

**SÍNTESIS Y SINTERIZACIÓN DE POLVOS CERÁMICOS CON BASE EN
CINC-BISMUTO-ANTIMONIO-ALUMINIO-LANTANO PARA UTILIZAR EN
LA FABRICACIÓN DE VARISTORES**

JAIRO JOSÉ MUÑOZ CHAVEZ

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
POPAYAN, Julio de 2006**

**SÍNTESIS Y SINTERIZACIÓN DE POLVOS CERÁMICOS CON BASE EN
CINC-BISMUTO-ANTIMONIO-ALUMINIO-LANTANO PARA UTILIZAR EN
LA FABRICACIÓN DE VARISTORES**

JAIRO JOSÉ MUÑOZ CHAVEZ

Anteproyecto de grado como requisito parcial para optar al título de
Ingeniero Físico

DIRECTOR

Jorge Enrique Rodríguez Páez

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
POPAYAN, Julio de 2006**

NOTA DE ACEPTACIÓN

Director: _____
Dr. Jorge Enrique Rodríguez Páez

Jurado: _____
Dr. Gilberto Bolaños

Jurado: _____
Mg. Jhon Jairo Cabrera

Fecha de sustentación: Popayán, 22 de agosto de 2006

Este trabajo está dedicado a las personas más importantes de mi vida, mis maravillosos padres, seres especiales que me brindaron su amor y apoyo toda la vida, a mi tierna esposa quien fue mi más fiel colaboradora en todo momento y a mis hermanitas por creer en mi.

AGRADECIMIENTOS

- A Dios por darme la vida y las herramientas necesarias en mi formación.
- A mis padres por su paciencia y apoyo durante mi carrera y por todo el amor que día a día he recibido de ellos.
- A la Universidad del Cauca por permitirme la oportunidad de estudiar y brindarme lo que estuviera a su alcance para mi formación.
- Un reconocimiento especial a mi tutor el Dr. Jorge Enrique Rodríguez por la oportunidad y confianza que depositó en mí y por ayudarme a mejorar mis habilidades de escritura para desempeñarme como un excelente profesional.
- A los jurados Gilberto Bolaños y Jhon Jairo Cabrera por su disponibilidad y sugerencias de gran aporte en mi trabajo.
- Expreso mi gratitud a Colciencias por su cooperación al facilitarme su ayuda económica que fue parte esencial para el desarrollo de este trabajo de grado.
- A la profesora Sonia y demás profesores del grupo CYTEMAC y a los profesores del departamento de física y matemáticas que durante toda mi carrera no solo me enseñaron sus conocimientos sino la parte humana y me brindaron su amistad.
- A mis compañeros del grupo CYTEMAC, Alejandra, Adolfo, Jhanet, Humar, Lina, Ana María, Angela, Iles, Diego, Jose Luis y el resto de

integrantes del grupo CYTEMAC, así como los que me acompañaron durante mi carrera.

- A mis amigos y familiares, en especial mis hermanitas que siempre estuvieron pendientes y confiaron en mi.
- A mi esposa que fue mi mayor apoyo en estos últimos años y que sin ella no hubiera sido tan fácil cumplir con esta etapa de mi vida.

TABLA DE CONTENIDO

	Página
1. Resumen.....	1
2. Planteamiento del problema.....	3
3. Justificación.....	4
4. Objetivos.....	6
4.1. General.....	6
4.2. Específicos.....	6
5. Marco Teórico.....	8
5.1. Aspectos generales de los varistores.....	8
5.1.1. Función de los varistores.....	10
5.1.2. Principio físico de un varistor.....	13
5.1.3. Características generales de los varistores.....	14
5.1.4. Características eléctricas de los varistores.....	14
5.2. Métodos de síntesis.....	15
5.2.1. ¿Cómo se obtienen los varistores.....	15
5.2.2. Método de precipitación controlada.....	16
5.3. Procesamiento cerámico.....	18
5.4. Aplicaciones de los varistores.....	19
5.4.1. Limitadores de voltaje o supresores de corriente.....	19
5.4.2. Cargadores de batería.....	20
5.4.3. Rectificadores de poder.....	21
5.4.4. Moduladores y demoduladores.....	22
5.4.5. Expansores y compresores.....	23
6. Procedimiento Experimental.....	24
6.1. Síntesis de la materia prima.....	24
6.1.1. Método de co-precipitación controlada.....	28
6.2. Caracterización de los polvos cerámicos.....	29
6.2.1. Difracción de rayos X.....	29
6.2.2. Espectroscopía infrarroja.....	31
6.2.3. Análisis térmico diferencial y térmico gravitacional.....	32
6.2.4. Microscopía electrónica de transmisión.....	33
6.3. Estudios de sinterización de la materia prima.....	33
6.3.1. Aspectos generales de la sinterización.....	33
6.3.2. Curva de prensado.....	34
6.3.3. Estudio de sinterabilidad de las muestras prensadas.....	34
6.4. Caracterización microestructural.....	35
6.4.1. Microscopía electrónica de barrido.....	35
6.5. Caracterización eléctrica.....	37
6.5.1. Curvas de corriente-voltaje.....	37
7. Resultados y Discusión.....	38
7.1. Curvas de valoración potenciométrica y conductimétrica.....	38
7.1.1. Hidrólisis y precipitación del Bismuto.....	38
7.1.2. Hidrólisis y precipitación del Antimonio.....	43

7.1.3 Hidrólisis y precipitación del Lantano.....	49
7.1.4 Hidrólisis y precipitación del Nitrato de Aluminio y Acetato de Zinc.....	52
7.1.5 Valoración conductrimétrica.....	53
7.1.6 Mezcla de las suspensiones y lavados.....	55
7.1.7 Tratamiento térmico.....	56
7.2. Fases cristalinas presentes en el polvo cerámico.....	56
7.2.1 Diferentes composiciones.....	56
7.2.2 Efecto del tratamiento térmico y lavados.....	62
7.3. Espectroscopía Infrarroja.....	63
7.3.1 Efecto de la concentración de Sb sin presencia de La.....	64
7.3.2 Efecto de la concentración de Bi sin presencia de La.....	65
7.3.3 Efecto de la concentración de La sin presencia de Sb.....	67
7.3.4 Efecto de la concentración de Bi en presencia de La y Sb.....	68
7.3.5 Efecto de del tratamiento térmico sobre las características de las muestras más representativas: (P1L0, P6L0 Y P10L0)..	70
7.3.6 Efecto de la concentración de antimonio sin presencia de La...	73
7.4. Análisis térmico.....	76
7.4.1 Análisis térmico diferencial.....	76
7.4.2 Curvas de pérdida de peso con la temperatura.....	77
7.5. Tamaño y morfología de partículas.....	82
7.5.1. Microscopía electrónica de transmisión.....	82
7.6. Conformado y procesamiento cerámico de los compuestos de Zn..	87
7.6.1. Curvas de prensado.....	87
7.7. Sinterabilidad del polvo cerámico.....	92
7.8. Microestructura de las muestras sinterizadas.....	99
7.8.1. Uso de la microsonda que posee el MEB: caracterización por EDS.....	108
7.9. Curvas voltaje vs corriente.....	111
8. Conclusiones.....	117
9. Bibliografía.....	119
10. Impacto esperado.....	122
10.1. Científico.....	122
10.2. Tecnológico.....	122
11. Trabajos futuros.....	123

LISTA DE FIGURAS

Figura 5.1. Montaje de un circuito para la protección de equipos electrónicos de las sobre-tensiones.	Página 10
Figura 5.2. Curva de corriente-voltaje característica en varistores basados en óxido de Cinc . .	Página 11
Figura 5.3. Circuito equivalente de un varistor cerámico.	Página 12
Figura 5.4. Barrera de potencial formada en un borde de grano y modelo experimental.	Página 13
Figura 5.5. Proceso de generación de núcleos a través de cinco sub-sistemas en la solución durante la precipitación.	Página 17
Figura 5.6. Dopantes para la conformación microestructural de un varistor.	Página 19
Figura 5.7. Esquema de un circuito donde se utiliza un varistor como rectificador de media onda.	Página 20
Figura 5.8. Esquema de un circuito donde se utiliza un arreglo de dos varistores para una rectificación de onda completa.	Página 21
Figura 5.9. Esquema de un circuito donde se utiliza un arreglo de cuatro varistores para la rectificación de onda completa.	Página 22
Figura 6.1. Método de precipitación controlada, etapa de disolución y etapa de de precipitación.	Página 25
Figura 6.2. Método de precipitación controlada, etapa de mezcla de precipitados, lavados, secado y tratamiento térmico.	Página 26
Figura 6.3. Esquema de difracción de rayos x sobre la red cristalina de un sólido.	Página 30
Figura 7.1. a) Curvas de valoración potenciométrica del precursor acetato de bismuto (b) Etapas para la curva de valoración potenciométrica del precursor acetato de bismuto (c) Derivadas de la curva potenciométrica.	Página 40
Figura 7.2. (a) Curvas de valoración potenciométrica del precursor acetato de antimonio (b) Etapas del proceso a	Página 48

medida que se adiciona el NH ₄ OH a la solución del precursor acetato de antimonio (c) Derivadas de la curva potenciométrica.	
Figura 7.3. (a) Curva de valoración potenciométrica del precursor acetato de lantano (b) Etapas del proceso durante la adición del NH ₄ OH al sistema que contiene el acetato de lantano (c) Derivadas de la curva potenciométrica.	Página 51
Figura 7.4. (a) Curvas de valoración potenciométrica del precursor nitrato de aluminio.	Página 52
Figura 7.5. (a) Curvas de valoración potenciométrica del precursor acetato de cinc.	Página 53
Figura 7.6. (a) Curvas de valoración conductimétrica del precursor acetato de bismuto (b) Curvas de valoración potenciométrica y conductimétrica obtenidas para el precursor acetato de bismuto.	Página 54
Figura 7.7. (a) Curvas de valoración conductimétrica del precursor acetato de antimonio (b) Curvas de valoración conductimétrica del acetato de lantano.	Página 54
Figura 7.8. Difractogramas de las muestras P1L0, P2L0 y P3L0 que presentan diferente concentración de Sb y/o Bi.	Página 57
Figura 7.9. Difractogramas de las muestras P5L0 y P6L0 que presentan diferente contenido de La.	Página 59
Figura 7.10. Difractogramas correspondientes a las muestras P8L0 y P10L0.	Página 60
Figura 7.11. Difractogramas correspondiente a las muestras P12L0 y P10L0.	Página 61
Figura 7.12. Difractogramas correspondientes a las muestras P1L3, con tres lavados, y P1L3T3, con tres lavados y tratada térmicamente a 300°C.	Página 62
Figura 7.13. Difractogramas correspondiente a las muestras P1L3T5, P6L3T5 y P10L3T5 que han sido sometidas a tres etapas de lavados y tratadas a 500°C durante 1 hora.	Página 63

Figura 7.14. Espectros de FTIR de muestras que contenían diferentes concentraciones de Sb.	Página 64
Figura 7.15. Espectros de FTIR de muestras que contienen diferentes concentraciones de Bi.	Página 65
Figura 7.16 Espectros de FTIR de muestras que contienen diferentes concentraciones de La, sin Sb, y que no se han sometido al proceso de lavado.	Página 67
Figura 7.17. Espectros de FTIR de muestras del sistema Zn – Bi – Al – Sb – La que contienen diferentes concentraciones de Bi en presencia de La y Sb, y que no fueron sometidos a procesos de lavado.	Página 68
Figura 7.18. Espectros de FTIR de muestras del sistema Zn-Bi-Al-Sb (P1L0), Zn-Bi-Al-La (P6L0) y Zn-Bi-Al-Sb-La (P10L0) que no fueron sometidas a procesos de lavado.	Página 69
Figura 7.19. Espectros de infrarrojo correspondientes a las muestras, que no fueron sometidas a lavado, (a) P1L0, (b) P6L0 y (c) P10L0, tratadas térmicamente a diferentes temperaturas.	Página 71
Figura 7.20. Espectros FTIR de una muestra del sistema Zn-Bi-Al-Sb-La que contenía 1% en moles de Sb_2O_3 .	Página 73
Figura 7.21. Espectros FTIR de una muestra del sistema Zn-Bi-Al-Sb-La que contenía 1% en moles de Sb_2O_3 (P1L3), lavada en tres ocasiones.	Página 74
Figura 7.22. Curvas de ATD correspondientes las muestras P1L0, P6L0, y P10L0.	Página 76
Figura 7.23. Curvas de pérdida de peso en función de la temperatura para la muestra P1L0 que contiene Zn-Bi-Al-Sb.	Página 77
Figura 7.24. Curva de pérdida de peso en función de la temperatura para la muestra P6L0 que contiene Zn-Bi-Al-La.	Página 78
Figura 7.25 Curva de pérdida de peso en función de la temperatura para la muestra P10L0 que contiene Zn-Bi-Al-Sb-La.	Página 79

Figura 7.26 Curva de pérdida de peso en función de la temperatura para la muestra P1L3, que contiene Zn-Bi-Al-Sb, y que se sometió a un proceso de lavado.	Página 80
Figura 7.27. Fotografías tomadas con MET de las muestras P6.	Página 82
Figura 7.28. Fotografías tomadas con MET de las muestras: (a) P1L0 (b) P6L0.	Página 84
Figura 7.29. Fotografías tomadas con MET a las muestras lavadas tres veces y tratadas térmicamente a 500°: (a) P1L3T5 (b) P6L3T5 y (c) P10L3T5.	Página 85
Figura 7.30. Fotografías ampliadas de la muestra P1L3T5.	Página 86
Figura 7.31. Curvas de densidad en función de la presión para las muestras P1(Zn-Bi-Al-Sb) y P6(Zn-Bi-Al-La), sin lavar, conformadas utilizando presión uniaxial.	Página 87
Figura 7.32. Curvas de densidad en función de la presión para la muestra P1(Zn-Bi-Al-Sb), sin lavar, con tres lavados y tratada térmicamente a 450°C.	Página 88
Figura 7.33. Curvas de densidad en función de la presión para las muestras P1(Zn-Bi-Al-Sb), P6(Zn-Bi-Al-La) y P10(Zn-Bi-Al-Sb-La).	Página 89
Figura 7.34. Curvas de densidad en función de la presión para las muestras P1(Zn-Bi-Al-Sb), P6(Zn-Bi-Al-La) y P10(Zn-Bi-Al-Sb-La) lavadas tres veces y tratadas térmicamente a 450°C.	Página 89
Figura 7.35. Curvas de densidad vs temperatura para las muestras P1L3T5, P6L3T5 y P10L3T5 con diferente composición y sometidas a tres lavados, tratadas a 450°C y sinterizadas a diferentes temperaturas durante 1 hora.	Página 92
Figura 7.36. Curvas de densidad de muestras sinterizadas a 1000°C, durante diferentes periodos de tiempo, para las muestras P1L3T5, P6L3T5 y P10L3T5.	Página 96
Figura 7.37. Muestras P1L3T5, P6L3T5 y P10L3T5 tratadas a diferentes temperaturas que presenta cambios de color.	Página 98

Figura 7.38. Fotografías obtenidas con M.E.B. de la superficie de las muestras sometidas a ataque químico en una solución de ácido fluorídrico.	Página 100
Figura 7.39. Fotografías obtenidas con M.E.B. de muestras sometidas a ataque térmico para resaltar los bordes de grano.	Página 101
Figura 7.40. Fotografías obtenidas con M.E.B. de las superficies frescas fracturadas.	Página 102
Figura 7.41. Fotografía obtenida con M.E.B. de las superficie fresca fracturada correspondiente a la muestra P1L3T3 con tratamiento térmico a 300°C.	Página 102
Figura 7.42. Fotografía obtenida con M.E.B. de las superficie fresca fracturada correspondiente a la muestra P2L3T3 sometida a un tratamiento térmico a 300°C.	Página 103
Figura 7.43. Fotografías obtenidas con M.E.B. de muestras lavadas tres veces, tratadas térmicamente a 500°C y con diferentes composiciones.	Página 104
Figura 7.44. Fotografía obtenida con M.E.B. de la superficie fracturada de la muestra P2L3.	Página 105
Figura 7.45. Fotografías obtenidas con M.E.B. de las muestras (a) P1L3T5, (b) P6L3T5 y (c) P10L3T5, donde se puede observar la morfología, tamaño de los granos y la porosidad de las mismas.	Página 106
Figura 7.46. fotografías obtenidas con MEB que evidencian la porosidad.	Página 107
Figura 7.47. Resultados de la caracterización con EDS de la muestra P1L3T5 sinterizada a 1.200°C.	Página 109
Figura 7.48. Resultados de la caracterización con EDS de la muestra P10L3T5, sinterizada a 1200°C.	Página 110
Figura 7.49. Curvas corriente – voltaje para la muestra P1 sin lavado, P1L0 (a), tratada térmicamente a 300°C, P1L10T3 (b), lavada con agua y tratada a 300°C P1L3T3 (c), y lavada tres veces pero tratada a 500°C.	Página 111

Figura 7.50 Curvas campo eléctrico en función de la densidad de corriente correspondientes a las muestras P1L3T5 (a), P2L3T5, (b) y P3L3T5 (c).	Página 113
Figura 7.51. Curvas E- J para las muestras P5L3T5 (a), P6L3T5 (b) y P8L3T5 (c).	Página 114
Figura 7.52. Curvas E - J correspondiente a las muestras P10L3T5 (a), P12L3T5 (b) y P14L3T5 (c).	Página 115

LISTA DE TABLAS

Tabla 6.1.. Porcentajes en moles de los precursores presentes en los sistemas que se estudiaron.	Página 27
Tabla 6.2. Tipos de información obtenida mediante la técnica de Microscopía electrónica de barrido.	Página 27
Tabla 6.3. Porcentajes en moles de los precursores presentes en los sistemas que se estudiaron.	Página 28
Tabla 6.4. Porcentajes en moles de los precursores presentes en los sistemas que se estudiaron.	Página 36
Tabla 7.1. Fases cristalinas presentes en los difractogramas P1L3 y P1L3T3.	Página 58
Tabla 7.2. Asignación de grupos funcionales a las bandas correspondientes a muestras donde varía la concentración de antimonio o bismuto (muestras no sometidas a procesos de lavado).	Página 60
Tabla 7.3. Asignación de bandas correspondiente al espectro de la figura 14.	Página 63
Tabla 7.4. Asignación de grupos funcionales a las bandas que presenta el espectro de la figura 7.20. con tres lavados y tratada térmicamente a 200°C, 250°C y 450°C.	Página 66
Tabla 7.5. Asignación de bandas correspondientes al espectro de la figura 7.19.	Página 72
Tabla 7.6. Asignación de grupos funcionales a las bandas correspondientes al espectro de la figura 7.21.	Página 75
Tabla 7.7. Densidades de las muestras en verde durante 1h.	Página 90
Tabla 7.8. Características eléctricas y microestructurales para las muestras indicadas.	Página 114

INDICE DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

Análisis térmico Diferencial	ATD
Ángstrom	Å
Centímetros cúbicos	cm ³
Concentración molar	M
Concentración Normal	N
Conductividad del medio	K
Corriente-voltaje	I-V
Resistencia del grano	rg
Resistencia del borde de grano	Rp
Capacitancia del borde de grano	Cp
Difracción de rayos X	DRX
Grados Celsius	°C
Gramos	g
Infrarrojo con transformada de Fourier	FTIR
Kilojulios	kJ
Kilovoltios	kV
Longitud de Onda	λ
Método de precipitación controlada	MPC
Metros	m
Micrómetros	μm
Miliamperios	mA
Mililitros	mL
Minutos	min
Modo de vibración (deformación)	δ
Modo de vibración (estiramiento asimétrico)	v _a
Modo de vibración (estiramiento simétrico)	v _s
Modo de vibración (fuera del plano-flexión)	ρ
Modo de vibración (giro, balanceo)	π

Nanómetros	nm
Revoluciones por minuto	rpm
Microscopía Electrónica de Barrido	MEB
Segundos	s
Microscopía Electrónica de Transmisión	MET

1. RESUMEN

Durante el desarrollo de este trabajo de grado se estudiaron la síntesis y la sinterización de los polvos cerámicos de los sistemas Zn – Bi – Sb – Al (óxido de Zinc dopado con Bismuto, Antimonio y Aluminio) y Zn – Bi – Sb – Al – La (óxido de Zinc dopado con Bismuto, Aluminio, Antimonio y Lantano), variando los porcentajes de los cationes presentes en el sistema y se obtuvo información sobre el efecto de la concentración de los dopantes sobre la formación de las barreras tipo Schottky, en los bordes de grano y las características no lineales propias del varistor (desviadores de sobre-tensión); los anteriores sistemas se constituyeron en la materia prima básica utilizada para fabricar estos dispositivos. La síntesis se realizó utilizando el método de co-precipitación controlada con el fin de obtener polvos cerámicos con características predeterminadas en tamaño y morfología de partícula.

Se realizó la descripción y el análisis de las reacciones de hidrólisis y condensación que ocurren en las disoluciones que contienen individualmente Zn, Bi, Sb, La y Al, considerando las diferentes variables del proceso: concentración del precursor, pH de la solución, temperatura y concentración de ácido en el sistema necesarios para diluir adecuadamente los precursores. Para realizar estos estudios se utilizaron ensayos de valoración potenciométrica y conductimétrica y técnicas espectroscópicas para obtener más información del sistema. El sólido obtenido de la precipitación se caracterizó utilizando difracción de rayos X, para determinar las fases cristalinas presentes, espectroscopia infrarroja, para determinar los grupos funcionales existentes, y microscopía electrónica para conocer el tamaño y morfología de las partículas.

Una vez obtenida la materia prima, con las especificaciones requeridas y realizada la caracterización correspondiente, se procedió a estudiar su sinterabilidad y a optimizar el procesamiento cerámico de los polvos

obtenidos. Se utilizó molienda en atricción para mejorar las características de la materia prima (se rompieron los aglomerados) y se realizó la curva de prensado del polvo cerámico para determinar el valor óptimo de presión para conformar el dispositivo. Con base en los resultados del estudio de sinterabilidad se determinaron las condiciones más adecuadas de velocidad de calentamiento, temperatura y tiempo de tratamiento a utilizar durante la sinterización de las muestras prensadas, todo esto con el fin de obtener una buena microestructura en las muestras densificadas.

Finalmente se caracterizaron eléctricamente las muestras sinterizadas y se determinaron los valores de los parámetros eléctricos de interés: coeficiente de no-linealidad (α), voltaje de ruptura y corriente de fuga; además se relacionó la microestructura de las pastillas con las propiedades eléctricas observadas.

2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Dada la gran cantidad de electrodomésticos que utiliza el hombre, un aspecto importante a considerar es la protección de estos equipos contra las sobre-tensiones de voltaje y corriente. Se busca una manera económica y eficiente de protegerlos y que el tamaño de los dispositivos disminuya mejorando su utilidad y facilitando su uso. Esto ha incentivado a muchos investigadores del mundo a trabajar en la optimización de las características de los varistores, dispositivos que cumplen con los requerimientos mencionados.

Esto lleva al planteamiento de algunas preguntas tales como: ¿cuál es el método más adecuado a utilizar para sintetizar materia prima químicamente uniforme y con tamaño y morfología de partícula determinado?, ¿cómo se puede procesar adecuadamente esta materia prima?, ¿cómo se relacionan la microestructura y las propiedades funcionales del varistor? y ¿cómo se pueden optimizar estas propiedades?.

Este proyecto busca obtener resultados que sean de interés industrial para la fabricación de dispositivos de protección con base en el sistema Zn – Bi – Sb – La – Al. Los datos que se obtengan serán de utilidad tanto para la síntesis de la materia prima como para su procesamiento. Se colocará atención especial al procesamiento en comenzar a fabricar estos dispositivos.

3. JUSTIFICACIÓN

Esta época se ha caracterizado por el adelanto sin precedentes de la ciencia fomentando la inteligencia y creatividad que encuentra en la investigación un modo de expresión.

En nuestro país la investigación y sus implicaciones para el desarrollo tecnológico y científico nacional han sido una de las preocupaciones centrales de esta década.

Debido a los avances tecnológicos mundiales y a las exigencias actuales, ha sido necesario encaminar el estudio de los materiales hacia la búsqueda de materias primas alternativas que brinden posibilidades que las tradicionales no tienen, debido a su propia naturaleza y a los métodos utilizados en su obtención. La optimización y el descubrimiento de nuevas propiedades van de la mano con los nuevos inventos y con el nuevo paradigma tecnológico denominado nanotecnología. Tal es el caso de los materiales cerámicos, los cuales han llegado a ocupar un nivel importante en el ámbito tecnológico por sus propiedades y las ventajas que presentan frente a otros materiales de uso común en la industria. Así como la tecnología y la industria dedicada a la fabricación de aparatos y equipos electrónicos, ha ido creciendo a pasos agigantados con la del desarrollo de nuevos dispositivos y circuitos más sofisticados, de menor tamaño y mayor utilidad, ha surgido también la necesidad de buscar para ellos, una protección adecuada contra las sobretensiones con el fin de garantizar un tiempo de vida medio mayor de todos ellos.

Aunque en nuestro país la investigación, y más aún el estudio de materiales cerámicos electrónicos no ha alcanzado un alto nivel de desarrollo debemos comenzar a romper con el estigma de una ciencia subdesarrollada para un país "subdesarrollado". El investigador, independientemente de su nacionalidad, debe preocuparse porque su labor y los nuevos conocimientos que genere, tengan efecto sobre su entorno a nivel científico y tecnológico,

para que su trabajo sea realmente fértil. Es por eso que este proyecto de investigación busca conocer más sobre la ciencia y tecnología de los varistores, formar talento humano en este campo y dar un pequeño paso de acercamiento hacia la industria. La formación de talento humano es importante ya que nuestro país avanzará gracias a las investigaciones realizadas por las nuevas generaciones, además es necesario convencer a la comunidad científica y a los industriales que un programa como el de Ingeniería Física es una buena alternativa, ya que en él se forman profesionales capaces de avanzar en el campo de la ingeniería fundamentada en la ciencia.

4. OBJETIVOS

4.1 General

- ◆ El objetivo general de este proyecto es optimizar una ruta de síntesis que brinde posibilidades de obtener mejores características en tamaño y morfología de la materia prima y fases cristalinas de interés en el polvo sintetizado. Por otro lado, estudiar la sinterización y prensado de los cerámicos electrónicos denominados varistores y establecer la relación microestructura – propiedades eléctricas, en estos dispositivos.

4.2 Específicos

- ◆ Optimizar los parámetros más relevantes del método de co-precipitación que se utilizará para la síntesis de la materia prima, permitiendo obtener polvos cerámicos del sistema Cinc – Bismuto – Antimonio – Lantano – Aluminio con características predeterminadas en composición química, tamaño y morfología de partícula. Las variables más importantes que se consideran son: naturaleza y concentración del precursor, cantidad de ácido en el sistema, temperatura de síntesis y pH del sistema.
- ◆ Determinar el efecto de variables como densidad en verde, temperatura y tiempo de sinterizado sobre el conformado y procesamiento cerámico de los polvos obtenidos a través del método de co-precipitación.
- ◆ Realizar la caracterización microestructural y eléctrica de materiales densificados de los sistemas Cinc –Bismuto – Antimonio - Aluminio y Cinc -- Bismuto – Antimonio – Aluminio - Lantano .

- ◆ Relacionar las características microestructurales de los dispositivos con las propiedades eléctricas como coeficiente de no linealidad (α), corriente de fuga (I_f) y voltaje de ruptura (V_r) de los varistores con el fin de poder optimizar el comportamiento de los mismos.

5. MARCO TEORICO

5.1. Aspectos Generales de los Varistores

Día a día los grupos de I+D avanzan en el mejoramiento de las propiedades de los varistores con el fin de conformar un dispositivo que proteja a los equipos electrónicos de las sobre-tensiones dentro de diferentes rangos de trabajo, existe diversidad de dispositivos para este fin entre ellos se destacan los varistores o resistores variables, que están en continuo desarrollo. Los varistores, o resistores variables, son dispositivos de estado sólido cuya resistencia es dependiente del voltaje, corriente o polaridad^[1,2,3,4]. Los varistores proporcionan una protección fiable y económica contra transitorios de alto voltaje producidos por relámpagos, conmutaciones o ruido eléctrico en líneas de potencia de corriente continua o corriente alterna^[2]. Las nuevas tecnologías, nanotecnología y tecnología plana, requieren de varistores con voltajes de operación muy bajos, de respuesta rápida y alta confiabilidad en servicio. Los varistores tienen la ventaja sobre los diodos (supresores de transitorios) que además de absorber energías transitorias altas, permiten suprimir los transitorios positivos y negativos.

Existen diferentes tipos de varistores o resistores variables pero el cerámico es el de mayor importancia tecnológica por sus características eléctricas altamente no lineales; esto le permite ser utilizado como interruptor reversible en circuitos de estado sólido con la capacidad adicional de almacenar energía^[4,5]. La característica electrónica de no linealidad le da la propiedad de censar y limitar las sobre-tensiones de los transitorios de voltaje; cuando aparece un transitorio éste es absorbido por el varistor protegiendo de esa manera los componentes sensibles del circuito, acción que pueden realizar de manera repetida y sin destruirse^[6]. Los varistores de Oxido de Cinc son los más comunes, por su alto rango de voltaje, pero

también se utilizan otros materiales como el óxido de estaño, el óxido de titanio^[2].

El varistor cerámico original fue desarrollado a principios de 1930 en reemplazo principalmente de rectificadores de selenio utilizados para proteger los sistemas telefónicos^[7]. Los materiales desarrollados por “Bell System” consistieron principalmente en partículas de carburo de silicio (SiC) sinterizadas y compactadas. Mejoras en el procesamiento de estos dispositivos tuvieron lugar en Estados Unidos y Japón. En 1969 M. Matsuoka,^[5,7,8] investigador Japonés quien había realizado solo una publicación previa en varistores de carburo de silicio, desarrolló los varistores basados Óxido de cinc (ZnO). Posteriormente, en 1971, publicó un artículo en el cual describía el proceso de fabricación de los varistores de ZnO^[7]; dicho proceso de fabricación se sigue utilizando actualmente. Matsuoka determinó que durante el procesamiento varios iones, utilizados como dopantes, son capaces de sustituir al cinc en la red de ZnO; que la sinterización se realiza en fase líquida debido a la presencia del óxido de bismuto (Bi₂O₃) en el sistema y que los iones de gran tamaño son segregados al borde de grano. Así mismo, introdujo el uso de manganeso y cobalto como dopantes para mejorar el grado de no linealidad, o coeficiente α , del dispositivo.

Aunque trabajos sobre las propiedades eléctricas de cerámicos con base en óxido de cinc fueron realizados aparentemente en Rusia a principios de 1950, fue el artículo de Matsuoka en 1971 el que captó la atención y generó un gran desarrollo industrial en esta área; este desarrollo fue realizado principalmente por la empresa “General Electric”. La extensa literatura publicada desde ese momento ha permitido establecer bases científicas y tecnológicas para el desarrollo de estos dispositivos. Además ha permitido establecer la superioridad del ZnO sobre los varistores del SiC^[9].

Muchas compañías empezaron a fabricar varistores y se fueron incorporando nuevos dopantes a la composición inicial con el fin de optimizar las propiedades del dispositivo, pero lo descrito por Matsuoka en su artículo se mantiene vigente. Los procesos para incrementar la integridad, uniformidad microestructural y resistencia a la degradación continúan hasta estos días.

5.1.1 Función de los Varistores

Funcionalmente los varistores son equivalentes a un diodo Zener “espalda con espalda” y son típicamente usados en paralelo con los circuitos a proteger de las sobre-tensiones^[7].

En su condición normal estos dispositivos están sujetos a un voltaje por debajo de su voltaje característico de ruptura y pasa por él una pequeña corriente de fuga. Cuando el voltaje excede el voltaje de ruptura, durante un transitorio de voltaje, el varistor se transforma en un buen conductor y pasará a través de él una corriente de alta intensidad que se conduce usualmente a tierra tal como se indica en la Figura 5.1.^[10]

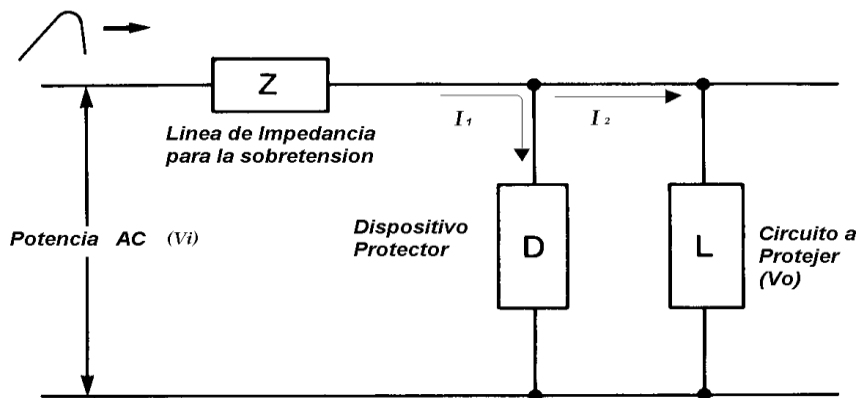


FIGURA 5.1. Montaje de un circuito para la protección de equipos electrónicos de las sobre-tensiones utilizando para ello un varistor en paralelo al equipo a proteger.

Cuando el voltaje retorna a un valor normal, el varistor vuelve a su estado de resistencia alta tal como se indica en la Figura 5.2, transformándose en un material aislante.

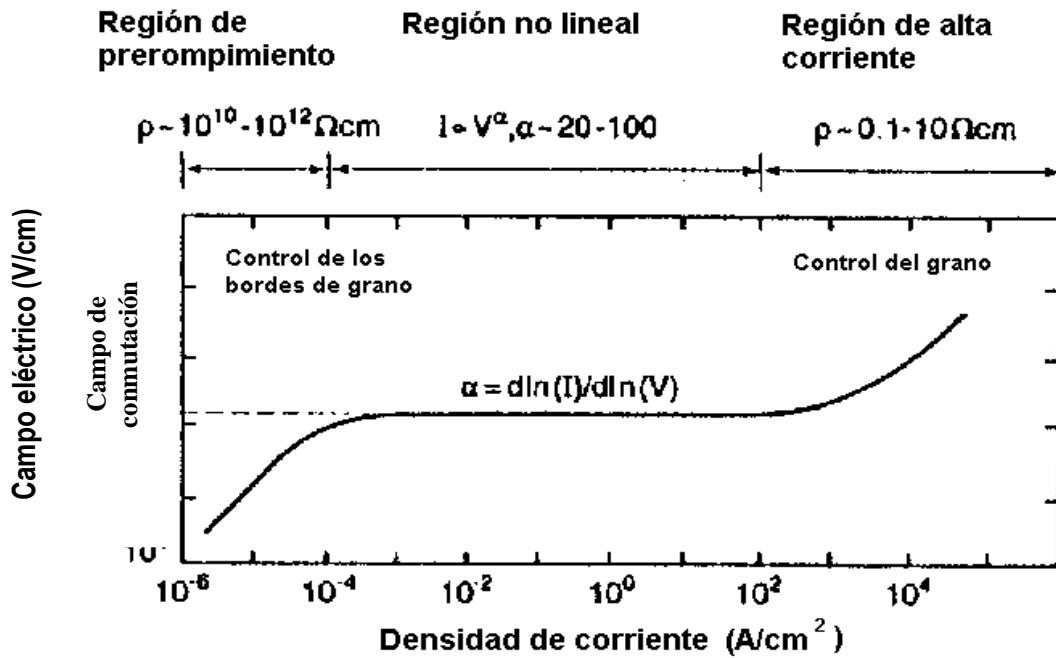


FIGURA 5.2. Curva de corriente-voltaje característica en varistores basados en óxido de Cinc [7].

El comportamiento del varistor es reversible con una pequeña histéresis debido a que el dispositivo puede degradarse bajo la acción de las corrientes eléctricas altas [7]. En la región de pre-ruptura (región I), el varistor es óhmico y la intensidad de corriente de fuga dependerá de la temperatura. Por encima del voltaje de ruptura, campo de conmutación, dos regiones se pueden identificar: una altamente no lineal (región II), y otra a altos voltajes, o zona de alza ("up turn"), donde el material es nuevamente óhmico (región III). En la región no lineal, la relación entre la corriente y el voltaje se puede expresar por la ley [7,12,14].

$$I \propto V^\alpha \quad (\text{Ec. 5.1})$$

Donde α es el coeficiente de no linealidad y se determina a partir de la pendiente de la curva representada en la Figura 5.2. La no linealidad puede ser grande, con valores del exponente α entre 30 y 80 en muchos varistores

comerciales, y la corriente puede cambiar varios ordenes de magnitud con solo pequeños cambios de voltaje [7]. La fórmula utilizada entonces es:

$$I = KV^\alpha \quad (\text{Ec. 5.2})$$

Que se emplea en la región no lineal. El varistor también presenta una capacitancia que varía en las tres regiones, estas variaciones de resistencia y capacitancia son debidas internamente en el varistor al grano y borde de grano que se comportan como el siguiente circuito equivalente [2] (Figura 5.3). Donde r_g representa la resistencia del grano, R_p la resistencia del borde de grano y C_p la capacitancia debida al borde de grano la cual es muy pequeña.

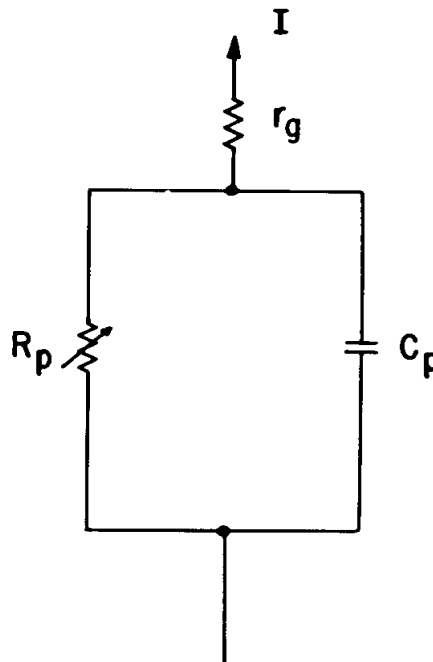


FIGURA 5.3. Circuito equivalente de un varistor cerámico.

5.1.2 Principio Físico De Un Varistor

El origen de la existencia de una barrera electrostática tipo Shottky se justifica por la existencia de los bordes de grano que se encuentra entre dos granos semiconductores, el modelo de este efecto se muestra en la figura 5.4.

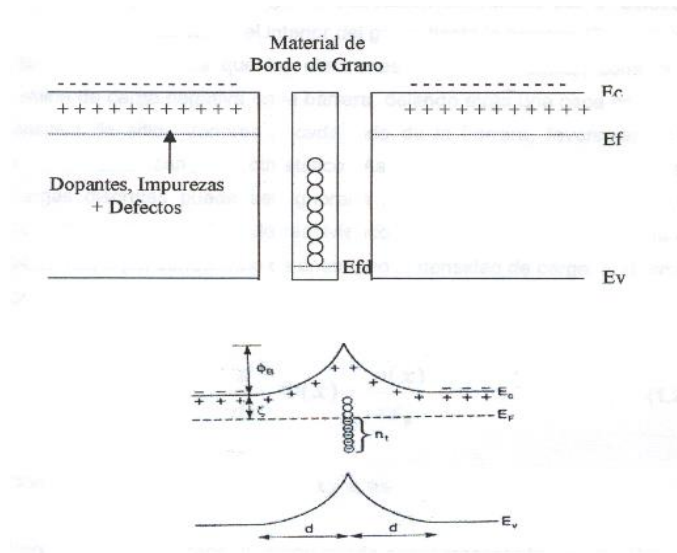


Figura 5.4. Barrera de potencial formada en un borde de grano y modelo experimental.

En esta figura se observa en la parte inferior unas gráficas, donde los picos que tienen un mayor potencial representan la barrera electrostática que generan los bordes de grano, y en la parte superior representa el borde de grano en medio de dos granos indicando la energía necesaria para la conducción, refferenciando la energía de valencia (E_v), energía de fermi (E_f) y energía de conducción (E_c).

5.1.3 Características generales de los Varistores

Dentro de las características que se exigen a los varistores se consideran:[2,26,27,28,29]

1. Amplia gama de voltajes de ruptura o conmutación.
2. Alta capacidad de absorción de energía considerando las dimensiones del componente.
3. Tiempo de respuesta de menos de 20 ns de tal manera que absorba el transitorio en el instante que ocurra.
4. Bajo consumo en estado estacionario, virtualmente nada.
5. Valores bajos de capacitancia lo que hace al varistor apropiado para la protección de circuitería en conmutación digital.
6. Alto grado de aislamiento en condición normal.
7. Baja degradación con el uso.

