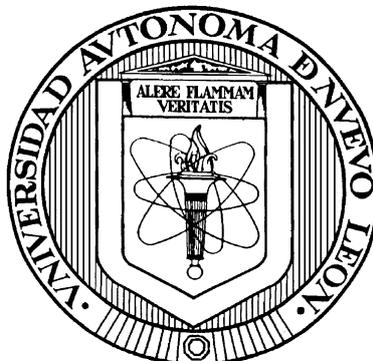


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS



**DETERMINACIÓN DE LAS CONDICIONES DE SUBENFRIAMIENTO Y DE
LA CINÉTICA DE CRISTALIZACIÓN PARA MATERIALES VÍTREOS DE
BaO-TiO₂-Nb₂O₅-Al₂O₃-B₂O₃ PARA SU APLICACIÓN COMO
PRECURSORES DE NIOBATOS DE BARIO.**

Por

I.Q. CARLOS ANDRES VILLARREAL OROZCO

**Como requisito parcial para obtener el grado de
MAESTRO EN CIENCIAS
CON ORIENTACIÓN EN QUÍMICA DE LOS MATERIALES**

Octubre, 2020

RESUMEN

Carlos Andres Villarreal Orozco

Fecha de graduación: Diciembre 2014

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del Estudio: DETERMINACIÓN DE LAS CONDICIONES DE SUBENFRIAMIENTO Y DE LA CINÉTICA DE CRISTALIZACIÓN PARA MATERIALES VÍTREOS DE BaO-TiO₂-Nb₂O₅-Al₂O₃-B₂O₃ PARA SU APLICACIÓN COMO PRECURSORES DE NIOBATOS DE BARIO.

Número de páginas: 122

Candidato para el grado de Maestro en Ciencias con orientación en Química de los Materiales.

Área de estudio: Química de los Materiales

Propósito y Método de estudio: Obtener un vidrio estable, libre de cristalización espontánea, estableciendo las condiciones adecuadas de subenfriamiento de los fundidos, determinar la cinética de cristalización del sistema BaO-TiO₂-Nb₂O₅-Al₂O₃-B₂O₃ para controlar el desarrollo de fases cristalinas dentro de la matriz vítrea, determinar las propiedades dieléctricas del vitrocerámico obtenido. Se analizaron las características estructurales y térmicas, tanto de los vidrios como de los vitrocerámicos por medio de DRX y ATD. El estudio de la cinética de cristalización se realizó utilizando ATD, estableciendo así las condiciones óptimas para la obtención de materiales vitrocerámicos. La caracterización dieléctrica del vitrocerámico se hizo por medio de EIE.

Conclusiones y contribuciones: Es posible obtener un vidrio libre de cristalización espontánea dentro del sistema de BaO-TiO₂-Nb₂O₅-Al₂O₃-B₂O₃, por medio de las condiciones de subenfriamiento establecidas. Los parámetros cinéticos indican que se tiene un crecimiento cristalino del tipo interfacial y volumétrico, las propiedades dieléctricas sitúan al vitrocerámico como un componente de capacitores clase I con aplicación en circuitos de sintonía y redes de RC usados en equipos de instrumentación y telecomunicaciones.

Firma del asesor: _____
Dr. Juan Jacobo Ruíz Valdés

ÍNDICE

Resumen.....	2
Índice de tablas.....	7
Índice de figuras.....	8
Capítulo 1.- Introducción.....	12
1.1 El vidrio.....	15
1.1.1 Etimología.....	15
1.1.2 Definición.....	16
1.1.3 Transformación vítrea.....	20
1.1.4 Cristaloquímica del vidrio.....	22
1.2 Vitrocerámicos.....	23
1.2.1 Aplicaciones de los vitrocerámicos.....	26
1.2.2 Formación de vitrocerámicos.....	27
1.2.3 Velocidades de nucleación y crecimiento cristalino.....	29
1.3 Condiciones de subenfriamiento.....	33
1.4 Cinética de cristalización.....	34
1.5 Propiedades dieléctricas.....	35
1.5.1 Dieléctricos y polarización.....	36

