

**OBTENCIÓN DE VARISTORES DEL SISTEMA CINC – PRASEODIMIO –
COBALTO**

ANA MILENA CRUZ RODRÍGUEZ

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS NATURALES Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PROGRAMA INGENIERIA FÍSICA
POPAYÁN
2003**

**OBTENCIÓN DE VARISTORES DEL SISTEMA CINC – PRASEODIMIO -
COBALTO**

ANA MILENA CRUZ RODRÍGUEZ

**Trabajo de Grado presentado como requisito parcial para optar por el
título de Ingeniera Física**

Director

Dr. JORGE ENRIQUE RODRÍGUEZ PAEZ

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS NATURALES Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE FISICA
PROGRAMA INGENIERIA FÍSICA
POPAYÁN
2003**

Nota de aceptación

Director

Dr. Jorge Enrique Rodríguez-Páez

Jurado

Dr. Rubén Vargas

Jurado

MS.c. Luis Fernando Echeverri

Fecha de Sustentación: Popayán, diciembre 9 de 2003.

*A mi madre y hermanos que
con todo el amor que me
brindaron fueron un gran apoyo
a lo largo de mi carrera*

AGRADECIMIENTOS

Al culminar este proyecto de investigación y dar fin a mi periodo como estudiante de pregrado quiero darle agradecimientos a:

Al Dr. Jorge Enrique Rodríguez Páez por haberme ayudado tanto a lo largo de todo el proyecto, no solo como director del trabajo sino también como un guía y un amigo que se preocupó siempre por mi desarrollo tanto profesional como personal.

A las profesoras Sonia Gaona Jurado y Claudia Fernanda Villaquirán por haberme enseñado mucho más que la ciencia de los materiales, por haberme brindado su tan valiosa amistad y por estar ahí siempre cuando las necesité.

A mi compañero de trabajo Humar Ávila, sin el cual no hubiera podido terminar satisfactoriamente este trabajo, le agradezco las tardes que invirtió en trabajar conmigo, aún teniendo mil cosas que hacer y la paciencia que tuvo para enseñarme tantas cosas que me seguirán siendo útiles durante el resto de mi carrera.

A mi grupo de investigación Ciencia y Tecnología de Materiales Cerámicos CYTEMAC por el gran apoyo que me brindaron y por interesarse siempre en las charlas de “varistores” aunque ya se las supieran de memoria.

A la división Cerámicos del Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales INTEMA, en Mar del Plata Argentina, por haberme abierto un espacio especial en su familia y haberme mostrado la cara linda de Argentina, y muy en especial a mi asesora en este trabajo la Dra. Miriam Susana Castro por aguantarse tantos e-mails de emergencia, por haberme transmitido muchos de sus conocimientos y experiencias y por haberme brindado una amistad sincera que va más allá de un trabajo de investigación.

Al Instituto de Cerámica y Vidrio, ICV, en Madrid – España, y en especial en el departamento de electrocerámica a los doctores Amador Caballero y Marina Villegas por sus valiosos aportes y por la disponibilidad que siempre tuvieron para solucionar mis inquietudes; y a todos los chicos de chispas por haberme “aguantado” en su laboratorio durante 3 meses haciendo mil preguntas y ocupando todos los equipos aun cuando todos tenían algo importante que hacer.

A COLCIENCIAS/Colombia por haber financiado este proyecto a través del contrato RC No 047-2002. Al Consejo Superior de Investigaciones Científicas, CSIC, la Secretaría de la Red Iberoamericana en Materiales Electrocerámicos, CYTED VIII.F, con el proyecto Pro–Alerta y a la Vicerrectoría de Investigaciones de la Universidad del Cauca por la financiación de las pasantías realizadas y por su respaldo.

Al Departamento de Física de la Universidad del Cauca por haberme permitido ocupar los laboratorios durante tantas tardes y fines de semana, por haber puesto a mi disposición los equipos necesarios para la realización de este proyecto y por haberme respaldado durante todo este tiempo.

A la secretaria del Departamento de Física Gloria Naranjo por haberme hecho tantos favores siempre con una cara y actitud amables.

A los profesores del Grupo de Instrumentación y Control Hermes Sandoval, Edgar Matallana y Rubiel Vargas por haberme guiado en la parte instrumental de mi trabajo y por haber intentado siempre dar una respuesta rápida a mis inquietudes.

A dos de mis mejores amigos, Daniel Mauricio Muñoz y Claudia Patricia Urbano por ser protagonistas de los más lindos recuerdos a lo largo de mi carrera y por haber creído en mi siempre demostrándome que podía contar con ellos para lo que necesitara.

A Patricia y a Magdalena por su apoyo durante la realización de este proyecto y por sus valiosos aportes que servirán de impulso para trabajos futuros en el tema de la fabricación de varistores.

A todos mis amigos y compañeros por todos los ratos agradables que pasamos y por compartir muchas veces conmigo mis logros y aspiraciones.

A mis tres hermanos Juan Manuel, Ximena y Adriana por haberme apoyado siempre, por haber creído que lo que hacía era importante y por haberme dado su mano cuando la necesité.

Y por último quiero darle un especial agradecimiento, el más importante de todos, a mi mamá, la señora Mery Rodríguez de Cruz, pues es ella quien a lo largo de mi vida me ha guiado, comprendido y amado sin esperar nunca nada a cambio; gracias a ella soy lo que soy y aunque no siempre sepa expresar lo que siento por ella le estaré eternamente agradecida y la llevaré en un lugar muy especial de mi corazón. Para ti mamá mi eterno amor, me siento muy orgullosa de tener una familia con la que contaré siempre.

CONTENIDO

CAPITULO I: INTRODUCCIÓN

1.1.	Resumen del Proyecto.....	20
1.2.	Planeamiento del problema.....	21
1.3.	Justificación.....	22
1.4.	Objetivos.....	24
1.4.1.	General.....	24
1.4.2.	Específicos.....	24
1.5.	Marco teórico.....	25
1.5.1.	Aspectos Generales y Reseña Histórica.....	25
1.5.2.	Funcionamiento y Características del Varistor.....	27
1.5.3.	Principios físicos de la acción de un varistor.....	29
1.5.4.	Papel de los dopantes.....	34
1.5.5.	Microestructura de un varistor.....	36
1.5.6.	Aplicaciones de los Varistores: Parámetros críticos.....	40
1.5.7.	Métodos de Síntesis.....	42
1.5.7.1.	Método Pechini	43
1.5.7.2.	Método de Coprecipitación Controlada.....	43

CAPITULO II: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1.	Obtención de la Materia Prima.....	47
2.1.1.	Método de Coprecipitación Controlada.....	47
2.1.2.	Método Pechini.....	49
2.1.3.	Mezcla Directa de Óxidos.....	49
2.2.	Caracterización de la Materia Prima.....	51
2.2.1.	Difracción de Rayos X.....	51

2.2.1.1.	Identificación de Fases.....	54
2.2.2.	Análisis Térmico.....	55
2.2.2.1.	Análisis Térmico Diferencial (ATD).....	56
2.2.2.2.	Aplicaciones del ATD.....	58
2.2.3.	Microscopía Electrónica de Barrido.....	60
2.2.4.	Tamaño de Partícula.....	62
2.2.4.1.	Dispersión de Luz.....	62
2.2.4.2.	Contador Coulter.....	65
2.3.	Procesamiento cerámico de la materia prima.....	67
2.3.1.	Conformado de los dispositivos.....	67
2.3.2.	Dilatometría.....	71
2.3.3.	Densificación de las muestras.....	75
2.4.	Caracterización de las muestras sinterizadas.....	78
2.4.1.	Caracterización Eléctrica.....	78
2.4.1.1.	Curvas de Corriente – Voltaje.....	78
2.4.2.	Caracterización Microestructural.....	80
2.4.2.1.	Microscopía Óptica.....	80
2.4.2.2.	Microscopía Electrónica de Barrido.....	83

CAPITULO III: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1.	Obtención de Materia Prima: Curvas de Valoración Potenciométrica...85
3.1.1.	Método de Coprecipitación Controlada.....85
3.1.1.1.	Precipitación del Oxido de Zinc.....86
3.1.1.2.	Precipitación del Oxido de Praseodimio.....90
3.1.1.3.	Precipitación del Oxido de Cobalto.....91
3.1.2.	Método Pechini.....94
3.2.	Caracterización de los Polvos Cerámicos.....95
3.2.1.	Difracción de Rayos X de la materia prima por Coprecipitación.....95
3.2.2.	Efecto de los tratamientos térmicos sobre la materia prima.....99
3.2.2.1.	Análisis Térmico Diferencial.....99

3.2.2.2.	Análisis con Difracción de Rayos X	101
3.2.3.	Microscopía Electrónica de Barrido.....	105
3.2.4.	Determinación de Tamaño de partícula.....	108
3.3.	Densificación de las Muestras Compactadas.....	113
3.3.1.	Conformado de los dispositivos.....	113
3.3.1.	Dilatometría.....	114
3.3.2.	Datos de densidad.....	120
3.4.	Caracterización Eléctrica.....	124
3.4.1.	Curvas de Corriente – Voltaje.....	124
3.5.	Caracterización Microestructural de las muestras sinterizadas.....	142
3.5.1.	Microscopía Óptica.....	142
3.5.2.	Microscopía Electrónica de Barrido.....	150

CAPITULO IV: CONCLUSIONES

CAPITULO V: PROYECCIÓN DEL TRABAJO DE GRADO

5.1.	Formación y Capacitación.....	161
5.2.	Divulgación de Resultados.....	164
5.3.	Futuros trabajos.....	166

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

ANEXOS

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.1 Parámetros críticos de un varistor. Página 41.

Tabla 2.1. Porcentajes en moles de los cationes utilizados en la preparación de las muestras obtenidas. Página 47.

Tabla 2.2. Tipos de Información obtenidas con la operación apropiada de los modos de la Microscopía Electrónica de Barrido. Página 61.

Tabla 2.3. Métodos Comunes para la medida de tamaño de partícula y su rango aproximado de aplicabilidad. Página 62.

Tabla 2.4. Características de la sinterización. Página 71.

Tabla 3.1. Datos de porcentaje de densidad con respecto a la densidad teórica del ZnO para muestras con 0.5% moles de Pr. Página 121.

Tabla 3.2. Datos de porcentaje de densidad con respecto a la densidad teórica del ZnO para muestras con 0.5% moles de Pr – 5% moles de Co. Página 123.

Tabla 3.3. Características eléctricas de las muestras del sistema Zn – Pr con composición 0.5% en moles de praseodimio. Página 128.

Tabla 3.4. Características eléctricas de las muestras del sistema Zn – Pr – Co con 0.5% moles de praseodimio – 5% moles de Co. Página 133.

Tabla 3.5. Datos de tamaño de grano para las muestras de concentración 0.5% en moles de Pr – 5% en moles de Co sinterizadas a 1250°C. Página 149.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Conexión de un varistor para limitación de transitorios de tensión. Página 27.

Figura 1.2. Curva de corriente - voltaje característica en varistores basados en óxido de cinc. Página 28.

Figura 1.3. Modelo experimental de la formación de una barrera de Potencial en un borde de grano. Página 30.

Figura 1.4. Efecto de la aplicación de un voltaje en la estructura de banda de un borde de grano. Página 34.

Figura 1.5. Componentes microestructurales de los varistores de ZnO con varias fases cristalinas, sus formulaciones químicas y sus dopantes. Página 37.

Figura 1.6. Esquema de la microestructura y características eléctricas: (a) Grano Vs Borde de grano, (b) Resistividad y Capa de deflexión, (c) Circuito equivalente de un borde de grano. Página 39.

Figura 1.7. Esquema de los cinco sub-sistemas que normalmente ocurren durante la precipitación en soluciones electrolíticas. Página 45.

Figura 2.1. Diagrama esquemático de la técnica utilizada para observar la difracción de rayos X de un monocristal. Página 52.

Figura 2.2. Descripción bidimensional de la reflexión de un haz de rayos X en dos planos paralelos de un cristal separados una distancia d . Página 53.

Figura 2.3. Patrón esquemático de la Difracción de Rayos X de Polvos. Página 54.

Figura 2.4. El método ATD. (b) resultados de los datos obtenidos en (a) y (d) Curva típica de ATD, resultados del experimento en (c). Página 57.

Figura 2.5. Esquema de cambios reversibles e irreversibles. Página 59.

Figura 2.6. Direccionamiento de la luz dispersada para pequeñas partículas. Página 63.

Figura 2.7. Luz dispersada para partículas grandes y pequeñas. Página 64.

Figura 2.8. Contador Coulter para la determinación de tamaño de partícula. Página 66.

Figura 2.9. Métodos de fabricación de las cerámicas: (a) compresión uniaxial, (b) compresión isostática. Página 68.

Figura 2.10. Proceso de Sinterización. Página 70.

Figura 2.11. Dilatómetro en contacto con el material de sinterización para generar información del cambio dimensional. Página 73.

Figura 2.12. Medida de un dilatómetro de la contracción vs temperatura para Alúmina sinterizada usando una velocidad de calentamiento de 5°C/min. Página 74.

Figura 2.13. Datos de un dilatómetro para una sinterización con velocidad de calentamiento constante de una aleación de tungsteno (93W-5Ni-2Fe). Página 75.

Figura 2.14. Micrografías ópticas de boro sinterizado a 1950°C durante: (a) 1.5 h, (b) 18h y (c) 48 h. Página 76.

Figura 2.15. Esquema del flujo de materia en el proceso de sinterización. Página 77.

Figura 2.16. Equipo experimental utilizado para obtener la curva característica corriente - voltaje y los parámetros eléctricos correspondientes. Página 79.

Figura 2.17. Cambio de las imágenes de Microscopía óptica a sistema binario para ser analizadas en el Leica QWin. Página 82.

Figura 3.1. Curvas de valoración potenciométrica para el cinc (a) sin ácido, (b) con ácido 0.5 de HNO₃, para concentraciones de 99.91% molar, 99.96% molar y 99.80% molar de acetato de cinc. Página 86.

Figura 3.2. Curva de valoración potenciométrica del acetato de cinc en una concentración de 99.5% en moles y con 0.5N de ácido nítrico. Página 87.

Figura 3.3. Curvas de valoración potenciométrica del acetato de cinc a diferentes concentraciones. Página 89.

Figura 3.4. Curva de valoración potenciométrica del acetato de praseodimio con una concentración de 0.5% en moles y 0.5N de ácido nítrico. Página 90.

Figura 3.5. Curvas de valoración potenciométrica del acetato de praseodimio para diferentes concentraciones. Página 91.

Figura 3.6. Curva de valoración potenciométrica obtenida para el acetato de cobalto con una concentración de 5% en moles de cobalto y disuelto en una solución acuosa con 0.5N de HNO₃. Página 93.

Figura 3.7. Curvas de valoración potenciométrica del acetato de cobalto para diferentes concentraciones. Página 93.

Figura 3.8. Difractogramas de Rayos X de las muestras con 0.5% moles de Pr – 5% moles de Co, 1% moles de Pr – 5% moles de Co y 5% moles de Pr obtenidas por el método de coprecipitación. Página 95.

Figura 3.9. Difractogramas de Rayos X de la muestra con 0.5% moles de Pr – 5% moles de Co obtenida por coprecipitación y lavado con (a) Agua y (b) Etanol. Página 98.

Figura 3.10. Curvas de ATD correspondientes a muestras en polvo sintetizadas por (a) coprecipitación y (b) método Pechini básico, con 0.5% moles de Pr y 0.5% moles de Pr – 5% en moles de Co. Página 99.

Figura 3.11. Difractogramas de Rayos X de la muestra con 0.5% moles de Pr sometida a con diferentes tratamientos térmicos y obtenida por (a) Coprecipitación, lavada con agua, (b) Coprecipitación lavada con etanol y (c) Precursor polimérico (Pechini). Página 102.

Figura 3.12. Difractogramas de Rayos X de la muestra con 0.5% moles de Pr – 5% moles de Co sometida a diferentes tratamientos térmicos y obtenida por (a) Coprecipitación, lavada con agua, (b) Coprecipitación, lavada con etanol y (c) Pechini. Página 104.

Figura 3.13. Microscopía electrónica polvos cerámicos con 0.5% moles de Pr – 5% moles de Co tratadas térmicamente a 500°C durante 8 horas y obtenida por los métodos de (a) Coprecipitación, lavado con etanol y (b) Pechini. Página 107.

Figura 3.14. Curvas de distribución de tamaño de partícula de la muestra con 0.5% moles de Pr – 5% moles de Co. Método Pechini. Página 108.

Figura 3.15. Esquema de sinterización entre aglomerados. Página 109.

Figura 3.16. Curvas de distribución de tamaño de partícula de la muestra con 0.5% moles de Pr – 5% moles de Co obtenida por el método de coprecipitación, lavado con etanol, sometida a tratamientos térmicos de (a) 450°C durante 16 horas, (b) 500°C durante 8 horas y (c) 600°C durante 3 horas. Página 110.

Figura 3.17. Curvas de distribución de tamaño de partícula de la muestra con 0.5% moles de Pr – 5% moles de Co obtenida por el método de coprecipitación, lavado con agua, y sometida a tratamientos térmicos de (a) 450°C durante 16 horas, (b) 500°C durante 8 horas y (c) 600°C durante 3 horas. Página 112.

Figura 3.18. Difractogramas de Rayos X de muestras con 0.039% moles de Pr sometidas a diferentes presiones durante el conformado y sinterizadas a 1200°C durante 2 horas. Página 114.

Figura 3.19. Datos de dilatometría de la muestra con 0.5% moles de Pr obtenida por el método de coprecipitación lavada con etanol y sometida a un cronograma de calentamiento a una velocidad de 3°C/min. Página 115.

Figura 3.20. Esquema de una superficie libre construida de terrazas. Página 116.

Figura 3.21. Datos de dilatometría y la velocidad de contracción correspondiente a la muestra con 0.5% moles de Pr obtenida por el método de coprecipitación, lavada con etanol y sometida a un tratamiento térmico a una velocidad de calentamiento constante de 3°C/min. Página 117.

Figura 3.22. Curva de dilatometría correspondiente a una muestra con 0.5% moles de Pr – 5% moles de Co obtenida por el método de Pechini que fue sometida a un tratamiento térmico a una velocidad de calentamiento de 3°C/min. Página 118.

Figura 3.23. Derivada de la curva de sinterización obtenida a una velocidad de calentamiento constante de 3°C/min correspondiente a la muestra con 0.5% moles de Pr – 5% moles de Co obtenida por el método Pechini. Página 119.

Figura 3.24. Representación del flujo de masa en poros de diferente tamaño. Página 120.

Figura 3.25. Datos de densidad de muestras con 0.5% moles de Pr obtenidas por los diferentes métodos de síntesis y sinterizadas a 1150°C, 1200°C y 1250°C durante 2 horas. Página 121.

Figura 3.26. Datos de densidad de muestras con 0.5% moles de Pr – 5% moles de Co obtenidas por los diferentes métodos de síntesis y sinterizadas a 1150°C, 1200°C y 1250°C durante 2 horas. Página 122.

Figura 3.27. Curva I-V de la muestra con 0.5% moles de Pr sinterizada a 1150°C, 1200°C y 1250°C obtenida por el método de mezcla directa de óxidos. Página 125.

Figura 3.28. Efecto del aumento de la concentración de praseodimio sobre las características I-V del sistema Zn-Pr. Las muestras fueron sinterizadas a 1200°C durante 2 horas. Página 126.

Figura 3.29. Curvas I-V de muestras con 0.5% moles de Pr sinterizadas a 1150°C, 1200°C y 1250°C obtenida por los métodos: (a) Pechini tratadas térmicamente a 500°C/8h, (b) Pechini tratadas térmicamente a 600°C/3h, (c) Coprecipitación, lavado con etanol tratadas térmicamente a 500°C/8h y (d) Coprecipitación, lavado con agua tratadas térmicamente a 600°C/3h. Página 127.

Figura 3.30. Curva I-V de muestras con 0.5% moles de Pr – 5% moles de Co, obtenidas por el método de mezcla directa de óxidos y sinterizadas a 1150°C, 1200°C y 1250°C. Página 129.

Figura 3.31. Efecto del aumento de la concentración del cobalto sobre las curvas I-V para el sistema Zn-Pr-Co. Las muestras fueron sinterizadas a 1200°C durante 2 horas, y el polvo cerámico utilizado fue tratado térmicamente a 600°C durante 3 horas. Página 130.

Figura 3.32. Efecto del aumento de la cantidad de praseodimio presente en el sistema sobre las curvas I-V para el sistema Zn-Pr-Co. Las muestras fueron sinterizadas a 1200°C durante 2 horas, a partir del polvo tratado térmicamente a 600°C durante 3 horas. Página 131.

Figura 3.33. Curvas I-V correspondientes a muestras con 0.5% moles de Pr – 5% moles de Co sinterizadas a 1150°C, 1200°C y 1250°C obtenidas por los métodos: (a) Pechini tratadas térmicamente a 500°C/8h, (b) Pechini tratadas térmicamente a 600°C/3h, (c) Coprecipitación, lavado con etanol tratadas térmicamente a 500°C/8h y (d) Coprecipitación, lavado con agua tratadas térmicamente a 600°C/3h. Página 132.

Figura 3.34. Efecto de la naturaleza del solvente utilizado durante el lavado sobre las características I-V de muestras obtenidas por el método de coprecipitación usando como solvente agua, para el sistema Zn – Pr con 0.5% moles de Pr sometidas a tratamientos térmicos de (a) 500°C/8h y (b) 600°C/3h,

y para el sistema Zn – Pr – Co con 0.5% moles de Pr – 5% moles de Co sometidas a tratamientos térmicos de (c) 500°C/8h y (d) 600°C/3h. Página 135.

Figura No 3.35. Coeficiente de no-linealidad en función de la Temperatura de sinterización para las muestras con (a) 0.5% moles de Pr y (b) 0.5% moles de Pr – 5% moles de Co, considerando las diferentes condiciones de síntesis y sinterización. Página 137.

Figura 3.36. Voltaje de ruptura en función de la Temperatura de sinterización para las muestras con (a) 0.5% moles de Pr y (b) 0.5% moles de Pr – 5% moles de Co. Página 139.

Figura 3.37. Corriente de fuga en función de la Temperatura de sinterización para las muestras con (a) 0.5% moles de Pr y (b) 0.5% moles de Pr – 5% moles de Co. Página 140.

Figura 3.38. Fotografía obtenida por microscopía óptica de la superficie de una muestra sintetizada por método Pechini, con 0.5% moles de praseodimio y sinterizada a 1200°C durante 2 horas, tratada térmicamente a 600°C durante 3 horas. Página 143.

Figura 3.39. Fotografías obtenidas por microscopía óptica de las superficies de las muestras sintetizadas por mezcla directa de óxidos y sinterizadas (a) 1150°C, (b) 1200°C y (c) 1250°C durante 2 horas. Página 144.

Figura 3.40. Fotografías de microscopía óptica de muestras densificadas con 0.5% moles de Pr – 5% moles de Co, sinterizadas a 1150°C, 1200°C y 1250°C durante 2 horas, obtenidas por el Pechini y tratadas térmicamente a obtenidas por los métodos de (a) 500°C/8h y (b) 600°C/3h. Página 145.

Figura 3.41. Fotografías de microscopía óptica de muestras con 0.5% moles de Pr – 5% moles de Co sinterizadas a 1150°C, 1200°C y 1250°C durante 2 horas, sintetizadas por coprecipitación, lavado con etanol y tratadas térmicamente a (a) 500°C/8h y (b) 600°C/3h. Página 146.

Figura 3.42. Histogramas de muestras densificadas del sistema Zn – Pr – Co sinterizadas a 1250°C cuya materia prima fue sintetizada por los métodos de (a) Mezcla directa, (b) Pechini y (c) Coprecipitación lavado con etanol. Los polvos cerámicos de estos dos últimos procesos de síntesis fueron tratados térmicamente a 600°C/3h. Página 158.

Figura 3.43. Histogramas de muestras densificadas del sistema Zn – Pr – Co sinterizadas a 1250°C cuya materia prima fue sintetizada por los métodos de

(a) Pechini y (b) Coprecipitación lavado con etanol. Los polvos cerámicos fueron tratados térmicamente a 500°C/8h. Página 150.

Figura 3.44. Microscopía electrónica de Barrido de la muestra con 0.5% moles de Pr – 5% moles de Co obtenida por mezcla directa de óxidos y sinterizada a 1250°C/2h. Página 151.

Figura 3.45. Microscopía Electrónica de Barrido de muestras con 0.5% moles de Pr – 5% moles de Co, y sinterizadas a 1250°C/2h. La materia prima se obtuvo utilizando los métodos de (a) Pechini y (b) Coprecipitación lavado con etanol; adicionalmente el polvo sintetizado fue tratado térmicamente a 500°C/8h. Página 152.

Figura 3.46. Microscopía Electrónica de Barrido muestra con 0.5% moles de Pr – 5% moles de Co, sinterizadas a 1250°C/2h. La materia prima se obtuvo por el método de coprecipitación, lavada con etanol y se trató térmicamente a 500°C/8h. Página 153.

Figura A1.1. Esquema utilizado para la molienda de las materias primas de los varistores del sistema Zn – Pr – Co. Página 176.

Figura A1.2. Esquema del molino de atricción. Página 177.

Figura A1.3. Esquema del circuito que controla los tiempos de operación del motor. Página 178.

Figura A3.1. Cambio de imágenes de Microscopía Óptica a sistema binario. Página 180.

Figura A3.2. Panel principal del programa IMAQ™ Vision Builder. Página 181.

Figura A3.3. Ventana de presentación de resultados. Página 182.

LISTA DE ANEXOS

ANEXO 1: Sistema de molienda en atricción para materias primas de varistores del sistema Zn – Pr – Co. Página 178.

ANEXO 3: Sistema de análisis microestructural por medio de la Microscopía Óptica. Página 182.

INTRODUCCIÓN

1.1. RESUMEN DEL PROYECTO

El tema de este proyecto es la obtención de dispositivos que protejan a los equipos electrónicos de sobretensiones de corriente y voltaje, concretamente sobre la obtención de varistores de óxido de cinc dopado con praseodimio y cobalto.

En este proyecto se utilizaron diferentes métodos de síntesis, Coprecipitación controlada y Pechini modificado, con el fin de sinterizar una materia prima con características determinadas, tales como un tamaño de partícula pequeño y una microestructura uniforme, con el fin de lograr una mejor calidad en estos dispositivos. Una vez obtenida la materia prima se estudió su sinterabilidad y se determinaron las condiciones más adecuadas de procesamiento cerámico, tales como velocidad de calentamiento ($3^{\circ}\text{C}/\text{min}$), temperatura (1200°C) y tiempo de sinterización (2 h). Por último se realizó una caracterización eléctrica preliminar de los dispositivos fabricados con la materia prima sintetizada, con el fin de verificar si los parámetros eléctricos propios del efecto varistor, tales como coeficiente de no-linealidad, con valores obtenidos entre 2 y 21, voltaje de ruptura con valores obtenidos entre 1 y 6 V/cm, y corriente de fuga, con valores obtenidos entre 3 y $0.2 \text{ mA}/\text{cm}^2$, predecían un buen comportamiento del mismo de acuerdo con la aplicación deseada.

1.2. PLATEAMIENTO DEL PROBLEMA

En este proyecto se pretende abordar el tema de la obtención de varistores, con el fin de aportar algunas ideas acerca de la optimización en la fabricación de estos dispositivos de protección. ¿Qué método de síntesis de materia prima es más adecuado para obtener un polvo cerámico uniforme químicamente, con tamaño y morfología de partícula determinado?, ¿Cómo procesar adecuadamente esta materia prima?, ¿Cuáles son las características microestructurales y funcionales que presentan los varistores que se procesen?, éstas son las principales preguntas a las que se les quiere dar respuesta con este proyecto.

1.3. JUSTIFICACIÓN

Esta última década 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.

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 las posibilidades que las tradicionales no tienen, debido a su propia naturaleza y a los métodos utilizados en su obtención. El desarrollo de nuevos materiales y tecnologías ha requerido del esfuerzo conjunto de especialistas con diferentes orígenes, de forma que químicos, físicos e ingenieros han tenido un papel predominante en esta empresa pluridisciplinar. Los materiales del siglo XXI son diseñados ahora “a la carta” para cada necesidad y ello implica síntesis de nuevos productos, conocimiento de sus potenciales propiedades y además adecuadas tecnologías para su fabricación. La optimización de las propiedades físicas y el descubrimiento de nuevas, 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, dedicadas a la fabricación de aparatos y equipos electrónicos ha ido creciendo a pasos agigantados con el 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 los mismos.

En nuestro país el incentivo a la investigación, y sus implicaciones para el desarrollo tecnológico y científico nacional, ha sido una de las preocupaciones centrales de esta década pero, a pesar de esto, la investigación en general, y concretamente el estudio de los materiales cerámicos electrónicos, no ha alcanzado un alto nivel de desarrollo; se debe 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 productivo. Es por eso que este proyecto de trabajo de grado 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 una actividad importante ya que nuestro país avanzará gracias a las investigaciones que realicen sus nuevas generaciones. Además es necesario convencer a la comunidad científica y a los industriales de 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, favoreciendo la construcción de una sociedad de conocimiento y para el conocimiento.

1.4. OBJETIVOS

1.4.1. General

- ◆ Buscar alternativas que brinden posibilidades de optimizar el proceso de fabricación de los dispositivos electrónicos cerámicos, llamados varistores, que tengan buenas propiedades eléctricas.

1.4.2. Específicos

- ◆ Proponer nuevas alternativas de síntesis y procesamiento de la materia prima para la fabricación de varistores del sistema Cinc – Praseodimio – Cobalto, tales como la utilización del método de Coprecipitación Controlada y el método Pechini.
- ◆ Determinar el efecto de variables como presión, temperatura y tiempo de tratamiento térmico sobre el conformado y procesamiento cerámico de los polvos obtenidos a través de los diferentes métodos de síntesis.
- ◆ Realizar una caracterización microestructural y eléctrica previa de los materiales densificados del sistema Cinc – Praseodimio – Cobalto.

1.5. MARCO TEORICO

1.5.1. Aspectos Generales y Reseña Histórica

Los varistores, o resistores variables, son dispositivos de estado sólido cuya resistencia es dependiente del voltaje, corriente o polaridad [1,2,3,4]. El varistor cerámico es de gran importancia tecnológica por sus características eléctricas altamente no lineales, lo que permite que sea utilizado como interruptor reversible en circuitos de estado sólido con la capacidad adicional de almacenar energía. Los varistores son cerámicos electrónicos no lineales que tienen como función sensar y limitar o desviar las sobretensiones de los transitorios de voltaje, acción que pueden realizar de manera repetida y sin destruirse [5]. Los varistores de óxido de cinc son los más comunes por su alto rango de voltaje, pero también se utilizan otros semiconductores como el óxido de estaño, el óxido de titanio, etc. [5].

El varistor cerámico original fue desarrollado a principios de 1930 en reemplazo principalmente de rectificadores de selenio para protección de sistemas telefónicos [6]. Los materiales desarrollados por la "Bell System" consistieron principalmente en partículas de carburo de silicio (SiC) sinterizadas y compactadas. Mejoras de estos dispositivos, particularmente en el procesamiento, tuvieron lugar en Estados Unidos y Japón. En 1969 M. Matsuoka, investigador japonés quien había realizado sólo una publicación previa en varistores de carburo de silicio (SiC), desarrolló los varistores basados en compuestos de óxido de cinc (ZnO). Luego, en 1971, publicó un artículo en el cual describió el proceso de fabricación de los varistores de ZnO. Este método consistía en mezclar el

ZnO y aditivos, reactivos químicos con un 99% de pureza, calcinar esta mezcla en aire a 700°C durante dos horas y prensar discos de 17.5 mm de diámetro y 2 mm en espesor a una presión de 340 Kg/cm². Los discos prensados fueron sinterizados en aire a temperaturas que variaban desde los 950°C hasta los 1450°C durante 1 hora. Una vez sinterizados se cubrían con una película abrasiva de carburo de silicio de 1mm de espesor, y luego se colocaba un electrodo en ambas superficies con una aleación de indio-galio. Aunque a veces el electrodo utilizado era pintura de plata, para observar el efecto de la temperatura sobre las curvas de corriente-voltaje, no había ninguna diferencia entre utilizar electrodos de plata o de la aleación indio-galio, para caracterizar eléctricamente de los discos sinterizados [7]. Este proceso de fabricación, con leves modificaciones, es el que actualmente se continúa utilizando para la fabricación de estos dispositivos. Matsuoka determinó que durante el procesamiento varios iones pueden ser capaces de sustituir al cinc en la red de ZnO, que la sinterización se realiza en fase líquida cuando hay presencia de óxido de bismuto (Bi₂O₃), como dopante del ZnO, y que si se agregan como dopantes iones de gran tamaño estos son segregados al borde de grano durante el proceso [7]. Asimismo, introdujo la utilización del manganeso y el cobalto como dopantes para mejorar el grado de no-linealidad, o coeficiente α , del dispositivo. Aunque aparentemente trabajos sobre las propiedades eléctricas de cerámicos con base en óxido de cinc fueron realizados en Rusia a principios de 1950, fue el artículo de Matsuoka de 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".

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 la esencia del proceso descrita en el artículo de Matsuoka permaneció. La única excepción fue el uso de óxido de praseodimio (Pr₂O₃) como dopante en lugar de óxido

de bismuto (Bi_2O_3) [6] para generar las “barreras” de potencial en los bordes de grano.

1.5.2. Funcionamiento y Características Eléctricas de los Varistores

Funcionalmente los varistores son equivalentes a un diodo Zener “back to back” y son típicamente usados en paralelo con los circuitos para proteger de las sobretensiones [6,3], Figura 1.1. Allí el voltaje de alimentación V_I es derivado por la resistencia R .

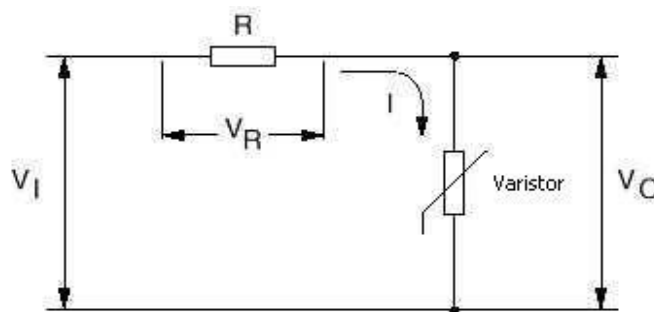


Figura 1.1. Conexión de un varistor para la limitación de transitorios de tensión [5].

En condiciones normales de trabajo, el varistor estará sometido a un voltaje por debajo de su voltaje característico de ruptura y pasará solamente una pequeña corriente de fuga a través de ellos. Cuando el voltaje excede el voltaje de ruptura por un pequeño intervalo de tiempo 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 desviará usualmente a tierra. Cuando el voltaje retorna a un valor normal, el varistor vuelve a su estado de resistencia alta tal como se indica en la Figura 1.2., transformándose en un material aislante:

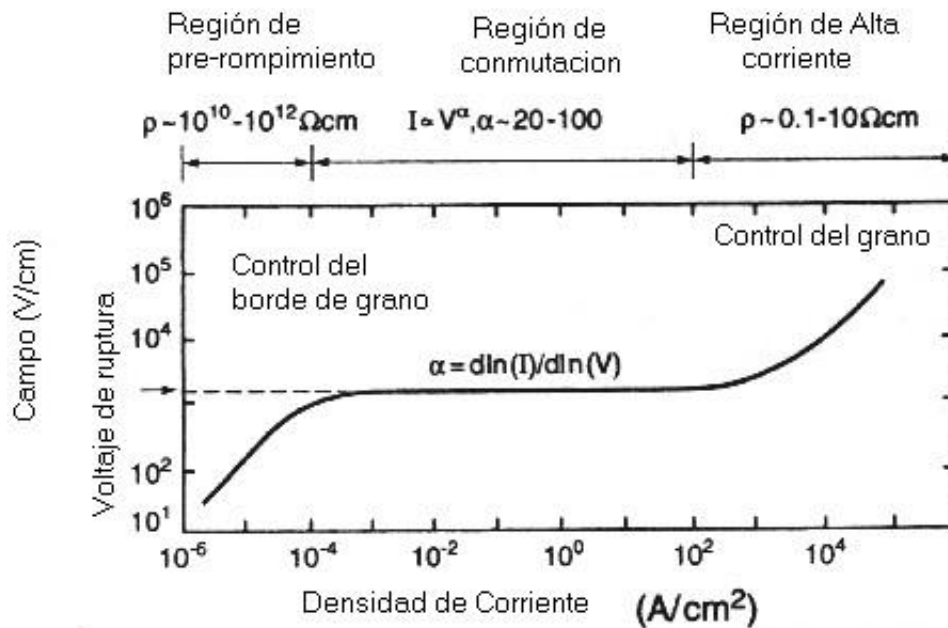


Figura 1.2. Curva de corriente - voltaje característica en varistores basados en óxido de cinc [6].

El comportamiento del varistor es reversible con una pequeña histéresis debido a que el dispositivo puede degradarse bajo la acción de corrientes eléctricas altas. 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 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. En la región no lineal, la relación entre la corriente y el voltaje esta expresada por la ley [8,9,10,11]:

$$I \propto V^\alpha \tag{1.1}$$

donde α es el exponente de no-linealidad y se determina a partir de la pendiente de la curva representada en la Figura 1.2. La no-linealidad puede ser grande con valores del exponente entre 30 y 80, en muchos

varistores comerciales, lo que indica que la corriente puede cambiar varios ordenes de magnitud con sólo pequeños cambios de voltaje.

Las acciones para incrementar la fiabilidad en servicio del dispositivo, la uniformidad microestructural y la resistencia a la degradación de estos dispositivos continúa siendo de interés hasta nuestros días y se ha incrementado aún más el grado de exigencia debido al uso de procesos de control, rutas químicas de homogenización de polvos e incluso por la formulación de optimización a través de técnicas con modelos de cadenas neutras [6]. Actualmente los varistores se utilizan para la protección de circuitos, cubriendo un amplio rango de voltajes, desde algunos pocos voltios en circuitos semiconductores hasta los kilovoltios para redes de distribución eléctricas. A la vez, ellos pueden también responder a las exigencias dentro de un enorme rango de energías, desde unos pocos julios a varios mega julios. Estos dispositivos son muy versátiles, con tiempos de conmutación muy cortos, permutando en nanosegundos de un estado muy resistivo a un estado de alta conductividad.

1.5.3. Principios Físicos de la Acción de un Varistor

El principio básico que justifica en parte las características que presenta un varistor es que el transporte de electrones a través de bordes de grano cargados es dependiente del voltaje. El concepto fundamental que permite explicar la acción de un varistor es que la característica corriente – voltaje es controlada [2] por la existencia de una barrera electrostática tipo Shottky en el borde de grano. El origen de la barrera de potencial puede ser justificado considerando la formación de un borde de grano en la juntura de dos granos semiconductores idénticos con una capa de material intergranular en el medio, tal como lo muestra la Figura 1.3. Se asume que el material de la capa intergranular es el mismo material semiconductor pero que contiene defectos y dopantes. Como resultado, el nivel de Fermi es diferente para los dos granos, y también sus estados

electrónicos porque los defectos y dopantes afectan la banda energética prohibida. Las tres piezas del material unidas forman entonces el borde de grano.

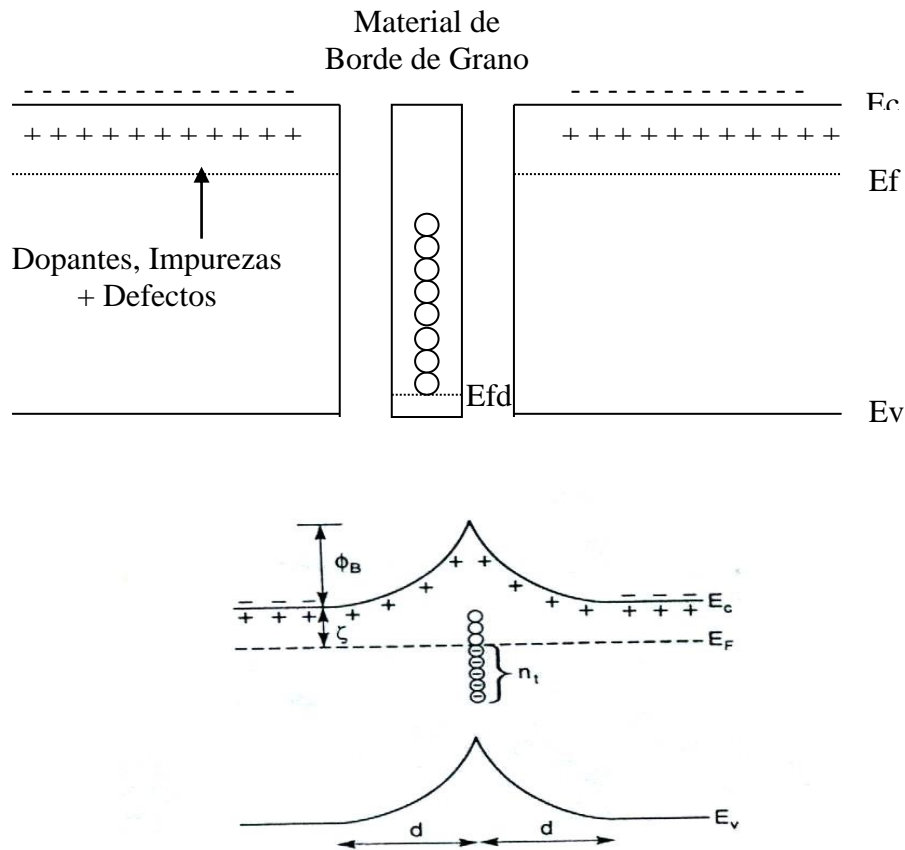


Figura 1.3. Modelo experimental de la formación de una barrera de potencial en un borde de grano. [2]

Donde E_c es la energía en la banda de conducción, E_f es la energía de Fermi en los granos, E_v es la energía en la banda de valencia y E_{fd} es la energía de Fermi en el borde de grano.

Por las condiciones de equilibrio termodinámico, los electrones fluyen hasta que la energía libre de Gibbs por electrón sea la misma en cualquier lugar del sistema. En este gráfico simple, los electrones fluyen por el

borde de grano donde son atrapados por los defectos y dopantes para incrementar el nivel local de Fermi hasta hacerlo igual en todo el material. En equilibrio, la energía química ganada por un electrón, ocupando una trampa, es igual a la energía electrostática consumida por el electrón cuando se mueve desde el interior del grano hasta la barrera. El resultado de este equilibrio es que los electrones atrapados actúan como una lámina de carga negativa en la barrera, dejando atrás una capa de carga positiva de sitios donores a cada lado de la barrera, favoreciendo la creación de un campo electrostático. Asumiendo que la naturaleza de las cargas discretas puede ser ignorada la magnitud del potencial de la barrera puede ser calculado resolviendo la ecuación de Poisson para el potencial, $\Phi(x)$, conociendo de antemano la densidad de carga, $\rho(x)$, en el borde de grano [2]:

$$\frac{d^2}{dx^2} \Phi(x) = \frac{\rho(x)}{\epsilon \epsilon_0} \quad (1.2)$$

Donde ϵ es la permitividad relativa y ϵ_0 es la permitividad en el vacío.

