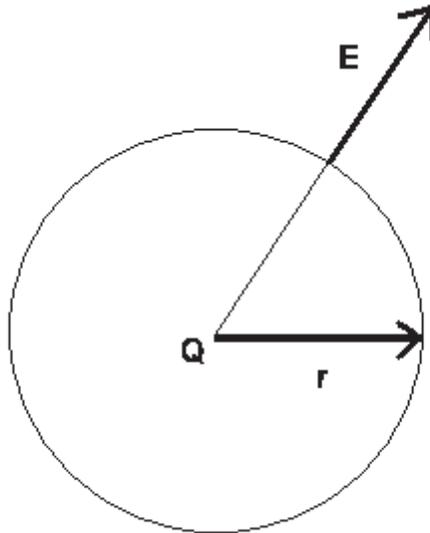


Figura 1.12.- Campo eléctrico en la superficie de una esfera creado por una carga Q situada en el centro.

Cuando la carga aumenta por efecto del dieléctrico, se debe a que el campo eléctrico aplicado desplaza sus cargas positivas y negativas en sentidos contrarios, creando una polarización P con dimensiones de una densidad superficial de cargas σ_p . entonces la inducción eléctrica D equivalente a una densidad superficial de carga resulta ser:

$$D = \sigma_0 + \sigma_p = \epsilon E_0 + P$$

Por lo anterior es necesario también conocer los mecanismos de polarización de un dieléctrico.

1.5.2. Mecanismos de Polarización.

Se considera una dieléctrico homogéneo constituido por unidades polarizables que pueden ser: átomos, iones, moléculas, celdas unidad, cadenas macromoleculares o cristalitos. Cuando se aplica un campo eléctrico ala dieléctrico, las cargas positivas y negativas se desplazan en sentido contrarios, según la polarización del campo eléctrico, creando una polarización \mathbf{P}_i en un punto dieléctrico, cuya relación con el campo eléctrico local (campo eléctrico dentro del dieléctrico, \mathbf{E}_L) es de forma:

$$\mathbf{P}_i = \alpha_i \mathbf{E}_L; \quad \mathbf{P} = \sum \mathbf{P}_i = \sum N_i \alpha_i \mathbf{E}_L$$

Si hacemos que el campo eléctrico \mathbf{E}_L coincida con el campo eléctrico macroscópico \mathbf{E} tendremos:

$$\mathbf{P} = \sum N_i \alpha_i \mathbf{E}_L = \alpha \mathbf{E}$$

Con:

$$\alpha = \alpha_{total} = \sum N_i \alpha_i$$

La polarizabilidad total, α , de una dieléctrico monocristalino se compone de tres términos y si es policristalino se le añade una término más, α_f :

$$\alpha_{total} = \alpha_e + \alpha_i + \alpha_d + \alpha_f$$

Donde las diferentes polarizaciones se definen de la forma siguiente:

- a) Polarización electrónica (α_e): describe la polarización debida a los desplazamientos relativos de los centros de cargas positivas con respecto

al centro de cargas negativas de un átomo o ion sometido a un campo eléctrico.

- b) Polarización iónica (α_i): surge del desplazamiento de los iones de sus posiciones de equilibrio por la acción de un campo eléctrico. También se conocen como polarización de desplazamiento o vibracional.
- c) Polarización dipolar (α_d): Aparece en dieléctricos formados por moléculas que poseen un momento dipolar permanente.
- d) Polarización interfacial (α_f): es característica de materiales policristalinos que contienen cargas libres.

Por lo tanto la relación que existe entre polarización y constante dieléctrica es:

$$P=N\alpha E_L$$

Esta relación se conoce como “relación de Clausius Mosotti”, donde el producto de $N\alpha$ es el valor de la constante dieléctrica, característica de cada material.

1.5.3. Constante dieléctrica compleja.

Cuando se aplica un voltaje continuo a un condensador de placas planas paralelas, separadas a una distancia muy pequeña y en vacío, la carga eléctrica se acumula en las placas de forma instantánea. No obstante cuando se introduce

un dieléctrico entre las placas, se crea una carga adicional que es dependiente del tiempo y está gobernada por la polarización del dieléctrico. La inducción eléctrica \mathbf{D} asociada con la carga total sobre la superficie de las placas es numéricamente igual a la densidad de carga total sobre las placas,

$$\mathbf{D} = \sigma = \epsilon_0 \mathbf{E}_0 + \mathbf{P} = \epsilon \mathbf{E}$$

Si el campo eléctrico aplicado \mathbf{E} es periódico y no de muy alta frecuencia, esto es:

$$\mathbf{E} = E_0 e^{j\omega t}$$

La carga sobre las placas variará de forma periódica, pero su fase estará ligeramente retrasada en relación del campo eléctrico. Por lo tanto, la correspondiente inducción eléctrica \mathbf{D} será de la forma:

$$\mathbf{D} = D_0 e^{j(\omega t - \delta)}$$

Donde δ es la diferencia de fase, dada la relación entre \mathbf{D} y \mathbf{E} , podemos escribir:

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \epsilon^* \mathbf{E}$$

Siendo ϵ^* es la constante dieléctrica compleja y se define como:

$$\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$$

Donde ϵ' es la constante dieléctrica y ϵ'' el factor de pérdidas. Cuando el medio es isotrópico \mathbf{D} y \mathbf{E} se pueden considerar magnitudes escalares. Así tenemos que:

$$\epsilon_0 \epsilon^* = \frac{D}{E} e^{-j\delta} = \frac{D}{E} (\cos\delta - j\sin\delta)$$

Esto implica:

$$\varepsilon_0(\varepsilon' - \varepsilon'') = \frac{D}{E}(\cos\delta - j\sin\delta)$$

Y si igualamos partes reales y partes imaginarias, resulta:

$$\varepsilon_0\varepsilon' = \frac{D}{E}\cos\delta \quad ; \quad \varepsilon_0\varepsilon'' = \frac{D}{E}\sin\delta$$

Y por consiguiente:

$$\frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \operatorname{tg}\delta$$

Al término $\operatorname{tg}\delta$ se le conoce como ángulo de pérdidas o factor de disipación.

1.5.4. Fenómenos de relajación y resonancia.

Cuando se somete un dieléctrico a una campo alterno, la respuesta depende de la frecuencia de dicho campo. El coeficiente de proporcionalidad entre el estímulo y la respuesta suele ser también dependiente de la frecuencia del estímulo. Dependiendo del rango de frecuencias del estímulo (campo eléctrico), la respuesta estará determinada por una u otras unidades polarizables del dieléctrico.

En la figura 1.13, se muestra el comportamiento de las componentes de la constante dieléctrica (ε' , ε'') en función de la frecuencia desde muy bajas frecuencias hasta las de la luz visible. En la región de bajas frecuencias y radiofrecuencias predominan las polarizaciones interfacial y orientacional.

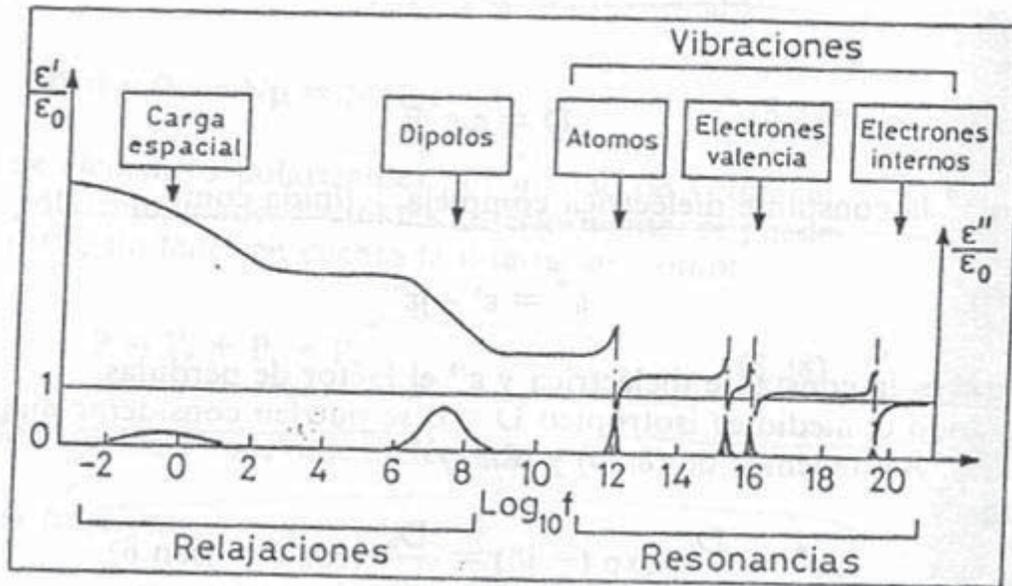


Figura 1.13.- Espectro de frecuencias de los componentes real e imaginario de la constante dieléctrica.

En estos casos la respuesta requiere un cierto tiempo para alcanzar el régimen de equilibrio. El tiempo requerido para llegar al equilibrio se conoce como tiempo de relajación y los procesos que tienen esta condición se denominan “relajacionales”.

Cuando la unidad polarizable no necesita un tiempo para seguir al estímulo, sino que son de carácter desplazativo o vibracional, y la frecuencia del estímulo coincide con la oscilación propia del sistema polarizable se produce una resonancia. Los sistemas polarizables en este caso son iones o moléculas.

Relajación.

En un proceso de relajación, los cálculos realizados a partir de la respuesta del dieléctrico a un campo eléctrico escalón y a un campo eléctrico alterno, proporcionan para la constante dieléctrica compleja la expresión:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + j\omega\tau}$$

Donde ε_s es la constante dieléctrica estática (región de baja frecuencia) y ε_{∞} es la constante dieléctrica en la región de alta frecuencia. τ es el tiempo de relajación de la unidad de polarizable correspondiente. Este proceso, que tiene un tiempo de relajación único se conoce como relajación tipo Debye.

Este tipo de relajación puede darse en un conjunto de moléculas polares que no interaccionan eléctricamente y giran libremente en un medio viscoso. Haciendo una representación logarítmica de ω , se obtiene el comportamiento de frecuencias que se muestra en la figura 1.14a. eliminando el tiempo entre ambas expresiones se obtiene una relación entre ε' y ε'' , que es un semicírculo con centro en el eje de las abscisas y se conoce como diagrama de Argand (figura 1.14b).

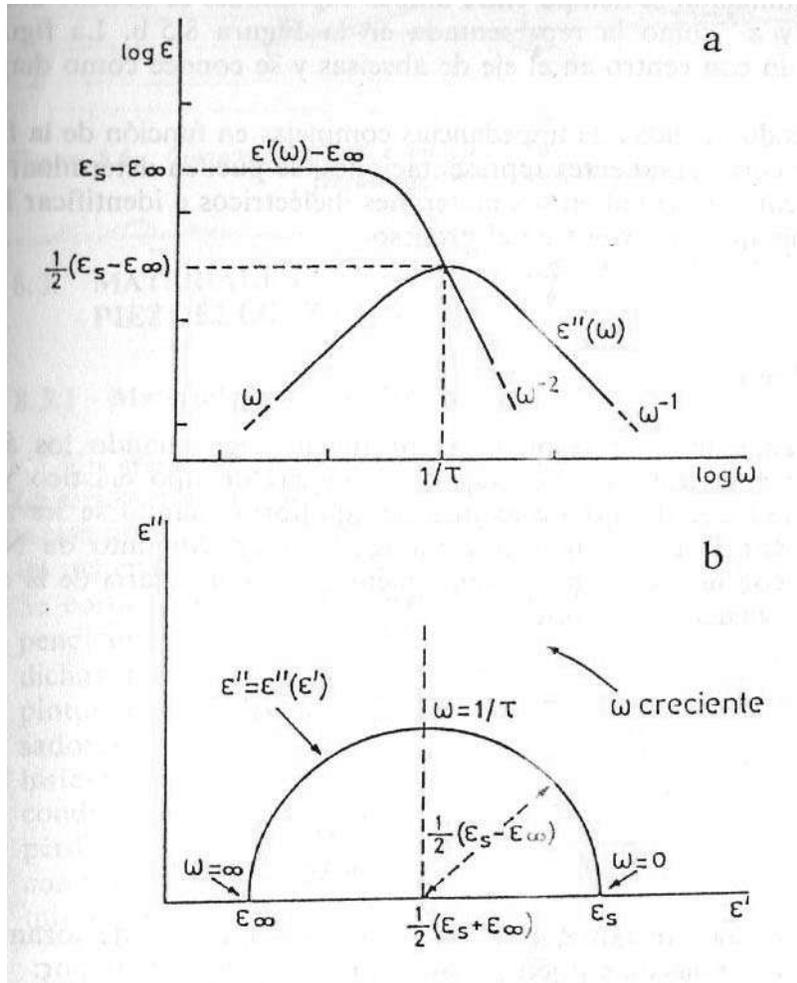


Figura 1.14.- a) comportamiento de la frecuencia de las componentes real e imaginaria de la constante dieléctrica (relajación tipo Debye). b) diagrama de Argand característico de una relajación tipo Debye.

Resonancia.

Los fenómenos de resonancia entran en juego cuando los átomos o moléculas polarizables están sujetos a fuerzas de tipo elástico y pueden oscilar alrededor de sus posiciones de equilibrio cuando se les aplica un campo eléctrico de frecuencia variable. Para un conjunto de N átomos oscilando con una masa m, las componentes real e imaginaria de la constante dieléctrica viene dados por:

$$\varepsilon' = \varepsilon_0 + \frac{Ne^2}{m} \frac{(\omega_0'^2 - \omega^2)}{(\omega_0'^2 - \omega^2)^2 + 4\lambda^2\omega^2}$$

$$\varepsilon'' = \varepsilon_0 + \frac{Ne^2}{m} \frac{2\lambda\omega}{(\omega_0'^2 - \omega^2)^2 + 4\lambda^2\omega^2}$$

Donde λ es una constante relacionada con el coeficiente de rozamiento de los átomos o moléculas sujetos a oscilación, y ω viene dada por:

$$\omega'^2 = \omega_0'^2 - \frac{Ne^2}{3m\varepsilon_0}$$

En la figura 1.15, se representa ε' y ε'' en función de ω . Para $\omega = \omega_0$, por lo tanto hay un máximo en ε'' y un cero en ε' o más bien $\varepsilon' = \varepsilon''$.

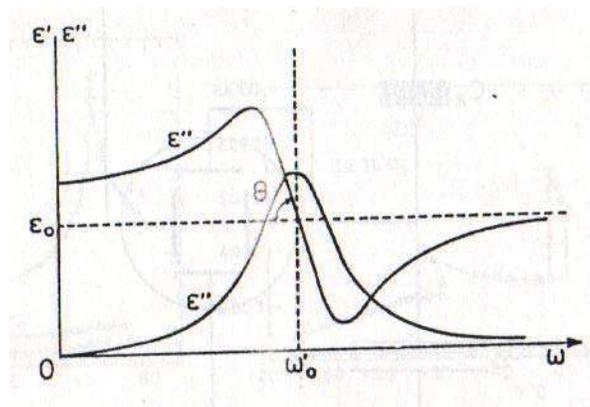


Figura 1.15.- Componentes real e imaginario de la constante dieléctrica en función de la frecuencia, en la región de resonancias.

Las resonancias van desde frecuencias de 10^{12} Hz (infrarrojo), pasan por el espectro visible y ultravioleta, 10^{14} - 10^{16} Hz, y llegan hasta los rayos X, 10^{19} Hz. En el espectro visible las constantes dieléctricas se determinan a partir de medidas de índices de refracción de la luz. En la región de 10^8 - 10^{11} Hz se utilizan microondas.