Todas estas características quedan limitadas indudablemente por las condiciones de trabajo del dispositivo [2,23,24,10,12].

Durante la aplicación de un pulso de corriente, una energía determinada será disipada por el varistor y la cantidad de energía disipada es función de:

- 1- La amplitud de la corriente.
- 2- El voltaje correspondiente al pico de corriente.
- 3- La duración del impulso.
- 4- La no linealidad del varistor.

5.1.4 Características eléctricas de los varistores

Las características eléctricas de un varistor se condensan en las curvas $I - V$ de los mismos. La relación entre la tensión y corriente en un varistor viene dada por:

$$V = C \times I^\beta \quad (\text{Ec. 5.3})$$

donde:

- V es el voltaje
- C es el voltaje del varistor para una corriente de 1 A.
- I es la corriente actual que atraviesa el varistor.
- β es la tangente del ángulo que forma la curva con la horizontal. Este parámetro depende del material con que está fabricado el varistor.^[2,10,12]

Nótese que $\beta = 1/\alpha$ ó $\alpha = 1/\beta$ de acuerdo a las ecuaciones 2 y 3.

5.2 Métodos de Síntesis.

5.2.1 ¿Cómo se obtienen los varistores?

Existen diversos métodos de síntesis y conformado de materiales cerámicos, específicamente de varistores cerámicos; estos métodos han ido evolucionando a través del tiempo y se han ido optimizando.

En el presente trabajo es de vital importancia el método de síntesis que se utilice para obtener la materia prima, ya que éste determina las características del polvo cerámico, lo que a su vez condiciona la microestructura del material sinterizado y por tanto sus propiedades eléctricas. En el presente caso se desea obtener un polvo cerámico con un tamaño de partícula nanométrico, que permita, según la literatura y los modelos químicos actuales, obtener buenas características microestructurales y eléctricas del dispositivo; éste es uno de los objetivos del actual trabajo de grado. El método clásico para sinterizar polvos cerámicos, y que consiste en mezclar los óxidos de los cationes de interés y calcinarlos, implica una serie de etapas que impiden alcanzar el grado de pureza y homogeneidad que exigen muchas de las aplicaciones actuales. Debido a estas limitaciones el método clásico de obtención de materiales cerámicos ha dado paso a una serie de nuevos y variados métodos de síntesis que se conocen en la literatura como “métodos químicos por vía húmeda”, algunos de los cuales ya se han desarrollado comercialmente

permitiendo obtener polvos cerámicos de elevada pureza y homogeneidad; entre ellos se destacan los siguientes^[13]:

- Método de Co-precipitación controlada.
- Método de Precursor polimérico o Pechini.
- Mecanoquímica.
- Ruta de Co-precipitación de Hidróxidos.
- Síntesis Hidrotermal.

En el presente proyecto de investigación se utilizará el método de co-precipitación controlada.

5.2.2. Método de precipitación controlada

La precipitación de una fase sólida en el seno de una solución, acuosa o no permite la síntesis de partículas muy finas las cuales se obtienen cuando una solución se satura adicionando un medio básico donde se comienzan a generar iones, monómeros, polímeros, embriones y por último los núcleos que es cuando la solución se ha saturado completamente y los embriones que se unieron alcanzan una masa crítica de equilibrio energético que es muy difícil de romper. Durante la etapa de nucleación es muy importante la velocidad de adición de la base y la agitación de la solución, ya que esto nos determina el crecimiento de los núcleos y por ende el tamaño de partícula. A continuación se presenta la figura 5.5, que explica el proceso de generación de núcleos.

ESTRUCTURA IDEAL DEL LÍQUIDO

Disolución

Constituyentes y Componentes Fundamentales

Átomo
○

Ion
○ ●

Molécula
—

(1) Complejos
complejo:

Mononuclear
+ X

Monómero
χ

Disoluciones saturadas y sobresaturadas

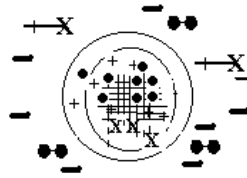
Par de Iones
○●

Asociado
+X

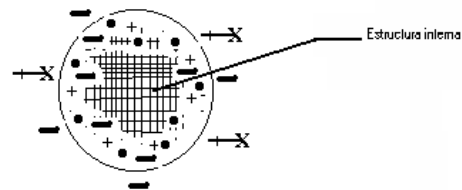
Polinuclear
-XXX

Polímero
-χχ-

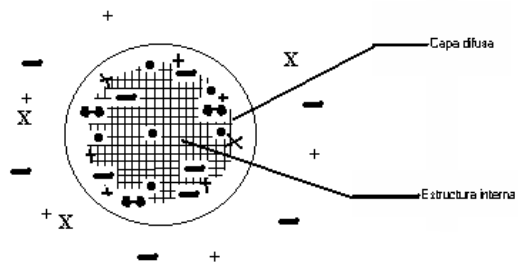
(2) Embriones
Aglomerados
de constituyentes
complejos



(3) Núcleo
unidades con una
estructura sólida
interna



(4) Partículas primarias
Agregados
con estructura
sólida interna.



(5) Estructuras secundarias
precipitados
que presentan micro y
macro estructura
(cristales y agregados)

ESTRUCTURA IDEAL DEL SÓLIDO

Figura 5.5. Proceso de generación de núcleos a través de cinco sub-sistemas en la solución durante la precipitación.

Como se indica en la figura 5.5 a partir de los precursores que se encuentran en una disolución la cual es transparente debido a la disociación de los mismos (Estructura ideal del líquido), se adiciona un agente precipitante para llegar a la nucleación y crecimiento de los núcleos, esta formación de precipitado se da en cinco sub-sistemas donde se indica en el primer subsistema formación de complejos, en el segundo formación de embriones, en el tercero formación de núcleos, en el cuarto formación de partículas primarias y en el quinto formación de partículas secundarias.

5.3 Procesamiento Cerámico

El contar con una materia prima de muy buena calidad no es garantía para obtener un dispositivo con buenas características eléctricas, es necesario además realizar un adecuado procesamiento cerámico. Para ello hay que determinar cual es la presión más adecuada para la conformación del material y cuales son las mejores condiciones de tratamiento térmico. La presión óptima se determina de la curva de prensado, (densidad en función de la presión) y las condiciones para el tratamiento térmico del estudio respectivo de sinterabilidad del polvo cerámico utilizando dilatometría o estudios de cinética de densificación del sólido, curvas de densidad de la muestra en función de la temperatura y de la duración del tratamiento térmico. El lograr un material bien densificado, con un tamaño de grano homogéneo, poca porosidad y una adecuada distribución de los dopantes, en pocas palabras una muy buena microestructura, es una garantía para obtener buenas propiedades de los dispositivos sinterizados.

En la figura 5.6 se muestran algunos de los dopantes y fórmulas químicas presentes utilizados para la fabricación de varistores que tienen como matriz el ZnO.

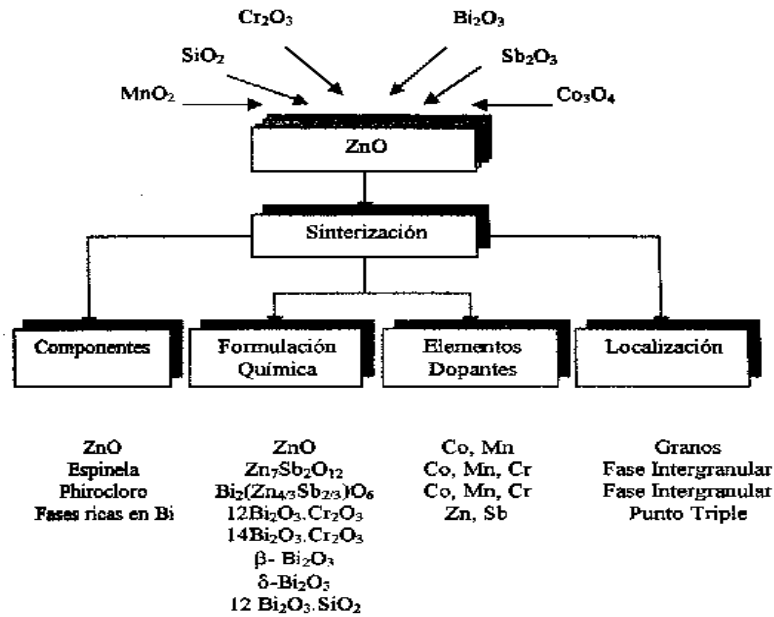


Figura 5.6. Dopantes para la conformación microestructural de un varistor y sus formulas químicas presentes.

5.4 Aplicaciones de los Varistores

El uso de los varistores es muy amplio por lo que se indicarán solo las aplicaciones más frecuentes y de mayor importancia tecnológica y comercial.

5.4.1 Limitadores de voltaje ó supresores de corriente.

Los varistores son realmente adecuados y apropiados debido a sus excelentes características de velocidad de cambio de resistencias altas a resistencias bajas cuando el voltaje aumenta o cuando aparece un transitorio que será absorbido por el varistor, protegiendo de esa manera los componentes sensibles del circuito. Los varistores proporcionan una protección fiable y económica contra transitorios de alto voltaje que pueden ser producidos por relámpagos, conmutaciones o ruido eléctrico en líneas de potencia de corriente continua o corriente alterna.^[12]

Los varistores tienen la ventaja sobre los diodos que pueden absorber energías transitorias muy altas y suprimir los transitorios positivos y negativos.

Las características a considerar de los varistores están especificadas en el punto 5.1.2. (Características de los varistores) del presente documento.^[12]

5.4.2 Cargadores de batería.

Un importante uso de los varistores está en el campo de la alimentación de las baterías o el mantenimiento de la carga en las mismas.

El circuito de la figura 5.7 muestra un montaje simple para cargar la batería donde un arreglo de varistores, denominado rectificador de media onda, permite que la corriente sea entregada a la batería solo durante la mitad del ciclo, en sentido positivo, cuando el valor instantáneo del suministro es alto en relación al voltaje de la batería. Durante la otra mitad del ciclo inverso, o en sentido negativo, la descarga es evitada por la alta resistencia del “rectificador” (varistor); La batería es cargada por pulsos. ^[12]

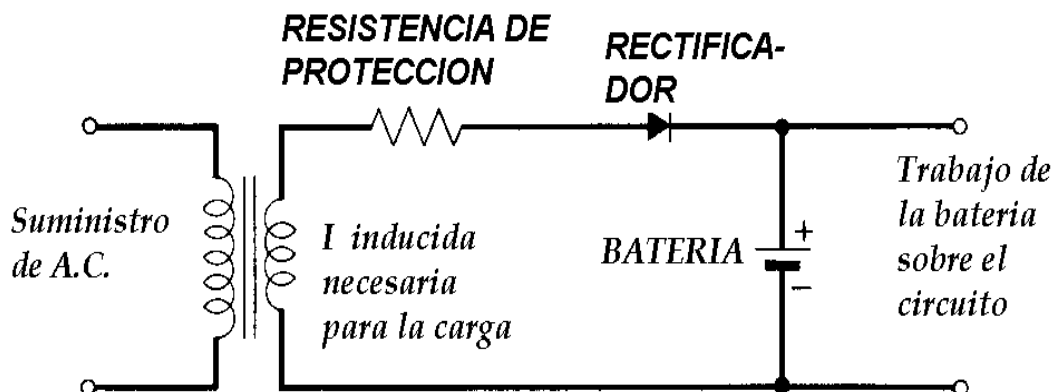


FIGURA 5.7. Esquema de un circuito donde se utiliza un varistor como rectificador de media onda.

5.4.3 Rectificadores de poder.

Ya que para cargar una batería se necesita que la corriente vaya en una dirección, con un ciclo de media onda, para ello se requiere un rectificador que satisfaga esta necesidad sin descargar en el otro ciclo. Pero se puede aprovechar el otro ciclo de media onda utilizando un arreglo en el cual la acción rectificadora sea desempeñada por dos varistores no-simétricos con sus polarizaciones opuestas, tal como muestra la figura 5.8, con esto se aprovecha la otra mitad del ciclo y la carga ya no es por pulsos si no continua. Los dos rectificadores se usan con un “tap” central. [12].

En la figura 5.8 se muestra el arreglo de los rectificadores dentro del circuito.

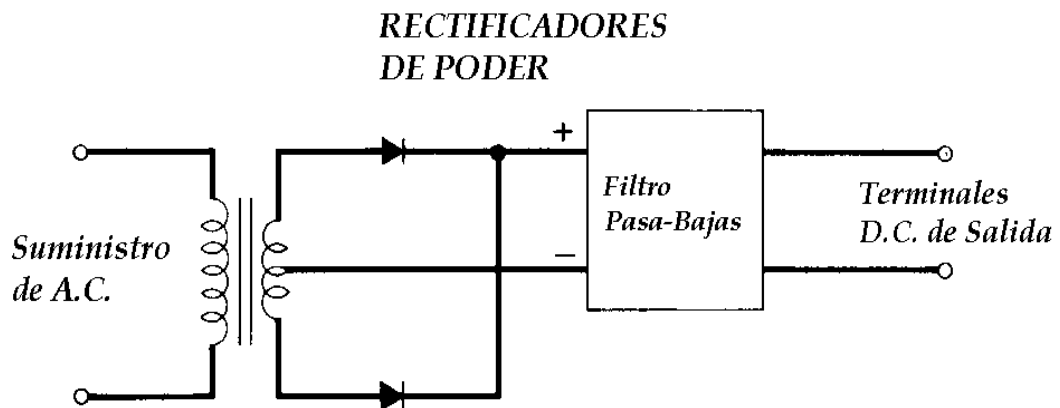


Figura 5.8. Esquema de un circuito donde se utiliza un arreglo de dos varistores para una rectificación de onda completa.

Otro tipo de arreglo es el de 4 rectificadores para el funcionamiento de la rectificación de onda completa como muestra la figura 5.9.

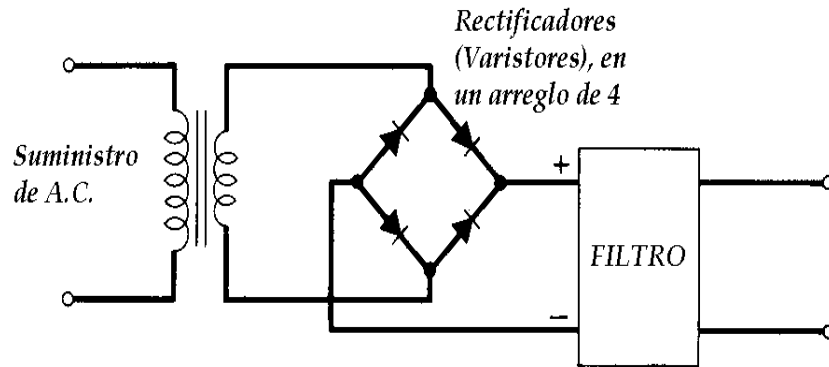


Figura 5.9. Esquema de un circuito donde se utiliza un arreglo de cuatro varistores para la rectificación de onda completa.

5.4.4 Moduladores y demoduladores.

Un parámetro importante en las líneas de comunicación es la modulación. Por modulación se entiende el control del valor instantáneo de amplitud fase o frecuencia de una onda continua A-C llamada transportadora; tanto la señal como la transportadora viajan juntas. El modulador es colocado al final de la entrada del sistema de transmisión sea un cable un alambre cubierto un cable coaxial o transmisión de radio; en cualquiera de estos medios de transmisión pueden acomodarse, simultáneamente, muchas frecuencias transportadoras cada una con su propia frecuencia, por lo tanto haciendo uso del espectro de frecuencia un medio de transmisión puede transportar varias señales al mismo tiempo.

La aplicación de los varistores en estos sistemas es posible por su no-linealidad lo que permite trabajar en los puntos de operación que se desea para la comunicación de múltiples frecuencias en moduladores y demoduladores. En la práctica telefónica, los varistores ofrecen una gran ventaja económica y un mejor desarrollo frente a los tubos de vacío en aplicaciones como moduladores y demoduladores también los varistores duran más, no sufren de sobre-calentamiento y no requieren fuentes de calor. [11]

5.4.5 Expansores y compresores.

En algunos circuitos son necesarios los expansores o compresores de amplitud, por ejemplo en el control de volumen. Pero adicionalmente en los circuitos también hay ruido indeseable en muchos casos por lo que se pueden conformar arreglos con varistores que permitan disminuir el ruido tanto al comprimir la amplitud como al ampliarla.

Otras aplicaciones de varistores^[2,6,12]

- Triacs
- Protectores de contacto en forma de switches, como por ejemplo para el encendido de un auto.
- Diodos lógicos
- Limitadores de amplitud de señales A-C.
- Varistores variables con las condiciones ambientales.

6. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

6.1. Síntesis de la Materia Prima

Para la obtención de los polvos cerámicos del sistema Zn – Bi – Sb – Al – La, se utilizaron los siguientes precursores: acetato de Zinc ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ Carlo Erba, # CAS 5970-45-6) para obtener el ZnO que es la fase mayoritaria del sistema; acetato de Bismuto ($\text{Bi}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ - Aldrich Chemical Company, # CAS 22306-37-2) para obtener principalmente el Bi_2O_3 que debe segregarse en los bordes de grano y favorecer la formación de las barreras de potencial que requieren los varistores; nitrato de Aluminio ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ - Merck, # CAS 40158-7) para obtener Al_2O_3 que permita incrementar el coeficiente de no linealidad y favorecer la formación de corrientes altas de donores en el ZnO; acetato de Antimonio ($\text{Sb}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ - Aldrich Chemical Company, # CAS 3643-76-3) para obtener el Sb_2O_3 cuya función sería incrementar la estabilidad del varistor e inhibir el crecimiento de grano, acetato de Lantano ($\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ - Aldrich Chemical Company, #CAS 100587-90-4) que permitiría obtener el La_2O_3 cuya función sería la de favorecer la estabilidad del varistor, inhibir el crecimiento de grano e incrementar el coeficiente de no linealidad.

Con el fin de determinar las etapas que ocurren durante la adición del NH_4OH a los sistemas individuales que contienen zinc, aluminio, bismuto, antimonio y lantano, se realizaron las curvas de valoración potenciométrica y conductimétrica de cada uno de los sistemas por separado. Antes de realizar la valoración se determinó la naturaleza del solvente a utilizar y la temperatura más adecuada a la que se debería realizar el proceso de disolución del precursor, esta temperatura se determinó entre 27°C y 30°C temperatura ambiente.

Los precursores indicados anteriormente se disolvieron en agua destilada y des-ionizada siguiendo la siguiente metodología. La disolución del $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ se realizó en 100 ml de una solución 0,1N de HNO_3 , agitando

continuamente hasta obtener un sistema transparente. Igual se hizo con el $\text{Bi}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, el cual se disolvió separadamente en 50 ml de una solución 0,4N de HNO_3 la cual se calentó a 50°C hasta que el sistema se torno totalmente transparente. Similarmente el $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ se disolvió en 40 ml de agua destilada y el $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ en 40 ml de una solución 0,1 N de HNO_3 . El $\text{Sb}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ requirió de un tratamiento especial para su disolución; inicialmente se disolvió en una solución de ácido cítrico y etilenglicol, en una relación 4 a 1 molar, y luego sí se le adicionaron 100 ml de agua al sistema; solo así se logró una completa disolución de la sal. Se debe mencionar que la cantidad en gramos que se disolvieron, de los precursores utilizados en la solución correspondiente, está relacionada con el porcentaje que de ellos se utiliza en la composición final del producto para tener las concentraciones definidas.

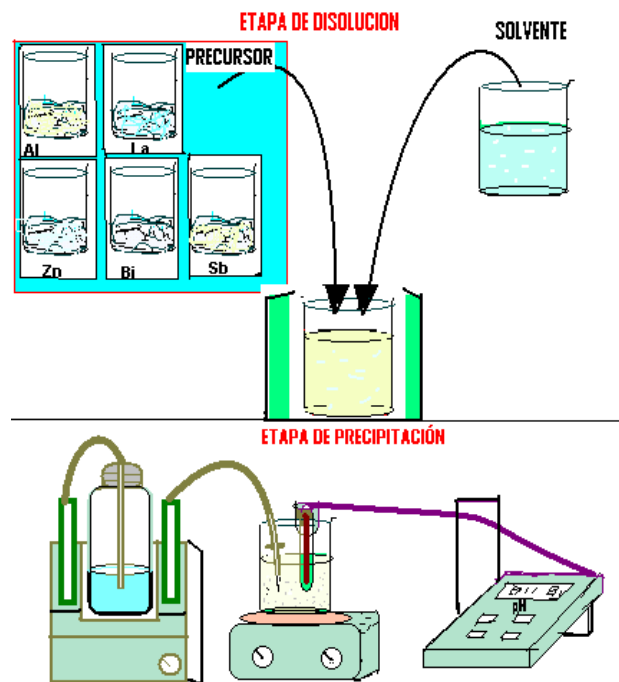


Figura 6.1 Método de precipitación controlada, etapa de disolución y etapa de de precipitación por medio de la utilización de un Dosimat y un pH-metro.

Inmediatamente, después de disolver los precursores en soluciones separadas, se procedió a adicionar por goteo NH_4OH agitando continuamente los sistemas a 400 r. p.m, para las soluciones de 100 ml, y a 300 r.p.m. para las soluciones de 50 ml. La adición del NH_4OH se realizó

de la siguiente manera. Primero se tomó la solución que contenía el Zn (CH_3COO)₂ y se le adicionó 0,2 ml cada 30 segundos hasta alcanzar un pH de 8.3, valor definido con base en las curvas de valoración potenciométrica obtenidas en trabajos previos [1,2,3]. A la solución que contenía el $\text{Bi}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ se le adicionó 0,07 ml cada 30 segundos hasta alcanzar un valor de pH determinado de las curvas de valoración potenciométrica y conductimétrica que se indicarán más adelante. A las otras soluciones se les adicionó el NH_4OH con una velocidad diferente: para la solución del $\text{Sb}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ con etilenglicol y ácido cítrico se adiciono 0,06 ml cada 30 segundos, a la de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 0.02 ml cada 30 segundos y para la de $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ 0,025 ml cada 30 segundos. El valor de pH que se alcanzó en cada uno de los sistemas se determinó de las curvas de valoración correspondiente a cada solución. El equipo utilizado para medir el pH fue el pHmetro 744 pH-meter – METROHM y para adicionar el NH_4OH el dosificador 775 Dosimat – METROHM.

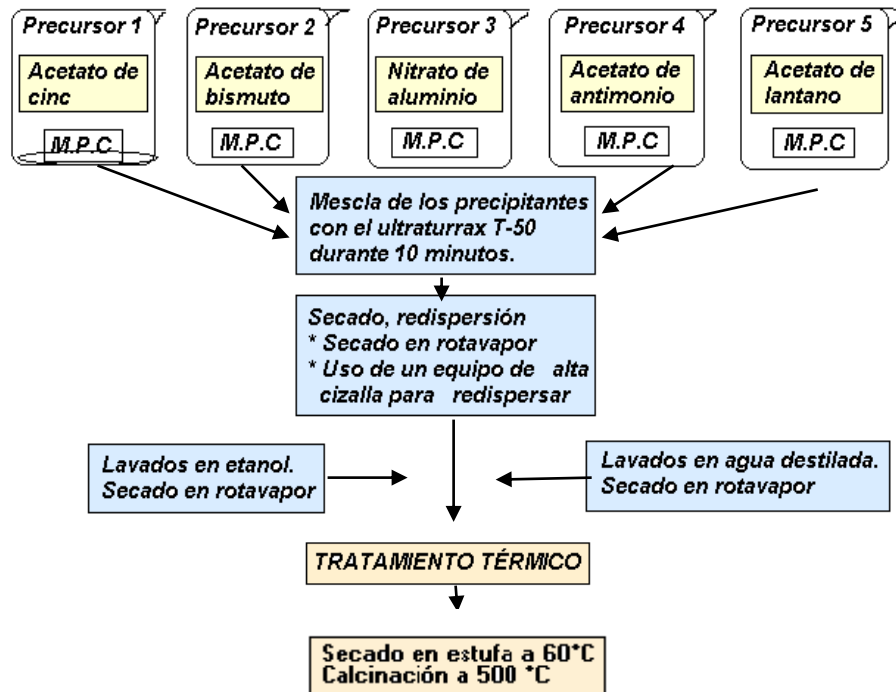


Figura 6.2 Método de precipitación controlada, etapa de mezcla de precipitados, lavados, secado y tratamiento térmico.

Una vez obtenidas las suspensiones coloidales individuales, se mezclaron de manera ordenada tomando como base la que presenta menor valor de pH, la de Zn, y adicionando posteriormente las de valores mayores. Para el mezclado se utilizó inicialmente un agitador magnético y luego se sometió la mezcla a la acción de un equipo de alta cizalla, (ultraturrax IKA T-50), durante 10 minutos, para garantizar una distribución uniforme de los constituyentes y poca aglomeración de las partículas coloidales. La suspensión se dejó envejecer durante un día y luego se filtro. El sólido húmedo que se obtuvo se volvió a redispersar en 100 ml de agua destilada; este proceso, denominado de lavado, se repitió tres veces.

Posteriormente, el sólido húmedo obtenido al finalizar el lavado se seco a 60°C, durante 24 horas, y se maceró hasta obtener un polvo muy fino. En la tabla 6.3 se indican las composiciones de los polvos cerámicos obtenidos.

Para distinguir adecuadamente las muestras que se estudiaron se utilizó la siguiente notación: P#LN°TN°, donde # indica las concentraciones molares utilizadas, referenciadas en la tabla 6.3 y LN° y TN° indican las condiciones referenciadas en las tablas 6.1 y 6.2 respectivamente:

Tabla 6.1 Referencia para lavados

LN°	LAVADOS
L0	0 LAVADOS
L1	1 LAVADO
L2	2 LAVADOS
L3	3 LAVADOS

Tabla 6.2 Referencia para tratamientos térmicos

TN°	TEMPERATURA
T2	200 °C
T2.5	250 °C
T3	300 °C
T3.5	350 °C
T4	400 °C
T4.5	450 °C
T5	500 °C
T5.5	550 °C

6.1.1 Método de Co-precipitación Controlada

Como ya se indicó, se utilizaron los siguientes precursores: acetatos de zinc, bismuto, antimonio y lantano y con nitrato de aluminio, para obtener la materia prima. La base del varistor fue el óxido de zinc y los dopantes aluminio, bismuto, antimonio y lantano que se utilizaron en ciertas concentraciones, porcentajes en moles, tal como se indica en la tabla 6.3.

Tabla 6.3. Porcentajes en moles de los precursores presentes en los sistemas que se estudiaron.

REF.	% ZnO	% Al ₂ O ₃	% Bi ₂ O ₃	% Sb ₂ O ₃	%LaO
P1	98,3	0,2	0,5	1,0	0
P2	97,3	0,2	0,5	2,0	0
P3	97,8	0,2	1,0	1,0	0
P4	96,8	0,2	1,0	2,0	0
P5	99,25	0,2	0,5	0	0,05
P6	99,1	0,2	0,5	0	0,2
P7	98,75	0,2	1,0	0	0,05
P8	98,6	0,2	1,0	0	0,2
P9	98,25	0,2	0,5	1,0	0,05
P10	98,1	0,2	0,5	1,0	0,2
P11	97,25	0,2	0,5	2,0	0,05
P12	97,1	0,2	0,5	2,0	0,2
P13	97,75	0,2	1,0	1,0	0,05
P14	97,6	0,2	1,0	1,0	0,2
P15	96,75	0,2	1,0	2,0	0,05
P16	96,6	0,2	1,0	2,0	0,2

Las suspensiones coloidales correspondientes a cada catión, y posteriormente la mezcla, se conformaron tal como se describió anteriormente.

La fase sólida obtenida de la tercera redispersión en agua se secó en una estufa a una temperatura entre 60°C y 70°C. Las muestras sólidas se molieron y se les realizó análisis térmico para determinar la temperatura adecuada de tratamiento, para obtener la materia prima requerida.

6.2 Caracterización de los polvos cerámicos

Con el fin de caracterizar la materia prima obtenida por el método de co-precipitación controlada, el polvo cerámico obtenido se caracterizó utilizando Espectroscopia Infrarroja (FTIR), para determinar grupos funcionales presentes, Difracción de Rayos-X (DRX), para determinar las fases cristalinas presentes, análisis térmico (ATD/TG) para conocer las diferentes reacciones que ocurren en el sistema al someter el polvo cerámico a tratamientos térmicos y Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) y de Barrido (MEB) para conocer la forma y tamaño de las partículas obtenidas.

6.2.1. Difracción de rayos X (DRX)

Los rayos x, son ondas electromagnéticas con longitudes de onda muy cortas (aproximadamente de 1Å) que se producen por la desaceleración de electrones de elevada energía o por transiciones electrónicas. Los rayos x generan patrones de difracción cuando pasan por un arreglo ordenado como lo es la estructura tridimensional del cristal; estos patrones son generados por interferencias tanto constructivas como destructivas entre los rayos dispersados. Este fenómeno sucede si las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación.

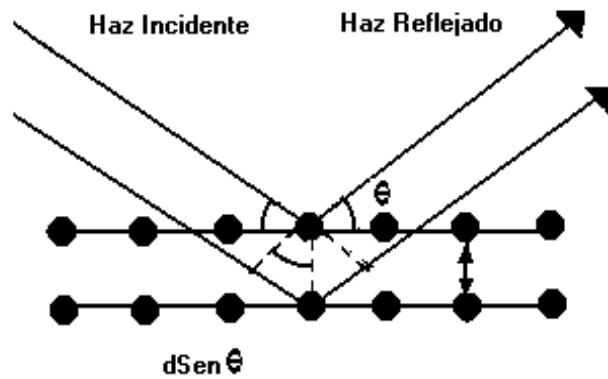


Figura 6.3. Esquema de difracción de rayos x sobre la red cristalina de un sólido.

Los rayos x alcanzan la superficie de un cristal con una intensidad (I) y con un ángulo (θ) cualquiera, parte de la onda de la onda es dispersada por la capa de átomos de la superficie, y la porción no dispersada sigue su camino hasta chocar con la segunda capa, donde sucede exactamente lo mismo, una porción es dispersada y la otra seguirá su camino como lo muestra la figura 6.3. Este efecto de dispersión ocasiona la difracción del haz el cual es detectado mediante una película fotográfica en el otro extremo. Las distancias obtenidas en la película fotográfica dan una importante información sobre la estructura del cristal. El haz reflejado en el plano superior viaja a una distancia menor que el haz reflejado en los planos inferiores. La diferencia de camino entre estos haces es de $2d \text{ Sen}\theta$, los haces se refuerzan entre sí, si la diferencia de camino es igual a múltiplos enteros de la longitud de onda λ . La condición para un interferencia constructiva del haz con un ángulo θ , se escribe de la siguiente manera:

$$n\lambda = 2d \text{ Sen}\theta \quad (\text{Ec. 6.1})$$

La ecuación (Ec.6.1) recibe el nombre de ecuación de Bragg.

Para la caracterización del polvo cerámico que se obtuvo fue muy importante la difracción de rayos x, porque este es un método analítico suministra información cualitativa y cuantitativa de las fases cristalinas presentes en la muestra. Cada muestra analizada presentó un patrón de difracción diferente

debido al arreglo interno de átomos que es característico para cada composición.

En este proyecto se utilizó el difractómetro de rayos X Siemens D5000, Erlangen, Germany a 30mA y 50KV, que posee INGEOMINAS, con una fuente de Cu K α ($\lambda = 1.542 \text{ \AA}$) con el fin de determinar las fases cristalinas presentes en el polvo cerámico obtenido después de la síntesis. También se utilizó esta técnica con las muestras lavadas y tratadas térmicamente para determinar el efecto del lavado, y del tratamiento térmico, sobre las fases cristalinas presentes en la muestra.

6.2.2. Espectroscopia Infrarroja (FTIR)

La espectroscopia infrarroja es un método en el que se utiliza la descomposición óptica de un haz que atraviesa una muestra semitransparente, censada en sus diferentes longitudes de onda de la radiación infrarroja, para obtener información sobre la muestra. La radiación infrarroja es un tipo de radiación electromagnética que contempla longitudes de onda que va desde 0,78 μm hasta 300 μm . Este haz al incidir sobre una muestra parte de su radiación es absorbida, otra reflejada y otra se trasmite. La radiación infrarroja es absorbida por especies moleculares generando transiciones entre los niveles de energía de sus estados rotaciones y vibracionales. Un grupo funcional que presente una carga formal, una estructura y un momento bipolar, interaccionará fuertemente con la radiación infrarroja. Debido a que el grupo funcional presenta simetrías en su estructura interna se generarán modos vibracionales a frecuencias características lo cual permite caracterizar con precisión los grupos funcionales presentes. En el presente trabajo se utilizó la espectroscopia infrarroja para determinar que grupos funcionales estaban presentes en las muestras sintetizadas para diferentes composiciones, así como para determinar el efecto del lavado y el tratamiento térmico sobre los grupos funcionales existentes. El equipo utilizado fue un espectrofotómetro (FTIR–Nicolet Modelo IR-200 Spectrometer. Universidad del Cauca).

6.2.3. Análisis térmico diferencial y térmico gravitacional

Análisis térmico diferencial (ATD)

El análisis térmico diferencial determina la variación de las propiedades físicas y químicas de una sustancia en función de la temperatura, esta técnica permite medir el cambio en la temperatura cuando se desprende (reacción exotérmica) o absorbe (reacción endotérmica) calor en la muestra con relación a una muestra inerte de referencia; las dos muestras son sometidas simultáneamente a la misma temperatura.

La temperatura de una muestra puede cambiar debido a modificaciones en la estructura cristalina del mismo, a la fundición de la muestra, reacciones de oxidación–reducción, desprendimiento del agua, etc. En este trabajo se utilizó el ATD para determinar la temperatura a la que se elimina agua, también para observar las sustancias orgánicas que se oxidan y presentan cambios en la estructura cristalina para las diferentes composiciones estudiadas. El análisis de ATD se realizó utilizando el equipo TA Instruments 1600TA que posee el departamento de Ingeniería Química en el laboratorio de Catalizadores y Absorbentes de la Universidad de Antioquia.

Análisis térmico gravitacional (ATG)

Este método se utiliza para determinar la pérdida de masa de la muestra sólida a medida que se aumenta la temperatura, en forma constante. Este análisis nos suministra información sobre la pérdida de agua, sustancias orgánicas y otros compuestos, así como de la absorción de gases o a cambios de oxidación de los cationes presentes en la muestra.

En este trabajo se realizó el análisis térmico gravitacional en forma discreta o puntual para determinar los cambios de masa en la muestra, a temperaturas que se incrementan cada 50°C, desde la temperatura ambiente hasta 900°C. Este método se utilizó para analizar las muestras P1L0, P6L0 y P10L0 y observar las pérdidas de masa debida principalmente a la eliminación de

sustancias orgánicas y agua, para las diferentes composiciones, y observar cambios en los estados de oxidación de los cationes. También se analizó la muestra P1L3 para observar los cambios que presentan las muestras sometidas a lavados.

6.2.4. Microscopía electrónica de transmisión (MET)

La microscopía electrónica de transmisión, MET, consiste en utilizar un haz muy fino de electrones provenientes de un cañón que despiden estos electrones a muy alta energía. Este haz realiza un barrido de la superficie de la muestra y lo proyecta por medio de lentes electromagnéticas hacia una placa. Al realizar este barrido, los electrones que logran atravesar la muestra iluminan la placa. En otros sectores no todos los electrones llegan a la placa y los que llegan lo hacen con poca energía por lo que se registra en la placa una baja intensidad del haz; en otros sectores ningún electrón logra atravesar la muestra lo que genera en la placa una zona oscura.

Con esta técnica se pudo determinar el tamaño y la morfología de las partículas del polvo cerámico sintetizado. Para ello se utilizó el microscopio de transmisión Jeol JEM – 1200EX Electrón Microscopy, perteneciente a la UME de la Universidad del Cauca.

6.3 Estudios de sinterización de la materia prima

6.3.1. Aspectos generales de la sinterización

Después de sintetizada la materia prima se procedió a su compactación y posteriormente a su densificación a través de un proceso de cocción, a alta temperatura, denominado sinterización.

El conformado de los dispositivos se realizó utilizando una prensa uniaxial, en la mayoría de los casos, y una prensa isostática para algunas muestras. Existen diversos métodos para conformar dispositivos cerámicos, prensado en seco y proceso coloidal, por ejemplo, el que se utiliza más

frecuentemente para los varistores es el método de prensado ya que permite obtener una alta densificación de las piezas, característica que es muy importante para poder lograr las mejores propiedades eléctricas del varistor. Por otra parte, en la etapa de sinterización, es muy importante determinar la temperatura final a la que se debe tratar térmicamente el varistor así como la velocidad de calentamiento y las rampas de temperatura antes de llegar a la temperatura final; En otras palabras es necesario definir un programa adecuado para sinterizar las piezas cerámicas.

6.3.2. Curva de prensado

Es importante determinar cual es la presión más adecuada para alcanzar una buena densidad de la muestra en verde, parámetro que es muy importante para obtener buenas características eléctricas del varistor. Para determinar el óptimo valor de presión, para conformar el polvo cerámico, se obtuvo la curva de prensado. Los polvos cerámicos obtenidos se prensarán utilizando cargas de 5, 7.5, 10, 15, 20, 25 y 30 MPa haciendo uso de una prensa uniaxial hecha en el laboratorio y con ellas se obtuvieron pastillas de ≈ 2 mm de espesor y 1 cm de diámetro. A la muestra obtenida a cada una de estas presiones se le determinó su densidad, pesándola y midiendo su volumen para posteriormente graficar la densidad de la muestra en función de la presión, utilizada para su conformación (curva de prensado).

6.3.3. Estudios de sinterabilidad de las muestras prensadas

Se estudió la sinterabilidad de las pastillas en verde obtenidas a través del proceso anterior. Este estudio consiste en someter el material en verde a diferentes temperaturas de tratamiento, durante diferentes tiempos, manteniendo una velocidad de calentamiento constante, luego se determinó el valor de la densidad de la muestra tratada. Esta metodología permitió determinar la temperatura y el tiempo óptimo de sinterización para obtener una buena densificación del material.

Es necesario obtener dos tipos de curvas para estudiar la densificación de las muestras prensadas: la curva de densidad de la muestra en función de la temperatura, a tiempo de sinterización constante y que da información de la temperatura óptima a la que se debe someter la pastilla para obtener la mejor densificación, y la curva de densidad en función del tiempo, a temperatura constante que da información del tiempo óptimo que debe durar la sinterización de la pastilla a la temperatura elegida para alcanzar una buena densificación. Para este estudio se tomaron las muestras más relevantes de las diferentes composiciones: la muestra P1L0 del grupo que contiene antimonio y no lantano, la P6L0 del grupo que contiene lantano y no antimonio y la P10L0 del grupo que contiene tanto lantano como antimonio.

6.4. Caracterización microestructural

Una vez obtenidas las pastillas sinterizadas, éstas se pulieron y se atacaron térmica o químicamente para resaltar su microestructura, granos y bordes de grano la cual se observó utilizando para ello microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido. De estas observaciones se determinó el tamaño de grano y la uniformidad de los mismos, además de las fases cristalinas presentes en las mismas utilizando para ello la microsonda del MEB.

6.4.1. Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido, MEB es una técnica muy versátil. La información que se obtiene con MEB puede estar contenida en uno de los cuatro tipos que se indican en la tabla 6.4. El modo emisor es el más utilizado y proporciona información de los detalles topográficos superficiales, originados, principalmente, por los cambios que se presentan en la superficie de la muestra y el ángulo de inclinación de rayo incidente; este método es de gran utilidad en superficies rugosas y de menos uso para superficies lisas.