Para un borde de grano, la carga puede ser representada por una lámina de densidad de superficie, η_t . De la solución de la ecuación de Poisson se obtienen dos parámetros importantes: La altura de la barrera, Φ_B , y el espesor de la capa de deflexión d . Estos están dados por las relaciones [2]:

$$\Phi_B (V = 0) = \frac{e^2 \eta_t^2}{8 \epsilon \epsilon_0 \eta_o} = \frac{Q_i^2}{8 e \epsilon \epsilon_0 \eta_o} \quad (1.3)$$

$$d = \frac{Q_i}{2 \eta_o} \approx \left(\frac{\epsilon \Phi_B}{\eta_o} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.4)$$

donde η_0 es la concentración de portadores en los granos. Cuando un voltaje V , es aplicado a través de la barrera la estructura de bandas cambia tal como es mostrado en la Figura 1.4. El mecanismo por el cual la corriente fluye a través de la barrera es generalmente considerado como un proceso de emisión termiónica [2]. Al mismo tiempo, electrones adicionales pueden ser atrapados en la barrera, ocasionando un flujo dinámico de trampas cargadas entre el borde de grano y los granos. La densidad de corriente J , está relacionada con el voltaje aplicado con la ecuación [2]:

$$J = A * T^2 \exp\left[-(e\Phi_B(V) + \varepsilon_\xi) / KT\right] \exp(-eV / KT) \quad (1.5)$$

donde A^* es la constante de Richardson, T es la temperatura, ε_ξ es el nivel de Fermi en la unión entre dos granos y K es la constante de Boltzmann. La altura de la barrera dependerá del voltaje aplicado y de la distribución de energía en la interface, sin embargo ésta puede ser aproximada en términos del voltaje crítico, V_c , a [2]:

$$\Phi_B(x) = \frac{V_c}{4} \left(1 - \frac{V}{V_c}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.6)$$

Como se puede deducir de la ecuación 1.3 la altura de la barrera decrece con el incremento de la conductividad del grano; al aumentar la concentración de portadores en los granos, además, si la conductividad es muy alta, la barrera colapsa. Menos obvio en esta ecuación es que, si la conductividad del grano es muy baja, la barrera no existe [2] Ya que la formación de la barrera de potencial requiere de una diferencia en el nivel de Fermi entre los granos y los bordes de grano, el nivel de Fermi es muy bajo los estados en el gap, generados por los dopantes y la interfase, no pueden ser llenados. Además, dado que los granos y los bordes de grano están en serie, si la conductividad por unidad es muy baja entonces la

conductividad del dispositivo en general es insuficiente para ser usado. Como resultado de estos factores, hay un dopaje óptimo para los dispositivos que garanticen la existencia de una barrera de potencial entre los bordes y los granos [2]. Análisis de datos experimentales indican que, para un varistor, los valores típicos de densidad, conductividad y altura de la barrera son 10^{13} cm^{-2} , 10^{17} cm^{-3} y $\approx 0.8 \text{ eV}$ respectivamente [2]. Con estos valores el espesor de la capa de deflexión es $\approx 0.1 \mu\text{m}$, y el campo eléctrico correspondiente en la vecindad del borde de grano es de $\approx 1 \text{ MV/cm}$.

Variaciones espaciales en la carga a través del borde de grano y en la distribución de donores ionizados en la región de deflexión, ocasionan variaciones espaciales en la altura de la barrera y en la densidad de corriente que fluye a través de la barrera. La magnitud de las fluctuaciones espaciales ha sido calculada y parece ser de $\approx 0.1 \text{ eV}$ [2]. Para el caso especial cuando hay una distribución Gaussiana de la altura de la barrera, Werner y Guttler [12] desarrollaron una expresión analítica para la altura efectiva de la barrera.

Finalmente, la identidad de los estados energéticos grano-barrera no ha sido especificada. Esto, en asociación con la determinación de las especies químicas específicas que se forman, permanece como uno de los retos más grandes en la actualidad [2]. Sin embargo debe también decirse que, además de la identificación de los estados, es necesario entender el papel individual de los dopantes; la clave de los parámetros eléctricos es la existencia de los estados grano-barrera y su densidad.

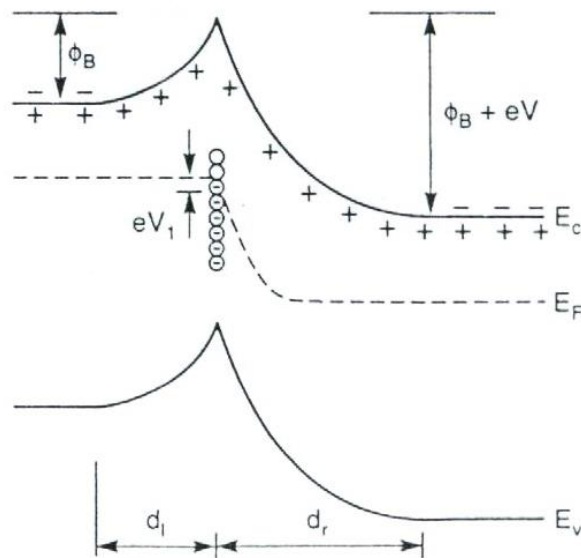


Figura 1.4. Efecto de la aplicación de un voltaje en la estructura de banda de un borde de grano [2]. (Los símbolos son explicados en el texto).

1.5.4. Papel de los dopantes

Los dopantes juegan un papel muy importante en la formación de varistores; éstos pueden afectar el crecimiento de grano durante la sinterización o los estados electrónicos que controlan las características eléctricas del dispositivo. La elaboración de un modelo electrostático evidencia la necesidad de dos tipos de dopantes, uno para controlar la conductividad del grano y otro para afectar la densidad de carga en los bordes de grano [2], esto nos da una idea de la necesidad de determinar la identidad química individual de cada dopante en el sistema. La situación no es fácil por el hecho de que las propiedades eléctricas del ZnO son sensibles a la presencia de defectos intrínsecos, específicamente vacancias de oxígeno y sitios intersticiales de Zn. Cuando las propiedades eléctricas son tan sensibles al transporte de corriente, no es sorprendente que aún se tengan dudas sobre su origen

así como del origen de los estados y la identidad de los defectos que permiten la degradación. La situación es más compleja porque los niveles de energía asociados con los defectos intrínsecos en el ZnO, no han sido aún establecidos. Esto es particularmente perspicaz porque no hay una concordancia general entre la energía de los sitios intersticiales de cinc, Zn_i , las vacancias de oxígeno, Vo , y sus estados ionizados. También, en contraste con la identificación de los defectos en semiconductores elementales y sus interfaces, los bordes de grano en varistores no están bien definidos a través de planos cristalinos y por lo tanto exhiben una amplia variabilidad de bordes de grano como ocurre en sólidos policristalinos; el efecto de esta variabilidad no es conocido [2].

A pesar de estas complicaciones, algunos progresos en el entendimiento del papel de los diferentes dopantes se han dado al combinar los resultados obtenidos en una variedad de mediciones físicas. Los métodos utilizados incluyen técnicas para la identificación de defectos en la interface de los semiconductores, como la Espectroscopía de defectos profundos (DLTS), la deconvolución de las curvas I-V, y la espectroscopía de admitancia, así como técnicas para identificar defectos en el interior del material, como fotoluminiscencia y resonancia paramagnética. Sin embargo, la asociación de los niveles de defectos con la química particular de las especies se ha dificultado por las limitaciones propias de las técnicas cuando se utilizan para comprobar los estados de los defectos. Algunas técnicas, como la espectroscopía de admitancia, determinan los estados bajo condiciones de cuasi - equilibrio, mientras que la DLTS, considera los estados en no equilibrio; esto es significativo pues aparentes defectos de energías bajas son derivados de medidas hechas con técnicas de no equilibrio. Muchos experimentos realizados desde los trabajos de Matsuoka, evidencian que el oxígeno y el bismuto o el praseodimio juegan un papel importante en la generación del efecto varistor, con el cobalto, o el manganeso incrementando la no-linealidad. Hay sin embargo, evidencia de que los defectos intrínsecos en el ZnO

pueden formar barreras de potencial en los bordes de grano, pero la altura de la barrera y el grado de no-linealidad son muy bajos. Esto fue demostrado por Srikant [13], quien creció películas a lo largo del eje c, sobre sustratos de sílica fundida, hasta formar una película con sólo bordes de grano inclinados. Estas películas exhibieron alto comportamiento varistor después de ser tratadas a 600°C, con una altura de barrera de 0.1eV. Experimentos realizados en una atmósfera reductora mostraron el incremento de la corriente de fuga y en casos extremos la destrucción de las características varistor; estos efectos pueden ser revertidos utilizando una atmósfera de aire u oxígeno [2]. La interpretación de estas observaciones se dificulta porque ellas pueden ser ocasionadas por alteraciones en la concentración de donores en los granos, lo que produce efectos en la barrera de potencial en los bordes de grano.

1.5.5. Microestructura de un varistor

La microestructura puede ser considerada como un vehículo que permite que las propiedades del varistor se manifiesten, de hecho puede ser denominada el ladrillo de los varistores de ZnO; además una discusión de la microestructura no puede ser separada de las propiedades eléctricas. Algunos hallazgos en el análisis microestructural son mostrados en la Figura 1.5.

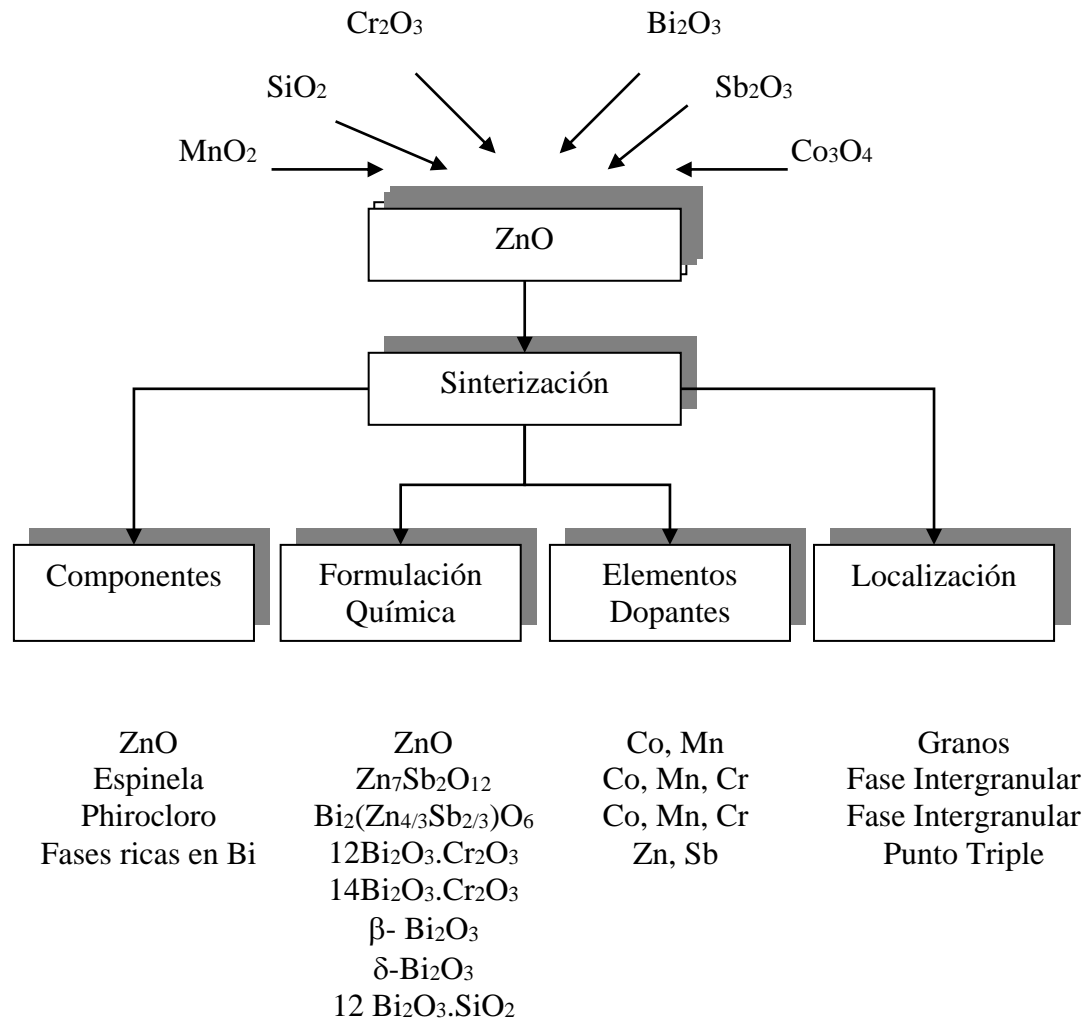


Figura 1.5. Componentes microestructurales de los varistores de ZnO con varias fases cristalinas, sus formulaciones químicas y sus dopantes [14].

El tamaño de grano típico en un varistor comercial está entre los 15 y 20 μm , y los granos están siempre acompañados por “twins” (cambios de dirección entre planos cristalinos); la microestructura del ZnO puro no presenta “twins” [14]. La presencia de dopantes como el SiO_2 inhibe el crecimiento de grano mientras que el TiO_2 y el BaO lo aceleran. Las fases espinela y pirocloro son conocidas por tener una gran influencia en

el crecimiento de grano en el sistema Zn – Bi – Sb. La fase pirocloro es favorecida a bajas temperaturas mientras que la espinela lo es a altas. Del conocimiento de la microestructura y la química del varistor, combinado con sus características eléctricas, un modelo eléctrico - microestructural ha sido planteado para los varistores de ZnO [15]. Este modelo es también denominado la estructura básica de la construcción de los varistores de ZnO que se forma como resultado de la sinterización. Durante este proceso de conformado varios de los elementos químicos son distribuidos en la microestructura ocasionando que cerca de los bordes de grano se obtenga a una alta resistividad ($\rho_{gb}=10^{12}\Omega.cm$), y en el interior de los granos se obtenga a una alta conductividad ($\rho_g=1$ a $10\Omega.cm$) [14]; estas resistividades pueden ser estimadas de las curvas de I-V mostradas en la Figura 1.2.

La Figura 1.6.(a) muestra un diagrama esquemático de las resistividades aparentes de los granos y los bordes de grano. Un agudo declive en la resistividad del grano al del borde de grano ocurre en un rango entre 50 nm a 100 nm, conocida como capa de deflexión. Así, para cada borde de grano existe una capa de deflexión a ambos lados extendiéndose a los granos adyacentes. La acción del varistor se genera como resultado de la presencia de esta capa de deflexión en los granos. Adicionalmente, la presencia de 2 capas de deflexión a ambos lados del borde de grano hace a los varistores de ZnO insensibles a los cambios de polaridad [2]; es por esto que el varistor se considera como un diodo “back to back”. Además, cuando los electrones de la región cerca al borde de grano son deflectados, aparece un voltaje a través del borde grano adicional al voltaje externo aplicado; éste es conocido como voltaje de barrera (V_{gb}) y típicamente es del orden de 2 a 4 V/borde de grano [16, 17 18, 19, 20, 21, 22]. A este voltaje se le asocia una resistencia, R, y una componente capacitiva, C, tal como se muestra esquemáticamente en la Figura 1.6. (c). Así, cuando un voltaje es aplicado al varistor de ZnO, en la región de ruptura, la corriente de fuga que fluye a través del dispositivo es

ocasionada completamente por el borde de grano; en el modo ac, esta corriente está constituida por una componente resistiva y una capacitiva.

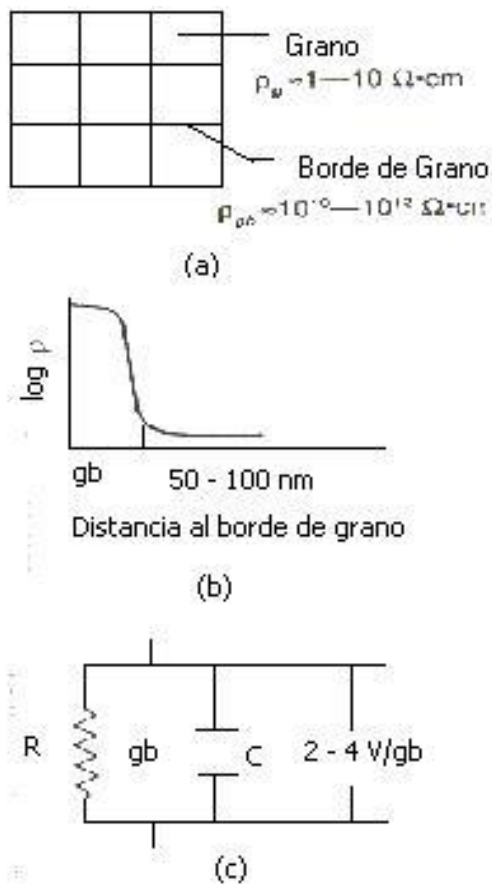


Figura 1.6. Esquema de la microestructura y características eléctricas: (a) Grano vs Borde de grano, (b) Resistividad y Capa de deflexión, (c) Circuito equivalente de un borde de grano [14].

Refiriéndose a la Figura 1.2, y considerando la relación entre la microestructura y las propiedades eléctricas, en la zona de pre-ruptura, el comportamiento de varistor estará controlado por la resistencia y la capacitancia del borde de grano, y la parte final de la curva I-V, región de alta corriente, será controlada por la impedancia del grano. Esta conexión de las características eléctricas con la microestructura del varistor, permite a la ciencia de los materiales constituirse en una importante herramienta para ajustar las propiedades eléctricas de los bordes de grano [14].

Adicionalmente a la no-linealidad del dispositivo, el voltaje de la barrera también se relaciona con la microestructura a través de la relación:

$$V = V_{gb} N_g t \quad V \quad (1.7)$$

$$E_{0.5} = V / t \quad V/cm \quad (1.8)$$

donde V es el voltaje de no-linealidad, N_g es el número de granos por centímetro y t es el espesor del dispositivo en centímetros. Así, el tamaño de grano del varistor (GS) está relacionado con el parámetro N_g a través de la expresión $N_g \approx (GS)^{-1}$. El valor $E_{0.5}$ es arbitrariamente seleccionado como una medida del voltaje de ruptura a 0.5 mA/cm^2 [14].

1.5.6. Aplicaciones del varistor: Parámetros críticos

Los parámetros eléctricos del varistor tienen gran importancia en todas las regiones de la curva característica mostrada en la Figura 1.2. La región lineal de baja corriente determina la potencia que pierde el dispositivo y por lo tanto el voltaje de operación durante la aplicación de un voltaje externo. La región no lineal determina el voltaje por encima del cual comienza el funcionamiento del varistor por la presencia de un transiente. La región de alta corriente determina la condición límite de las fuentes de alta corriente tales como las encontradas en la iluminación.

Hay algunos parámetros críticos que se deben considerar para la aplicación de los varistores los cuales están relacionadas con las diferentes regiones de la curva I-V; estos parámetros desempeñan funciones importantes en el diseño y la operación de los protectores. Los parámetros críticos son resumidos en la Tabla 1.1 indicando sus funciones.

Tabla 1.1 Parámetros críticos de un varistor

Parámetro	Función	Ecuación*
Coeficiente de no-linealidad	Nivel de protección	$I=(V/K)^\alpha$
Voltage no lineal	Cambio de Voltaje	$C=V/I^{1/\alpha} * V \text{ a } 1\text{mA}$
Corriente de Fuga	Watts perdidos / Voltaje de operación	$I_R=V_{ss}/R_{gb}$
Tiempo de Vida	Estabilidad	$P_G < P_D$
Energía de Absorción	Supervivencia	$J=IVt$

* I es corriente, V es voltaje, K es una constante, I_R es la corriente resistiva, V_{ss} es el voltaje de estado estable, R_{gb} es la resistencia de borde de grano, P_G es la potencia generada, P_D es la potencia disipada J es la densidad de corriente y esta en julios y t es tiempo.

Una de las aplicaciones importantes de los varistores está en los sistemas de transmisión eléctrica para proteger las líneas de potencia eléctrica frente a sobrecargas y/o descargas eléctricas, rayos etc. Antes de la invención de los varistores de ZnO, la protección de las líneas de transmisión se realizaba utilizando dispositivos de aislamiento eléctrico. Estos sistemas se conectaron en serie con varistores de SiC para reducir la corriente después de la descarga. Con el advenimiento de los varistores de ZnO estos dispositivos fueron eliminados debido a que el voltaje de ruptura característico de estos últimos era mucho mejor que la de los varistores de SiC; el tamaño de los varistores también disminuyó mucho al incorporar los varistores de ZnO. La segunda mayor aplicación es la de la protección de circuitos de bajo voltaje; mas de 1 billón de estos dispositivos son fabricados para esta aplicación. Una tercera aplicación está relacionada con la estabilización de voltajes, especialmente de altos voltajes en el rango de 10KV y bajas corrientes, menores a 1 mA, así

como para las condiciones que se encuentran en los tubos de rayos catódicos.

1.5.7. Métodos de Síntesis

El método de síntesis empleado para obtener la materia prima determina las características del polvo cerámico, que a su vez condiciona la microestructura del material sinterizado y por lo tanto las propiedades eléctricas del dispositivo. Resulta fundamental contar con un polvo cerámico de buena calidad, en composición y características físicas (tamaño, su distribución, y morfología de las partículas), para poder desarrollar un material de prestaciones elevadas. El método clásico para sintetizar polvos cerámicos, que consiste en mezclarlos y calcinarlos, implica una serie de etapas que impiden alcanzar el grado de pureza y homogeneidad que requieren muchas de las aplicaciones tecnológicas actuales. Además, existen algunos compuestos que resultan imposibles de sintetizar, como una única fase, por esta vía. En general, este método clásico de obtención para muchos de los productos cerámicos actuales, ha ido dando paso a una serie de nuevos y variados métodos que se conocen en la literatura anglosajona como "wet chemical routes". Algunos de ellos ya se utilizan comercialmente, produciendo polvos cerámicos de elevada pureza y homogeneidad, destacándose por ejemplo [23]:

- ◆ Método de Co-precipitación de hidróxidos
- ◆ Síntesis hidrotermal
- ◆ Mecanoquímica
- ◆ Método de Co-precipitación Controlada
- ◆ Método Pechini
- ◆ Método Pechini Modificado

En el presente proyecto de trabajo de grado se utilizaron dos de los métodos de síntesis antes mencionados: el método de Co-precipitación Controlada y el método Pechini Modificado. Estos dos métodos de

síntesis son muy novedosos para considerarlos en la fabricación de varistores, motivo por el cual fueron elegidos para darle un enfoque innovador al proyecto, por ejemplo, al sintetizar el material por el método Pechini modificado, se podrá obtener un gran control sobre la estequiometría de la materia prima obtenida, y la homogeneidad de los dopantes, aspectos importantes a la hora de determinar el efecto de los dopantes adicionados y que se manifestará en el mejoramiento de las propiedades eléctricas del material [24, 25].

1.5.7.1 Método Pechini

El método Pechini se realiza en un medio acuoso que contiene además un polialcohol y ácido cítrico. En esta solución son solubles un amplio rango de sales metálicas. La presencia simultánea en el sistema del polialcohol y del ácido α -hidrocarboxílico, favorece el proceso de poliesterificación. Si en el sistema se encuentran presentes cationes, es posible que se conformen quelatos polibásicos, ácidos que posteriormente, por calentamiento, polimerizarán dando origen a una resina viscosa. La descomposición de esta resina, comúnmente amorfa, se realiza por calcinación a temperaturas no muy altas. Con este método de síntesis se superan los problemas de segregación o precipitación preferencial en la solución, debido a la fijación de los cationes a la resina dada su alta viscosidad, permitiendo por lo tanto tener un mayor control de la estequiometría del compuesto que se desea obtener. A través de este método se han obtenido polvos cerámicos para la fabricación de superconductores, capacitores de BaTiO_3 , entre otros dispositivos [25].

1.5.7.2 Método de Coprecipitación Controlada

La precipitación de una fase sólida en el seno de una solución, acuosa o no, es una técnica muy común de síntesis de partículas finas. El proceso general considera las reacciones que ocurren en soluciones acuosas que

contienen una sal disuelta. Una vez que la solución se satura con uno de los productos, de las reacciones se forma un precipitado a través de la formación de embriones en sistema y consolidación de núcleos, a través de procesos de nucleación tanto homogénea como heterogénea, y después de que los núcleos son formados, su crecimiento procede usualmente por difusión de especies químicas que se incorporan a las superficies de los núcleos. En la Figura 1.7. se indican los principales procesos que ocurren en el sistema, partiendo de una estructura ideal de líquido (EIL) hasta que se forma el sólido en la solución, estructura ideal de sólido (EIS).

Los procesos de nucleación y de crecimiento son los fenómenos más importantes durante la formación de la fase sólida en el seno de la solución y son los que permiten controlar, actuando adecuadamente sobre ellos, el tamaño y la distribución de tamaño de las partículas. Para garantizar la reproducibilidad del método, y por lo tanto las características del producto final, es necesario controlar el desarrollo del proceso y para ello se utiliza el monitoreo continuo de la variación del pH del sistema y se registra además, como cambia su conductividad específica y temperatura.

El método de precipitación controlada se ha utilizado para sintetizar óxido de cinc, óxido de hierro, óxido de estaño y alúmina [24], entre otros óxidos de interés industrial.

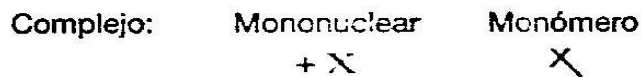
ESTRUCTURA IDEAL DE LÍQUIDO

Disolución

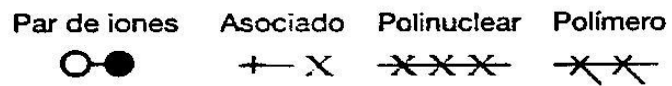
Constituyentes y componentes fundamentales:



(1) Complejos



Disoluciones saturadas y sobresaturadas.



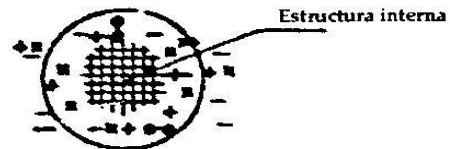
(2) Embriones

Aglomerados de constituyentes complejos



(3) Núcleo

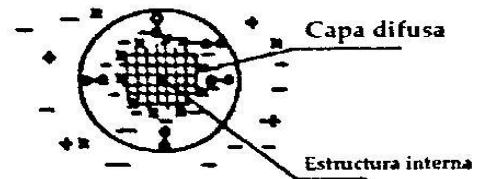
Unidades con una estructura sólida interna



Suspensión coloidal

(4) Partículas primaria

Agregados con estructura sólida interna



(5) Estructuras secundarias

Precipitados. Presentan micro y macroestructura (cristales y agregados)

ESTRUCTURA IDEAL DEL SÓLIDO

Figura 1.7. Esquema de los cinco sub-sistemas que normalmente ocurren durante la precipitación en soluciones electrolíticas. [24]

PROCEDIMIENTO

EXPERIMENTAL

2.1. OBTENCIÓN DE LA MATERIA PRIMA

Polvos cerámicos reactivos, en las proporciones que se indican en la Tabla 2.1., fueron utilizados para la preparación de las muestras de varistores de ZnO. Se utilizaron dos rutas químicas, Coprecipitación controlada y Pechini, y la mezcla directa de óxidos para obtener la materia prima.

Tabla 2.1. Porcentajes en moles de los cationes utilizados en la preparación de las muestras obtenidas.

% en moles de Pr	% en moles de Co	% en moles de Zn
0.1	x	99.9
0.5	x	99.5
1	1	98
0.5	5	94.5
1	5	94
1.5	5	93.5

2.1.1. Método de Coprecipitación controlada

En este caso se utilizó como precursor de cinc el acetato de cinc ($(\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, marca Aldrich). El precursor de cinc se disolvió en 200ml de una solución de ácido nítrico (HNO_3 marca Baker Analyzed) a 0.5N, sometiendo a agitación la solución hasta que no quedaron partículas visibles en ella. Luego se procedió a la adición lenta de hidróxido de amonio (NH_4OH , marca Mallinckroth), suministrando un volumen de 0.05 ml a la solución en intervalos de 15 segundos, la variación del pH se

registró utilizando un pHMetro marca Metrohm 744 y el NH_4OH fue suministrado hasta que el pH del sistema alcanzó un valor de 8.

Para obtener muestras de ZnO dopadas con praseodimio se conformó separadamente una suspensión coloidal de este catión. Para ello se utilizó como precursor el acetato de praseodimio ($\text{Pr}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, marca Aldrich) el cual, una vez pesada la cantidad requerida se disolvió en 50 mL de una solución de ácido nítrico (HNO_3) 0.5N. Disuelto completamente el precursor se procedió a realizar el mismo proceso de adición del NH_4OH tal como en el caso del cinc hasta alcanzar un pH de 8.5.

Para sintetizar las muestras dopadas con praseodimio y cobalto se realizó el mismo procedimiento anterior. Para la obtención de la suspensión de cobalto se utilizó como precursor de cobalto el acetato de cobalto ($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, marca Aldrich). El valor final del pH fue de 8.8, para este sistema.

Una vez obtenidas las tres soluciones por separado, se procedió a mezclarlas, utilizando el equipo de alta cizalla Ultraturrax IKA T50 hasta obtener una solución uniforme; esta mezcla fue sometida a un proceso de secado en un rotavapor para eliminar la mayor parte de solvente e hidróxido de amonio adicionado. Realizado este procedimiento, la fase sólida obtenida se redisolvió en agua, o en etanol dejando envejecer la mezcla durante un día. El proceso de lavado se realizó en tres ocasiones. La fase sólida obtenida después de la tercera redispersión, se secó en una estufa a una temperatura entre 60°C y 70°C durante aproximadamente 8 días. El polvo obtenido fue calcinado a 200°C durante 1 hora.

2.1.2. Método Pechini

Para la realización de este método se calentaron 124 ml de etilenglicol a 70°C y se le adicionó 96g de ácido cítrico manteniendo la temperatura del sistema a 70 °C. En un recipiente aparte se diluyó la cantidad de $Zn(CH_3COO)_2$ marca Aldrich, requerida en 200ml de una solución de HNO_3 0.5N (marca Baker Analyzed) hasta que no se observaron partículas de precursor en el seno de la solución. Luego se adicionó lentamente esta solución a la mezcla anterior de etilenglicol y ácido cítrico, hasta obtener un sistema uniforme. Para obtener las muestras dopadas con praseodimio se diluyó en $Pr(CH_3COO)_3$ marca Aldrich, en la cantidad requerida, en 50 ml de una solución de HNO_3 0.5N, como para el cinc, y se adicionó poco a poco a la mezcla anterior hasta obtener una solución uniforme, la temperatura del sistema se mantuvo constante a 70°C. Para obtener las muestras dopadas con cobalto se realizó el mismo proceso que con el praseodimio. Cuando la mezcla de los precursores, el etilenglicol y el ácido cítrico fue uniforme se redujo la temperatura hasta temperatura ambiente y se empezó a adicionar gota a gota NH_4OH (marca Mallickroth) hasta un pH de 8 midiendo el volumen adicionado y el pH del sistema en intervalos de 15 segundos. Una vez alcanzado el pH final se calentó la solución a 140°C, en continua agitación, hasta que se conformó una resina. Esta resina se calcinó a 200°C y el sólido obtenido se sometió a molienda en un mortero de ágata.

2.1.3. Mezcla directa de óxidos

Los óxidos de los cationes de interés, ZnO , Pr_2O_3 y CoO marca Aldrich, fueron mezclados con etanol en una proporción de 2/3 durante 2 horas y luego la suspensión fue vaciada en la cavidad de un molino de atricción. La barbotina obtenida fue secada a 60°C durante 48 horas. Los polvos cerámicos obtenidos se constituyeron en muestras de referencia para el proyecto.

Los polvos cerámicos obtenidos por los métodos de Coprecipitación y Pechini, fueron sometidos a cuatro tratamientos térmicos: 450°C (8 horas), 450°C (16 horas), 500°C (8 horas) y 600°C (3 horas), para favorecer la formación de los óxidos de los cationes involucrados, su cristalinidad y eliminar todo el material orgánico del sistema. El polvo obtenido fue redispersado en 125 ml de alcohol etílico, utilizando el equipo de alta cizalla Ultraturrax IKA T50 durante 15 minutos, y la suspensión obtenida se secó a 60°C durante 15 horas. El polvo cerámico resultante se tamizó utilizando un tamiz con una malla de 63 μm .

2.2. CARACTERIZACION DE LA MATERIA PRIMA

Cuando se pretende diseñar un nuevo producto, o mejorar un producto ya existente, es necesario elegir de manera racional las materias primas a utilizar, teniendo en cuenta todos los factores que pueden influir en el producto final. En este trabajo se utilizaron cuatro técnicas para caracterizar la materia prima: Difracción de Rayos X (DRX), Análisis Térmico (ATD), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Tamaño de Partícula. Estos análisis permitieron determinar si las propiedades de los polvos cerámicos obtenidos eran adecuadas para garantizar buenas características microestructurales y por lo tanto buenas propiedades eléctricas del producto final.

2.2.1. Difracción de Rayos X (DRX)

Los Rayos X, descubiertos por W. Roetgen (1845-1923) en 1895, son ondas electromagnéticas con longitudes de onda muy cortas (aproximadamente de 1\AA) [26]. Es obvio que una rejilla con un período tan pequeño no puede ser construida, sin embargo, se sabe que el espaciamiento atómico en un sólido es del orden de 10^{-10} m. En 1913, Max von Laue sugiere que un arreglo regular de átomos dentro de un cristal puede actuar como una rejilla de difracción tridimensional para los rayos X. Los patrones de difracción observados fueron complejos debido a la estructura tridimensional del cristal, sin embargo, la difracción de rayos X ha demostrado ser una técnica invaluable para observar estructuras cristalinas. La Figura 2.1. muestra un arreglo experimental para observar la difracción de rayos X en un cristal.

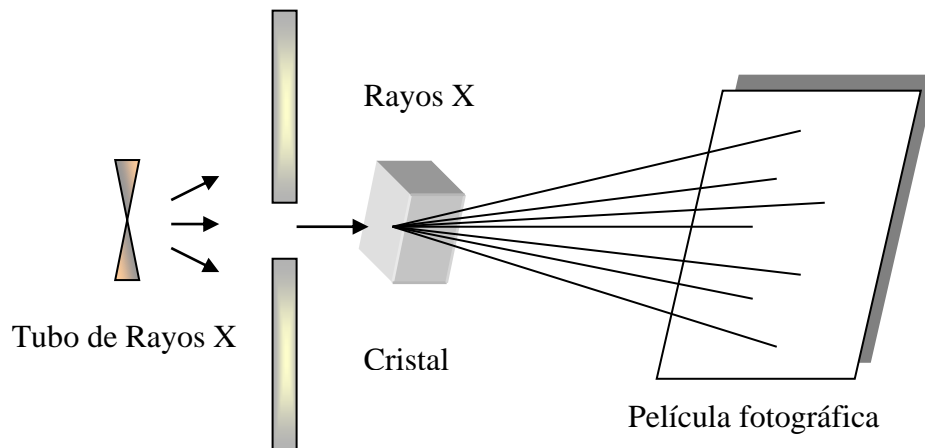


Figura 2.1. Diagrama esquemático de la técnica utilizada para observar la difracción de rayos X de un monocristal [26].

Un haz de rayos X incide sobre un cristal, por ejemplo de cloruro de sodio. Los haces difractados, son muy intensos en algunas direcciones correspondiendo a la interferencia constructiva de las ondas reflejadas en las capas de átomos del cristal. El haz difractado puede detectarse con una película fotográfica, formando un arreglo de manchas conocido como patrón de Laue [26]. La estructura cristalina se deduce del análisis de la posición y de la intensidad de las distintas manchas del patrón.

Los iones dentro de una estructura cristalina están localizados en varios planos. Supóngase que un haz de rayos X incide formando un ángulo θ con uno de los planos, como se indica en la Figura 2.2. El haz puede reflejarse en ambos planos, el superior e inferior, los cuales contienen a los átomos.

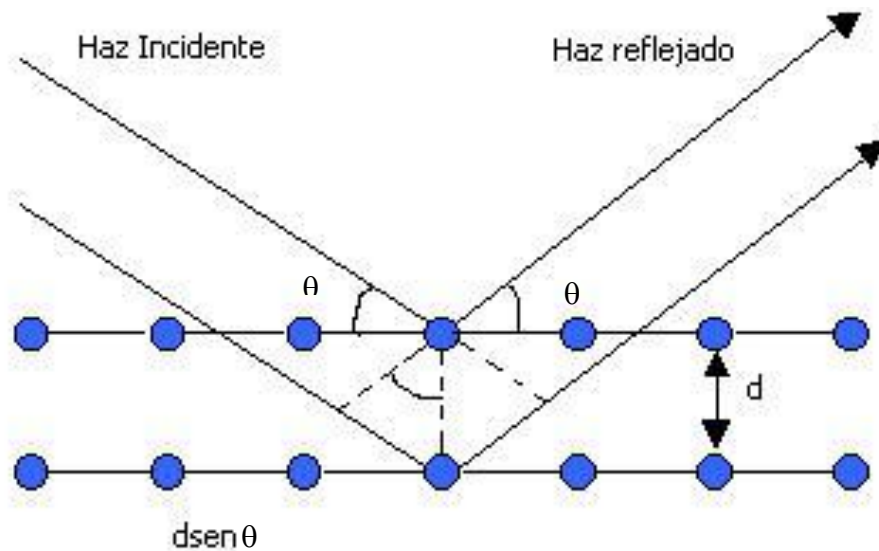


Figura 2.2. Descripción bidimensional de la reflexión de un haz de rayos X en dos planos paralelos de un cristal separados una distancia d [26].

Sin embargo, la geometría de la figura 2.2. muestra que el haz reflejado en el plano inferior viaja una distancia mayor que el reflejado en la parte superior. La diferencia de camino efectiva entre los dos haces es $2d\text{sen}\theta$. Los dos haces se refuerzan entre sí cuando la diferencia de camino es igual a múltiplos enteros de la longitud de onda λ . Esto es cierto en la reflexión en una familia de planos paralelos. Por lo tanto, la condición para la interferencia constructiva está dada por:

$$2d \text{sen}\theta = m\lambda \quad (2.1)$$

Esta relación se conoce como ley de Bragg en honor a W.L. Bragg, quien fue el primero en obtenerla [26].

Los difractogramas obtenidos de DRX de polvos consisten en un conjunto de líneas o picos, cada uno con diferente intensidad y posición (d -espaciamiento o ángulo de Bragg, θ) tal como lo indica la Figura 2.3 Para

una sustancia dada, la posición de los picos está esencialmente ordenada y es característica de ella. Las intensidades pueden variar algunas veces entre muestra y muestra, dependiendo del método de preparación y de cuáles fueron las condiciones instrumentales con las que se tomó el difractograma. Para propósitos de identificación de fases cristalinas principalmente se toma la posición del pico junto con una consideración cuantitativa de la intensidad. Los difractogramas de Rayos X son empleados para realizar estudios muy específicos de los materiales, tal como se indica más adelante.

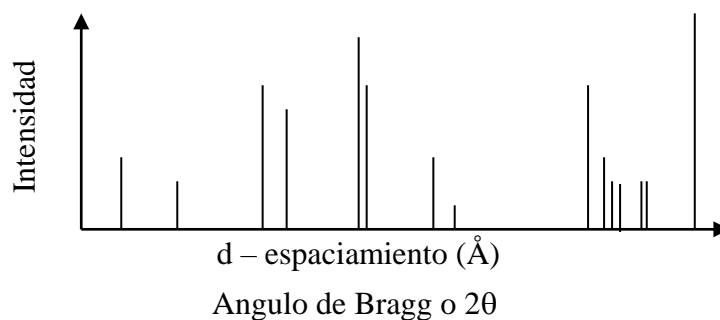


Figura 2.3. Patrón esquemático de la Difracción de Rayos X de polvos [27].

2.2.1.1. Identificación de Fases

Cada sustancia cristalina tiene un patrón de difracción característico el cual puede ser usado para su identificación. Patrones estándar están reunidos en un Archivo de Difracción de Rayos X de Polvos conocido como Archivo JDPS, o formalmente como Archivo ASTM. La sección inorgánica contiene alrededor de 35000 patrones y su incremento es de aproximadamente 2000 por año. Las sustancias presentes en una mezcla pueden ser identificadas bajo la condición de que sus difractogramas patrón existan para poder realizar una comparación. Este método de caracterización puede ser utilizado para verificar la pureza de un material al separar sus fases cristalinas. El límite inferior de detección

de impurezas en una rutina de trabajo está en el rango de 1% a 5% en moles.

Los sólidos cristalinos generan patrones de difracción con un número de picos agudos, mientras que los sólidos no cristalinos, vidrios y geles, por ejemplo generan unos patrones de difracción que presentan un pequeño número de jorobas anchas. De estas jorobas puede obtenerse información sobre la estructura local. Los resultados son usualmente presentados como una función de distribución radial (RDF), que indica la probabilidad de encontrar un átomo como una función de la distancia del átomo de referencia. Esta información ha sido utilizada para probar la validez de modelos estructurales en sólidos no cristalinos y se ha aplicado en vidrios simples basados por ejemplo en SiO_2 , B_2O_3 , y carbón amorfo etc. [27].

En este proyecto se utilizó la técnica de rayos X (DRX), difractómetro de rayos X Siemens D5000 a 30mA y 50kV, velocidad de barrido de $1^\circ/\text{min}$. y radiación $\text{CuK}\alpha$, con el fin determinar las fases cristalinas presentes en el polvo obtenido de la síntesis y de las muestras que fueron sometidas a tratamiento térmico, para definir la temperatura a la que se debe someter el polvo cerámico para garantizar la obtención de la fase requerida. También se utilizó DRX para estudiar la evolución de fases cristalinas al someter las suspensiones obtenidas por el método de coprecipitación controlada, a varias etapas de lavado y redispersión en ciertos solventes.

2.2.2. Análisis Térmico

El análisis térmico es una técnica que permite medir las propiedades físicas y químicas de los materiales en función de la temperatura. En la práctica, sin embargo, el término análisis térmico es usado para analizar solamente ciertas propiedades específicas [27], éstas son la entalpía, la

capacidad calórica, la contracción dimensional de una pieza y el coeficiente de expansión térmica. Medidas del coeficiente de expansión térmica en barras metálicas es un claro ejemplo del análisis térmico. El uso del análisis térmico en la ciencia de los materiales es muy amplio e incluye el estudio de reacciones de estado sólido tales como descomposiciones térmicas y transiciones de fase para la determinación y estructuración de diagramas de fase. Muchos sólidos son activos térmicamente y pueden ser confiablemente estudiados utilizando análisis térmico. Las dos técnicas más comunes del análisis térmico son el análisis de termogavimetría (TGA) y el análisis térmico diferencial (ATD). Con los avances modernos y un equipo automático de análisis térmico es posible hacer las pruebas de TGA y ATD con el mismo instrumento.

2.2.2.1. Análisis Térmico Diferencial (ATD)

El análisis térmico diferencial es una técnica en la cual la temperatura de una muestra es comparada con la de un material inerte, de referencia, durante un cambio programado de temperatura. La temperatura de la muestra a estudiar y la de referencia suelen ser las mismas hasta que algún evento activado térmicamente, como la fusión, la descomposición o el cambio en la estructura cristalina, en cuyo caso la temperatura de la muestra a estudiar puede retrasarse, si el cambio es endotérmico, o sobresalir, si el cambio es exotérmico, de la temperatura de referencia.

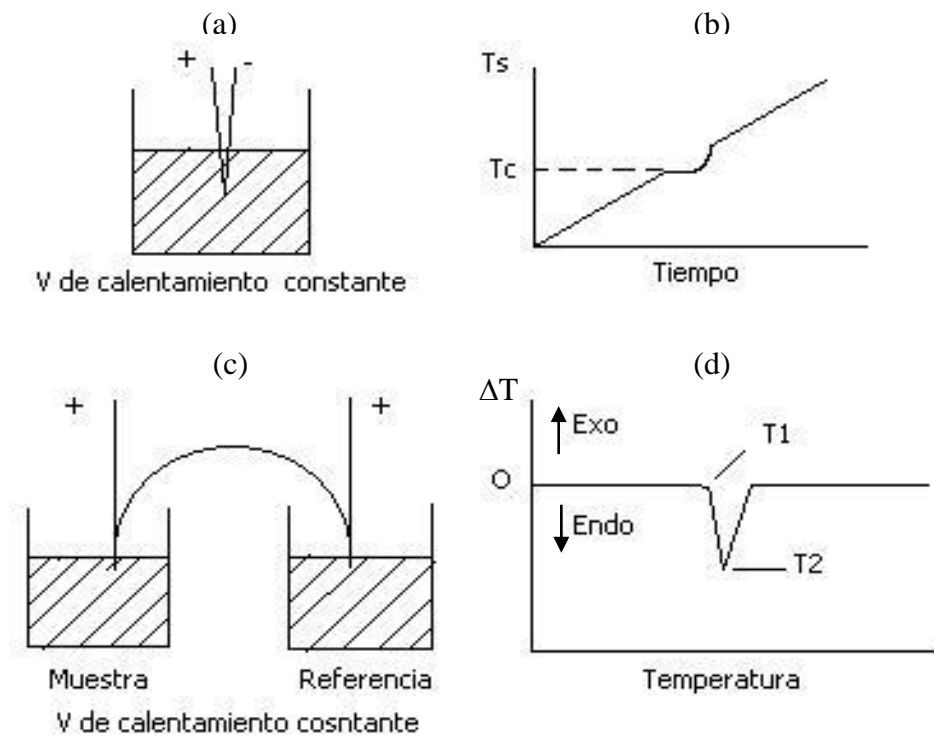


Figura 2.4. El método ATD. b) Resultado de los datos obtenidos en (a), (d) Curva típica de ATD obtenida con el experimento en (c) [27].