Al hacer medidas de impedancia en función de la frecuencia y las correspondientes representaciones, se pueden determinar diferentes tipos de conductividad en los materiales dieléctricos e identificar la unidad polarizable que interviene en el proceso.

1.5.5. Medidas de Permitividad Compleja o Impedancia Eléctrica.

La capacidad de un sistema de dos conductores cargados con cargas iguales, Q , y de signo contrario o condensador se define como la relación entre dicha carga y la diferencia de potencial electrostático, V , establecido entre ellos (figura 1.16):

$$C = \frac{Q}{V}$$

Dichos conductores se denominan placas, armaduras o electrodos del condensador. La unidad con la que se expresa la capacidad es en Faradios (F) y usualmente se utilizan submúltiplos de esta unidad (microfaradios, nanofaradio, picofaradio).

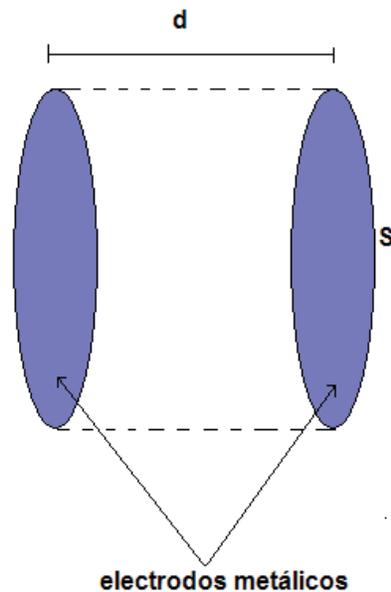


Figura 1.16.- Geometría de un condensador plano-paralelo.

El método más aceptado para la medida de la permitividad dieléctrica de un sólido es el de colocar un dieléctrico entre electrodos metálicos y medir la capacidad del condensador resultante. Por lo tanto la permitividad relativa, ϵ , del material como la razón entre la capacidad de un condensador entre cuyas placas se encuentra el dieléctrico y la del aire cuando entre las placas están vacías. Puesto que la permitividad del aire seco en condiciones normales es de 1.00053, para efectos prácticos, la capacidad del condensador en vacío y en aire seco son iguales.

Cuando se supone que el campo eléctrico entre las placas del condensador es uniforme y sus líneas de fuerza son perpendiculares a la superficie de las placas (figura 1.15), es mediante:

$$C = \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot \frac{S}{d}$$

Donde:

S= área de las placas (m²)

d= distancia entre la placas (m)

ε = permitividad dieléctrica del material entre las placas

ε_0 = permitividad dieléctrica del vacío = 8.85×10^{-12} F/m

Sin embargo, la capacidad real difiere de la calculada, lo que indica que el campo eléctrico no está confinado a la región entre los electrodos (figura 1.17), y existen líneas de fuerza fuera de los bordes del material.

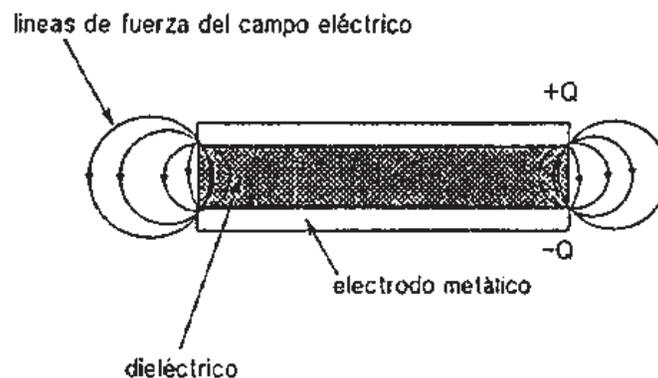


Figura1.17.- Efecto de borde en un condensador.

La técnica más utilizada para evitar el efecto de borde y hacer mediciones más precisas, es utilizar la geometría de electrodos de la figura 1.18.

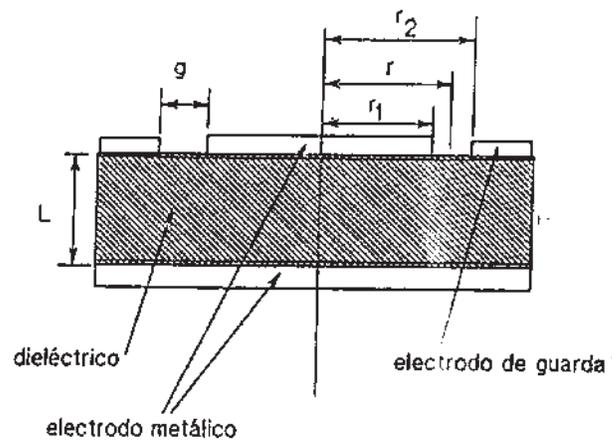


Figura 1.18.- configuración de electrodos con electrodos de guarda.

Como se observa en la figura 1.18, una de las caras está totalmente cubierta por uno de los electrodos y en la otra cara se disponen otros dos, uno central y el otro periférico, denominado "anillo de guarda". Por lo tanto esta geometría da lugar a un radio efectivo definido por la expresión:

$$r = r_1 + \frac{g}{2} - 1 \quad \text{donde } g = r_2 - r_1$$

Y suponiendo que L es el espesor del dieléctrico, l viene dado por:

$$l = 2 \frac{L}{\pi} \cdot \ln \cosh \left(\frac{\pi}{4} \cdot \frac{g}{L} \right)$$

Lo que permite el cálculo del área de los electrodos a introducir en la expresión de la capacidad.

Para garantizar la precisión de las mediciones de la capacidad son necesarias una buena medida del material y una buena adherencia entre los electrodos y el material a medir. Los procedimientos más usuales para la colocación de electrodos son:

- a) Pintar las superficies de la muestra con pastas o pinturas de metales preciosos (Pt, Au, Ag).
- b) Depositar metales mediante técnicas de evaporación en vacío o depositación catódica.
- c) Pegar láminas de espesores del orden de una décima de milímetro de espesor.

En general, los electrodos deben cubrir uniformemente las caras mayores de la muestra y los bordes de la misma deben mantenerse limpios especialmente si se trata de caracterizar materiales altamente aislantes.

1.5.5.1. Impedancia Eléctrica.

En corriente continua, la intensidad I , que atraviesa un conductor de resistencia R viene dada por la ley de Ohm:

$$I = \frac{V}{R}$$

Donde las unidades de I son en amperios (A), R en ohmios (Ω) y el voltaje en volts (V). de esta manera la resistencia eléctrica del material caracteriza la facilidad o dificultad del establecimiento de la corriente a través del material. Así mismo caracteriza las pérdidas eléctricas o disipación de energía en le material, transformada en energía calorífica, de acuerdo a la Ley de Joule:

$$P = \frac{V^2}{R}$$

Donde la potencia calorífica se expresa en Watts (W).

En corriente continua, un condensador supone una discontinuidad para el establecimiento de una cierta intensidad de corriente. Pero cuando entre las placas de una condensador se establece un potencial eléctrico variable periódicamente o una tensión alterna sinusoidal de frecuencia $f(\omega=2\pi f)$, que podemos expresar por:

$$V(t) = V_0 \cdot e^{i\omega t} = V_0 \cdot (\cos\omega t + i\sin\omega t) \quad \text{donde } i = \sqrt{-1}$$

Por lo tanto se establece una intensidad de corriente alterna, cuyo origen es la variación de la carga en las placas del condensador con el tiempo:

$$\begin{aligned}
 I(t) &= \frac{dQ}{dt} = \frac{d(C \cdot V(t))}{dt} = C \cdot \frac{dV(t)}{dt} = C \cdot \frac{d(V_0 \cdot e^{i\omega t})}{dt} = i\omega \cdot C \cdot V(t) \\
 &= i\omega \cdot \varepsilon \cdot \left(\varepsilon_0 \cdot \frac{S}{d} \right) \cdot V(t) = i\omega \cdot \varepsilon \cdot C_0 \cdot V(t)
 \end{aligned}$$

Donde C_0 es la capacidad de un condensador con igual geometría que la del dieléctrico con sus placas en el vacío, y que se denomina capacidad geométrica. Como consecuencia, en un dieléctrico ideal, sin pérdidas, por lo que la intensidad de corriente alterna que pasa a través del dieléctrico, se desfasa 90° ($\pi/2$) con respecto a la tensión alterna aplicada, por lo que se denomina corriente capacitiva (figura 1.19).

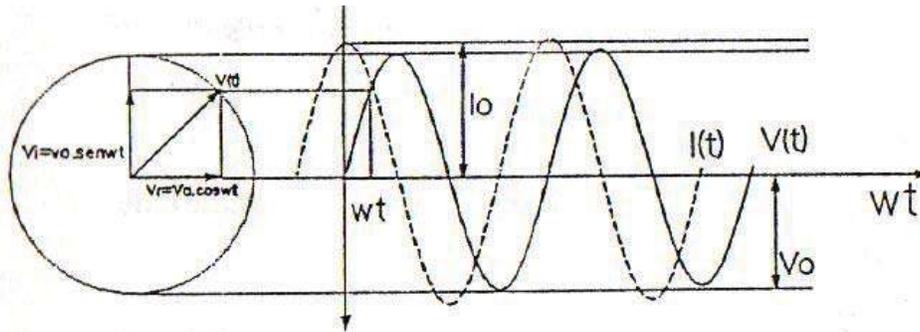


Figura 1.19.- comportamiento sinusoidal de la tensión alterna respecto del tiempo.

Sin embargo los dieléctricos reales bajo acción de tensión alterna si presentan pérdidas y la corriente real sufre un desfase menor. Una manera de caracterizar un dieléctrico en estas condiciones es introducir una permitividad compleja para el dieléctrico. Es decir la intensidad de corriente alterna a través de del dieléctrico es la composición de una intensidad en fase con la tensión aplicada o resistiva (I_R), y

una intensidad desfasada 90° con respecto a la misma, o capacitiva (I_C). Las pérdidas por y tanto quedan caracterizadas por la tg de pérdidas dieléctricas de acuerdo con la figura 19 y la siguiente ecuación:

$$tg\delta = \frac{sen\delta}{cos\delta} = \frac{|I_R(t)|}{|I_C(t)|} = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$$

Por lo tanto, el cociente entre la parte imaginaria y la parte real de la permitividad compleja de un dieléctrico proporciona el valor del ángulo de desfase de la corriente alterna a través del mismo bajo la acción tensión alterna, caracterizando las pérdidas dieléctricas (figura 1.20).

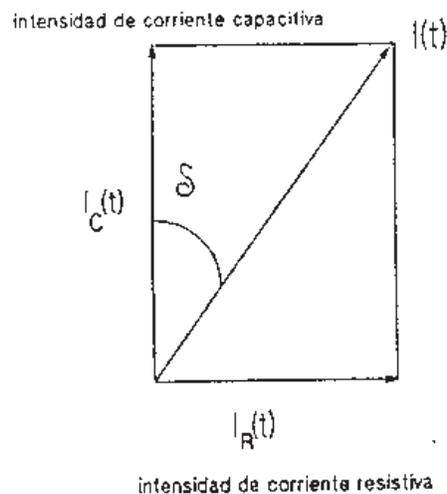


Figura 1.20.- Composición de intensidades de corriente resistiva y capacitiva para la determinación de la intensidad a través de una dieléctrico real con pérdidas.

El comportamiento ante una tensión alterna del material dieléctrico, admite ser presentado por dos tipos de circuitos equivalentes: resistencia y capacidad equivalentes del dieléctrico: en serie y en paralelo (figura 1.21). En corriente alterna la intensidad y la tensión están relacionadas a través de la impedancia del circuito, Z , o de su inverso la admitancia.

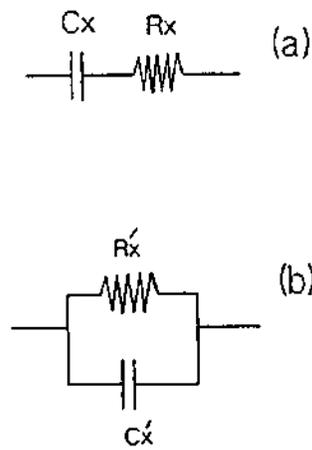


Figura 1.21.- Circuitos RC, a) en serie y b) en paralelo.

Por lo tanto la generalización de la ley de Ohm:

$$I(t) = \frac{V(t)}{Z} = Y \cdot V(t)$$

Por lo tanto para el circuito RC en serie:

$$Z = R_x + \frac{1}{i\omega C_x}$$

Y par el circuito RC en paralelo:

$$Y = \frac{1}{R_{x'}} + i\omega C'_{x'}$$

De modo que, determinadas la capacidad y la resistencia del circuito equivalente del dieléctrico, pueden determinarse las componentes real e imaginaria de la permitividad del dieléctrico:

a) Circuito equivalente RC en serie

$$I(t) = \frac{V(t)}{\frac{1 + i\omega C_x R_x}{i\omega C_x}} = \frac{\omega^2 C_x^2 R_x^2}{1 + \omega^2 R_x^2 C_x^2} \cdot V(t) + \frac{i\omega C_x}{1 + \omega^2 R_x^2 C_x^2} \cdot V(t)$$

Por lo tanto si se compara con la ecuación de la $\text{tg}\delta$, queda:

$$\varepsilon'' = \frac{\omega C_x^2 R_x}{C_0(1 + \omega^2 C_x^2 R_x^2)}; \quad \varepsilon' = \frac{C_x}{C_0(1 + \omega^2 C_x^2 R_x^2)} \quad y \quad \text{tg}\delta = \omega C_x R_x$$

b) Circuito equivalente RC en paralelo

$$I(t) = Y \cdot V(t) = \frac{V(t)}{R'_x} + i\omega C'_x \cdot V(t)$$

Por lo tanto si se compara con la ecuación de la $\text{tg}\delta$, queda:

$$\varepsilon'' = \frac{1}{\omega R'_x C_0}; \quad \varepsilon' = \frac{C'_x}{C_0} \quad y \quad \text{tg}\delta = \omega C'_x R'_x$$

Se varía la frecuencia de la tensión alterna aplicada al dieléctrico, se producen variaciones de su permitividad compleja, ε^* , características de los fenómenos de relajación y resonancia dieléctricas (figura 1.22).

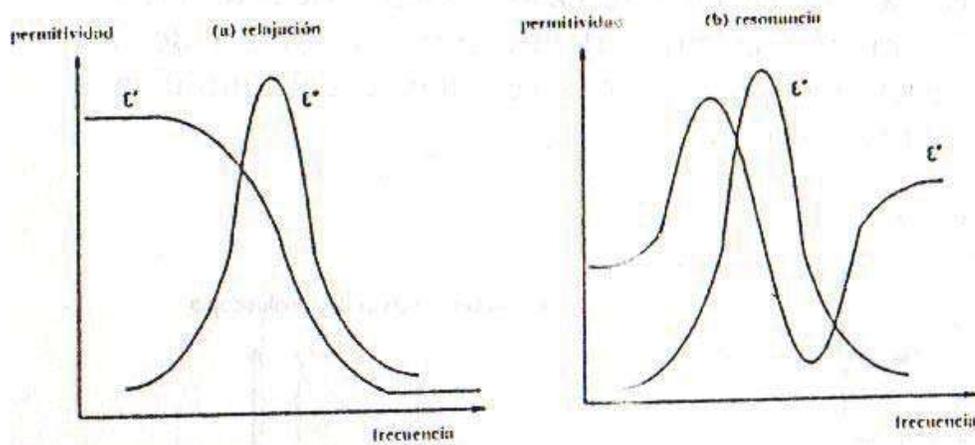


Figura 1.22.- Fenómenos de: a) relajación y b) resonancia dieléctricas obtenidas de impedancia.