Tabla 6.4 Tipos de información obtenida mediante la técnica de Microscopía electrónica de barrido. [14]

INFORMACIÓN SUMINISTRADA	MODOS UTILIZADOS
Topografía estructural	Emisivo, reflectivo, conductivo, luminiscente, aborvente
Composición química	Rayos X, taladro, reflectivo, luminiscente, aborvente
Cristalografía	Rayos X (Kossel), transmisor, reflectivo (ECP's)
Eléctrica y magnética	Emisivo, reflectivo, conductivo

El microscopio electrónico de barrido, MEB, proporciona imágenes con una resolución de varios ordenes de magnitud mayor que las del microscopio de luz, lo que permite observar detalles más finos de la estructura del sólido. En el método emisivo, el MEB barre, mediante un rastreo programado de la superficie del sólido y como consecuencia de ello se producen diversos tipos de señales debido a la interacción del haz de electrones con la superficie; estas señales involucran electrones retrodispersados, secundarios y Auger. Todas estas señales se vienen utilizando para estudiar la superficie de los sólidos pero las más comunes son las de los electrones retrodispersados y secundarios que corresponden al modo emisivo.

En este trabajo de grado se utilizó el modo emisivo para obtener información de la superficie de las muestras estudiadas, específicamente sobre el tamaño y la morfología de grano, los bordes de grano y las fases cristalinas presentes en ella. Las muestras analizadas fueron las de P1L3T3, y P3L3T3, que fueron lavadas tres veces y tratadas térmicamente a 300°C, y P1L3T5, P6L3T5, P10L3T5 y P12L3T5, lavadas tres veces y tratadas térmicamente a 500°C. La microscopía electrónica de barrido, MEB, se puede utilizar para obtener información sobre la composición de las muestras analizadas.

Para realizar este estudio se utilizó el MEB – Microscopio TOPCON – ECM300. Universidad Estadual Paulista. (UNESP) Araracuara Brasil.

6.5 Caracterización eléctrica

6.5.1. Curvas de Corriente-Voltaje

Este método consiste en aplicar un voltaje a los varistores dentro de un rango amplio de 10 a 1000v, y medir la corriente eléctrica que pasa a través de ellos con estos datos se pueden obtener las curvas voltaje en función de la corriente, o campo eléctrico en función de la densidad de corriente, que proporcionan información sobre el coeficiente no lineal α , el voltaje de ruptura y la corriente de fuga, parámetros eléctricos importantes del varistor. La curva que se grafica normalmente es la del campo eléctrico en función de la densidad de corriente. Esta se obtiene aplicando voltajes a la muestra, por medio de una fuente DC de alto voltaje Keiligh 237, mientras una tarjeta de adquisición de datos registra la corriente que atraviesa el dispositivo; para obtener datos confiables es necesario que la pastilla conformada por sinterización tenga un espesor determinado y se halla electrodoado previamente con pintura de plata o de oro. Para un buen análisis se debe realizar un barrido de voltaje de 10 a 1000 voltios con pulsos en intervalos de un segundo.

En el presente trabajo de grado el voltaje de ruptura se determinó a una densidad de corriente de $1\text{mA}/\text{cm}^2$, la corriente de fuga a un 80% del voltaje de ruptura y el coeficiente de no linealidad se halló calculando la pendiente de la curva $E - J$.

7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7.1 Curvas de Valoración Potenciométrica y Conductrimétrica

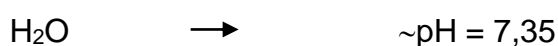
Con el fin de obtener la materia prima, para conformar los varistores de Zn – Bi – Sb – La – Al, se determinó el comportamiento de cada uno de los cationes de interés en presencia del agua como solvente.

7.1.1. Hidrólisis y Precipitación del Bismuto

Para conocer el comportamiento del bismuto en solución se utilizó como precursor el acetato de bismuto Bi (CH₃COO)₃ (marca ALDRICH # CAS 22306-37-2) del cual se disolvieron 0,678 gr. cantidad que corresponde a las composiciones con 0,5% de la sal, en los sistemas referenciados en la tabla 6.1. 1,32 gr. cantidad que corresponde a las composiciones con 1,0% de la sal referenciado en la tabla 6.1. Y 1,99 gr cantidad que corresponde a las composiciones con 1,5% de la sal referenciado en la tabla 6.1 cada uno de ellos disueltos en 60 ml de una solución 0,4N de HNO₃ para conformar concentraciones a 0,0293 M, 0,057M y 0,0859M de esta sal, respectivamente.

Los cambios de pH, previo a la adición de NH₄OH, se resume de la siguiente manera:

a) Al utilizar agua destilada para conformar la solución:



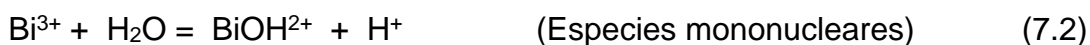
b) a los 5 minutos después de la adición del Bi(CH₃COO)₃, el pH del sistema Bi(CH₃COO)₃ - H₂O adquiere un valor de pH = 3,37

c) si se deja envejecer el sistema, durante 24 horas, el sistema Bi(CH₃COO)₃ - H₂O adquiere un valor de pH = 3,10

La primera reacción que se debe esperar al disolver el acetato de bismuto en el agua es la disociación y si esta fuera completa se tendría que:



obteniéndose iones de Bi^{3+} y CH_3COO^- que se hidrolizan al entrar en contacto con el agua. Por otro lado, dada la gran disminución de pH del sistema se puede concluir que en él se desarrollaron reacciones de hidrólisis espontánea, y condensación, conformándose especies acuó de Bismuto a través de reacciones como las siguientes [19].



Pero, dependiendo de la concentración de la sal de bismuto, se pueden generar otras especies como el $\text{Bi}(\text{OH})_2^+$ o la especie polinuclear como $\text{Bi}_9(\text{OH})_{20}^{7+}$ [19].

Con el fin de favorecer la disociación del precursor de bismuto, y las reacciones de hidrólisis y condensación en el sistema, se adicionó HNO_3 , conformándose una solución 0,4 N de HNO_3 . Estas condiciones se seleccionaron después de realizar varias pruebas de las que se eligió la mejor opción tanto en acidificación del sistema como de temperatura. Es importante controlar tanto el valor de la temperatura como la duración del tratamiento para favorecer la reproducibilidad del proceso a través de garantizar que la naturaleza de las especies en solución, y los compuestos que precipitan, sean las mismas al trabajar con condiciones de síntesis similares.

Una vez obtenida la solución transparente se adicionó el agente precipitante, hidróxido de amonio NH_4OH (marca Mallinckrodt # CAS 1336-21-6) para favorecer las reacciones de hidrólisis en el sistema. El comportamiento de la solución durante la adición del NH_4OH , fue monitoreado a través de las

curvas de valoración potenciométrica y conductimétrica. En la figura 7.1.1 se muestran las curvas de valoración correspondientes a las soluciones [0,0293] M, [0,057] M y [0,0859] M de Bi en una solución acuosa de 0.4 N de ácido nítrico. En las curva potenciométrica que se muestra en la figura 7.1.b, se destacan cinco (5) regiones si se considera la variación de la pendiente en la misma.

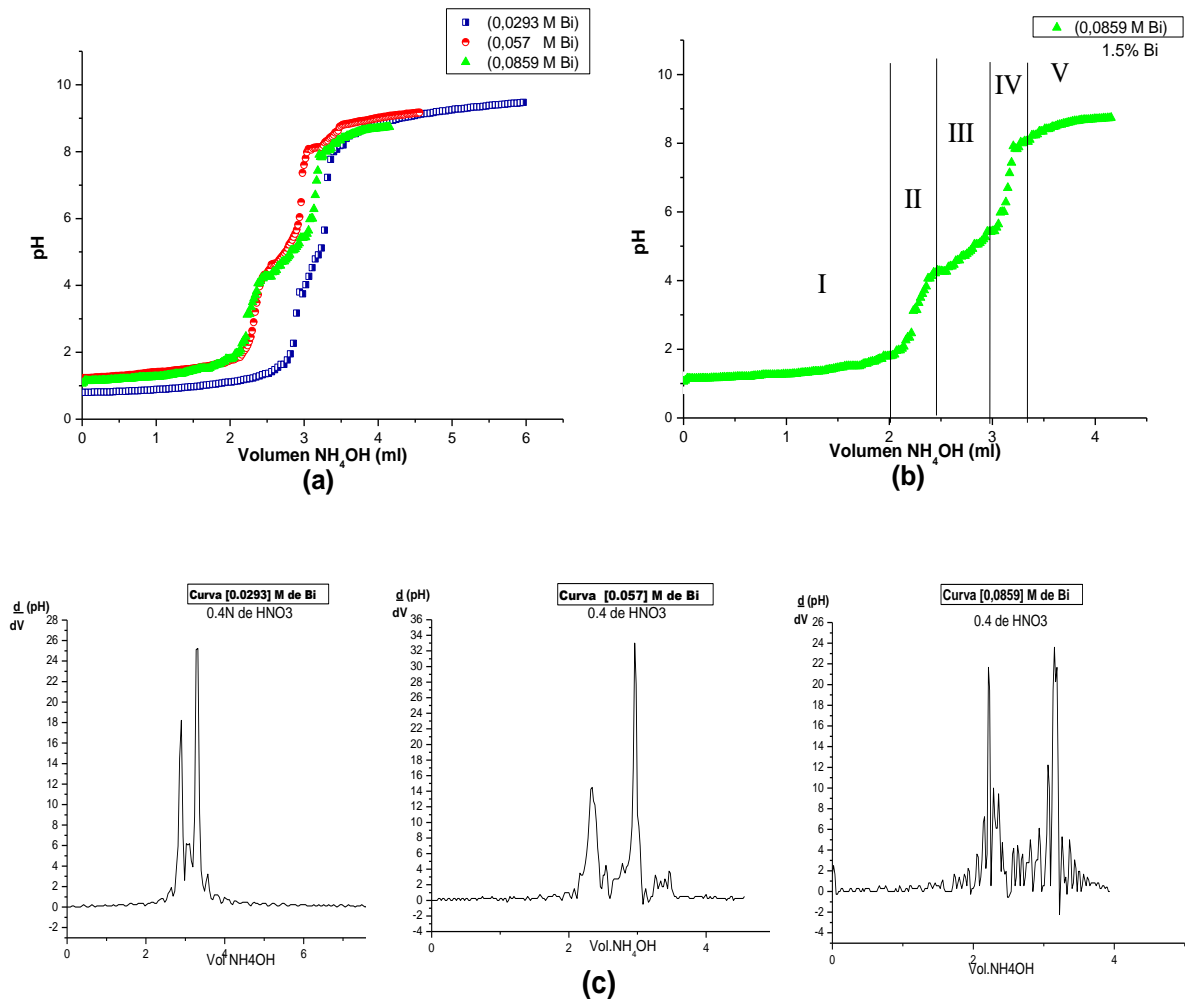
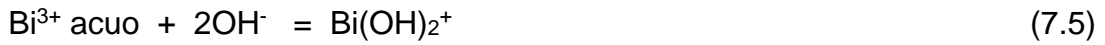
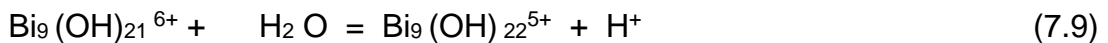
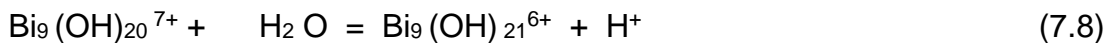
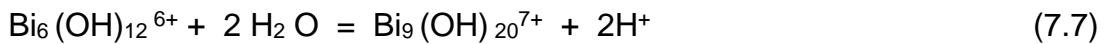


Figura 7.1. a) Curvas de valoración potenciométrica del precursor acetato de bismuto $\text{Bi}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ para las concentraciones [0,0293] M, [0,057] M y [0,0859] M de Bi en el sistema, disueltas en una solución 0,4N de HNO_3 . (b) Etapas para la curva de valoración potenciométrica del precursor acetato de bismuto $\text{Bi}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ para la composición [0,0859] M de Bi en el sistema. (c) Derivadas de la curva potenciométrica para evaluar los cambios de pendiente y por lo tanto los puntos equivalentes del sistema.

Durante la adición del NH_4OH , a la solución de acetato de bismuto- $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3$, se favoreció la conformación de especies mononucleares de bismuto, a través de reacciones como las siguientes [19]:



Por otro lado, partiendo de la hipótesis de que la especie polinuclear predominante a bajos valores de pH es la $\text{Bi}_6(\text{OH})_{12}^{6+}$ [19], se proponen las siguientes reacciones para justificar la formación de otras especies polinucleares [19].



donde los protones que se liberan, como producto de las reacciones, serían neutralizados por los OH^- provenientes del NH_4OH .

Las reacciones descritas anteriormente se relacionan con las regiones de la curva de valoración potenciométrica de la siguiente manera:

(a) Región I: pH 1,0 a 1,9:

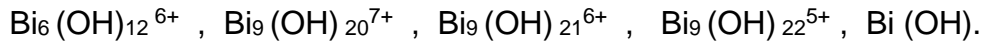
Alto consumo de OH^- que puede justificarse si se considera la formación de la siguiente especie [19,20].



Otras especies mononucleares que se pueden formar son el BiOH^{2+} y el BiOH^+ . Además se empiezan a favorecer reacciones de policondensación que permiten la formación del $\text{Bi}_6(\text{OH})_{12}^{6+}$, $\text{Bi}_9(\text{OH})_{20}^{7+}$.

b) Región II: pH 1,9 a 4,3:

Comienzan a conformarse en mayor cantidad especies polinucleares y embriones de la fase sólida, evidenciándose el proceso por una turbidez tenue del sistema que se acentúa rápidamente. Las especies predominantes serían según la literatura [19]:



(c) Región III: pH 4,3 a 5,4:

La formación de los núcleos es el proceso más importante: Los embriones alcanzan su tamaño crítico, y se empieza a evidenciar la presencia de pequeñas partículas en suspensión tal que la solución se torna totalmente turbia. Las especies predominantes serían: $\text{Bi}_9(\text{OH})_{22}^{5+}$ y $\text{Bi}_9(\text{OH})_{21}^{6+}$ según la literatura [19].

d) Región IV: pH 5,4 a 8,0:

El proceso más importante es el crecimiento de los núcleos donde los iones y especies polinucleares, a través de reacciones de olación y oxolación, empiezan a adicionarse a los núcleos ya existentes. La especie predominante sería el $\text{Bi}_9(\text{OH})_{22}^{5+}$.

e) Región V: pH > 8,0 :

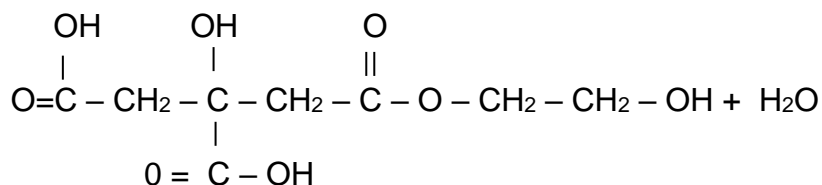
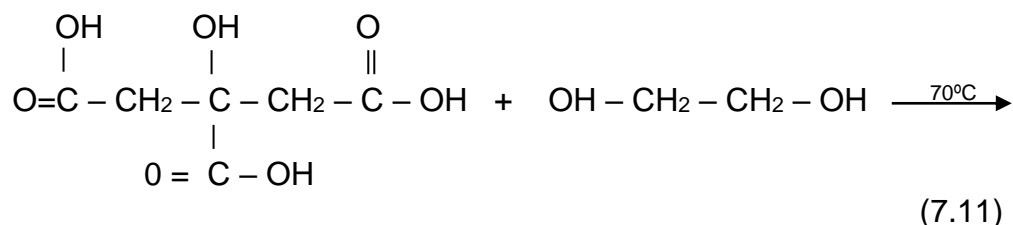
Las especies predominantes según la literatura [19] serían:

- Para pH entre 8,0 y 10,0: $\text{Bi}_9(\text{OH})_{22}^{5+}$ y $\text{Bi}(\text{OH})_3$
- Para pH mayor que 10,0: $\text{Bi}(\text{OH})_3$ y $\text{Bi}(\text{OH})_4$ en pequeño porcentaje.

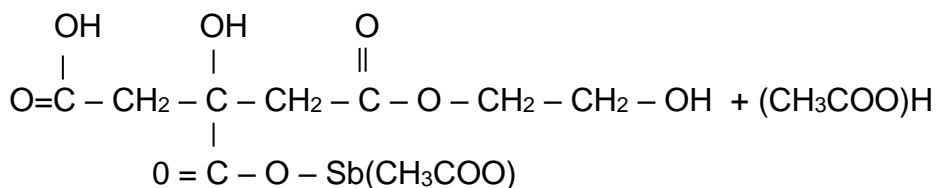
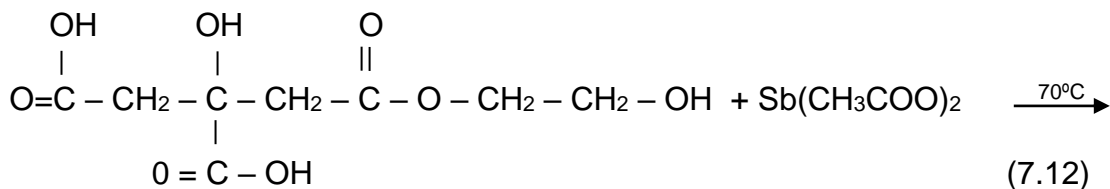
Los fenómenos más importantes que deben ocurrir en esta última región son los de redisolución de las partículas coloidales y la aglomeración de las mismas.

7.1.2. Hidrólisis y Precipitación del Antimonio

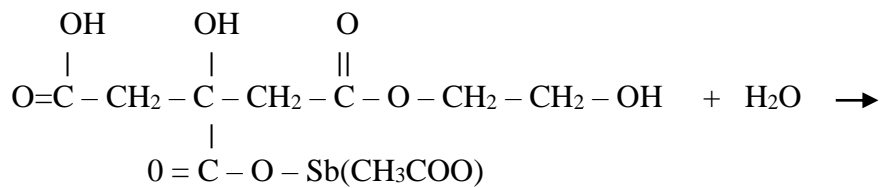
Para conocer el comportamiento de las soluciones acuosas de sales de antimonio se utilizó el precursor acetato de antimonio Sb (CH₃COO)₂ (marca ALDRICH # CAS 3646-76-3). Para favorecer la disociación del precursor de antimonio, y debido a que el acetato de antimonio no se disuelve en el agua ni en una solución con ácido nítrico, fue necesario utilizar una mezcla de ácido cítrico y etilenglicol. Inicialmente, se adicionó el ácido cítrico al etilenglicol, calentado a 70°C, para favorecer una reacción de esterificación que se puede representar así:



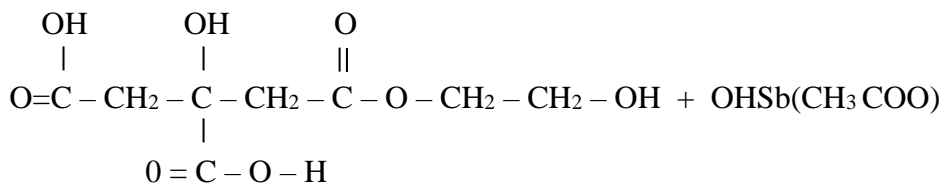
Esta reacción se realizó utilizando una relación 1 : 4 molar de ácido cítrico con etilenglicol. A la solución obtenida se adicionó acetato de antimonio representándose la siguiente reacción al interior del sistema:



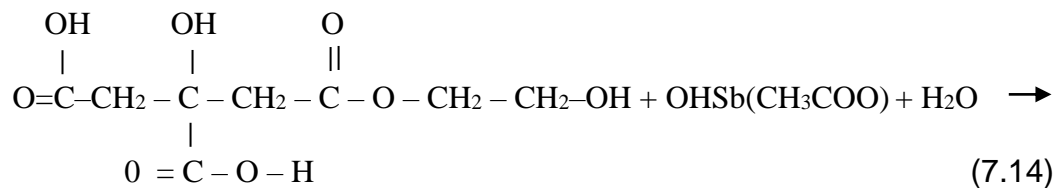
La cantidad de acetato de antimonio adicionado fue de 12 gr. para 1 mol de etilenglicol y ¼ de mol de ácido cítrico. Esta cantidad es adecuada para la proporción de etilenglicol y ácido cítrico utilizada. Si se utiliza una menor cantidad de acetato de antimonio el compartimiento del sistema cambia como lo indican las curvas de valoración potenciométrica de la figura 7.2, tal que la precipitación ocurre a un pH elevado, ocasionando cambios en las especies presentes en el sistema así como en el tamaño de las partículas. Además, al utilizar una mayor cantidad de acetato de antimonio en la solución, el sistema comienza a adquirir un color amarillo transparente lo que indica un cambio en el estado de oxidación del antimonio. Si la cantidad de acetato de antimonio es alta, este no se disolvería completamente en la solución porque el sistema se saturaría. Posteriormente, se adicionó agua al sistema para favorecer la hidrólisis de los complejos de antimonio, tal que:

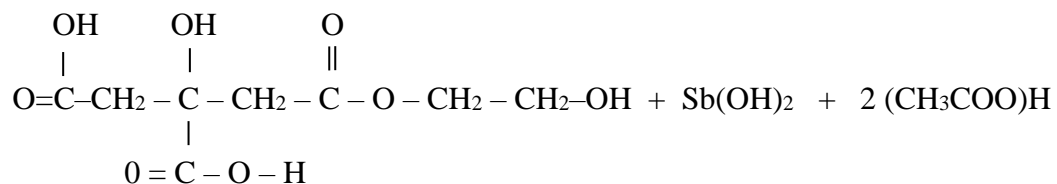


(7.13)

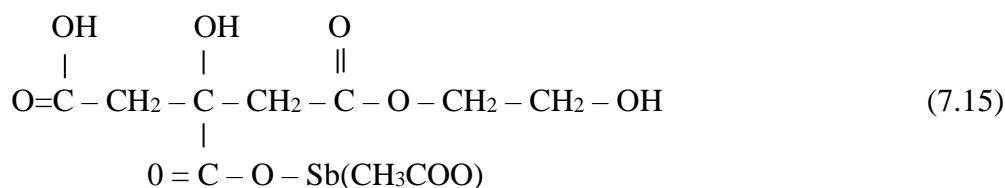


que podría llevar a la obtención de hidróxido de Sb a través de las siguientes reacciones:





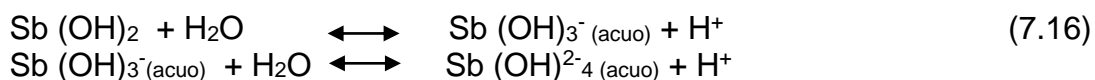
Por lo tanto, para lograr una buena disociación del Sb se deberían utilizar por lo menos 2 moles de H₂O por cada mol de especie compleja de antimonio del tipo:



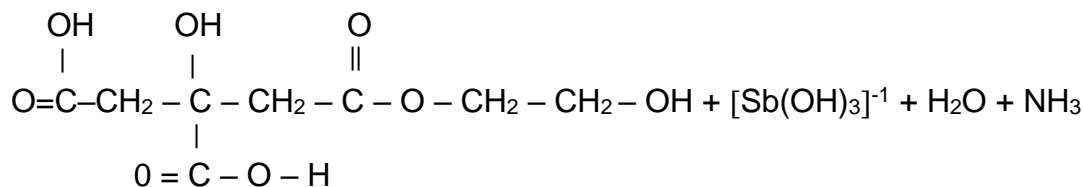
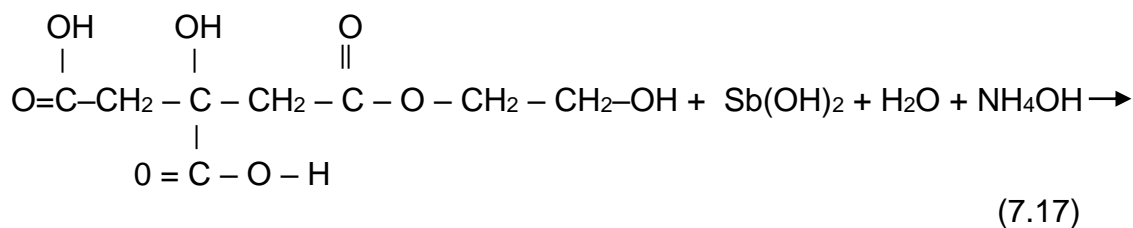
Si se adiciona una cantidad menor de H₂O no se logra una precipitación eficiente de los compuestos de antimonio, probablemente Sb (OH)₂ de acuerdo a la reacción 7.14, como se pudo observar experimentalmente.

El peso molar de la especie compleja de antimonio sería de 415,75 gr/mol y el peso molar del agua es de 18 gr/mol, por lo que el mínimo peso de agua a utilizar sería de 36 gr para 415gr del ester formado. Para evitar la baja actividad en la precipitación, durante el proceso, la cantidad de agua utilizada en este sistema fue entre 80 o 90 gr para favorecer el desarrollo de las reacciones anteriores y obtener como productos los de la reacción 7.14.

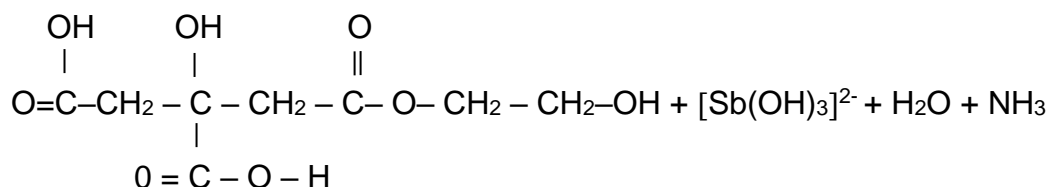
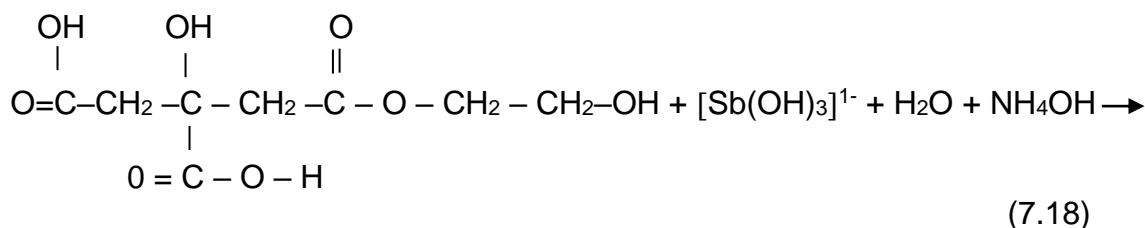
Si la cantidad de agua es mucho mayor a 2 moles se pueden favorecer otros tipos de reacciones, como las siguientes:



Con el fin de favorecer las reacciones de hidrólisis de los complejos de Sb en el sistema se adicionó hidróxido de amonio para conformar especies mono y polinucleares que se deben unir para formar los embriones y posteriormente los núcleos. Las reacciones que pueden ocurrir en el sistema son las siguientes:



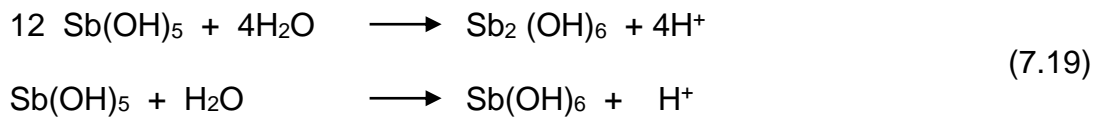
Además, si continúan con las reacciones de hidrólisis de la especie de antimonio se obtendría:



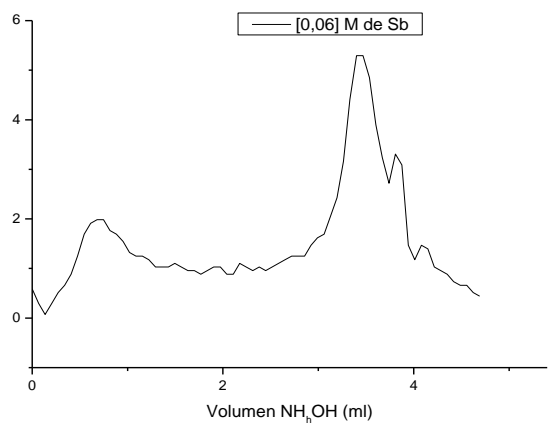
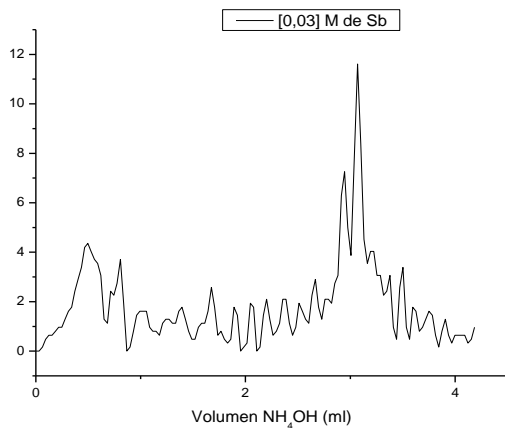
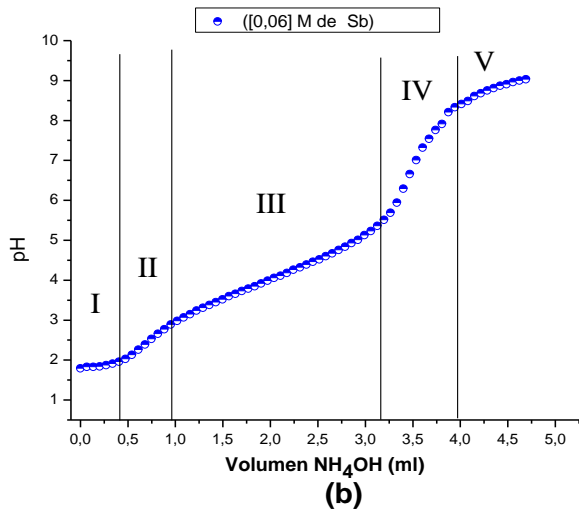
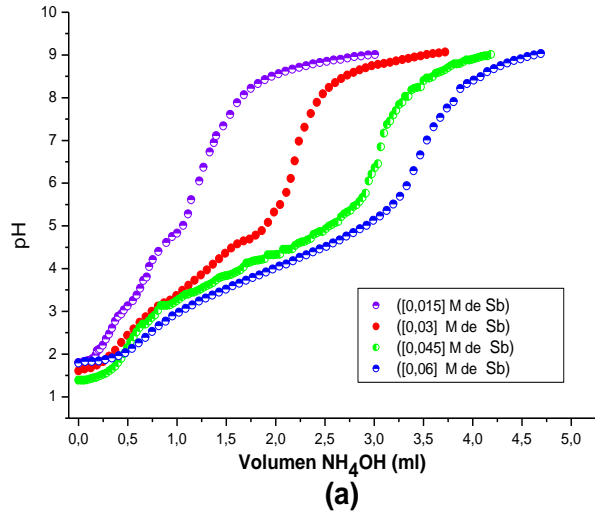
En estas reacciones gran parte del NH_3 se volatiliza y algunos H^+ que quedan sueltos se unen con otros OH^- para formar agua. A medida que se adiciona el NH_4OH , la solución se enriquece con grupos OH^- que al reaccionar con las especies mononucleares de Sb dan origen a especies polinucleares de este catión.

La adición del NH_4OH favorece las reacciones de hidrólisis y condensación tal como se observa experimentalmente al formarse el precipitado en el seno de la solución; las curvas de valoración potenciométrica contienen información sobre estas reacciones y otros procesos. Considerando el cambio de la pendiente de la curva se pueden definir 5 regiones. La solución cambia de una condición de transparencia total a una de turbidez y el color

blanco de la suspensión se incrementa. Con relación al proceso de hidrólisis se espera, según la literatura [19,20], que para valores bajos de pH ($\text{pH} < 4$) predomine el $\text{Sb}(\text{OH})_2$ y el $[\text{Sb}(\text{OH})_3]^{2-}$; este último hidróxido se forma al reaccionar el $\text{Sb}(\text{OH})_2$ con el agua presente en el sistema. Para valores altos de pH, según la literatura [19,20], no se deben formar especies poliméricas de Sb(III) por lo que el sistema no debería adquirir una apreciable viscosidad al incrementar el pH. Para altos valores de pH se puede presentar cambio en el estado de oxidación del antimonio pasando de Sb(III) a un Sb(V). Considerando la presencia en la solución de Sb(IV) se pueden dar algunas reacciones que permitirían la formación de ácido antimónico como $\text{Sb}(\text{OH})_5^{+2}$ o $\text{H}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ que reaccionaría fácilmente con las moléculas de agua para formar especies polinucleares tal como se indica en las siguientes reacciones [19,20]:



Tomando las reacciones propuestas, y considerando lo que se observa en el sistema durante la adición del NH_4OH , se pueden identificar las siguientes regiones en la curva de valoración potenciométrica (figura 7.2.)



(c)

Figura 7.2. (a) Curvas de valoración potenciométrica del precursor acetato de antimonio $\text{Sb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ para las concentraciones $[0,015]\text{M}$, $[0,03]\text{M}$, $[0,045]\text{M}$ y $[0,06]\text{M}$ de Sb en el sistema, disueltas en una solución de ácido cítrico y etilenglicol en una relación 1:4 molar y posteriormente en 100 ml de agua (b) Etapas del proceso a medida que se adiciona el NH_4OH a la solución del precursor acetato de antimonio

$\text{Sb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, para la concentración $[0,045]\text{M}$ de Sb. (c) Derivadas de la curva potenciométrica para evaluar los cambios de pendiente y determinar los puntos de equivalencia, para las concentraciones mas relevantes como $[0,03$ y $0,06]$ M de Sb.

a) Region I: pH 1,3 a 2,0:

Alto consumo de OH^- . En esta etapa las especies predominantes de antimonio serían $\text{Sb}(\text{OH})_2^+$, $\text{Sb}(\text{OH})_3$ y $\text{Sb}(\text{OH})_4^{-1}$ que se formarían por la reacción del complejo de antimonio con el agua y la adición del NH_4OH .

b) Region II: pH 2,0 a 2,8:

Se incrementa la cantidad de especies $\text{Sb}(\text{OH})_3$ y $\text{Sb}(\text{OH})_4^{-1}$ en el sistema.

c) Región III: pH 2,8 a 3,4:

Esta etapa de caracteriza por la formación de especies polinucleares como $\text{Sb}_2(\text{OH})_6$ y especies mononucleares nuevas como $\text{Sb}(\text{OH})_5^{2-}$ y $\text{H}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$.

d) Región IV: pH 3,4 a 8,6:

Se incrementa la formación de especies polinucleares y se empieza a evidenciar la formación de embriones por una turbidez muy tenue en el sistema a un pH de 7,9; la turbidez se incrementa rápidamente debido a la formación de los núcleos, tal que el sistema se torna totalmente blanco.

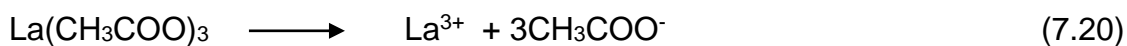
e) Región V: pH > 8,6:

Las especies predominantes en este sistema son $\text{Sb}(\text{OH})_6^{3-}$, $\text{Sb}_2(\text{OH})_6$ y $\text{Sb}(\text{OH})_5^{2-}$ y se presenta el crecimiento de las partículas coloidales así como la aglomeración de las mismas.

7.1.3. HIDRÓLISIS Y PRECIPITACIÓN DE LANTANO $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3$

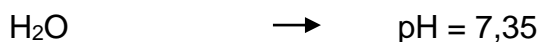
Para el estudio de la hidrólisis y precipitación del lantano se utilizó como precursor el acetato de lantano $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ (marca ALDRICH # CAS 22306-37-2) del cual se disolvieron 0,108 gr del compuesto en agua para conformar una disolución $0,025\text{M}$ de esta sal.

El $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, al igual que $\text{Bi}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, debe sufrir una disociación parcial que se puede representar a través de la siguiente reacción:



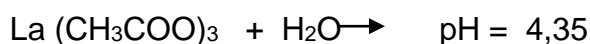
Los cambios más importantes del pH que sufre la solución del precursor se pueden resumir así:

a) Al utilizar agua destilada para conformar la solución:

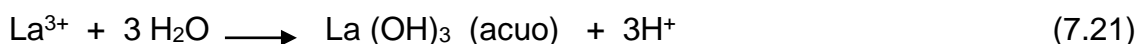


b) a los 5 minutos después de la adición del $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, el pH del sistema $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{La} - \text{H}_2\text{O}$ adquiere un valor de $\text{pH} = 4,51$

c) si se deja envejecer el sistema, durante 24 horas, el mantiene prácticamente su valor de pH:



Debido a la disminución del pH en el sistema con lantano, aunque el cambio no es tan significativo como para el sistema con bismuto, se puede concluir que al interior de la solución deben ocurrir reacciones de hidrólisis tales como las que se reportan en la literatura [19,20].



Por otro lado, el La^{3+} puede comenzar a formar especies polinuclares cuando existen 9 iones OH^- o más solvatando al lantano [19]; las especies que se pueden conformar son $\text{La}_5(\text{OH})_9^6$ y $\text{La}_5(\text{OH})_{10}^8$ propuestas por Biedermann y Ciavatta, [20]. Ellos también sugirieron la formación de $\text{La}(\text{OH})_5^+$ basados en

una pequeña variación de la energía de reacción donde observaron como la concentración de La^{3+} se incrementaba.

Para favorecer la disociación del acetato de lantano se adicionó ácido nítrico (marca Mallinckrodt) conformándose una solución 0,1N de HNO_3 .

La adición del NH_4OH a la solución de acetato de lantano – H_2O – HNO_3 se ven favorecidas las reacciones que permiten la formación de especies mononucleares y polinucleares a través de reacciones de hidrólisis y policondensación, respectivamente. En la figura 7.3 se indican las curvas de valoración potenciométrica del sistema en La para diferentes concentraciones.

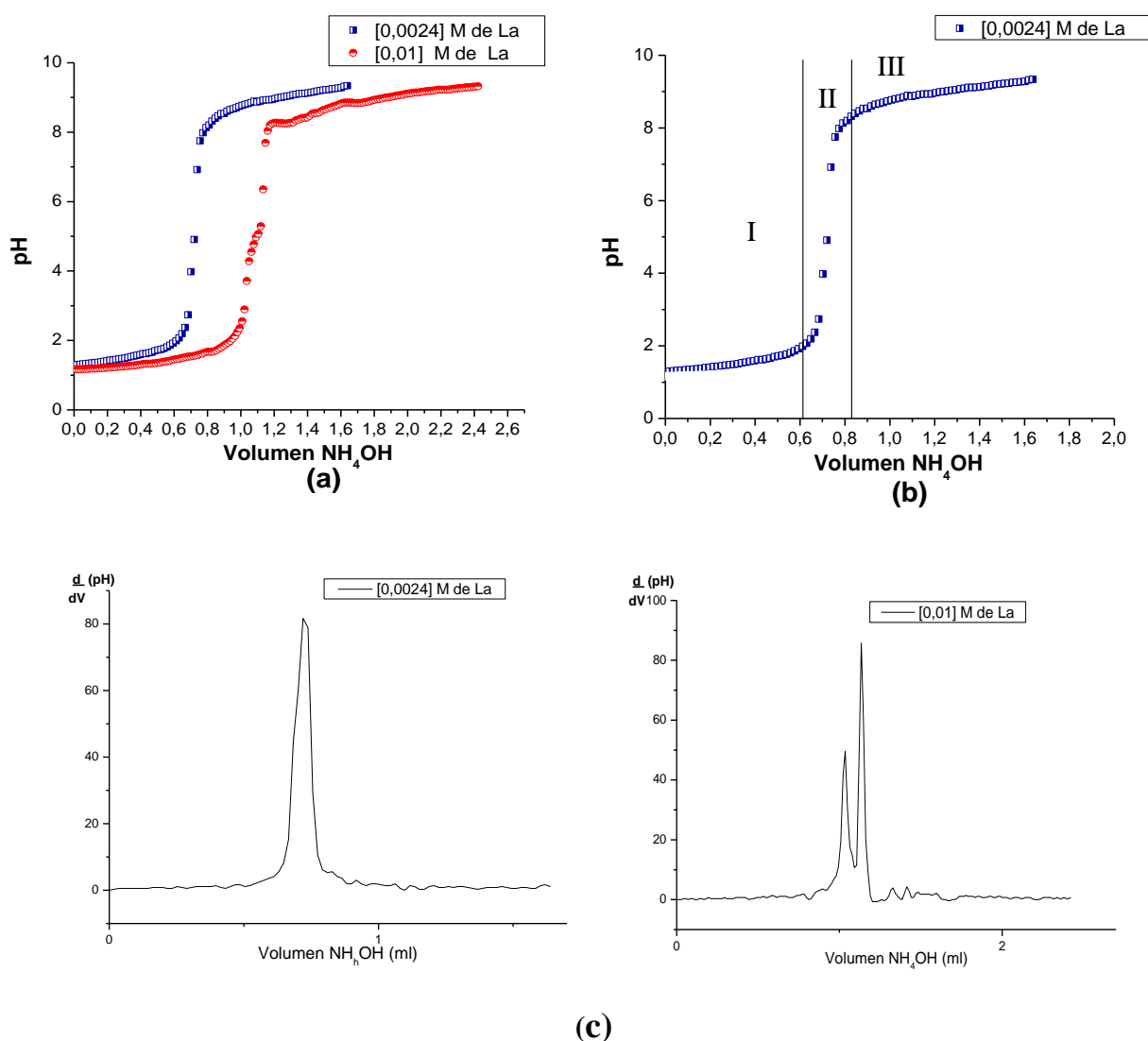


Figura 7.3. (a) Curva de valoración potenciométrica del precursor acetato de lantano $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ para las concentraciones [0,0024] M y [0,01] M de La en agua. (b) Etapas del proceso durante la adición del NH_4OH al sistema que contiene el acetato de lantano $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ para la concentración [0,0024] M de La en el sistema. (c) Derivadas de la curva potenciométrica para evaluar los cambios de pendiente y determinar los puntos de equivalencia.

a) Region I: pH 1,3 a 2,0:

Alto consumo de OH⁻. En esta etapa las especies predominantes de lantano son La³⁺, La (OH)₄⁻, La (OH)₃ y La (OH)₂⁺ que se formarían por la reacción del acetato de lantano con el agua y la adición del NH₄OH.

b) Region II: pH 2,0 a 8,3:

En esta etapa aumentan inicialmente las especies que se presentan en la etapa 1 y aparecen especies como La(OH)₅⁺ y al final de la etapa aparecen las especies La₅ (OH)₉⁺⁶ y La₅ (OH)₁₀⁺⁵ que se unen entre si para formar las partículas.

c) Región III: pH > 8,3:

Las especies predominantes en este sistema son La₅ (OH)₉⁶ y La₅ (OH)₁₀⁵, que forman los núcleos los cuales crecen por la adición de estas especies polinucleares.