El motivo de tener ambas muestras calentándose simultáneamente es mostrado en la Figura 2.4. En (a) una muestra es calentada a una velocidad de calentamiento constante y su temperatura T_s es monitoreada con una termocupla. La temperatura de la muestra como función del tiempo es mostrada en la Figura 2.4. (b). La gráfica es lineal hasta que un evento endotérmico ocurre en la muestra, por ejemplo, la fusión a una temperatura T_c . La temperatura de la muestra permanece constante a T_c hasta que el evento se desarrolla completamente.

El evento térmico en la muestra, a una temperatura T_c aparece además como una desviación ancha en la línea de base de la curva en (b). Una gráfica así es insensible a pequeños efectos de calor puesto que el tiempo que lleva completar este proceso puede ser corto y así la

desviación en la línea de base es pequeña. Además, cualquier variación superior en la línea de base, causada por ejemplo, por fluctuaciones en la velocidad de calentamiento, pueden aparecer como posibles eventos térmicos; debido a esta insensibilidad, esta técnica tiene aplicaciones limitadas. En la Figura 2.4 (d) se muestra el montaje experimental usado en ATD. La muestra de interés y la de referencia son colocadas una al lado de la otra en un bloque de calentamiento, el cual se enfría o calienta a una velocidad constante. Termocuplas idénticas son colocadas en cada muestra y se conectan entre sí, tal que cuando la muestra de interés y la de referencia están a la misma temperatura, la salida neta entre las dos termocuplas es cero. Cuando un evento térmico ocurre en la muestra de interés, surge una diferencia de temperatura ΔT , entre esta muestra de interés y la de referencia, diferencia que es detectada por el voltaje neto entre las termocuplas. Una tercera termocupla es usada para monitorear la temperatura del bloque de calentamiento y los resultados son presentados como ΔT contra la temperatura (Figura 2.4 (d)).

2.2.2.2. Aplicaciones del ATD

El uso del análisis térmico en la ciencia de los materiales es bastante amplio. El ATD registra estos efectos y además detecta otros como las transiciones polimórficas, las cuales no involucran cambios de peso.

El principal uso del análisis térmico es el seguimiento de los cambios térmicos en procesos de enfriamiento y calentamiento de sustancias. Los procesos que ocurren se pueden clasificar como cambios reversibles, como fusión / solidificación, e irreversibles, como las reacciones de descomposición. Un gráfico de ATD que ilustra una secuencia de cambios reversibles e irreversibles es mostrado en la Figura 2.5.

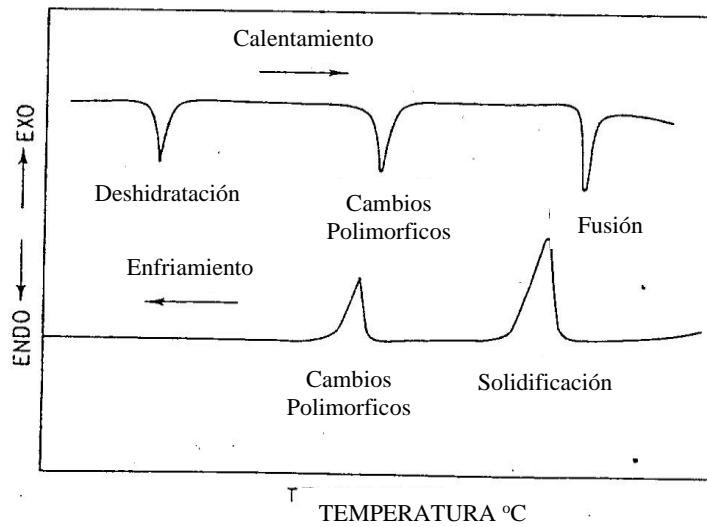


Figura 2.5. Esquema de cambios reversibles e irreversibles. [27]

Partiendo de un material hidratado, la deshidratación es el primer evento en el calentamiento y se presenta como un evento endotérmico. A la deshidratación del material le puede seguir una transición polimórfica, la cual es también endotérmica a alguna temperatura alta. Finalmente la muestra se funde, dando lugar a otro evento endotérmico. Durante el enfriamiento, la muestra cristaliza, como lo ilustra el primer pico exotérmico, el cambio polimórfico también ocurre, exotérmicamente, pero la rehidratación ya no aparece. El diagrama muestra dos cambios reversibles y uno no reversible en el proceso.

En el estudio de procesos reversibles, los cuales son observados tanto en calentamiento como en enfriamiento, es muy común la histéresis, por ejemplo el cambio exotérmico que ocurre durante el enfriamiento puede estar desplazado con relación al que ocurre a alta temperatura durante el calentamiento. Idealmente los dos eventos deberían ocurrir a la misma temperatura pero una histéresis de unos pocos grados, o incluso cientos de grados, puede suceder durante el proceso. La histéresis no solo depende de la naturaleza y estructura del material en estudio cuando están involucrados transiciones complejas, sino también de las

condiciones experimentales a las que se realiza el tratamiento térmico, tales como las velocidades de calentamiento o de enfriamiento. La histéresis ocurre generalmente cuando se usan velocidades de enfriamiento rápidas; en algunos casos si esta velocidad es muy rápida los cambios pueden ser completamente eliminados.

Para determinar el comportamiento térmico de las muestras sintetizadas se obtuvieron curvas de ATD. Se estudiaron muestras con diferentes concentraciones para determinar las temperaturas a las cuales ocurren las principales reacciones tanto para muestras obtenidas por el método Pechini como para muestras obtenidas por coprecipitación.

2.2.3. Microscopía Electrónica de Barrido

Debe resaltarse que debido a las muchas aplicaciones de la Microscopía Electrónica de Barrido, MEB, ésta se convierte en un instrumento dotado de considerable versatilidad. La Microscopía Electrónica de Barrido es una técnica que posee diferentes modos de operación. Cuando se aborda un problema en particular es prudente llevar a cabo una visión global y considerar que información extra puede ser obtenida con los diferentes modos de operación de la técnica. La información obtenida de MEB puede ser dividida en cuatro tipos distintos y estos se resumen en la Tabla 2.2. [28], junto con la indicación de los modos apropiados de operación. El modo emisor es normalmente usado para la colección de detalles topográficos superficiales, contraste que se origina principalmente de los cambios de la superficie de la muestra y del ángulo de inclinación del rayo incidente. Esto es particularmente efectivo para el estudio de superficies rugosas pero es menos notable sobre superficies lisas. Una mejora es posible si el tubo colector de centelleo es reemplazado por dos detectores semiconductores situados encima de la muestra. Por manipulación de la magnitud de las señales reflectivas de los detectores la estructura de una muestra lisa puede ser más fácilmente

estudiada. La información microestructural obtenida de la Microscopía Electrónica de barrido necesita ser restringida solamente a la superficie.

Tabla 2.2. Tipos de Información obtenidas con la operación apropiada de los modos de la Microscopía Electrónica de Barrido. [28]

Tipo de información	Modos
Topografía Estructural	Emisivo, reflectivo, conductivo, luminiscente, absorbente
Composición química	Rayos X, taladro, reflectivo, luminiscente, absorbente
Cristalografía	Rayos X (Kossel), transmisivo, reflectivo (ECP's)
Eléctrica y Magnética	Emisivo, reflectivo, conductivo

Otra ventaja de MEB es que puede ser usada para obtener información sobre la composición de las muestras analizadas. La técnica consiste en coleccionar los electrones dispersados del campo el cual es bastante sensible al número de átomos. Incluso en el modo emisivo hay un contraste entre diferentes tipos de materiales, como por ejemplo, aisladores y metales pueden ser fácilmente vistos. A medida de que la señal del modo absorbente es dependiente de cambios secundarios y de los coeficientes de emisión de electrones se puede dar información composicional y topográfica de la muestra. En muchos casos este modo puede proveer mas información que las imágenes reflectivas y emisivas. La intensidad y los componentes espectrales de la catodoluminiscencia tanto en la región visible como en la infrarroja son afectadas por la presencia de fases impuras. Sin embargo una colección más extensa de datos acerca de la variación composicional es provista por el análisis por rayos X.

Para determinar los efectos producidos por los tratamientos térmicos y la morfología de las partículas obtenida en los procesos de síntesis

realizados en las muestras en polvos fueron analizadas por Microscopía Electrónica de Barrido con el microscopio Zeiss DSM 950 (Germany) con resolución nominal de 2nm a 1kV.

2.2.4. Tamaño de Partícula

Actualmente existen diferentes técnicas destinadas al estudio del tamaño de partícula en polvos cerámicos y su distribución como se muestra en la Tabla 2.3 [29].

Tabla 2.3. Métodos comunes para la media de tamaño de partícula y su rango aproximado de aplicabilidad.

Método	Rango (micras)
Microscopía Óptica	> 1
Microscopía Electrónica de Barrido	> 0.1
Microscopía de Transmisión	> 0.001
Sedimentación	0.1 - 100
Dispersión de Luz	0.1 - 1000
Contador Coulter	0.5 - 400
Ensanchamiento de líneas de Rayos X	< 0.1

2.2.4.1. Espaciamento de Luz

La dispersión de la luz de una fuente monocromática puede ser usada para determinar el tamaño de partícula y la distribución de tamaño de partícula. Cuando un haz de luz choca contra un grupo de partículas, parte de éste es transmitido, parte es absorbido y parte es dispersado. Como se muestra esquemáticamente en la Figura 2.6. para tamaños de partícula lo suficientemente pequeños, una gran intensidad de la luz dispersada está a ángulos bajos, entonces la mayoría de la dispersión es enviada en esta dirección.

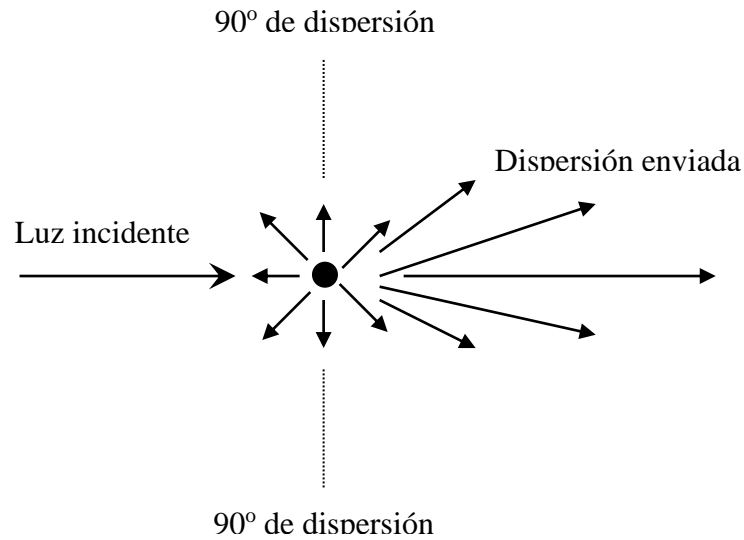


Figura 2.6. Direccionamiento de la luz esparcida por pequeñas partículas [29].

Los datos de tamaño de partícula pueden ser encontrados midiendo la variación en la intensidad de la luz dispersada enviada. La relación entre los datos de intensidad medidos para el tamaño de partícula y la luz dispersada es gobernada por la teoría de difracción. Usualmente, tres casos límite se manifiestan en la relación entre el tamaño de partícula D y la longitud de onda λ del rayo incidente:

1. $D < \lambda$ Teoría de rayo dispersado
2. $D \approx \lambda$ Teoría de Mie
3. $D > \lambda$ Teoría de difracción de Fraunhofer

Muchos instrumentos de medida de tamaño de partícula por dispersión de luz están basados en la teoría de difracción de Fraunhofer. De acuerdo con esta teoría la intensidad de la luz dispersada por partículas es proporcional al tamaño de partícula. Sin embargo, el tamaño del patrón de difracción (ángulo de dispersión θ) es inversamente proporcional al tamaño de partícula:

$$\text{sen } \theta = \frac{1.22\lambda}{D} \quad (2.2)$$

La Figura 2.7. muestra ejemplos de la luz esparcida por dos partículas de diferentes tamaños. Las partículas más pequeñas esparcen una cantidad pequeña de luz definida a través de un ángulo fijo pero más grande. Recíprocamente, grandes partículas dispersan una mayor cantidad de luz pero a través de ángulos pequeños.

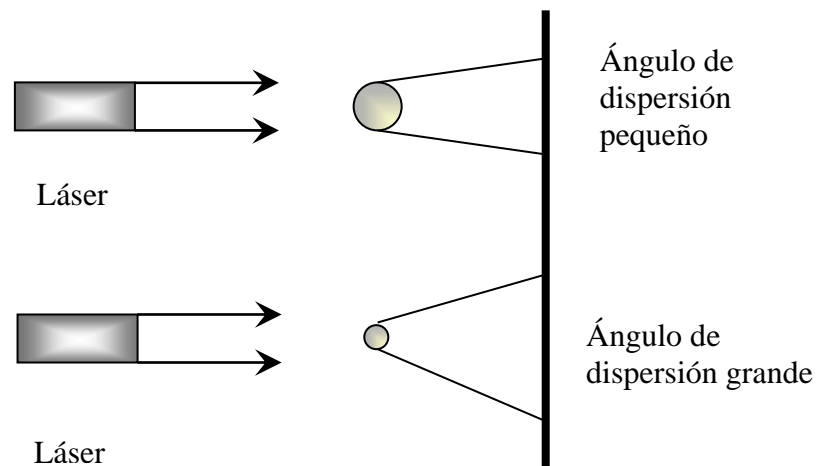


Figura 2.7. Luz esparcida por partículas grandes y pequeñas [29].

La mayoría de instrumentos de dispersión de luz para análisis de tamaño de partícula emplean técnicas que dan el tamaño de partícula basado en el volumen o en el área proyectada de la partícula. La fuente de luz es usualmente láser, como por ejemplo láser de helio – neón, que emite luz con una longitud de onda de $0.63\mu\text{m}$. Para instrumentos basados en la teoría de difracción de Fraunhofer un rango de tamaño fiable es de $\approx 2\mu\text{m} - 100\mu\text{m}$ [29]. Sin embargo el uso de sistemas de luz especial en la teoría de Mie puede extender el rango hasta $\approx 0.1\mu\text{m} - 1000\mu\text{m}$ [29].

En la práctica, los polvos pueden ser analizados en seco, o más usualmente, en una suspensión diluidos en un líquido. Los métodos de dispersión de luz tienen la ventaja de que las medidas pueden ser hechas con precisión y bastante rápido, sólo es requerida una pequeña cantidad de polvo y los resultados pueden ser grabados automáticamente.

2.2.4.2. Contador Coulter

En el contador Coulter, el número y tamaño de partículas suspendidas en un electrolito son medidos produciendo un flujo de partículas a través de un estrecho orificio y un electrodo es inmerso en cada uno de sus lados, Figura 2.8. Como las partículas pasan a través del orificio, estas desplazan un volumen equivalente en el electrolito y causan un cambio en la resistencia eléctrica. La magnitud de este cambio es proporcional al tamaño de partícula. El cambio de la resistencia es convertido a pulsos de voltaje, los cuales son amplificados, clasificados según tamaño y contados para producir datos de la distribución de tamaño de partícula en las partículas suspendidas.

Como se dijo anteriormente, los datos de tamaño de partícula están basados en el volumen de la partícula. Sin embargo, el efecto de la forma de la partícula en los datos es un tema que aún produce dudas. Este método es satisfactorio para tamaños de partícula en un rango de $\approx 10 \mu\text{m} - 100 \mu\text{m}$, pero con cuidado y el uso de múltiples orificios el rango puede ser extendido a $\approx 2 \mu\text{m} - 100 \mu\text{m}$. El método es más sensible cuando el tamaño de la partícula es cercano al diámetro del orificio. Originalmente aplicado para el conteo de células sanguíneas, el contador Coulter ha llegado a ser rápidamente una de las técnicas de análisis de tamaño de partícula más populares en los polvos cerámicos.

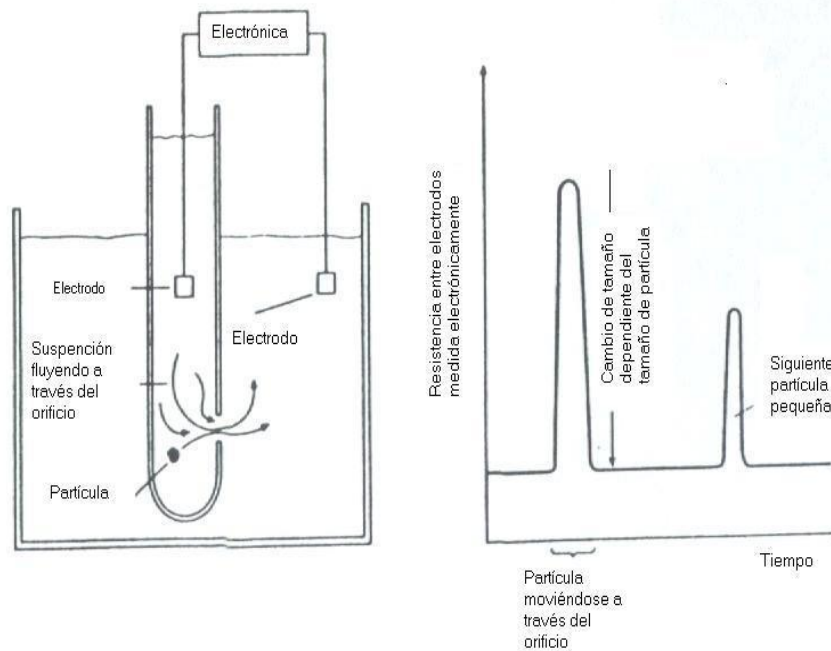


Figura 2.8. Contador Coulter para la determinación de tamaño de partícula [29].

A las muestras obtenidas tanto por el método Pechini como por el de coprecipitación se les realizaron pruebas de tamaño de partícula con el contador láser de Malvern Instruments Ltd (UK) con un tratamiento previo de las muestras 10 minutos en ultrasonido con unas gotas de dispersante-defloculante Dolapix CE64 de Zschimmer Schwrtz GmbH(Germany). El objetivo de estas pruebas fue el de estudiar los efectos de los tratamientos térmicos realizados en la distribución de tamaños presentes en las muestras.

2.3. PROCESAMIENTO CERÁMICO DE LA MATERIA PRIMA

La denominación moderna de materiales cerámicos considera, no sólo la composición del material, sino también la técnica empleada para su conformación y preparación. En términos generales, se considera producto cerámico a todo objeto obtenido por compactación de un polvo cerámico, para conformar la pieza deseada de acuerdo al uso, seguida de una densificación a través de un proceso de cocción a alta temperatura denominado sinterización. Esta definición considera una gama más amplia de materiales: óxidos puros (naturales y sintéticos), carburos, nitruros y boruros, materiales carbonados, etc., normalmente policristalinos [30].

2.3.1. Conformado de los dispositivos

El método de conformación de un material cerámico es complejo, esto se debe a sus singulares características límites: temperatura de fusión elevada, dureza y fragilidad. En otras palabras, son compuestos difíciles de fundir, no son plásticos y se rompen fácilmente al ser golpeados. Todo ello limita las posibilidades de fabricación de piezas mediante un único procedimiento y dificulta el uso de los métodos tradicionales utilizados para conformar los metales. La fabricación de dispositivos cerámicos se puede dividir en tres fases. La primera está relacionada con la síntesis de la materia prima que se puede obtener por rutas químicas o por métodos mecanoquímicos, como previamente se mencionó. Una vez obtenida la materia prima, se puede construir una masa maleable que puede conformarse en la forma geométrica deseada. Para las cerámicas modernas esta configuración se consigue introduciendo una pasta, en

una suspensión coloidal con alto contenido en sólidos, o un sólido con aglomerante, en moldes y efectuando una compresión que compacte la muestra con la forma del molde. En esta segunda fase es importante tener en cuenta que la compactación reduce el volumen inicialmente ocupado por los poros, por lo que en el diseño de un producto se debe considerar esta reducción en las dimensiones.

Existen dos métodos fundamentales para la compactación de las piezas por compresión: prensado uniaxial y prensado isostático. En la Figura 2.9. se esquematizan ambas técnicas.

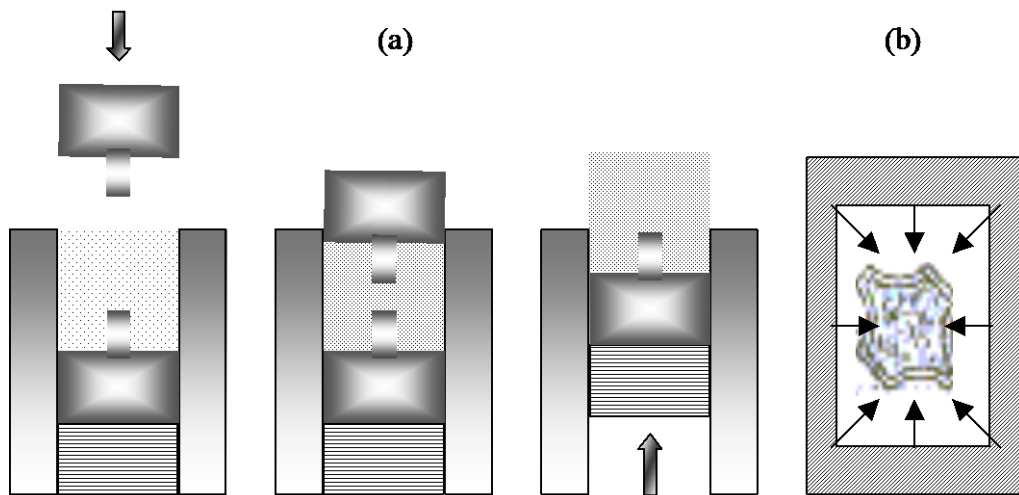


Figura 2.9. Métodos de fabricación de las cerámicas: (a) compresión uniaxial, (b) compresión isostática [30].

En el prensado uniaxial, el polvo es introducido en el molde o troquel, y posteriormente compactado mediante la aplicación de presión en una sola dirección. La pieza toma entonces la forma de la correspondiente matriz; el proceso se completa con una etapa de extracción del material. Este método es el más antiguo y está restringido a formas sencillas, sin embargo, presenta la ventaja de que las velocidades de producción son altas y el coste bajo.

En el proceso isostático el polvo es introducido en una goma plástica impermeable, en un caucho o un vidrio, según la presión y temperatura del procesado. El envoltorio se sitúa en el seno de un fluido y la aplicación de la presión al material se realiza comprimiendo este fluido. En la compactación isostática en frío, el fluido transmisor de la presión suele ser aceite; las presiones utilizadas son del orden de 10^2 MPa. Se pueden fabricar formas más complejas que con el prensado uniaxial y la compactación conseguida es más homogénea. Los aspectos negativos del proceso están vinculados a la lentitud del proceso y a su costo.

Tanto en el prensado uniaxial como en el isostático, después de la operación de prensado, es necesaria una tercera fase, la de cocción. Durante esta etapa la pieza en verde, polvo cerámico húmedo prensado, experimenta una reducción en su porosidad y una mejora de sus propiedades mecánicas. Estos cambios ocurren por la coalescencia de las partículas de polvo, en una masa densa, mediante un proceso denominado sinterización.

Los mecanismos de sinterización se ilustran esquemáticamente en la Figura 2.10. Las partículas después del prensado están en contacto unas con otras y durante el calentamiento, estas consiguen iniciar una compactación o densificación, a través de la formación de cuellos en las regiones de contacto entre partículas adyacentes y el acercamiento de los centros de las partículas, además, se forma un límite de grano en cada cuello y cada hueco entre las partículas se convierte en un poro (Figura 2.10. (b)).

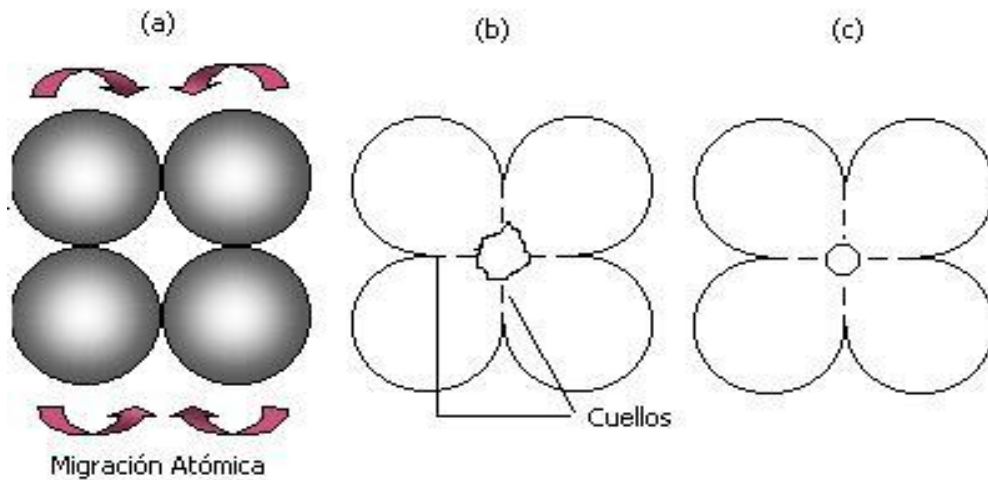


Figura 2.10. Proceso de Sinterización. [30]

A medida que progresa la sinterización los poros se hacen más pequeños y más esféricos, Figura 2.11. (c). La fuerza motriz para la sinterización es la reducción del área total de las superficies de las partículas por un efecto de tensión superficial: la energía superficial de la muestra inicial es superior a la energía correspondiente al estado sinterizado. [30]

La sinterización se realiza a una temperatura inferior a la temperatura de fusión del material cerámico, de manera que la fase líquida normalmente no está presente. El transporte de masa necesario para la sinterización se realiza inicialmente por migración atómica desde las superficies de las partículas hacia las regiones del cuello [30]. Otros mecanismos para el transporte de masa son: difusión volumétrica, difusión a lo largo del borde de grano, flujo plástico, flujo viscoso y evaporación – condensación. No todos esos procesos favorecen la densificación del material.

Con el polvo obtenido de los tratamientos térmicos a 500 °C, durante 8 horas, y a 600°C, durante 3 horas, se preparó una pasta para el conformado agregándole como aglomerante el alcohol polivinílico, PVA, al 10% (1 gota por cada 0.5g de muestra), con el fin facilitar el prensado de

las muestras. Esta mezcla, previamente tamizada en un tamiz de 63 μ m, fue prensada utilizando el método uniaxial, obteniéndose discos de 0.8 cm de diámetro y 2 mm de espesor. Luego las muestras se sinterizaron en atmósfera de aire a temperaturas de 1050°C, 1100°C, 1150°C, 1200°C y 1250°C durante 2 horas, con rampas de calentamiento lentas (Tabla 2.4) previo a alcanzar la temperatura de sinterización para eliminar el aglomerante y componentes orgánicos que pudieran estar presentes en las muestras.

Tabla No 2.4. Características de la sinterización

Temperatura de Sinterización (°C)	Tiempo (h)	Rampa No 1*	Rampa No 2*	Rampa No 3*	Rampa No 4*	Velocidad de Enfriamiento (°C/min)
1050	2	20-200/1/30	200-270/1/30	270-400/1/30	400-1050/3/2	3
1100	2	20-200/1/30	200-270/1/30	270-400/1/30	400-1100/3/2	3
1150	2	20-200/1/30	200-270/1/30	270-400/1/30	400-1150/3/2	3
1200	2	20-200/1/30	200-270/1/30	270-400/1/30	400-1200/3/2	3
1250	2	20-200/1/30	200-270/1/30	270-400/1/30	400-1250/3/2	3

* 20-200/1/30: Rango de temperatura entre 20°C y 200°C con velocidad de calentamiento de 1 grado por minuto con un tiempo de permanencia de 30 minutos a la temperatura de 200°C.

2.3.2. Dilatometría

El cambio dimensional en muestras compactadas en polvos cerámicos es uno de los parámetros de las sinterización más ampliamente empleado para estudiar los procesos de fabricación de piezas. Por otro lado, hay cambios significantes en las dimensiones del producto. En algunos casos el cambio dimensional puede ser mucho mayor del 30%; esto significa que la pieza de polvo compactado que tenía una longitud inicial de 10 mm se contrae a 7 mm después de la sinterización. Puesto que cada dimensión exhibiría una contracción similar, el volumen final real sería mucho más pequeño que el volumen del compacto inicial. Por lo anterior hay una considerable preocupación en la industria cerámica, relacionada

con el control de la expansión o contracción pensando en la obtención de las piezas con las dimensiones finales deseadas. Factores que afectan el cambio dimensional de una pieza son a menudo anisotrópicas; la dirección del prensado, la forma de los poros y la gravedad juegan papeles determinantes en la densificación. Hay situaciones en donde una dimensión se contrae y otra, perpendicular a ella, se expande. Algunos materiales exhiben expansión durante la sinterización, éstos son los llamados sistemas reactivos donde uno de los componentes se funde o reacciona, generando un incremento en la porosidad durante el aumento en la temperatura de sinterización. Otra causa de la “expansión” de la muestra durante la sinterización, es el gas que queda atrapado en los poros cerrados y que ocasiona un incremento de la presión interna produciendo a su vez un aumento en la porosidad.

Formalmente el cambio dimensional lineal es definido como $\Delta L/L_0$, cantidad que relaciona la longitud inicial en verde L_0 con la variación, contracción o alargamiento, de la longitud final sinterizada ΔL . Si la dimensión es mayor después de la sinterización, durante el proceso ha ocurrido una expansión térmica y la relación $\Delta L/L_0$ será positiva, por el contrario si la longitud de la muestra se reduce después de la sinterización el proceso ocasionó una contracción térmica y la relación $\Delta L/L_0$ es negativa. Usualmente, el signo positivo o negativo es ignorado y la magnitud es reportada sola con la designación de expansión o contracción. La dimensión medida puede ser cualquier magnitud lineal conveniente, incluyendo la longitud, el espesor o el diámetro [31].

Los cambios dimensionales durante la sinterización pueden ser medidos directamente utilizando un dispositivo de medición lineal que considere el compacto antes y después de la sinterización. Micrómetros, o máquinas sensibles de medida son muy usados para esta aplicación y pueden generalmente medir hasta seis cifras significativas. Para investigación y desarrollo, se emplea un dilatómetro de gradación para realizar medidas

del cambio dimensional *"in situ"* en el seno de un horno de sinterización. La Figura 2.11 muestra un diagrama de este equipo.

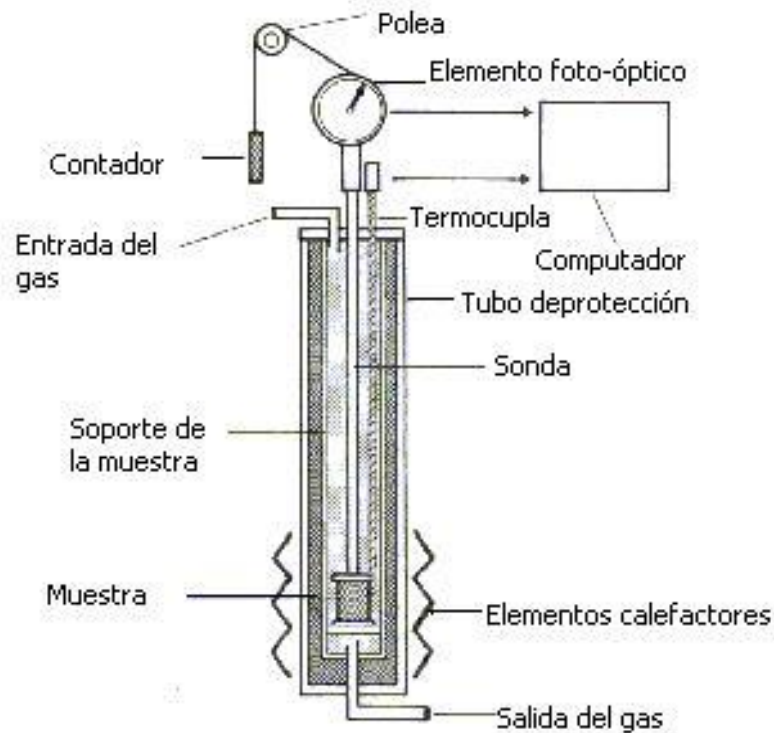


Figura 2.11. Dilatómetro en contacto con el material de sinterización para generar información del cambio dimensional [31].

El polvo compactado se sitúa en un horno con una sonda de contrapeso, o palpador, en contacto con la muestra. A medida que el compacto se contrae, o expande, la sonda se mueve y genera la señal correspondiente. Durante un proceso de calentamiento continuo se mide la contracción en función de la temperatura, obteniéndose una gráfica como la que se muestra en la Figura 2.12.

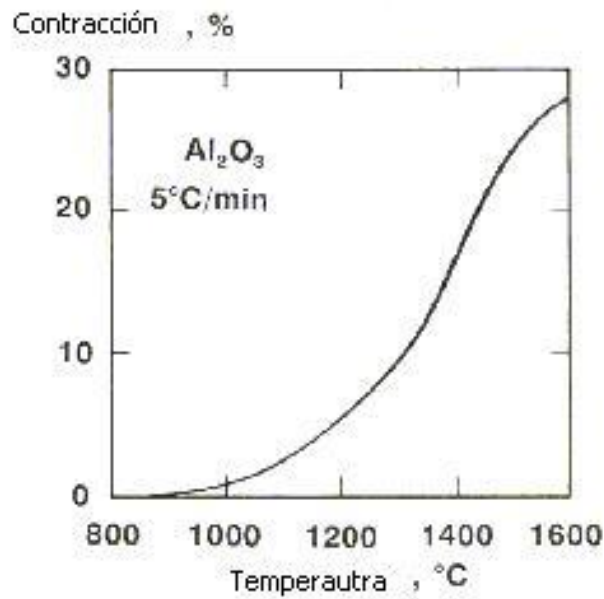


Figura 2.12. Medida de un dilatómetro de la contracción vs temperatura para Alúmina sinterizada usando una velocidad de calentamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ [31].

La Figura 2.13 ilustra otra forma de presentación de los datos de un dilatómetro. En este caso, tanto la contracción como la velocidad de contracción son dadas en función de la temperatura, para una velocidad de calentamiento constante. La velocidad de contracción es la primera derivada de la contracción $d(\Delta L/L_0)/dt$; esta se obtiene de la gráfica contracción en función de la temperatura. La velocidad de contracción ayuda a identificar la temperatura a la que es más activa la sinterización. Además, experimentos a velocidad de calentamiento constante permiten determinar una energía de activación aparente.

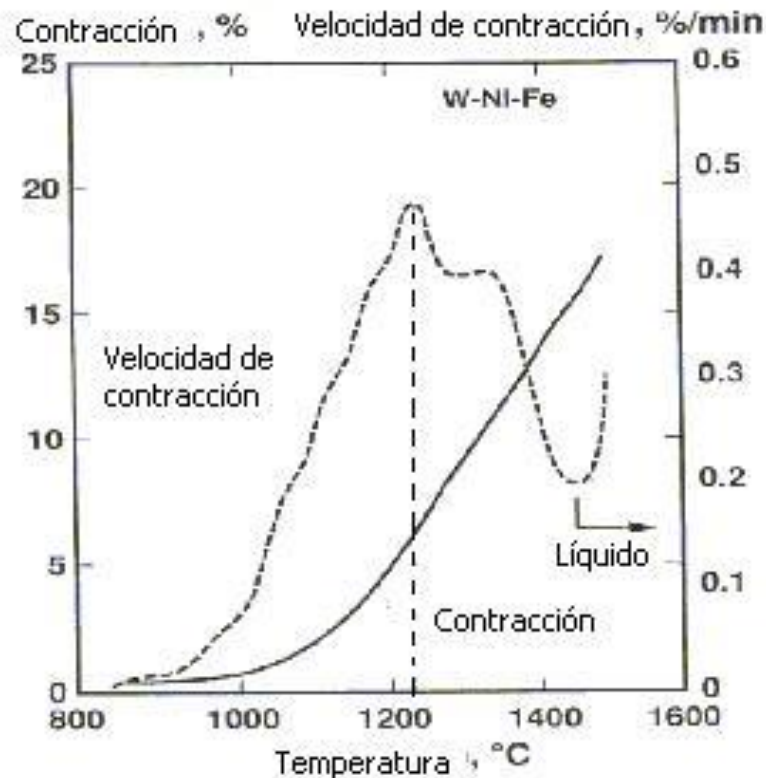


Figura 2.13. Datos de un dilatómetro para una sinterización con velocidad de calentamiento constante de una aleación de tungsteno (93W-5Ni-2Fe) [31].

En el presente trabajo se realizaron medidas de dilatación, utilizando un dilatómetro marca Netzsch 407/E, Netzsch GmbH Termische Analyse (Germany), a muestras del sistema Zn – Pr y Zn – Pr – Co a una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 3°C/min, hasta alcanzar temperaturas de 1200°C y 1300°C; con esta información sobre la densificación de las muestras se determinaron las temperaturas óptimas de sinterización.

2.3.3. Densificación de las muestras

Muchos materiales presentan enlaces sólidos entre partículas durante la sinterización sin que ocurra densificación en la pieza. Esto se debe al

transporte de masa de un sitio superficial a otro por difusión superficial o evaporación condensación. Aunque no ocurra un cambio dimensional neto, hay una considerable reducción en el área superficial, un incremento en el tamaño de grano, y una contracción pequeña del compacto debido a cambios en la forma y tamaño de los poros. Estos cambios definen el proceso denominado “coarsening” y son controlados por el área superficial, el tamaño de grano y el tamaño de poro. La Figura 2.14 ilustra el “coarsening”, sin densificación, en unas muestras de boro sinterizado.

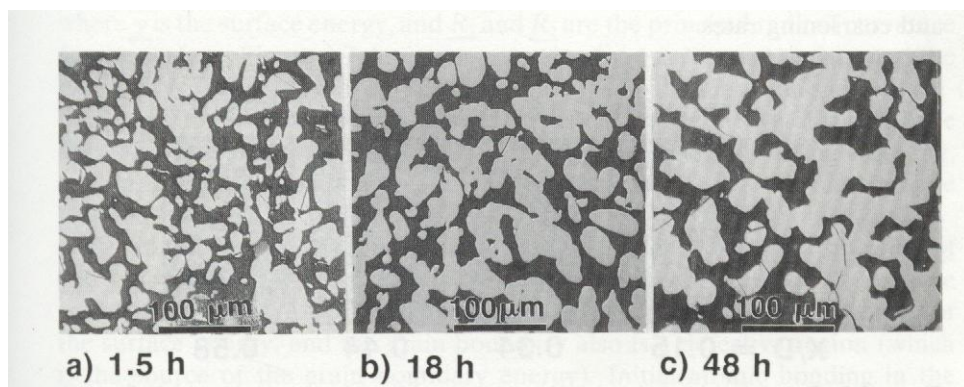


Figura 2.14. Micrografías ópticas de boro sinterizado a 1950°C durante: (a) 1.5 h, (b) 18h y (c) 48 h. [31]

Existen diferentes mecanismos de transporte de masa durante la sinterización que pueden favorecer el “coarsening” en el compacto, estos son el flujo viscoso, evaporación condensación y difusión superficial. Los mecanismos que favorecen la densificación son la difusión volumétrica, la difusión por borde de grano y el flujo plástico tal como se indica en la Figura 2.15, donde D es el diámetro de la partícula y X es el tamaño del cuello



Figura 2.15. Esquema del flujo de materia en el proceso de sinterización. [31]

A las muestras sinterizadas se les midió la densidad utilizando una balanza analítica marca Precisa XB220A de Precisa Instruments Ltd.(Switzerland), con equipo para medir densidades por el principio de Arquímedes en agua.

2.4. CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS SINTERIZADAS

2.4.1. Caracterización Eléctrica

2.4.1.1. Curva Corriente – Voltaje

Como ya se había mencionado en el marco teórico, al aplicar un voltaje determinado a los varistores, éstos responden eléctricamente generando una corriente que cambia de acuerdo a la región de la g curva característica corriente – voltaje donde se encuentre el dispositivo, ver Figura 1.2. De las curvas obtenidas de la caracterización de corriente – voltaje se pueden obtener los parámetros eléctricos más importantes del varistor tales como: coeficiente no lineal, α , voltaje varistor, V_c , y corriente de fuga, I_f . Experimentalmente, para obtener estas medidas, lo que se hace es aplicar un voltaje a la muestra por medio de una fuente dc, tal como lo indica la Figura 2.16, y se registra la corriente correspondiente del dispositivo por medio de un programa de adquisición de datos que depende de la fuente utilizada y del rango de medidas que se estén analizando.

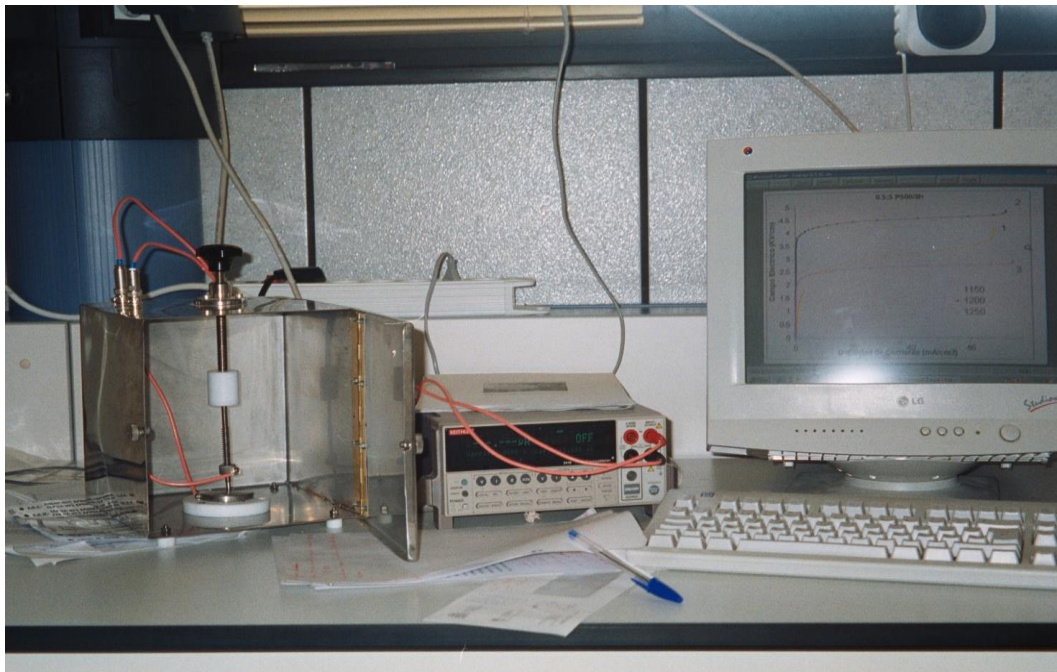
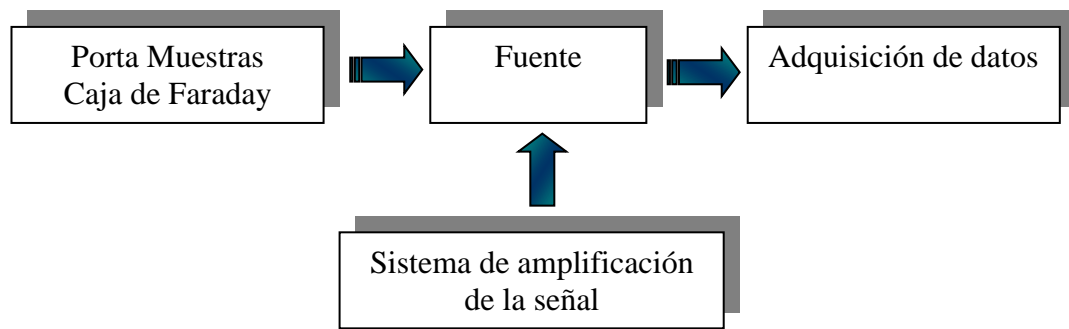


Figura 2.16. Equipo experimental utilizado para obtener la curva característica corriente - voltaje y los parámetros eléctricos correspondientes.