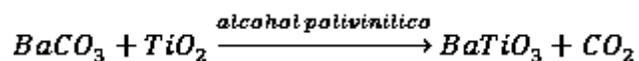
Capítulo 2 Desarrollo Experimental.

En este capítulo se describen los métodos mediante los cuales fue sintetizado el BaTiO_3 , así como la caracterización estructural y eléctrica de los polvos obtenidos.

2.1 Molienda de alta Energía.

Para esta técnica se utilizaron TiO_2 y BaCO_3 , ambos grado reactivo y pureza de 99.99% de la marca Baker. También se utilizó alcohol polivinílico grado industrial, para humectar los polvos y no provocar acumulación de CO_2 que provocara una reacción que desencadenara una explosión. La molienda se realizó en un molino de atrición de acero con recubrimiento interior de teflón con una capacidad de 100 ml, para evitar la contaminación del polvo, se utilizaron dos bolas de alúmina de diferente diámetro (1mm y 2mm), para tener una relación de bolas de 5:10, y la relación de reactivos que se utilizó fue de 6:4 de BaCO_3 y TiO_2 respectivamente y 10% en peso de alcohol polivinílico, para obtener una mezcla perfectamente

humectada fue necesario aforar con agua destilada hasta 75 ml. El proceso de molienda de alta energía se llevó a cabo a 1600 rpm durante 2 horas. Durante el proceso de molienda se llevó a cabo la siguiente reacción:



Posteriormente, el molino de atrición se abrió cuidadosamente para extraer el polvo, se procedió a vaciar el contenido sobre un tamiz, se extrajeron las bolas, y la parte líquida se secó en una estufa a 100°C para evaporar el alcohol polivinílico y el agua.

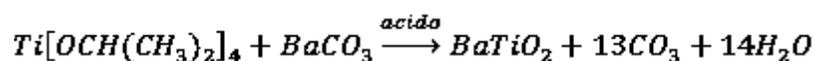
La torta de BaTiO₂ obtenida después del secado fue molida en un mortero de ágata, para obtener polvos de BaTiO₃. El polvo obtenido se dividió en dos partes:

1. Sin tratamiento térmico.
2. Con tratamiento térmico de sinterización a 800°C y 1160°C.

2.2 Secado por Pulverización.

Para este proceso se utilizaron (IV) Isopropóxido de titanio, grado reactivo al 97% de pureza de la marca Alrich. BaCO₃ grado reactivo, con 99.99% de pureza de la marca Baker. Etilenglicol 98% de pureza de la marca Baker y Acido Cítrico en polvo con 99.99% de pureza de la marca Baker.

Para la preparación de la suspensión para el proceso de secado por pulverización, se mezcló el ácido cítrico con el etilenglicol a una relación de 1:4 respectivamente. Posteriormente a la mezcla anterior se agrega 4.9334 g BaCO₃ y 7.4g de Isopropóxido de titanio, cabe señalar que estas cantidades son de acuerdo a proporciones estequiométricas. Esta suspensión se agitó magnéticamente a 90°C durante 1 hora hasta obtener una solución ligeramente amarilla. Durante la elaboración de la suspensión se generó la siguiente reacción:



A esta solución fue necesario agregarle 300 ml de agua destilada para disolución completa de la suspensión obtenida y no provocar tapones en la boquilla del ciclón.

Esta solución se utilizó para la obtención de polvo de BaTiO₃, mediante el secado por pulverización bajo las siguientes condiciones:

- Presión del aire: 4Kg/cm²
- Flujo de alimentación: 0.33 lt/hr
- Temperatura del aire: 160°C

De esta forma el solvente fue evaporado en fracciones de segundo, dando como resultado un polvo húmedo homogéneo. Un diagrama general del equipo es mostrado en la figura 3.1.

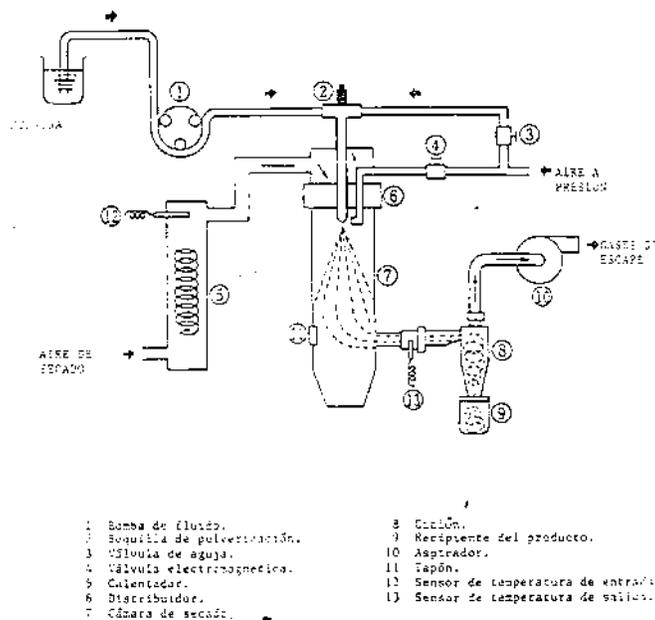


Figura 2.1.- diagrama general y ciclo de operación del equipo de secado por pulverización.

El polvo obtenido fue dividido en dos partes:

- Polvo sin tratamiento térmico
- Polvo con tratamientos térmicos de sinterización a 800°C y 1160°C.

2.3 Proceso del Citrato Precursor (Método de Pechini)

Para la obtención de polvos de BaTiO_3 mediante el proceso sol-gel, se realizó la misma suspensión bajo las mismas condiciones que la suspensión obtenida para el proceso de secado por pulverización.

Por lo tanto a partir de la solución obtenida con una ligera coloración amarilla, se somete a una secado a 200°C durante 5 horas para iniciar la formación de

dímeros, trímeros, tetrámeros hasta formar una macromolécula polimérica de color café oscuro. Este polvo se dividió en dos partes:

- Polvo sin tratamiento térmico

- Polvo con tratamientos térmicos de sinterización 600°C durante 2 horas en el que se obtuvo un polvo de color negro. Este polvo fue molido en un mortero de ágata y se volvió a dividir en dos partes:
 - Polvo sin tratamiento térmico de sinterización

 - Polvo con tratamiento de sinterización a 800, 1000 y 1160 °C durante 10 horas respectivamente, con una velocidad de calentamiento de 10°C/minuto.

2.4 Caracterización Estructural de los polvos obtenidos.

A cada uno de los polvos obtenidos, tanto sin sinterizar como sinterizados, se caracterizaron mediante difracción de rayos X, mediante la técnica de polvos, en una difractor de rayos X Siemens, modelo D5000, con fuente de Cu K α con longitud de onda 1.54056 nm, con una potencia de 20KV.

Se obtuvieron imágenes de microscopía electrónica de barrido, en dos microscopios:

- Para la obtención de imágenes de los polvos obtenidos mediante molienda mecánica se utilizó un microscopio electrónico de barrido marca Phillips, modelo XL30ESEM, a bajo vacío y electrones secundarios.
- Para obtención de imágenes de los polvos obtenidos mediante secado por pulverización y proceso sol-gel se utilizó un microscopio de la marca JEOL, modelo JSM-6400, en alto vacío, por lo que las muestras fueron recubiertas con carbón.

Además se obtuvieron espectros de infrarrojo de los polvos obtenidos mediante todas técnicas, sin sinterizar y sinterizados, en un espectrómetro de infrarrojo de la marca Brooker, modelo 27, cabe señalar que cada polvo se mezcló con KBr, en una relación de 9:1 de KBr:polvo.

El análisis térmico de los polvos obtenidos se llevó a cabo mediante TGA, DSC y dilatometría, estos análisis sólo se llevaron a cabo en los polvos sin sinterizar. Los análisis de TGA y DSC, se realizaron en un equipo de análisis térmico de la marca TA Instruments, modelo SDT Q600. Con una velocidad de calentamiento de 10°C/min, para obtener las temperaturas de cristalización del BaTiO₃.

El análisis dilatométrico se realizó en un dilatómetro de la marca THETA Instrument, modelo Theta. Con una velocidad de calentamiento de 5°C/min, para determinar la transición de fases que se presentan durante la sinterización.

La determinación del tamaño de partícula se realizó sólo en los polvos sinterizados, para que las partículas no absorbieran agua y se obtuvieran resultados erróneos. Este análisis se llevó a cabo en un analizador de tamaño de partícula de la marca Horiba, modelo Kappa 700.

Capítulo 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Este capítulo trata acerca de los resultados obtenidos de las diferentes técnicas de caracterización estructural de los polvos de BaTiO_3 obtenidos mediante molienda mecánica, secado por pulverización y la ruta del citrato .

3.1 Caracterización Estructural.

Para determinar y corroborar que se obtuvo la fase tetragonal del BaTiO_3 , se realizaron análisis de difracción de rayos X mediante la técnica de difracción de polvos.

En la figura 3.1.1, 3.1.2 y 3.1.3, se muestran los patrones de difracción de los polvos de BaTiO_3 obtenidos mediante molienda mecánica activada, la ruta del citrato y secado por pulverización sinterizados a 800°C . En la que se observa que los difractogramas de los polvos obtenidos mediante molienda mecánica y secado por pulverización presentan los picos característicos de BaO , BaTiO_3 , TiO_2 y BaCO_3 , que provienen de los reactivos que se utilizaron para la síntesis del

BaTiO₃, lo que denota que los polvos no se encuentran totalmente sinterizados. En cambio el difractograma del polvo obtenido mediante la ruta del citrato, se observan los picos característicos del BaTiO₃ en fase tetragonal.

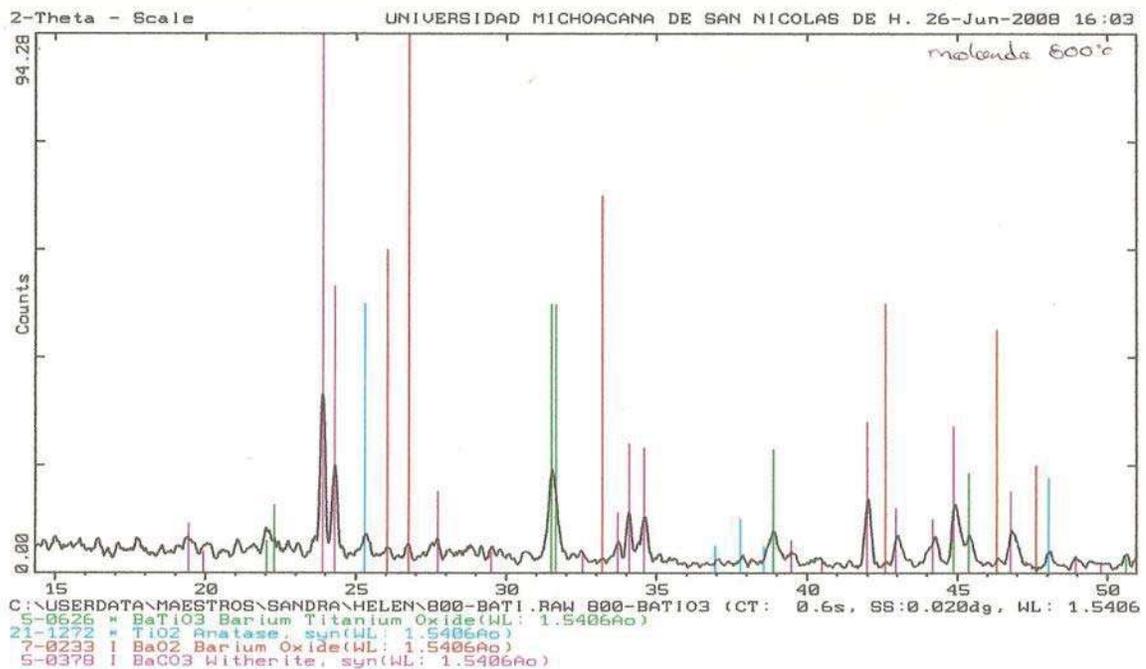


Figura 3.1.1 Difractograma de los polvos de titanato de bario obtenidos por molienda mecánica y calcinada a 800°C

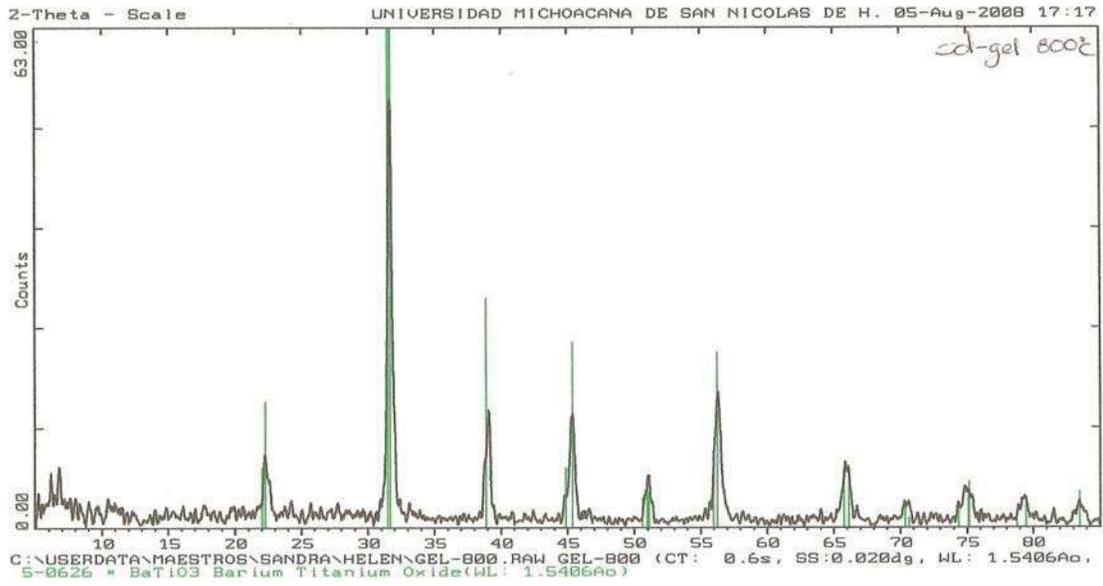


Figura 3.1.2. Difractograma de polvos obtenidos por la ruta del citrato, calcinados a 800°C

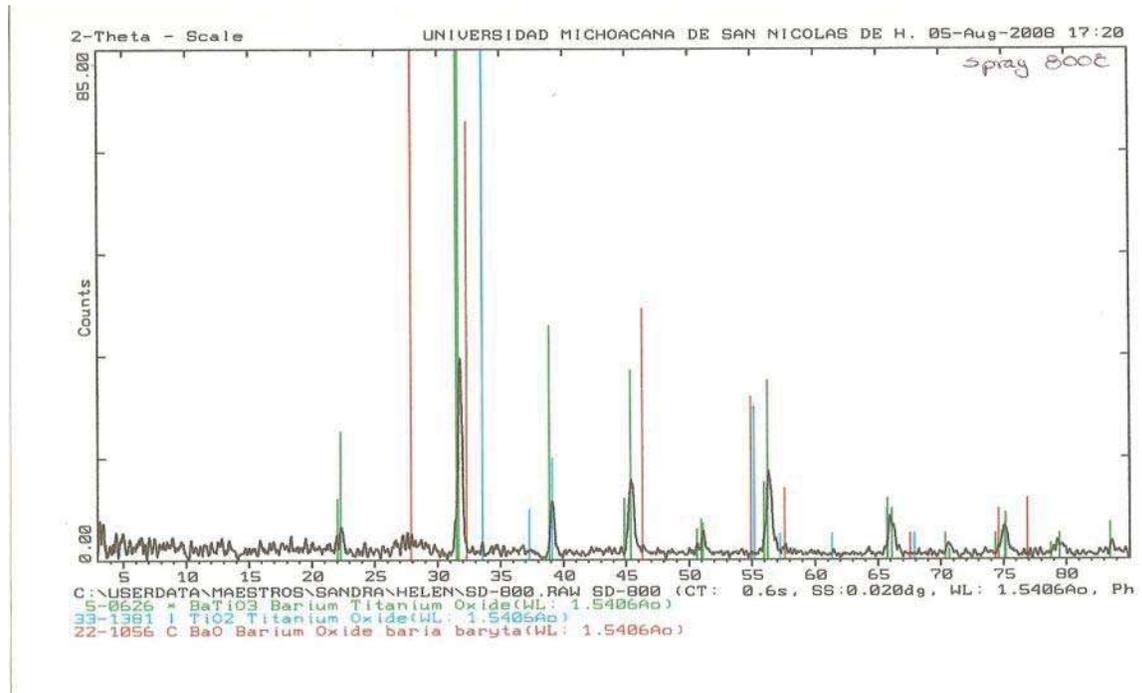


Figura 4.1. Difractograma de polvos de titanato de bario obtenidos por Spray Drier polvos calcinados a 800°C

En la Figura 3.2, se muestran los difractogramas de rayos x de los polvos de BaTiO_3 obtenidos mediante molienda mecánica, la ruta del citrato y secado por pulverización sinterizados a 1000°C . En los difractogramas se observa que todos presentan los picos característicos del BaTiO_3 en la fase tetragonal, lo que indica que los reactivos precursores en su totalidad evolucionaron a BaTiO_3 .