1.5.2 Dieléctrico ideal.....	40
1.5.3 Capacitores.....	41
Capítulo 2.- Antecedentes.....	42
2.1 Historia de los vitrocerámicos.....	42
2.2 Síntesis de materiales cerámicos con propiedades dieléctricas.....	43
2.3 Síntesis de materiales cerámicos y vitrocerámicos con fases de bario-niobio con propiedades dieléctricas.....	47
2.4 Determinación de la cinética de cristalización.....	50
Capítulo 3.- Justificación, hipótesis y objetivos.....	53
3.1 Justificación.....	53
3.2 Aporte científico.....	54
3.3 Originalidad.....	54
3.4 Hipótesis.....	55
3.5 Objetivo general.....	55
3.6 Objetivos específicos.....	56
3.7 Metas.....	57
Capítulo 4.- Metodología.....	58
4.1 Materias primas.....	59

4.2	Determinación de las condiciones de subenfriamiento.....	60
4.3	Determinación de la cinética de cristalización.....	65
4.3.1	Efecto del tamaño de partícula sobre la cristalización.....	66
4.3.2	Determinación del intervalo de temperatura de nucleación y temperatura de nucleación máxima.....	66
4.4	Obtención de vitrocerámicos.....	68
4.5	Técnicas de caracterización.....	69
4.5.1	Análisis térmico diferencial (ATD).....	69
4.5.2	Difracción de rayos-X en polvos (DRX).....	70
4.5.3	Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE).....	71
4.6	Disposición de los residuos generados.....	73
Capítulo 5.- Resultados y discusión.....		74
5.1	Determinación de las condiciones de subenfriamiento.....	74
5.2	Determinación de la cinética de cristalización.....	86
5.2.1	Preparación de las muestras.....	86
5.2.2	Determinación del parámetro de Avrami (n) por el método de Ozawa.....	88
5.2.3	Determinación de la energía de activación (E_a) por el método de Kissinger.....	94

5.2.4 Determinación del índice morfológico (m) por el método de Kissinger-Matusita-Sakka.....	95
5.2.5 Determinación de la energía de activación (E_a) y el factor de frecuencia (K_0) por la aproximación de Augis-Bennett	97
5.2.6 Determinación de la temperatura de nucleación máxima y del intervalo de temperatura de nucleación.....	101
5.3 Obtención del vitrocerámico.....	104
5.4 Determinación de los parámetros dieléctricos.....	106
5.4.1 Preparación de las muestras.....	106
5.4.2 Permitividad relativa (o constante dieléctrica), ϵ_r	109
5.4.3 Factor de disipación, $\tan \delta$	110
Capítulo 6.- Conclusiones.....	115
Referencias bibliográficas.....	119

Índice de tablas

Tabla 1.	Composiciones con tendencia a la vitrificación.....	74
Tabla 2.	Variables para el molde de acero inoxidable.....	82
Tabla 3.	Variables para el molde de grafito.....	83
Tabla 4.	Flujo de calor retirado por cada molde.....	83
Tabla 5.	Velocidad de calentamiento y tamaño de partícula de las muestras de vidrio.....	86
Tabla 6.	Parámetros cinéticos del sistema $\text{BaO-TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ en función del tamaño de partícula.....	98
Tabla 7.	Temperaturas de nucleación de las muestras.....	103

Índice de figuras

Figura 1.	Efecto de la temperatura en la entalpía de un fundido formador de vidrio.....	21
Figura 2.	Proceso de formación de un vitrocerámico.....	24
Figura 3.	Imágenes esquemáticas de (A) vidrio, (B) cristal, (C) vitrocerámico.....	26
Figura 4.	Variación de las velocidades de nucleación y crecimiento cristalino en vidrios en función de la temperatura.....	29
Figura 5.	Polarización electrónica a) en ausencia de un campo eléctrico exterior y b) al aplicar un campo eléctrico.....	38
Figura 6.	Polarización por orientación a) en ausencia de un campo eléctrico exterior y b) al aplicar un campo eléctrico.....	39
Figura 7.	Crisol de platino.....	61
Figura 8.	Horno Lindenberg-Blue M de alta temperatura (1500 °C).....	62
Figura 9.	Placa de acero inoxidable.....	62
Figura 10.	Molde de acero inoxidable.....	63
Figura 11.	Molde de grafito.....	63
Figura 12.	Analizador térmico ATD-TGA, TA Instruments modelo SDT 2960, Laboratorio de Materiales III F.C.Q., U.A.N.L.....	64