Una vez sinterizadas las pastillas, se les colocó un electrodo con pintura de plata, marca Electrolube, Silver Conductive Paint, HK Wentworth Ltd Kingsbury Park, para conformar los electrodos, y poder obtener las curvas corriente – voltaje correspondientes. La muestra en estudio fue introducida a una caja de Faraday para aplicar el voltaje requerido. Los datos de I-V fueron obtenidos aplicando un barrido de voltaje de 10 a 1000 voltios con Unidad multímetro Keithley 2410 provista de fuente de alto voltaje de 1100v, utilizando pulsos en intervalos de 1 segundo. Los datos obtenidos fueron adquiridos por computador con la tarjeta GPBIB

IEEE4882. El voltaje de ruptura fue medido a una densidad de corriente de 1 mA/cm^2 , la corriente de fuga fue medida en un voltaje de 80% el voltaje de ruptura y el coeficiente de no-linealidad fue hallado calculando la pendiente de la curva I-V.

2.4.2. Caracterización Microestructural

2.4.2.1. Microscopía Óptica

Los microscopios ópticos son principalmente de dos tipos, de polarización o de reflexión. El de polarización, o microscopio petrográfico, se usa frecuentemente en geología y mineralogía. Las muestras a analizar son material en polvo o láminas delgadas cortadas de una pieza sólida. El de metalurgia, o microscopio de reflexión, se utiliza para observar la superficie de los materiales, especialmente los opacos. Es muy utilizado en metalurgia, mineralogía y cerámica.

La cantidad de información que se obtiene del análisis de muestras con Microscopía Óptica depende del tratamiento y el cuidado con que la muestra se prepare. Lo mejor es garantizar una superficie pulida la cual se trata térmica o químicamente para producir un grabado especial en la muestra, y resaltar los bordes de grano. La mayor información que se puede obtener de esta técnica está relacionada con la textura del sólido, el tamaño y distribución de tamaño de los granos y la porosidad. Algunas aplicaciones de la Microscopía Óptica son:

Morfología y simetría: Antes de la aparición de los Rayos X, los datos morfológicos de las muestras daban importante información para clasificar los cristales. El método que se usa consiste en montar el cristal en un goniómetro. El cristal rota en el instrumento y se observa en el microscopio desde todos los ángulos. De la forma del cristal se puede obtener información de la simetría interna y de la estructura cristalina.

Identificación de fases, pureza y homogeneidad: las sustancias cristalinas pueden ser identificadas de acuerdo a sus propiedades ópticas: índices de refracción, ejes ópticos, etc. Existen tablas estándar de datos ópticos con las cuales un material dado puede ser comparado. Ahora bien, en síntesis de nuevos compuestos, o estudios de diagramas de fase de un sistema específico, sólo un número definido de fases debe aparecer; así la Microscopía Óptica es un método rápido de análisis de fases.

Defectos cristalinos, bordes de grano y dislocaciones: los microscopios de reflexión, utilizados para el estudio de muestras pulidas, pueden dar mucha información de la superficie de los materiales y de los defectos que poseen. Algunos defectos están siempre presentes, incluso en cristales muy puros. Estos pueden ser detectados al tratar la muestra térmica o químicamente; cuando aparecen diferencias de nivel y textura en la superficie de la muestra, por ejemplo, es porque una dislocación puede estar presente. Los bordes de grano también se graban preferencialmente después de un ataque pudiendo ser fácilmente diferenciados utilizando el microscopio.

Para obtener las muestras utilizadas para el estudio con microscopía óptica el electrodo de plata que poseían fue retirado de la superficie de las muestras con acetona con el fin de realizar el pulido de las mismas. Las pastillas se colocaron en moldes para pulido dentro de una mezcla de resina y endurecedor, en una proporción 8:1, y se dejaron durante aproximadamente 24 horas para que se endureciera la mezcla. Luego se pasaron las pastillas en un torno por las lijas 120, 320, y 600 hasta obtener una superficie plana.

Luego se colocaron en la pulidora, marca Grinder-Polisher Motopol 12 Buehler Metaserv, de Buehler Ltd. (Coventry, England), utilizando lijas de 800 y 1200 por un tiempo de 2 minutos por cada lija. Por último, las

muestras se pulieron con discos que contenían en su superficie pasta de diamante de 9, 6, 3 μm durante 20 minutos en cada disco, y en el de 1 μm durante 40 minutos, hasta que la superficie estuviera totalmente pulida, tipo espejo. Para observar las muestras con el microscopio óptico, marca MOLR Zeiss Axiophot (Germany), éstas fueron atacadas químicamente con ácido clorhídrico (HCl) al 10% durante 5 segundos. Luego fueron tomadas las fotografías ópticas de cada muestra con el fin de analizar la microestructura obtenida después del procesamiento cerámico realizado.

Para obtener información acerca de la distribución de tamaño de grano en las muestras analizadas por Microscopía Óptica las imágenes obtenidas fueron analizadas con el programa de análisis digital de imágenes, Software Leica QWin de Leica Microsystems (Germany). Para ello las imágenes fueron convertidas a sistemas binario, es decir solamente se distinguían dos colores principales, blanco para los granos y negro para las regiones en donde no estuviera definido el borde de grano, así la imagen en binario fue procesada por el programa utilizado como se indica en la Figura 2.17.

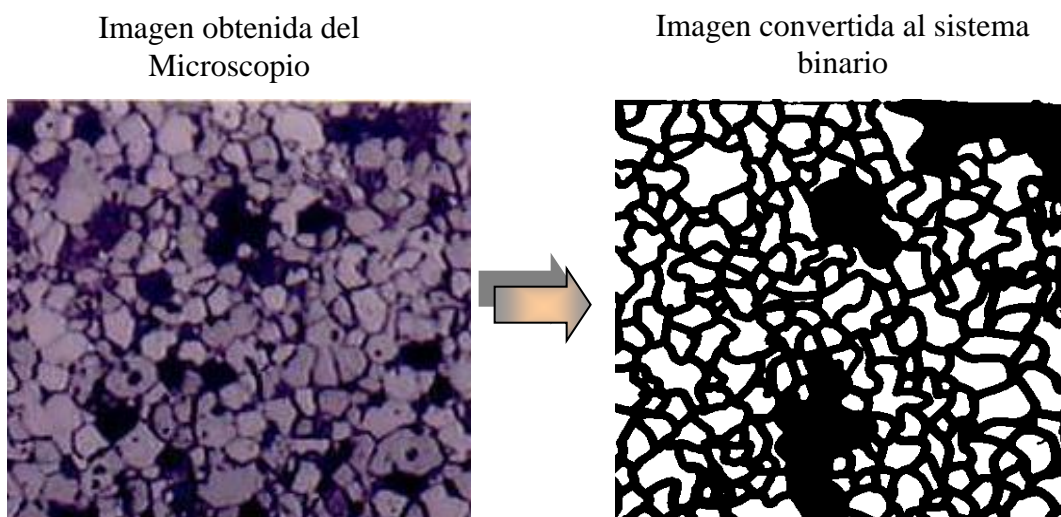


Figura 2.17. Cambio de las imágenes de Microscopía Óptica a sistema binario para ser analizadas en el Leica QWin.

2.4.2.2. Microscopía Electrónica de Barrido

Con el fin de obtener una mejor información acerca de la microestructura de las piezas conformadas, y observar detalles poco visibles mediante la Microscopía Óptica, las muestras atacadas químicamente fueron galvanizadas con oro para realizarles Microscopía Electrónica de Barrido.

RESULTADOS Y
DISCUSIÓN

3.1. OBTENCIÓN DE LA MATERIA PRIMA: CURVAS DE VALORACIÓN POTENCIOMÉTRICA

3.1.1.. Método de coprecipitación controlada

En un principio la precipitación de los cationes se realizó en agua y se obtuvo una baja uniformidad en el sistema, con poco control sobre la formación de la fase sólida en el seno de la solución (el tiempo de inducción para la formación del sólido fue poco controlable). Esto ocasionó que el proceso fuera poco reproducible debido a que la disolución de los precursores no era completa y por lo tanto las reacciones correspondientes a la formación del precipitado ocurrían a pH diferentes cada vez que se realizaba el proceso. Para tener un mayor control sobre el proceso, se utilizaron diferentes concentraciones de ácido nítrico (0.1N, 0.2N y 0.5N) en la solución inicial; la disolución que garantizó una mejor disolución del precursor fue la concentración de 0.5N, tal como lo indica la Figura 3.1.

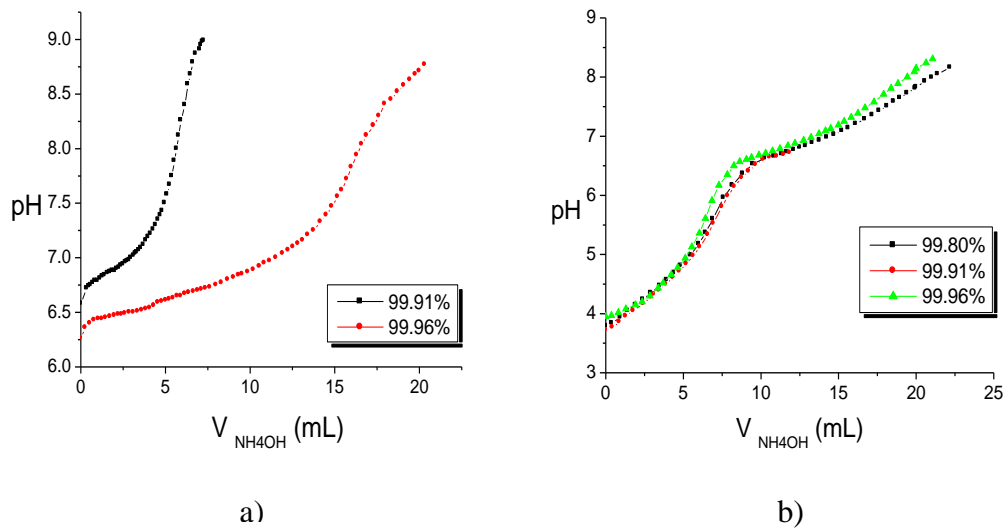


Figura 3.1. Curvas de valoración potenciométrica para el cinc (a) sin ácido, (b) con ácido 0.5 de HNO_3 , para concentraciones de 99.91% molar, 99.96% molar y 99.80% molar de acetato de cinc.

La precipitación de todos los cationes que conforman la materia prima se realizó utilizando esta concentración de ácido.

3.1.1.1. Precipitación del Óxido de Cinc

Como indica la Figura 3.2 se pueden diferenciar cuatro zonas en las curvas de valoración potenciométrica del acetato de cinc.

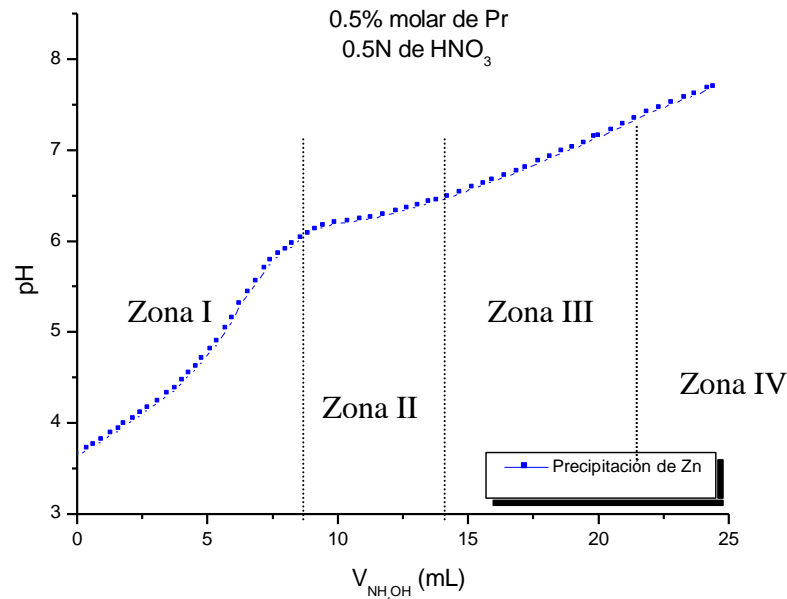
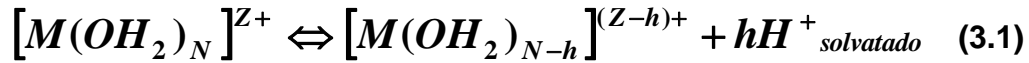


Figura 3.2. Curva de valoración potenciométrica del acetato de cinc en una concentración del 99.5% en moles y con 0.5N de ácido nítrico.

En la primera zona se observa un aumento rápido del pH del sistema hasta que se alcanzó un valor de aproximadamente 6. En esta zona, al adicionar el NH_4OH y alcanzar un pH de 4, se observó la aparición de una fase sólida poco estable, similar a “copos de nieve”, que se disolvió rápidamente con la agitación. Esto se puede explicar considerando que el sistema alcanza la sobresaturación en el lugar en donde cae la gota de NH_4OH favoreciendo la formación de los embriones de la fase sólida, los cuales aún son muy débiles y la agitación produce que ellos se separen debido al rompimiento de enlaces que existen entre las especies polinucleares, (ver esquema de la Figura 1.7). En esta zona ocurren principalmente los procesos de neutralización del ácido nítrico adicionado al sistema, así como de los pocos H^+ resultantes del desarrollo de las reacciones de hidrólisis y condensación del catión. En la segunda etapa del proceso se produce un elevado consumo de hidroxilos, OH^- , en el sistema; estos hidroxilos son empleados para neutralizar los H^+ que se

desprenden durante la hidrólisis de las especies acuó del catión cinc que obedece a la siguiente expresión general [37]:



Debido a la adición de la base se ven favorecidas estas reacciones de hidrólisis de acuerdo a la expresión:



Los OH presentes en las especies mononucleares, que se obtienen de las ecuaciones (3.1) y (3.2), forman puentes que favorecen la formación de especies polinucleares y reacciones de condensación por olación (formación de puentes OH) [32]. Un completo estudio sobre las reacciones de hidrólisis y condensación en el sistema de cinc, utilizando como precursor el $Zn(CH_3COO)_2$, ya ha sido realizado en nuestro laboratorio [33].

En esta segunda zona, en donde el aumento de pH es muy lento, la fase sólida se hizo evidente convirtiendo la solución en una suspensión turbia y viscosa. En esta zona los “embriones” alcanzan su tamaño crítico para permitir la conformación de los núcleos, Figura 1.7., formados por partículas coloidales que constituyen el precipitado que se observa. La tercera zona inicia a un pH de aproximadamente 6.5, aquí la reacción de neutralización de los iones H^+ , resultante de las reacciones de hidrólisis y condensación, disminuye su efecto y se favorece el crecimiento de los núcleos presentes en el sistema.

Al alcanzar un valor de pH de ≈ 8 , la solución se tornó completamente blanca y con una viscosidad aparentemente mayor que la inicial; en esta última zona las partículas primarias, núcleos crecidos, comienzan a

aglomerarse y las reacciones de “desgaste químico” comienzan a ser evidentes. Después de unos minutos de haber suspendido la adición de NH_4OH se observó la separación de dos fases en la suspensión, una poco densa y transparente en la parte superior del sistema y otra en el fondo de una densidad mayor y totalmente blanca, que contiene los flóculos (aglomerados de partículas primarias) que sedimentaron.

Los límites propuestos para las diferentes etapas del proceso, indicados en la Figura 3.2, se definieron cualitativamente de acuerdo al comportamiento de la curva de valoración potenciométrica.

En la Figura 3.3 se indican las curvas de valoración potenciométrica correspondientes a la precipitación del acetato de cinc para diferentes concentraciones del precursor; se puede ver claramente que independiente de la cantidad de precursor utilizado, las curvas presentan las mismas zonas que las indicadas en la Figura 3.2. y además los puntos de equivalencia corresponden a los mismos valores de pH y volumen, lo que garantiza la reproducibilidad del proceso.

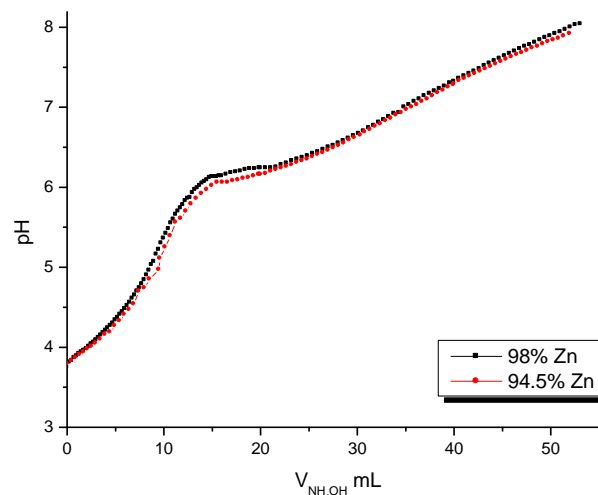


Figura No 3.3. Curvas de valoración potenciométrica del acetato de cinc a diferentes concentraciones.

3.1.1.2. Precipitación de Óxido de Praseodimio

En las curvas de valoración del praseodimio se observan cinco zonas durante el proceso (Figura 3.4).

A diferencia de la curva de valoración potenciométrica para el cinc, en el caso del praseodimio la primera zona involucra la neutralización del ácido nítrico y el desarrollo de las reacciones de hidrólisis y condensación de las especies de praseodimio. Las especies polinucleares de praseodimio, comienzan a interactuar y forman los embriones de la fase sólida, Figura 1.7. En la segunda región continúa el desarrollo de las reacciones de hidrólisis y condensación que dan origen a los embriones y núcleos de la fase sólida; a un valor de pH de aproximadamente 1.5, se observa la aparición de una fase sólida, con apariencia de copos de nieve, que desaparece con la agitación del sistema. A un valor de pH de 4 la fase sólida se hace evidente dando paso a la tercera zona. Aquí la solución se torna turbia, por la presencia de los núcleos de tamaño coloidal, y con un color verde pálido. Finalmente, a un pH de 8.5, ocurre la saturación del sistema.

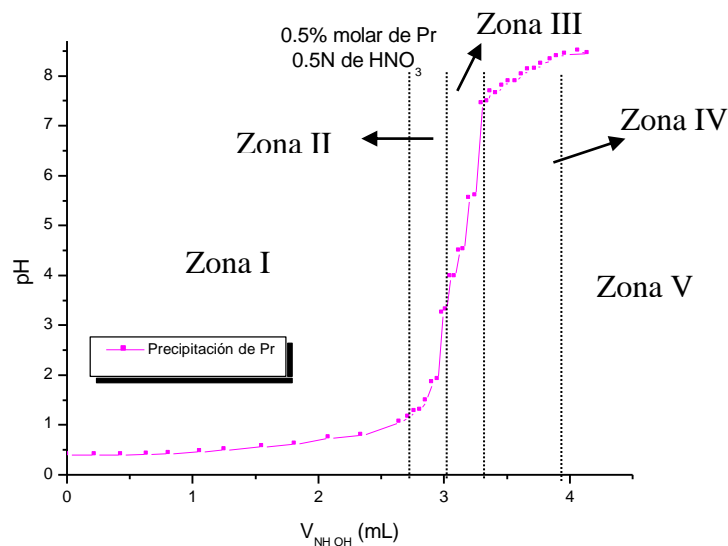


Figura 3.4. Curva de valoración potenciométrica del acetato de praseodimio con una concentración de 0.5% en moles y 0.5N de ácido nítrico.

Al igual que para el caso del sistema con cinc, los límites se definieron de manera cualitativa.

La Figura 3.5. indica la variación que sufre la curva de valoración al incrementar la concentración de praseodimio. En ella se observa que las curvas (al igual que en el caso de las curvas de cinc), no presentan una modificación apreciable al incrementar la concentración inicial del precursor.

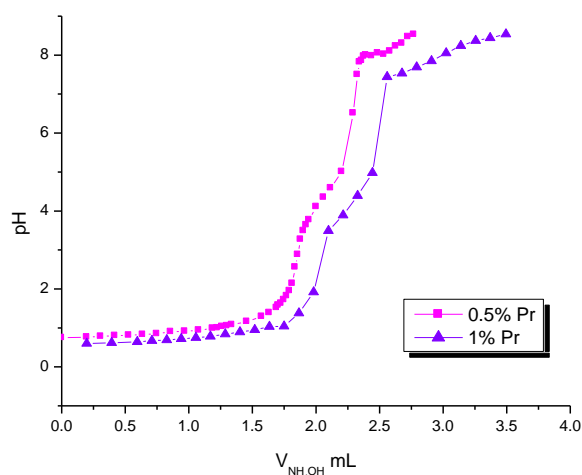


Figura 3.5. Curvas de valoración potenciométrica del acetato de praseodimio para diferentes concentraciones.

Un estudio más detallado sobre las reacciones que ocurren en el interior del sistema con praseodimio, se está realizando actualmente en nuestro laboratorio [34].

3.1.1.3. Precipitación del Cobalto

En la Figura 3.6. se muestra la curva de valoración potenciométrica obtenida para el sistema que contiene cobalto. Se distinguen 7 zonas dentro de la curva. La primera zona, mucho más pequeña que en los dos casos anteriores, representa la neutralización del ácido. La segunda zona que inicia a un valor de pH de aproximadamente 1, presenta un aumento

del valor del pH que se puede asociar a la neutralización del ácido acético presente en la solución. Después de adicionar un volumen pequeño de NH_4OH al sistema, se da paso a la tercera zona. A partir de un pH de 4 el incremento del pH es casi nulo, indicando que en el sistema se está presentando un proceso de “amortiguación” buscando el equilibrio entre el ácido acético, que se está neutralizando, y el acetato presente en el sistema. Esta tercera zona debe contener también información sobre las reacciones de hidrólisis y condensación que pueden ocurrir entre las diferentes especies de cobalto presentes en el sistema. A un pH de 4.2, la curva de valoración comienza a sufrir un apreciable incremento del pH del sistema. Cuando el equilibrio que existe entre el acetato y el ácido acético se rompe, en la cuarta zona, la solución empieza a cambiar de color de un rosa suave a un pardo amarillento; el cambio de color viene acompañado con un aumento en el valor del pH. Además, en esta zona, ocurre la aparición de embriones debido a la interacción de las especies polinucleares presentes en el seno de la solución. A un pH de 6.5 comienza la quinta zona del proceso y la fase sólida hace su aparición con un color azul oscuro tornándose rápidamente en una suspensión turbia y densa. La zona VIII corresponde a la región de saturación del sistema.

Los límites de las zonas se han definido cualitativamente con base al comportamiento de la curva de valoración potenciométrica.

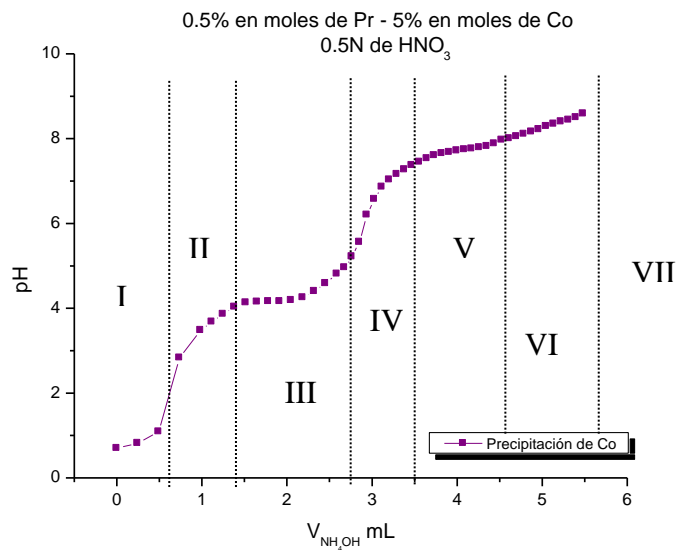


Figura 3.6. Curva de valoración potenciométrica obtenida para el acetato de cobalto con una concentración de 5% en moles de cobalto y disuelto en una solución acuosa con 0.5N de HNO₃

En la Figura 3.7 se observa que al aumentar la concentración del precursor, acetato de cobalto, no se producen cambios apreciables en las curvas de valoración. Los valores de pH para los puntos de equivalencia, en los dos sistemas indicados, son prácticamente iguales lo que garantiza que el proceso es reproducible.

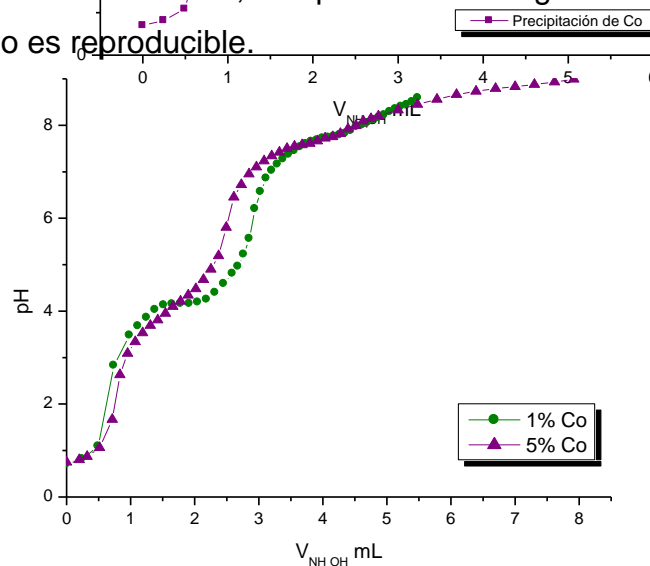


Figura 3.7. Curvas de valoración potenciométrica del acetato de cobalto para diferentes concentraciones.

Un estudio más detallado sobre las reacciones que ocurren al interior del sistema con cobalto, se está realizando actualmente en nuestro laboratorio [34].

3.1.2. Método Pechini

En el Método Pechini no se tomaron curvas de valoración potenciométrica pues en ellas solo se observaría la valoración de la mezcla ácido cítrico – etilenglicol. La mezcla se mantuvo totalmente transparente en todo el proceso de adición del NH_4OH hasta llegar al pH básico. Luego al calentar la solución formada a los 140°C esta se convirtió en una resina de color blanco para el caso de las muestras del sistema Zn –Pr y rosa para el caso de las muestras del sistema Zn – Pr – Co.

3.2. CARACTERIZACION DE LOS POLVOS CERÁMICOS

3.2.1. Difracción de Rayos X de la materia prima obtenida por Coprecipitación

En la Figura 3.8., se muestran los difractogramas correspondientes a los polvos cerámicos obtenidos al filtrar la suspensión de la mezcla y secar el producto en una estufa a 70° C durante 2 días.

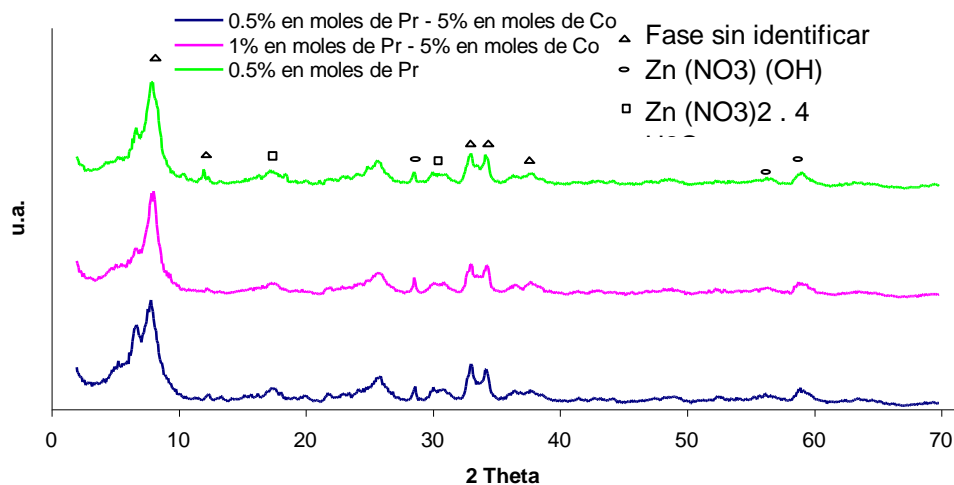


Figura 3.8. Difractogramas de Rayos X de las muestras con 0.5% en moles de Pr – 5% moles de Co, 1% moles de Pr – 5% moles de Co y 5% moles de Pr obtenidas por el método de coprecipitación.

Dado que las fases mayoritarias en el sistema deben ser aquellas que contienen cinc, se tomaron como referencia estas estructuras y se analizó lo que sucede con ellas durante el proceso de síntesis. Trabajos previos [35] indican que los principales compuestos de cinc que presentan las muestras sólidas obtenidas durante la síntesis del ZnO son:

$Zn_5(OH)_8(NO_3)_2(2-x)NH_3 \cdot xH_2O$, acetatos básicos de cinc, $NH_4Zn_3(OH)_6NO_3$, $NH_4Zn_5(OH)_9(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ y $Zn_4O(CH_3COO)_6$. Por otro lado, es necesario conocer qué especies químicas pueden estar presentes en las suspensiones individuales de Pr y Co para definir cómo pueden éstas interactuar con los compuestos que existen en el sistema de cinc.

En el sistema $Pr(CH_3COO)_3 \cdot NH_4OH$, el compuesto que precipita es el hidróxido de praseodimio hidratado, que es amorfo y de color verde [36]. Al adicionar este sistema al de cinc se puede conformar una mezcla de hidróxido de praseodimio hidratado-compuestos de cinc y si, además, existen especies de praseodimio hidrolizadas del tipo $[Pr(OH_2)_x]^{3+}$, $Pr(OH)^{2+}$ o $[Pr(OH)(OH_2)_{x-1}]^{2+}$ es muy probable que se presenten procesos de fisorción sobre la superficie de los compuestos de cinc, generándose especies del tipo $\equiv S(OH)_m$, $[Pr(OH)(OH_2)_{x-1}]^{2+}$ ó $\equiv S(O)$, $[Pr(OH_2)_{x-1}]^{2+}$ (18), donde $\equiv S$ representa un sitio superficial del coloide.

En el sistema que contiene Co^{2+} , la especie química más importante que se forma en la solución es el $[Co(OH)(OH_2)_5]^+$, alrededor de pH 7, y a un valor de pH 8 precipita inicialmente la fase $\alpha-Co(OH)_2$, inestable y de color verde azulado, que luego se transforma en $\beta-Co(OH)_2$, que presenta un color rosado [37, 38]. Al adicionar este sistema al que contiene cinc, se puede conformar una mezcla de hidróxido de cobalto-compuestos de cinc y si, además, existe la especie de cobalto hidrolizada se puede presentar la fisorción de la misma produciéndose especies superficiales del tipo $\equiv S(OH)_m$, $[Co(OH)_x(OH_2)_{6-x}]^{(2-x)+}$ [37]. Es posible, también, que las partículas que han precipitado en el sistema que contiene solo cobalto se adsorban sobre la superficie de los coloides y se conformen sobre ellos especies $Co(OH)_2$ y $CoO(OH)$ [32].

Debido a que las muestras sólidas obtenidas del filtrado de la mezcla se secaron a $70^\circ C$, se puede favorecer la eliminación de moléculas de H_2O

fisisorbidas y la difusión de los cationes de Co^{2+} y Pr^{3+} ubicados sobre la superficie de los coloides. La difusión del Co^{2+} , a través de la estructura que conforma el Zn^{2+} , es mucho más favorable que la del Pr^{3+} dada la relación entre los radios iónicos (tanto el Co^{2+} como el Zn^{2+} presentan un radio iónico de $\sim 0.74\text{\AA}$); por otro lado, el Pr^{3+} tiene un radio iónico de $\sim 1.09\text{\AA}$ por lo que, si difunde, lo podría hacer a través de la región interlaminar en aquellos compuestos que presenten una estructura en capas (los acetatos básicos de cinc y el $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2$, principalmente).

De acuerdo a los difractogramas de la Figura 3.8., las fases presentes en las muestras son principalmente acetatos básicos de cinc (picos intensos a $\sim 13.8\text{\AA}$ y $\sim 11.2\text{\AA}$, éste último correspondiente a la fase anhidra [39]), $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot (2-x)\text{NH}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (pico intenso a $\sim 10.38\text{\AA}$) [40] y hidroxinitrato de cinc (pico intenso a $\sim 9.74\text{\AA}$) (23). De los datos de estos difractogramas, y de los que se encuentran en la literatura [39, 41], se puede concluir que en las muestras hay un incremento del espacio interlaminar de la estructura del $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2$; las distancias entre los planos (200) y entre los planos (400) se incrementan. Esto puede ser ocasionado por la intercalación de iones de Pr y Co, además de moléculas neutras de H_2O y NH_3 , en la estructura tipo brucita que presenta este compuesto [42]. Además se puede ver claramente que independientemente de la concertación de utilizada las fases presentes son hidroxinitratos de Zn.

En la Figura 3.9. se muestran los difractogramas de rayos X correspondientes a sólidos obtenidos de las diferentes etapas de lavado. Independiente de la naturaleza del solvente utilizado durante el lavado, se puede observar que la única fase cristalina presente es la de óxido de cinc, ZnO , o cincita.

Un fenómeno curioso que se presenta, durante la eliminación del solvente con el rotavapor, es la conformación de un gel transparente y muy

viscoso. El gel formado es un compuesto hidrofóbico pues al someterlo a los lavados con agua se formaron micelas en el instante que el gel tuvo contacto con el agua. En el caso de los lavados con etanol el gel se disolvió perfectamente.

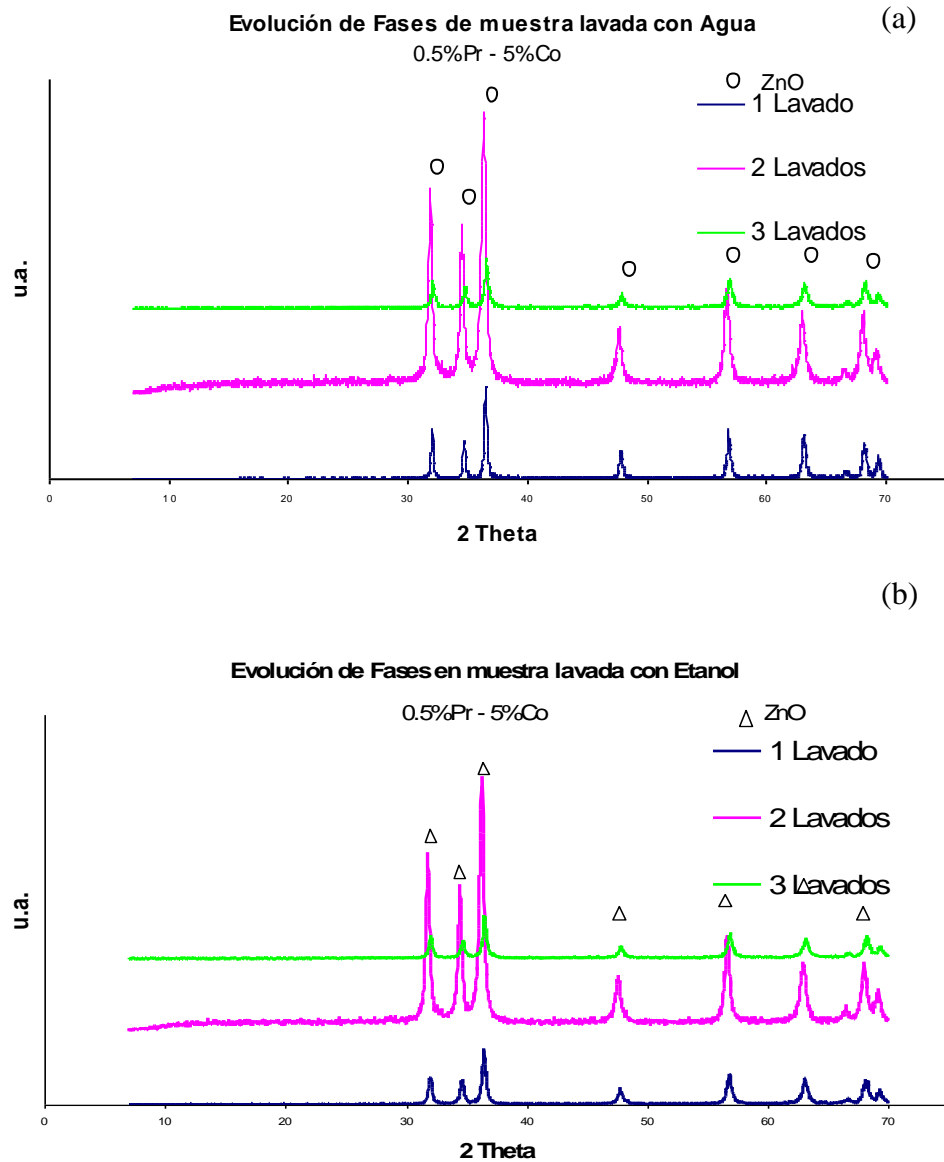


Figura 3.9. Difractogramas de Rayos X de la muestra con 0.5% moles de Pr – 5% moles de Co obtenida por coprecipitación y lavado con (a) Agua y (b) Etanol.

3.2.2. Efecto de los tratamientos térmicos sobre la materia prima

3.2.2.1. Análisis Térmico Diferencial

La figura 3.10. muestra los procesos de cristalización, y oxidación de la parte orgánica, que ocurren en las muestras sólidas obtenidas a través de los dos métodos de síntesis utilizados en el presente trabajo cuando se someten a tratamiento térmico.

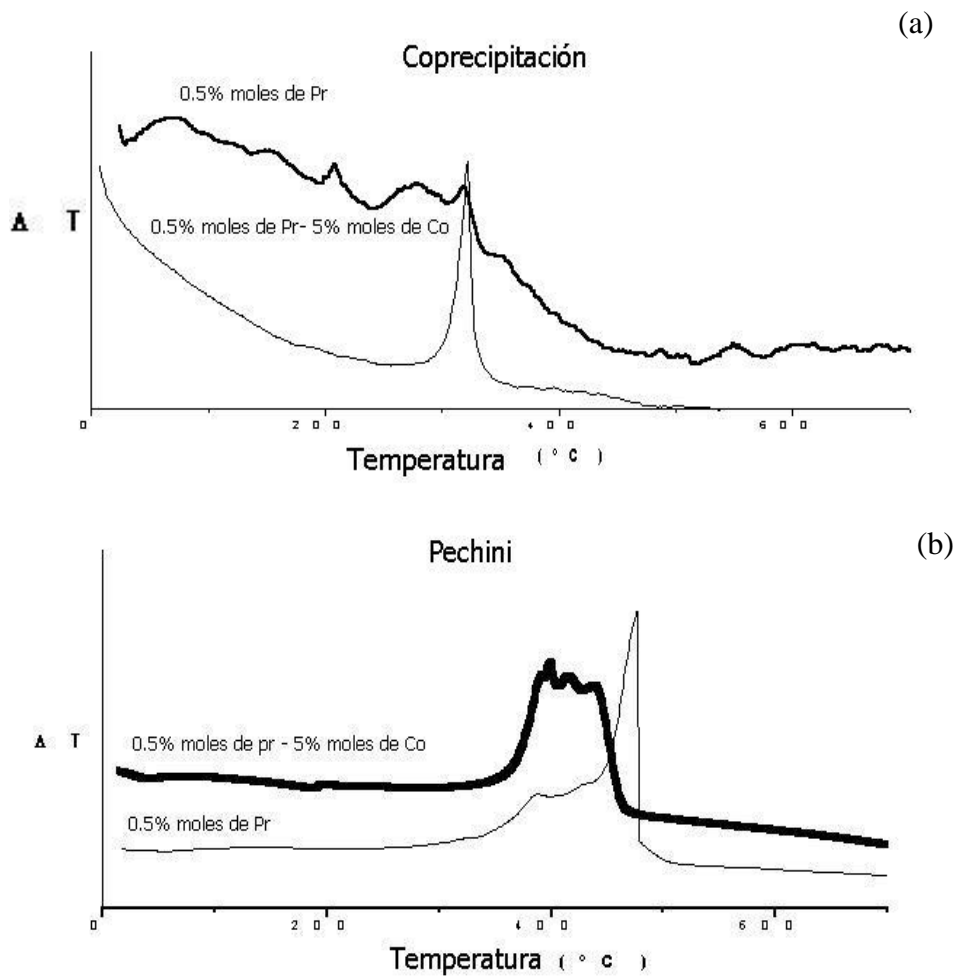


Figura 3.10. Curvas de ATD correspondientes a muestras en polvo sintetizadas por (a) coprecipitación y (b) método Pechini básico, con 0.5% moles de Pr y 0.5% moles de Pr – 5% moles de Co.

Las curvas de ATD, correspondientes a muestras obtenidas por co-precipitación (Figura 3.10(a)) presentan una serie de picos para la muestra de 0.5% en moles de Pr y un sólo pico exotérmico a $\sim 320^\circ\text{C}$ para la muestra 0.5:5% en moles Pr:Co; este último pico debe representar la combustión de los compuestos orgánicos de cinc con la simultánea iniciación de la cristalización de la cincita, ZnO. Hay que destacar en esta curva la gran variación de la línea de base lo que pone en evidencia el cambio que sufre el empaquetamiento de los polvos cerámicos, principalmente por la sinterización de las partículas finas, y que ocasiona diferencias entre la difusividad térmica de la muestra y el material de referencia. La cristalización completa del ZnO ocurre rápidamente, entre $\sim 320^\circ$ y $\sim 360^\circ$.

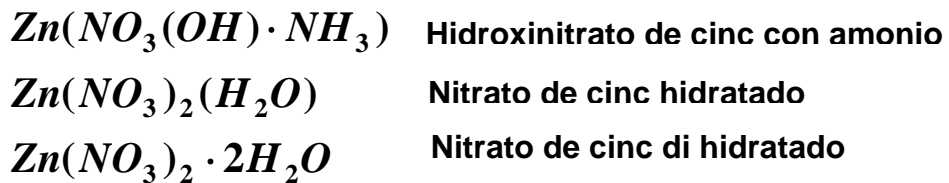
La Figura 3.10(b) muestra las curvas de ATD correspondientes a polvos cerámicos obtenidos por el método de precursor polimérico, Pechini básico. La presencia de varios picos exotérmicos en la curva, es más evidente para la muestra que contiene además cobalto, 5% en moles, que la que contiene sólo praseodimio, 0.5% en moles. Los picos entre temperatura ambiente y $\sim 400^\circ\text{C}$ deben corresponder a la descomposición térmica de los compuestos orgánicos del precursor y los picos entre 400° y $\sim 440^\circ\text{C}$ a la combustión de estos compuestos y la iniciación de la cristalización del ZnO; entre 440° y $\sim 475^\circ\text{C}$ se debe completar el proceso de cristalización del óxido.

Las variaciones apreciables que se observan en las curvas de ATD, Figuras 3.10 (a) y (b), se generan por la presencia de cobalto en los respectivos sistemas. Como se menciona en la literatura en un sistema Estaño – Cobalto [42, 43], el cobalto reemplazaría al Sn^{4+} en la red actuando como un aceptor de electrones y favoreciendo la formación de vacancias de oxígeno, lo que incrementaría la difusión en estado sólido a través de la red o sistema.

El polvo cerámico antes de calcinar a 500°C, en el proceso Pechini, era de color negro y después del tratamiento térmico adquirió un color marrón claro, el que contenía solo praseodimio, y una tonalidad verde, si contenía cobalto. El polvo calcinado era muy fino, y poco aglomerado, característica de los polvos obtenidos por este método.