7.1.4. HIDRÓLISIS Y PRECIPITACIÓN DEL NITRATO DE ALUMINIO Y ACETATO DE CINC.

El comportamiento de los cationes aluminio y cinc se ha tratado ampliamente en la literatura [9,11,14,15,16,17]. En la referencia [14,15,16,17] se utilizó el mismo precursor y el mismo método. Las curvas de valoración potenciométrica del aluminio y el cinc para las molaridades utilizadas en este trabajo se muestran en las figuras 7.4 y 7.5.

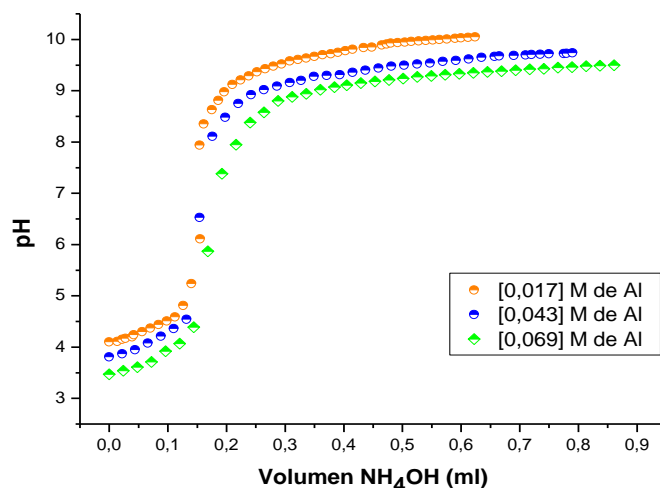


Figura 7.4. Curvas de valoración potenciométrica del precursor nitrato de aluminio $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ para las composiciones [0,017] M, [0,043] M y [0,069] M de La en el sistema, disueltas en agua.

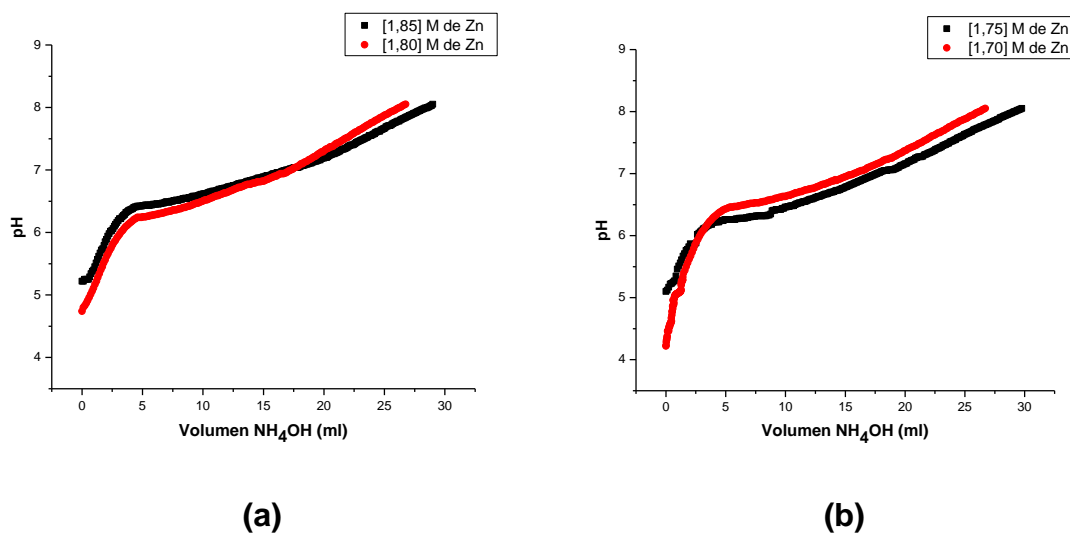


Figura 7.5. (a) Curvas de valoración potenciométrica del precursor acetato de cinc para las composiciones [1,85] M y [1,80] M pertenecientes al 99,5% y 99% de Zn en el sistema que se encuentran disueltas en 0.1N de ácido nítrico. (b) Curvas de valoración potenciométrica del precursor acetato de cinc para las composiciones [1,75] M y [1,70] M pertenecientes al 98,5% y 98% de Zn en el sistema. [0,069] M de La en el sistema, que se encuentran disueltas en 0.1N de ácido nítrico.

7.1.5. VALORACIÓN CONDUCTIMÉTRICA

El análisis del comportamiento de los cationes en el agua se completo utilizando valoración conductimétrica. Este análisis muestra que una coherente correspondencia entre las curvas y que las etapas establecidas utilizando valoración potenciométrica son correctos. En la figura 7.6 (a) se muestran las

curvas de valoración conductimétrica correspondiente a diferentes concentraciones de Bi $(\text{CH}_3\text{COO})_3$. En la figura 7.6 se muestran las curvas de valoración conductimétrica para los sistemas de antimonio, 7.6 (a) y lantano 7.6 (b).

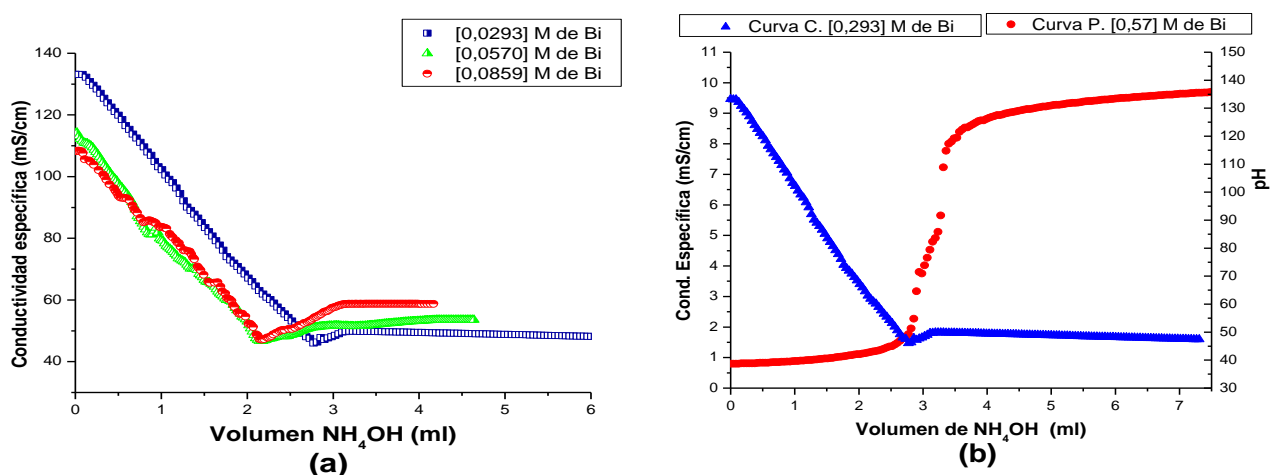


Figura 7.6. (a) Curvas de valoración conductimétrica del precursor acetato de bismuto $\text{Bi}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ para las concentraciones [0,0293] M, [0,057] M y [0,0859] M de Bi disuelto en una solución 0,4N de HNO_3 . (b) Curvas de valoración potenciométrica y conductimétrica obtenidas para el precursor acetato de bismuto $\text{Bi}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ para una concentración de [0,0293] M de Bi en agua acidificada.

Como se puede observar en la figura 7.6 (b), la correspondencia de la curva potenciométrica y conductimétrica, para la muestra [0,0293] M de Bi, es muy coherente dado que las regiones que determinan con las dos técnicas, considerando el cambio de pendiente es la misma. Algo similar sucede para los otros sistemas estudiados. La primera zona de las curvas de valoración conductimétrica corresponde a la valoración de un ácido fuerte. A continuación, tanto para el sistema con Bi como para la de La, se alcanza una condición de conductividad constante. Diferente es lo que ocurre para el sistema con Sb,

antes de alcanzar la condición de conductividad constante se tiene una zona que corresponde a la valoración de una especie de naturaleza ácido débil.

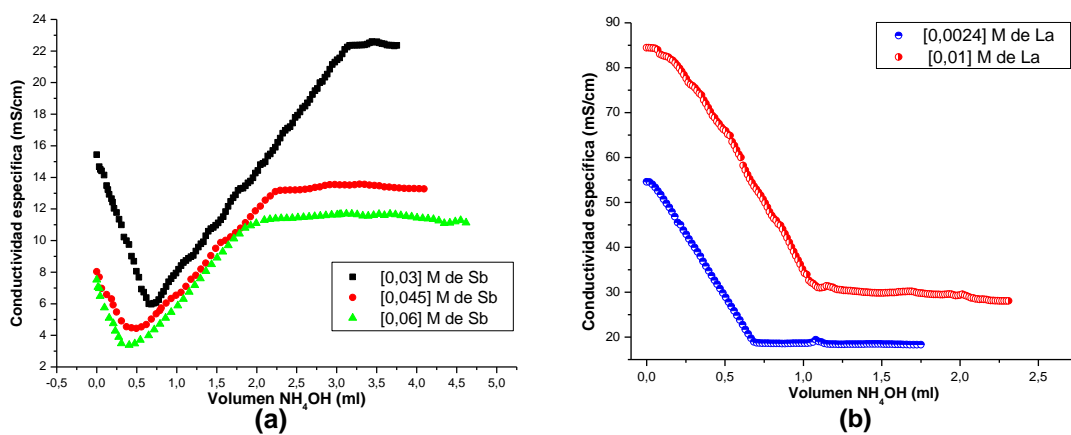


Figura 7.7. (a) Curvas de valoración conductimétrica para el precursor acetato de antimonio $\text{Sb}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ las concentraciones [0,03]M, [0,045]M y [0,06]M de Sb en agua. (b) Curvas de valoración conductimétrica del acetato de lantano $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ con concentraciones [0,0024] M y [0,01] M de La en agua.

Como se ve en las graficas anteriores las concentraciones se presentan en porcentaje molar de acuerdo a los gramos utilizados que corresponden a los porcentajes de la tabla 6.3 y al solvente utilizado.

7.1.6. Mezcla de las suspensiones y lavados.

Una vez obtenidas las curvas potenciométricas y conductimétricas, se estableció el pH indicado para la precipitación de cada precursor, para el precursor de cinc el pH mas indicado es 8,1 pero debido a que las otras suspensiones se encuentran con un pH mas alto y los núcleos de oxido de cinc se redisuelven por encima de 8,5 en la mezcla el pH debe estar cercano a 8,5 y no superior, lo que desfavorecería la obtención del polvo cerámico con las propiedades de interés [14, 15, 16], debido a esto el precursor de cinc se llevo a un pH de 7,8. Para el precursor de bismuto el pH mas indicado es 8,7 pero por lo antes mencionado el pH al que se llevó fue de 8,45. Para el precursor de antimonio el pH mas indicado es 9,1 y al igual que los otros precursores se bajó el pH a 8,8. Para el precursor de lantano el pH mas indicado es 9,2 pero se trabajo con un pH de 8,8. Para el precursor de aluminio el pH mas indicado es 9,1 pero se trabajó con un pH de 8,8. Una vez se obtuvo los precipitados se procedió a mezclar y agitar las suspensiones, las cuales quedaron con un pH de 8,51, luego se procedió a agitar con el ultraturrax T-50 para romper aglomerados y homogeneizar la muestra, y así llegar a la etapa de filtrado, donde el polvo obtenido es lavado con agua tres veces y filtrado tres veces mas, esto para obtener otras nuevas fases cristalinas en el polvo cerámico que sean mas cercanas a las de interés, luego la muestra se deja secar a 60°C por 12 horas y por ultimo es macerada.

7.1.7. Tratamiento térmico.

Una vez se obtuvo el polvo cerámico se realizó un tratamiento térmico a diferentes temperaturas, cada muestra se llevo a una temperatura específica y con velocidad constante, las temperaturas escogidas por muestra fueron: (250°C, 300°C, 400°C y 500°C) para determinar en cual de ellas se elimina completamente la parte orgánica, la cual esta presente en la muestra y se preveía influiría en que la muestra tuviera una baja densidad, que mas adelante se corroboró con infrarrojo y las densidades de cada muestra y no solo esto la parte orgánica también influyó en la porosidad de la muestra y bajas características eléctricas del coeficiente α como se comentará mas adelante. Una vez evaluado, se concluyó que el mejor tratamiento térmico, previo a la sinterización, debe ser a 500°C.

Como después de este tratamiento se forman algunos aglomerados, fue necesaria la etapa de molienda en un molino de atricción con esferas de agata de 1 milimetro de diámetro ($R= \frac{1}{2}$ mm).

7.2 FASES CRISTALINAS PRESENTES EN EL POLVO CERÁMICO.

Para determinar las diferentes fases cristalinas presentes en las muestras estudiadas al variar la concentración de los precursores utilizados, así como la evaluación de las mismas al someter los sólidos a diferentes lavados y tratamientos térmicos, se realizó la caracterización de los sólidos utilizando DRX.

7.2.1 Diferentes Composiciones.

Para conocer el efecto del bismuto y antimonio sobre las fases cristalinas presentes en las muestras, se obtuvieron los difractogramas de los polvos cerámicos P1L0, P2L0 Y P3L0, figura 7.8, muestras obtenidas al mezclar las suspensiones; en ellos se observan diferentes fases cristalinas presentes. Analizando los difractogramas correspondientes a P1L0 y P2L0 se puede determinar el efecto del cambio de concentración de Sb y comparando P1L0

y P3L0 el se puede determinar el efecto del cambio de concentración de Bi; las composiciones de estas muestras se dan en la tabla 6.3.

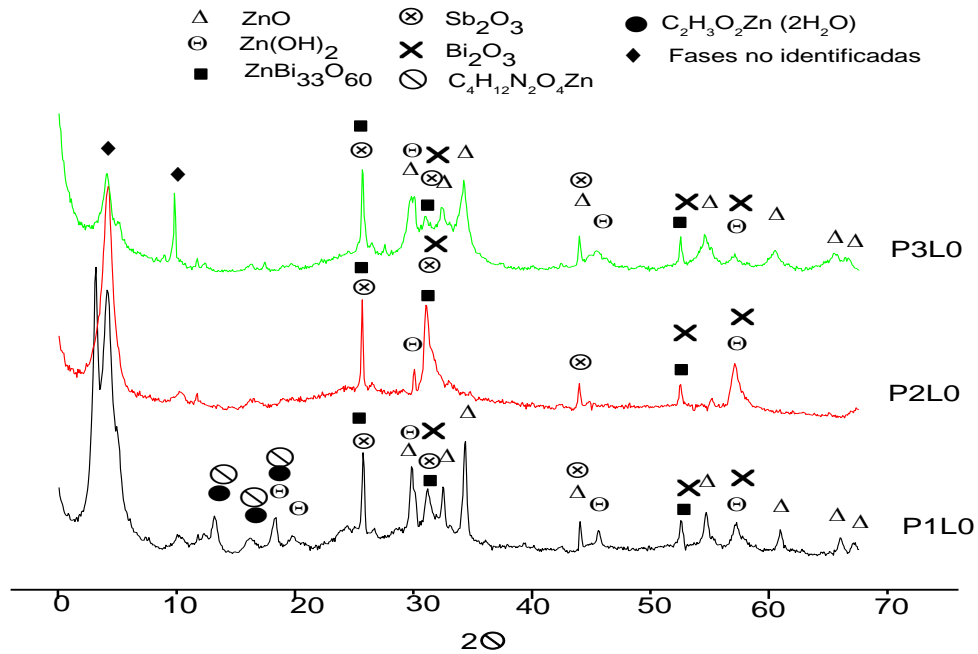


Figura 7.8. Difractogramas de las muestras P1L0, P2L0 y P3L0 que presentan diferente concentración de Sb y/o Bi.

Los difractogramas P1L0 y P2L0 corresponden a las muestras con porcentajes de antimonio del 1,0% y 2,0%, respectivamente. En el difractograma correspondiente a P1L0 son evidentes los picos de las fases C₄H₁₂N₂O₄Zn y C₂H₃O₂Zn(2H₂O), los cuales no son evidentes en P2L0. En las dos muestras se observan picos agudos pertenecientes a óxidos como ZnO, Sb₂O₃ y ZnBi₃₃O₆₀.

La muestra P3L0 presenta picos bien definidos, donde la fase ZnO (Cincita) es muy evidente; los picos correspondientes al C₂H₃O₂Zn(2H₂O) y al C₄H₁₂N₂O₄Zn no aparecen al igual que en P2L0. Las muestras P1L0 y P3L0 son muy similares como se ve en el difractograma ya que tenían una concentración de antimonio del 1,0% en moles y lo que se varió fue la concentración de bismuto, 0,5% en moles para P1L0 y 1,0% en moles para P3L0 lo que marco la única diferencia los picos correspondientes al C₂H₃O₂Zn(2H₂O) y al C₄H₁₂N₂O₄Zn. Comparando los difractogramas de

P1L0 y P2L0, con diferente concentración de antimonio, y P1L0 con P3L0, diferente concentración de bismuto, se puede concluir que en la muestra P2L0 no es evidente la presencia de ZnO (Cincita) y Zn(OH)₂ y es muy evidente la presencia del ZnBi₃₃O₆₀ y Bi₂O₃. En la tabla 7.1. se indican los PDF correspondientes a las fases cristalinas de los anteriores difractogramas correspondientes al grupo con Sb y sin La.

Tabla 7.1. Fases cristalinas presentes en los difractogramas P1L0, P2L0 y P3L0.

Fases Cristalinas Presentes	PDF
ZnO Cincita	(PDF 21-1486)
Zn(OH) ₂	(PDF 12-479)
Sb ₂ O ₃	(PDF 42-1466)
Bi ₂ O ₃	(PDF 41-1449)
C ₄ H ₁₂ N ₂ O ₄ Zn	(PDF 27-1482)
C ₂ H ₃ O ₂ Zn(2H ₂ O)	(PDF 14-0902)

Aunque se observan picos muy pequeños de Al₂O₃ correspondientes al PDF (46-1215) no se tomo en cuenta debido a su baja intensidad lo cual no permite tomarla como una fase que aparezca con total seguridad.

Para determinar el efecto de lantano sobre la estructura cristalina de los sólidos estudiados, sin presencia de antimonio, se tomaron los difractogramas de las muestras P5L0 y P6L0, figura 7.9.

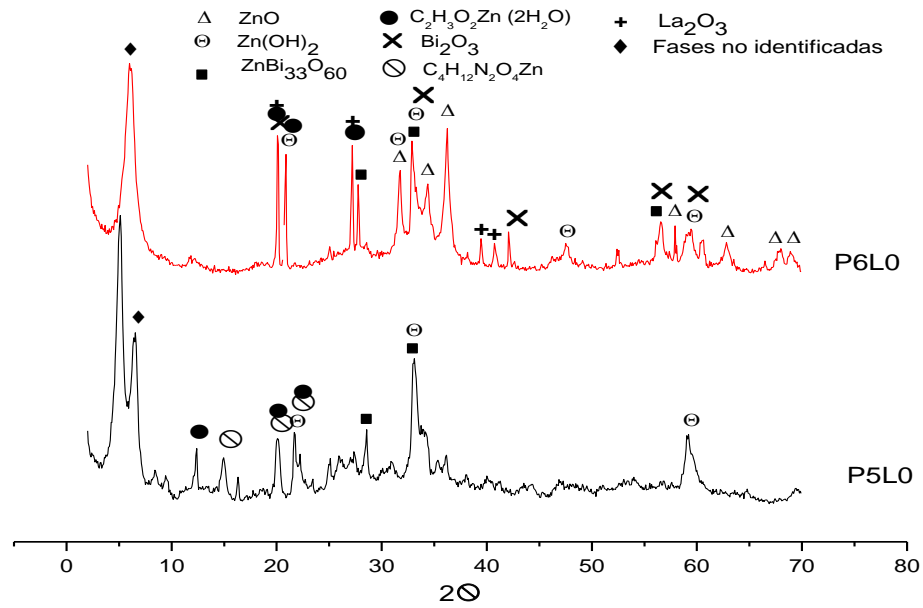


Figura 7.9. Difractogramas de las muestras P5L0 y P6L0 que presentan diferente contenido de La.

Observando los difractogramas correspondientes a P5L0 y P6L0 se puede destacar que en la muestra P5L0 no existe ZnO cristalino mientras que en P6L0 sí está presente. En el difractograma de la muestra P5L0 tampoco se evidencia la presencia de Zn(OH)₂, Sb₂O₃ y Bi₂O₃ que sí aparecen en P6L0. A su vez, el difractograma de P6L0 no presenta algunos picos que se encuentran a valores de 2θ entre 10 y 20 en el difractograma de la muestra P5L0 y que corresponden a la fase C₂H₃O₂Zn(2H₂O) y en cuanto a los picos de la fase C₄H₁₂N₂O₄Zn es mucho más evidente en la muestra P6L0 que en P5L0.

Al observar la composición de las muestras P5L0 y P6L0, tabla 6.3 y considerando los datos de los difractogramas, se puede concluir que el uso de una mayor cantidad de lantano favorecería la formación de óxidos como el ZnO, Bi₂O₃ y en menor cantidad de Sb₂O₃, picos que se observa sutilmente en la muestra P6L0. Diferente es el caso de las muestras P1L0 y P2L0 que contienen antimonio y no lantano, figura 7.8. En estos sólidos no se favorece la formación de óxidos, como por ejemplo el Bi₂O₃. Para la muestra con pequeña cantidad de lantano, P5L0 - 0,05% en moles, su difractograma presenta muchas diferencias con respecto al de 0,2% en moles. Esto se puede deber a que el La en pequeñas cantidades no

favorece la formación de los óxidos de interés mencionados anteriormente. Por otro lado, una concentración de 0,2% moles de lantano en la muestra favorece la formación de óxidos como Bi_2O_3 , Sb_2O_3 y ZnO

En la tabla 7.2 se indicará la tabla de los PDF de los anteriores difractogramas pertenecientes al grupo con La y sin Sb.

Tabla 7.2. Fases cristalinas presentes en los difractogramas P5L0 y P6L0.

Fases Cristalinas Presentes	PDF
ZnO Cincita	(PDF 21-1486)
$\text{Zn}(\text{OH})_2$	(PDF 12-479)
Bi_2O_3	(PDF 41-1449)
La_2O_3	(PDF 24-0554)
$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4\text{Zn}$	(PDF 27-1482)
$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Zn}(2\text{H}_2\text{O})$	(PDF 14-0902)

En los difractogramas de la figura 7.10 se observa que existen diferentes fases cristalinas presentes en las muestras P8L0 y P10L0, las cuales contienen diferentes concentraciones de antimonio y bismuto: 0,5% y 1,0% en bismuto y 1,0% y 2% en moles de antimonio.

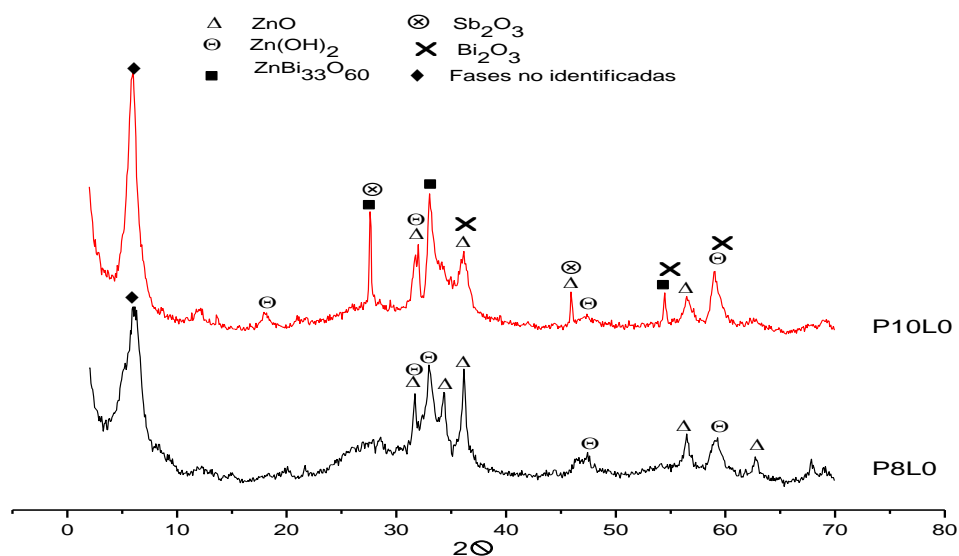


Figura 7.10. Difractogramas correspondientes a las muestras P8L0 y P10L0.

Los difractogramas correspondientes a las muestras P8L0 y P10L0 presentan un cambio importante en las fases que contienen bismuto, por ejemplo Bi_2O_3 y $\text{ZnBi}_{33}\text{O}_{60}$ las cuales en P8L0 no son evidentes; la mayor diferencia está en la presencia de la fase Sb_2O_3 en la muestra P10L0 no así en P8L0 (ver figura 7.10).

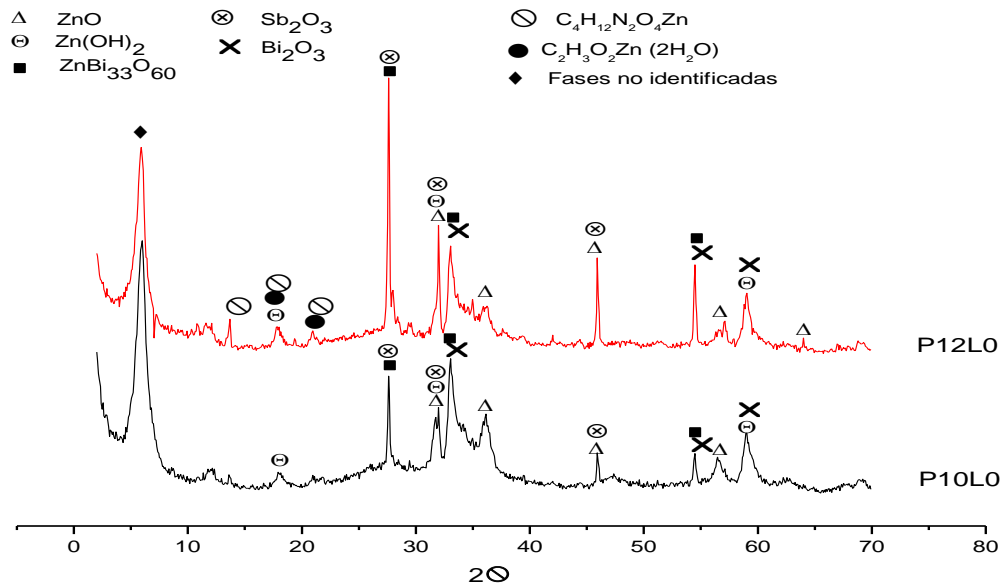


Figura 7.11. Difractogramas correspondiente a las muestras P12L0 y P10L0.

Al analizar los difractogramas de los sólidos P10L0 y P12L0, se observa un aumento en la intensidad de los picos pertenecientes al óxido de antimonio que es coherente si se considera que el contenido de este catión es del, 1,0% para la muestra P10L0 y 2,0% para la muestra P12L0, tal que los picos en este último son mas intensos; además es evidente la existencia de Bi_2O_3 en las muestras, no así del ZnO cristalino. Las muestras P10L0 y P12L0 contienen todos los aditivos y dopantes que se deseaban analizar en el sistema Zn – Bi – Al – La – Sb. Los picos en los difractogramas correspondientes a estas muestras (figura 7.11) se pueden asociar a los óxidos de Bi, Al y Sb y a las fases más importantes del Zn^{2+} , como el ZnO , el $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_6\text{ZnH}_2\text{O}$, y el compuesto $\text{ZnBi}_{33}\text{O}_{60}$.

7.2.2 Efecto del tratamiento térmico y lavados.

Para determinar el efecto del proceso del lavado con agua de las muestras obtenidas al mezclar las suspensiones de los diferentes cationes, y del tratamiento térmico al que fueron sometidas, se utilizó difracción de rayos x.

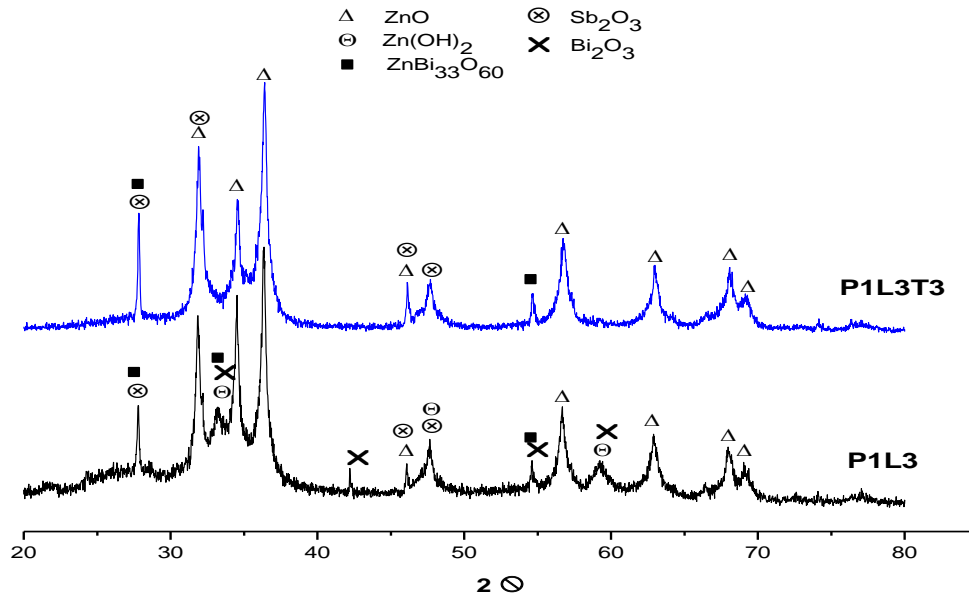


Figura 7.12. Difractogramas correspondientes a las muestras P1L3, con tres lavados, y P1L3T3, con tres lavados y tratada térmicamente a 300°C.

En los difractogramas correspondientes a las muestras P1L3, tercer lavado y tratada a 300°C, Figura 7.12, se observa la presencia de las fases de ZnO, Zn(OH)₂, Sb₂O₃, y Bi₂O₃, picos muy bien definidos que con el tratamiento térmico se definen mucho mejor. Las fases cristalinas presentes en las muestras P1L3 y P1L3T3 se resumen en la tabla 7.3.

Tabla 7.3. Fases cristalinas presentes en los difractogramas P1L3 y P1L3T3.

Muestra	Fases Presentes	PDF
P1L3	ZnO Cincita	(PDF 21-1486)
	Zn(OH) ₂	(PDF 12-479)
	Sb ₂ O ₃	(PDF 42-1466)
	Bi ₂ O ₃	(PDF 41-1449)
P1L3T3	ZnO Cincita	(PDF 21-1486)
	Zn(OH) ₂	(PDF 12-479)
	Sb ₂ O ₃	(PDF 42-1466)

Por otro lado, si las muestras sometidas al proceso de lavado se tratan térmicamente a 500°C se observa en sus correspondientes difractogramas que la cincita, ZnO, es la fase cristalina predominante (figura 7.13).

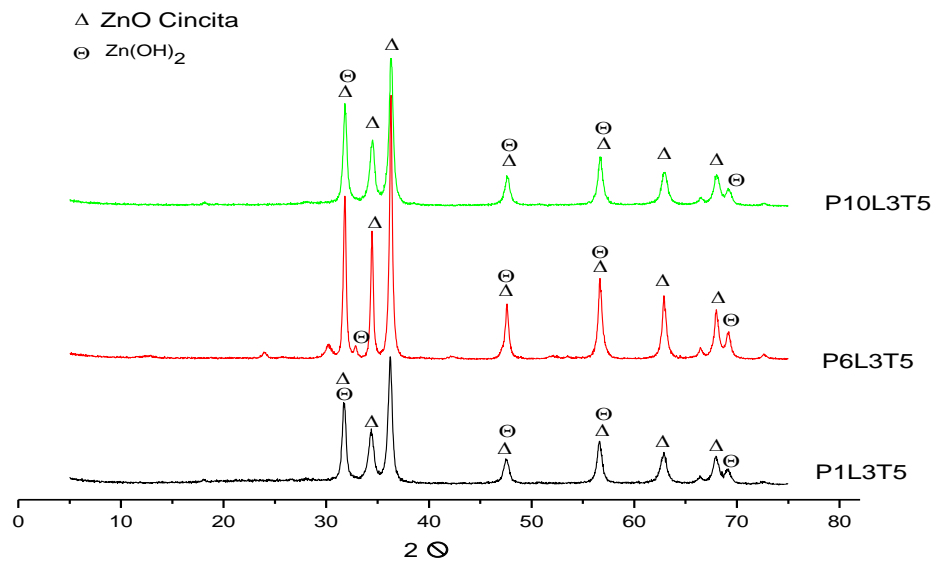


Figura 7.13 Difractogramas correspondiente a las muestras P1L3T5, P6L3T5 y P10L3T5 que han sido sometidas a tres etapas de lavados y tratadas a 500°C durante 1 hora.

7.3. Espectroscopia infrarroja (FTIR).

Para conocer el efecto de las diferentes etapas del proceso, durante la obtención de los polvos cerámicos de Zn – Bi- Sb – La – Al y el de algunos de los parámetros típicos del mismo, se utilizó espectroscopia infrarroja para

conocer la evolución de los grupos funcionales presentes en la fase sólida del sistema. Inicialmente se estudio el efecto de la concentración de los diferentes cationes utilizados como aditivos o dopantes.

7.3.1 Efecto de la concentración de antimonio sin presencia de lantano.

En la figura 7.14 se muestran los espectros FTIR de los sólidos obtenidos después de adicionar NH_4OH a los sistemas con diferentes concentraciones de antimonio (Sb), sin lantano (La), y que no fueron sometidos al proceso de lavado con agua.

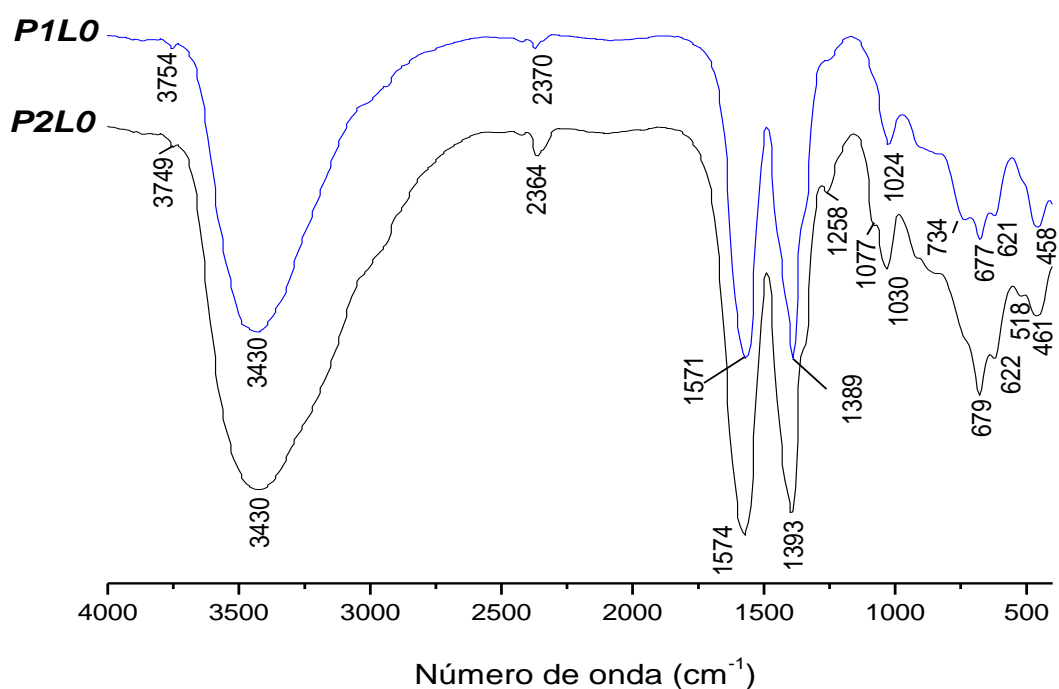


Figura 7.14. Espectros de FTIR de muestras que contenían diferentes concentraciones de Sb, sin La, y que no fueron sometidas a un proceso de lavado.

Como se puede observar, los espectros correspondientes a las muestras P1L0 y P2L0 no presentan grandes variaciones. Son evidentes las bandas correspondientes al grupo carboxilo COO^- , alrededor de los 1500 cm^{-1} , y a los OH^- , banda centrada en 3430 cm^{-1} ; la asignación de bandas a los

espectros de estas dos muestras, considerando los diferentes grupos funcionales, se indican en tabla 7.4. Es evidente, además, la presencia de los enlaces Zn – O.

7.3.2 Efecto de la concentración de bismuto sin presencia de lantano.

En la figura 7.15 se muestran los espectros FTIR de los sólidos obtenidos después de adicionar NH_4OH a los sistemas con diferentes concentraciones de Bismuto (Bi), igual concentración de antimonio (Sb) sin lantano (La), y que no fueron sometidos al proceso de lavado con agua.

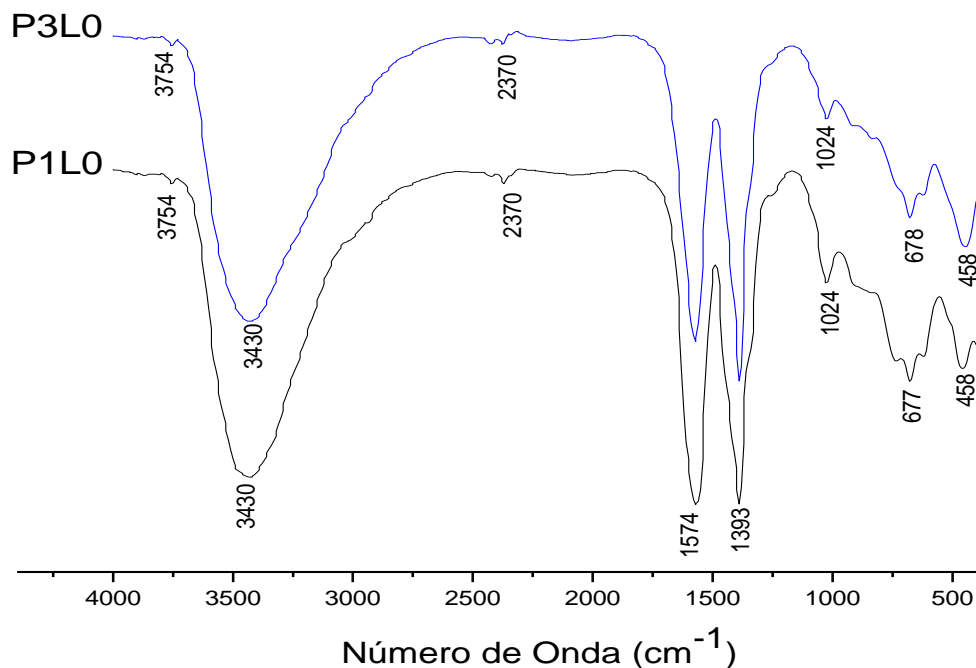


Figura 7.15. Espectros de FTIR de muestras que contienen diferentes concentraciones de Bi, con igual concentración de Sb y sin La, y que no se sometieron al proceso de lavado.