Figura 13.	Horno eléctrico Vulcan 3550.....	69
Figura 14.	Difractómetro de rayos-X en polvos, SIEMENS D-5000.....	71
Figura 15.	Espectroscopio de impedancia, HP-4228.....	72
Figura 16.	Muestra de vidrio con cristalización espontánea vaciada sobre la placa de acero inoxidable.....	76
Figura 17.	Cilindro de vidrio vaciado en molde de acero inoxidable.....	76
Figura 18.	Cilindro de vidrio vaciado en molde de grafito.....	77
Figura 19.	Intervalo de temperatura de los moldes.....	78
Figura 20.	Cilindros de vidrio vaciados en molde de acero inoxidable calentado a 550 °C.....	79
Figura 21.	Imagen del cilindro con vitrificación en área radial y longitudinal, de composición M2 vaciado en molde de acero inoxidable a 550 °C.....	80
Figura 22.	Disposición de los moldes para formar láminas de vidrio.....	81
Figura 23.	Láminas de vidrio de composición M4 vaciadas sobre moldes de acero inoxidable y grafito a 600 °C.....	81
Figura 24.	Muestra de vidrio libre de cristalización y fracturas.....	84
Figura 25.	Difractograma del vidrio de composición M3 subenfriado a 550 °C.....	85
Figura 26.	Curva DTA del vidrio de composición M3 subenfriado a 550 °C.....	85

Figura 27.	Pico de cristalización para la composición M3 con un tamaño de partícula de 250 a 300 μm a 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$	87
Figura 28.	ATD del vidrio con un tamaño de partícula $\leq 45 \mu\text{m}$ a cuatro velocidades de calentamiento.....	89
Figura 29.	ATD del vidrio con un tamaño de partícula de 125-150 μm a cuatro velocidades de calentamiento.....	89
Figura 30.	ATD del vidrio con un tamaño de partícula de 250-300 μm a cuatro velocidades de calentamiento.....	90
Figura 31.	ATD de los monolitos de vidrio de $20 \pm 5 \text{ mg}$ a cuatro velocidades de calentamiento.....	90
Figura 32.	Área total bajo la curva del pico de cristalización del vidrio con un tamaño de partícula de 250 a 300 μm a 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$	91
Figura 33.	Área parcial bajo la curva del pico de cristalización del vidrio con un tamaño de partícula de 250 a 300 μm a 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$	92
Figura 34.	Cálculo del parámetro de Avrami para el tamaño de partícula $\leq 45 \mu\text{m}$	92
Figura 35.	Cálculo de E_a para el tamaño de partícula de 250-300 μm	95
Figura 36.	Cálculo de m para el tamaño de partícula de 125-150 μm	96
Figura 37.	Cálculo de E_a y K_0 para el monolito de $20 \pm 5 \text{ mg}$	98
Figura 38.	Valores de n y m para varios mecanismos de cristalización.....	99

Figura 39.	Intervalo de temperaturas donde se espera que ocurra la nucleación.....	102
Figura 40.	$1000/T_p$ en función de la temperatura de nucleación de la muestra M3.....	103
Figura 41.	$(\delta T)_p$ en función de la temperatura de nucleación para la muestra M3.....	104
Figura 42.	Segundo tratamiento térmico del vidrio.....	105
Figura 43.	Muestra de vitrocerámico.....	105
Figura 44.	Fases presentes en el vitrocerámico.....	106
Figura 45.	Cuadros de material vitrocerámico.....	107
Figura 46.	Cuadros de material vitrocerámico recubiertos con plata coloidal.....	107
Figura 47.	Circuito RC en paralelo.....	108
Figura 48.	Montaje de las muestras de vitrocerámico en la celda para mediciones de impedancia.....	108
Figura 49.	Valores de permitividad relativa, ϵ_r , en función de la frecuencia para la muestra M3.....	111
Figura 50.	% tan δ en función de la frecuencia.....	112
Figura 51.	Diagrama de Nyquist del vitrocerámico.....	113

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

El intenso y continuo desarrollo de la tecnología, principalmente el de las tecnologías de dispositivos electrónicos ha llevado a dirigir los esfuerzos de estudiar y desarrollar nuevos materiales con propiedades superiores a las de los existentes, ya sea para aumentar su capacidad, disminuir su tamaño o ambas, siendo ésta la tendencia a seguir. En virtud de lo anterior se han propuesto diferentes rutas de síntesis para preparar materiales o pequeñas modificaciones a los pasos de síntesis tradicionales para mejorarlos ya que la morfología de un material determina en gran medida sus propiedades y el desempeño de las mismas [1].