3.2.2.2. Análisis con difracción de Rayos X

En la Figura 3.11 se presentan los difractogramas de Rayos X de una de las composiciones del sistema Zn – Pr obtenida por los tres métodos. Se puede apreciar que cuando la muestra es obtenida por coprecipitación, independiente del solvente utilizado para el lavado que se le realice la única fase presente es la del ZnO para cualquier tratamiento térmico. Por otro lado, vemos que en la muestra obtenida por el método Pechini a 200°C la muestra presenta diferentes fases que corresponden principalmente a compuestos de cinc tales como:



Realizándole a esta muestra, un tratamiento térmico a una temperatura de 450°C, durante 8 horas, la fase cristalina única es el ZnO.

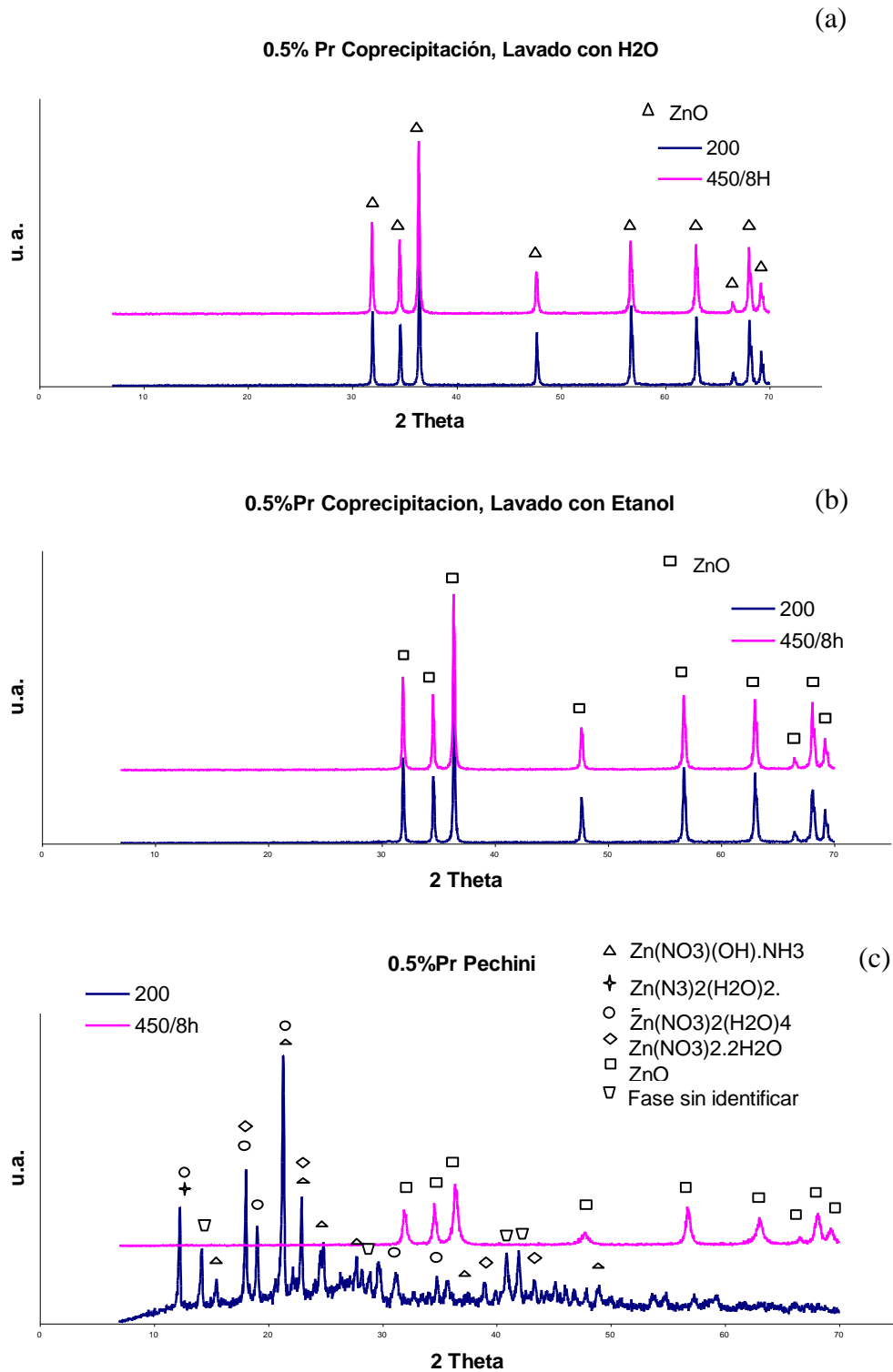


Figura 3.11. Difractogramas de Rayos X de la muestra con 0.5% moles de Pr sometida a con diferentes tratamientos térmicos y obtenida por (a) Coprecipitación, lavada con agua, (b) Coprecipitación lavada con etanol y (c) Precursor polimérico (Pechini).

En la Figura 3.12 se muestran los difractogramas de rayos X correspondientes a una de las composiciones del sistema Zn – Pr – Co, obtenida por el método de (a) Coprecipitación, lavado con agua, (b) Coprecipitación, lavado con etanol y (c) Pechini. Al igual que para el sistema Zn – Pr, los difractogramas muestran que para los polvos cerámicos obtenidos por coprecipitación la única fase existente es la cincita, ZnO, y que en la muestra obtenida por el método Pechini están presentes varios compuestos de cinc.

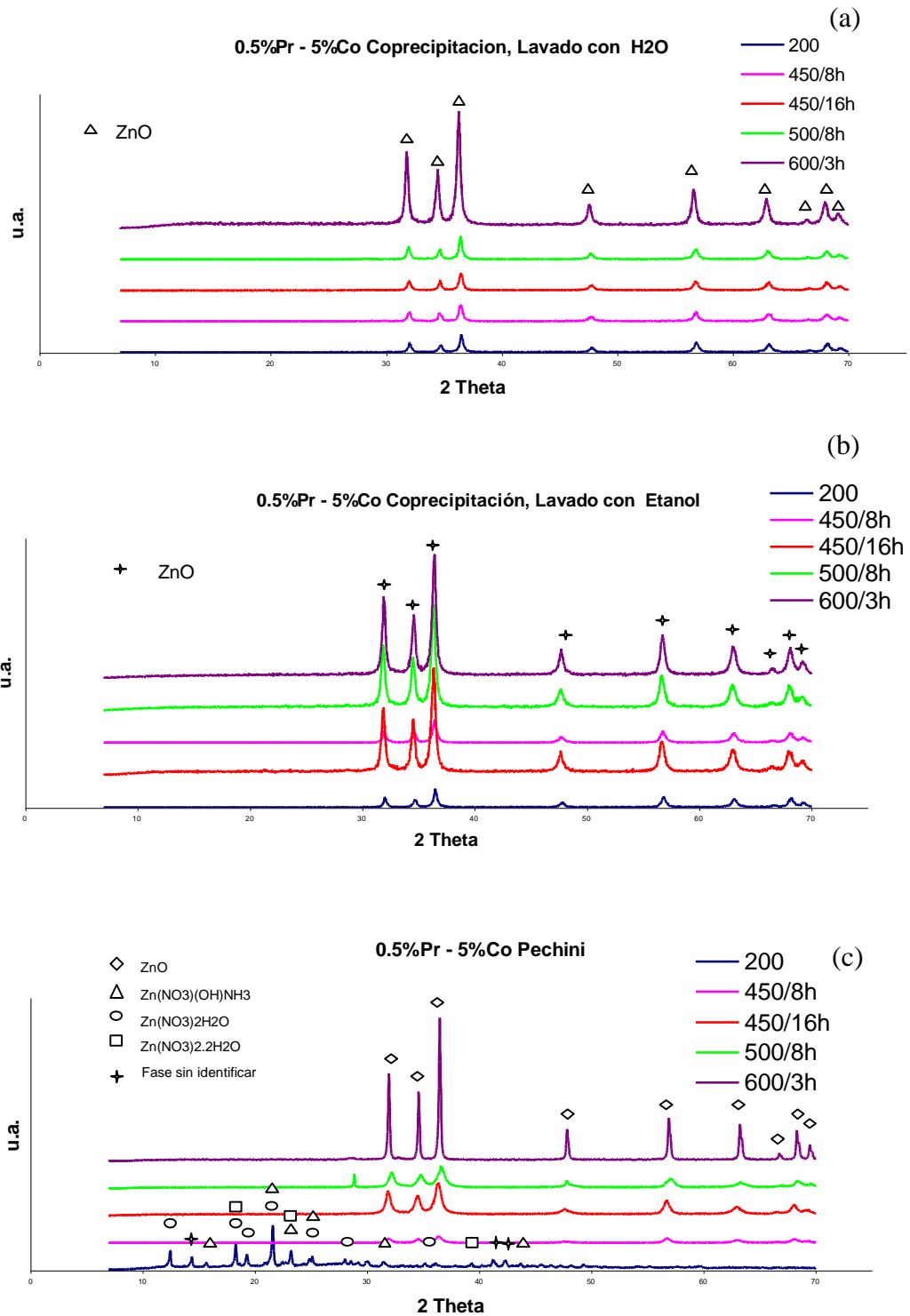
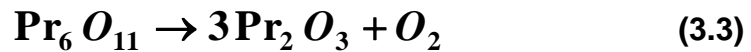
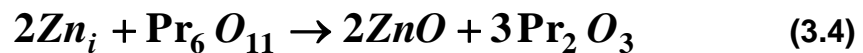


Figura 3.12. Difractogramas de Rayos X de la muestra de con 0.5% moles de Pr y 5% moles de Co sometida a diferentes tratamientos térmicos y obtenida por (a) Coprecipitación, lavado con agua, (b) Coprecipitación, lavado con etanol y (c) Pechini.

Debido a que la fase cristalina predominante en los dos sistemas estudiados es la cincita, el praseodimio debe estar ubicado en la superficie de las partículas o como fase adicional pero en pequeñas cantidades. Como el óxido de praseodimio está disperso, y su concentración es muy baja, éste no es detectado mediante la técnica de difracción de Rayos X. De acuerdo con trabajos previos [44], es de esperar que el Pr_2O_3 , se forme de manera directa de la transformación del óxido de praseodimio hidratado, presente en el sistema o durante el tratamiento térmico, a través de la siguiente reacción:



La fase Pr_2O_3 , en la matriz de ZnO, permanecerá estable debido a que la matriz se comportaría como un medio reductor en el que los átomos de cinc intersticiales actuarían como agentes reductores durante el tratamiento térmico:

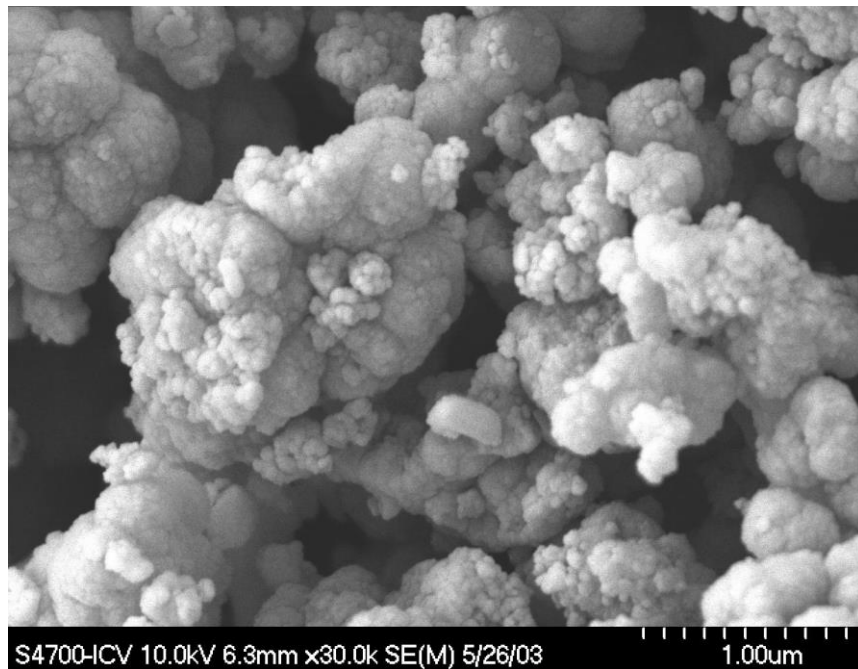


Esta reacción muestra la reacción global ya que realmente la reducción ocurre en varias etapas [37].

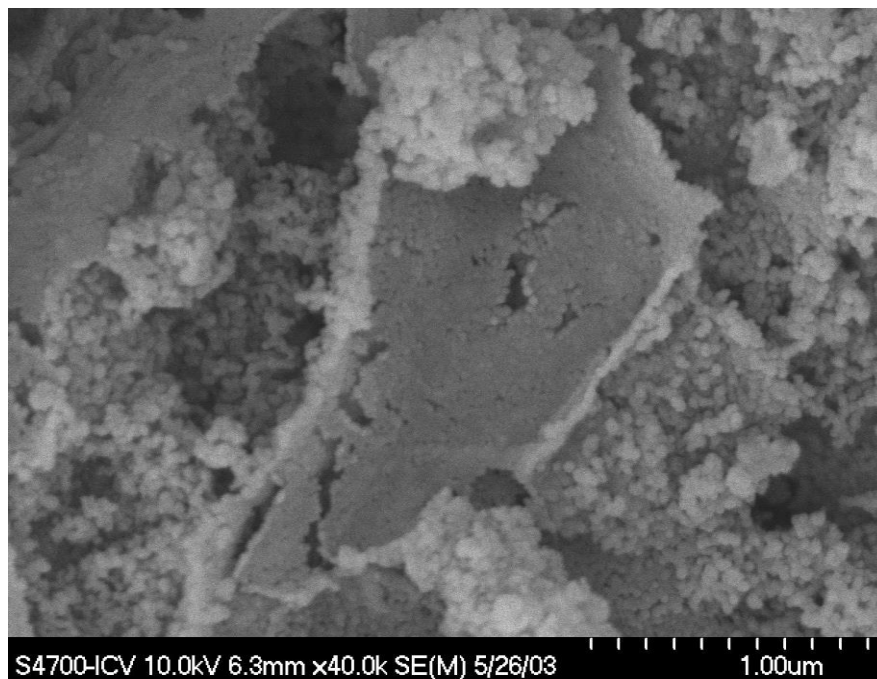
3.2.3. Microscopía Electrónica de Barrido

La Figura 3.13. muestra las fotografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido de polvos cerámicos del sistema Zn – Pr – Co (concentración 0.5% en moles de Pr – 5% en moles de Co) y obtenidas por los métodos de (a) Coprecipitación lavado con etanol y (b) Pechini, tratadas térmicamente a 500°C durante 8 horas. En la figura se observa que para la muestra obtenida por coprecipitación las partículas tienen un tamaño mayor que para la muestra obtenida por Pechini, aunque es

evidente la presencia de aglomerados de gran tamaño en ambos sistemas. En la muestra obtenida por el método Pechini, que presenta un tamaño de partícula más pequeño, Figura 3.13 (b), se observa que los aglomerados son mucho “más duros” (agregados), como si se hubiera producido una sinterización entre las partículas primarias durante el tratamiento térmico; este proceso se puede explicar teniendo en cuenta que las partículas de menor tamaño tienen una superficie específica mayor, y por lo tanto son más reactivas, favoreciendo que se constituyan uniones sólidas entre ellas. Esto lleva a considerar que para el caso de muestras obtenidas por coprecipitación, independientemente de que los aglomerados sean más numerosos y de mayor tamaño, éstos son débiles y más fáciles de romper. Por lo tanto la microestructura esperada para las muestras sinterizadas obtenidas por el método de coprecipitación será mucho más favorable para las propiedades eléctricas, que para las muestras conformadas utilizando materia prima obtenida por el método Pechini, constituida por agregados, tal como se analizará más adelante.



(a)



(b)

Figura 3.13. Microscopía electrónica polvos cerámicos con 0.5% moles de Pr – 5% moles de Co tratadas térmicamente a 500°C durante 8 horas y obtenida por los métodos de (a) Coprecipitación, lavado con etanol y (b) Pechini.

3.2.4. Determinación de tamaño de partícula.

Como se aprecia en las microscopías electrónicas de barrido, Figura 3.13, el polvo cerámico presenta aglomerados y agregados, en algunos casos. Esto se hace más evidente en las curvas de tamaño de partícula, figuras 3.14., 3.16. y 3.17.

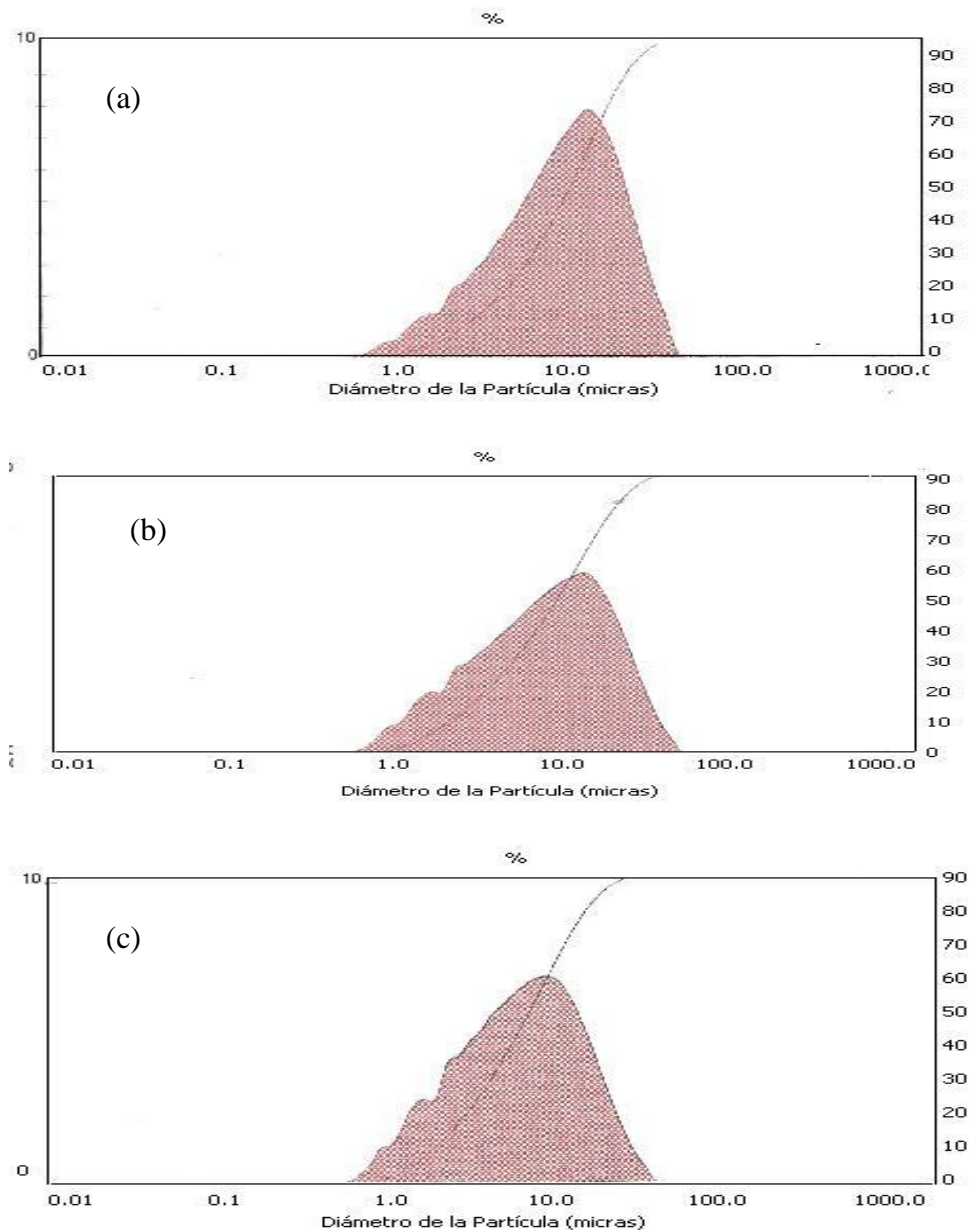


Figura No 3.14. Curvas de distribución de tamaño de partícula de la muestra con 0.5% moles de Pr – 5% moles de Co. Método Pechini

En la Figura 3.14 se muestran las curvas de distribución de tamaño de partícula para polvos cerámicos del sistema Zn – Pr – Co, obtenidos por el método Pechini y sometido a tratamientos térmicos de (a) 450°C/16h, (b) 500°C/8h y (c) 600°C/3h. Como se observó en las imágenes de MEB, Figura 3.13., las muestras obtenidas por el método Pechini presentan un tamaño de partícula más pequeño y por lo tanto son más reactivas; esto hace que los procesos de sinterización que pueden ocurrir durante el tratamiento térmico ocurren a bajas temperaturas. Al ir aumentando la temperatura durante el tratamiento, hay una disminución en el tamaño de los aglomerados debido a que ocurre sinterización entre las partículas que conforman los aglomerados, sinterización intra-aglomerados. Esto se ilustra más claramente en la Figura 3.15. Como los aglomerados contraen, debido a la sinterización intra - aglomerados, se dificulta la sinterización entre aglomerados y los pocos enlaces sólidos que se forman son tan débiles que se pueden romper utilizando molienda.

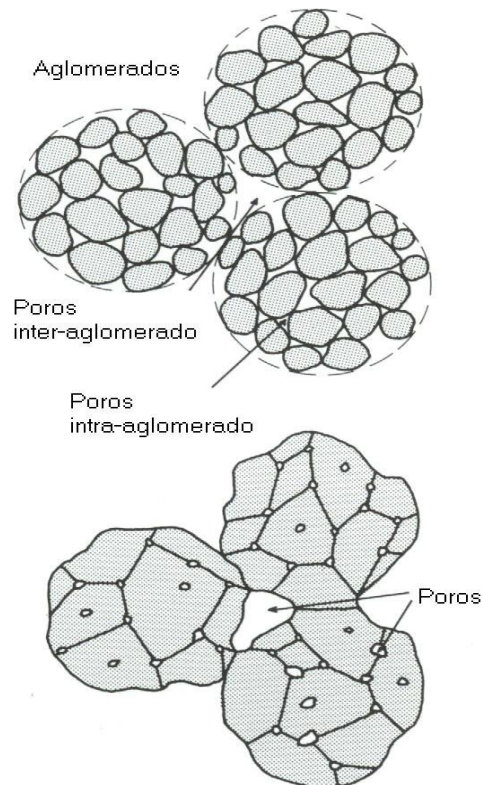


Figura 3.15. Esquema de sinterización entre aglomerados [31].

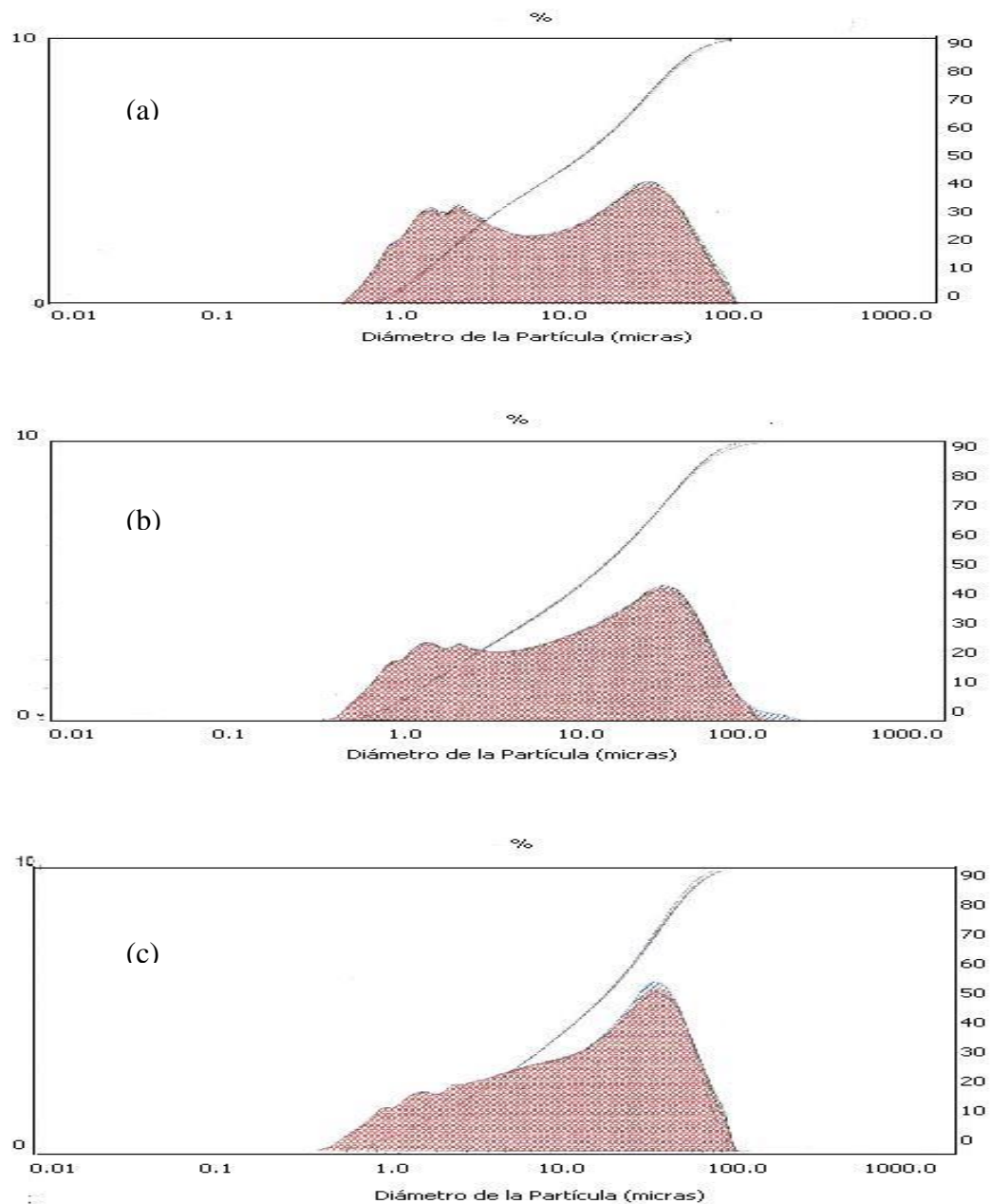


Figura 3.16. Curvas de distribución de tamaño de partícula de la muestra con 0.5% moles de Pr – 5% moles de Co obtenida por el método de coprecipitación, lavado con etanol, sometida a tratamientos térmicos de (a)450°C durante 16 horas, (b)500°C durante 8 horas y (c)600°C durante 3 horas.

Es por esto que en las gráficas de tamaño de partícula se observa que a medida que se aumenta la temperatura de tratamiento, la distribución de tamaño de los aglomerados se desplaza hacia valores menores. Así, por ejemplo, en la gráfica que corresponde al tratamiento a 450°C/16h el 80% de los aglomerados tienen en un tamaño por debajo de los 22.49 μm , cuando el tratamiento se aumenta a 500°C/8h este valor baja a 19.31 μm y si el tratamiento es de 600°C/3h el valor se reduce a 14.22 μm .

En el caso de muestras obtenidas por coprecipitación, tanto lavadas con agua como con etanol el proceso que ocurre durante los tratamientos térmicos es diferente al que sucede con las muestras obtenidas por Pechini. Esto se hace evidente en las gráficas de tamaño de partícula, Figura 3.16 y 3.17, ya que en este caso la distribución de tamaño de partícula es bimodal, es decir, se tienen partículas primarias sueltas de aproximadamente 500 nm y aglomerados de un tamaño de $\approx 50 \mu\text{m}$. Como se observó con microscopía electrónica de barrido, Figura 3.13. (a), las partículas son de mayor tamaño que las obtenidas por el método Pechini, y por lo tanto son menos reactivas. Lo anterior lleva a considerar que la sinterización intra – aglomerados, dentro de los aglomerados, sea más lenta que para las muestras obtenidas por el método Pechini. Por lo tanto la sinterización entre aglomerados realiza simultáneamente con la intra – aglomerados, formándose cuellos de sinterización fuertes entre estos, durante los tratamientos, tal que el proceso de molienda ya no será tan efectivo para romperlos; esto ocasiona que al medir el tamaño de “partícula” lo que en realidad se cuantifica es el tamaño del conjunto de aglomerados unidos. Lo anterior da como consecuencia que en la distribución de tamaño de partículas, los picos de la gráfica tiendan a desplazarse hacia la derecha, mayores tamaños, y que la banda correspondiente a valores bajos de “partícula” disminuya frente al incremento que presenta la de altos valores de tamaño de “partícula”.

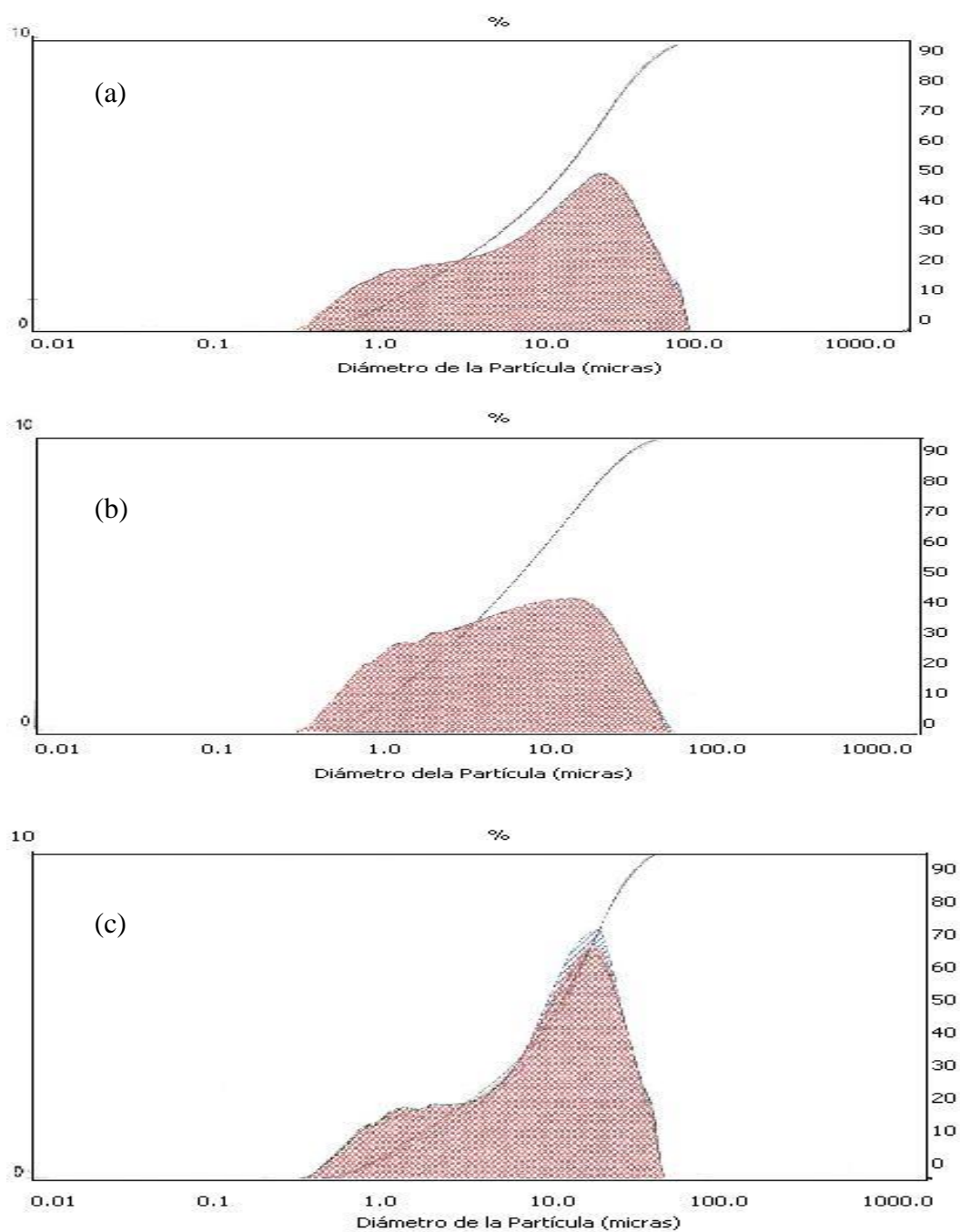


Figura 3.17. Curvas de distribución de tamaño de partícula de la muestra con 0.5% moles de Pr – 5% moles de Co obtenida por el método de coprecipitación, lavada con agua, y sometida a tratamientos térmicos de (a) 450°C durante 16 horas, (b) 500°C durante 8 horas y (c) 600°C durante 3 horas.

3.3. DENSIFICACIÓN DE LAS MUESTRAS COMPACTADAS

Con el fin de determinar el efecto de la microestructura sobre las propiedades eléctricas de los dispositivos, se estudiaron los procesos que tienen efecto sobre la conformación y densificación de las piezas.

3.3.1. Conformado de los dispositivos

En la Figura 3.18 se muestran los difractogramas de Rayos X correspondientes a muestras sometidas a diferentes valores de presión durante su conformado. Las muestras se sometieron a diferentes presiones y luego se sinterizaron a 1200°C durante 2 horas, en aire. Los difractogramas indican que la única fase cristalina presente es la cincita, ZnO. Como se puede observar, el pico con índices de Miller (101) se va destacando cada vez más frente a los picos (100) y (001). Esto indica que se presenta una especie de “texturación” de las muestras al incrementar la presión del prensado; se favorece una cierta dirección y por tanto la anisotropía del material.

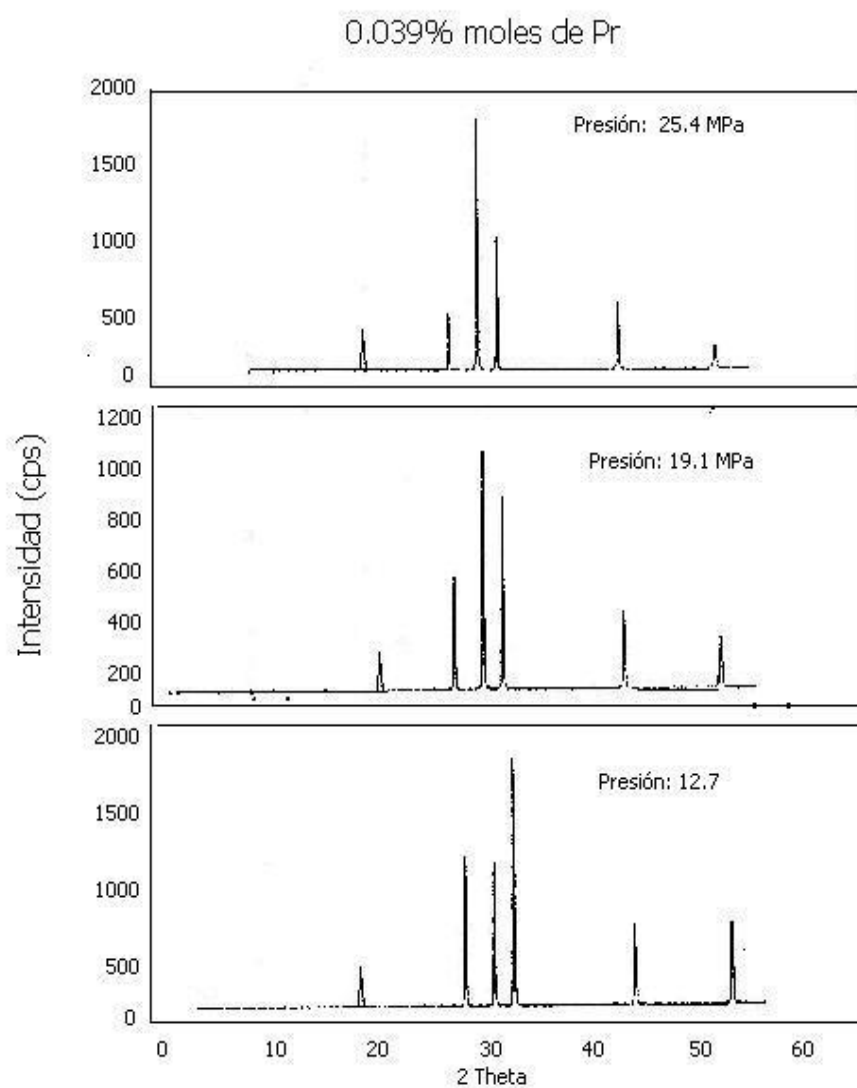


Figura 3.18. Difractogramas de Rayos X de muestras con 0.039% moles de Pr sometidas a diferentes presiones durante el conformado y sinterizadas a 1200°C durante 2 horas.

3.3.2. Dilatometría

Se utilizó la dilatometría para estudiar la sinterabilidad de los polvos cerámicos obtenidos a través de dos métodos de síntesis.

En la Figura 3.19 se muestran los datos de dilatometría de la muestra del sistema Zn – Pr, 0.5% en moles de Pr, obtenida por el método de coprecipitación, lavada con etanol.

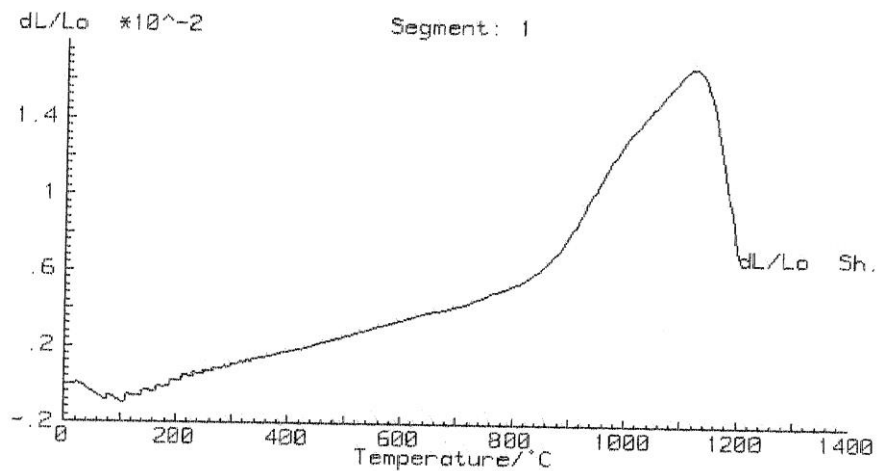


Figura 3.19. Datos de dilatometría de la muestra con 0.5% moles de Pr obtenida por el método de coprecipitación lavada con etanol y sometida a un cronograma de calentamiento a una velocidad de 3°C/min.

De acuerdo a la gráfica obtenida se pueden distinguir tres zonas durante el proceso de sinterización. En la primera zona, entre temperatura ambiente y 900°C, se observa muestra un ensanchamiento en la muestra, es decir que la longitud de la muestra crece con respecto a la longitud inicial medida. Esto puede explicarse considerando que el mecanismo de transporte de masa que predomina en esta zona del proceso es el de difusión superficial; la difusión superficial involucra el movimiento de átomos utilizando sitios ubicados sobre la superficie, tales como vacancias, esquinas, adátomos, etc., como se muestra en la Figura 3.20.

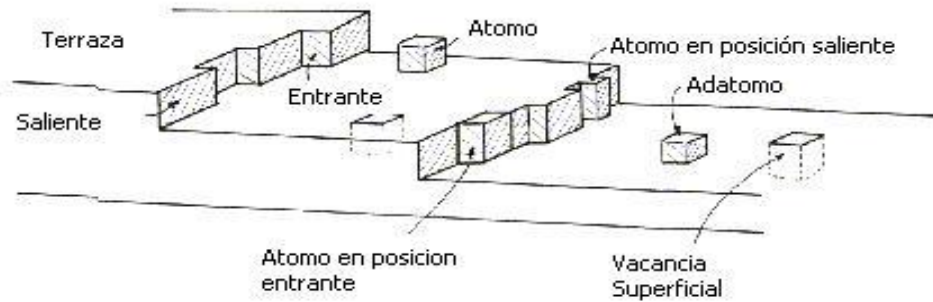


Figura 3.20. Esquema de una superficie libre construida de terrazas [31].

Dado que la energía de activación para la difusión superficial es menor que para otros mecanismos de transporte de masa durante las sinterización, ella ocurre a bajas temperaturas. Como la masa fluye solamente a través de la superficie de las partículas, no se producirá acercamiento de los centros de éstas, por lo que no se favorece la densificación sino el “coarsening”.

Después de haber visto por MEB y analizado el tamaño de partícula, se concluyó que dado sus características las partículas de las muestras obtenidas por el método de coprecipitación son menos reactivas que las obtenidas por el método Pechini; su tamaño es más grande y por lo tanto es muy probable que la sinterización se esté dando entre aglomerados y no entre las partículas. Es por esta razón que a bajas temperaturas los mecanismos que favorecen la densificación aún no están activos y por lo tanto los poros existentes en la microestructura de las muestras crecen debido al “coarsening” que ocurre. En la segunda zona de la curva, la cual está ubicada en el rango entre los 900°C y los 1100°C, se observa un incremento mayor de la longitud de la muestra con respecto a la longitud inicial. Esto puede ser debido a que se activan otros mecanismos de transporte de masa que favorezcan el “coarsening” adicional a la difusión

superficial, este puede ser el de la evaporación condensación debido a que el ZnO empieza a evaporarse alrededor de los 1050°C. La evaporación ocurre en la superficie de la partícula y el material que se transporta a través del espacio al interior de los poros y se condensa en una superficie lejana, normalmente en la de mayor radio de curvatura que corresponde al punto de unión de las partículas ocasiona el crecimiento de los cuellos formados entre granos sin favorecer el acercamiento de los centros de las partículas y por lo tanto no hay densificación. Otro proceso que puede ayudar a justificar este fenómeno de des – densificación es el crecimiento de los poros grandes a expensas de los poros pequeños lo que ocasiona un “hinchamiento” de la muestra. En la tercera zona, ubicada entre 1100°C y 1200°C, comienza realmente el proceso de densificación de la muestra; aquí los mecanismos de transporte predominantes, difusión volumétrica y difusión a lo largo del borde de grano por ejemplo, favorecen la densificación del material, o sea el acercamiento de los centros de los granos y por lo tanto la contracción de la muestra.

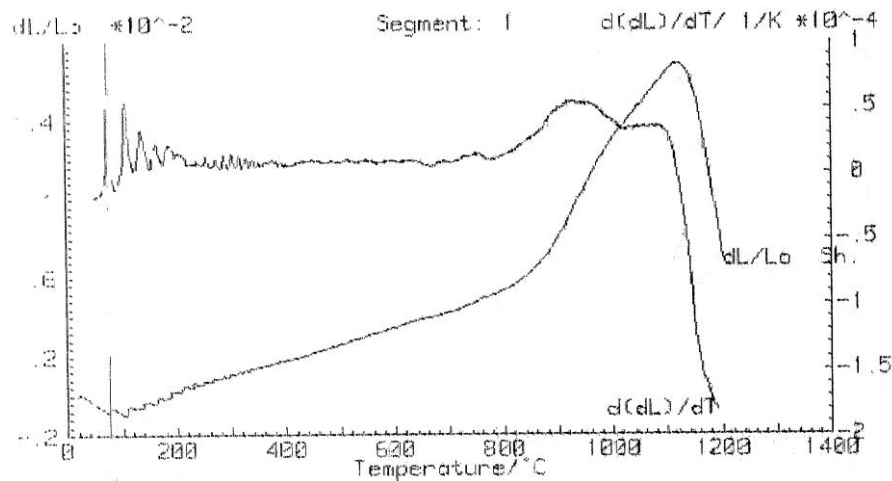


Figura 3.21. Datos de dilatación y la velocidad de contracción correspondiente a la muestra con 0.5% moles de Pr obtenida por el método de coprecipitación, lavada con etanol y sometida a un tratamiento térmico a una velocidad de calentamiento constante de 3°C/min.

En la Figura 3.21. se presenta la derivada de la curva de dilatometría anterior y su velocidad de contracción; aquí se pueden diferenciar mejor las tres zonas del proceso y los puntos en donde ocurren los cambios de mecanismo de difusión.