De manera similar a los espectros anteriores, figura 7.15, los espectros de las muestras P1L0 y P3L0 (figura 7.16.), no presentan grandes cambios entre sí, lo que indica que sus grupos funcionales no son muy diferentes, conclusión que se corrobora con los datos de la tabla 7.4. Al igual que en el caso anterior, en estos espectros están presentes las bandas correspondientes al grupo carboxilo COO^- , alrededor de los 1500 cm^{-1} , y a los OH^- , banda centrada en 3430 cm^{-1} .

Tabla 7.4 Asignación de grupos funcionales a las bandas correspondientes a muestras donde varía la concentración de antimonio o bismuto (muestras no sometidas a procesos de lavado).

Zn-Bi-Al-Sb do (cm ⁻¹)				P2LO (Zn-Bi-Al-Sb) Sin lavado (cm ⁻¹)				P3LO (Zn-Bi-Al-Sb) Sin lavado (cm ⁻¹)				GRUPOS FUNCIONALES (MODOS VIBRACIONALES)
ZnO	Al ₂ O ₃	Bi ₂ O ₃	Sb ₂ O ₃	ZnO	Al ₂ O ₃	Bi ₂ O ₃	Sb ₂ O ₃	ZnO	Al ₂ O ₃	Bi ₂ O ₃	Sb ₂ O ₃	
98,3%	0,2%	0,5%	1,0%	97,3%	0,2%	0,5%	2,0%	97,8%	0,2%	1,0%	1,0%	
3754				3750				3749				??
3431				3429				3432				v (OH) y H-O-H
Hombro "3050"				Hombro "3050"				-----				H-O-H v _a (CH ₂)
2941				-----				-----				(-CH ₂ OH) ₂ tensión grupo CH ₂ v _s (CH) y v(CH)
-----				-----				Hombro "2420"				v(OH)
-----				-----				Hombro "2380"				??
2370				-----				-----				??
-----				2364				-----				??
1571				1574				1573				v _{as} (COO)
1389				1393				1387				NO ₃ y Bending del OH y v _s (COO)
-----				Hombro "1350"				-----				δ _r (CH ₃)
1259				1258				-----				??
-----				1077				-----				CH ₂ -CH ₂ sim. N=O
				1030				-----				CH ₂ -CH ₂ antis. Modo tensión simétrico O-C-C-O N=O
1024				-----				1023				p (CH ₃)
Hombro "900"				Hombro "910"				912				v (CC) Rocking CH ₂ -CH ₂ y tensión C-O
-----				847				-----				Vib. Hib. del C-C y C-O
836				-----				833				NO ₃
-----				Hombro "760"				-----				Al - OH
734				-----				-----				??
-----				-----				Hombro "700"				??
677				679				677				δ (COO)
621				622				622				Π (COO)/ Π (CH) δ(COO) Al-O
Hombro "520"				518				-----				Defor. Esqueletal etilenglicol v (Zn-O)
458				461				-----				δ (CC)
-----				-----				446				??

7.3.3 Efecto de la concentración de lantano sin presencia de antimonio.

En la figura 7.16 se ilustran los espectros FTIR correspondientes a muestras con diferente concentración de lantano (La), sin antimonio (Sb), que no se sometieron a procesos de lavado.

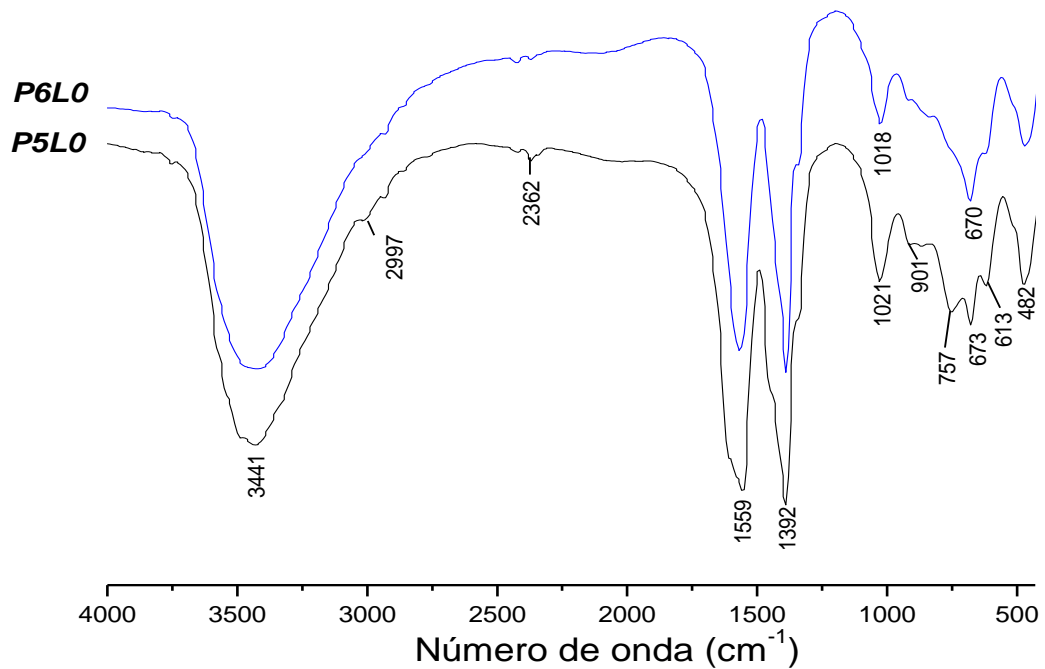


Figura 7.16 Espectros de FTIR de muestras que contienen diferentes concentraciones de La, sin Sb, y que no se han sometido al proceso de lavado.

Para las muestras P5L0 y P6L0 de la figura 7.16, los espectros FTIR correspondientes a muestras con diferente concentración de La, sin Sb y que no fueron sometidas al proceso de lavado con agua, no presentan grandes cambios entre ellos y con los espectros que se muestran en las figuras 7.14 y 7.15; es por esto que la asignación de bandas, que se resume en la tabla I, es válida para los espectros de la figura 7.16.

La diferencia más notable entre P5L0 y P6L0 es la banda a 757 cm⁻¹, correspondiente al grupo funcional Al – OH, y la banda a 613 cm⁻¹, que se

puede asociarlo a grupos funcionales π (COO), π (CH) y δ (COO), bandas que se encuentran más definidas en P5L0 que en P6L0.

7.3.4 Efecto de la concentración de bismuto en presencia de lantano y antimonio

En la figura 7.17 se indican los espectros FTIR correspondientes a muestras que contienen todos los cationes utilizados, pero que no se sometieron a procesos de lavado.

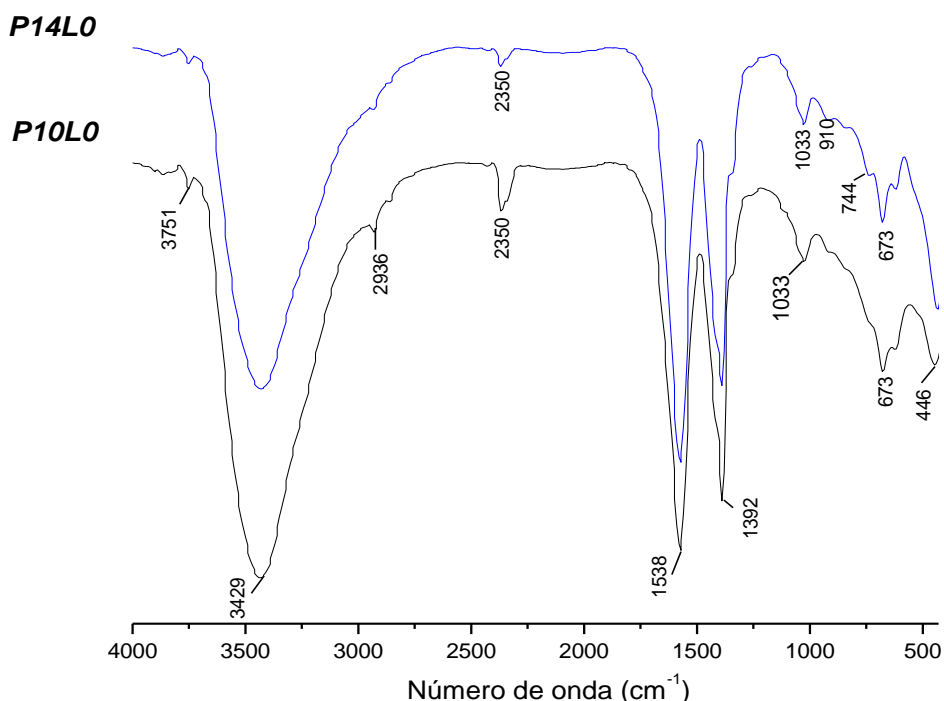


Figura 7.17. Espectros de FTIR de muestras del sistema Zn – Bi – Al – Sb – La que contienen diferentes concentraciones de Bi en presencia de La y Sb, y que no fueron sometidos a procesos de lavado.

En los espectros de las muestras P10L0 y P14L0, (figura 7.17) son evidentes las bandas correspondientes al grupo carboxilo COO^- , dos bandas alrededor de 1500 cm^{-1} y al OH^- , $\sim 3430 \text{ cm}^{-1}$. Observando los espectros se presentan sutiles diferencias en las bandas que se encuentran en el rango entre 1000 y 400 cm^{-1} . Con relación a la figura 7.17, las bandas que corresponden al modo “rocking” del grupo $\text{CH}_2\text{-CH}_2$, 910 cm^{-1} , tensión del C-O, 679 y 622

cm^{-1} , Vibraciones Híbridas del C–C y C–O, 847 cm^{-1} , NO_3 , (833 y 744 cm^{-1}), Al –OH, 760 cm^{-1} , $\delta(\text{COO})$, 675 cm^{-1} , $\Pi(\text{COO})/\Pi(\text{CH})$ $\delta(\text{COO})$ y Al-O, 620 cm^{-1} deformación esquelética del etilenglicol y $\nu(\text{Zn-O})$ a 520 cm^{-1} y $\delta(\text{C-C})$ a 510 cm^{-1} y (Zn-O), 483 cm^{-1} .

De las muestras anteriores, las más representativas de cada grupo son la P1L0, sin lantano y con antimonio, P6L0, sin antimonio y con lantano, y P10L0 que contiene tanto antimonio como lantano porque ellas permiten vislumbrar el efecto de la presencia o ausencia de cada uno de los cationes de interés sobre el proceso de síntesis y posteriormente sobre el comportamiento eléctrico.

Los espectros, de la figura 7.18, no presentan grandes diferencias con relación a las bandas presentes, y por lo tanto los grupos funcionales existentes en las muestras, si se considera el cambio de composición de las mismas. En el espectro de la muestra P10L0 se observa una banda definida a 2940 cm^{-1} , que puede corresponder al modo vibracional de tensión del grupo CH_2 , $\nu_s(\text{CH})$, y otra a 2384 cm^{-1} correspondiente al CO_2 absorbido por la muestra.

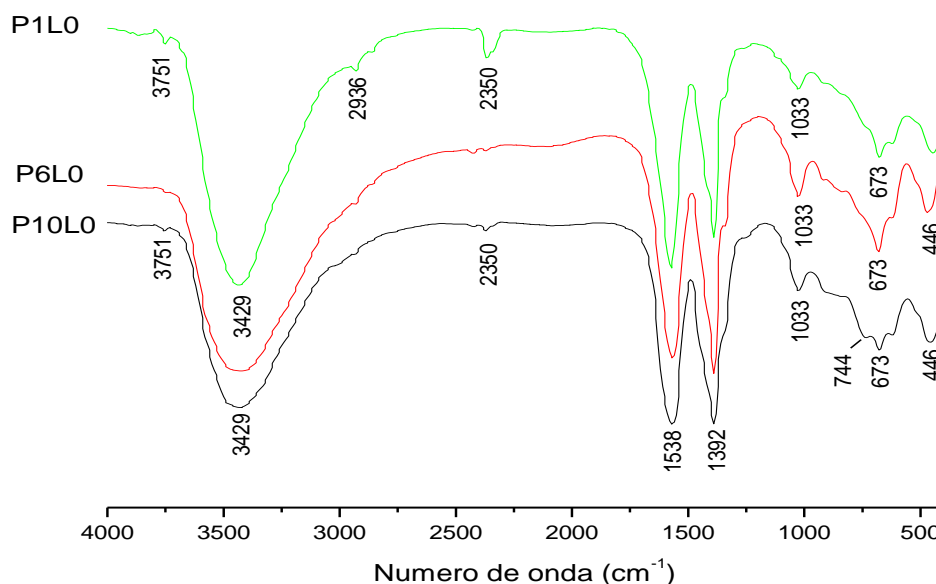
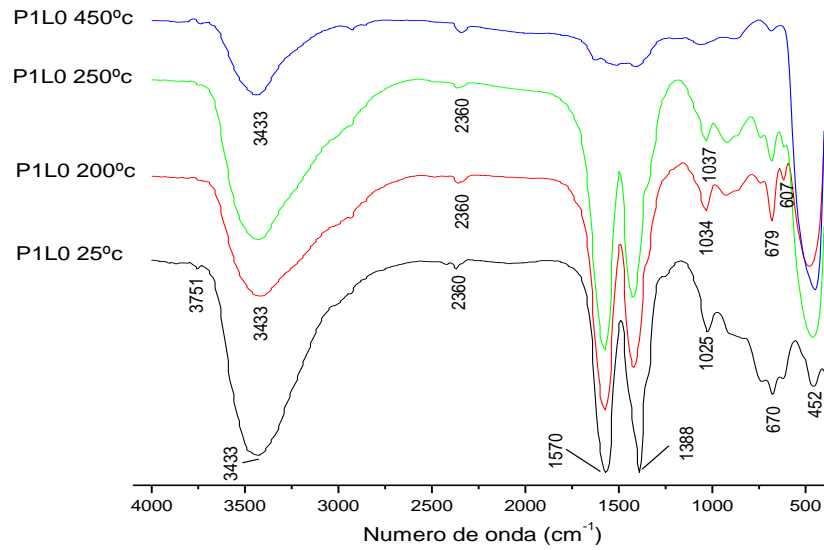


Figura 7.18. Espectros de FTIR de muestras del sistema Zn-Bi-Al-Sb (P1L0), Zn-Bi-Al-La (P6L0) y Zn-Bi-Al-Sb-La (P10L0) que no fueron sometidas a procesos de lavado.

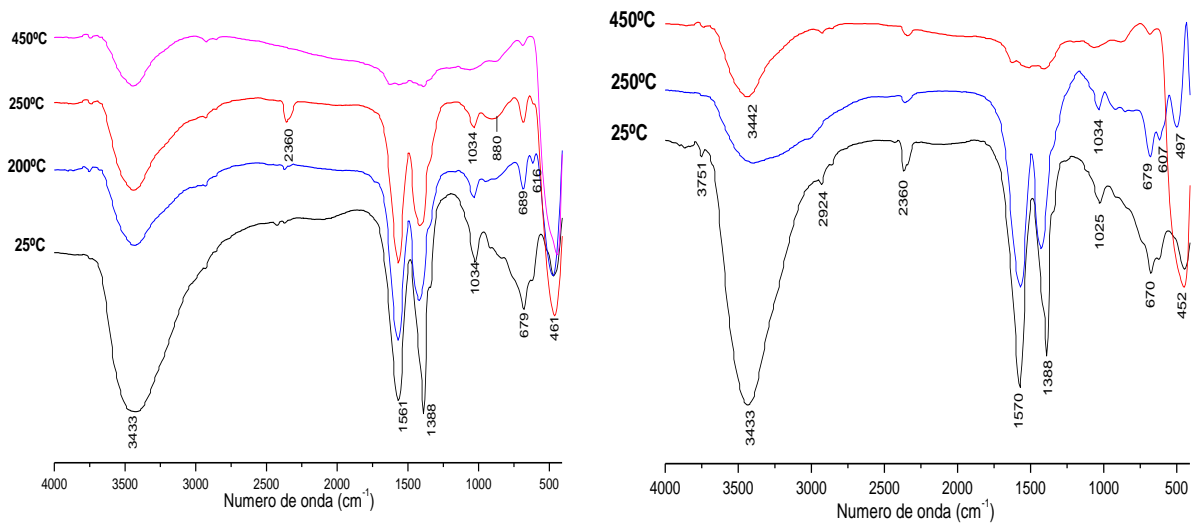
De este estudio con espectroscopia FTIR se puede concluir que los grupos funcionales más representativos en las diferentes muestras son el carboxilo (COO^-), principalmente por las dos bandas alrededor de 1500 cm^{-1} , el grupo OH^- , por las bandas centradas en 3430 cm^{-1} , y el enlace $\text{Zn}-\text{O}$, $\sim 518\text{ cm}^{-1}$. Por lo tanto, existen iones acetatos en la muestra, los cuales provienen de los precursores utilizados y grupos OH^- que resultan de los procesos de hidrólisis y condensación que experimenta el sistema; se favorece además la conformación del enlace ZnO . Estos resultados son válidos de manera general en forma independiente, aparentemente, de la presencia o no de los diferentes cationes de interés.

7.3.5 Efecto del tratamiento térmico sobre las características de las muestras más representativas: (P1L0, P6L0 y P10L0).

Otro parámetro importante en el proceso de síntesis de materia prima es la temperatura. En la figura 7.19 se muestran los espectros FTIR de sólidos con diferentes tratamientos térmicos. Las variaciones más destacadas se presentan con las bandas ubicadas en el intervalo entre 1000 y 400 cm^{-1} donde es evidente el fortalecimiento del enlace $\text{Zn}-\text{O}$, el cual se asocia a la banda ubicada a 478 cm^{-1} . Por otro lado aún a la temperatura de 250°C está presente el grupo COO^- , que evidencia la pareja de bandas alrededor de 1500 cm^{-1} ; estas bandas presentan una diferencia de $\Delta\nu = 182$ lo que indica que el grupo carboxilo está como complejo bidentado, muy probablemente, tipo puente [21,22]. En la muestra tratada a 450°C , independiente de su composición, se observan principalmente las bandas correspondientes al ZnO .



(a)



(b)

(c)

Figura 7.19. Espectros de infrarrojo correspondientes a las muestras, que no fueron sometidas a lavado, (a) P1L0, (b) P6L0 y (c) P10L0, tratadas térmicamente a diferentes temperaturas.

En la tabla 7.5 se indica la asignación tentativa de grupos funcionales a las bandas que aparecen en el espectro de la figura 7.19 (a).

Tabla 7.5. Asignación de bandas correspondiente al espectro de la figura 7.19 (a).

PILO (Zn-Bi-Al-Sb) Sin lavado (cm ⁻¹) Ambiente	PILO (Zn-Bi-Al-Sb) Sin lavado (cm ⁻¹) 200°C	PILO (Zn-Bi-Al-Sb) Sin lavado (cm ⁻¹) 250°C	GRUPOS FUNCIONALES (MODOS VIBRACIONALES)
3754	3743	3751	??
3431	3418	3432	γ (OH) y H-O-H
Hombro "3050"	-----		H-O-H γ _a (CH ₂)
	Hombro "3011"		
2941	-----		(-CH ₂ OH) ₂ tensión grupo CH ₂ γ _s (CH) y γ (CH)
	2925	2925	??
	2843		??
2370	-----		??
-----	2360	2364	??
1571	1573	1575	γ _{as} (COO)
	1421	1424	??
1389			NO ₃ y Bending del OH y γ _s (COO)
-----	Hombro "1350"		δ _r (CH ₃)
1259			??
-----	Hombro 1077	Hombro 1105	CH ₂ -CH ₂ sim. N=O
	1030	1031	CH ₂ -CH ₂ antis. Modo tensión simétrico O- C-C-O N=O
1024	-----		p (CH ₃)
	926	919	γ (CC)
Hombro "900"	-----		Rocking CH ₂ -CH ₂ y tensión C-O
-----	849	858	Vib. Hib. del C-C y C-O
836	-----		NO ₃
-----	Hombro "760"		Al - OH
	741	740	??
734	-----		??
677	680	682	δ (COO)
621	618	617	Π (COO)/ Π (CH) δ(COO) Al-O
Hombro "520"			Defor. Esqueletal etilenglicol γ (Zn-O)
	479	483	Zn - O
458		452	δ (CC)

7.3.6 Efecto del proceso de lavado sobre las características de las muestras (P1L0 y P10L0).

Se analizaron también por medio de FTIR las muestras P1L0 y P10L0 que fueron sometidas a tres lavados para observar el efecto de éste sobre las características del material, esto se hizo para observar si los lavados contribuyen en la eliminación de la parte orgánica y que el tratamiento térmico que se le debe hacer a la muestra para eliminar la misma debe ser en menor tiempo y comprobar si la temperatura en el tratamiento térmico debía llevarse a 500°C como en los datos anteriores para las muestras sin ningún lavado.

La figura 7.20 se tomó la muestra más representativa P10L0 que contiene tanto antimonio como lantano y se sometió a un lavado (P10L1), dos lavados (P10L2) y tres lavados (P10L3), para corroborar la eliminación de la parte orgánica.

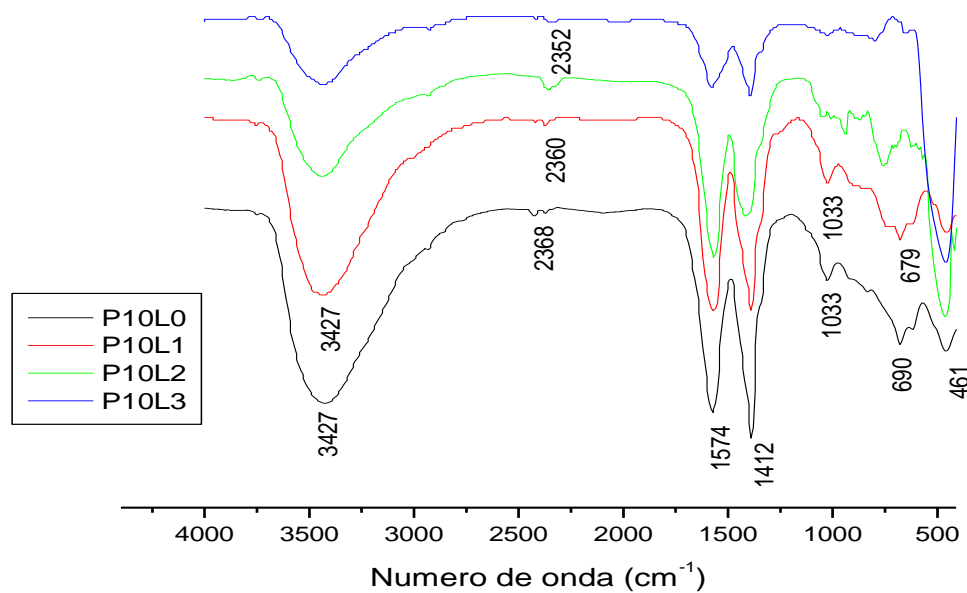


Figura 7.20. Espectros FTIR de una muestra del sistema Zn-Bi-Al-Sb-La que contenía 1% en moles de Sb_2O_3 (P1L3), sin La, que fue lavada en tres ocasiones con H_2O , y sometida a diferentes tratamientos térmicos.

En los espectros infrarrojos correspondientes a muestras de las diferentes etapas de lavado también se favorecen los grupos funcionales que contienen el enlace Zn – O y van desapareciendo las bandas asociadas a grupos

funcionales pertenecientes a la parte orgánica (ver tabla 7.6 y la figura 7.20 y 7.21). Este efecto se observa más cuando la muestra se trata térmicamente, tanto así que a 400°C las bandas mas importantes correspondientes a la parte orgánica y OH⁻, desaparecen completamente.

Cuando el sólido se somete al proceso de lavado, tres veces con agua, y luego se somete a tratamientos térmicos, los espectros presentan variaciones importantes, tal como se indica en la figura 7.21.

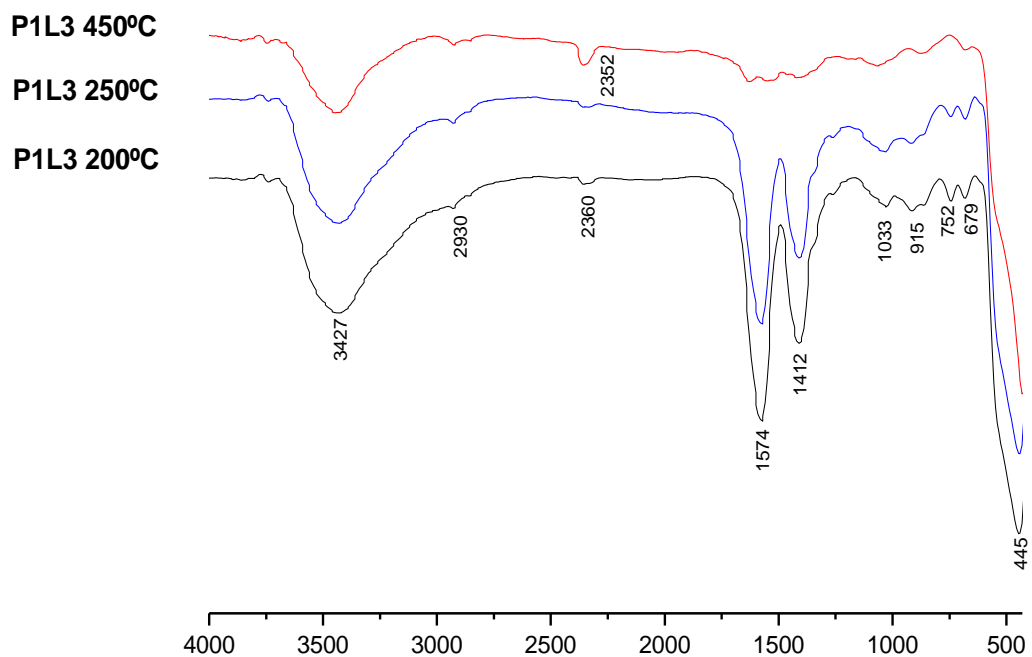


Figura 7.21. Espectros FTIR de una muestra del sistema Zn-Bi-Al-Sb-La que contenía 1% en moles de Sb₂O₃ (P1L3), sin La, que fue lavada en tres ocasiones con H₂O, y sometida a diferentes tratamientos térmicos.

Se observa la completa eliminación de los grupos carboxilos al tratar la muestra a 450°C y el fortalecimiento del enlace Zn – O a medida que se incrementa el valor de la temperatura a la que se somete el polvo cerámico.

Tabla 7.6. Asignación de grupos funcionales a las bandas que presenta el espectro de la figura 7.21 . con tres lavados y tratada térmicamente a 200°C, 250°C y 450°C.

P1L3 (Zn-Bi-Al-Sb) (cm ⁻¹)	P1L3 (Zn-Bi-Al-Sb) (cm ⁻¹)	P1L3 (Zn-Bi-Al-Sb) (cm ⁻¹)	P1L3 (Zn-Bi-Al-Sb) (cm ⁻¹)	GRUPOS FUNCIONALES (MODOS VIBRACIONALES)
Ambiente	200°C	250°C	450°C	
3754	3740	3741	3746	??
3431	3432	3435		γ (OH)** y H-O-H
	Hombro 3250 - 3150			??
2941				??
	2929	2928	2926	??
	2844	2848	2850	??
2370			-----	??
	2355	2357	2358	??
			1627	??
1571	1576	1576		γ_{as} (COO) ***
			1549	??
	1411	1411	1421	??
1389				NO ₃ y Bending del OH y γ_s (COO) *
-----	Hombro "1336"	Hombro "1340"	-----	δ_r (CH ₃) ***
1259	1258	1254	-----	??
-----		Hombro 1105	-----	CH ₂ -CH ₂ sim. N=O
			1068	??
1024	1027	1029	-----	CH ₂ -CH ₂ antis. Modo tensión simétrico O-C-C-O N=O
950				??
	914	918		??
	-----	Hombro "900-880"	-----	Rocking CH ₂ -CH ₂ y tensión C-O
			878	??
	854	868		??
836	-----			NO ₃ *
734	743	744		??
677	682	681	681	δ (COO)
621				Π (COO)/ Π (CH) δ (COO) Al-O
	Hombro "567"	Hombro "575"	Hombro "580"	Zn - O
458			-----	δ (CC)
	444	443		Zn - O
			429	Zn - O

7.4. ANÁLISIS TÉRMICO.

7.4.1 ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL.

Para determinar a que temperatura ocurren las principales reacciones exotérmicas y endotérmicas de los polvos cerámicos sinterizados a los que no se les ha realizado ningún proceso de lavado ni tratamiento térmico especial salvo el de secado a 60°C, se utilizó análisis térmico diferencial. En la figura 7.22 se ilustran las curvas de ATD correspondientes a muestras sin lantano, P1L0, sin antimonio, P6L0, y una que contiene tanto lantano como antimonio, P10L0

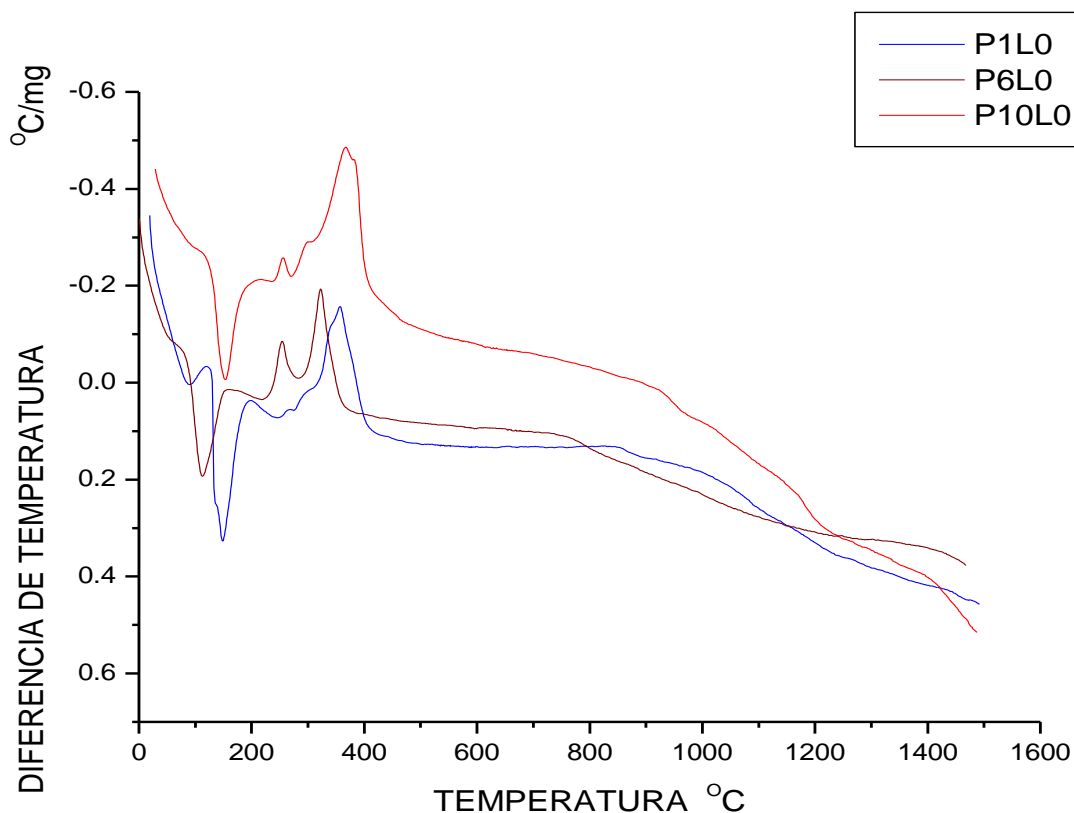


Figura 7.22. Curvas de ATD correspondientes a muestras que contienen Sb pero no La, P1L0, La pero no Sb, P6L0, y tanto La como Sb, P10L0.

El pico endotérmico entre 100 y 200°C debe corresponder a la pérdida de agua por parte de la muestra. El sólido que contiene lantano presenta un pico exotérmico a ~ 350°C que aparece ligeramente desplazado hacia altas

temperaturas cuando la muestra contiene tanto La como Sb. Este pico puede estar asociado a la descomposición de los complejos orgánicos de lantano, con desprendimiento de CO_2 , además de la cristalización del óxido de dicho catión. Otro pico exotérmico que presenta la curva cerca a los 400°C debe representar la descomposición completa de los compuestos orgánicos de los otros cationes, Zn y – Bi, así como la conformación de sus óxidos. Para obtener un conocimiento exacto de las fases presentes en el sistema es necesario realizar un estudio de rayos X más cuidadoso a muestras tratadas térmicamente a ciertas temperaturas entre 150 y 400°C , antes y después que ocurren los picos.

Otro cambio importante en las curvas de ATD es el gran cambio de pendiente que experimenta la línea de base, bastante apreciable por encima de los $\sim 750^\circ\text{C}$, y que estaría relacionado con la sinterización de las partículas de polvo favorecida por la formación de una fase líquida por parte del bismuto (el diagrama de fases del $\text{ZnO} - \text{Bi}_2\text{O}_3$ presenta un eutéctico aproximadamente a esta temperatura).

7.4.2. CURVAS DE PÉRDIDA DE PESO CON LA TEMPERATURA

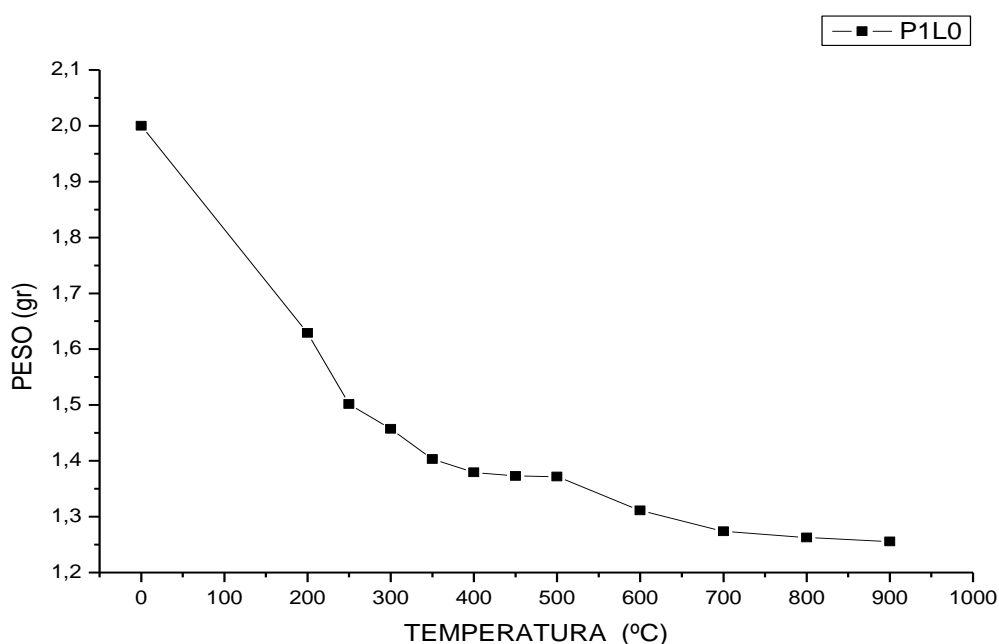


Figura 7.23. Curvas de pérdida de peso en función de la temperatura para la muestra P1L0 que contiene Zn-Bi-Al-Sb.

En la figura 7.23 se indican los resultados obtenidos de pérdida de masa de la muestra P1L0 utilizando el método estático en la realización el ensayo. De 25°C a 250°C se observa una pérdida de peso de ~25%, asociada a un pico endotérmico, como se indica en el ATD de la figura 7.23 debido principalmente a la pérdida del H₂O que se encuentra en la muestra. De 250°C a 400°C se observa una pérdida de masa de 6,5% asociada a un pico endotérmico, como se indica la figura 7.22, y que corresponde a la eliminación de compuestos orgánicos; este análisis es soportado adicionalmente con los datos obtenidos con FTIR. Por otro lado, es de esperar que entre 300°C y 450°C se presente un cambio del estado de oxidación del Bi, tal como se observa en el sistema SnO₂ – Bi₂O₃ [23], en donde existe aumento de masa debido a que las muestras absorben oxígeno del medio. De 500°C a 650°C se observa una pequeña pérdida de masa, de 5,5%, asociada a la eliminación total de los compuestos orgánicos y a la deshidroxilación de las muestras. A partir de los 700°C la muestra adquiere un valor de peso constante.

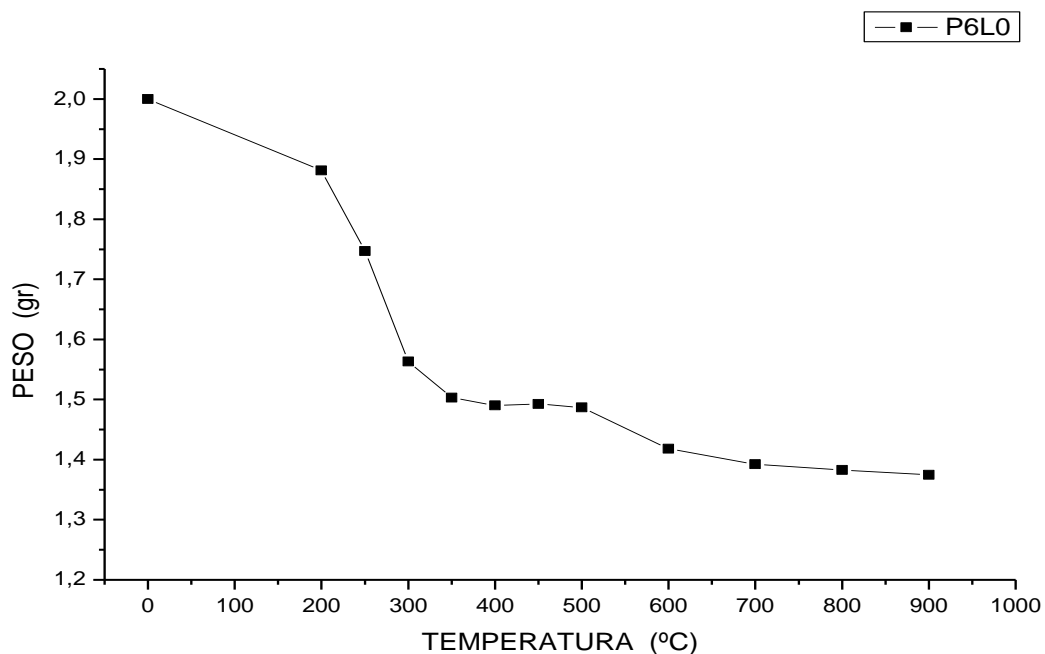


Figura 7.24. Curva de pérdida de peso en función de la temperatura para la muestra P6L0 que contiene Zn-Bi-Al-La.

En la figura 7.24 se indican los resultados obtenidos de pérdida de peso de una muestra P6L0 al someterla a tratamientos térmicos. De 25°C a 300°C la curva muestra, principalmente una pérdida de H₂O, y de oxidación de los compuestos orgánicos, del 21,5%. De 300°C a 400°C se presenta una pérdida de masa pequeña, del 4%, que se puede asociar a la descomposición de los compuestos orgánicos en la muestra. De 400°C a 500°C hay un incremento de peso muy pequeño del 0,35%, como se observa en esta figura, debido a la oxidación del bismuto tal como se ha observado en otros sistemas que contienen Bi₂O₃, [23] este aumento de peso sucede porque el sistema absorbe oxígeno del medio. De 500°C a 700°C hay una pérdida de masa del 4,5% debido a la eliminación total de compuestos orgánicos y a la deshidroxilación de las muestras. Por encima de los 700°C la muestra adquiere peso constante.