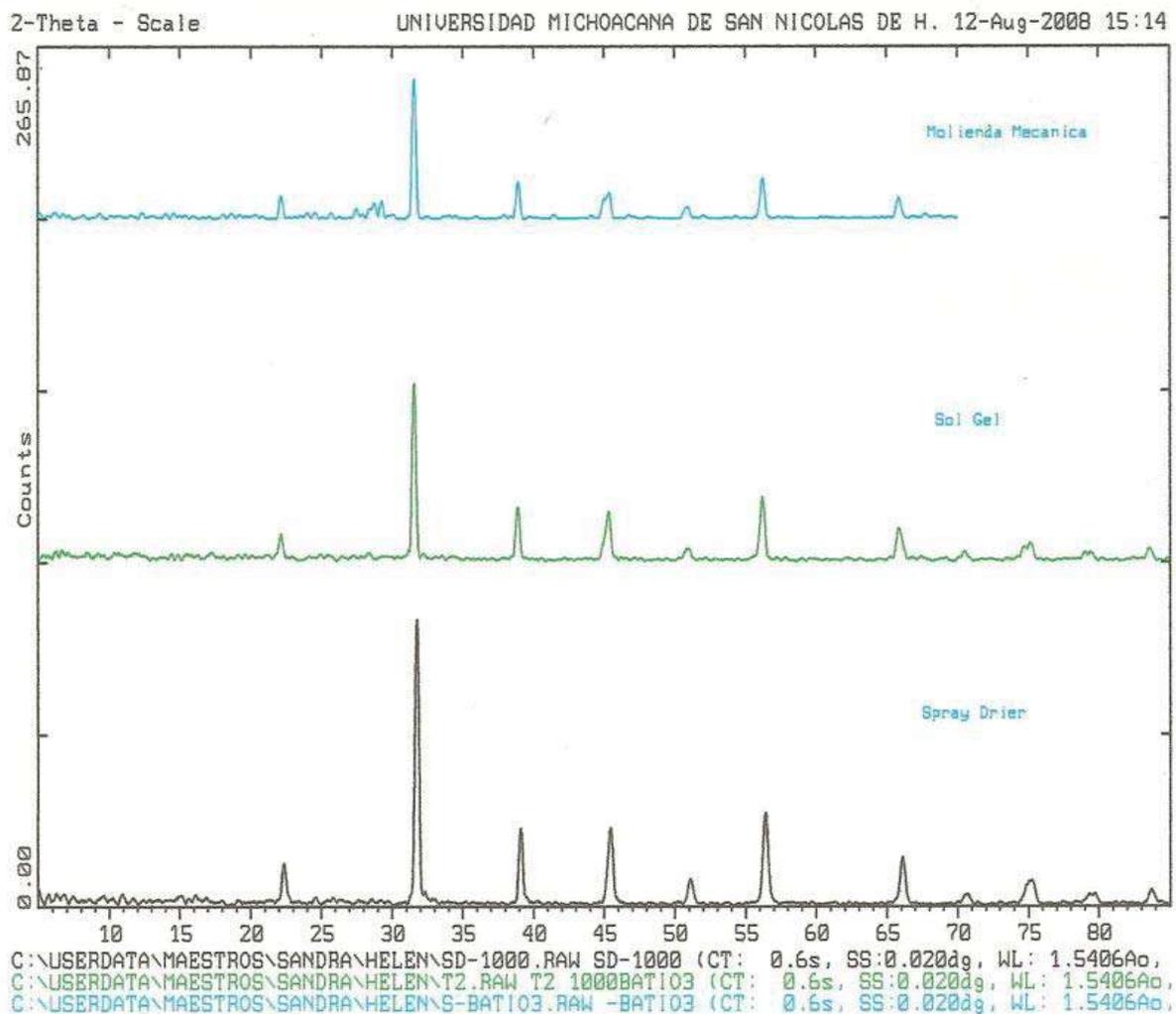


Figura 3.2.- Difractograma de los polvos de titanato de bario obtenidos mediante molienda mecánica, la ruta del citrato y secado por pulverización sinterizados a 1000°C.

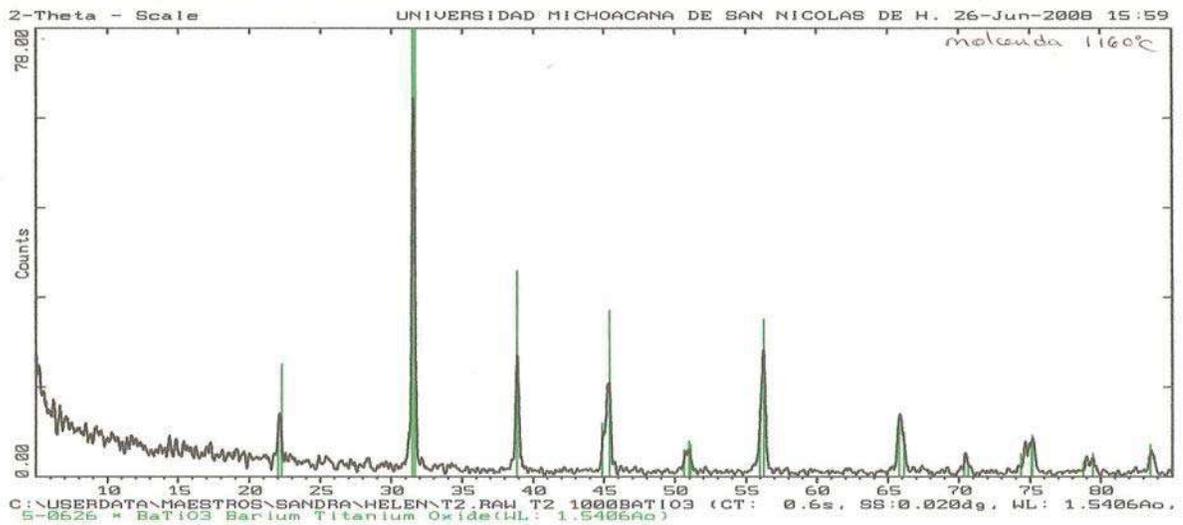


Figura 3.3.1. Difractograma de polvos de titanato de bario obtenidos por molienda mecánica y sinterizados a 1160 °C

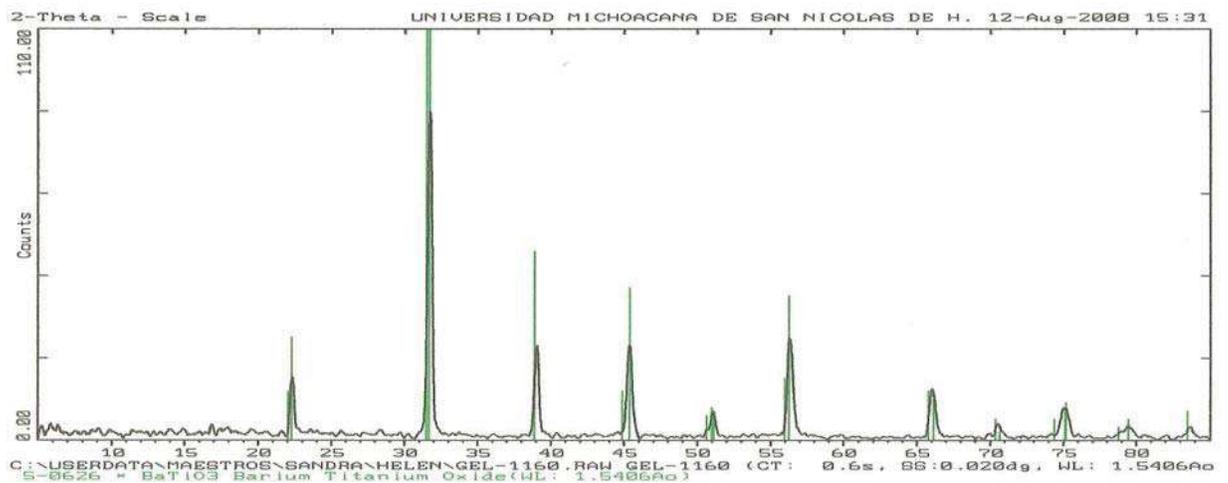


Figura 3.3.1 difractograma de polvos de titanato de bario obtenidos por la ruta del citrato a 1160 °C .

En la figura 3.3,1 y 3.3.2 se muestran los difractogramas de rayos X de los polvos obtenidos de BaTiO₃ mediante molienda mecánica, la ruta del citrato sinterizados

a 1160°C. se observan los picos característicos del BaTiO₃ en fase tetragonal y con mayor intensidad que los difractogramas anteriores.

De acuerdo con los resultados obtenidos en difracción de rayos X, Stojanovic y colaboradores, obtuvieron BaTiO₃ mediante síntesis mecanoquímica (molienda mecánica) a partir de BaCO₃ y TiO₂. Después de una hora de molienda BaTiO₃, TiO₂, BaCO₃ y BaO [12].

En cambio Brzozowski y colaboradores obtuvieron mediante molienda mecánica y sinterizando a 1000°C, BaTiO₃ [13].

Con respecto a la ruta del citrato Vinothini y colaboradores, obtuvieron BaTiO₃, a partir de tetraisopropóxido de titanio, ácido cítrico y BaCO₃, sinterizaron a 800° y 1000°C, y obtuvieron la fase tetragonal del BaTiO₃, sin que detectaran evidencia de los reactivos precursores [14]. También Seyverat y colaboradores realizaron una síntesis mediante la ruta del citrato similar, sinterizaron a 800° y 1000°C, obteniendo BaTiO₃ en la fase tetragonal [15].

En cuanto a la obtención de BaTiO₃ mediante secado por pulverización, Goblenz obtuvo polvos de BaTiO₃ mediante ésta técnica que sinterizó a 800°C y detectó que aun se presentaron picos de BaO, BaTiO₃, TiO₂ y BaCO₃ [16].

En 1995, Beck, Müller Haberkron y Wilhelm, realizaron 6 diferentes rutas de sintetización para la obtención de BaTiO₃ y en las 6 rutas obtuvieron BaTiO₃ cuando los polvos obtenidos fueron sinterizados a 1000°C [17].

Para corroborar los resultados de difracción de rayos X, se realizaron análisis de espectroscopía de infrarrojo.

En la figura 3.4, se muestran los espectros de infrarrojo de los polvos tratados a 800°C. en los polvos obtenidos mediante molienda mecánica y secado por pulverización, se observa la banda característica de los carbonatos en $\sim 1500\text{ cm}^{-1}$, en cambio el polvo obtenido mediante la ruta del citrato se observan las bandas características de la fase tetragonal del BaTiO_3 en $\sim 540, 2700$ y 3500 cm^{-1} . Lo que significa que se corroboran los resultados de difracción de rayos X en cuando a los polvos sinterizados a 800°C.

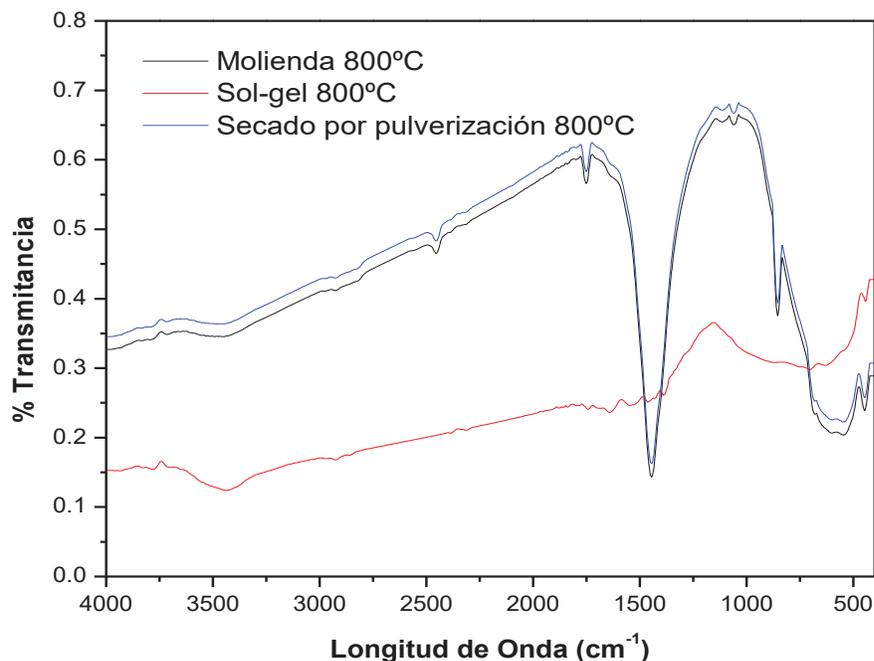


Figura 3.4.- Espectros de infrarrojo de los polvos obtenidos mediante molienda mecánica, ruta del citrato y secado por pulverización sinterizados a 800°C.

En la figura 3.5, se muestran los espectros de infrarrojo de los polvos obtenidos mediante molienda mecánica, la ruta del citrato y secado por pulverización, sinterizados a 1000°C, y se observa que los tres polvos tienen las bandas características del BaTiO₃ en fase tetragonal (~540, 2700, 3500 cm⁻¹), lo cual indica que a 1000°C los polvos cristalizaron en la fase tetragonal del BaTiO₃, por lo que se confirman los resultados obtenidos en difracción de rayos X en los polvos sinterizados a 1000°C.