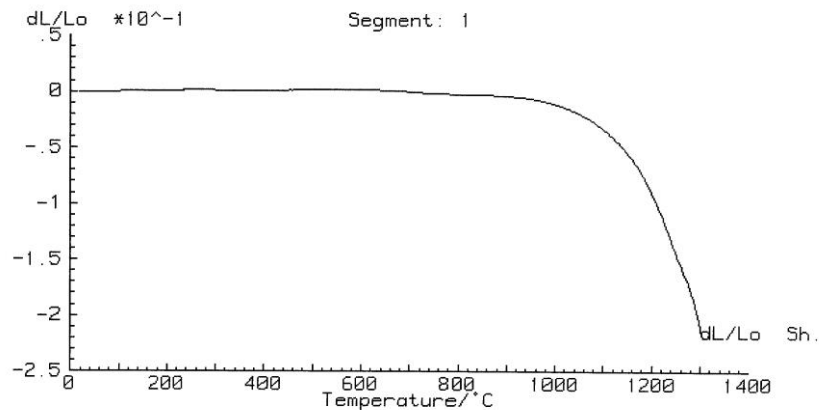


Figura 3.22. Curva de dilatometría correspondiente a una muestra con 0.5% moles de Pr – 5% moles de Co obtenida por el método de Pechini que fue sometida a un tratamiento térmico a una velocidad de calentamiento de 3°C/min.

En la Figura 3.22. se muestra la curva de dilatometría correspondiente a una muestra del sistema Zn – Pr – Co, concentración 0.5% en moles de Pr – 5% en moles de Co, obtenida por el método Pechini. Al igual que en la muestra anterior se pueden distinguir tres zonas durante el proceso de sinterización. La primera zona, ubicada en un rango de temperatura entre temperatura ambiente y 700°C, presenta un cambio de longitud $\Delta L/L_0$ constante. En la segunda zona, la cual se encuentra entre 700°C y 900°C, se empieza a ver una pequeña disminución de la longitud para pasar a la última zona, en el rango de 900°C y 1300°C, en donde la disminución de la longitud con respecto al inicial es mucho más evidente. En este caso, dado que la muestra fue obtenida por el método Pechini, podemos afirmar que las partículas son mucho más reactivas y por lo

tanto los mecanismos de transporte de masa que favorecen la densificación se pueden activar a una temperatura menor que en el caso anterior. Además la incorporación del cobalto es un aspecto importante para los procesos de densificación de las muestras. A pesar que también son mecanismos de transporte superficial, estos no tienen tanta importancia como los de transporte volumétrico y a lo largo del borde de grano, tal como en el caso de las muestras obtenidas por el método de coprecipitación.

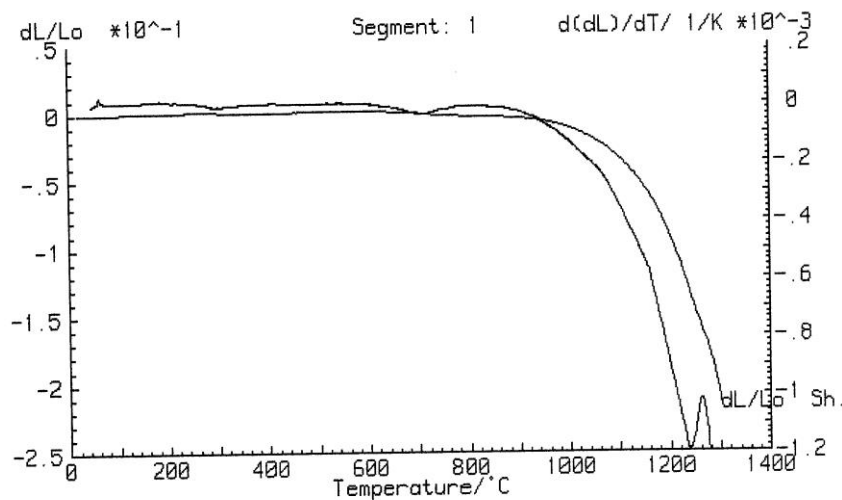


Figura 3.23. Derivada de la curva de sinterización obtenida a una velocidad de calentamiento constante de 3°C/min correspondiente a la muestra con 0.5% moles de Pr – 5% moles de Co obtenida por el método Pechini.

En la Figura 3.23 se hacen mucho más evidentes las zonas del proceso de sinterización anteriormente mencionadas.

Además del método de obtención de la muestra, los dopantes juegan un papel importante en los mecanismos de difusión de masa presentes. En el caso de las muestras que tienen el praseodimio como único dopante las curvas de dilatometría nos indican que son muestras muy porosas y la

distribución de porosidad es poco uniforme. La Figura 3.24 ilustra como sería el flujo de masa en esta situación, en donde los poros están intercomunicados.

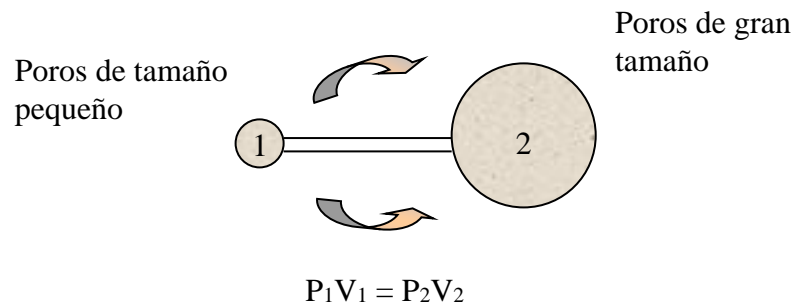


Figura 3.24. Representación del flujo de masa en poros de diferente tamaño.

En equilibrio al ser el volumen del poro 1 mucho más pequeño que el volumen del poro 2 la presión del gas localizado en el poro 1 aumenta, haciendo que este fluya hacia el poro más grande. Esto ocasiona que los poros grandes crezcan a expensas de los poros pequeños impidiendo la densificación del material.

3.3.3. Datos de densidad

En la Figura 3.25. se muestran los datos de la densidad de las muestras en función de la temperatura de sinterización para una muestra del sistema Zn –Pr con una concentración de 0.5% en moles de Pr, obtenida a través de los tres métodos de síntesis.

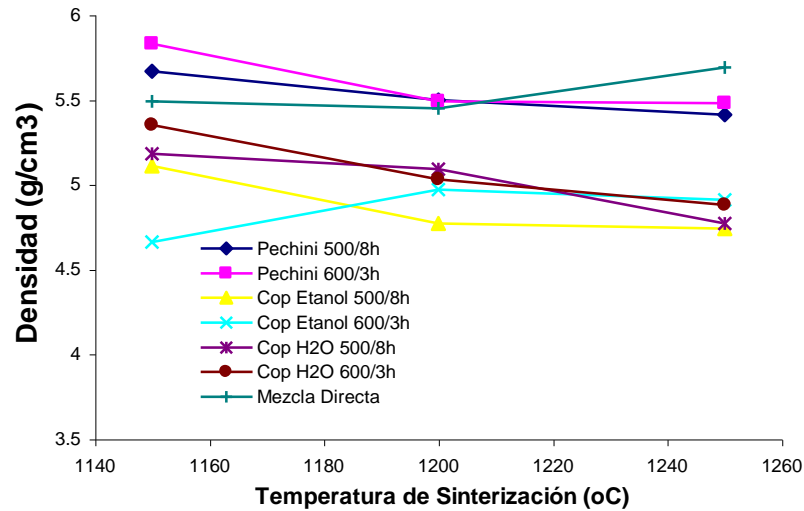


Figura 3.25. Datos de densidad de muestras con 0.5% moles de Pr obtenidas por los diferentes métodos de síntesis y sinterizadas a 1150°C, 1200°C y 1250°C durante 2 horas.

Como se puede ver de los datos de densidad relacionados con la densidad teórica del ZnO (5.6 g/cm^3) (Tabla 3.1.), se presentaría una mayor densificación en las muestras obtenidas por el método Pechini que para las muestras obtenidas por coprecipitación. Este comportamiento es similar al observado a través de las curvas de dilatometría anteriormente analizadas.

Tabla No 3.1. Datos de porcentaje de densidad con respecto a la densidad teórica del ZnO para muestras con 0.5% moles de Pr.

Método	Temperatura de sinterización 1150°C	de 1200°C	sinterización 1250°C
Pechini 500/8h	101.79%	94.29%	96.79%
Pechini 600/3h	104.11%	98.04%	97.86%
Cop Etanol 500/8h	91.25%	85.18%	84.64%
Cop Etanol 600/3h	83.21%	88.75%	87.68%
Cop H2O 500/8h	92.50%	92.50%	85.18%
Cop H2O 600/3h	95.54%	89.82%	87.14%
Mezcla Directa	98.04%	97.32%	101.61%

En la Figura 3.26. se muestran los datos de densidad en función de la temperatura de sinterización para una muestra del sistema Zn – Pr – Co.

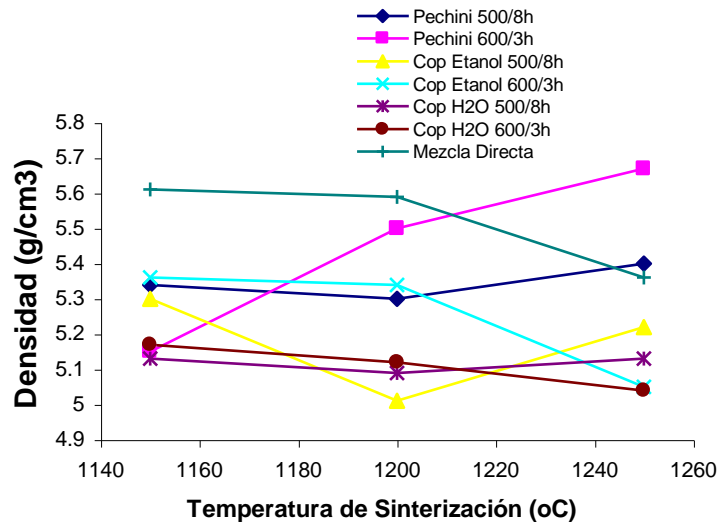


Figura 3.26. Datos de densidad de muestras con 0.5% moles de Pr – 5% moles de Co obtenidas por los diferentes métodos de síntesis y sinterizadas a 1150°C, 1200°C y 1250°C durante 2 horas.

Comparando los datos obtenidos para esta composición con los del sistema Zn – Pr analizado anteriormente, en general se produce un incremento en los valores de densidad, Tabla 3.2.; esto corrobora una vez más el papel que juega el cobalto como elemento que facilita la densificación de las muestras obtenidas.

Tabla No 3.2. Datos de porcentaje de densidad con respecto a la densidad teórica del ZnO para muestras con 0.5% moles de Pr – 5% moles de Co.

Método	Temperatura de sinterización		
	1150°C	1200°C	1250°C
Pechini 500/8h	95.44%	94.93%	96.39%
Pechini 600/3h	91.99%	98.19%	101.19%
Cop Etanol 500/8h	95.37%	89.51%	93.26%
Cop Etanol 600/3h	95.75%	95.36%	90.15%
Cop H2O 500/8h	91.59%	90.96%	91.56%
Cop H2O 600/3h	92.25%	91.36%	89.92%
Mezcla Directa	100.1%	99.91%	95.73%

Debido a que los datos de densidad fueron obtenidos basándose en el principio de Arquímedes, y utilizando la expresión 3.6., utilizando como líquido el agua, puede ser que al tener las pastillas una gran cantidad de poros el valor obtenido se vea afectado por la cantidad de agua que ingresa en ellos, esto puede explicar las fluctuaciones en los valores y la existencia de datos mayores que la densidad teórica tomada como referencia.

$$\rho = \frac{w_s}{w_s - w_{húmedo}} \cdot \rho_L \quad (3.5)$$

donde w_s es el peso de la pastilla en aire y $w_{húmedo}$ es el peso de la pastilla sumergida en agua y ρ_L es la densidad del líquido.

3.4. CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA

Con el fin de determinar el efecto del método de síntesis utilizado para la obtención de la materia prima, y de la microestructura que resulta de acuerdo al procesamiento cerámico empleado, sobre el comportamiento eléctrico de las muestras densificadas, se determinaron los parámetros eléctricos más importantes de estos dispositivos.

3.4.1. Curvas Corriente – Voltaje

El óxido de cinc es un material semiconductor que sin la introducción de dopantes en su estructura puede presentar un comportamiento no-lineal no muy pronunciado, tal como se referencia en la literatura [45].

Los varistores convencionales son fabricados industrialmente por mezcla directa de los óxidos constituyentes, lo que no permite controlar el tamaño y la morfología de las partículas, condición que tiene efecto sobre la microestructura obtenida de las piezas, ocasionando unas características eléctricas que no son las óptimas. Esto se puede ver claramente en las curvas I-V correspondientes a muestras del sistema con concentración 0.5% en moles de Pr, obtenidas por mezcla directa de óxidos y sinterizadas a diferentes temperaturas, Figura 3.27.

De estas curvas se puede derivar que las muestras exhiben valores de coeficiente de no-linealidad no mayores a 6, corrientes de fuga del orden de los 3 mA/cm² y voltajes de ruptura que apenas alcanzan 1 KV/cm, lo que hace que estos varistores sean poco eficientes y competitivos como protectores contra las sobretensiones.

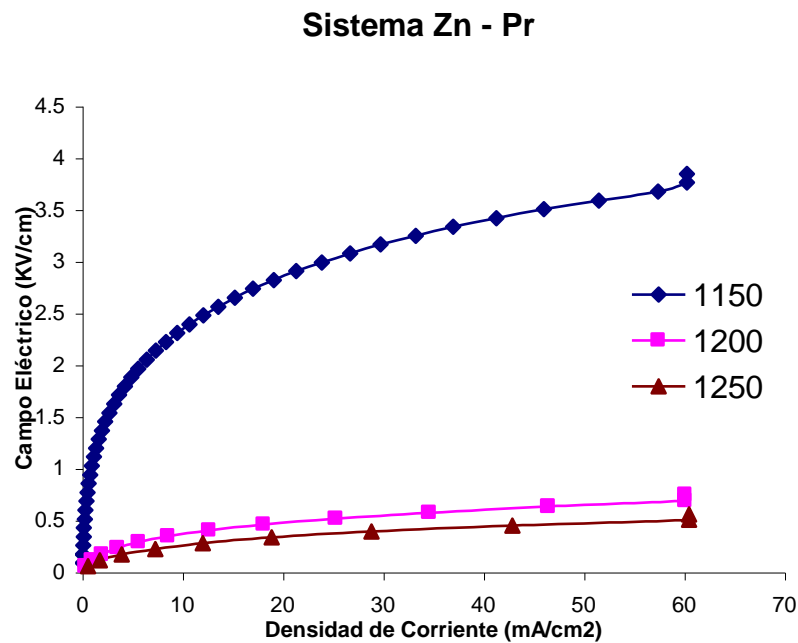


Figura 3.27. Curva I-V de la muestra con 0.5% moles de Pr sinterizada a 1150°C, 1200°C y 1250°C obtenida por el método de mezcla directa de óxidos.

Es por esto que se recurre a otros métodos de síntesis para tener un mejor control sobre las características de la materia prima a utilizar y optimización del procesamiento cerámico para obtener dispositivos con mejores propiedades.

La Figura 3.28 ilustra el efecto del aumento de la concentración del Pr en muestras obtenidas por el método Pechini y sinterizadas a 1200°C.

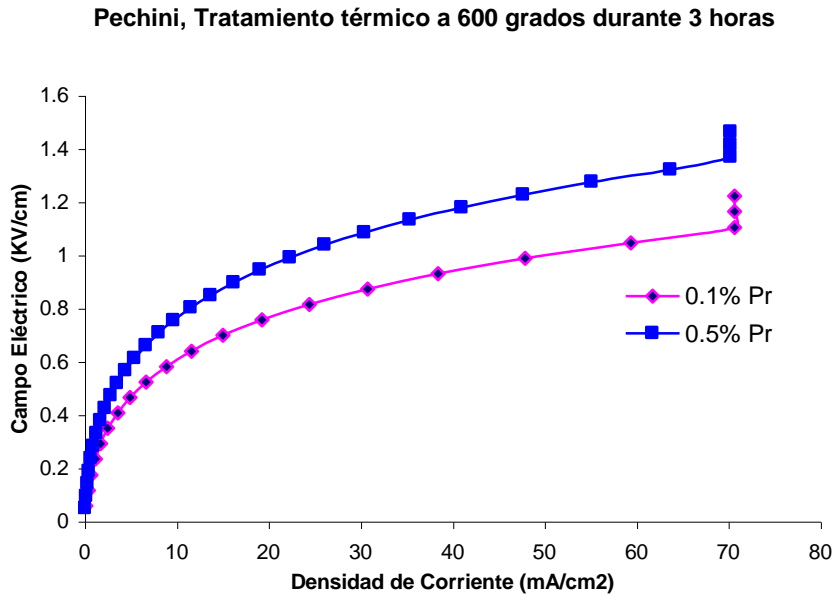


Figura 3.28. Efecto del aumento de la concentración de praseodimio sobre las características I-V del sistema Zn-Pr. Las muestras fueron sinterizadas a 1200°C durante 2 horas.

Los valores del coeficiente de no-linealidad obtenidos de estas curvas siguen siendo bajos, de 3 para la concentración 0.1% y de 3.23 para la concentración 0.5%, lo que indica que no es suficiente el utilizar una ruta química para mejorar las características eléctricas del varistor. Con la adición de praseodimio se favorece la generación de bordes de grano activos para el fenómeno varistor, pero no se garantiza la microestructura adecuada para mejorar el comportamiento eléctrico, tal como se analizó anteriormente en el estudio realizado sobre la sinterabilidad de la materia prima; el sistema que contiene solamente praseodimio como dopante no permite alcanzar un valor óptimo de densificación.

Pero no sólo la concentración de dopantes juega un papel importante en las características eléctricas de los varistores. La Figura 3.29 muestra las curvas I-V para muestras con concentración 0.5% en moles de Pr con

diferentes tratamientos térmicos previos a la sinterización y obtenidas por las rutas químicas utilizadas en el presente trabajo

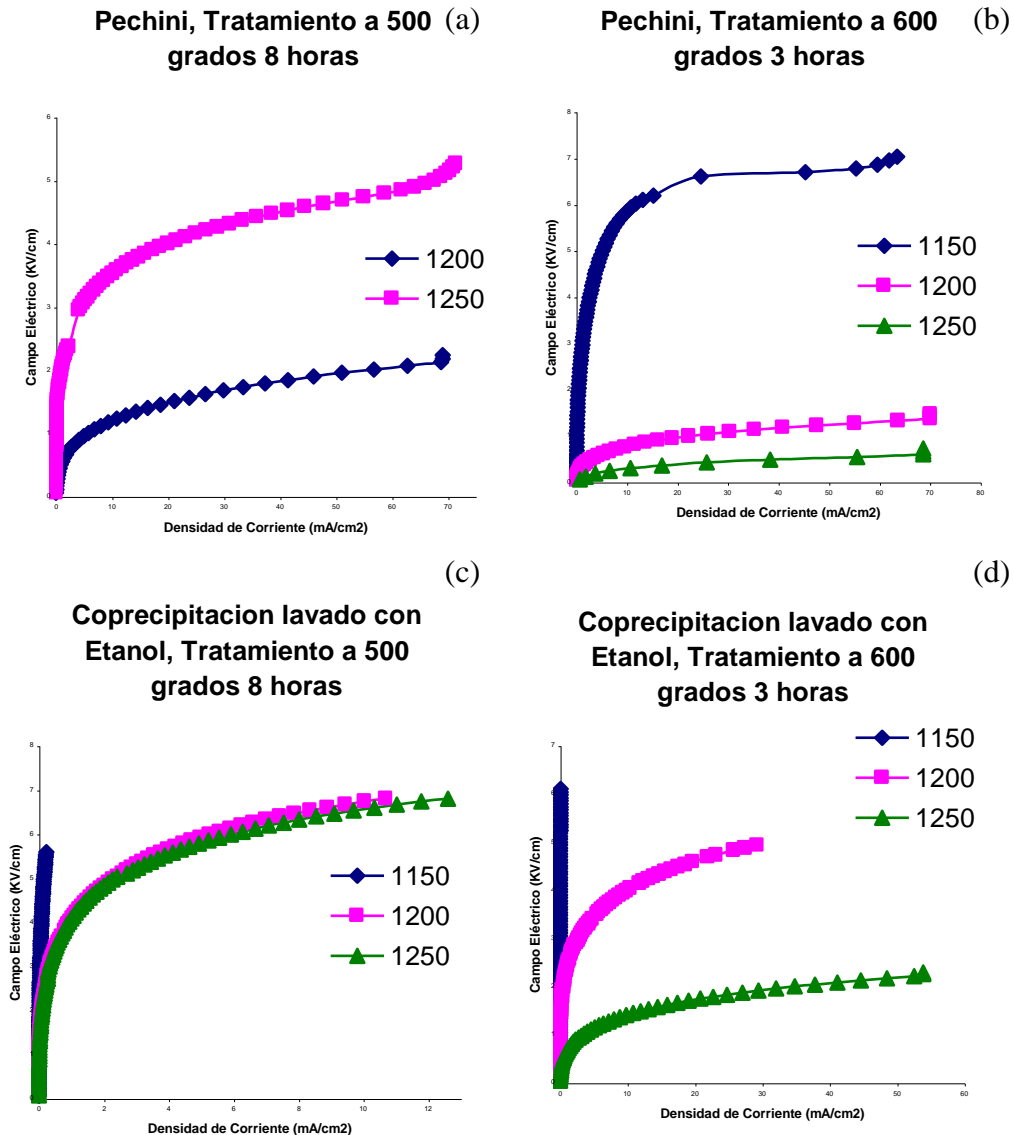


Figura 3.29. Curvas I-V de muestras con 0.5% moles de Pr sinterizadas a 1150°C, 1200°C y 1250°C obtenida por los métodos: (a) Pechini tratadas térmicamente a 500°C/8h, (b) Pechini tratadas térmicamente a 600°C/3h, (c) Coprecipitación, lavado con etanol tratadas térmicamente a 500°C/8h y (d) Coprecipitación, lavado con agua tratadas térmicamente a 600°C/3h.

Es evidente en la Tabla 3.3. que los parámetros eléctricos correspondientes a las muestras obtenidas por métodos químicos presentan mejores valores en comparación con las muestras obtenidas por mezcla directa, las cuales se utilizan como patrón de referencia en este análisis. Sin embargo, los valores del coeficiente de no - linealidad no son lo suficientemente altos para garantizar mejor eficiencia de los dispositivos, además los valores de corriente de fuga son aún demasiado altos, lo que provocaría fallas en la operación del equipo a proteger cuando el voltaje de operación sea el normal.

Tabla 3.3. Características eléctricas de las muestras del sistema Zn – Pr con 0.5% moles de praseodimio.

Método	Tratamiento	TS (°C)	Alfa	If (mA/cm ²)	Vc(KV/cm)
Pechini	500°C/8h	1150			
		1200	3.05	2.98	0.96
		1250	6.09	3.75	3.44
Pechini	600°C/3h	1150	7.87	3.14	5.26
		1200	3.23	3.33	0.6
		1250	2.67	3.47	0.22
Cop Etanol	500°C/8h	1150	3	0.15	5.73
		1200	4.38	2.36	6.09
		1250	4.73	2.04	3.38
Cop Etanol	600°C/3h	1150	2.86	0.04	6.09
		1200	2.87	2.16	3.38
		1250	3.33	2.89	1.13
Cop Agua	500°C/8h	1150	2.91	0.71	6.49
		1200	4.83	1.74	6.06
		1250	5.34	2.04	2.85
Cop Agua	600°C/3h	1150	2.97	0.42	5.88
		1200	10.13	1.51	6.33
		1250	5.71	1.75	3.2
Mezcla Directa		1150	6.38	3.06	1.96
		1200	2.55	3.28	0.27
		1250	2.81	3.36	0.2

De los datos obtenidos está claro que se debe actuar sobre otra variable para mejorar la microestructura y favorecer el comportamiento no - lineal

del dispositivo. Con este fin se introdujo el cobalto como segundo dopante en el sistema; se tomó el cobalto por los resultados obtenidos de las curvas de dilatometría y de los datos de densificación que mostraron que este elemento es favorable para la sinterización del sistema.

En la Figura 3.30. se presentan las curvas I-V de muestras obtenidas por mezcla directa que se tomarán como patrón de referencia para establecer una comparación con los métodos propuestos.

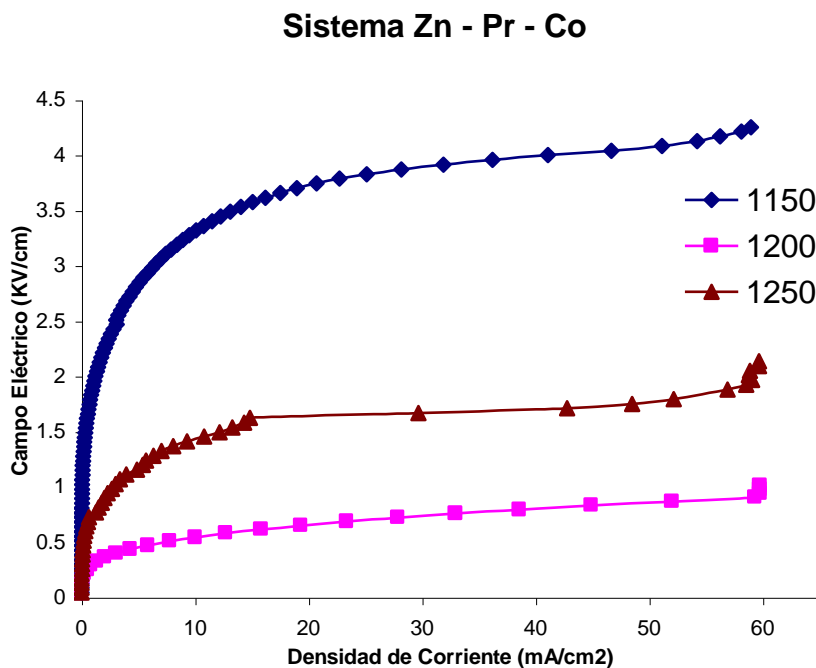


Figura 3.30. Curva I-V de muestras con 0.5% moles de Pr – 5% moles de Co, obtenidas por el método de mezcla directa de óxidos y sinterizadas a 1150°C, 1200°C y 1250°C.

Aunque hay una mejora en las características eléctricas del material, ya que el coeficiente de no - linealidad pasa a tener un valor de 9 para todas las temperaturas, aún no se llega a los requerimientos buscados.

La Figura 3.31 ilustra el efecto del aumento del porcentaje de cobalto sobre las curvas I-V correspondientes a las muestras del sistema Zn – Pr

– Co, obtenidas por el método Pechini y sinterizadas a 1200°C durante 2 horas.

Los coeficientes de no -linealidad derivados de las curvas de la Figura 3.32, son de 5.2 a 7.3 para el sistema con 1% y 5% en moles de cobalto respectivamente, lo que indica que el aumento en la concentración de cobalto favorece las características eléctricas del dispositivo. Es necesario, por lo tanto, determinar cuáles son las concentraciones óptimas de los dos cationes involucrados en la composición del varistor.

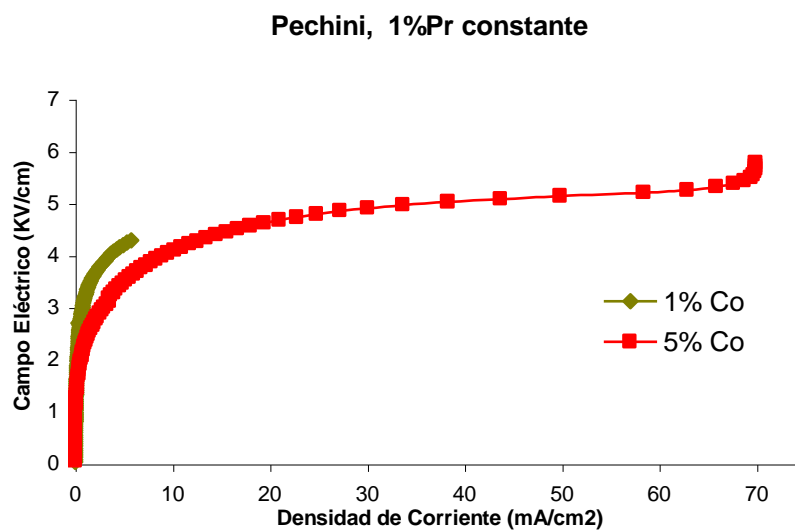


Figura 3.31. Efecto del aumento de la concentración del cobalto sobre las curvas I-V para el sistema Zn-Pr-Co. Las muestras fueron sinterizadas a 1200°C durante 2 horas, y el polvo cerámico utilizado fue tratado térmicamente a 600°C durante 3 horas.

La Figura 3.32 muestra el efecto del aumento del praseodimio en muestras del sistema Zn – Pr – Co con las mismas condiciones que la anterior.

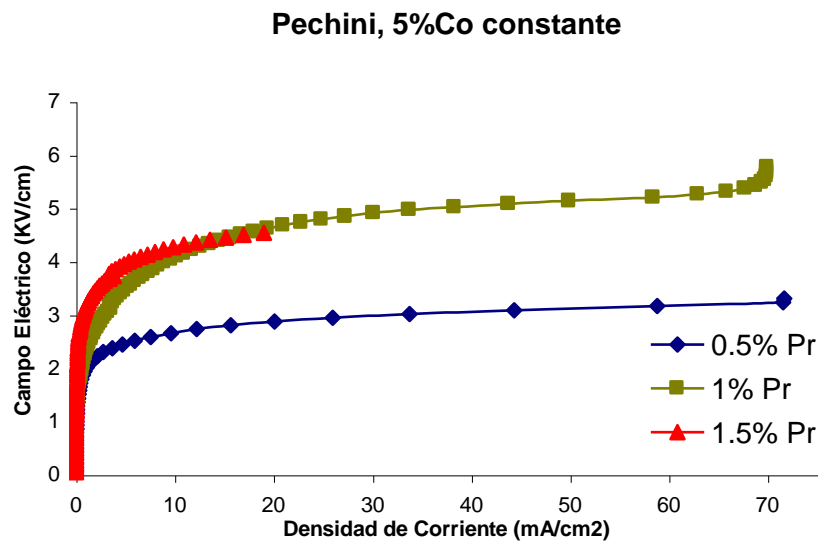


Figura 3.32. Efecto del aumento de la cantidad de praseodimio presente en el sistema sobre las curvas I-V para el sistema Zn-Pr-Co. Las muestras fueron sinterizadas a 1200°C durante 2 horas, a partir del polvo de tratamiento térmico a 600°C durante 3 horas.

Aquí los efectos del cambio de concentración en el sistema Zn – Pr – Co se hacen más evidentes pues después de obtener coeficientes de no-linealidad de 9.4 y 5.8, para los porcentajes de 1.5% y 1% respectivamente, se pasa a tener valores de 27.17 para la concentración de 0.5% en moles de Pr. Después de analizar estos datos se puede concluir que la concentración que presenta un mejor comportamiento eléctrico es la de 0.5% en moles de praseodimio y 5% en moles de cobalto. Ahora bien, se debe determinar qué método, temperatura de sinterización, y tratamiento térmico son los óptimos para mejorar las características eléctricas del dispositivo.

En la Figura 3.33 se muestran las curvas I-V correspondientes a muestras con 0.5% en moles de Pr y 5% en moles de Co obtenidas por las dos rutas químicas y sometidas a diferentes tratamientos térmicos.

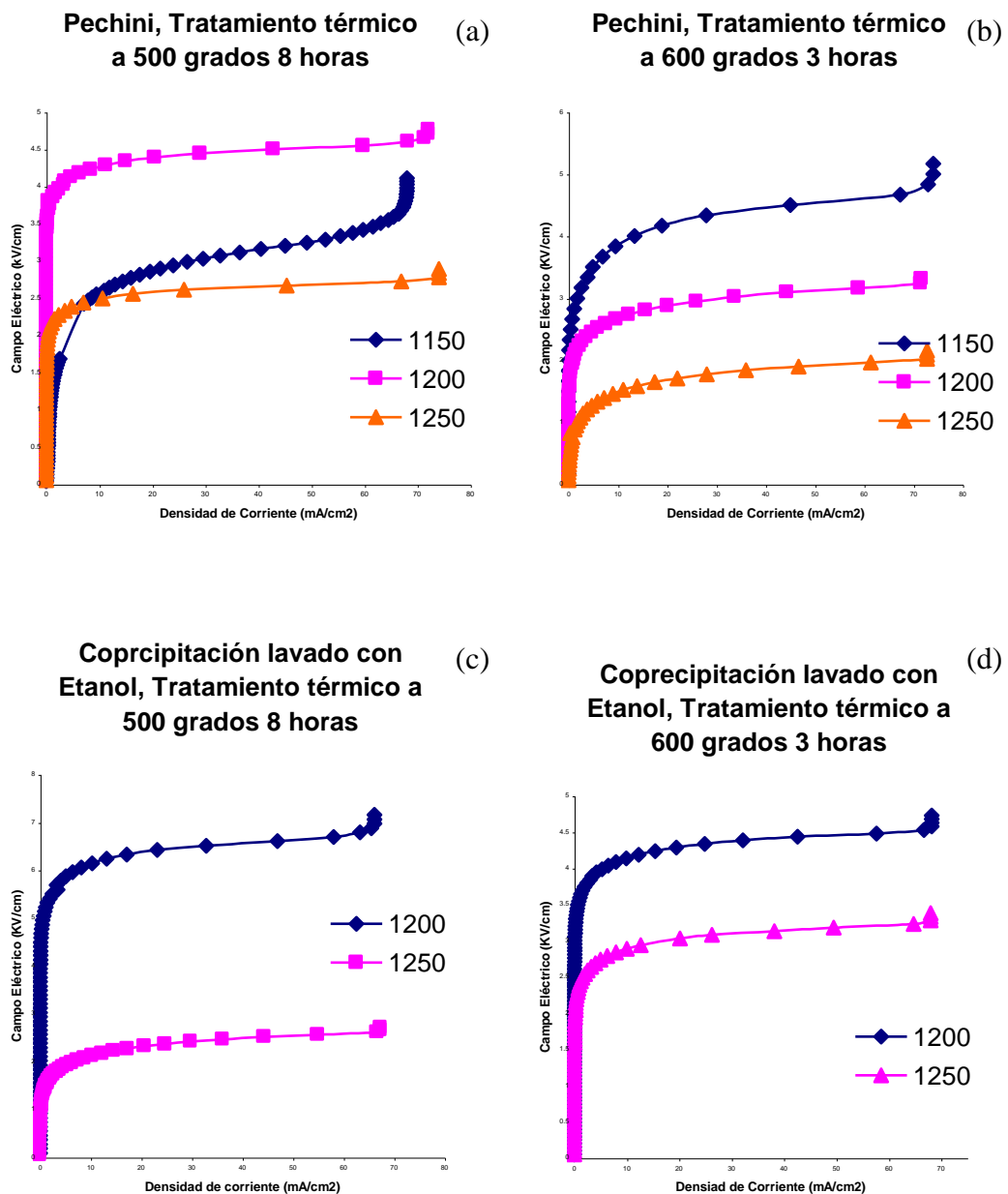


Figura 3.33. Curvas I-V correspondientes a muestras con 0.5% moles de Pr – 5% moles de Co sinterizadas a 1150°C, 1200°C y 1250°C obtenidas por los métodos: (a) Pechini tratadas térmicamente a 500°C/8h, (b) Pechini tratadas térmicamente a 600°C/3h, (c) Coprecipitación, lavadas con etanol tratadas y térmicamente a 500°C/8h y (d) Coprecipitación, lavadas con agua y tratadas térmicamente a 600°C/3h.

En la Tabla 3.4. se indican las características eléctricas de muestras del sistema Zn – Pr – Co que contienen 0.5% moles de Pr – 5% moles de Co, como se puede ver los valores de los parámetros eléctricos mejoran sustancialmente.

Tabla 3.4. Características eléctricas de las muestras del sistema Zn – Pr – Co con 0.5% moles de Pr – 5% moles de Co.

Método	Tratamiento	TS (°C)	Alfa	If (mA/cm ²)	Vc(KV/cm)
Pechini	500/8h	1150	5.74	3.05	1.64
		1200	27.17	0.22	4.18
		1250	20.91	0.59	2.46
Pechini	600/3h	1150	11.16	1.64	3.49
		1200	10.71	1.31	2.46
		1250	6.66	2.31	1.26
Cop Etanol	500/8h	1150			
		1200	17.92	0.61	5.87
		1250	9.11	1.79	1.92
Cop Etanol	600/3h	1150			
		1200	22.6	0.38	3.97
		1250	16.8	0.68	2.72
Cop Agua	500/8h	1150			
		1200	4.7	0.3	3.36
		1250	12.41	0.81	5.88
Cop Agua	600/3h	1150			
		1200	3.1	0.35	6.62
		1250	18.01	0.29	3.48
Mezcla Directa		1150	9.09	2.72	2.83
		1200	3.31	2.66	0.45
		1250	9.07	2.57	1.28

Para las muestras sinterizadas a una temperatura de 1150°C no fue posible medir la curva I-V. Esto se puede deber a que a esta temperatura no se ha alcanzado un valor de densificación adecuado, de manera que la microestructura no favorece el fenómeno varistor. Los mejores valores para las características eléctricas se presentan en muestras sinterizadas a una temperatura de 1200°C. Nuevamente se evidencia que la presencia

del Co en el sistema mejora las características microestructurales y por lo tanto las características eléctricas de los mismos.

Hasta el momento se han analizado las diferencias en las características eléctricas que presentan las muestras con y sin cobalto, se ha analizado el efecto que sobre el comportamiento eléctrico tiene el método de síntesis utilizado en la obtención de las muestras; adicional a los anteriores existe otro factor que puede influir sobre los resultados obtenidos cuando se utiliza el método de coprecipitación y está relacionado con el papel que juegan los lavados en las características de la materia prima obtenida. La Figura 3.34. ilustra lo que sucede en las características eléctricas al cambiar el solvente utilizado en los lavados.

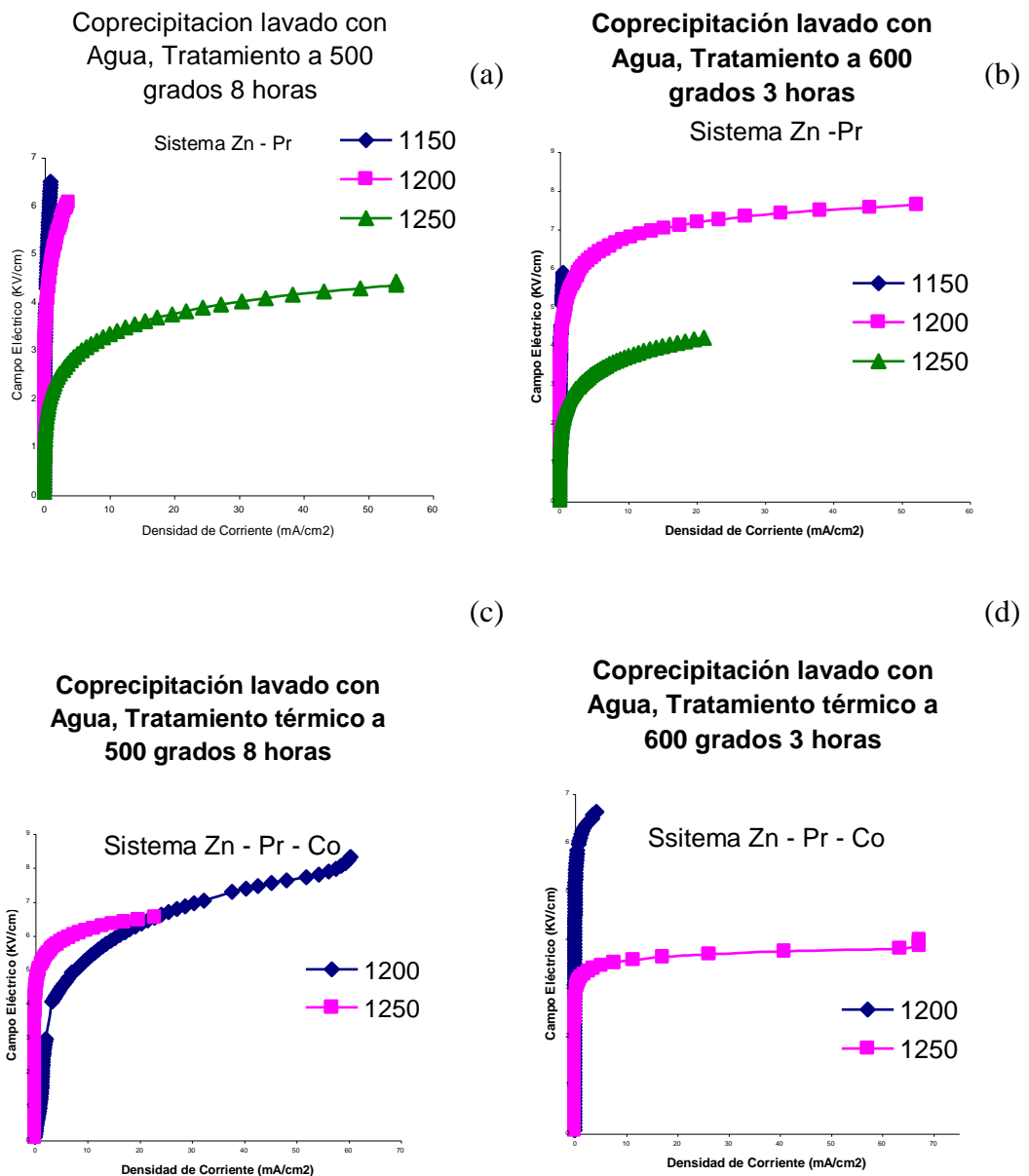


Figura 3.34. Efecto de la naturaleza del solvente utilizado durante el lavado sobre las características I-V de muestras obtenidas por el método de coprecipitación usando como solvente agua, para el sistema Zn – Pr con 0.5% moles de Pr sometidas a tratamientos térmicos de (a) 500°C/8h y (b) 600°C/3h, y para el sistema Zn – Pr – Co con 0.5% moles de Pr – 5% moles de Co sometidas a tratamientos térmicos de (c) 500°C/8h y (d) 600°C/3h

Para el caso de las muestras del sistema Zn –Pr, Figura 3.35 (a) y (b), no se observan mejores valores del coeficiente de no - linealidad, corriente de fuga y voltaje varistor, con relación a los obtenidos de las curvas de las Figuras 3.28. y 3.29. Esto se puede justificar considerando que la microestructura de las muestras en este sistema no es la adecuada para obtener mejores características eléctricas debido a la porosidad presente en ellas. Para el caso del sistema Zn – Pr – Co, Figuras 3.34 (c) y (d), se obtiene de una mejoría apreciable de los valores de las características eléctricas obtenidas. En las muestras sinterizadas a una temperatura de 1200°C, los valores del coeficiente de no-linealidad son muy bajos, pero el valor del voltaje de ruptura, y la forma inicial de la curva, indican que el rango de operación de estos dispositivos es diferente al de los que fueron lavados con etanol, por lo que el rango de medida utilizado, 10 V a 1000V, no es suficiente para obtener la curva I-V completa. Así, los valores medidos pertenecerían principalmente a una porción inicial de la curva I-V en donde el varistor presenta un comportamiento óhmico y apenas ha alcanzado la región. A una temperatura de 1250°C la mejora de las características eléctricas se hace más evidente y la curva I-V obtenida se obtiene de manera completa.

Un resumen de los valores del coeficiente de no - linealidad para las diferentes muestras de los dos sistemas estudiados, se muestra en la Figura 3.35.