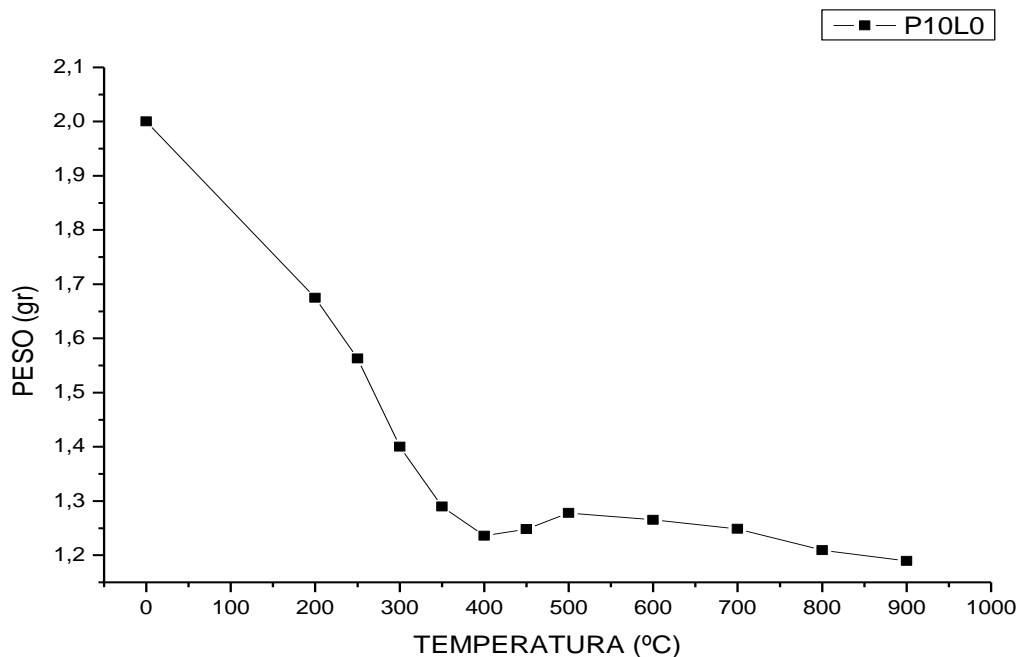


Figura 7.25 Curva de pérdida de peso en función de la temperatura para la muestra P10L0 que contiene Zn-Bi-Al-Sb-La.

En la figura 7.25 se indican los resultados obtenidos al someter la muestra P10L0 a tratamientos térmicos. De 25°C a 250°C se observa una pérdida de peso del 22,5% debido, principalmente, a la pérdida de H₂O del sólido. Entre 250°C a 400°C ocurre en la muestra una pérdida de masa del 8,5% debido a

la combustión de los compuestos orgánicos: El comportamiento de la muestra al someterla a tratamiento térmico, figura 7.25, se puede reiterar observando los datos de IR y la curva de ATD correspondiente, figura 7.22. De 400°C a 500°C se observa un incremento de peso de la muestra y que se puede deber a la oxidación de Sb^{+2} , pasando de un estado +2 a +5 igual que el bismuto. Entre 650°C a 900°C se observa otra pérdida de peso que se puede asociar a la eliminación del carbono que en el interior de la muestra ha formado enlaces muy estables. Esta muestra, aparentemente, alcanza un valor de peso constante a muy alta temperatura (~800°C).

Los resultados de pérdida de peso obtenidos para las muestras P1L0, figura 7.23, P6L0, figura 7.24 y P10L0, figura 7.25, se correlacionan bien con los picos endotérmicos, que presentan principalmente pérdida de H_2O y NH_3 , y exotérmicos, oxidación de los compuestos orgánicos y cristalización de los óxidos, los cuales son evidentes en las curvas de ATD de la figura 7.22. Además, los espectros de FTIR de las muestras tratadas a diferentes temperaturas, y con diferente composición, permiten justificar la ocurrencia de los fenómenos mencionados durante la discusión de los resultados del análisis térmico.

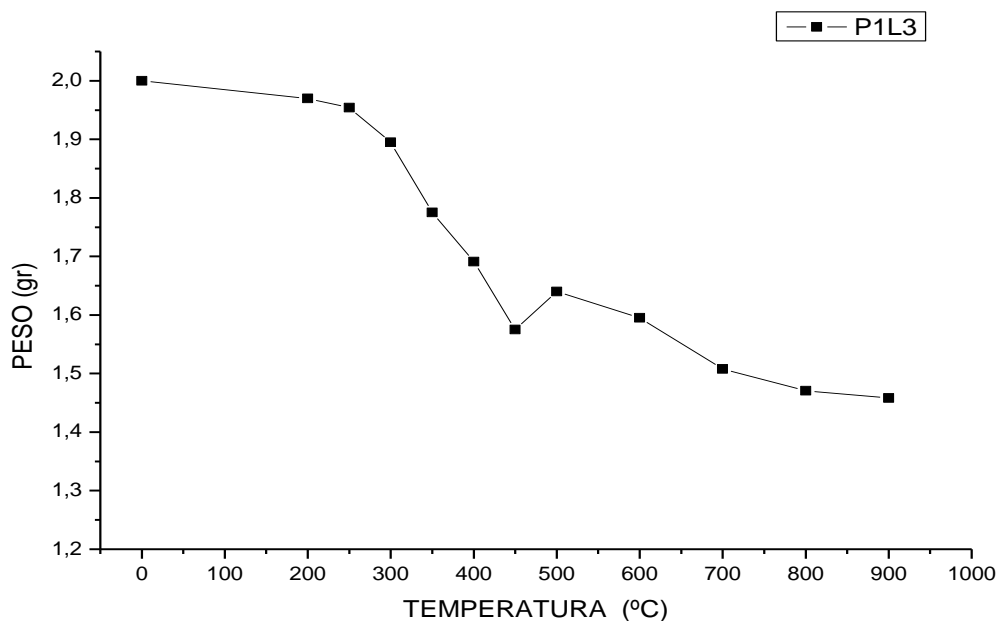


Figura 7.26 Curva de pérdida de peso en función de la temperatura para la muestra P1L3, que contiene Zn-Bi-Al-Sb, y que se sometió a un proceso de lavado con H_2O .

Si la muestra P1L0 se somete a tres lavados con agua destilada, la pérdida de peso que presenta el sólido, al someterlo a tratamientos térmicos, se indica en la figura 7.26. De 25°C a 250°C se observa una pérdida de peso de 2,5% que se puede asociar a la eliminación del H₂O. Entre 250°C y 400°C, se deben presentar en la muestra, principalmente, la oxidación de los compuestos orgánicos que están presentes en ella. Se anota que para las muestras analizadas previamente se presenta una temprana y rápida pérdida de masa a temperaturas bajas, no así para la muestra P1L3, (figura 7.26). Entre 400°C y 500°C se observa un aumento del peso de la muestra debido a la absorción de oxígeno, lo que ocasiona un cambio en el estado de oxidación del antimonio. Este fenómeno de oxidación es mucho más evidente en muestras lavadas ya que de ellas se ha eliminado una parte apreciable de los compuestos orgánicos; la pérdida de peso a estas temperaturas es menor al aumento ocasionado por la toma de oxígeno por parte de la muestra. Para el intervalo entre 500°C y 900°C se da una disminución de peso del 7,5% debido a la eliminación del carbono interno más fuertemente ligado a la estructura y la oxidación de los compuestos orgánicos.

7.5 TAMAÑO Y MORFOLOGÍA DE PARTÍCULAS

7.5.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (MET)

Para determinar el tamaño y la morfología de las partículas de las diferentes composiciones utilizadas, así como para observar el efecto de los lavados y tratamientos térmicos sobre las muestras sinterizadas por el método de precipitación controlada, se utilizó microscopía electrónica de transmisión.

Efecto del lavado y tratamiento térmico:

En la figura 7.27 se muestran las fotografías tomadas a sólidos de la muestra P6 obtenidos por el método de coprecipitación controlada.

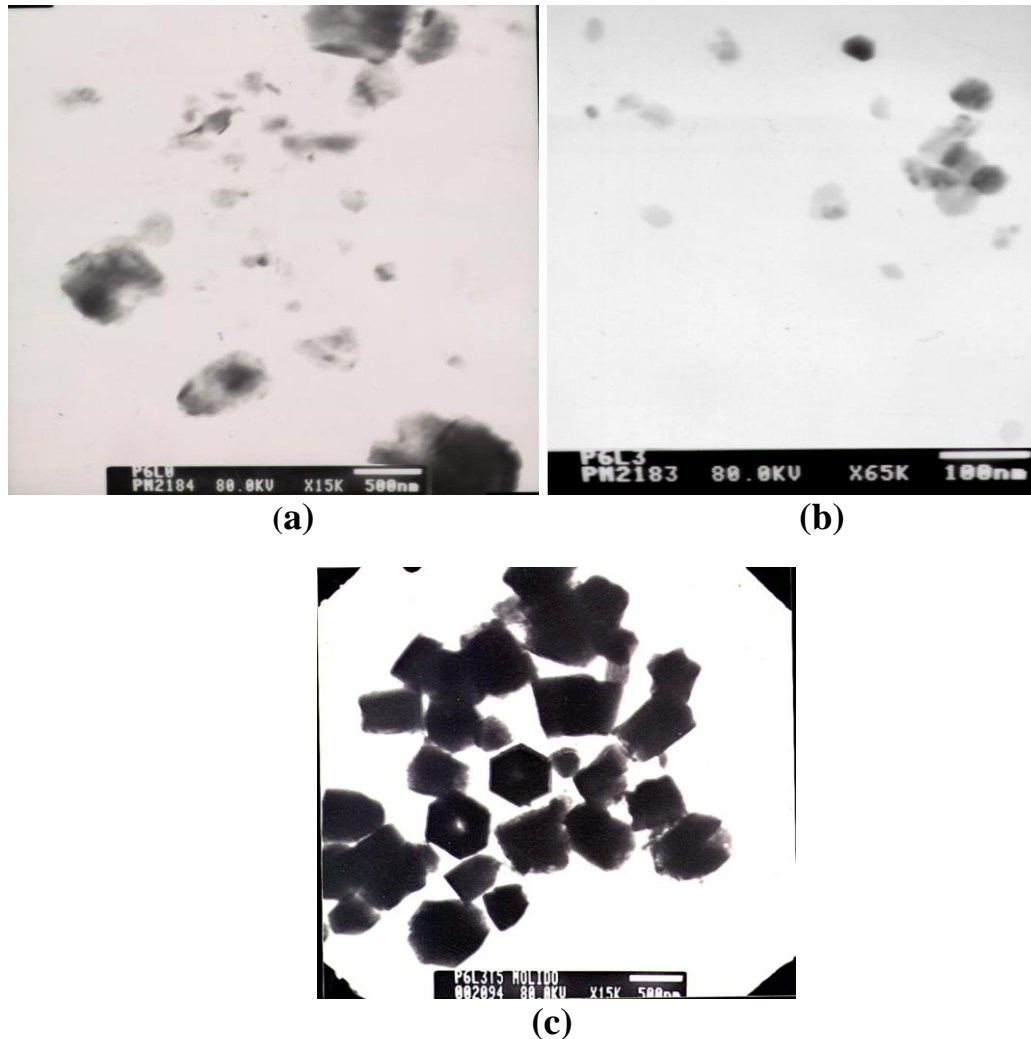


Figura 7.27. Fotografías tomadas con MET de: (a) la muestra P6L0 (Zn-Bi-Al-La) sin lavados ni tratamiento térmico; (b) la muestra P6L3 (Zn-Bi-Al-La) lavada tres veces y sin tratamiento térmico; (c) la muestra P6L3T5 (Zn-Bi-Al-La) lavada tres veces y con tratamiento térmico a 500°C.

En la figura 7.27 (a) se muestran las partículas del sólido P6L0, sin lavado ni tratamiento térmico, donde se observan aglomerados no uniformes y con morfologías irregulares que presentan tanto bordes redondeados como bordes rectos. El tamaño promedio de los aglomerados es de 600nm y el tamaño promedio de las pocas partículas primarias que se alcanzan a observar es de <200 nm.

En la figura 7.27 (b) se observan las partículas del sólido P6L3 al que se le han realizado tres lavados pero ningún tratamiento térmico. Esta muestra presenta aglomerados de partículas primarias que tienen forma hexagonal, con bordes rectos y un tamaño bastante uniforme; el tamaño promedio de las partículas primarias es de 55 nm.

En la figura 7.27 (c) se muestran las partículas del sólido P6L3 tratado térmicamente a 500°C. La muestra presenta un tamaño de partícula uniforme y con morfología, principalmente, hexagonal con bordes agudos bien definidos. El tamaño promedio de estas partículas es de 500 nm.

De las fotografías de la figura 7.27 se puede concluir que los procesos químico, lavado, y térmico llevan a la conformación de partículas con un tamaño y morfología más regulares y definidos.

Efecto de la Composición

Se tomaron fotografías de las muestras P1L0 y P6L0. En estas fotografías se observan pequeñas partículas dispersas y aglomerados, con tendencia a formar hexágonos. Los tamaños de los aglomerados es del orden de los 500nm y con una morfología no muy bien definida.

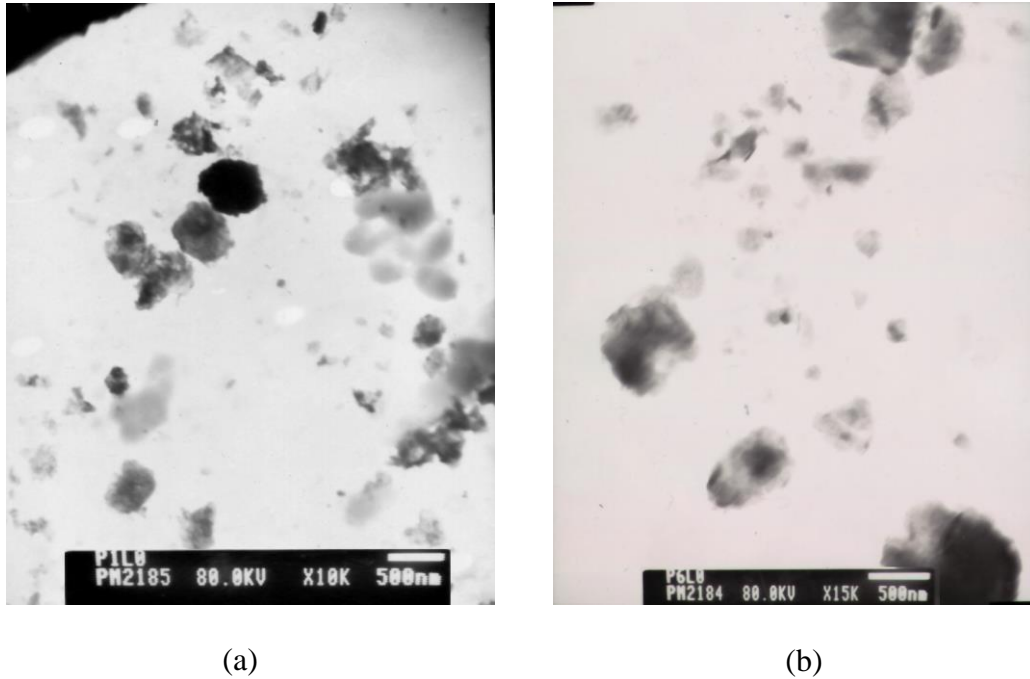
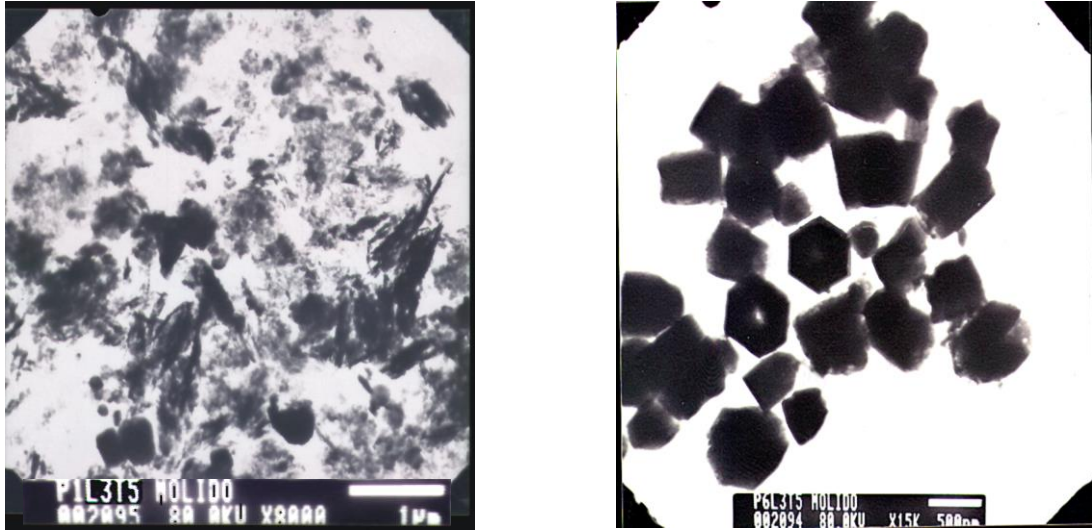


Figura 7.28. Fotografías tomadas con MET de las muestras: (a) P1L0 (Zn-Bi-Al-Sb) sin lavados ni tratamiento térmico; (b) P6L0 (Zn-Bi-Al-La) sin lavados ni tratamiento térmico.

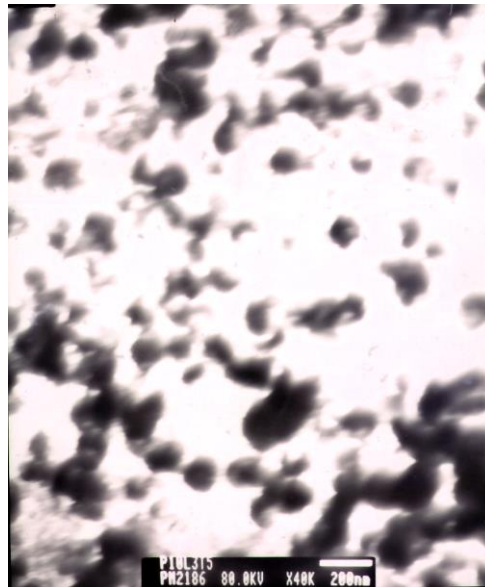
En la figura 7.29 se muestran las fotografías tomadas a sólidos con diferente composición, a las que se les realizó tres lavados y tratamiento térmico a 500°C.

En la figura 7.29 (a) se muestran las partículas de los sólidos de la primera composición, que contenían Zn – Bi – Al- Sb (P1L3T5). En ésta muestra se observan partículas muy pequeñas y aglomerados no mayores a 1 μm . En algunos sectores de la muestra se observan partículas con un tamaño promedio de 150 nm, principalmente, con forma esférica; otras partículas tienen forma triangular o hexagonal. Existen partículas tan pequeñas que casi no se distinguen en la fotografía. Además, se observan en un porcentaje mucho menor partículas irregulares y alargadas.



(a)

(b)



(c)

Figura 7.29. Fotografías tomadas con MET a las muestras lavadas tres veces y tratadas térmicamente a 500°: (a) P1L3T5 (Zn-Bi-Al-Sb); (b) P6L3T5 (Zn-Bi-Al-La) y (c) P10L3T5 (Zn-Bi-Al-La-Sb).

En la figura 7.29 (a) se muestran las partículas de los sólidos de la primera composición, que contenían Zn – Bi – Al- Sb (P1L3T5). En ésta muestra se observan partículas muy pequeñas y aglomerados no mayores a 1 μm. En algunos sectores de la muestra se observan partículas con un tamaño promedio de 150 nm, principalmente, con forma esférica; otras partículas tienen forma triangular o hexagonal. Existen partículas tan pequeñas que

casi no se distinguen en la fotografía. Además, se observan en un porcentaje mucho menor partículas irregulares y alargadas.

En la figura 7.29 (b) se muestran partículas del sólido P6L3T5, que contienen La y Sb, y que presentan una forma definida hexagonal, con un tamaño no uniforme. La forma hexagonal de las partículas es la que se presenta mas frecuentemente, aunque también hay partículas con forma romboedral y un tamaño de partícula promedio de 500 nm.

En la figura 7.29 (c) se muestran las partículas que existen en la muestra P10L3T5 que contiene todos los cationes utilizados. Estas partículas presentan una forma redondeada o hexagonal, con un tamaño promedio de 150 nm. También se observan aglomerados y partículas que se empiezan a unir por sus bordes para formar aglomerados.

Tomando diferentes sectores de la fotografía de la muestra P1L3T5, y ampliándolos, se puede observar mejor la morfología que presentan las partículas (Figura 7.30). En algunos sectores se observan partículas alargadas, como agujas, que forman aglomerados. Otros sectores muestran partículas cuadradas o hexagonales deformadas; lo mas curioso es que en algunos sectores se observan partículas triangulares como se ve en la fotografía de la figura 7.30 (a).

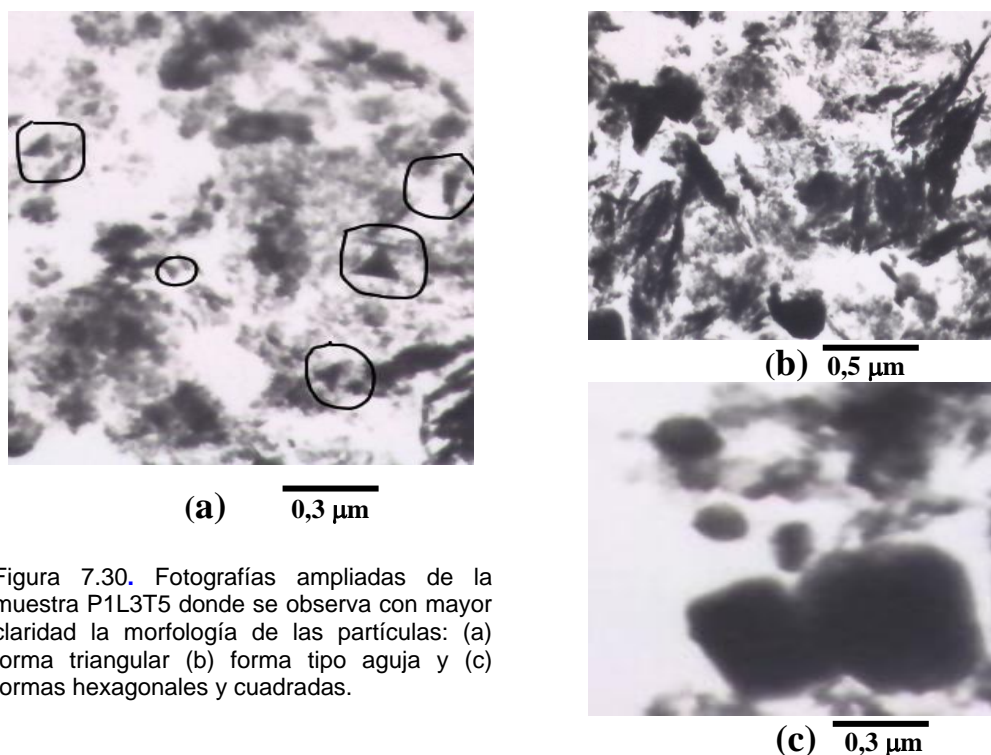


Figura 7.30. Fotografías ampliadas de la muestra P1L3T5 donde se observa con mayor claridad la morfología de las partículas: (a) forma triangular (b) forma tipo aguja y (c) formas hexagonales y cuadradas.

7.6. CONFORMADO Y PROCESAMIENTO CERÁMICO DE LOS COMPUESTOS DE CINC.

7.6.1 CURVAS DE PRENSADO:

Para determinar el valor de presión más adecuado para conformar muestras densas, a partir de los polvos cerámicos sintetizados, se obtuvieron las curvas de densidad de los sólidos en función de la presión aplicada al polvo para obtener las pastillas; para ello se utilizó prensado uniaxial.

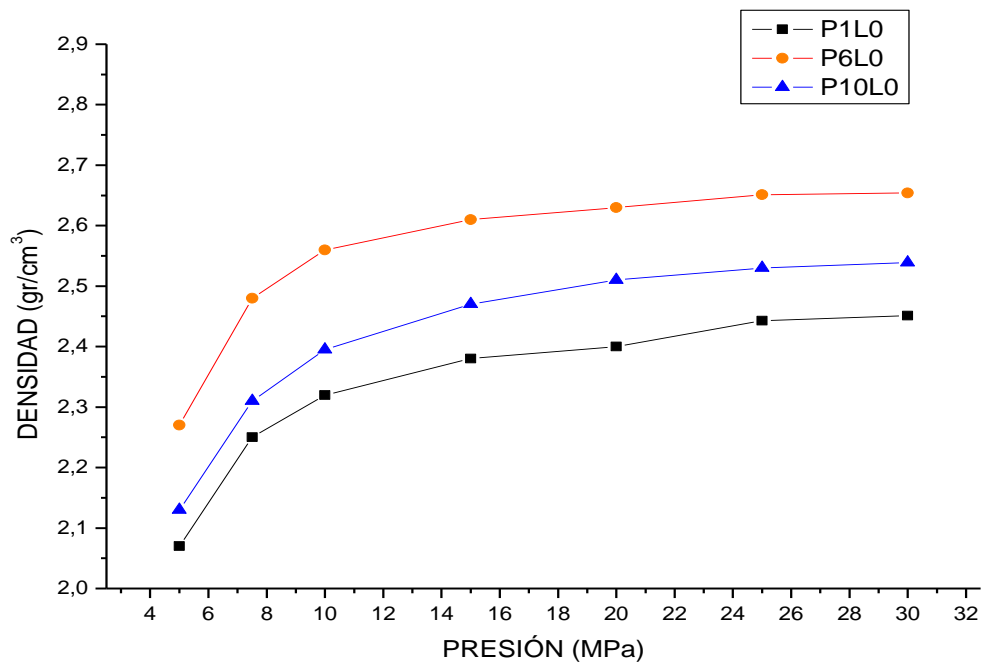


Figura 7.31. Curvas de densidad en función de la presión para las muestras P1(Zn-Bi-Al-Sb) , P6(Zn-Bi-Al-La) y P10(Zn-Bi-Al-Sb-La) sin lavar, conformadas utilizando presión uniaxial.

En la figura 7.31 se indica la diferencia en la densificación de los sólidos que contienen diferentes elementos en su composición. Analizando los resultados se hace evidente que las que contienen lantano P10L0 y P6L0, son las que presentan una mayor densificación. Las curvas presentan un incremento apreciable en la densidad de la muestra para presiones entre 5 y 10 Mpa. A partir de allí el incremento es más lento hasta adquirir un valor prácticamente constante.

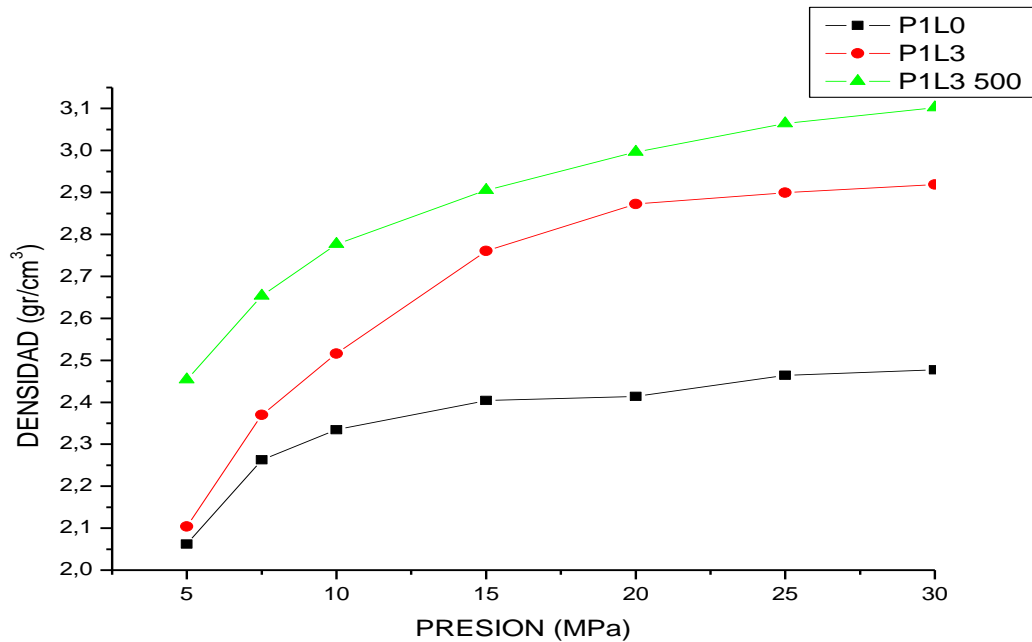


Figura 7.32. Curvas de densidad en función de la presión para la muestra P1(Zn-Bi-Al-Sb), sin lavar, con tres lavados y tratada térmicamente a 500°C; se utilizó prensado uniaxial para su composición.

En la figura 7.32. se muestran los resultados obtenidos para la muestra P1 sin lavar, con tres lavados y tratada térmicamente a 500°C. La densificación de la muestra se mejora al lavar la muestra y aumenta mucho más al tratarla térmicamente a 500°C. El lavado del precipitado permite aumentar su densificación debido, posiblemente, a la eliminación de especies químicas adsorbidas superficiales que generarían un efecto estérico, entre las partículas, al tratar de compactar el sistema. Las muestras tratadas térmicamente presentan una mayor densificación porque se logra una mejor eliminación de las especies superficiales. Este mismo comportamiento ante el compactado lo presentan las muestras P6 y P10. El incremento de la densidad de las muestras, para los altos valores de presión, aplicados, es muy suave manteniéndose prácticamente constante.

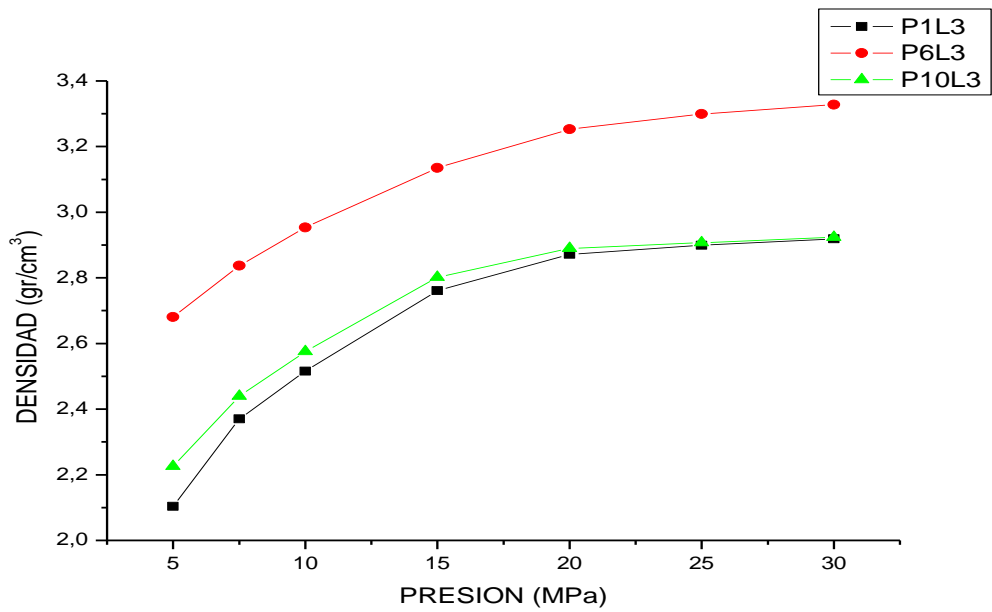


Figura 7.33. Curvas de densidad en función de la presión para las muestras P1(Zn-Bi-Al-Sb), P6(Zn-Bi-Al-La) y P10(Zn-Bi-Al-Sb-La), lavadas tres veces, conformadas utilizando prensado uniaxial.

En la figura 7.33 se muestran los resultados de la diferencia en densificación que experimentan los sólidos obtenidos del tercer lavado (P1L3, P6L3 y P10L3). Es evidente que la muestra que alcanza una mayor densificación es la que contiene lantano (P6L3), como también sucedió en el caso anterior.

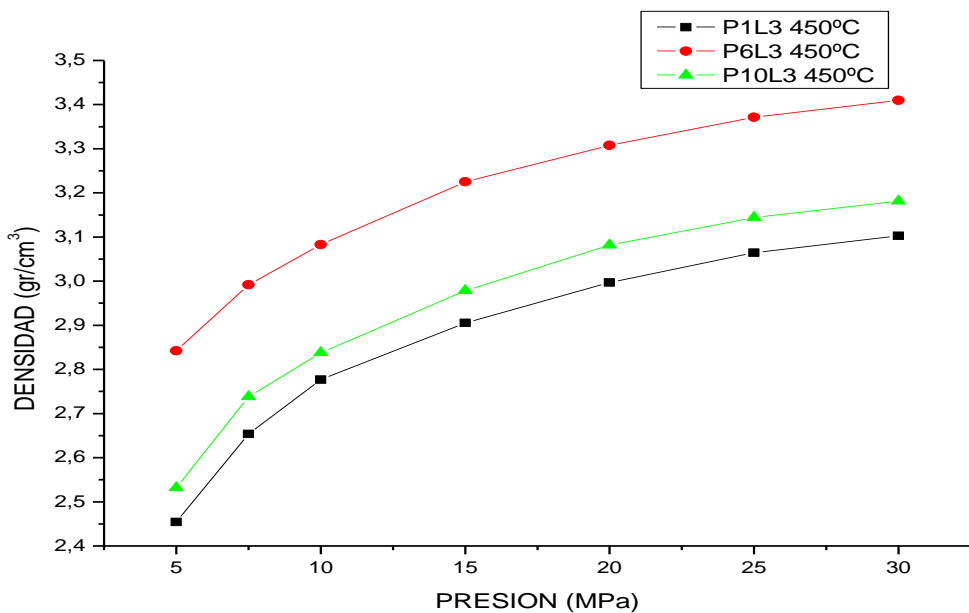


Figura 7.34. Curvas de densidad en función de la presión para las muestras P1(Zn-Bi-Al-Sb), P6(Zn-Bi-Al-La) y P10(Zn-Bi-Al-Sb-La) lavadas tres veces y tratadas térmicamente a 450°C.

Las curvas de prensado de las muestras lavadas, y tratadas térmicamente a 500°C, se indican en la figura 7.34. Nuevamente la que contiene lantano, P6L3, es la que presenta mejor densificación.

En la tabla 7.7 se indican los valores de la densidad de la muestra en verde así como las mismas pero sinterizadas a 1200°C durante 1 hora con una tasa de 5° por minuto, las cuales fueron prensadas a 20 MPa.

Tabla 7.7. Densidades de las muestras en verde durante 1 hora.

Muestra	ρ Verde (g/cm ³)	ρ Verde(%) (% ρ_T) (*)	ρ Relativa (g/cm ³)	ρ Relativa(%) (% ρ_T) (*)
P1	2,22	39,01	5,62	98,77
P2	2,24	38,50	5,63	95,34
P3	2,24	38,75	5,63	94,91
P5	2,95	51,84	4,78	83,97
P6	3,12	54,83	4,99	87,70
P8	3,23	56,77	4,79	84,18
P10	2,50	43,94	5,64	99,12
P12	2,48	43,58	5,69	99,93
P14	2,56	44,99	5,65	99,29

(*) Las densidades relativas fueron suponiendo una densidad teórica del material de 5,69g/cm³ dato que se tomó de las densidades de cada precursor teniendo en cuenta el porcentaje utilizado en cada uno, que se muestra en la tabla 6.3. La siguiente es la formula utilizada para calcular la densidad teórica.

$$D = \frac{(\%ZnO * D) + (\%Bi_2O_3 * D) + (\%Sb_2O_3 * D) + (\%Al_2O_3 * D) + (\%La_2O_3 * D)}{(\%ZnO + \%Bi_2O_3 + \%Sb_2O_3 + \%Al_2O_3 + \%La_2O_3)}$$

Observando los datos de la tabla 7.7 se encuentra que no necesariamente las muestras que tienen mayor densidad en verde son las que presentan mayor densidad al sinterizarlas, como era de esperar. Para justificar estos resultados experimentales es necesario tener en cuenta que el bismuto se volatiliza fácilmente a la temperatura utilizada para la sinterización, lo que afectaría no solo la estequiometría del sistema sino también la masa de la

muestra. Por otro lado, el método utilizado para la determinación de la densidad concretamente el volumen, no brinda resultados de alta precisión. Las muestras sinterizadas más adecuadas para utilizar para medir las características varistores son aquellas que presentan mayor densidad después del tratamiento térmico.

Debido a la dificultad de acceso a una prensa isostática se tomo la decisión de trabajar con el prensado uniaxial que es igualmente bueno y nos dió mucha información sobre la influencia del conformado del dispositivo en las propiedades eléctricas. Pero si se realizaron tres muestras en la prensa isostática a una presión de 210 MPa para la muestra P1, P6 y P10 las densidades fueron de 99.45, 99.1 y 99.85 respectivamente, aumentaron como se esperaba. Esta es una variable muy importante a tener en cuenta en futuros trabajos para la fabricación de varistores

7.7 SINTERABILIDAD DEL POLVO CERÁMICO

La sinterización es una de las etapas más importantes en la fabricación de los varistores, ya que durante el proceso se conforma la microestructura del material: formación y crecimiento de los granos, difusión de los dopantes dentro de la matriz, formación de las barreras de potencial en los bordes de grano, transformación de las fases cristalinas presentes con la aparición de nuevas (las cuales dependen de la temperatura) y la eliminación de la porosidad, lo que contribuye a mejorar la densificación del material.

a.) Curvas densidad en función de la temperatura (a tiempo constante).

Con el fin de determinar la temperatura óptima de sinterización se obtuvieron las curvas de densidad de la muestra en función de la temperatura de tratamiento; el tiempo de duración del tratamiento térmico de la etapa de sinterización se mantuvo constante en 1 hora para cada tratamiento.

En la figura 7.35 se indican las curvas obtenidas para tres (3) muestras representativas de los sistemas estudiados: P1L3T5, P6L3T5 y P10L3T5

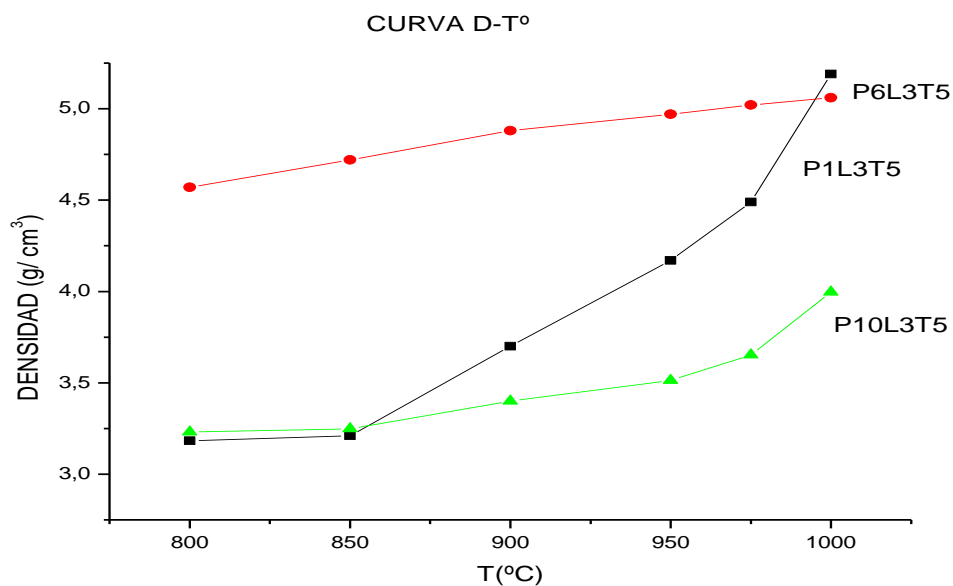


Figura 7.35. Curvas de densidad vs temperatura para las muestras P1L3T5, P6L3T5 y P10L3T5 con diferente composición y sometidas a tres lavados, tratadas a 450°C y sinterizadas a diferentes temperaturas durante 1 hora.

En estas curvas es evidente que las muestras no alcanzan una alta densificación, en el intervalo de temperatura entre 800°C y 1000°C, por lo que fue necesario sinterizar a más altas temperaturas; a 1000°C solo se alcanzan densidades del 78 % de la densidad teórica para la muestra P1L3T5, 79 % para la P6L3T5 y 43 % para P10L3T5. De acuerdo a la literatura^[24], la temperatura más adecuada de sinterización para el sistema Zn – Bi – Sb, obtenido por mezcla de óxidos, esta entre 1250°C y 1350°C.