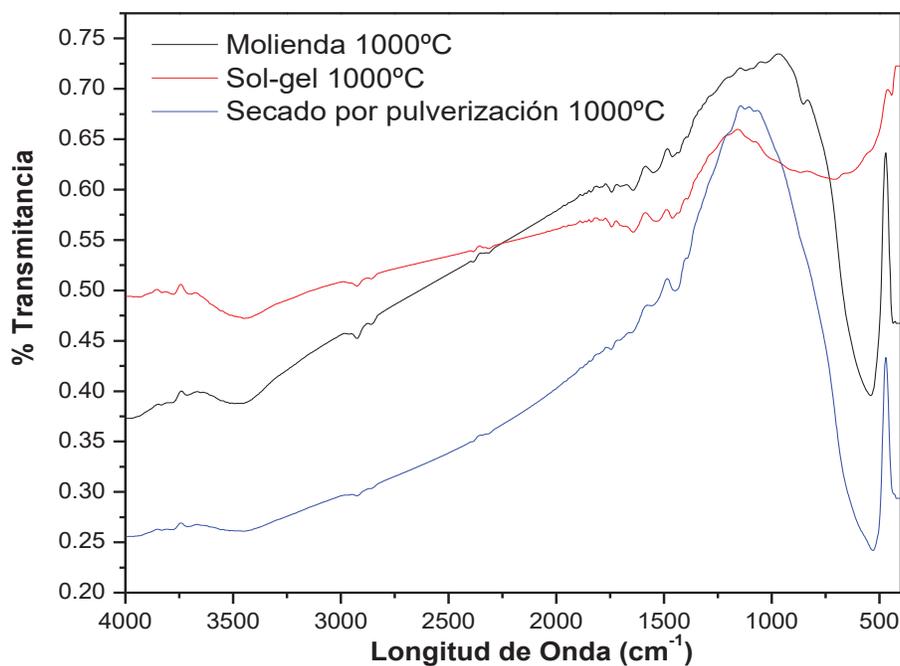


Figura 3.5.- Espectros de infrarrojo de los polvos obtenidos mediante molienda mecánica, ruta del citrato y secado por pulverización sinterizados a 1000°C.

En los espectros de infrarrojo (figura 4.6), de los polvos obtenidos mediante molienda mecánica, ruta del citrato y secado por pulverización sinterizados a 1160°C, no se observan diferencias respecto a los espectros obtenidos de los polvos sinterizados a 1000°C, debido a que se detecta la fase tetragonal del BaTiO₃.

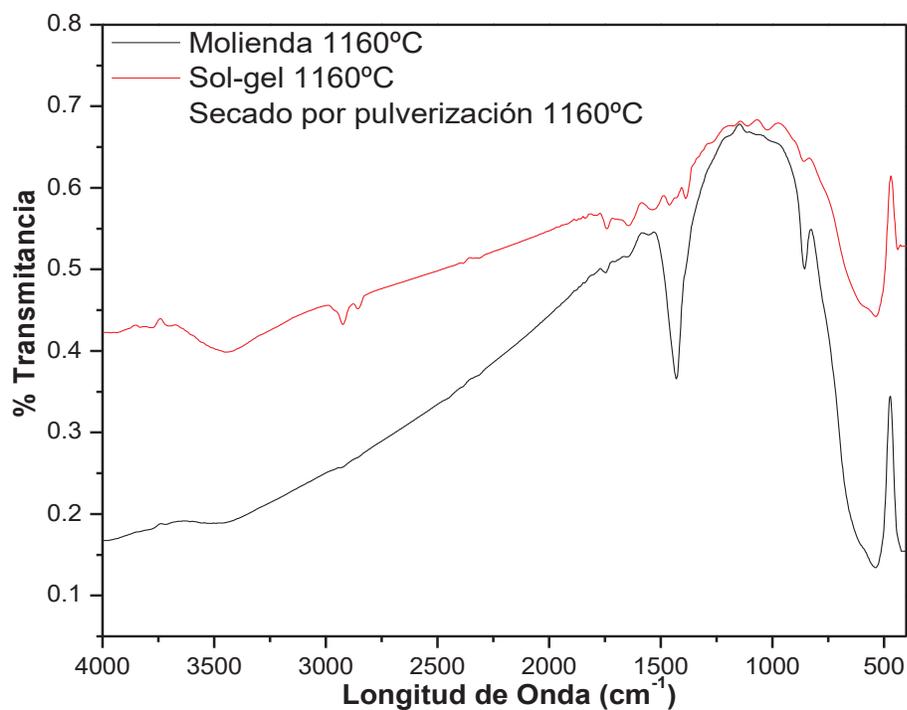


Figura 3.5.- Espectros de infrarrojo de los polvos obtenidos mediante molienda mecánica, ruta del citrato y secado por pulverización sinterizados a 1160°C

Last en 1956 determinó mediante infrarrojo la banda más característica del BaTiO₃ en ~540 cm⁻¹, y determinó que esta banda es asimétrica y de alta frecuencia [18].

Hawng y sus colaboradores obtuvieron resultados similares en polvos tratados térmicamente a 1000°C y detectaron las bandas características del BaTiO₃ en fase tetragonal [19]. También Chaput detectó mediante espectroscopía de infrarrojo, la fase tetragonal del BaTiO₃ después de 1000°C [20].

Por lo tanto en cuanto a los resultados obtenidos de difracción de rayos X y de espectroscopía de infrarrojo se tiene que la fase tetragonal del BaTiO₃ se obtiene alrededor de 1000°C, en cualquiera de las tres técnicas utilizadas.

Por lo anterior para determinar la temperatura a la que se forma exactamente el BaTiO₃ en fase tetragonal y las reacciones que ocurren durante el proceso de sinterización, se realizaron análisis térmicos de los polvos en verde que se obtuvieron de molienda mecánica, la ruta del citrato y secado por pulverización.

En la figura 3.7, se muestran los análisis térmicos de TGA y DSC del polvo en verde obtenido de molienda mecánica. En el análisis de TGA se detecta que la muestra pierde en peso un total de 16%. En el análisis de DSC se observa un pico endotérmico a 100°C que corresponde a la evaporación de agua, en 240°C se observa un pico exotérmico que corresponde a la descomposición del TiO₂ y en

300 y 350°C se detectan dos picos exotérmicos que indican el inicio y la descomposición del BaCO_3 . En 830°C se detecta un pico endotérmico que corresponde al comienzo de la formación del BaTiO_3 y en 940°C se localiza otro pico endotérmico que indica que la completa formación del BaTiO_3 en fase tetragonal.

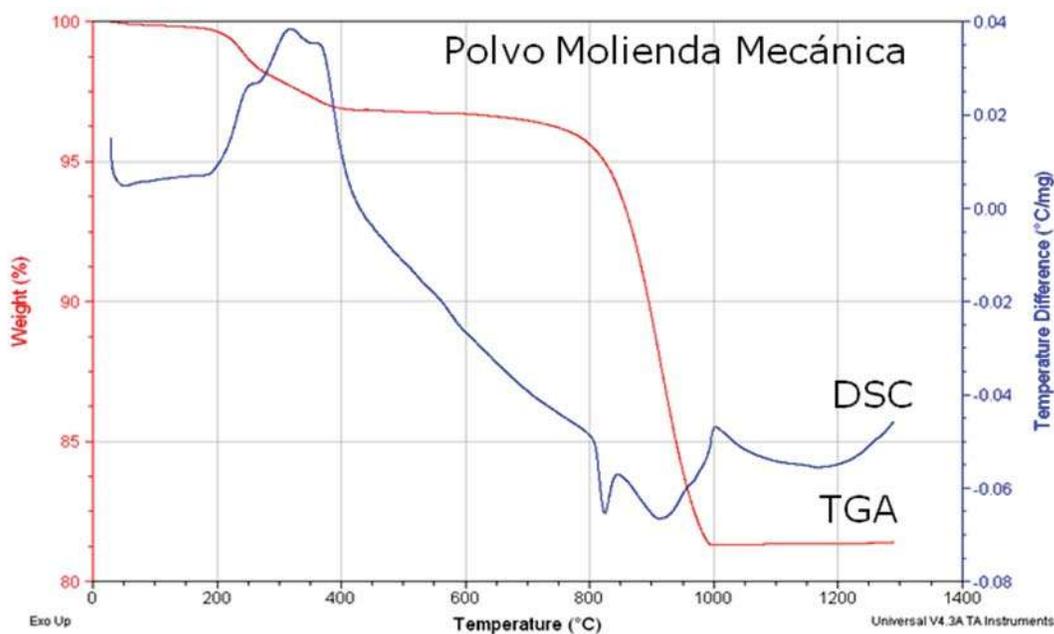
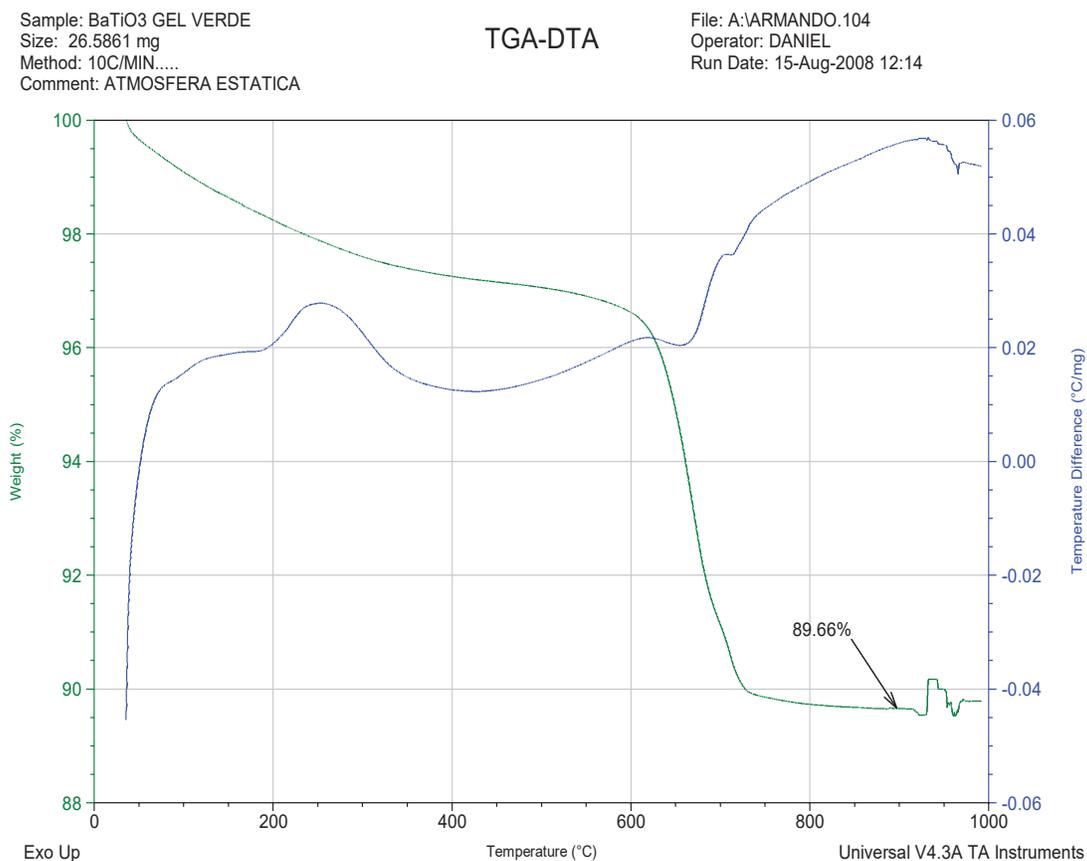


Figura 3.7.- Grafica de DSC y TGA del polvo en verde obtenido mediante molienda mecánica, en la que se observan las transformaciones térmicas hasta obtener BaTiO_3

Por el resultado obtenido en el análisis térmico, corrobora los resultados de difracción de rayos X y espectroscopía de infrarrojo, que a 800°C los polvos obtenidos mediante molienda mecánica aun no se transforman totalmente en

BaTiO₃, lo que indica que es necesario sinterizar los polvos a temperaturas mayores de 800°C.

Este resultado lo reportan Bera y Sakar, al obtener polvos de BaTiO₃ mediante la ruta del citrato con el método de Pechini, sinterizados a 800°C, lo cual corroboran con un estudio de análisis térmico [21].



Grafica de DSC y TGA del polvo en verde obtenido mediante la ruta del citrato, en la que se observan las transformaciones térmicas hasta obtener BaTiO₃

Por lo tanto mediante la ruta del citrato es posible obtener a 700°C la fase tetragonal del BaTiO₃, lo cual corrobora los resultados de difracción de rayos X y

espectroscopía de infrarrojo que a 800°C los polvos obtenidos y sinterizados a 800°C ya presentan en su totalidad la formación de BaTiO₃ en fase tetragonal.

En la figura 3.9, se muestran los análisis térmicos de TGA y DSC de los polvos obtenidos mediante secado por pulverización. En el análisis de TGA se detecta una pérdida de peso del 23%. En el análisis de DSC, se observa una pico endotérmico ~100°C que corresponde a la evaporación de agua. En 240°C se detecta un pico exotérmico que indica la descomposición del TiO₂ y en 300° y 400°C se observan dos picos exotérmicos que corresponden al inicio y descomposición del BaCO₃. En 820°C se registra un pico endotérmico que corresponde al inicio de la formación del BaTiO₃ y en 950°C se detecta otro pico endotérmico que indica la formación total de BaTiO₃.

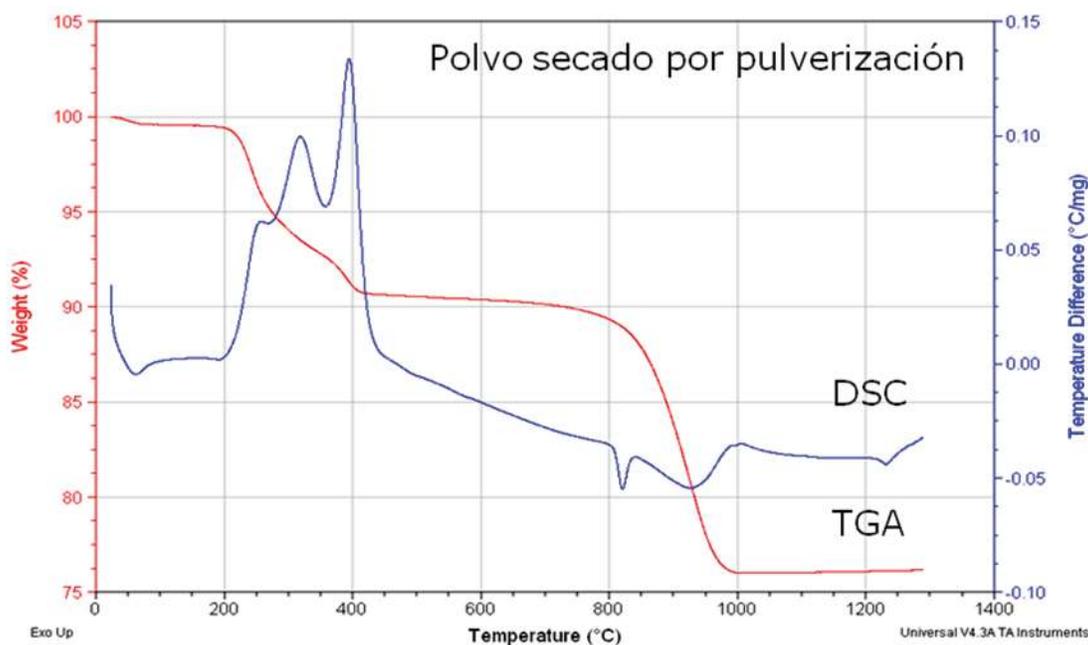


Figura 3.9.- Grafica de DSC y TGA del polvo en verde obtenido mediante secado por pulverización, en la que se observan las transformaciones térmicas hasta obtener BaTiO_3

Por lo tanto se corrobora lo obtenido en los difractogramas de rayos y espectros de infrarrojo, al determinar que después de 900°C se genera la cristalización del BaTiO_3 en la fase tetragonal.

Esto lo reporta Goblenz al detectar en análisis térmicos, los polvos de que obtuvo mediante secado por pulverización, hasta 1000°C obtuvo la fase tetragonal del BaTiO_3 [16]. Para corroborar que la pérdida de peso es la correcta se realizaron análisis dilatométricos.