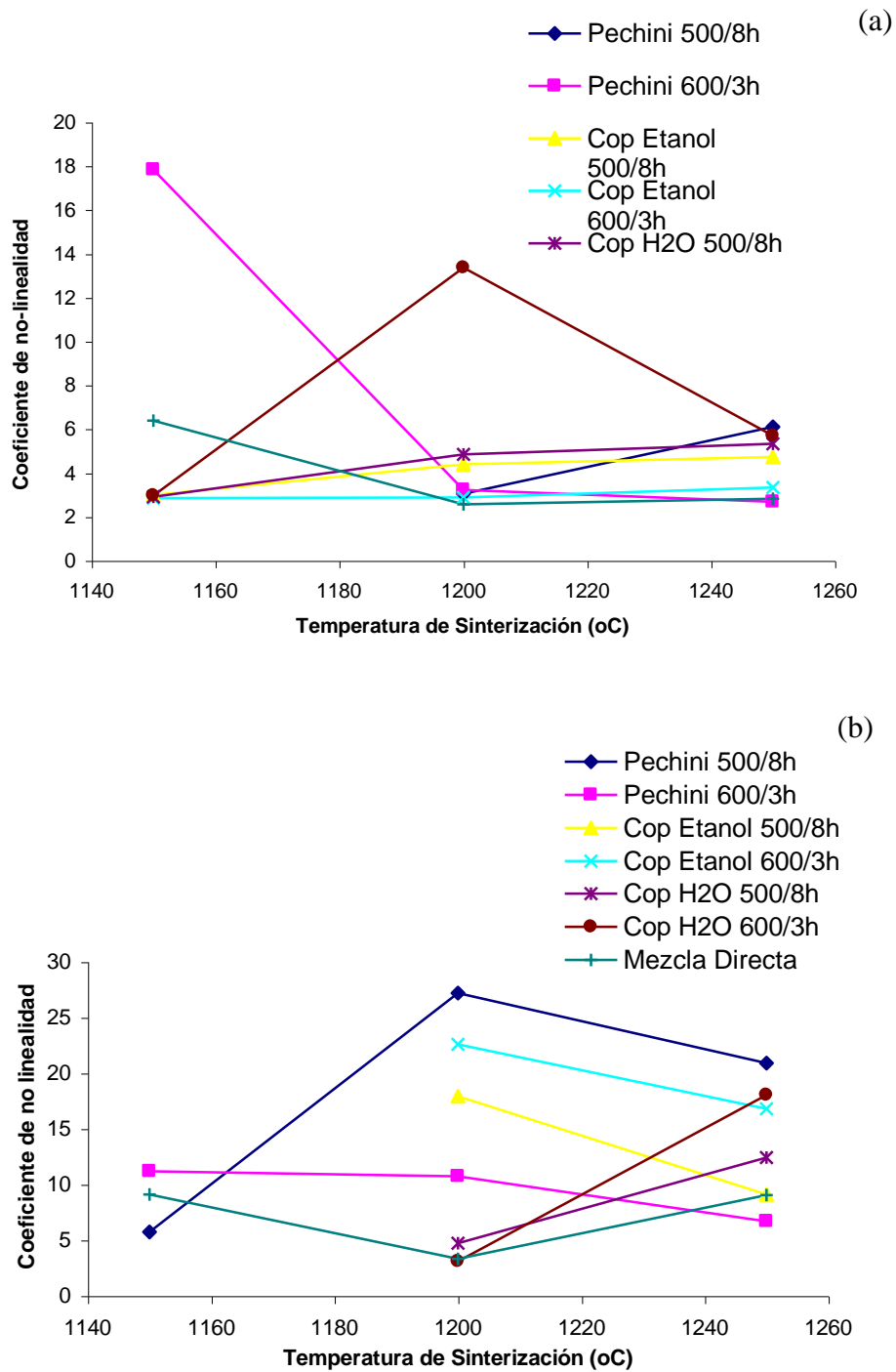


Figura No 3.35. Coeficiente de no-linealidad en función de la Temperatura de sinterización para las muestras con (a) 0.5% moles de Pr y (b) 0.5% moles de Pr – 5% moles de Co, considerando las diferentes condiciones de síntesis y sinterización.

En el caso del sistema Zn –Pr, Figura 3.35. (a), se puede ver que los valores son muy cercanos independiente del método de síntesis utilizado. Esto se puede deber a defectos microestructurales presentes en las muestras, como la porosidad por ejemplo, que hacen que la densificación no sea la óptima.

En cambio para el sistema Zn - Pr – Co, Figura 3.35 (b), sí es posible establecer una tendencia en los valores obtenidos. Los valores del coeficiente de no – linealidad más altos los presentan las muestras sinterizadas a una temperatura de 1200°C, destacándose el valor de la muestra obtenida por el método Pechini tratada térmicamente a 500°C/8h, con un valor de $\alpha \approx 27$. Con respecto a la temperatura de 1150°C el comportamiento allí indicado era el de esperarse ya que en las curvas de dilatometría, Figura 3.22., se aprecia que a esta temperatura los mecanismos de difusión que favorecen la densificación aún no operan activamente y por lo tanto la densificación no alcanza un valor apropiado. Con respecto a la temperatura de sinterización de 1250°C el comportamiento eléctrico no es tan fácil de justificar ya que en las curvas de dilatometría se observa que a esta temperatura la densificación es mayor. La explicación se puede buscar nuevamente en la microestructura de la muestra, a través de un análisis cuidadoso de los resultados obtenidos de la caracterización microestructural de las muestras utilizando Microscopía óptica y MEB tal como se verá más adelante.

Analizando el comportamiento de los valores de voltaje de ruptura encontrados para los dispositivos, Figura 3.36. (a) y (b), para el caso del sistema Zn –Pr, los valores obtenidos son muy bajos, del orden de los 0.2 KV/cm, en muestras que presentan un comportamiento no – lineal no muy pronunciado, y valores altos, del orden de 6 KV/cm, en muestras que presentan curvas donde el comportamiento varistor aún no es evidente; por lo tanto estos dispositivos no son los más adecuados para la operación del equipo a proteger. Al incorporar el Co en el sistema, Figura

3.36 (b), el comportamiento varistor es más evidente, más pronunciado, y los valores más altos se obtienen para muestras sinterizadas a una temperatura de 1200°C, destacándose la muestra obtenida por el método Pechini tratada térmicamente a 500°C/8h.

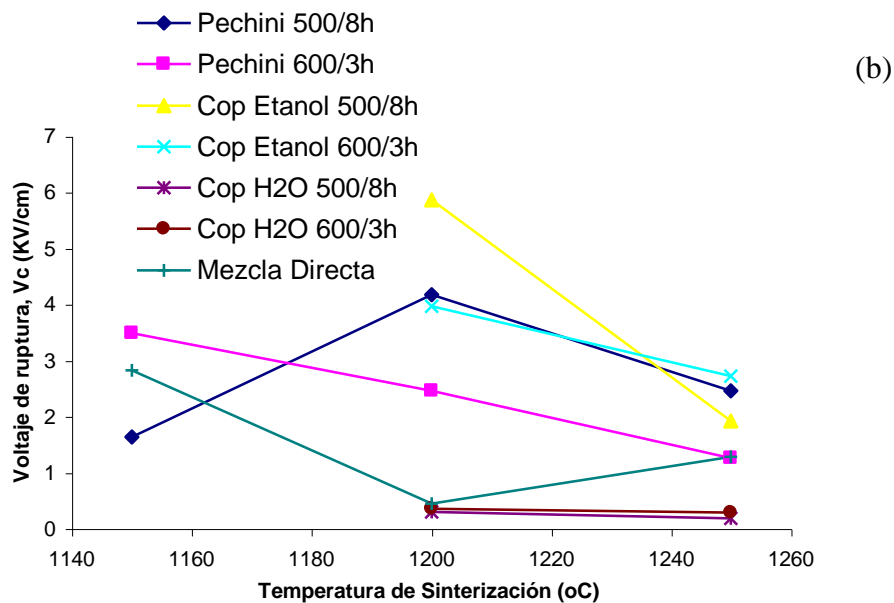
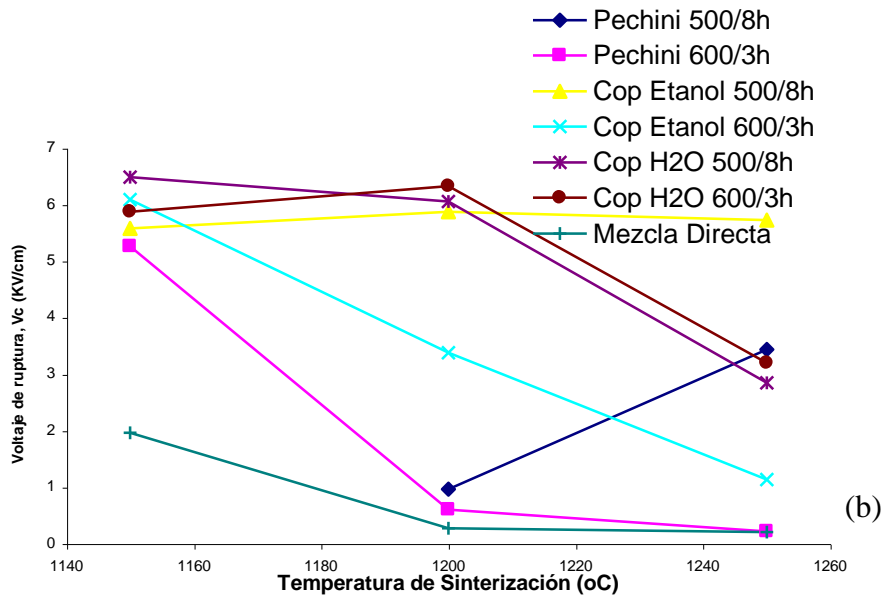


Figura 3.36. Voltaje de ruptura en función de la Temperatura de sinterización para las muestras con (a) 0.5% moles de Pr y (b) 0.5% moles de Pr – 5% en moles de Co.

En la figura 3.37. se muestra el comportamiento del último parámetro eléctrico importante para los varistores, la corriente de fuga.

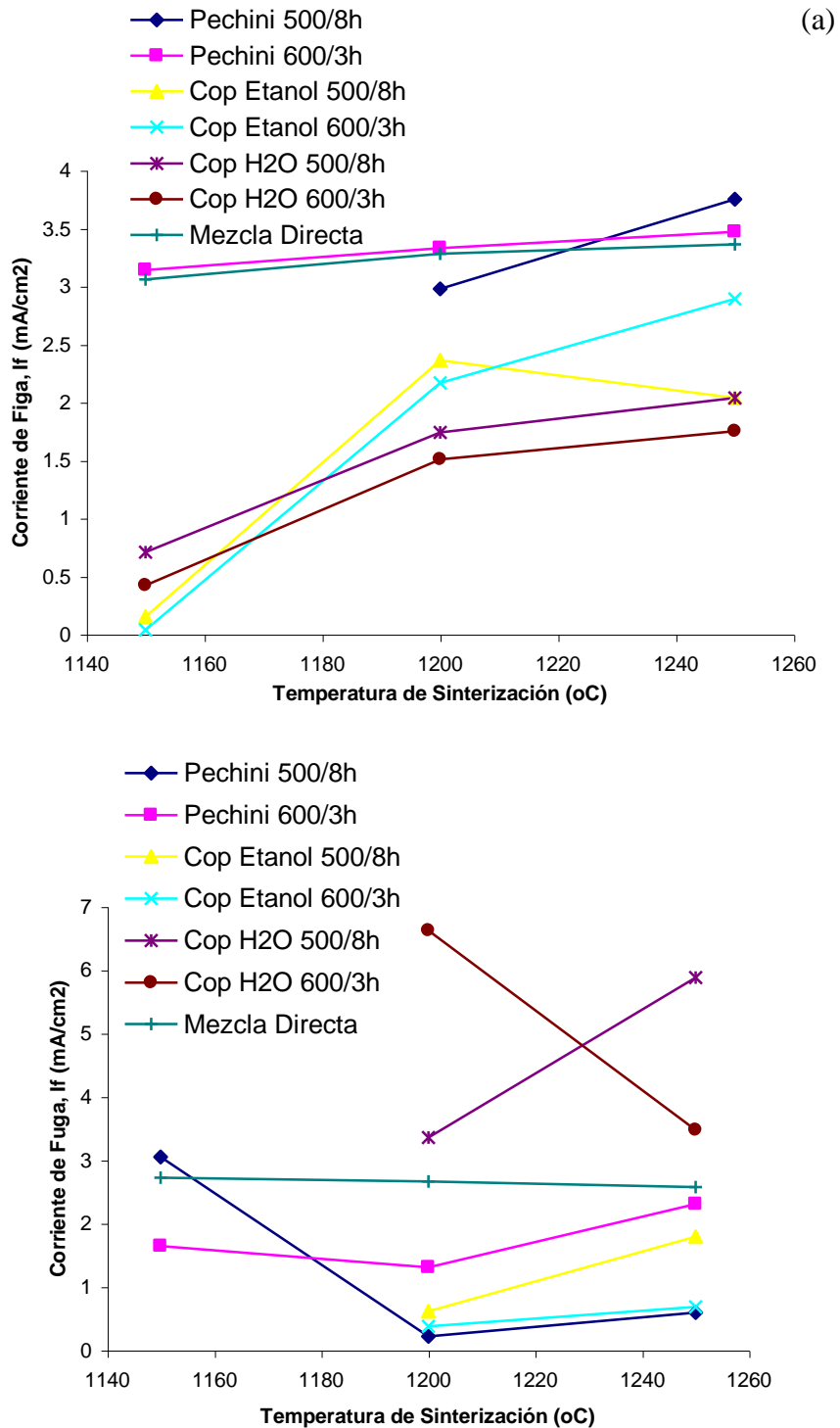


Figura 3.37. Corriente de fuga en función de la Temperatura de sinterización para las muestras con (a) 0.5% moles de Pr y (b) 0.5% en moles de Pr – 5% moles de Co.

En el sistema que contiene sólo Pr, Figura 3.37 (a) los valores de corriente de fuga son altos producto nuevamente de los defectos microestructurales presentes en este sistema, y como era de esperarse al introducir el Co los valores bajan, sobre todo para las muestras sinterizadas a una temperatura de 1200°C, destacándose la muestra obtenida por el método Pechini tratada térmicamente a 500°C/8h. Este comportamiento muestra que los tres parámetros eléctricos están relacionados entre sí, y estos a su vez están relacionados directamente con la microestructura.

3.5. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE LAS MUESTRAS SINTERIZADAS

Dado que las características eléctricas dependen de la microestructura de las muestras, es necesario un estudio más cuidadoso de esta última para tratar de encontrar la relación estructura – propiedades para las muestras estudiadas en el presente trabajo

3.5.1. Microscopía Óptica

Para el sistema Zn – Pr la microestructura obtenida no es la más adecuada para los varistores. En la Figura 3.38 se indica una micrografía óptica de una muestra densificada que contiene 0.5% moles de Pr y sinterizada a 1200°C. En esta se puede ver que la microestructura no es uniforme en cuanto a la distribución del tamaño de grano, no hay una clara diferenciación de los bordes de grano existentes y hay presencia de alta porosidad. Por otro lado el sistema Zn –Pr – Co presenta una mejor microestructura como se evidenciará más adelante.

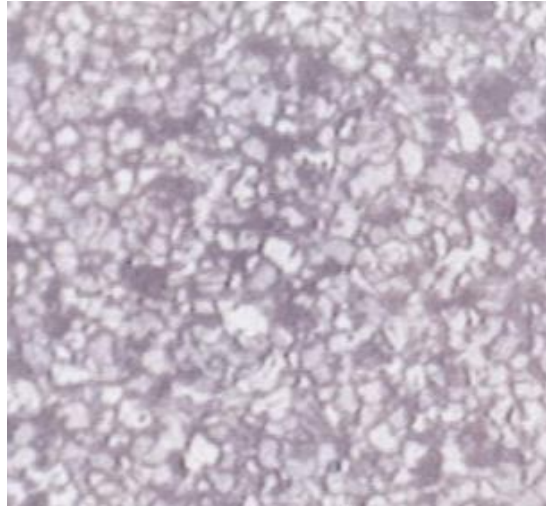


Figura 3.38. Fotografía obtenida por microscopía óptica de la superficie de una muestra sintetizada por método Pechini, con 0.5% moles de praseodimio y sinterizada a 1200°C durante 2horas, tratada térmicamente a 600°C durante 3 horas.

En la Figura 3.39. se muestra la microestructura de las muestras de referencia, es decir las obtenidas por mezcla directa de óxido del sistema Zn – Pr - Co. Las zonas blancas corresponden a los granos de ZnO y las zonas negras representan desprendimiento de material durante el pulido, cuando son de gran tamaño, y poros presentes en la muestra cuando son de un tamaño pequeño. Aquí se puede ver que se presenta un crecimiento exagerado de algunos granos y que además hay porosidad en la muestra.

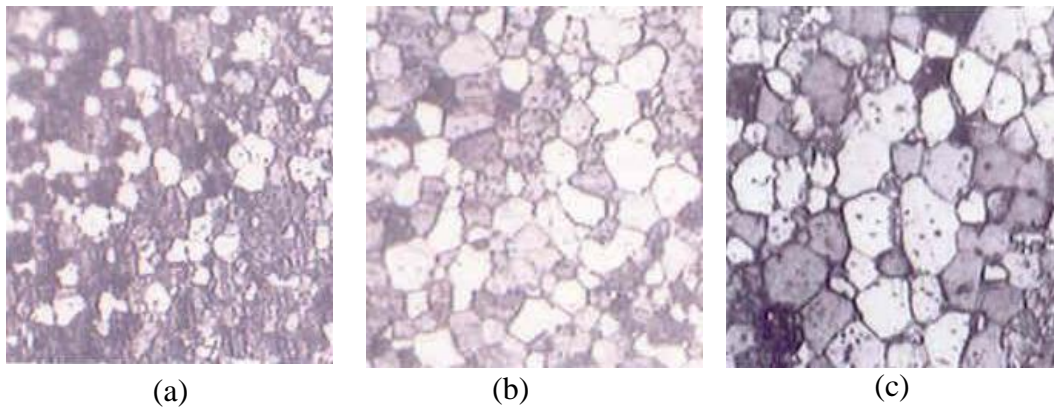


Figura 3.39. Fotografías obtenidas por microscopía óptica de las superficies de las muestras sintetizadas por mezcla directa de óxidos y sinterizadas (a) 1150°C, (b) 1200°C y (c) 1250°C durante 2 horas.

En la Figura 3.40 se muestran las micrografías ópticas de muestras con 0.5% moles de Pr – 5% moles de Co obtenidas por Pechini y tratadas térmicamente con diferentes tratamientos. Observando las fotografías se ve que ocurre el crecimiento de los granos con el aumento de la temperatura de sinterización, pero en menor proporción que el que presentan las muestras obtenidas por mezcla directa. A la temperatura de sinterización de 1150°C no hay una microestructura bien definida, lo que indica que aún no se ha logrado una densificación adecuada del material. Observando las fotografías de las muestras sinterizadas a 1200°C y 1250°C se encuentra la explicación del por qué las propiedades eléctricas son mejores para las muestras sinterizadas a 1200°C a pesar de que las curvas de dilatometría muestren una mejor densificación para la sinterización a 1250°C. Al aumentar la temperatura de sinterización hay un aumento en el tamaño del grano lo que ocasiona que el número de bordes de grano activos por unidad de volumen, disminuya y por lo tanto las propiedades eléctricas decaigan.

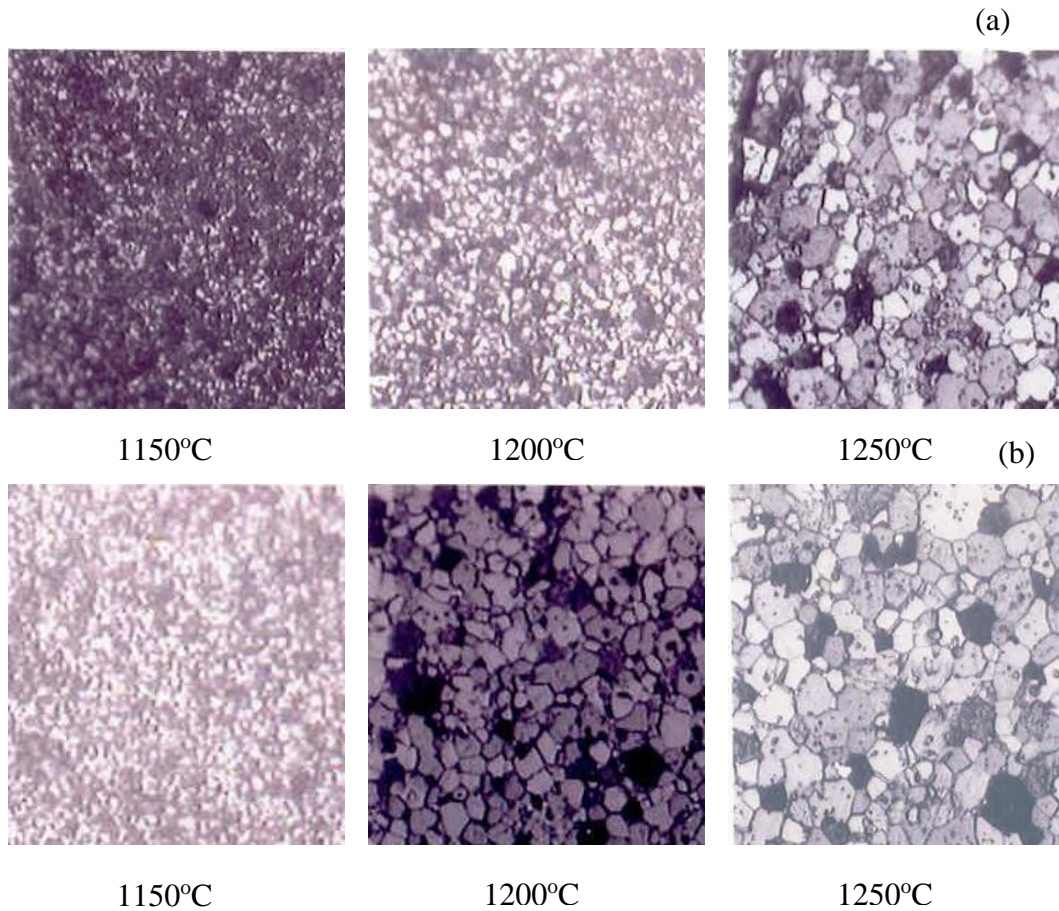


Figura 3.40. Fotografías de microscopía óptica de muestras densificadas con 0.5% moles de Pr – 5% moles de Co, sinterizadas a 1150°C, 1200°C y 1250°C durante 2 horas, obtenidas por el Pechini y tratadas térmicamente a obtenidas por los métodos de (a) 500°C/8h y (b) 600°C/3h.

Comparando las fotografías de la muestra tratada térmicamente a 500°C con la tratada a 600°C y sinterizadas a 1200°C, Figura 3.40., se observa que el tamaño de grano aumenta si se incrementa la temperatura del tratamiento del polvo cerámico. Esto indica que a pesar de que la muestra se obtenga utilizando el mismo método, el incremento de la temperatura de tratamiento disminuye la calidad de los parámetros eléctricos.

Por otro lado porosidad está presente en todas las muestras tal como se puede observar en las micrografías.

En la Figura 3.41. se muestran las micrografías ópticas de muestras obtenidas por el método de coprecipitación lavadas con etanol y con dos tratamientos térmicos. Aquí se puede observar que la temperatura de sinterización tiene el mismo efecto en el crecimiento de los granos, que a la temperatura de sinterización de 1150°C no hay una microestructura definida y que por lo tanto no hay una buena densificación en las muestras y las muestras presentan un gran porcentaje de porosidad.

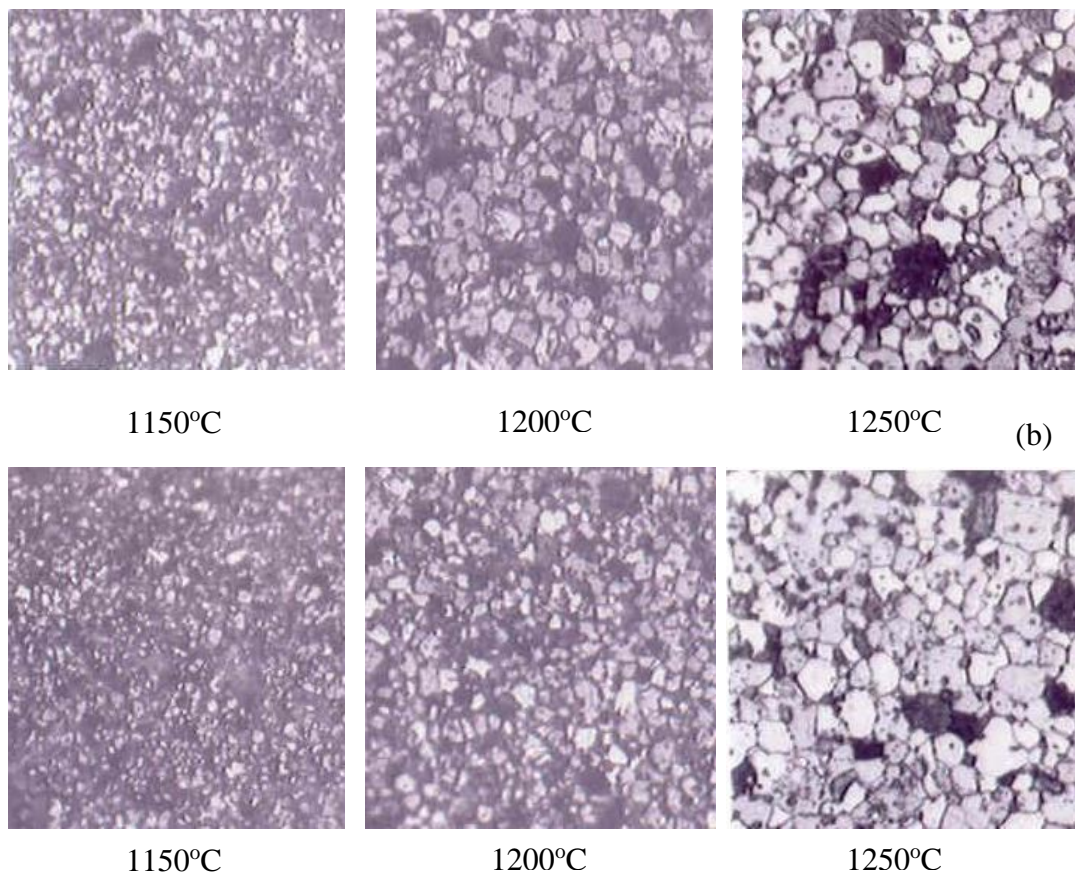


Figura 3.41. Fotografías de microscopía óptica de muestras con 0.5% moles de Pr – 5% moles de Co sinterizadas a 1150°C, 1200°C y 1250°C durante 2 horas, sintetizadas por coprecipitación, lavado con etanol y tratadas térmicamente a (a) 500°C/8h y (b) 600°C/3h.

Para poder obtener información cuantitativa sobre el tamaño de grano de las muestras densificadas se utilizó un procesamiento digital de imágenes de las fotografías de microscopía óptica obtenidas.

En la Figura 3.42. y 3.43 se muestran los histogramas de distribución de tamaño de grano resultantes del análisis digital realizado a las fotografías de muestras sinterizadas a 1250°C que se muestran en las Figuras 3.41 y 3.42 cuya materia prima fue sintetizada por Pechini, Coprecipitación y mezcla directa de óxidos.

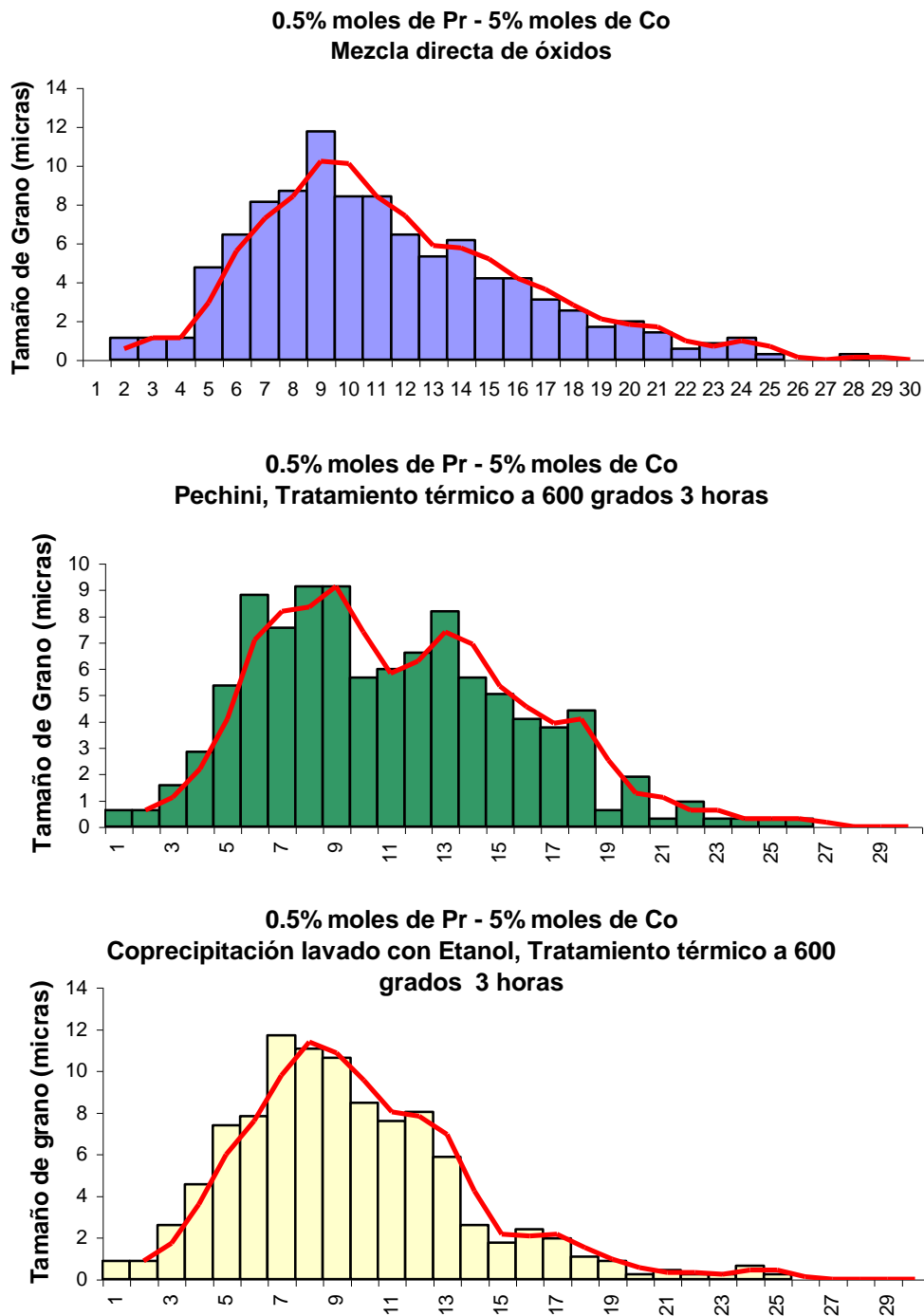


Figura 3.42. Histogramas de muestras densificadas del sistema Zn – Pr – Co sinterizadas a 1250°C cuya materia prima fue sintetizada por los métodos de (a) Mezcla directa, (b) Pechini y (c) Coprecipitación lavado con etanol. Los polvos cerámicos de estos dos últimos procesos de síntesis fueron tratadas térmicamente a 600°C/3h.

De las muestras densificadas, utilizando microscopía electrónica de barrido, MEB, se tomaron las fotografías a las superficies de muestras sinterizadas a una temperatura de 1250°C debido a que en ellas se aprecia una microestructura más desarrollada que en las muestras sinterizadas a otras temperaturas.

En los datos indicados en la Tabla 3.5, se puede ver que el tamaño de grano más grande corresponde a las muestras obtenidas por mezcla directa de óxidos; esto pone de nuevo en evidencia el poco control que se puede tener sobre la microestructura de los dispositivos si se parte de una materia prima con características muy variables en tamaño y forma de partícula, tal como sucede con los dispositivos obtenidos a través de mezcla directa de óxidos.

Tabla 3.5. Datos de tamaño de grano para las muestras con 0.5% moles de Pr – 5% moles de Co sinterizadas a 1250°C.

Método	Tratamiento	D* Max (micras)	D Min (micras)	D Medio (micras)
Mezcla Directa		27.80	1.01	10.60
Pechini	500 °C/8h	20.45	0.74	9.41
	600 °C /3h	25.20	0.27	10.36
Cop Etanol	500 °C /8h	29.51	0.40	8.52
	600 °C /3h	24.37	0.28	8.84

* D: Representa el tamaño de grano.

A pesar de que los valores medios de tamaño de grano obtenidos para las diferentes muestras estudiadas están muy cercanos, se observa una mejor distribución y uniformidad en las muestras obtenidas por el método Pechini, Figura 3.43 (a) y 3.44 (a) esto ratifica una vez más por qué el mejor comportamiento eléctrico se presenta en muestras obtenidas por este método de síntesis.

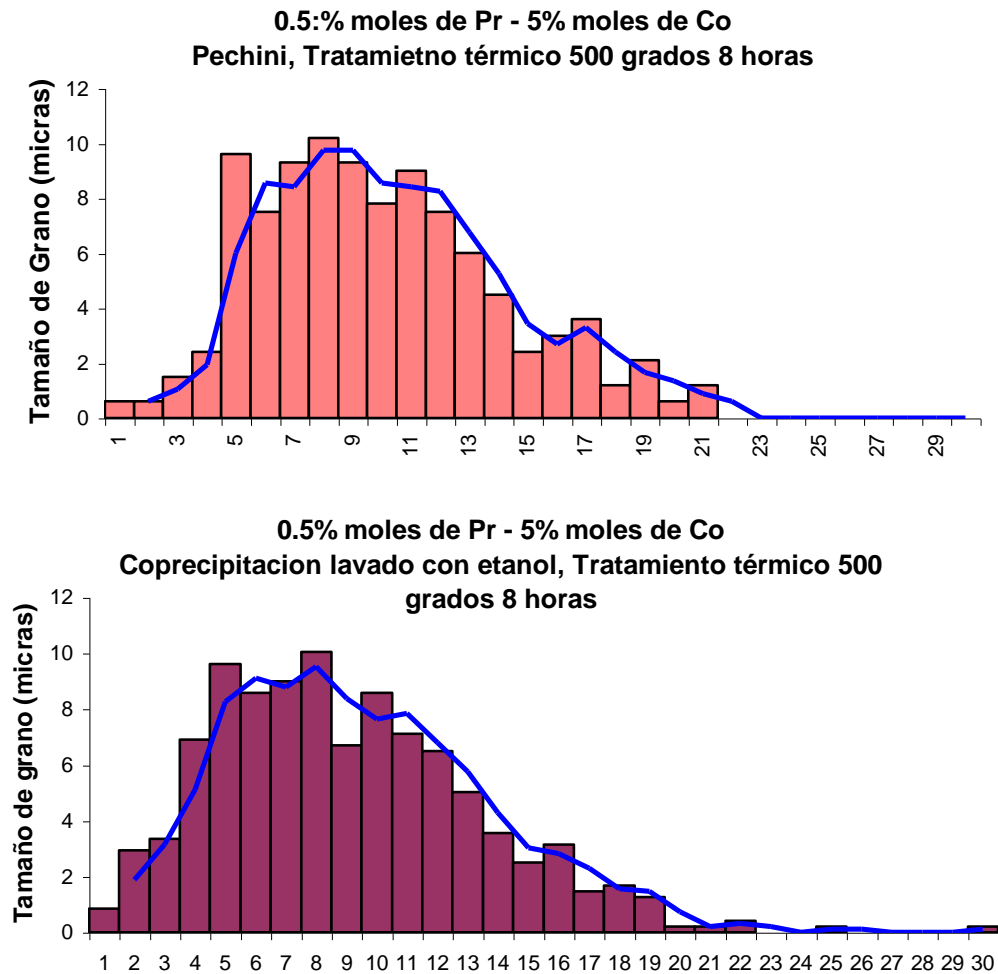


Figura 3.43. Histogramas de muestras densificadas del sistema Zn – Pr – Co sinterizadas a 1250°C cuya materia prima fue sintetizada por los métodos de (a) Pechini y (b) Coprecipitación lavado con etanol. Los polvos cerámicos fueron tratados térmicamente a 500°C/8h

3.5.2. Microscopía Electrónica de Barrido

Las micrografías ópticas dan información acerca de la microestructura de las muestras y cómo ella evoluciona con la temperatura de sinterización, pero es insuficiente para ver los detalles más finos presentes en las muestras, como segundas fases, tamaño y forma de los poros etc. Es por esto que se realizó un estudio más cuidadoso de la microestructura con ayuda de la Microscopía Electrónica de Barrido, MEB.

En la Figura 3.44 se muestra una fotografía de MEB de una muestra con 0.5% moles de Pr – 5% moles de Co, obtenida por mezcla directa de óxidos sinterizada a 1250°C. Aquí se puede apreciar mucho mejor la microestructura que presenta la muestra. Las regiones gris oscuro corresponden a los granos de ZnO y las regiones blancas pueden corresponder a cristales individuales de Pr. Se puede observar también que existe un porcentaje de porosidad alto en las muestras y que el tamaño de grano es bastante grande también, tal como se indicó en la Tabla 3.5.

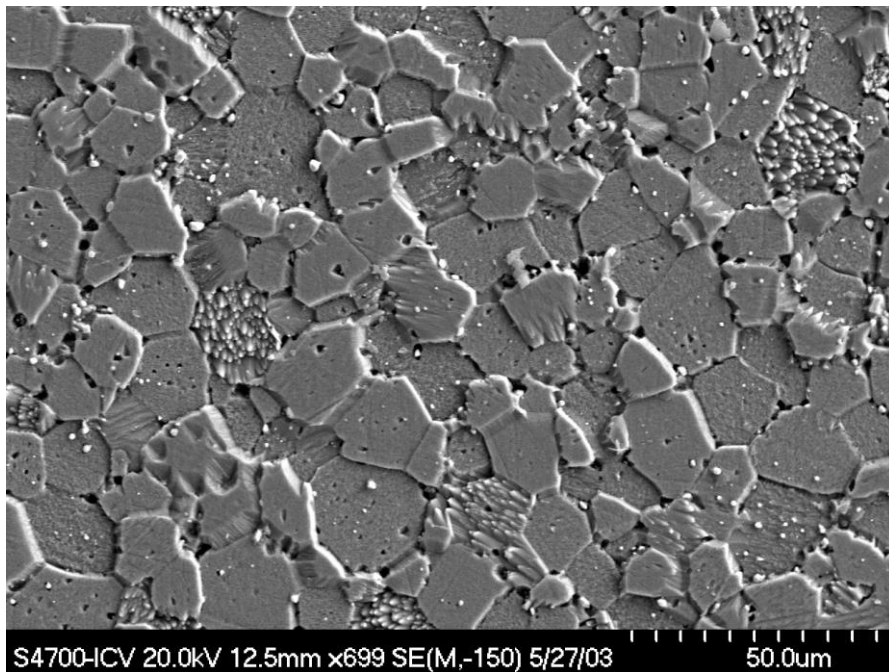


Figura 3.44. Microscopía Electrónica de Barrido de la muestra con 0.5% moles de Pr – 5% moles de Co obtenida por mezcla directa de óxidos y sinterizada a 1250°C/2h.

En la Figura 3.45. se muestran las fotografías de MEB de muestras sinterizadas a 1250°C, cuya materia prima fue obtenida por los métodos de (a) Pechini y (b) Coprecipitación lavado con etanol. El polvo cerámico sintetizado fue tratado térmicamente a 500°/8h. Estas microestructuras

reiteran el análisis realizado previamente y los datos de la Tabla 3.5., además, confirman la alta porosidad presente en las muestras.

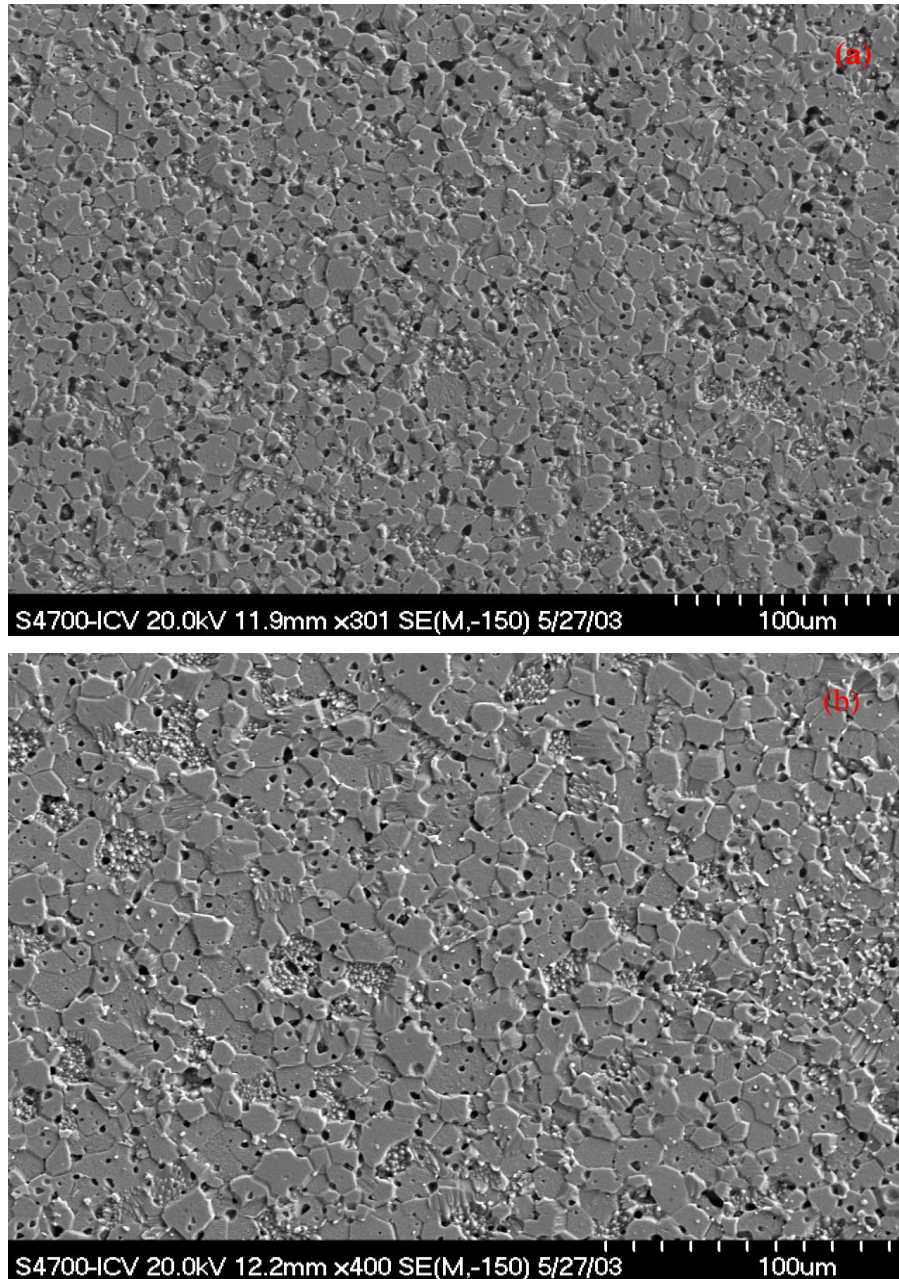


Figura 3.45. Microscopía Electrónica de Barrido de muestras con 0.5% moles de Pr – 5% moles de Co, y sinterizadas a 1250°C/2h. La materia prima se obtuvo utilizando los métodos de (a) Pechini y (b) Coprecipitación lavado con etanol; adicionalmente el polvo sintetizado fue tratado térmicamente a 500°C/8h.

Después de haber analizado la evolución del tamaño de grano con ayuda de la microscopía óptica y con MEB, se puede analizar un poco más la porosidad que se presenta en las muestras; las fotografías demuestran un porcentaje de porosidad muy alto. En la Figura 3.45 se puede apreciar que la cantidad de poros es mucho mayor en las muestras obtenidas por coprecipitación que en las obtenidas por el método Pechini, factor que debió contribuir para que las características eléctricas de las muestras obtenidas por Pechini fueran mejores. Pero observando más cuidadosamente las fotografías de MEB, Figura 3.46., se puede ver que existen dos tipos de poros presentes en las muestras: los poros entre los granos y los que están dentro de estos.