Con respecto a la muestra P6L3T5, su densidad aumentó muy lentamente con la temperatura y estuvo bastante lejos de la densidad teórica. Esto se puede deber a que la muestra perdió bismuto durante el tratamiento térmico lo que ocasionó la disminución de su densidad; incluso al dejar mucho tiempo la muestra a 1000°C, la muestra disminuyó su densidad por la volatilización del bismuto.

Observando la figura 7.35 se concluye que P1L3T5 tiene una mejor densificación que P6L3T5 y P10L3T5 a 1000°C. Por otro lado, por debajo de 1000°C, P6L3T5 tiene una mejor densificación que P1L3T5 y P10L3T5. Esta muestra no contiene Sb, elemento que reacciona con el Bi y con el Zn, formando las fases phirocloro $\text{Bi}_2(\text{Zn}_{4/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}$ ó $2\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{Bi}_3\text{O}_{14}$ y spinela $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ disminuyendo la cantidad de fase líquida rica en Bi, presente en la pastilla y por lo tanto la densificación de la muestra. La presencia o no del Sb en la muestra se puede determinar por las variaciones de color de la misma, así como con los cambios de su contracción durante la sinterización; las pastillas que contenían antimonio fueron grises a temperaturas bajas y a temperaturas altas, por encima de 800°C, blancas con una pequeña tonalidad amarilla. En cambio, las muestras con La y sin Sb presentaron un color amarillo, cada vez más intenso, a medida que se incrementó la temperatura. Por encima de 850°C, la pastilla presentó flujo de la fase líquida rica en Bi, a través de la estructura del material (poros por ejemplo), debido a que el La, aparentemente, no reacciona ni con el Bi ni con el Zn. El Bi conforma una fase líquida en presencia de Zn a temperaturas cercanas o mayores a ~750°C, esta temperatura puede variar dependiendo de los

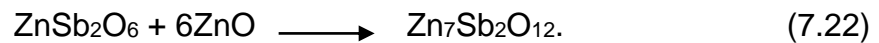
aditivos utilizados. Mientras que para la muestra P10L3T5 no se observaron indicios de flujo de la fase líquida rica en Bi_2O_3 , la muestra P6L3T5 manchó la superficie del crisol donde ella se colocó, durante el tratamiento térmico, indicando de que la fase líquida rica en Bi fluyó a través de la estructura de la pastilla desde los 850°C . Algo importante que ocurre durante la sinterización de las muestras es la presencia de manchas en el crisol para temperaturas por encima de 800°C , principalmente para la muestra P6L3T5, (con La y sin Sb); esto no ocurre para la muestra que contiene los dos dopantes. También fue evidente que, para la temperatura de sinterización de 1000°C , entre mayor el tiempo de tratamiento más evidente se hizo la mancha sobre la superficie del crisol, hasta tal punto que en una hora y 15 minutos de tratamiento se observaron “pequeños vidrios” alrededor de la muestra P6L3T5. Estos vidrios serían una evidencia del flujo de una fase líquida rica en bismuto que por capilaridad fluyó hasta el crisol que la contenía. Esto no es conveniente para la obtención del dispositivo debido a que el bismuto es un formador de barrera y si este se pierde, modificándose, la composición del sólido, las características eléctricas del dispositivo se desfavorecen, tal como se verá más adelante cuando se discuta la caracterización eléctrica de las muestras que pierden Bi_2O_3

Los resultados experimentales, figura 7.35, son adecuados para entender el comportamiento de las muestras durante su sinterización. La muestra P10L3T5 alcanzó una muy alta densificación, por encima de las muestras P1L3T5 y P6L3T5 aunque no se muestra en la gráfica 7.35 debido a que se utilizó otra presión en el conformado, se comprobó en otro horno que cuando se utiliza una temperatura de sinterización por encima de 1150°C se logra una buena densificación para P10L3T5, y por lo tanto buenos resultados del fenómeno varistor, fue necesario sinterizar las muestras a una temperatura de 1200°C , tal como se hizo para las muestras P1L3T5, P6L3T5 y P10L3T5.

De acuerdo a la literatura ^[24,25], los cambios mencionados anteriormente están relacionados con cambios en la naturaleza de las fases cristalinas. La fase ZnO que existe en los cerámicos sinterizados decrece para

temperaturas de sinterización mayores de 900°C por la volatilización del cinc y la formación de otras fases. La fase cúbica tipo spinela, se forma cerca a los 700°C y se incrementa con el aumento de temperatura. Por otro lado, la fase pirocloro, disminuye; la fase cúbica tipo phirocloro está presente en cerámicos sinterizados entre 700 a 900°C.

Para justificar el efecto de la presencia del Sb, sobre las fases existentes en las muestras, hay que considerar dos efectos diferentes. Para la razón Sb/Bi < 1, todo el Sb₂O₃ es consumido en la formación phirocloro y una cantidad de Bi₂O₃ líquido permanece en la muestra durante la sinterización, favoreciendo la densificación y el crecimiento de grano. Para la razón Sb/Bi > 1, todo el Bi₂O₃ es consumido a relativamente bajas temperaturas en la formación de la fase phirocloro. A la temperatura de 700°C ocurre la siguiente reacción.



Otra reacción que puede ocurrir a temperaturas cercanas a 900°C es:



a través de la cual se produce la fase líquida de bismuto.

Son las anteriores reacciones las que, permiten justificar, en parte, el comportamiento que presentan durante su sinterización las muestras que contienen Sb, P1L3T5 y P10L3T5, y las mayores densidades que ellas presentan a temperaturas superiores a 1000°C.

La muestra que presentó mayor densificación, hasta 950°C fue la que contenía La y no Sb (P6L3T5); ya que el La no reacciona con el Bi entonces se forma en gran cantidad una fase líquida rica en Bi que favorecería la densificación. Además, esta muestra presentó variaciones en su color y una apreciable contracción durante la sinterización.

La muestra que presentó más baja densificación, hasta los 1000°C, fue la que contenía todos los dopantes y aditivos (P10L3T5). Como se ve en la figura 7.35, a partir de los 950°C comienza a incrementarse apreciablemente la densidad de la muestra debido a la presencia de la fase líquida rica en Bi que se formó a través de la reacción (7.23). Por la literatura se sabe que este tipo de muestras, obtenidas por mezcla de óxidos deben tratarse mínimo a 1200°C para lograr su máxima densificación. Este tratamiento térmico se realizó en un horno del laboratorio LIEC – Brasil, tal que la muestra P10L3T5 alcanzó mayor densificación que P1L3T5 y P6L3T5. La muestra P1L3T5 presentó baja densificación por debajo de 950°C, pero por encima de esta temperatura de sinterización alcanzó una muy buena densificación, debido a la presencia de la fase líquida rica en bismuto, tal como se observa en la Figura 7.35. Al sinterizarla a 1200°C se logró una mayor densificación pero no tan alta como la de P10L3T5. (Ver tabla 7.7). Se puede comprobar que con mayor densidad se mejoran las características eléctricas del material, si se comparan las tablas 7.7 y 7.8

(b) Curvas Densidad en función del Tiempo para un valor constante de temperatura

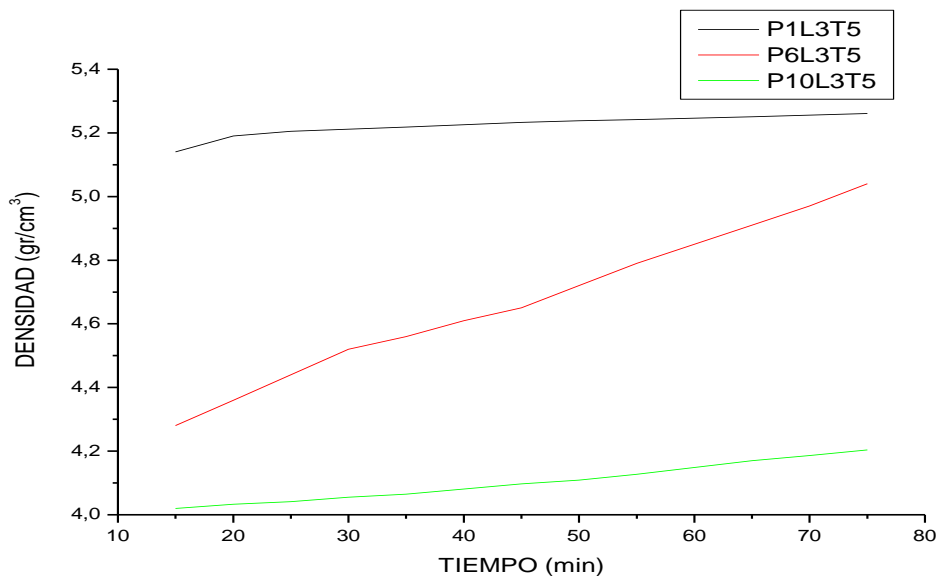


Figura 7.36. Curvas de densidad de muestras sinterizadas a 1000°C, durante diferentes periodos de tiempo, para las muestras P1L3T5, P6L3T5 y P10L3T5.

En la figura 7.36 se muestran las curvas de densificación en función del tiempo, obtenidas a una temperatura de 1000°C. La muestra P6L3T5, que contiene La y no Sb, aumenta su densidad más rápidamente que las muestras P1L3T5, con Sb y sin La, y P10L3T5, que contiene tanto Sb como La. Esto se justifica considerando que la fase líquida rica en bismuto que se forma dentro de la pastilla no reacciona con el lantano en la muestra P6L3T5 por lo que favorece la sinterización de la pastilla. Este comportamiento es contrario a lo que sucede en las muestras P1L3T5 y P10L3T5, en las que la fase líquida rica en bismuto reacciona con el antimonio y el cinc formando fases tipo pirocloro y espinela. El desarrollo de estas reacciones se puede verificar observando el cambio de colores que presentan las pastillas sinterizadas a 1000°C; las tres muestras presentan cambios de color diferente tal como se ve en la figura 7.37 (d). Por lo indicado anteriormente, en los dispositivos tratados térmicamente a temperaturas mayores a 800°C, donde se forma la fase líquida rica en Bi, si esta fase líquida no reacciona con ningún elemento ella puede fluir a través de la muestra y favorecer la densificación del material ya que la sinterización en presencia de fase líquida. Así, para una misma temperatura, y aumentando el tiempo de sinterización, la densificación de la muestra P6L3T5 se ve favorecida lo que no sucede con P1L3T5 y P10L3T5 donde el aumento en la densificación es muy pequeño ya que parte de esta fase líquida reaccionaría con el Sb y el Zn. Sin embargo como se observó experimentalmente, al aumentar la temperatura de sinterización se incrementó apreciablemente la densificación de las muestras P1L3T5 y P10L3T5 frente a la muestra P6L3T5.

Por lo tanto, la presencia del La no favorece la densificación de las muestras por debajo de 1200°C pero por encima de este valor de temperatura los sólidos que contienen más cantidad de lantano presentan mayor densificación, esto se puede observar en la gráfica 7.35 donde la densificación es muy baja para P1L3T5 y P10L3T5 en temperaturas bajas y para P6L3T5 su densificación es más alta, pero para temperaturas altas se ve como P1L3T5 y P10L3T5, van incrementando la pendiente a medida que

se acercan a 1000°C, contrariamente sucede con P6L3T5. Cuando se sinteriza a 1200°C se ve como las características eléctricas de P10L3T5 son las mejores, luego las de P1L3T5 y por último las de P6L3T5, esto debido a que a 1200°C P10L3T5 alcanza la mayor densificación, luego P1L3T5 y por último P6L3T5. El antimonio, por su parte, favorece en gran proporción la densificación de las muestras tal como se observa en las curvas de sinterización y concretamente la muestra P1L3T5. Cuando están presentes en las muestras tanto el antimonio como el lantano no se presenta una buena sinterización de las mismas a temperaturas menores que 1200°C, para temperaturas mayores se favorece la densificación de las muestras, tal como ocurre con P10L3T5 que presenta la mayor densidad de todas las muestras.

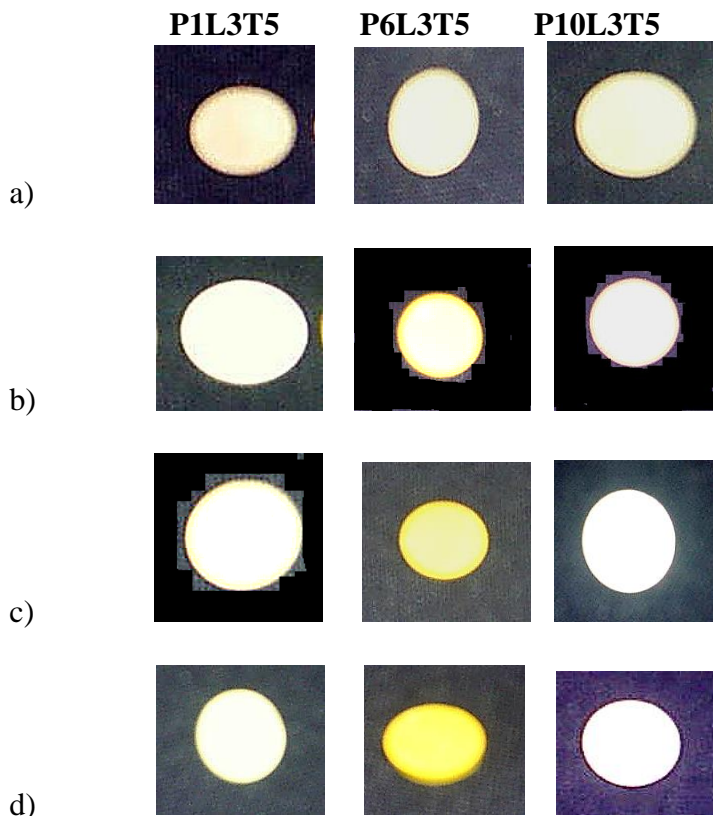


Figura 7.37. Muestras P1L3T5, P6L3T5 y P10L3T5 tratadas a diferentes temperaturas: (a) polvo cerámico tratado a 500°C, prensado y sin sinterizar; (b) muestras sinterizadas a 800°C; (c) muestras sinterizadas a 900°C y (d) muestras sinterizadas a 1000°C. Todos los tratamientos duraron 1 hora.

Con base en el estudio realizado de la sinterabilidad del polvo cerámico sintetizado por co-precipitación, la temperatura más adecuada para realizar

el tratamiento debe estar por encima de los 1200°C. Para las muestras estudiadas es evidente la formación de una fase líquida que favorece la densificación de las muestras que contienen Sb.

7.8. Microestructura de Las Muestras Sinterizadas

Para avanzar en el estudio de las características eléctricas de los varistores es necesario, e importante, analizar la microestructura de los mismos ya que sus propiedades están directamente relacionadas con esta última; un estudio detallado de las propiedades del varistor exige un análisis cuidadoso de su microestructura.

Para analizar las características microestructurales de los varistores se utilizó microscopía electrónica de barrido. En la figura 7.38 se muestra la superficie de un sólido del sistema Zn-Bi-Al-Sb con composición 98,3% ZnO, 0,2% Al₂O₃, 0,5% Bi₂O₃, 1,0% Sb₂O₃, muestra P1L3, y otra con 97,3% ZnO, 0,2% Al₂O₃, 0,5% Bi₂O₃, 0,2% Sb₂O₃, muestra P2L3, a las cuales se les realizó tres lavados y fueron sinterizadas a 1200°C. Para resaltar los bordes de grano se realizó un ataque químico con una solución (de ácido fluorhídrico). En estas fotografías se observa como el ataque químico no solo resaltó los bordes de grano sino que además permitió destacar otros defectos de la misma, grupos de dislocaciones por ejemplo. Es necesario, por lo tanto, optimizar el método para atacar solamente los bordes de grano; hay que determinar el ácido más adecuado y la concentración óptima de la solución.

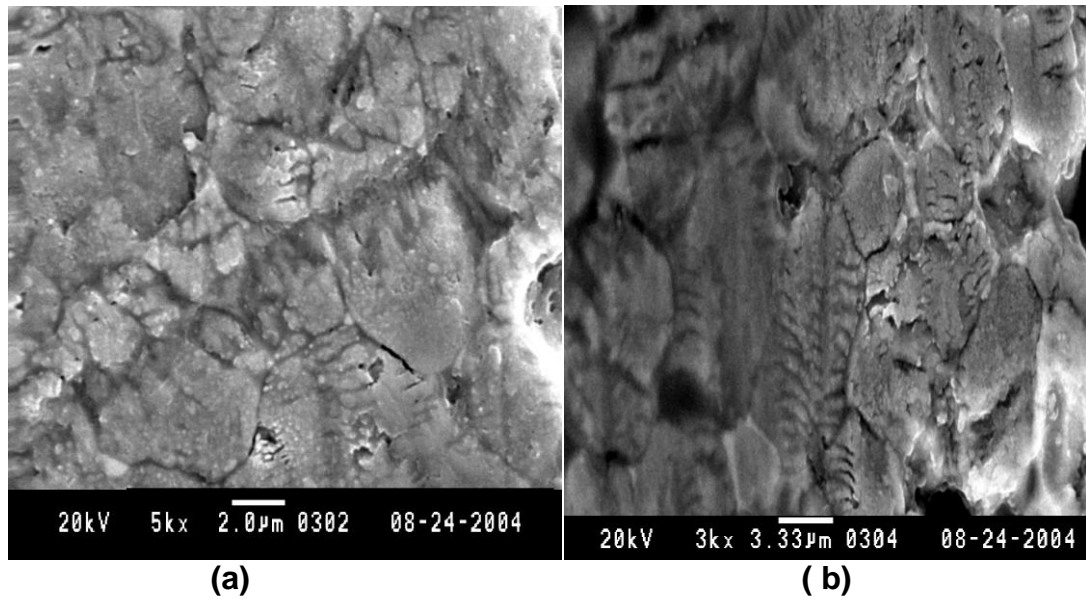


Figura 7.38: Fotografías obtenidas con MEB de la superficie de las muestras sometidas a ataque químico en una solución de ácido fluorhídrico: (a) 98,3% ZnO, 0,2% Al₂O₃, 0,5% Bi₂O₃, 1,0% Sb₂O₃, (P1L3) y (b) 97,3% ZnO, 0,2% Al₂O₃, 0,5% Bi₂O₃, 0,2% Sb₂O₃, (P2L3).

En la figura 7.39 se visualiza la microestructura de las superficies de los sólidos P1L3 y P2L3, sinterizadas a 1200°C, a las que se les realizó ataque térmico a 1250°C. Este método permitió distinguir claramente el grano de los bordes de grano para analizar la microestructura; en las fotografías se puede observar que al pulir las muestras varios granos se desprendieron; el tamaño promedio de grano de la muestra P1L3 es de 3,1 μm. El tamaño promedio de grano de la muestra P2L3 es de 3,3 μm y su distribución de tamaño de grano está entre 1,1 μm y 3,7 μm. También se puede observar la porosidad de la muestra aunque no se puede extraer una conclusión definitiva sobre el tamaño, y la distribución de tamaño de poros, debido a que se presenta desprendimiento de los granos durante el pulido generando “vacíos” en la microestructura.

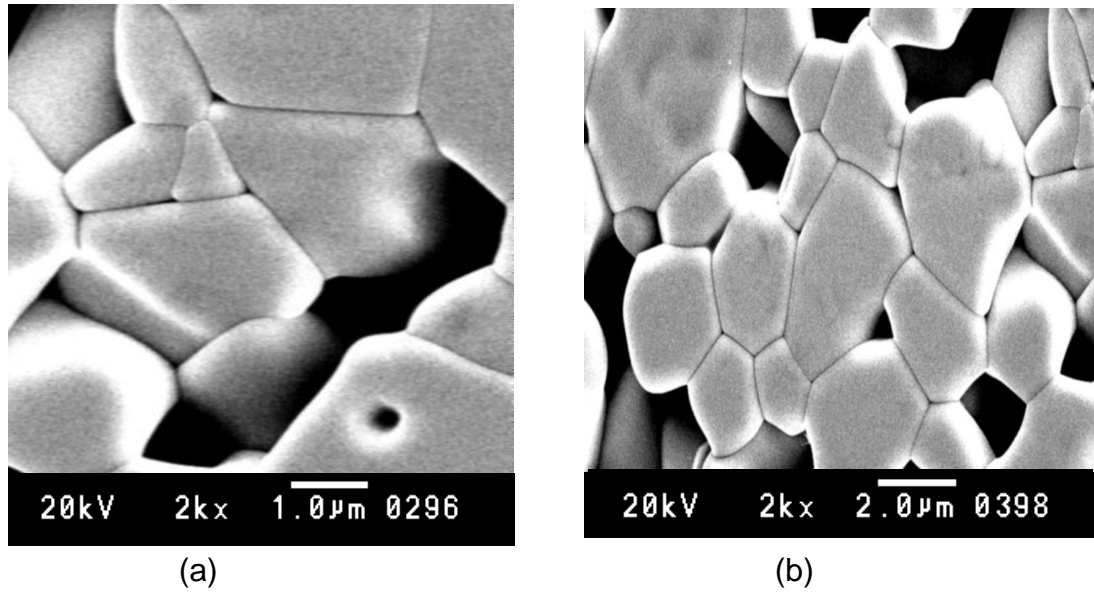


Figura 7.39: Fotografías obtenidas con MEB de muestras sometidas a ataque térmico para resaltar los bordes de grano: (a) 98,3% ZnO, 0,2% Al₂O₃, 0,5% Bi₂O₃, 1,0% Sb₂O₃, (P1L3) y (b) 97,3% ZnO, 0,2% Al₂O₃, 0,5% Bi₂O₃, 0,2% Sb₂O₃, (P2L3).

En la figura 7.40 se indica la microestructura de las muestras P1L3 y P2L3, consideradas anteriormente, de las superficies frescas fracturadas. En estas fotografías se observa perfectamente la microestructura del material: la forma del grano, los bordes de grano y la porosidad. Este método se utilizó para analizar las muestras P1L3, P1L3T3, P2L3, P2L3T3, P6L3T5 y P12L3T5. El tamaño promedio de grano para estas muestras es de 3,2 μm y presentan una morfología y tamaño de grano medianamente uniforme. Al modificar la composición de la muestra, así como la naturaleza de sus dopantes, se presentan algunas variaciones: cambio de la porosidad y formación de precipitados, figura 7.40.

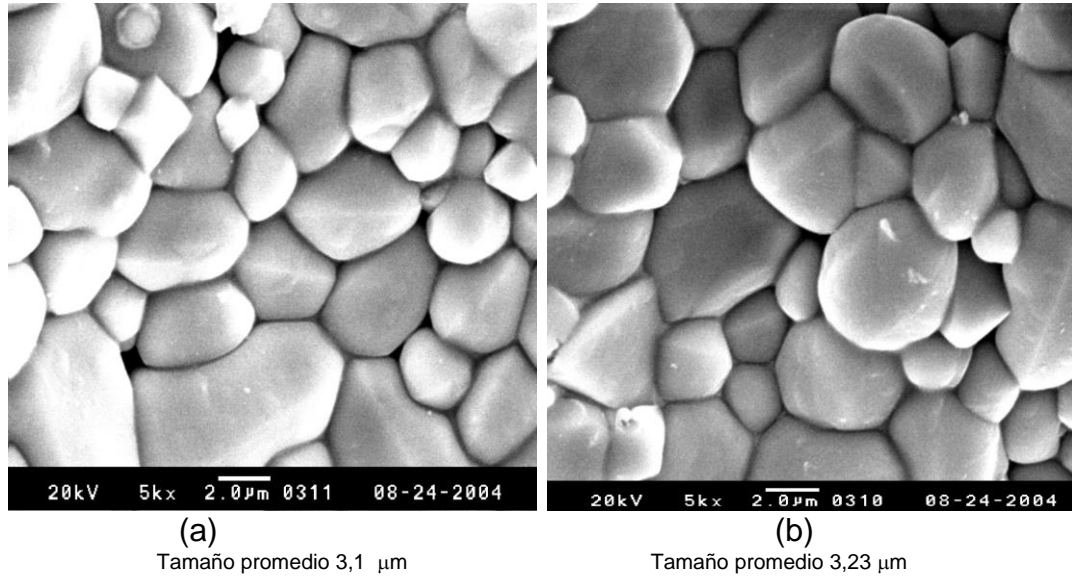


Figura 7.40: Fotografías obtenidas con MEB de las superficies frescas fracturadas de las muestras: (a) 98,3% ZnO, 0,2% Al₂O₃, 0,5% Bi₂O₃, 1,0% Sb₂O₃, (P1L3) y (b) 97,3% ZnO, 0,2% Al₂O₃, 0,5% Bi₂O₃, y 0,2% Sb₂O₃, (P2L3).

Con el fin de determinar el efecto del tratamiento térmico de la materia prima sobre la microestructura del material sinterizado, el polvo cerámico se trató a 300°C, se prensó y luego se sinterizó a 1200°C durante 1 hora; posteriormente se observaron con microscopía las microestructuras de las muestras para analizar los cambios generados por este tratamiento. Las principales variaciones están relacionadas con la porosidad mientras que muy pocos cambios se generaron en el tamaño y uniformidad de los granos. Estos cambios se observan en las figuras 7.41 y 7.42, correspondientes a las muestras P1L3T3 y P2L3T3, respectivamente, las cuales se trataron térmicamente a 300°C a diferencia de las muestras anteriores P1L3 y P2L3 (figura 7.41) que no se sometieron a ningún tratamiento térmico.

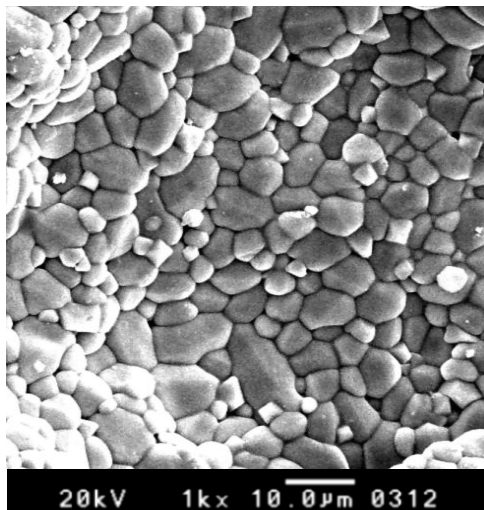
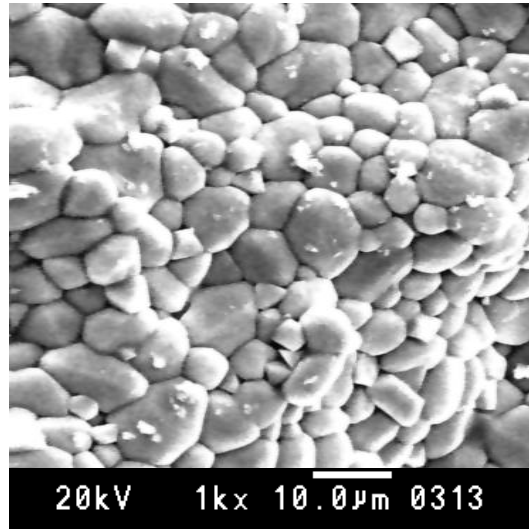


Figura 7.41. Fotografía obtenida con (MEB) de las superficie fresca fracturada correspondiente a la muestra P1L3T3 con tratamiento térmico a 300°C. (Tamaño promedio 4,53 μm).

En las muestras anteriores se observa que no hay gran diferencia en el tamaño de los granos pero existe una menor porosidad en la muestra con tratamiento térmico (P1L3T3). La distribución de tamaño de grano de la muestra P1L3 va entre 2,0 μm y 7,0 μm y la de P1L3T3 va entre 1,8 μm y 5,5 μm .



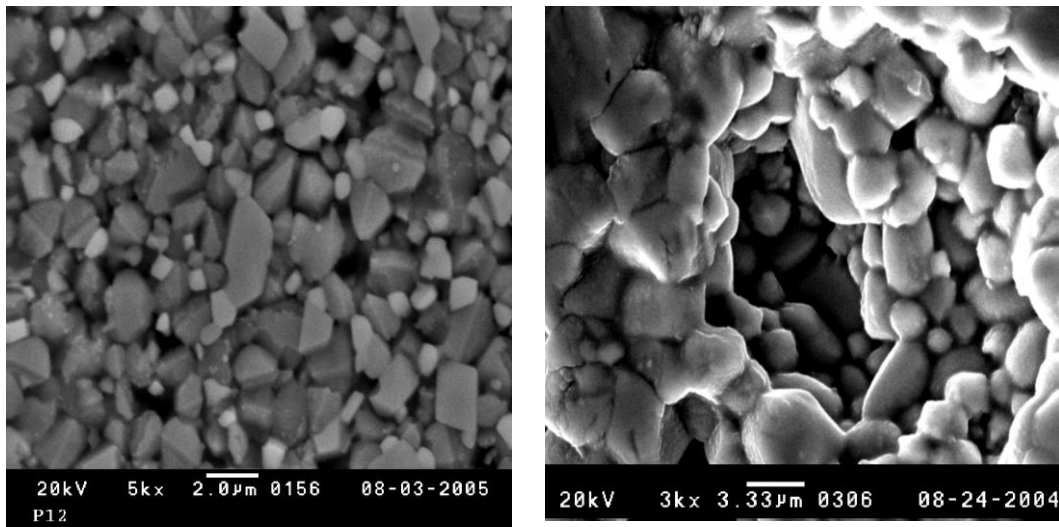
Tamaño promedio 5,84 μm

Figura 7.42. Fotografía obtenida con (MEB) de las superficie fresca fracturada correspondiente a la muestra P2L3T3 sometida a un tratamiento térmico a 300°C.

En la figura 7.42 se observa el efecto del tratamiento térmico sobre la muestra P2L3. En esta ocasión sí existe una gran diferencia entre P2L3, muestra sin tratamiento térmico, y P2L3T3. Al tratar térmicamente la muestra se observa que, las partículas son lisas y se forma un precipitado en el borde de grano; se visualiza una gran porosidad y una distribución de tamaño más uniforme en las muestras P1L3T3 Y P2L3T3 que en P1L3 y P2L3.

Las muestras P1L3T3 y P2L3T3, figuras 7.41 y 7.42 respectivamente, y que contienen diferente concentración de antimonio, fueron sometidas a procesos de lavado y tratadas térmicamente a 300°C. Existe mayor porosidad en la muestra P2L3T3 que en la muestra P1L3T3, además la P2L3T3 presenta un precipitado sobre la superficie de sus granos. Aunque la muestra P2L3T3 presenta un tamaño de grano uniforme, este es un poco más grande que el tamaño de grano de P1L3T3 debido a que en la primera hay una mayor composición de antimonio, lo que favorece la formación de diferentes fases

crystalinas y el crecimiento del tamaño de grano; el aumento de la cantidad de antimonio en la muestra genera precipitados sobre los granos.



a) P6L3T5
Tamaño promedio 2,85 μm

b) P12L3T5
Tamaño promedio 3,52 μm

Figura 7.43: Fotografías obtenidas con M.E.B. de muestras lavadas tres veces, tratadas térmicamente a 500°C y con diferentes composiciones: (a) 99,1% ZnO, 0,2% Al₂O₃, 0,5% Bi₂O₃, 0,2% La₂O₃ (P6L3T5) y (b) 97,1% ZnO, 0,2% Al₂O₃, 0,5% Bi₂O₃, 2,0% Sb₂O₃, 0,2% La₂O₃ (P12L3T5).

Al analizar las microestructuras de la figura 7.43 se puede concluir que en la muestra P6L3T5 el grano tiene una morfología con bordes muy agudos y no esferoidales como en las otras muestras. En P12L3T5 se observa lo mismo pero con una distribución de tamaño de grano un poco más uniforme. La muestra P6L3T5 presenta mucha más porosidad que la P12L3T5 debido a la morfología especial de las partículas que no permite una buena densificación de la pastilla.

En las microestructuras de la figura 7.43 se observa que la muestra P6L3T5 presenta una distribución de tamaño de grano poco uniforme y crecimiento anormal de grano.

Observando cuidadosamente las superficies fracturadas, de las muestras analizadas, es evidente la formación de precipitados, como en la muestra P2L3, que contiene alta concentración de antimonio, (figura 7.44).

Desafortunadamente el equipo de MEB que se utilizó no tenía microsonda para analizar la composición de los precipitados.

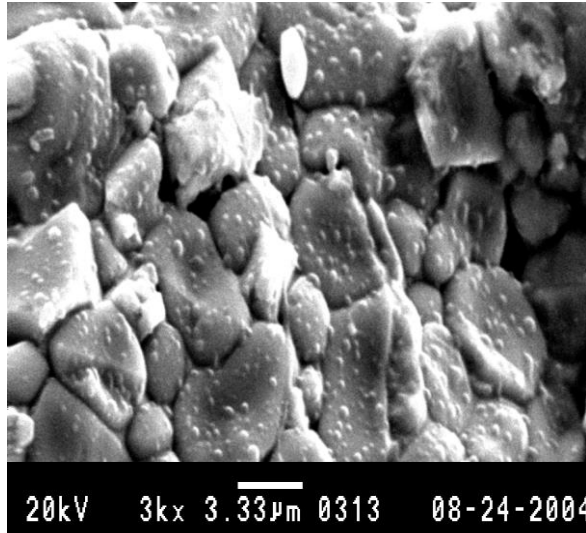
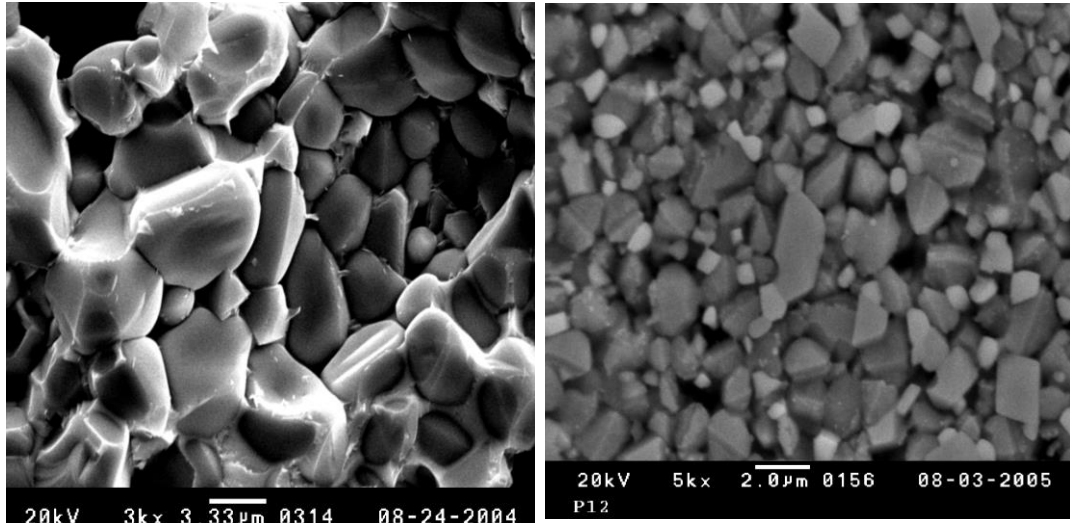


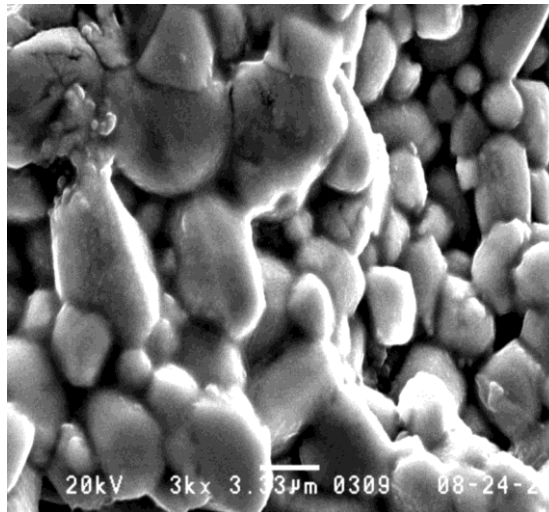
Figura 7.44. Fotografía obtenida con M.E.B. de la superficie fracturada de la muestra P2L3.

En la figura 7.45 se presentan las fotografías de las tres (3) muestras más representativas de los sistemas estudiados: una del grupo que no contenía lantano pero sí antimonio, otra del grupo que contenía antimonio y no lantano y la última del tercer grupo que contenía tanto lantano como antimonio; las muestras representativas fueron P1L3, P6L3 y P10L3 cuyas composiciones se indican en la tabla 6.3 y sometidas a tres (3) lavados, polvos que se trataron a 500°C antes de su prensado y que se sinterizaron a 1200°C durante 1 hora.



(a) P1L3T5
Tamaño promedio 3,78

(b) P6L3T5
Tamaño promedio 2,85



(c) P10L3T5
Tamaño promedio 3,45

Figura 7.45. Fotografías obtenidas con M.E.B. de las muestras (a) P1L3T5, (b) P6L3T5 y (c) P10L3T5, donde se puede observar la morfología y tamaño de los granos y la porosidad de las mismas.

En estas muestras se observa una morfología variada de los granos con formas irregulares, unos granos con forma alargada y otros con forma ovaloide y esferoidal, que presentan una buena compactación y densificación; otros granos, como los de la muestra P6L3T5, presentan una forma de paralelepípedos conformados por capas o planos donde los bordes terminan en punta. En todas las muestras se observaron granos medianamente uniformes, con un promedio de tamaño de 3,2 μm , además se

observan poros en puntos triples de la microestructura pero no dentro del grano.

La porosidad es otro para metro muy importante ya que esta no permite buenas características eléctricas del varistor la siguiente figura presenta muestras sinterizadas con un tratamiento previo a 300°C y otras con un tratamiento previo a 500°C, para las muestras a 300°C después de la sinterización se observa mucha porosidad debido a que inicialmente existía parte organica que aun no se eliminaba totalmente y en la etapa de sinterización se elimino dejando porosidad en la muestra mientras que en la tratada a 500°C la porosidad disminuye notablemente.