En la figura 3.10, se observa la gráfica de análisis dilatométrico del polvo en verde, obtenido mediante molienda mecánica. En este análisis indica que el encogimiento total de la muestra se detecta en 1206°C y que pierde un total de 16%, por lo que éstos resultados coinciden con los obtenidos en el análisis de TGA.

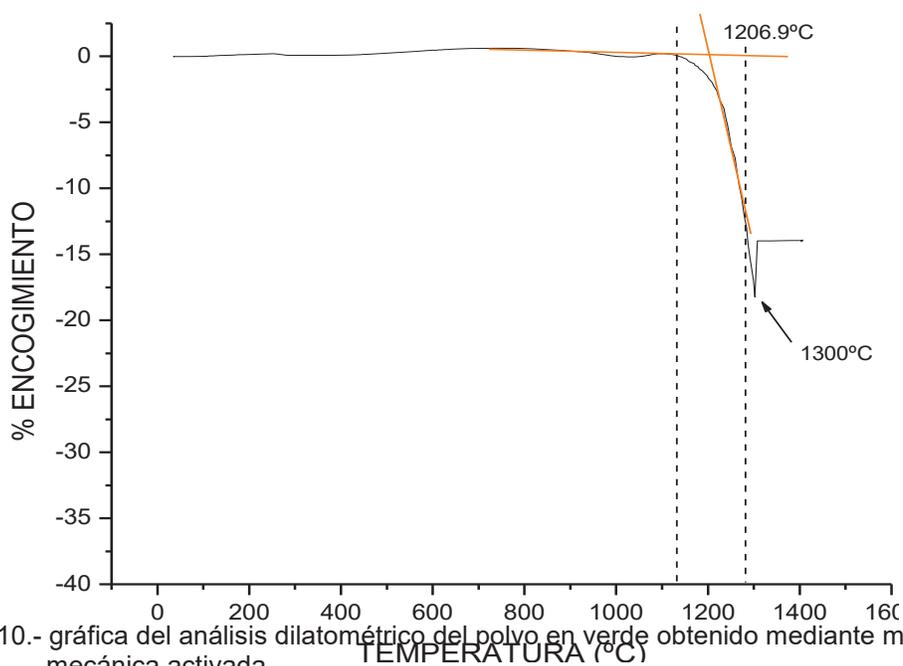


Figura 3.10.- gráfica del análisis dilatométrico del polvo en verde obtenido mediante molienda mecánica activada.

En la figura 3.11, se muestra la grafica de análisis dilatométrico del polvo en verde obtenido mediante la ruta del citrato e indica que el encogimiento total se detecta en 600°C y el total de pérdida de peso se registro el 50%

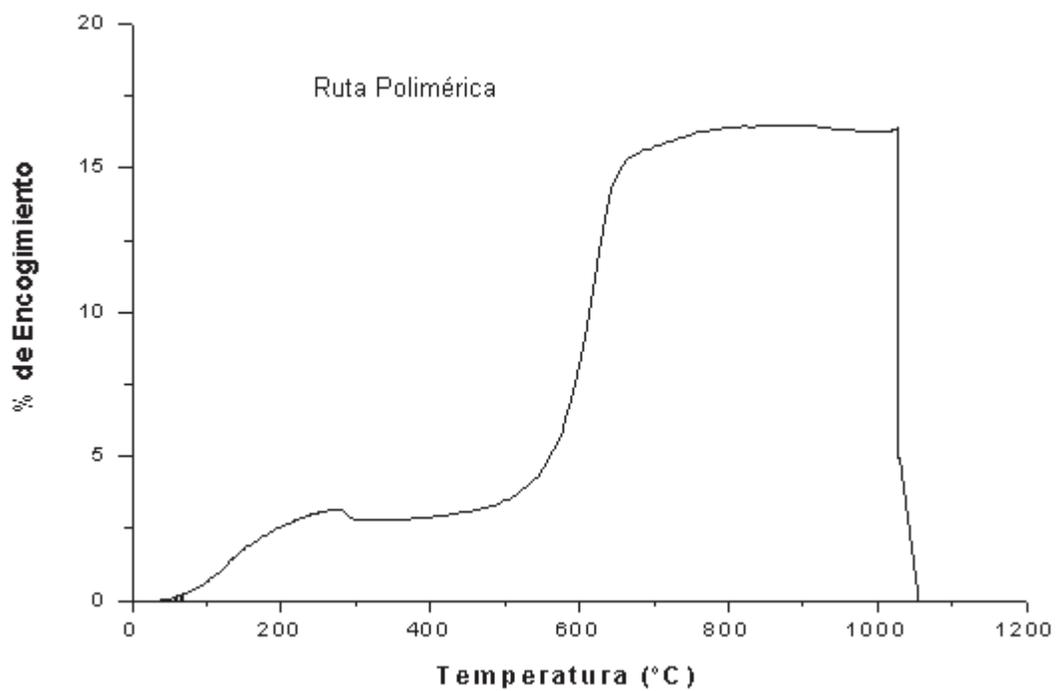


Figura 3.11.- gráfica del análisis dilatométrico del polvo en verde obtenido mediante la ruta polimérica.

En la figura 3.12 se muestra la gráfica del análisis dilatométrico del polvo en verde obtenido mediante secado por pulverización y se observa que el encogimiento total se detecta en la pérdida total de peso es del 50%

Para conocer la morfología de los polvos de BaTiO_3 obtenidos, se realizaron mediciones de tamaño de partícula, así como la obtención de imágenes de microscopía de Microscopía Electrónica.

En la figura 3.13 corresponde a la imagen y análisis químico de microscopía electrónica de barrido obtenida a 5000X y la grafica de medición de tamaño de partícula del polvo obtenido mediante molienda mecánica sinterizado a 800°C . En la imagen se observa que existe la formación de aglomerados de partículas de geometría esférica $<1\mu\text{m}$. Esto lo confirma el análisis de determinación de tamaño de partícula, en el que se tienen tamaños de partícula $<1\mu\text{m}$, sin embargo en la gráfica se observa que aún no existe un tamaño de partícula uniforme, lo que indica que aún no se tiene totalmente formado el BaTiO_3 . Además el análisis químico muestra que la muestra se compone de Bario, Titanio y Oxígeno, por lo tanto se confirma los con los resultados anteriores.

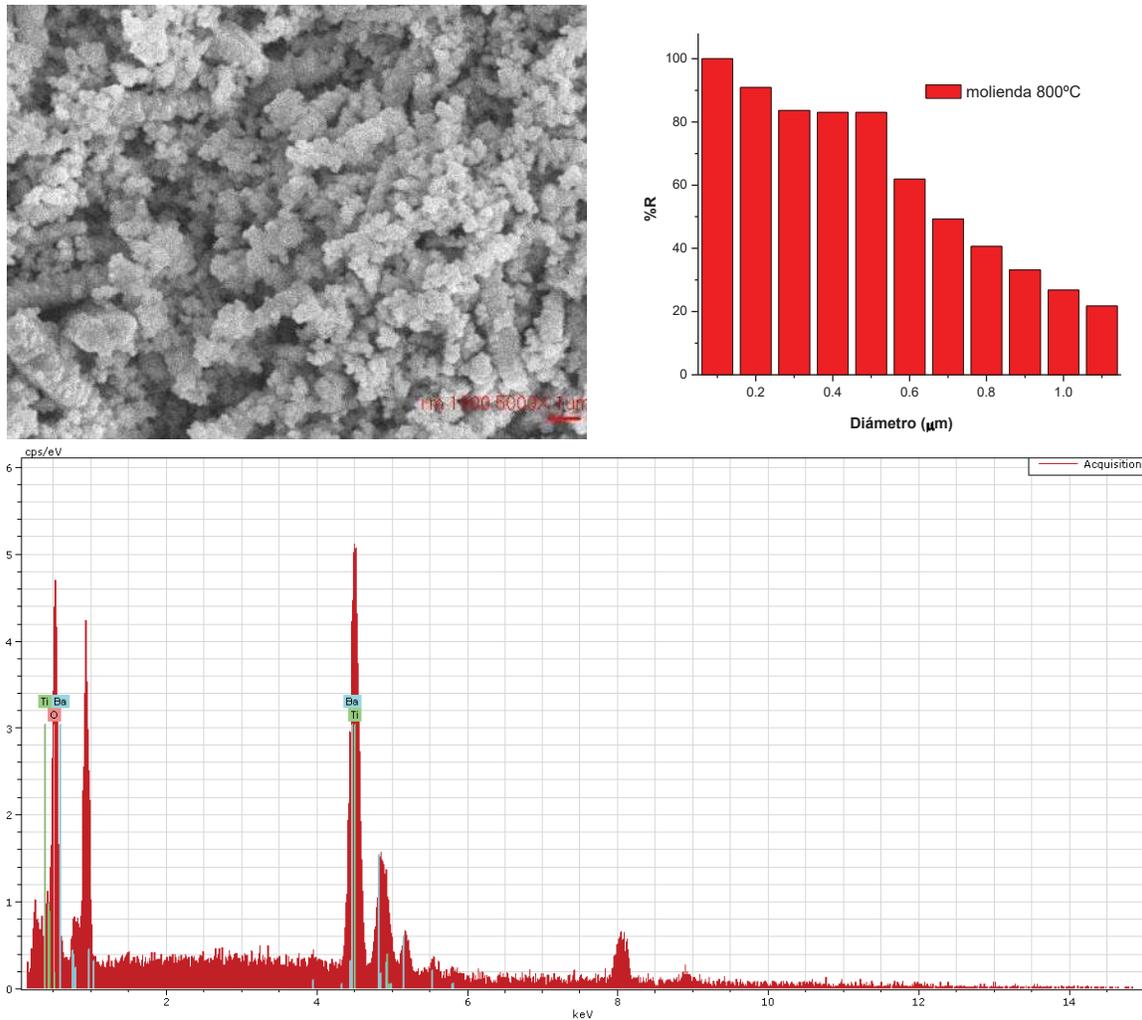


Figura 3.13.- Imagen y análisis químico de SEM y análisis de tamaño de partícula del polvo obtenido mediante molienda mecánica sinterizado a 800°C.

En la figura 3.14 corresponde a la imagen y análisis químico de microscopía electrónica de barrido obtenida a 5000X y la grafica de medición de tamaño de partícula del polvo obtenido mediante molienda mecánica sinterizado a 1000°C. en la micrografía se observa que la muestra está constituida en su totalidad por cúmulos de partículas esféricas de tamaño <1μm. esto lo confirma el análisis de tamaño de partícula, en el que se demuestra que las partículas son de tamaños

$<1\mu$. Al detectarse la formación de partículas esféricas y de tamaño mas uniforme indica que la fase tetragonal de BaTiO_3 esta completamente formada. Además el microanálisis indica que solo existen los elementos que componen al BaTiO_3 . Por lo tanto se confirman los resultados obtenidos anteriormente.

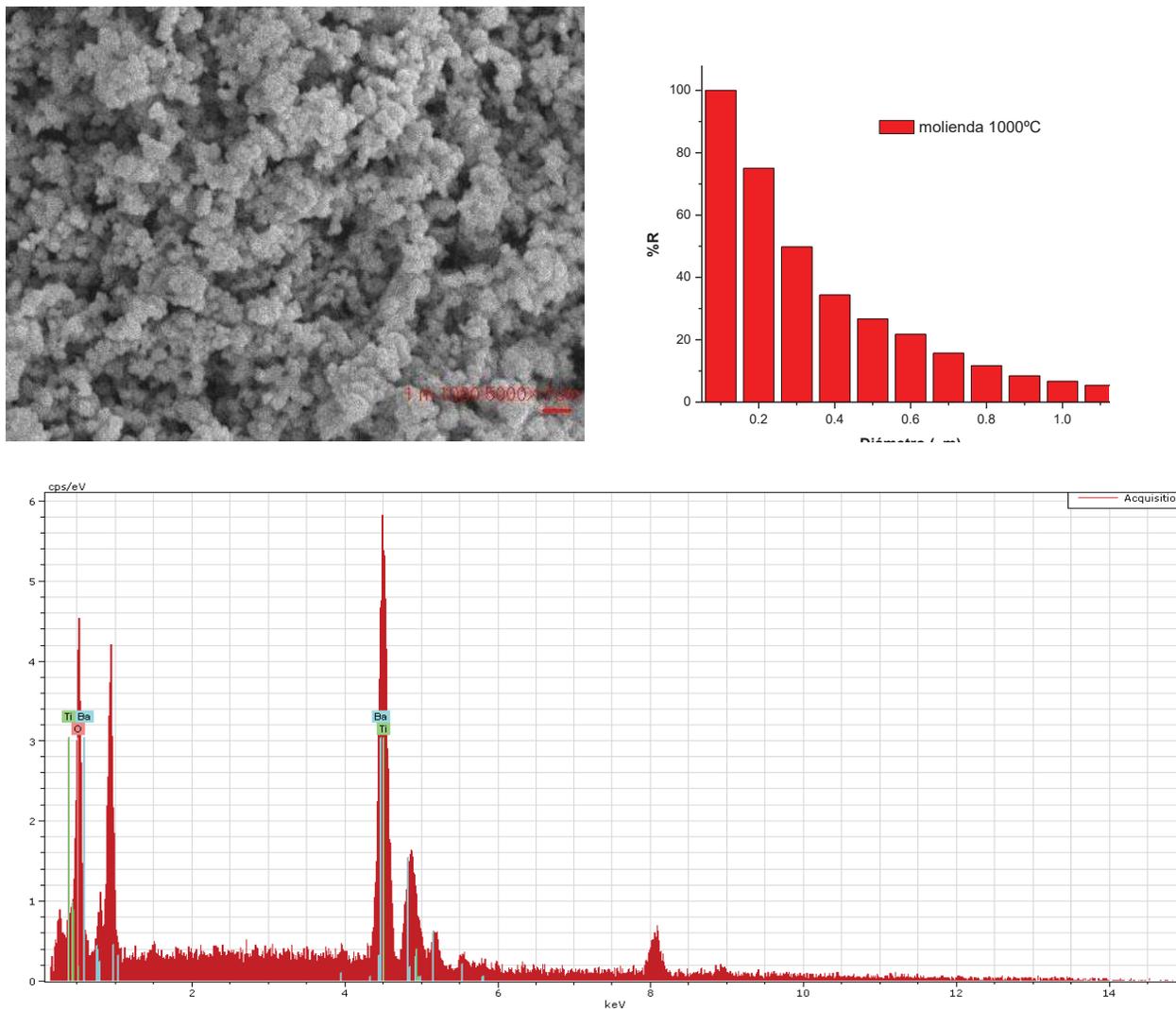


Figura 3.14.- Imagen y análisis químico de SEM y análisis de tamaño de partícula del polvo obtenido mediante molienda mecánica sinterizado a 1000°C.

En la figura 3.15 corresponde a la imagen y análisis químico de microscopía electrónica de barrido obtenida a 5000X y la grafica de medición de tamaño de

partícula del polvo obtenido mediante molienda mecánica sinterizado a 1160°C. en la imagen se observan cúmulos de partículas de geometría esférica con tamaños de diámetro $<1\mu\text{m}$ y también se observan cúmulos aglomerados de partículas esféricas. El análisis de determinación de tamaño de partícula indica que las partículas son $<1\mu\text{m}$, y que también las partículas están cambiando de tamaño, lo que indica que a esta temperatura de BaTiO_3 comienza a fundirse, lo que ocasiona que las partículas se adhieran unas con otras para formar partículas más grandes. En cuanto al análisis químico se observan los elementos de Ba, Ti y O que conforman el polvo, lo que también indica que se confirman los resultados anteriores.