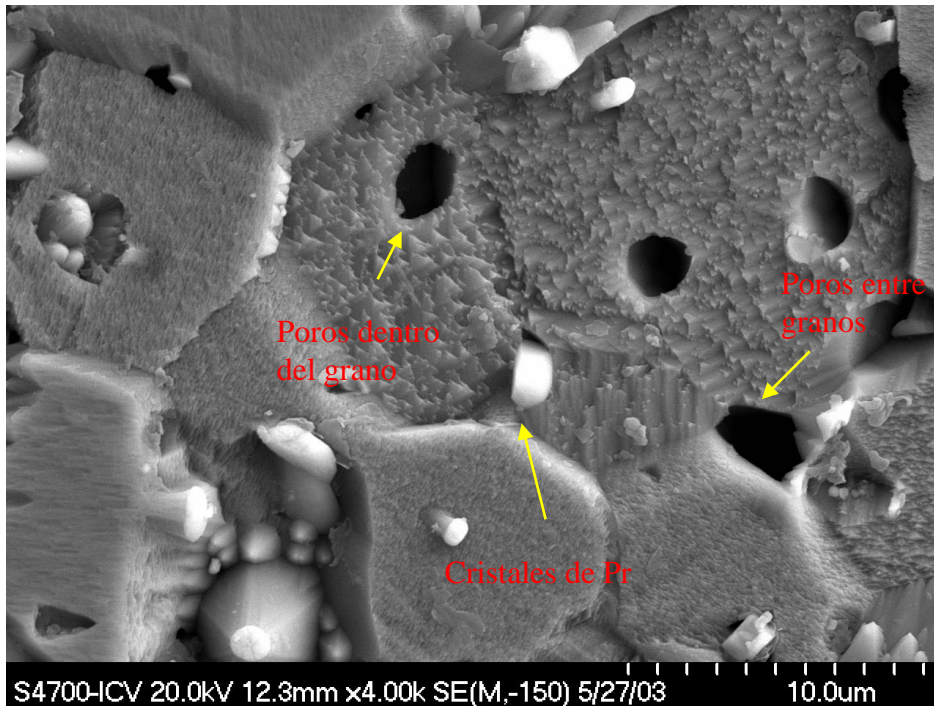


Figura 3.46. Microscopía Electrónica de Barrido muestra con 0.5% moles de Pr – 5% moles de Co, sinterizadas a 1250°C/2h. La materia prima se obtuvo por el método de coprecipitación, lavado con etanol y se trató térmicamente a 500°C/8h.

Los poros entre los granos se forman debido a problemas de densificación tales como los que se mencionaron en el análisis de las curvas de dilatometría; dado que los mecanismos de difusión más importantes son los superficiales, y no los volumétricos o a lo largo del borde de grano, los centros de las partículas no se acercaron y se favoreció el “coarsening” más que la densificación. También hay que considerar el efecto de la diferencia entre la velocidad de sinterización intra – granular y la inter – granular. Si la densificación intra –granular ocurre más rápidamente se favorece la formación de poros entre los granos. En cuanto a los poros que existen en el interior de los granos estos se formaron debido a que cada grano está realmente constituido por dos o más aglomerados; por esta razón que las muestras obtenidas por coprecipitación son más porosas que las de Pechini debido a que los aglomerados que se obtienen en el primer método de síntesis presentan la posibilidad de que la sinterización inter – granular ocurra simultáneamente, a velocidades similares contrario a lo que sucede con los aglomerados del polvo obtenido por Pechini donde predomina la intra frente a la inter, lo que favorece la formación de poros entre los granos. En las muestras de la Figura 3.46. se observa la presencia de pequeños cristales blancos además de los granos de óxido de Zn. Todo indica que estos pequeños cristales son de praseodimio debido a que en las fotografías de MEB tomadas a muestras del sistema Zn –Pr también aparecen lo que lleva a descartar que fuera un compuesto de cobalto. La presencia de estos cristales de praseodimio impedirían el flujo de materia entre los bordes de grano y pondría en evidencia la no uniformidad de la distribución de Pr a lo largo de la muestra; esto permitiría justificar los problemas de densificación enunciados en los análisis realizados anteriormente y los relativos bajos valores de los parámetros eléctricos de los varistores fabricados.

CONCLUSIONES

Considerando los resultados experimentales obtenidos en el presente trabajo se puede concluir lo siguiente:

1. Durante el desarrollo del método de co-precipitación, los fenómenos más importantes, que ocurren al interior del sistema son: la interacción entre los complejos que se forman en cada suspensión, la formación de complejos superficiales sobre los coloides de compuestos de cinc, y la posterior difusión del Co y Pr a través de la estructura de estos compuestos. Esto favorece la formación de compuestos de intercalación dada la estructura tipo brucita que presentan algunas fases cristalinas presentes en las muestras. Por otro lado, en el método Pechini básico son importantes la conformación de los citratos de cinc, praseodimio y cobalto, el proceso de poli-esterificación durante la formación de la resina, la obtención de oxicarbonatos durante su pre-calcinación y la cristalización del ZnO.
2. Cuando se obtienen las muestras por el método de coprecipitación se obtiene un gel transparente poco polar que evidencia la mezcla íntima de los complejos formados durante la síntesis. Esto garantiza la distribución homogénea de los dopantes en el sistema.
3. En las muestras obtenidas por el método Pechini, después de la calcinación de la resina a 200°C se destacan como fases principales hidroxinitratos de cinc, $Zn(NO_3)(OH).NH_3$, $Zn(NO_3)_2(H_2O)$ y $Zn(NO_3)_2.2(H_2O)$ y un carbonato de cinc. Después de realizar el tratamiento térmico a 450°C se obtiene la cincita, ZnO, como única fase cristalina en las muestras. El efecto de los tratamientos a temperaturas mayores ocasiona una mayor cristalización del ZnO y la formación de aglomerados duros que influyen directamente sobre el procesamiento cerámico de las muestras y en las características eléctricas del dispositivo.

4. La etapa de lavado que se le realiza a las muestras que se obtienen por el método de coprecipitación no sólo permite eliminar la mayor parte de solvente e hidróxido de amonio adicionado, sino que favorece la transformación de los compuestos intermedios presentes en el sistema. La fase existente en las muestras independientemente del número de lavados realizado, es el ZnO.

5. A través de los métodos de co-precipitación y Pechini es posible obtener partículas nanométricas (< 200nm) de Zn-Pr-Co. Sintetizar muestras por estas dos rutas químicas en el presente trabajo permite una distribución más uniforme de los dopantes, un mejor control sobre la estequiometría y por lo tanto sobre la microestructura de las muestras sinterizadas. En los polvos cerámicos obtenidos por el método de coprecipitación las partículas tienen un tamaño mayor que en las muestras obtenidas por Pechini aunque es evidente la presencia de aglomerados de gran tamaño en ambas. En la muestra obtenidas por el método Pechini se observa que los aglomerados son mucho más duros, dando la impresión de que se hubiera producido una sinterización inicial de las partículas que conforman el aglomerado, durante el tratamiento térmico; esto se puede justificar considerando que como estas partículas tienen un tamaño pequeño ellas son muy reactivas y por lo tanto es mucho más fácil que se conformen uniones sólidas entre sí. Las partículas son más grandes en el caso de coprecipitación, y por lo tanto menos reactivas. Los aglomerados son de gran tamaño, pero débiles y más fáciles de romper debido a que no se establecen uniones sólidas fuertes entre las partículas.

6. Los dopantes juegan un papel importante en los mecanismos de transporte de masa presentes. En el sistema Zn – Pr, al ser las muestras muy porosas y la distribución de poros poco regular, se presentan algunos fenómenos que no favorecen la densificación de las

muestras, entre ellos se destaca aquel en el que los poros grandes crecen a expensas de los poros pequeños. En el sistema Zn – Pr – Co, la presencia del cobalto incrementa la difusión en estado sólido a través de la red y por lo tanto la sinterización de las piezas.

7. En el sistema ternario Zn-Pr-Co, los varistores con 0.5% moles de Pr – 5% moles de Co exhiben mejores características eléctricas que los dispositivos obtenidos en el sistema es binario Zn-Pr; tanto la microestructura, como las propiedades eléctricas de los varistores mejoran favorablemente con la adición del cobalto alcanzando valores en el coeficiente de no linealidad, la corriente de fuga y el voltaje de ruptura hasta de 27.17, 0.22 mA/cm² y 4.18 KV/cm respectivamente. La presencia del cobalto como liberador de oxígeno, y como elemento que favorece la densificación, lleva a que la microestructura y las propiedades eléctricas de los varistores de Zn – Pr – Co sean mejores que los de Zn – Pr.
8. Los varistores obtenidos de materia prima sintetizada por métodos químicos presentan mejores propiedades eléctricas, alto valor del coeficiente no lineal y bajas corrientes de fuga, que el fabricado por mezcla directa de óxidos. Estas características se pueden mejorar aún más optimizando el procesamiento.
9. Es evidente el gran efecto que tiene el método de síntesis de la materia prima sobre la microestructura y propiedades finales que presentan los varistores de Zn – Pr – Co. Los dispositivos fabricados con los polvos cerámicos obtenidos por los métodos químicos, presentan un menor tamaño de grano y una microestructura más homogénea, que el varistor obtenido por mezcla directa de óxidos. La porosidad remanente que se aprecia en los dispositivos ocasiona que los resultados obtenidos no sean los óptimos. Esta alta porosidad puede ser ocasionada por la presencia de grandes aglomerados y

agregados de partículas que se producen durante los tratamientos térmicos iniciales del polvo cerámico, y que generan zonas de sinterización, ínter - granular, con diferentes velocidades de densificación. Para mejorar la sinterización es necesario “sincronizar” estas velocidades. La porosidad presente en las muestras densificadas se puede reducir realizando molienda en atrición, al polvo obtenidos por los métodos químicos para romper los aglomerados que en él existen.

PROYECCIÓN DEL
TRABAJO DE GRADO

5.1. FORMACIÓN Y CAPACITACIÓN

Durante la ejecución de este proyecto se presentó la oportunidad de realizar dos pasantías de investigación, con el fin de aprovechar recursos con los que la Universidad del Cauca no cuenta en este momento y además adquirir una formación en el estudio de los materiales cerámicos que no hubiera sido posible conseguir con solo cursar las materias electivas relacionadas con este tema. Durante el desarrollo de estas pasantías se contó con la amplia experiencia y conocimientos de los investigadores coordinadores de las mismas: Dra. Miriam Susana Castro (INTEMA) y Dr. Amador Caballero (ICV).

A continuación se presenta una breve descripción de las pasantías realizadas.

Pasantía No 1:

Lugar: Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales INTEMA, División Cerámicos, Universidad Nacional de Mar del Plata. Mar del Plata – Argentina.

Duración: 11 de junio – 15 de julio de 2001.

Investigador coordinador de la pasantía: Dra. Miriam Susana Castro.

Descripción de actividades: El estudio realizado durante la pasantía se dividió en cuatro partes:

Procesamiento cerámico: Se realizó el conformado y sinterización de los polvos cerámicos, luego se hicieron los correspondientes estudios de densificación de las muestras.

Obtención de Varistores del Sistema Zn – Pr – Co. (CYTEMAC)

Caracterización Eléctrica: Se utilizó la técnica de Espectroscopía de Impedancia compleja, IS, con el fin de obtener los diagramas Cole – Cole de las muestras estudiadas.

Estudio de Parámetros de red: A las mismas muestras analizadas con IS, se les hizo un estudio de parámetros de red utilizando la difracción de rayos X.

Conclusiones: Después realizar las dos caracterizaciones los datos obtenidos permitieron determinar el efecto del método de síntesis en las características microestructurales y eléctricas obtenidas. Con ayuda de los resultados se pudo establecer una metodología de trabajo más adecuada para la obtención de muestras por el método de coprecipitación, debido a que con la metodología inicialmente establecida no se garantizaba la uniformidad en la solución final.

Pasantía No 2:

✦ **Lugar:** Instituto de Cerámica y Vidrio ICV - CSIC, Departamento de Electrocerámica, Universidad Autónoma de Madrid, Madrid – España.

✦ **Duración:** 28 de marzo – 26 de junio de 2003.

✦ **Investigador coordinador de la pasantía:** Dr. Amador Caballero.

✦ **Descripción de actividades:** El estudio realizado durante la pasantía se dividió en seis partes:

Preparación de la Materia Prima: Se acondicionó la materia prima sintetizada en el laboratorio de materiales de la Universidad del Cauca con el fin de realizar la mayor cantidad de pruebas de caracterización posibles.

Evolución de fases: Se estudió la evolución de fases en los sistemas trabajados, Zn – Pr y Zn – Pr – Co, con la técnica de difracción de Rayos X.

Densificación: Se realizó el conformado y sinterización de los polvos cerámico, y se hicieron los correspondientes estudios de densificación de las muestras.

Caracterización Eléctrica: Al material sinterizado se le realizaron las pruebas correspondientes para obtener las curvas corriente – voltaje.

Caracterización Microestructural: Al material sinterizado se le hizo un análisis microestructural con Microscopía Óptica y Microscopía Electrónica de Barrido, MEB.

Conclusiones: Después de realizar todas las caracterizaciones correspondientes se analizaron los datos obtenidos para poder obtener las conclusiones finales sobre el comportamiento y características de los dispositivos obtenidos. Se obtuvieron los parámetros eléctricos de los varistores fabricados y se pudo establecer una relación entre la microestructura y las características eléctricas de los dispositivos. Con esta pasantía se pudo dar fin a la caracterización de los dispositivos trabajados.

Además de obtener datos de las caracterizaciones realizadas durante las pasantías, se logró un mayor dominio sobre las técnicas de caracterización utilizadas y sobre el manejo de la información que de éstas se obtiene. Por otro lado es de resaltarse la interacción con otros centros de investigación; aunque los grupos de investigación mencionados ya han trabajado sobre el tema, aún no se ha dado la última palabra en la optimización de la fabricación de estos dispositivos. Además éste puede ser un punto de partida para comenzar un trabajo sobre nuevos modelos del comportamiento de los varistores y nuevos usos de estos dispositivos.

5.2. DIVULGACIÓN DE RESULTADOS

El trabajo de investigación ha sido presentado en tres congresos:

Evento: I Congreso de Materiales y II Encuentro Nacional de Ciencia y Tecnología de Materiales.

Lugar y fecha: Bucaramanga, 1 – 5 de noviembre de 2001.

Título: Obtención de Varistores de Óxido de Cinc con Óxido de Praseodimio y Cobalto. A. M. Cruz, H. Ávila, M. S. Castro, J. E. Rodríguez – Páez.

Modalidad: Póster.

Evento: IV Feria Empresarial Universidad del Cauca.

Lugar y fecha: Popayán, Noviembre 28 y 29 de 2002.

Título: Obtención de varistores del sistema Zn – Pr – Co. H. Ávila, A. M. Cruz, J. E. Rodríguez – Páez.

Modalidad: Exposición.

Evento: VI Reunión Nacional de Electrocerámica y V Conferencia Iberoamericana.

Lugar y Fecha: Castellón – España, Universidad Jaime I, 19 – 21 de junio de 2003.

Título: Estudio Comparativo de dos Métodos de Síntesis para la Obtención de Polvos Cerámicos de ZnO - Pr₂O₃ – CoO. H. Ávila, A. M. Cruz, A. C. Caballero, M. Villegas, J. E. Rodríguez – Páez.

Modalidad: Póster

Además se cuenta con dos publicaciones en revistas internacionales sobre materiales y una tercera publicación está en trámite.

✍ A. M. Cruz, H. Ávila, M. S. Castro, J. E. Rodríguez-Páez, “Síntesis de Cerámicos de ZnO dopados con praseodimio y cobalto”, *Mat. Res.* **6** [2] 211 –217 (2003).

✍ H. Ávila, A. M. Cruz, M. Villegas, A. C. Caballero, J. E. Rodríguez – Páez, “Estudio Comparativo de dos Métodos de Síntesis para la Obtención de Polvos Cerámicos de ZnO - Pr₂O₃ – CoO”, *Bol. Soc. Cerám. y Vidr.*, aceptado para publicación (2003).

✍ A. M. Cruz, H. Ávila, M. Villegas, A. C. Caballero, J. E. Rodríguez – Páez, “Efecto del Método de Síntesis de la Materia Prima Sobre la Microestructura y Propiedades Eléctricas de los Varistores del Sistema Zn – Pr – Co”, *Bol. Soc. Cerám. y Vidr.*, enviado para publicación (2003).

5.4. FUTUROS TRABAJOS

El trabajo de investigación sobre varistores del sistema Zn – Pr – Co, presentado en este documento fue una visión general sobre la síntesis procesamiento y caracterización de estos dispositivos pero existen muchos aspectos en los que se podría abordar más con el fin de optimizar la obtención y por lo tanto las características eléctricas finales de los dispositivos.

A continuación se presentan una serie de propuestas de estudio de acuerdo a los resultados obtenidos de esta investigación:

Estudio sobre la naturaleza del gel que se conforma durante el método de coprecipitación controlada:

En el capítulo III (Resultados y Discusión), se mencionó la aparición de un gel transparente y viscoso al someter las muestras obtenidas por el método de coprecipitación a un tratamiento en rotavapor, pero la naturaleza de este gel no fue objeto de estudio en el presente trabajo. Sería importante determinar los complejos presentes en el gel, analizar si el uso de acetatos como precursores hace que el gel se forme con estas características o por el contrario su formación depende de las variables involucradas en el secado, tales como la temperatura o el número de revoluciones utilizadas, etc.

Estudio de los tiempos de tratamiento térmico inicial realizado a la materia prima:

En el presente trabajo se realizaron cuatro tratamientos térmicos sobre la materia prima después de ser sintetizada: 450°C/8h, 450°C/16h, 500°C/8h y 600°C/3h. Los mejores resultados en la caracterización eléctrica y microestructural se dieron a la temperatura de 500°C/8h, pero 8 horas de tratamiento puede ser un tiempo exagerado debido a que se puede estar favoreciendo la formación de aglomerados que impiden la posterior densificación de las muestras. Una vez definida la temperatura de tratamiento en 500°C se debe hacer un estudio de tiempos de tratamiento a esta temperatura con el fin de determinar cuál es el óptimo para que las características eléctricas finales sean las mejores.

Estudio del procesamiento cerámico de las muestras obtenidas:

Así como es importante definir el tiempo de tratamiento térmico óptimo de los polvos cerámicos también lo es definir la presión óptima y el tiempo óptimo de sinterización debido a que la microestructura final de la muestra es quien definirá las propiedades eléctricas finales de los dispositivos.

Molienda previa de los polvos cerámicos:

Es evidente que uno de los principales problemas encontrados en la fabricación de varistores del sistema Zn – Pr – Co, es la existencia de aglomerados en la materia prima lo cual ocasiona problemas en el procesamiento debido a la baja densificación de las muestras y al alto porcentaje de porosidad que estas presentan. Con el fin de solucionar este problema podría implantarse un sistema de molienda previa de los polvos (ver detalles en anexo 1), así se podría garantizar la desaparición de los aglomerados y así optimizar la síntesis de la materia prima.

Caracterización eléctrica de los dispositivos:

La obtención de las curvas corriente – voltaje es uno de los aspectos más importantes en la caracterización de varistores debido a que de ella se obtienen los parámetros eléctricos que caracterizan estos dispositivos. Actualmente el laboratorio de materiales de la Universidad del Cauca no cuenta con un dispositivo de medida que permita obtener dichas curvas. Por esto se podría implementar un montaje instrumental que permitiera al usuario aplicar un voltaje a la muestra y posteriormente obtener la respuesta del dispositivo, así se garantizaría que la materia prima procesada reúne los requisitos microestructurales necesarios para dar una respuesta eléctrica positiva.

Análisis Microestructural:

La Universidad del Cauca en este momento cuenta con una unidad de Microscopía que posee un microscopio óptico que podría ser utilizado para el análisis microestructural de las muestras obtenidas. Una vez tomadas las fotografías correspondientes, esta información puede ser procesada y analizada en el laboratorio de Óptica y Láser del Departamento de Física con ayuda de los paquetes computacionales con los que allí se cuenta (ver detalles en anexo 2).

Mejora de propiedades eléctricas:

La razón principal por la cual el ZnO presenta el efecto varistor es la introducción de dopantes en su estructura. El praseodimio es el catión formador de barrera y se ubica en los bordes de grano de ZnO y el cobalto es el catión responsable de la no-linealidad del dispositivo y es quien reemplaza al Zn intersticial en la estructura hexagonal de ZnO. De acuerdo a los resultados obtenidos en este trabajo con estos dos dopantes se logran unos valores de coeficiente de no-linealidad, voltaje

de ruptura y corriente de fuga bastante buenos, pero se podrían obtener mejores resultados si se introduce un tercer dopante al sistema, el óxido de lantano. El lantano entraría como formador de barrera al igual que el praseodimio.

REFERENCIAS
BIBLIOGRAFICAS

- [1] J.N., *The properties, physics and design of semiconductor devices*, D. Von Nostrand Company Inc. 1959.
- [2] L.M. Levinson, H.R. Philipp, "Zinc Oxide Varistors – A Review", *J. of Appl. Phys*, **65** [4] 639-646 (1986).
- [3] J.D. Harnden Jr, F.D. Martzloff, W.G. Morris, F.G. Golden, *Electronics-Technical articles*, (1972).
- [4] R. Einzinger, "Metal oxide Varistors", *Mater. Sci.*, **17** 299-321 (1987).
- [5] Tomado de la página web www.ifent.org
- [6] D.R. Clarke, "Varistor Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **82** [3] 485-502 (1999).
- [7] M. Matsuoka, "Non-Ohmic Properties of Zinc Oxide Ceramics", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **10** [6] 736-746 (1971).
- [8] H. Leszek, *Semiconductors Ceramics: grain boundary effects*, Ellis Horwood Series in Physics and its applications, (1994).
- [9] P.R. Emtage, "The Physics of Zinc oxide Varistors", *J. of Appl. Phys.*, **4**, **8** [10] 4372-4383 (1977).
- [10] Y. Nakamura, T. Harada, H. Kuribara, A. Kishimoto, N. Motohira, H. Yanagida, *J. Am. Ceram. Soc.*, **82** [11] 3069-3074 (1999).
- [11] Lionel M. Levinson and H.R. Philipp, "The Physics of Metal Oxide Varistors", *J. Appl. Phys.*, **46** [3] 1332-1340 (1975).
- [12] J. H. Werner, H. H. Guttler, "Barrier Inhomogeneities at Schottky Contacts", *J. Appl. Phys.*, **69** [2] 1522 (1991).
- [13] R. Einzinger, "Metal Oxide Varistors", *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **17** 299-321 (1987).
- [14] T. K. Gupta, "Aplication of Zinc Oxide Varistors", *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** [7] 1817 – 1840 (1990).
- [15] T. R. N. Kutty, S. Ezhilvalavan, "The influence of Bi₂O₃ Nonstoichiometry on the Nolinear Property of ZnO Varistors", *Mater. Chem.*, **68A**189 (1964).
- [16] H. F. Diemel, "Silicon Carbide Varistors: Properties and Construction", *Bell. Lab. Rec.*, **34**, 407-411 (1956).

- [17] M. Matsuoka, T. Masuyama, Y. Iida, "Voltage Nonlinearity in Zinc Oxide ceramics Doped with Alkali-Earth Metal Oxide", *Jpn. J. Appl. Phys*, **8**, 1275-1276 (1969).
- [18] L. M. Levinson (Ed.), Ceramic Transactions, Vol 3, *Advances in Varistor Technology*, Am. Ceram. Soc., Westerville, OH 1989.
- [19] J. S. Kresge, E. C. Sakshaug, H. Fishman, H. F. Ellis, "A History of the Development of Metal Oxide Technology at GE for Utility System Surge Arresters", ver ref 18 207-218.
- [20] R. Einzinger, "Metal Oxide Varistors Action – A Homojunction Breakdown Mechanism", *Appl. Surf. Sci.* **1**, 329-340 (1978)
- [21] T. R. N. Kutty, S. Ezhilvalavan, "The Influence of Bi₂O₃ Nonstoichiometry on the Nonlinear Property of ZnO Varistors", *Mater. Chem.*, **68A**189 (1964).
- [22] W. G. Morris, J. W. Cahn, "Adsorption and Microphases at Grain Boundaries in Non – Ohmic Zinc Oxide Ceramics Containing Bismuth Oxide", 223-234 in *Grain Boundaries in Engineering Materials*, edited by J. L. Walter, J. H. Westbrook, D. A. Woodford. Claitors, Baton Rouge, La, 1975.
- [23] D. Ganguli, M. Chatterge, *Ceramic Powder Preparation a Handbook*, Kluwer Academic Publishers, 1997.
- [24] B. Tezak, "Methorics of the Precipitation from Electrolytic Solutions", *Croat. Chem. Acta*, **40** [2] 63-78 (1968).
- [25] S. Kumar, G. L. Messing, "Synthesis of Barium Titanate by Basic pH Pechini Process", *Mat, Res. Soc. Symp.*, **271** (1992).
- [26] R.A. Serway, *Física Tomo II*, Ed. Mc Graw-Hill, 1993.
- [27] L. L. Hench, R. W. Gould, *Characterization of ceramics*, Marcel Dekker, Inc. 1971.
- [28] P.J. Grungy, G.A. Jones, *Electron Microscopy in the Study of Materials*, ED Edward Arnold, 1976.
- [29] M. N. Rahaman, *Ceramic Processing and Sintering*, Marcel Dekker, Inc. 1998.

- [30] J. A. De Saja, *Introducción a la Física de los Materiales*, Ed Universidad de Valladolid, 2000.
- [31] R. M. German, *Sintering Theory and Practice*, Ed John Wiley and Sons, Inc. 1996.
- [32] Jolivet, JP. *Metal oxide chemistry and synthesis*, John Wiley and Sons, Ltd, 2000.
- [33] A. Vidal, *Determinación de los Complejos Intermedios del Sistema $Zn(CH_3COO)_2 - NH_4OH - H_2O$ Durante la Síntesis de ZnO por el Método de Coprecipitación Controlada*, Trabajo de Grado Departamento de Química, Universidad del Cauca (2003).
- [34] H. Ávila, *Síntesis y Caracterización de Polvos Cerámicos del Sistema Zn – Pr – Co Obtenidos a Través de los Métodos de Coprecipitación y Precursor Polimérico*, Trabajo de Grado Departamento de Química, Universidad del Cauca (2003).
- [35] J. E. Rodríguez-Páez, A. C. Caballero, M. Villegas, C. Moure, P. Durán, J. F. Fernández, "Controlled Precipitation Methods: Formation Mechanism of ZnO Nanoparticles", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21**, 925-930 (2001).
- [36] E. A. Olugbade, M. Trontelj, "Synthesis and Characterization of Fine Particles of Pr-Co Oxides" en *Euroceramics II* editado por G. Ziegler y H. Hausner, Augsburg, 2067-2071(1991).
- [37] A. M. Cruz, H. Ávila, M. S. Castro, J. E. Rodríguez-Páez, "Síntesis de Cerámicos de ZnO dopados con praseodimio y cobalto", *Mat. Res.*, **6** [2] 211-217, 2003.
- [38] B. F. Baes, R. E. Mesmer, *The hydrolysis of cations*, John Wiley & Sons, Inc, 1976.
- [39] A. Kawai, Y. Sugahara, I. Y. Park, K Kuroda, C. Kato, "Preparation of Zinc oxide Powders from 2-dimensional hydroxy-zinc complexes of basic zinc acetate, chloride and nitrate, en ceramic *Powder Science IV Ceramic Transactions* Vol. 22, editado por S. Hirano, G. L. Messing y H. Hausner, *Am. Ceram. Soc., Inc.*, 75-80 (1991).

- [40] P. Bérnard, J. P. Auffrédic, D. Louër, "An X-ray Powder Diffraction Study of Amine Zinc Hydroxide Nitrate", *Power Diff.*, **10**(1),20-24 (1995).
- [41] W. Stählin, H. R. Oswald, " The crystal structure of Zinc Hydroxide Nitrate, $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ ", *Acta Cryst.*, B26, 860-863 (1970).
- [42] S.A. Pianaro, P.R. Bueno, E. Longo, J.H Varela, "A new SnO_2 – based varistor system", *J. Mat. Sci. Lett.*, 14, 692 – 694.
- [43] W.K. Bacelar, M.M. Oliveira, V.C. Souza, E. Longo, E.R. Leite, J.A. Varela, "Influence of the oxygen adsorbed on tin varistors doped with Co, Mn and Cr oxides", *J. Mater. Sci.: Materials Electronics* 13, 409 – 414 (2002).
- [44] K. Mukae, "Zinc Oxide Varistors with Praseodimium Oxide". *Am. Ceram. Soc.*, **66** [9] 1329-1331 (1987).

ANEXOS

ANEXO1**Sistema de molienda en atrición para materias primas de varistores del sistema Zn – Pr – Co**

Uno de los principales problemas encontrados en la fabricación de varistores del sistema Zn – Pr – Co es la porosidad de los dispositivos obtenidos utilizando la materia prima sintetizada por rutas químicas y que comúnmente presenta grandes aglomerados.

El problema de presencia de aglomerados en la materia prima y de presencia de porosidad en los dispositivos obtenidos se puede eliminar a través de una molienda de la materia prima en un molino de atrición.

El sistema propuesto para la molienda de las muestras está esquematizado en la Figura A1.1.

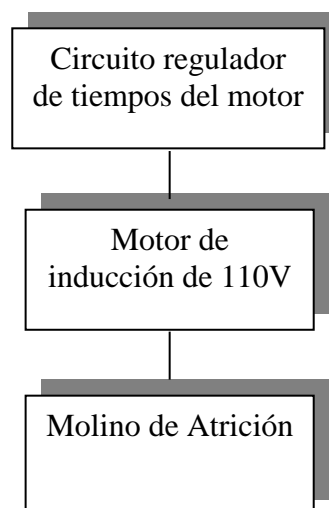


Figura A1.1. Esquema del sistema utilizado para la molienda de las materias primas de los varistores del sistema Zn – Pr – Co.

El molino de atricción, Figura A1.2, está unido a un motor de inducción que es a su vez controlado por un circuito electrónico que permite que el motor accione el molino durante 30 minutos y descansa durante 15 minutos para evitar problemas de sobrecalentamiento en el sistema debido a que la molienda requerida en las muestras es de 1 a 5 horas con el objeto de eliminar completamente los aglomerados.

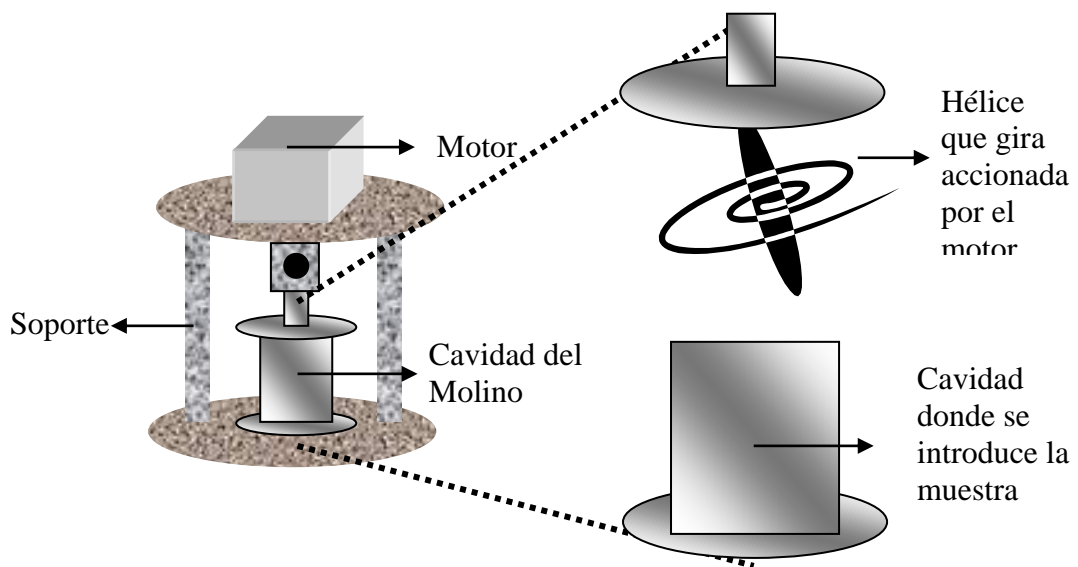


Figura A1.2. Esquema del molino de atricción.

El circuito que controla los tiempos de operación del motor, Figura A1.3, consta de un triac conectado al motor que dispara la corriente cuando se necesita que el motor se encienda y la corta cuando se necesita que el motor pare su operación.

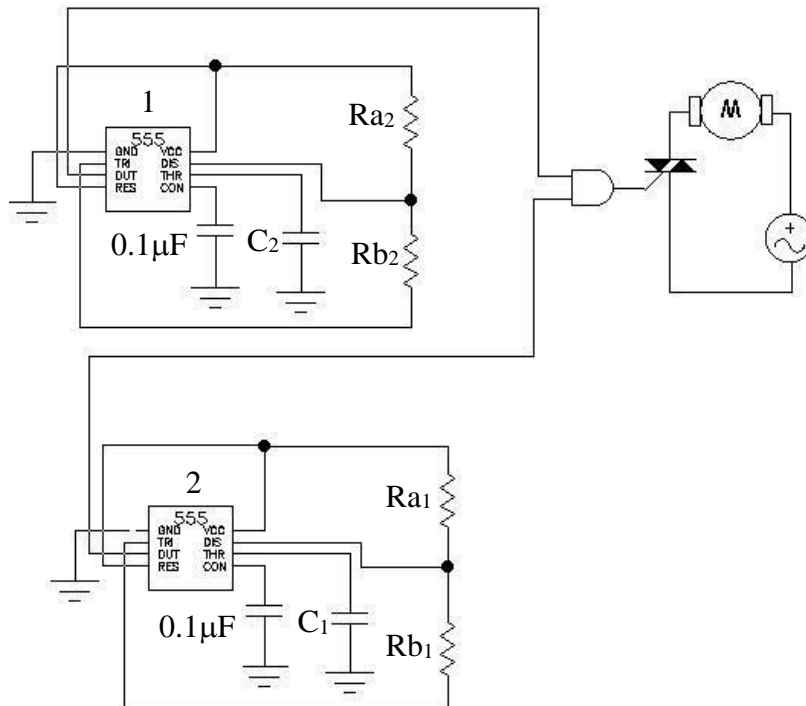


Figura A1.3. Circuito controlador de los tiempos de operación del motor.

El oscilador 1 está configurado en modo astable para que sea el encargado de regular los tiempos de operación del motor. Se requiere que el motor opere 30 minutos y esté inactivo durante 15 minutos, entonces:

$$\begin{aligned} t_1 &= (Ra_1 + Rb_1)C_1 \cdot 0.693 \\ t_2 &= RC_1 \cdot 0.693 \end{aligned} \quad (\text{A.1.1.})$$

Sabiendo que t_1 son los 30 minutos de molienda y t_2 son los 15 minutos de descanso y C_1 es una capacitancia de $330\mu\text{F}$, entonces por las ecuaciones A.1.1. Ra_1 tiene un valor de $3.91\text{ M}\Omega$ y Rb_1 tiene un valor de $3.93\text{ M}\Omega$.

El oscilador 2 también está configurado en modo estable de manera que sea quien controle la velocidad de operación del motor. En este caso tenemos que:

$$T = 0.693(Ra_2 + 2Rb_2)C_2 \quad (\text{A1.2})$$

Así si se fijan los valores de C_2 en $100 \mu\text{F}$, Rb_2 en $10 \text{ K}\Omega$ y T en 2.6 s , por la ecuación A1.2. el valor de Ra_2 será $18 \text{ K}\Omega$.

ANEXO 2

Sistema de análisis microestructural por medio de la Microscopía Óptica

La unidad de Microscopía de la Universidad del Cauca cuenta actualmente con un microscopio óptico que permiten realizar un análisis microestructural de las piezas cerámicas sinterizadas que se procesan en el Laboratorio de Materiales a cargo del grupo CYTEMAC del Departamento de Física. De esta técnica de caracterización se puede obtener información cualitativa de la distribución de tamaño de grano de las piezas realizando un procesamiento óptico a las fotografías obtenidas del microscopio. Una vez obtenida la fotografía esta puede ser analizada en el programa IMAQ™ Vision Builder, convirtiéndola previamente a un sistema binario, es decir que solo se distinguen los granos de color blanco y las regiones no definidas de color negro, tal como lo indica la figura A3.1.

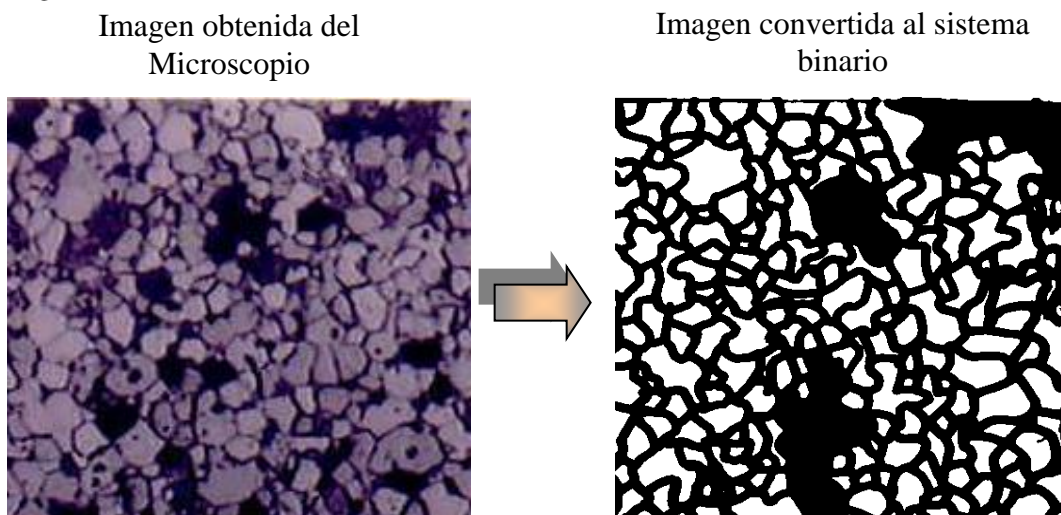


Figura A3.1. Cambio de las imágenes de Microscopía óptica a sistema binario.

Dentro del panel principal del programa se crea una rutina de análisis, figura A3.2. Ésta consta de cuatro pasos básicos.

Bejín

Spatial Calibration

Threshold

Basic Morphology

Filtler Particle

End

Spatial Calibration: En este paso se establece un patrón de calibración. Teniendo en cuenta el aumento utilizado en el microscopio óptico se puede hacer una relación entre el tamaño real de la imagen y el tamaño en la fotografía, con el fin de que los datos de tamaño de grano obtenidos sean reales y en las unidades requeridas.

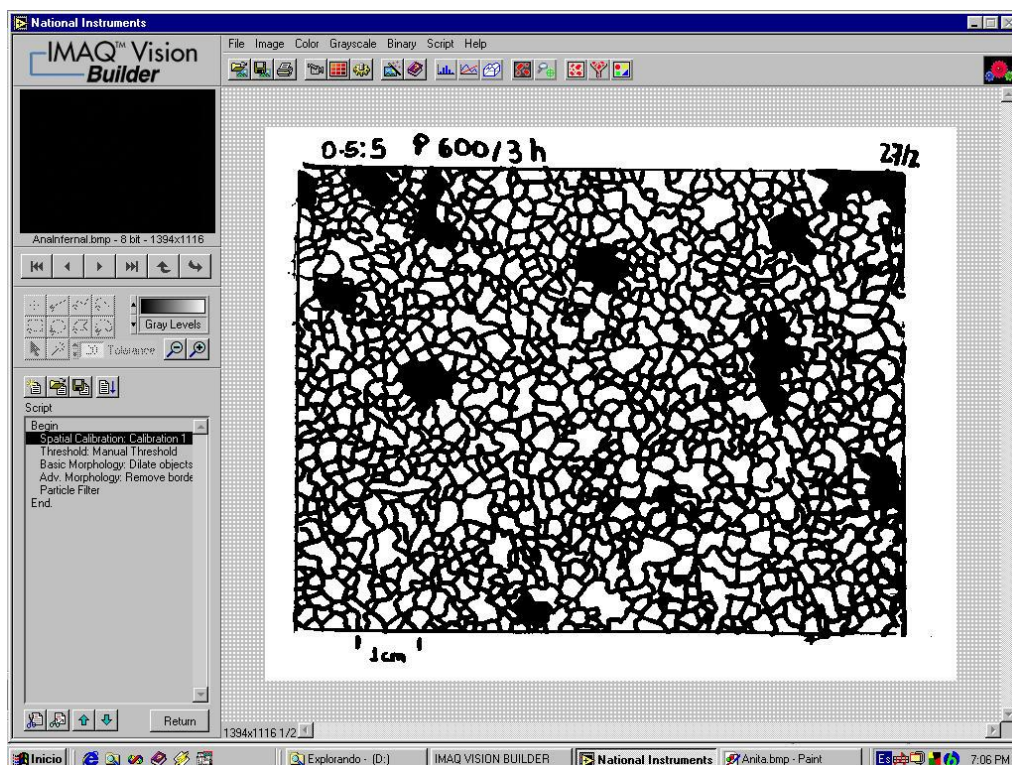


Figura A3.2. Panel principal del programa IMAQ™ Vision Builder.

Threshold: Esta opción permite hacer la conversión de la fotografía al sistema binario dentro del programa, además también define los límites de trabajo dentro de la fotografía.

Basic Morphology: Los bordes de grano dibujados en la imagen convertida a sistema binario pueden ser gruesos y esto ocasiona que la medida del tamaño de grano realizada no sea tan precisa. Esta opción permite suavizar estos bordes de grano haciendo las líneas más delgadas.

Filter Particle: En la Figura A3.3. se muestra la ventana de presentación de resultados de la rutina ejecutada. Esta opción permite hallar el área o diámetro máximo, mínimo y medio de los granos existentes en la fotografía. Con el valor máximo y mínimo obtenidos se puede dar una estimación de la distribución de tamaño de grano existente en la muestra.

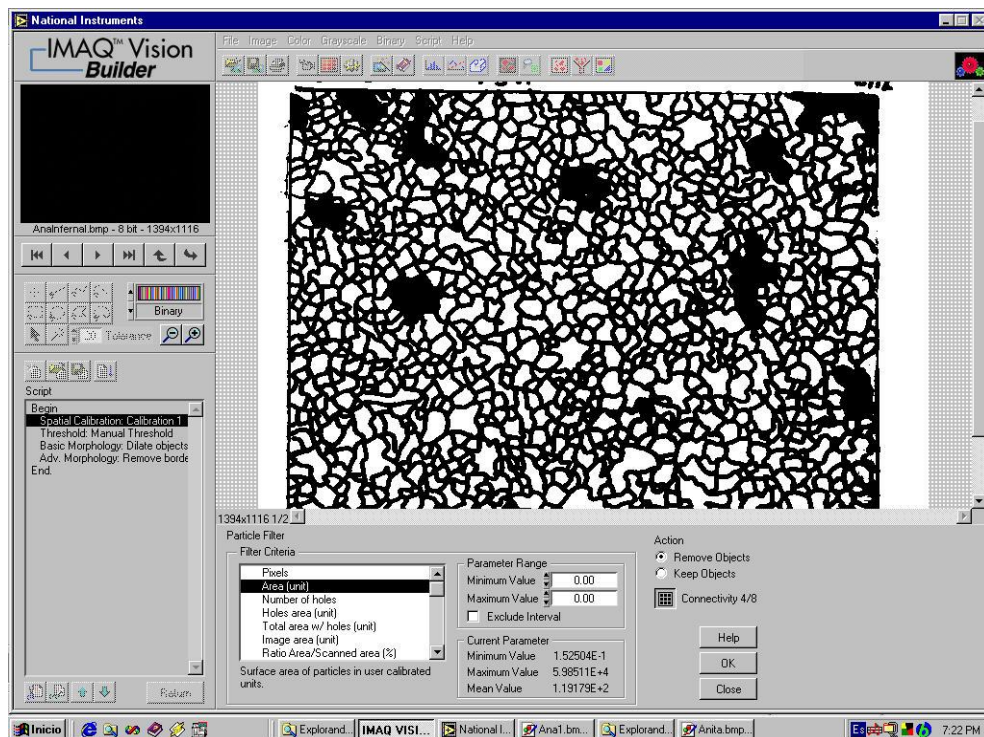


Figura A3.3. Ventana de presentación de resultados.