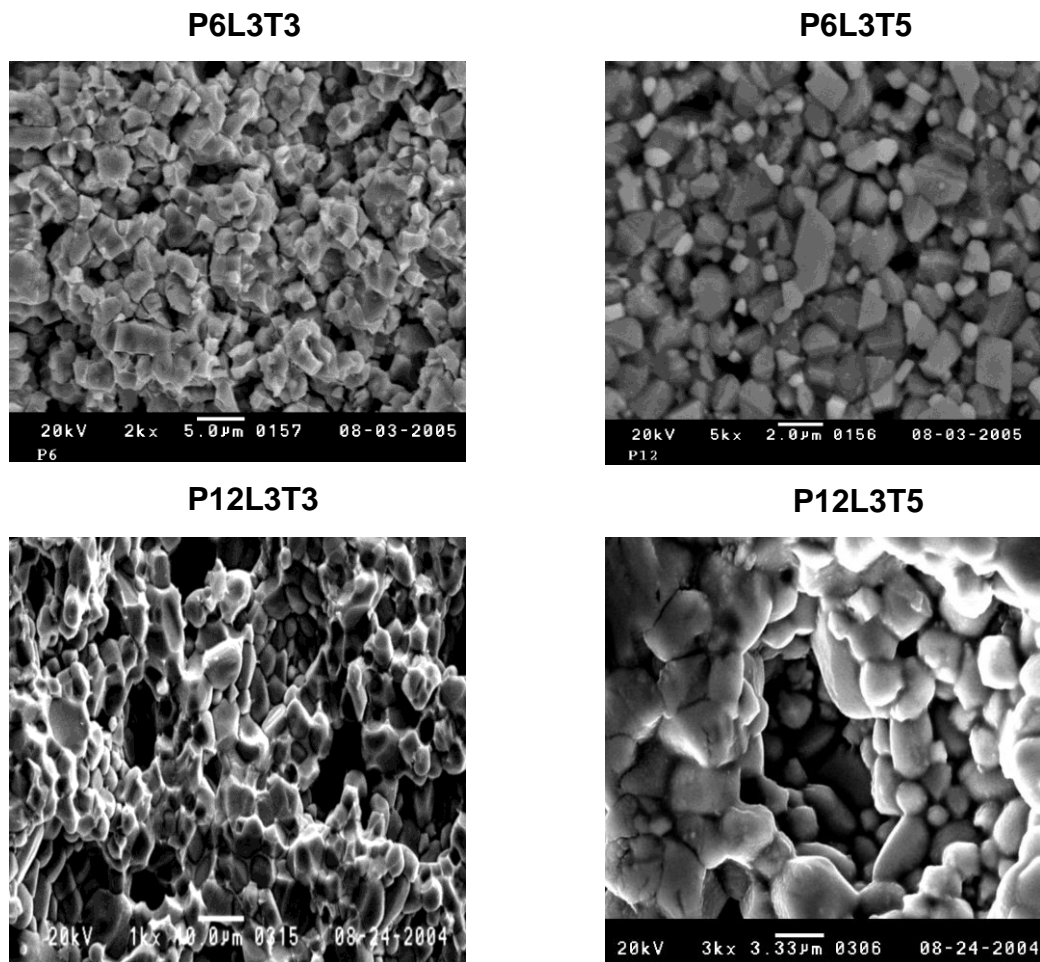
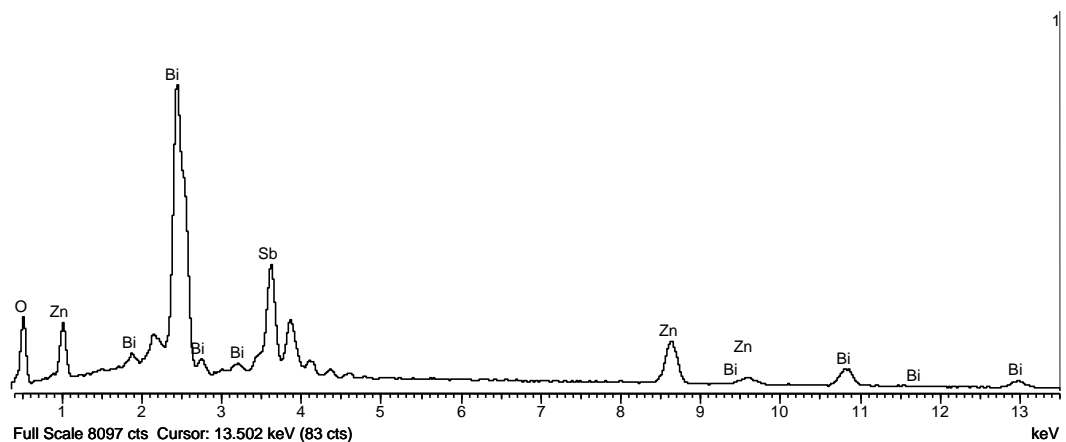
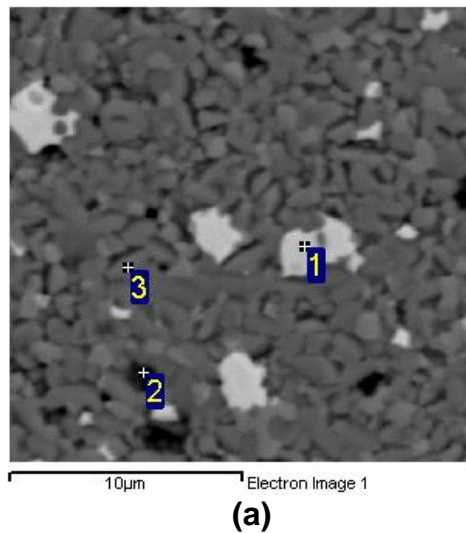
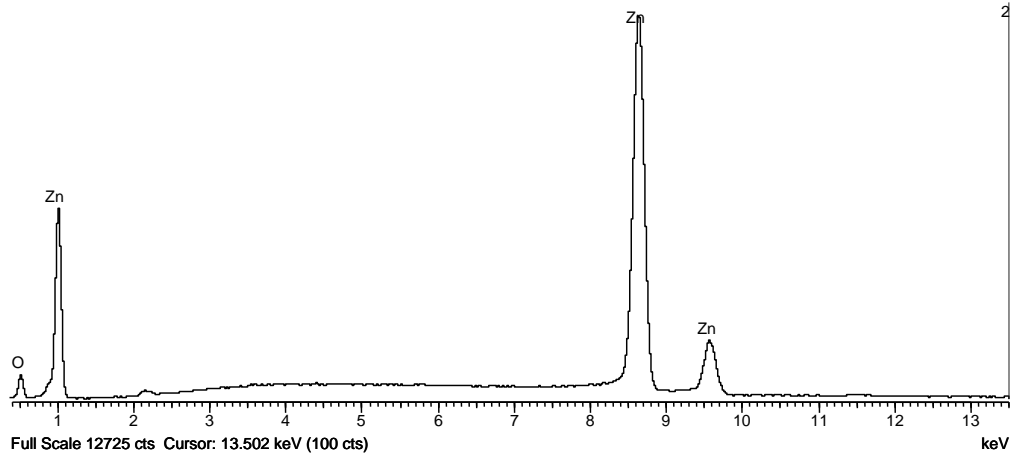


Figura 7.46. Fotografías obtenidas con M.E.B que evidencian la porosidad de P6L3T3 y P6L3T5, donde se observa la influencia benéfica de el tratamiento térmico a 500°C y así mismo para las muestras P12L3T3 y P12L3T5.

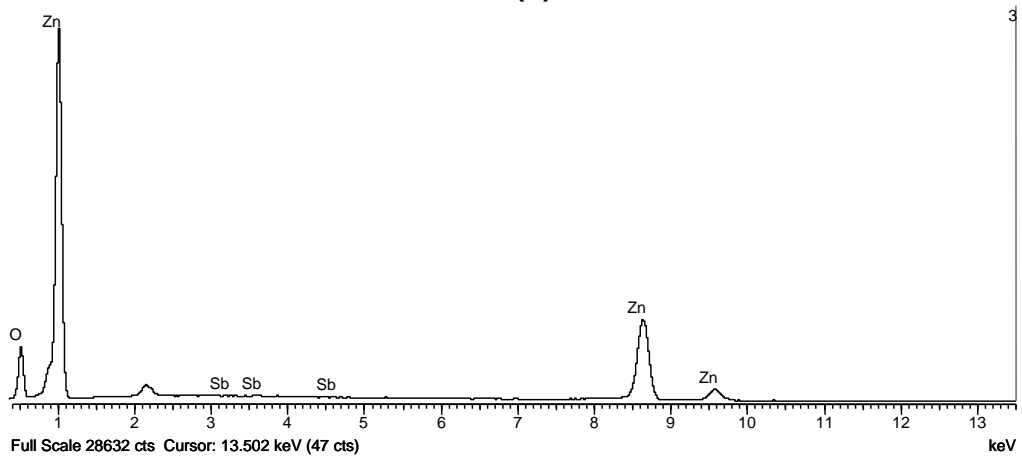
7.8.1. Uso de la microscopía que posee el MEB: Caracterización por E.D.S.

con el fin de determinar la presencia y ubicación de las diferentes fases cristalinas en la microestructura de las muestras sinterizadas a 1.200°C, se utilizó la microsonda del MEB; en las figuras 7.47 y 7.48 se indican los principales resultados. Para la muestra P1L3T5 se evidencia la presencia de la fase pirocloro, figura 7.47 (b) que corresponde a las zonas blancas de la microestructura de la muestra figura 7.47 (a). Por otro lado los otros dos (2) puntos analizados indican que esta presente el ZnO, figuras 747 (c) y (d). No se observa aluminio en los espectros por que se le adicionó a la muestra una cantidad mínima de este catión y por eso no se pudo determinar su presencia en la misma.





(c)



(d)

Figura 7.47. Resultados de la caracterización con EDS de la muestra P1L3T5 sinterizada a 1.200°C: (a) microestructura de la superficie del sólido donde se indican las zonas analizadas; (b) espectro de la zona 1; (c) espectro de la zona 2 y (d) espectro de la zona 3.

En la figura 7.48 se indican los resultados de EDS obtenidos para la muestra P10L3T5. En ella es evidente la existencia de una fase tipo pirocloro que contiene una pequeña cantidad de lantano, figura 7.48 (b), y de ZnO en los granos principalmente.

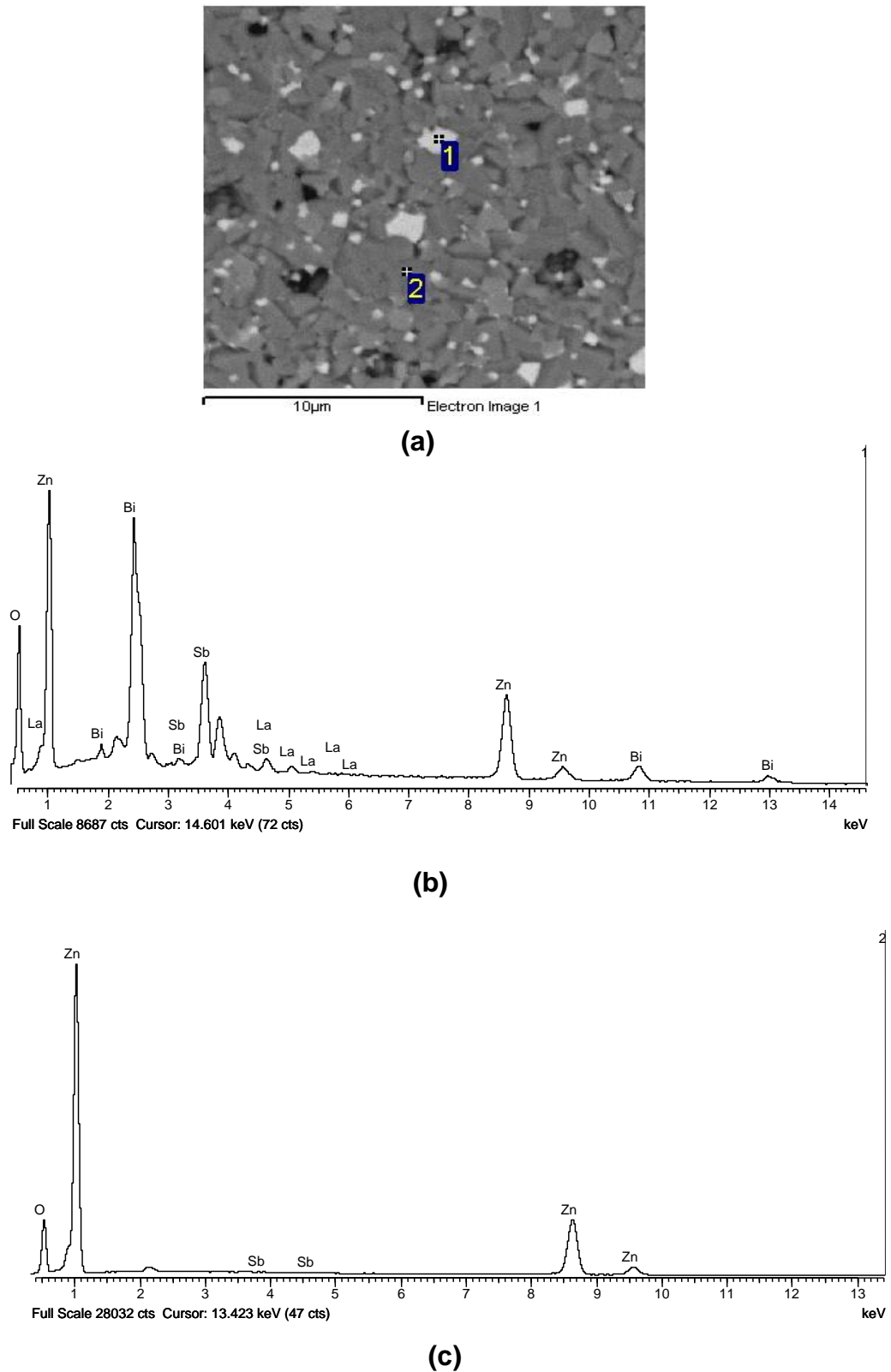


Figura 7.48. Resultados de la caracterización con EDS de la muestra P10L3T5, sinterizada a 1200°C: (a) microestructura de la superficie del sólido donde se indican las zonas analizadas; (b) espectro obtenido para la zona 1 y (c) espectro de la zona 2.

7.9. CURVAS VOLTAJE vs CORRIENTE.

Para ver el efecto de los lavados y el tratamiento térmico sobre las características eléctricas de las muestras obtenidas se tomaron las curvas I - V a la muestra P1 que tiene una composición Zn - Bi - Al - Sb, figura 7.49. Es evidente en la muestra sin ningún lavado (P1L0) un pequeño valor del coeficiente de no - linealidad α y una corriente de fuga alta. Cuando el polvo cerámico P1 se trata térmicamente a 300°C, sin ningún lavado, el valor de α aumenta (muestra P1L0T3), y si adicionalmente se le realiza al polvo cerámico tres lavados con agua este coeficiente aumenta mucho más y su corriente de fuga disminuye (muestra P1L3T3); si el tratamiento térmico no se realiza a 300°C si no a 500°C, el valor de este coeficiente aumenta mucho más y su corriente de fuga disminuye aún más (muestra P1L3T5).

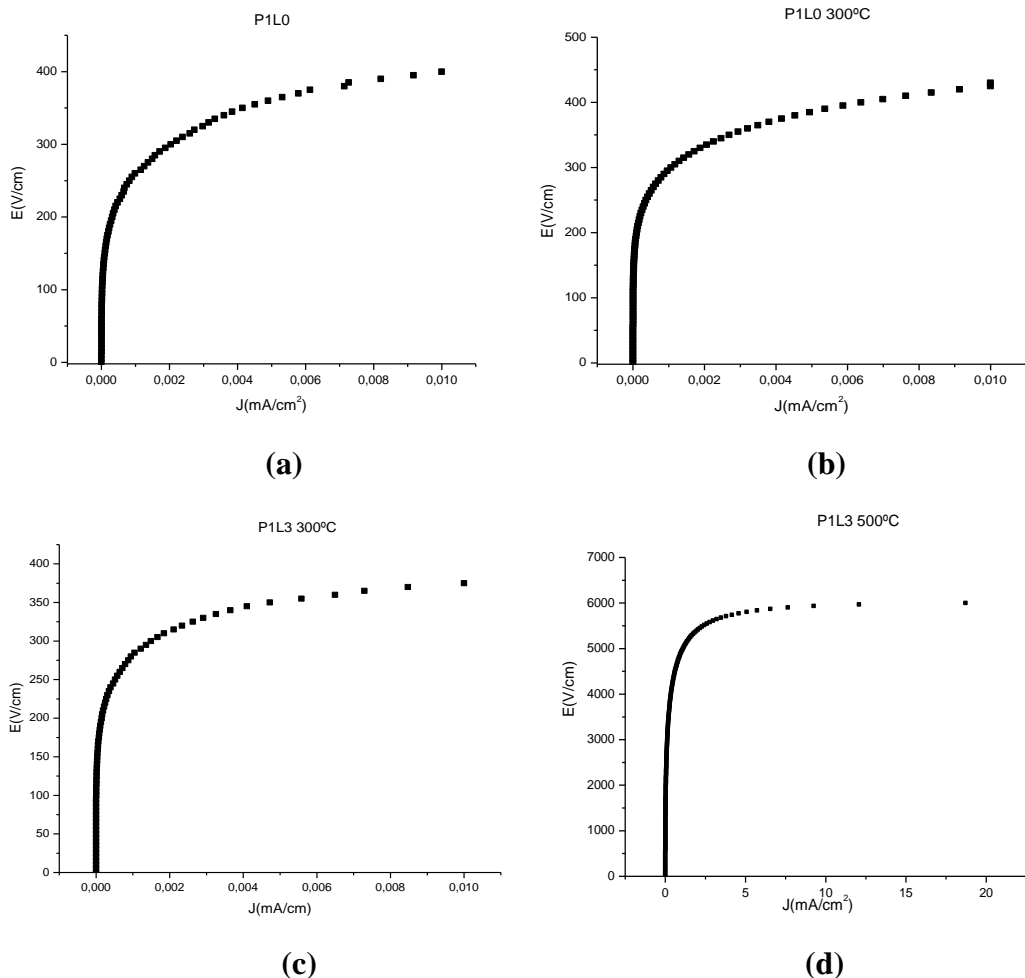


Figura 7.49. Curvas corriente - voltaje para la muestra P1 sin lavado, P1L0 (a), tratada térmicamente a 300°C durante 1 horas, P1L10T3 (b), lavada con agua en tres ocasiones y tratada a 300°C durante 1 hora P1L3T3 (c), y lavada tres veces pero tratada a 500°C durante 1 hora.

Para analizar las características eléctricas de las muestras sinterizadas se tomaron los sólidos P1L3, P2L3, P3L3, P5L3, P6L3 y P8L3, se trataron térmicamente a 500°C y luego se sinterizaron a 1200°C durante 1 hora. Inicialmente se conformó una pastilla de la muestra P1L0, polvo cerámico que no se lavó ni se trató térmicamente. Esta muestra sinterizada presentó un bajo valor de α debido a la alta porosidad que ella presentó que se generó durante la sinterización, ya que mucha fase orgánica se eliminó durante el tratamiento dando origen a la porosidad y por lo tanto a las no adecuadas características eléctricas del sistema. Con base en los resultados del análisis de FTIR (figuras 7.19 y 7.21), principalmente, y con base en la caracterización ATD (figura 7.22) se determinó que el polvo obtenido se debería tratar a 500°C, durante 1 hora, para eliminar completamente la parte orgánica.

En la figura 7.50 se indican las curvas campo eléctrico E(V/cm) en función de la densidad de corriente J(mA/cm²) correspondientes a las muestras que contienen Sb y no La. Analizando las curvas se observa que la muestra P1L3T5 presenta un buen comportamiento varistor, tal como se indica en la figura 7.50, con un valor de α de 10,9. Los valores de los parámetros eléctricos de las muestras P2L3T5 y P3L3T5 también se indican en la figura 7.50.

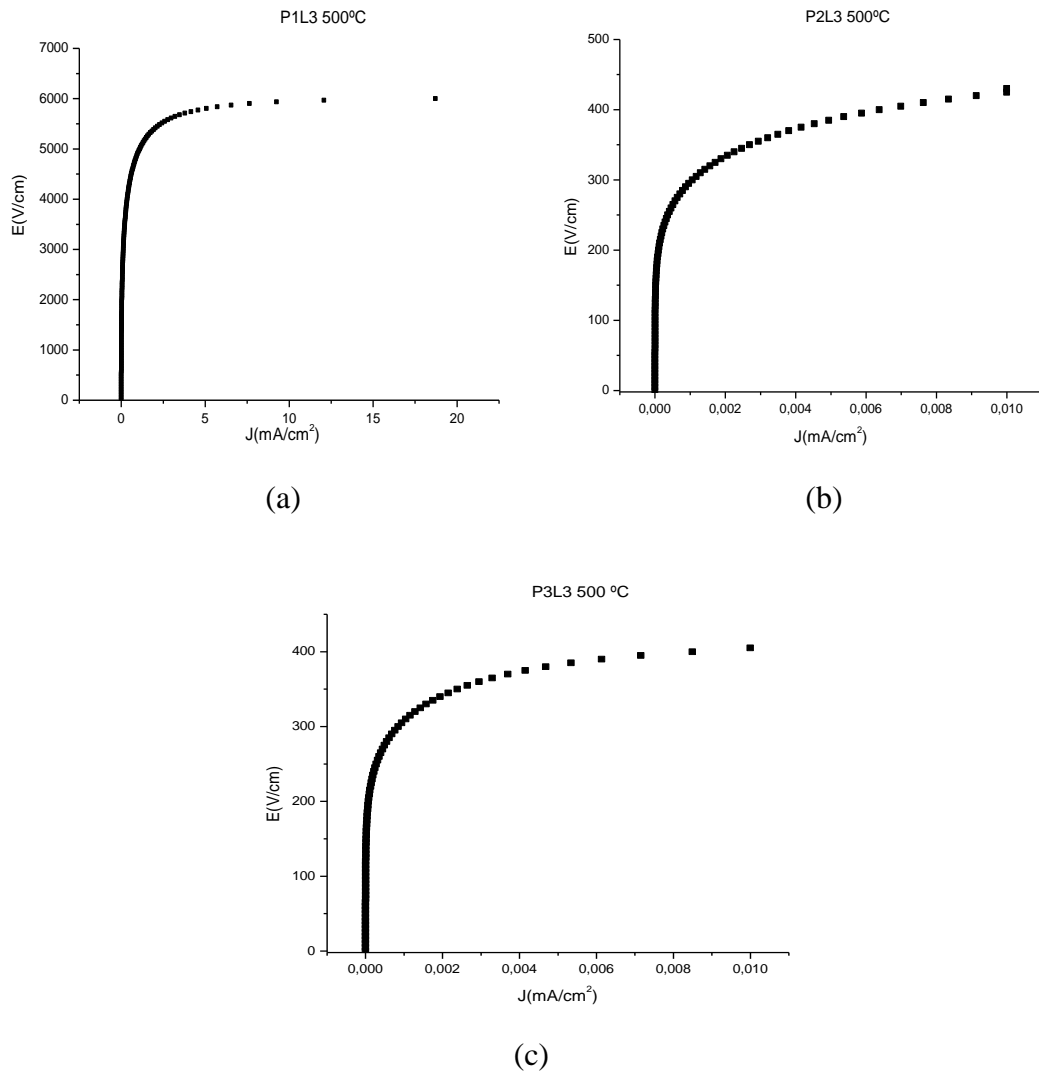


Figura 7.50. Curvas campo eléctrico en función de la densidad de corriente correspondientes a las muestras P1L3T5 (a), P2L3T5, (b) y P3L3T5 (c) sinterizadas a 1200°C durante 1 hora.

Al compararlos se puede concluir que el contenido de Sb más adecuado sería de 1,0% de Sb_2O_3 y de Bi de 0,5% de Bi_2O_3 para obtener el mejor comportamiento varistor. Se observa también una pequeña variación del tamaño de grano entre estas muestras, el tamaño para la muestra P1L3 es 3,3 μm y para P2L3 de 3,45 μm , la variación es tan pequeña que no debe afectar tanto los resultados y el mayor efecto se debe a los cambios de fases cristalinas que se dan en las diferentes muestras y que se hace evidente por el cambio de coloración que presentan las pastillas durante la sinterización.

TABLA 7.8 Características eléctricas (coeficiente α , voltaje de ruptura y corriente de fuga) y características microestructurales (tamaño de grano), para las muestras indicadas.

Muestra	α	E_r (V/cm)	I_f (mA/cm ²)	Tamaño de grano
P1L3T5	10.91	4935	0.19	3,78
P2L3T5	6.08	1958	0.21	3,82
P3L3T5	5.82	1853	0.22	3,82
P5L3T5	3.99	758	0.23	3,01
P6L3T5	5.21	1703	0.23	2,85
P8L3T5	3.96	1346	0.24	3,19
P10L3T5	12.11	5633	0.16	3,45
P12L3T5	6.34	2406	0.23	3,72
P14L3T5	7.25	3537	0.23	3,48

La figura 7.51 presenta las curvas campo eléctrico – densidad de corriente de las muestras que contienen La y no Sb.

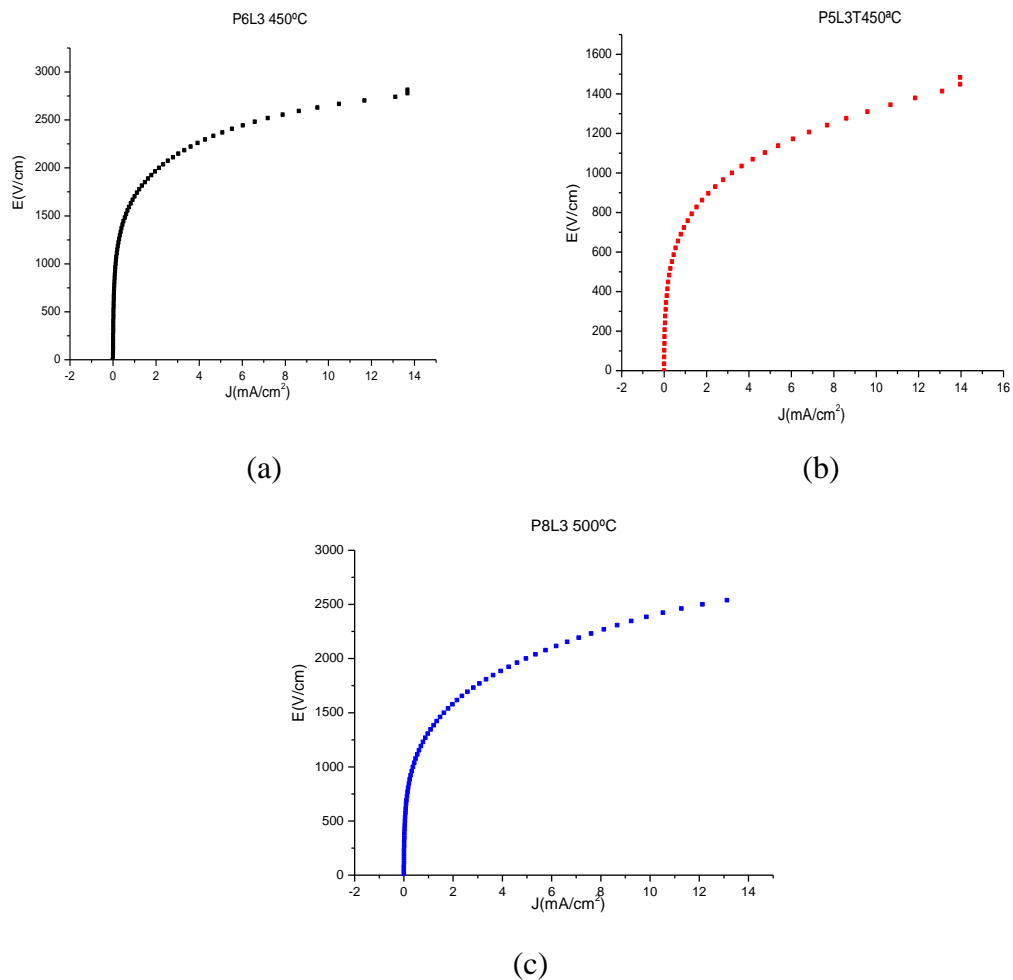


Figura 7.51. Curvas E - J para las muestras P5L3T5 (a), P6L3T5 (b) y P8L3T5 (c) sinterizadas a 1200°C durante 1 hora.

Las tres muestras presentan comportamiento varistor pero el valor de coeficiente de no-linealidad α es bajo, por ejemplo para la muestra P6L3T5 de 5,21 con un alto valor de voltaje de ruptura E_r . Los valores de los parámetros eléctricos de estas muestras se indican en la tabla 7.8.

En la figura 7.52 se indican las curvas E–J correspondientes a las muestras que contienen tanto La como Sb.

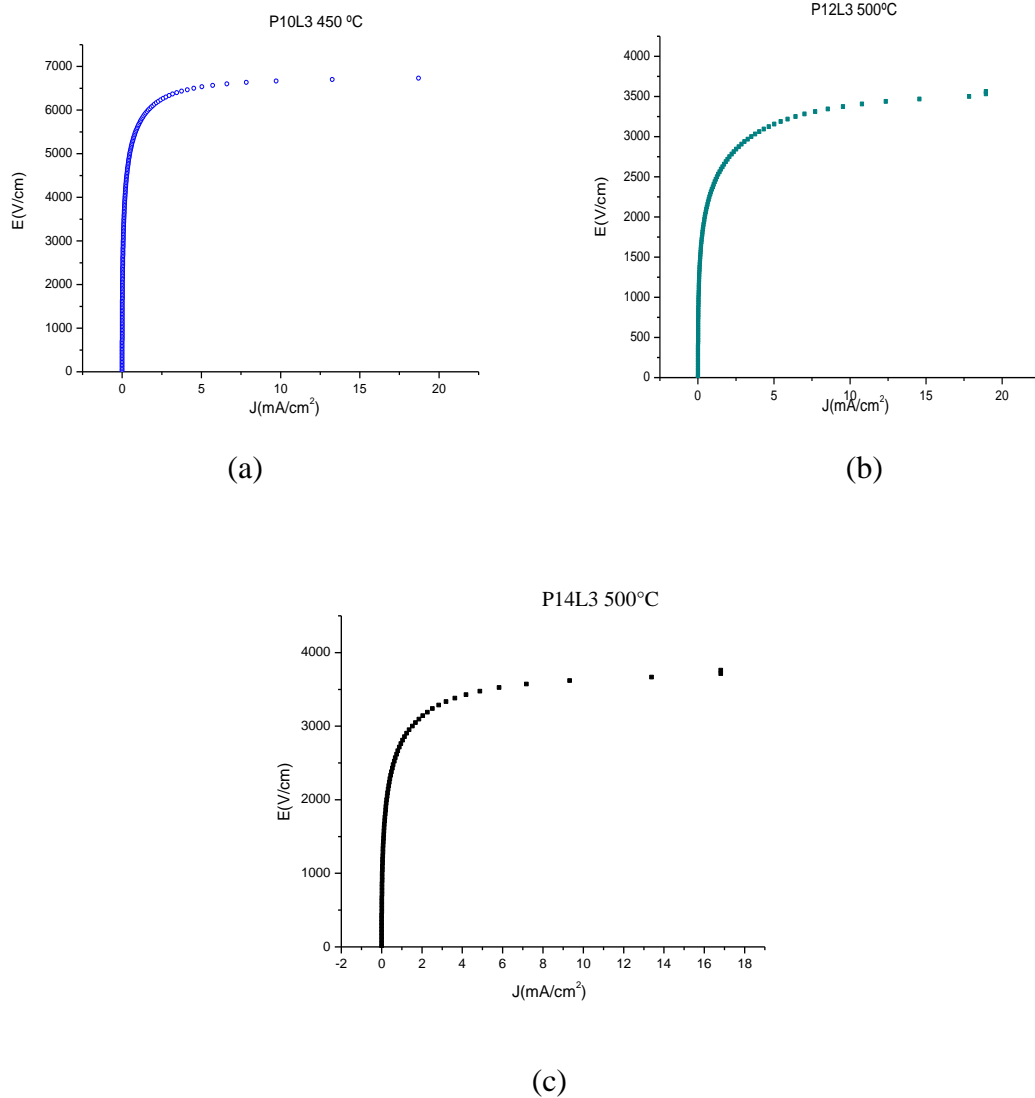


Figura 7.52. Curvas E - J correspondiente a las muestras P10L3T5 (a), P12L3T5 (b) y P14L3T5 (c) sinterizadas a 1200°C durante 1 hora.

Al incrementar la concentración de Sb_2O_3 , del 1,0% al 2,0% en moles, es evidente un desmejoramiento del valor de α , un aumento en la corriente de fuga y disminución del voltaje de ruptura. Los parámetros eléctricos correspondientes a las muestras P10L3T5, P12L3T5 y P14L3T5 se indican en la tabla 7.8. Los valores de los parámetros de estas muestras son mejores que los de aquellas que no contienen antimonio lo que lleva a concluir que la adición de antimonio mejora el comportamiento varistor del dispositivo y debe existir una concentración ideal para el cual el comportamiento debe ser óptimo. En este trabajo, la concentración más adecuada, para la cual el dispositivo presenta mejores características contiene un 1,0% de Sb_2O_3 y 0,5% de Bi_2O_3 ; este resultado está justificado por el buen comportamiento eléctrico de la muestra P10L3T5.

También se observa un pequeño cambio en el comportamiento varistor del dispositivo al adicionar lantano, el comportamiento eléctrico mejora con la adición del lantano aunque no es un cambio significativo. Por otro lado, el lantano solo, sin la presencia de antimonio, permite la difusión del bismuto, efecto completamente desfavorable si se busca una microestructura adecuada para obtener varistores con valores adecuados de los parámetros eléctricos y reproducibilidad de los mismos. Al igual que el Bi y el Sb, el La debe estar en la muestra con una concentración ideal, cantidad que para el presente trabajo fue de 0,2% de La_2O_3 respecto al sistema ([0,01]M), resultado que indica que con una mayor cantidad de lantano es posible que obtenga un comportamiento eléctrico del varistor más favorable. La determinación de la concentración ideal de lantano se realizará en un futuro trabajo.

8. CONCLUSIONES

1. En el estudio realizado se determinaron las diferentes etapas que ocurren durante el proceso de síntesis, precipitación controlada, lo que permitió conocer y describir los diferentes fenómenos fisicoquímicos que ocurren durante su desarrollo. Este conocimiento permitió estructurar un método de síntesis reproducible para garantizar un tamaño y distribución de tamaño de partícula predeterminado. Con este método se pudieron obtener partículas del sistema Zn - Bi – Sb – La – Al de tamaño nanométrico (< 100 nm).
2. La etapa de lavado que se le realizó a cada muestra permitió eliminar compuestos de amonio solubles en agua y orgánicos como lo indican los resultados de FTIR. Otro efecto importante que se deriva de este proceso de lavado es la transformación de los compuestos intermedios, que existen en el sistema, favoreciéndose la formación de los óxidos de Bi, Sb, La y Zn.
3. Para el conformado de los dispositivos es muy importante obtener una buena densidad de la pieza en verde, esto se logró sometiendo el polvo cerámico a prensado isostático por encima de 20 MPa.
4. La sinterización de los dispositivos obtenidos, utilizando polvos cerámicos sintetizados por la ruta química empleada (precipitación controlada), permitió obtener una distribución uniforme de los dopantes y controlar la estequiometría, aspectos muy importantes para la microestructura de los dispositivos y que afectan de manera directa sus características eléctricas.

5. El mejor comportamiento varistor se obtuvo para muestras que contenían 0,5% en moles de Bi, 1.0% en moles de Sb y 0,2 % en moles de La, o sea para el caso particular de la muestra P10L3T5. La presencia del antimonio favorece las características eléctricas del varistor mientras que el aporte del La es muy pequeño, para las composiciones que se trabajaron.
6. Para obtener un adecuado comportamiento varistor, del dispositivo sinterizado, es necesario tratar previamente la materia prima sintetizada, por el método empleado, a 500°C, proceso que mejora notablemente la densificación de la pastilla disminuyendo la porosidad; esto se debe a que a esta temperatura se elimina completamente la fase orgánica que aún está presente en el sistema.
7. Por encima de 450°C se presenta un cambio en el estado de oxidación del Bi y también para el Sb, lo que se justifica por los cambios de color que experimenta las muestras. Por encima de 800°C, se observan otros cambios en la muestra debido a la presencia de una fase líquida rica en Bi. Las muestras que no presentan cambios de color tan notables son aquellas que contienen antimonio, como la P10L3T5 que además presenta buenas características eléctricas, mientras que las que no tienen antimonio presentan el mayor cambio de color, como P6L3T5 y que presenta los valores mas bajos de los parámetros eléctricos.

9. BIBLIOGRAFÍA

[1]. Levinson L.M., H.R. Philipp, "Zinc Oxide Varistors" - A Review, Ceramic Bulletin, 65 [4] 639-646 (1986).

[2] Páginas de Internet: www.ifent.org. **IFent**[®] Instituto de Formación Europeo de Nuevas Tecnologías. Avda. Barón de Cárcer, 37-46001-Valencia-Spain tfno: 96 3 94 28 14.

[3] J.N., *The properties, physics and design of semiconductor devices*, D. Von Nostrand Company. (1959).

[4] Harnden, J.D. Jr, F.D. Martzloff, W.G. Morris, F.G. Golden, "Metal-oxide varistor: a new way to suppress transients", Electronics-Technical articles, (1972).

[5] Einzinger, R. "Metal Oxide Varistors" Mater. Sci., 17 299-321 (1987).

[6] Tapan K, Gupta, "Application of Zinc Oxide Varistors". J. Am. Ceram. Soc., 73 [7] 1817 – 1840 (1990).

[7]. Clarke, D.R. "Varistors Ceramics", J. Am. Ceram. Soc., 82 [3] 485-502 (1999).

[8] Matsuoka, M. "Nonohmic Properties of Zinc Oxide Ceramics", 10 [6] 736-746(1971).

[9] Levinson, L. M. and H.R. Philipp "The physics of metal oxide varistors", Journal Applied Physics, 46[3] 1332-1340 (1975).

[10] Levinson, L. M. "Electronic Ceramics. Properties, Devices, and Applications", General Electric Company. Schenectady, New York (1988).

[11] Emtage, P.R. "The Physics of Zinc Oxide Varistors", J. Of Appl. Phys. 4,8 [10] 4372-4383 (1977).

[12] Shive, Jhon N. "The properties, Physics, and Designo of Semiconductor Devices" D. Van Nostrand Company, Inc. Princeton, New Jersey. Toronto. (1959).

[13] Rodríguez, J.E. Síntesis de polvos cerámicos por el método de precipitación. Grupo CYTEMA .

[14] Cruz, A. M. Trabajo de grado "Obtención de varistores del sistema Zn – Pr – Co". Departamento de Física. Universidad del Cauca.

[15] Vidal, K.A. Trabajo de grado "Determinación de compuestos intermediarios en el sistema $Zn(CH_3COO)_2 - NH_4OH - H_2O$ durante la síntesis de óxido de cinc por el método de precipitación controlada (MPC)" Departamento de Química. Universidad del Cauca.

[16] Avila, Humar. Trabajo de grado "Síntesis y caracterización de polvos cerámicos del sistema Zn-Pr-Co obtenidos a través de los métodos de coprecipitación y recursos poliméricos" Departamento de Química. Universidad del Cauca.

[17] Quesada, J.C. Trabajo de grado "Estudio de la síntesis de Alumina por el método de precipitación controlada (MPC)" Departamento de Química. Universidad del Cauca.

- [18] De Saja, J.A. , Introducción a la Física de los Materiales, Ed. Universidad de Valladolid, 2000.
- [19] Baes, B.F. Mesmer, R.E. The hydrolysis of cations, John Wiley & Sons, Inc, 1976.
- [20] Jolivet, J., Metal oxide chemistry and Synthesis, John Wiley & Sons, Ltd., 2000.
- [21] Nakamoto, K., Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds, Part A, , John Wiley & Sons, Inc, 5a ed. (1997).
- [22] Livage, J.. Henry M.. Sanchez, C., Sol-gel Chemistry of transition Metal oxides, prog. Solid St. chem., vol.18, p. 259-341 (1988).
- [23] Montenegro, Alejandra. Trabajo de grado “Sensores de Oxido de Estaño”. Departamento de Física. Universidad del Cauca.
- [24] Masanori, Inada., “ Cristal Phases of Nonohmic Zinc Oxide Ceramics”
- [25] Masanori, Inada., “The influence of Bi₂O₃ y Sb₂O₃ on the electrical properties of ZnO- Based varistors “
- [26] www.oksolar.com/spanish/supresores_rayos.htm.
- [27] www.leyden.com.ar/zforce.htm.
- [28] www.tecnun.es/Tesis/flash/materiales
- [29] www.creare.com.br/html/body_artigo.html.

10. IMPACTO ESPERADO

10.1. Científico

Al establecer nuevas rutas químicas para la obtención de una materia prima con características pre-determinadas, que permitan obtener varistores que presenten un mejor funcionamiento, se espera incentivar a los grupos de I+D, para desarrollar modelos y teorías e investigación teórica que permita aumentar el conocimiento que se tiene sobre estos electrocerámicos.

10.2. Tecnológico

En el campo tecnológico de los varistores, los resultados de este proyecto se podrían utilizar si aparece alguna industria interesada, en dar comienzo a un proceso de producción de varistores en el país y la generación de equipos de interés eléctrico y electrónico, que haga uso de estos dispositivos en controladores de sobre-tensiones, rectificadores, cargadores de batería, moduladores, expansores, compresores, limitadores de amplitud de señales A-C, diodos lógicos, etc.

11. TRABAJOS FUTUROS

El trabajo de investigación realizado para la obtención de varistores del sistema Zn – Al - Bi – Sb – La, se inició con el fin de optimizar un método para la obtención de dispositivos que presentaran buenas características eléctricas y que se tuviera una reproducibilidad con la cual se este seguro de los dispositivos obtenidos.

A continuación presento una serie de propuestas de estudio que permitirán seguir el desarrollo de la obtención de un buen varistor que presente características eléctricas de interés industrial.

- Estudio del prensado uniaxial e isostático en las características microestructurales y eléctricas del varistor.
- Estudio sobre la influencia de la velocidad de adición del precipitante en la morfología y tamaño de las partículas.
- Estudio de las propiedades microestructurales y eléctricas de un varistor tratado con diferentes tratamientos térmicos y con diferente temperatura de sinterización.
- Estudio de la influencia de la velocidad de sinterización en las propiedades eléctricas del varistor utilizando como medio un horno y un microondas.
- Formación de películas delgadas por diferentes técnicas para la fabricación de un dispositivo varistor con bajo voltaje de ruptura.