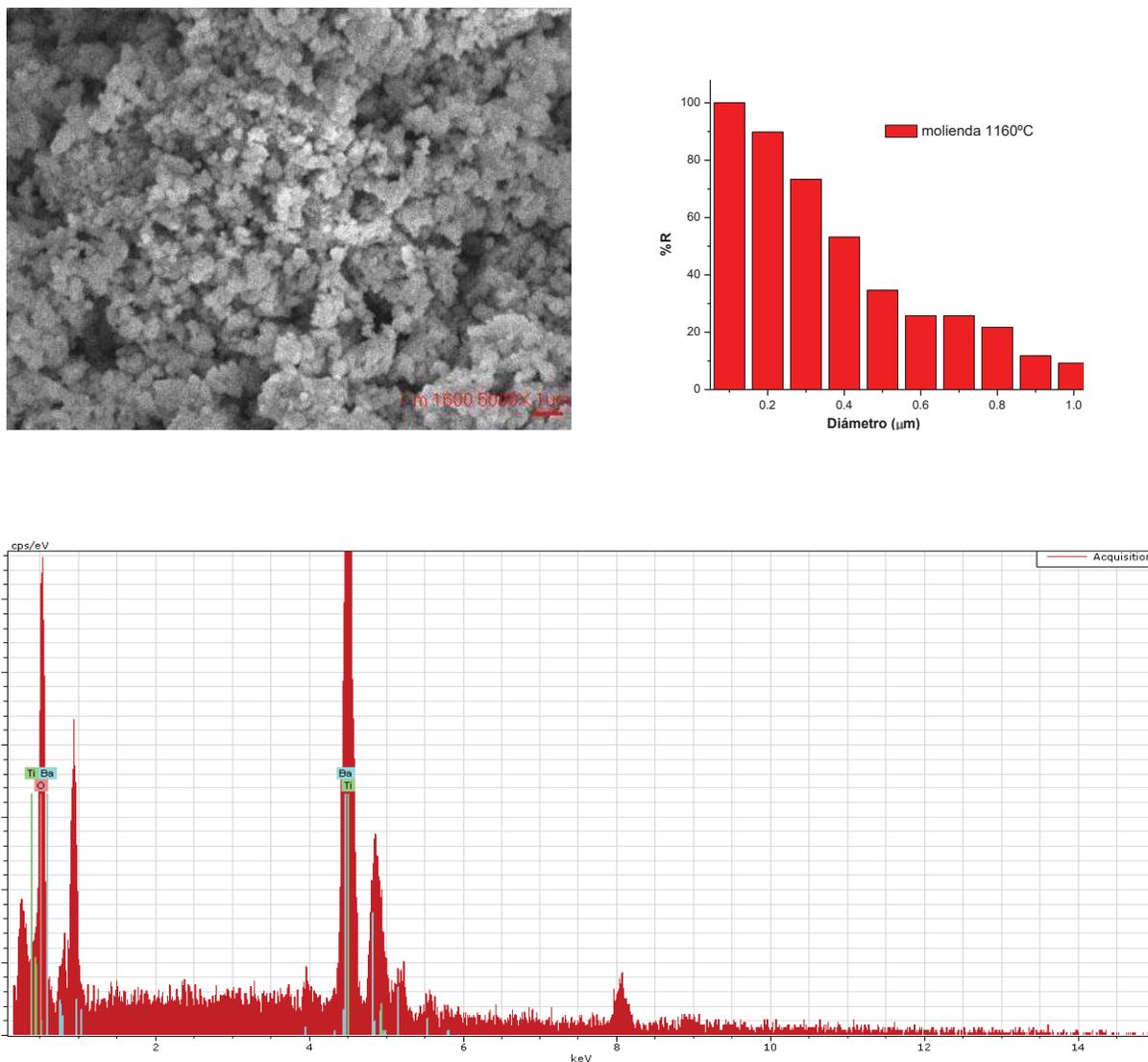


Figura 3.15.- Imagen y análisis químico de SEM y análisis de tamaño de partícula del polvo obtenido mediante molienda mecánica sinterizado a 1160°C.

En la figura 3.16 corresponde a la imagen y análisis químico de microscopía electrónica de barrido obtenida a 5000X y la grafica de medición de tamaño de partícula del polvo obtenido mediante la ruta del citrato sinterizado a 800°C. En la imagen de SEM se observa que hay formación de aglomerados de partículas sin una forma en específico, lo que indica que a 800°C comienza a fundirse el polvo

de BaTiO₃. En el análisis de tamaño de partícula se detecta que las partículas son de tamaño <1µm. En el análisis químico se detectan los elementos de los que está constituido (Ba, Ti y O), lo que corrobora que esta formada la fase tetragonal del BaTiO₃.

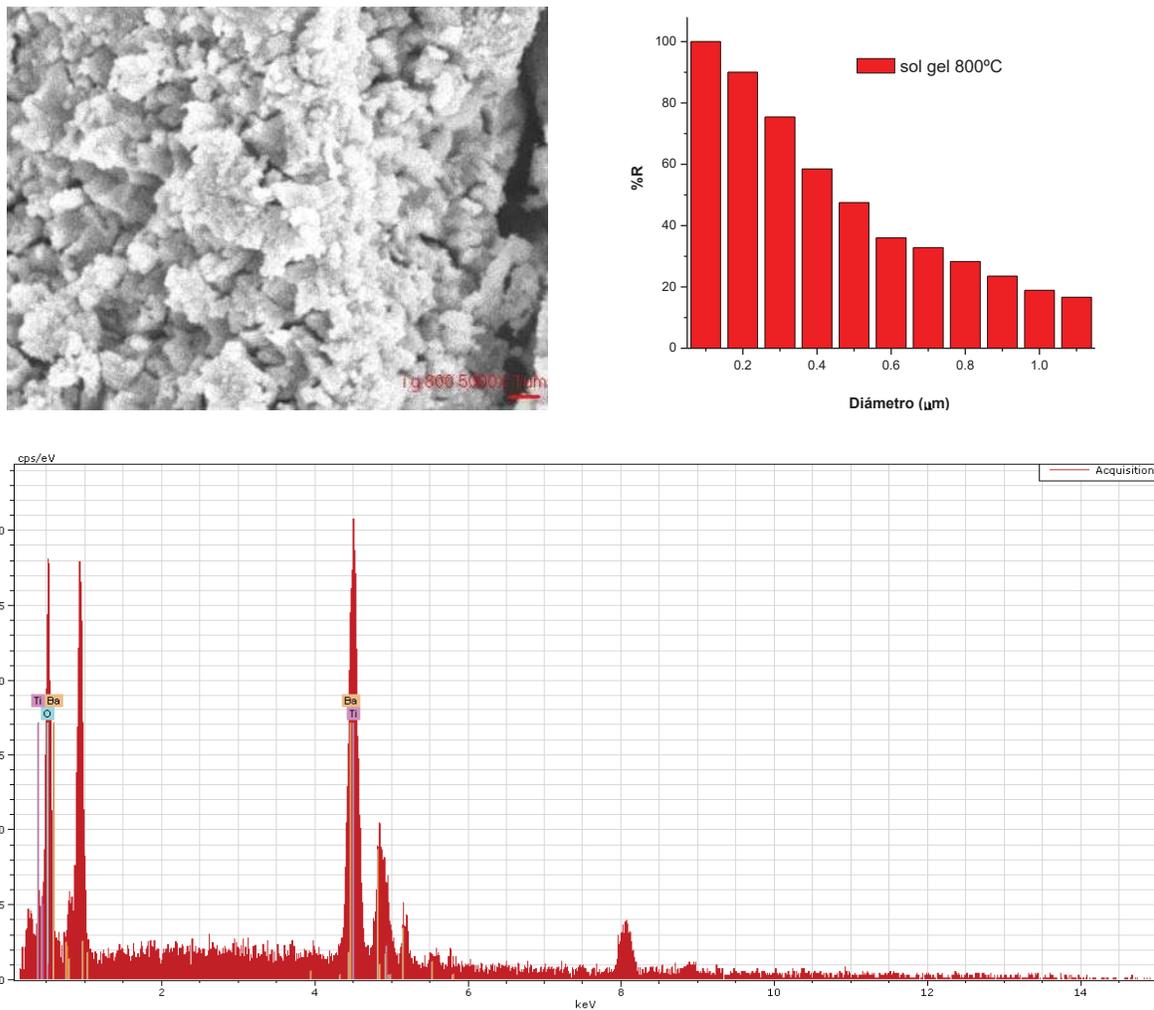
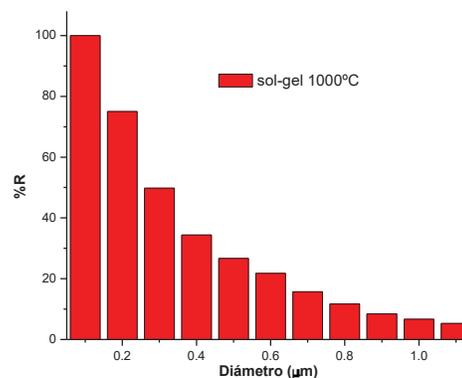
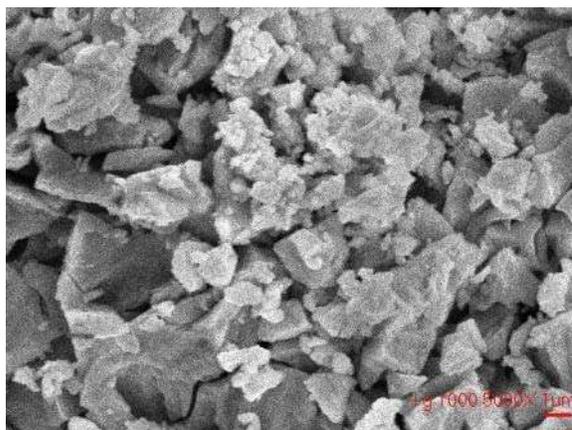


Figura 3.16.- Imagen y análisis químico de SEM y análisis de tamaño de partícula del polvo obtenido mediante la ruta del citrato sinterizado a 800°C.

En la figura 3.17 corresponde a la imagen y análisis químico de microscopía electrónica de barrido obtenida a 5000X y la grafica de medición de tamaño de partícula del polvo obtenido mediante la ruta del citrato sinterizado a 1000°C. En la imagen de SEM se observa que hay la presencia de partes fundidas y partículas sin una forma en específico, lo que indica que a 1000°C el polvo de BaTiO₃ se funde casi en su totalidad. En el análisis de tamaño de partícula se detecta que las partículas son de tamaño <1µm con una distribución uniforme. En el análisis químico se detectan los elementos de los que está constituido (Ba, Ti y O), lo que corrobora que esta formada la fase tetragonal del BaTiO₃.



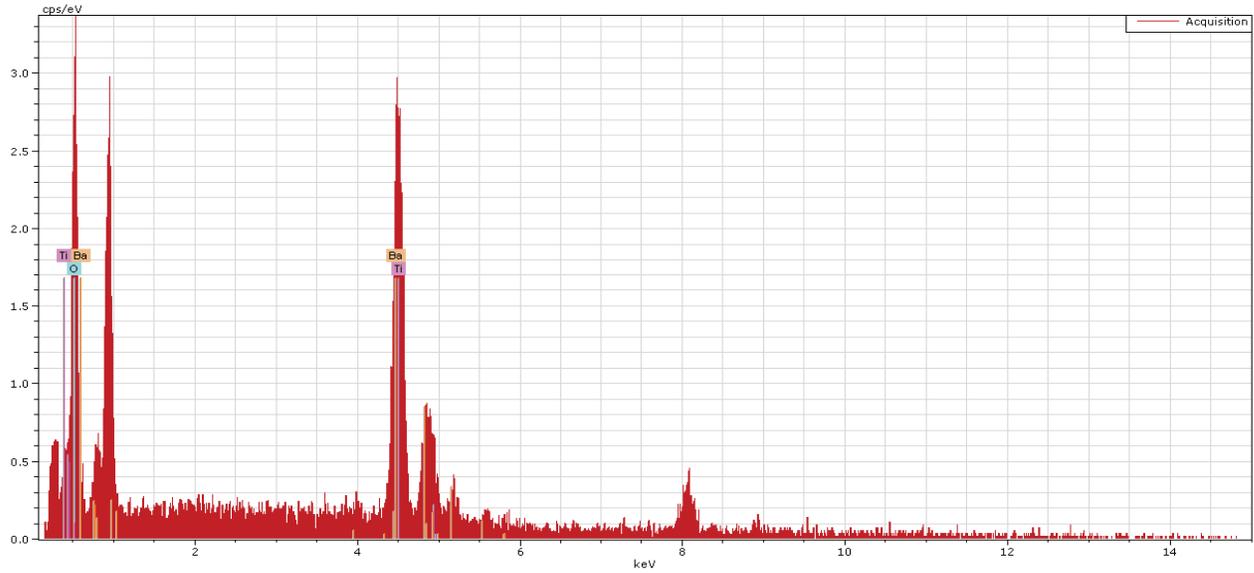


Figura 3.17.- Imagen y análisis químico de SEM y análisis de tamaño de partícula del polvo obtenido mediante la ruta del citrato sinterizado a 800°C.

En la figura 3.18 corresponde a la imagen y análisis químico de microscopía electrónica de barrido obtenida a 5000X y la grafica de medición de tamaño de partícula del polvo obtenido mediante la ruta del citrato sinterizado a 1160°C.

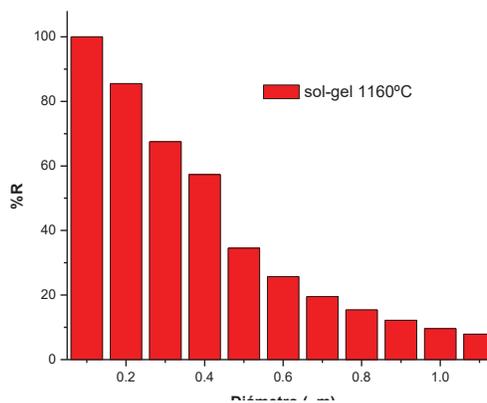
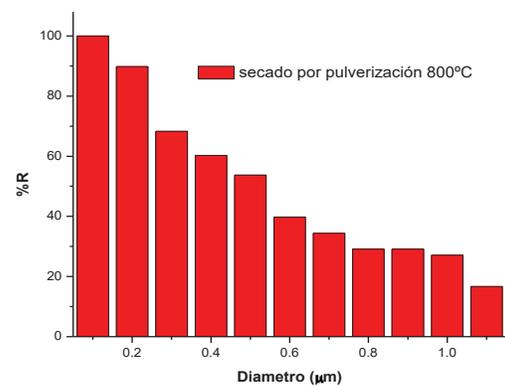
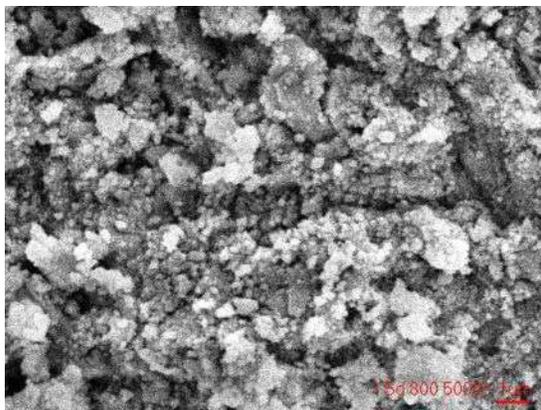


Figura 3.18.- Imagen y análisis químico de SEM y análisis de tamaño de partícula del polvo obtenido mediante la ruta del citrato sinterizado a 1160°C.

En la figura 3.19 corresponde a la imagen y análisis químico de microscopía electrónica de barrido obtenida a 5000X y la grafica de medición de tamaño de partícula del polvo obtenido mediante secado por pulverización sinterizado a 800°C. En la imagen de SEM se observa cúmulos de diferentes tamaños de partícula, esto mismo lo corrobora el análisis de tamaño de partícula en la que se detectan que los tamaños de partícula son diversos. Esto es indicativo de que aun no esta totalmente cristalizado en la fase tetragonal del BaTiO₃ y que existen residuos de los reactivos precursores. En el análisis químico se detectan los elementos que conforman el BaTiO₃. Por lo tanto se confirman los resultado anteriores.



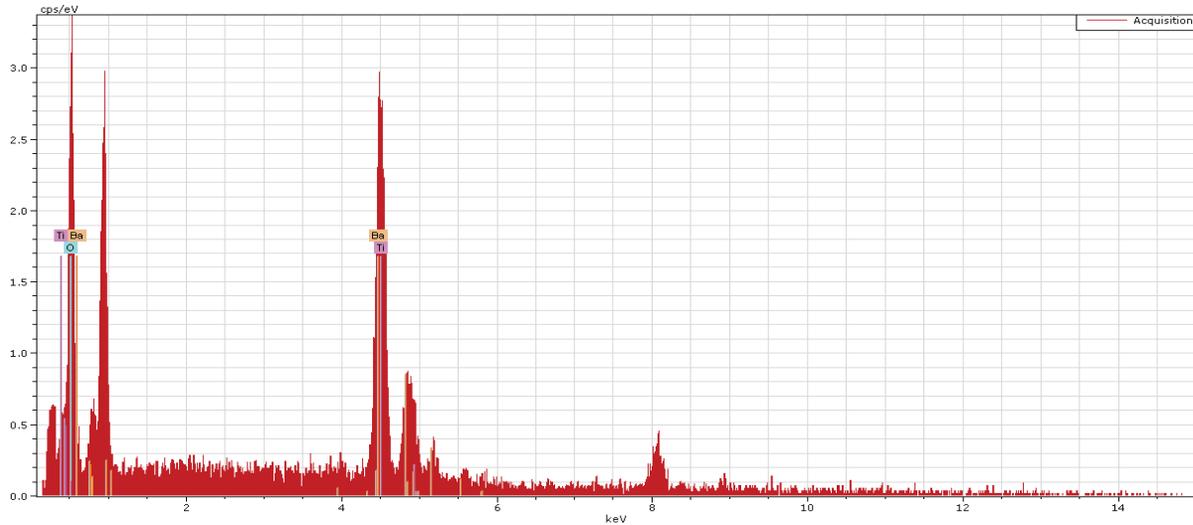


Figura 3.19.- Imagen y análisis químico de SEM y análisis de tamaño de partícula del polvo obtenido mediante secado por pulverización sinterizado a 800°C.

En la figura 3.20 corresponde a la imagen y análisis químico de microscopía electrónica de barrido obtenida a 5000X y la grafica de medición de tamaño de partícula del polvo obtenido mediante secado por pulverización sinterizado a 1000°C. En la imagen de SEM se observa cúmulos tamaños de partícula uniforme <math><1\mu\text{m}</math>, esto mismo lo corrobora el análisis de tamaño de partícula en la que se detectan que los tamaños de partícula son mas uniformes que el análisis anterior. Esto es indicativo de que los reactivos han evolucionado completamente a la fase tetragonal del BaTiO_3 y que existen residuos de los reactivos precursores. En el análisis químico se detectan los elementos que conforman el BaTiO_3 . Por lo tanto se confirman los resultados anteriores.

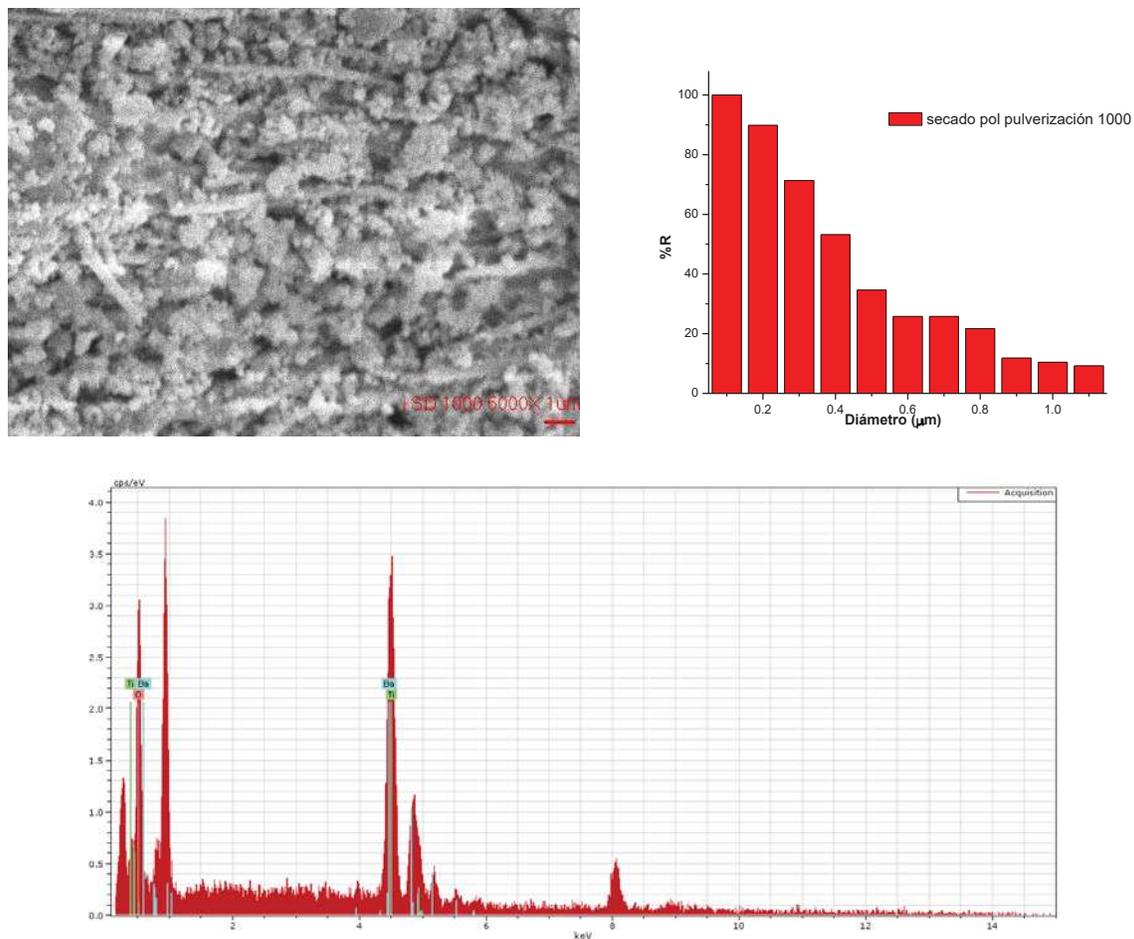


Figura 3.20.- Imagen y análisis químico de SEM y análisis de tamaño de partícula del polvo obtenido mediante secado por pulverización sinterizado a 1000°C.

Con los resultados obtenidos de estas tres técnicas, es posible obtener el BaTiO_3 a baja temperatura de sinterización mediante la ruta del citrato ($T < 1000^\circ\text{C}$), en cambio para obtenerlo mediante molienda mecánica o secado por pulverización se requiere de una temperatura $\geq 1000^\circ\text{C}$, lo que ocasiona un gasto mayor de energía.

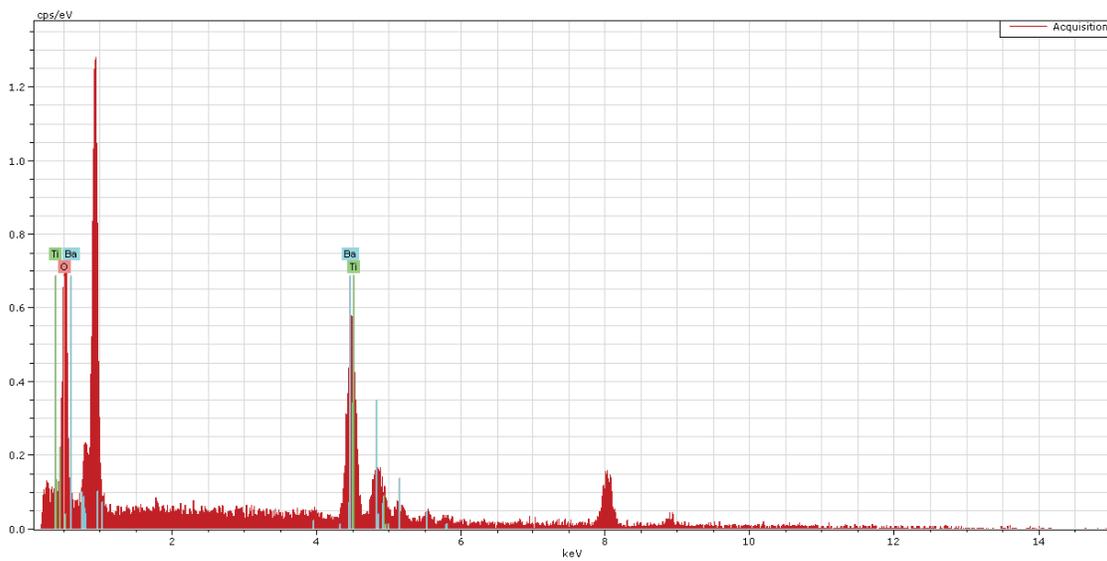
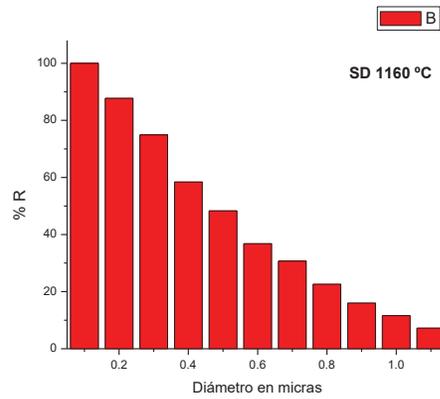
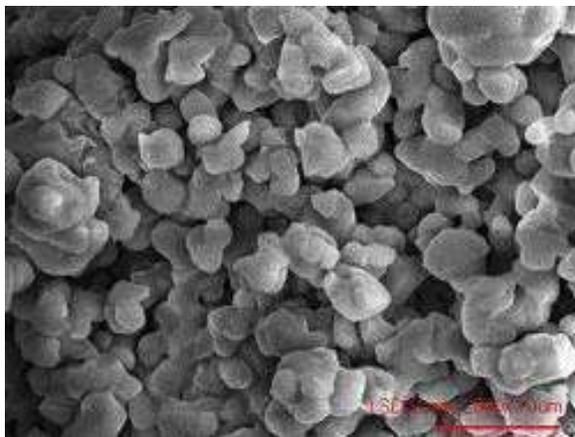


Figura 3.21.- Imagen y análisis químico de SEM y análisis de tamaño de partícula del polvo obtenido mediante secado por pulverización sinterizado a 1160°C.

Capítulo 4 Conclusiones

- Mediante la ruta del citrato es posible obtener a 700°C la fase tetragonal del BaTiO₃, lo cual se confirmó por DRX y estudios de IR.

El BaTiO₃ fue obtenido por las rutas del Spray Dryer a una temperatura de calcinación de 1000 °C y por la Ruta de la molienda mecánica a 1000 °C sólo que en este último caso se presentó una fase secundaria.

Referencias.

1. Antonio Zarate Aliaga. Doctor en Ciencias Exactas con medición en Física. Departamento de Física. Facultad de Ciencias. Universidad Católica del Norte. (Argentina, 2008).
2. Víctor Elías Torres Heredia. Fabricación de blancos cerámicos a partir de polvos nanoestructurados de BaTiO_3 para obtención de películas delgadas por RF-sputtering. Tesis para Obtener el grado de Maestro en Ciencias en la Especialidad en Materiales. CINVESTV-Unidad Querétaro. Abril de 2005.
3. J. M. Albella, A. M. Cintas, T. Miranda, J. M. Serratos. Introducción a la Ciencia de Materiales. Técnicas de Preparación y Caracterización. CSIC. Madrid, España. 1993.
4. Diego Boll. Propiedades Microscópicas de dieléctricos. Facultad De Ciencias Exactas, Ingeniería Y Agrimensura – UNR Escuela De Ciencias Exactas Y Naturales, Departamento De Física Física III. 2003.
5. Rigoberto López Juárez Tesis de Maestría, Morelia, Mich, México, .2006
6. C. Jeffrey Brinker and George W. Scherer. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. Academic Press. U.S.A. 1990.
7. Douglas A. Skoog y James J. Leary. Análisis Instrumental. 4ª Edición. Mc Graw Hill, España 1995.
8. B. A. Willis. Tecnología del Procesamiento de Minerales. Ed. Noriega.

9. James S. Reed. Principles of Ceramic Processing. John Willey & Sons. Second edition.
10. Dilatometría para el Control del Comportamiento Cerámico de Materias Primas. Expert System Solutions. S.R. L. (2007).
11. Joseph I. Goldstein and et al. Scanning Electron Microscopy a text of Biologist, Materials Scientist and Geologist. Plenum Press. U.S. A. 1992.
12. B. D. Stojanovic, A. Z. Simoes, C. O. Paiva-Santos, C. Jovalevic, V. V. Mitic, J. A. Varela. Journal of the European Ceramic Society. 25(2005) 1985-1989.
13. E. Brzozowski, J. Sanchez and M. S. Castro. BaCO₃-TiO₂ solid state reaction: a kinetic study. Journal of Materials Synthesis and processing. Vol.10, No. 1, January 2002.
14. V. Vinothini, Paramanand Singh, M. Balasubramanian. Synthesis of barium titanate nanopowder using polymeric precursor method. Ceramic International. 32(2006) 99-103.
15. L. Simon-Seveyrat, A. Hajjaji, Y. Emziane, B. Guiffard, D. Guyomar. Re-investigation of synthesis of BaTiO₃ by conventional solid-state reaction and oxalate coprecipitation rout for piezoelectric application. Ceramic International. 33(2007) 35-40.
16. Silvio Goblenz. Sprühtrocknung und Spühydrolyse-neue Methoden zur Herstellung von Metaloxiden und zu Modifizierung von BaTiO₃. Dissertation

zur Erlangung des Akademischen (Dr. rer. Nat) Tag der
verteidigung:29.03.2001.

- 17.H. P. Beck, F. Müllee, R.Haberkorn, D. Wilhelm. Synthesis of Perovskite
type Compounds via different routs and their X-ray characterization.
Nanostrutured Materials. Vol. 6, pp 659-662, 1995.
- 18.J. T. Last. Infrared-absortion studies on barium titanate and related
materials. Physical Review. Volume 105, number 6, march 15, 1957.
- 19.Hae Jin Hwang, Masak ki Yasuoka, and Matsuo Sando. Preparation a
barium titanate-dispersed-magnesia nanocomposite. J. Am. Ceram. Soc.
81[2] 425-28 (1998).
- 20.Frederic Chaput and Jean Pierre Boilot. Alcoxide-hidroxide rout synthetize
BaTiO₃-Based Powders. J. Am. Ceram. Soc. 73[4] 942-48 (1990).
21. J. Bera and D. Sarkar. Formation of BaTiO₃ from oxalate and TiO₂. Journal
of Electrceramics. 11, 131-137, 2003.