Tal es el caso de los materiales cerámicos que continuamente se siguen estudiando, sintetizando y mejorando, es decir se encuentran en un proceso de continua evolución; desde la cerámica convencional consistente en familias de larga tradición histórica como lo son las porcelanas, terracotas y lozas, hasta la cerámica avanzada que tiene uso en la electrónica como componente en transductores, capacitores, inductores, resistores, etc.; materiales estructurales avanzados como, componentes en motores de alta eficacia, herramientas de corte, prótesis dentales y materiales de construcción como los cermets.

En la segunda mitad del siglo XX se produjo una profunda transformación en el campo de los materiales, en general, y de los materiales cerámicos, en particular. La vertiginosa evolución de los productos y de los procesos de fabricación, que se ha presenciado en los últimos años, ha tenido su origen en una revolución del pensamiento. Esta revolución ha tenido la virtud de abrir las puertas a una mayor creatividad científica y a una mejor aplicación de los nuevos conocimientos científicos logrados [2].

Los ceramistas dirigieron su enfoque hacia conocimientos tan interesantes como: imperfecciones reticulares en sólidos cristalinos, dislocaciones en cristales, nucleación y crecimiento de cristales, diagramas de equilibrio, estudios cinéticos de reacciones en las que intervienen sólidos, cinética y mecanismos de las transformaciones de fase, la cinética de cristalización, entre muchos más.

En este contexto, es de gran importancia la síntesis de materiales cerámicos avanzados cuyas propiedades eléctricas, magnéticas, ópticas, mecánicas, etc., permitan emplearlos como componentes electrónicos.

Específicamente, dentro de los materiales cerámicos avanzados usados como parte de componentes electrónicos se encuentra el titanato de bario (BaTiO_3), material ferroeléctrico de los más ampliamente utilizados en la industria electrónica en la fabricación de capacitores cerámicos de multicapa, termistores, memorias dinámicas de acceso aleatorio (conocidas como

DRAM's, por sus siglas en inglés) y sensores piezoeléctricos, debido a sus excelentes propiedades tales como alta permitividad (>1000 , relativa, adimensional), altas constantes dieléctricas, alta resistividad aislante y propiedades ferroeléctricas y piezoeléctricas [3]. Sin embargo, estas propiedades eléctricas dependen fuertemente de la microestructura, así como, de la composición química; por lo tanto, el método de preparación influye significativamente en el desempeño del cerámico [1].

Diferentes técnicas de síntesis y densificación del titanato de bario tales como la reacción en estado sólido (más utilizada convencionalmente); así como, las técnicas de química suave, como el método solvotermal, método sol-gel, co-precipitación, etc., generan defectos microestructurales como poros y grietas, afectando sus propiedades eléctricas [1]. Estos defectos en el BaTiO_3 se originan principalmente por la dificultad de controlar el crecimiento de los granos y densificar el material. De esta manera, ha surgido la necesidad de obtener nuevas fases de Ba, cuyas propiedades sean análogas a las del titanato.

En la industria electrónica se han llevado a cabo diversos estudios en los que se ha desarrollado y utilizado fases de bario-plomo con excelentes propiedades dieléctricas pero que inevitablemente causan problemas medioambientales debido a la toxicidad del óxido de plomo, por lo que es necesario buscar materiales libres de plomo. Sin embargo, se han obtenido diferentes fases tales como niobato de bario, niobato de bario-estroncio, niobato de bario-hierro, etc., pero el problema es que los defectos persisten ya

que, en las rutas de síntesis antes mencionadas se obtienen, como productos, dichas fases en polvos finos [4, 5].

Por lo anterior, resulta necesaria la investigación y desarrollo de métodos alternos de síntesis de estos materiales, logrando así, obtener compuestos con las propiedades eléctricas deseadas pero con la ventaja de minimizar los defectos presentes en los titanatos de bario y de los niobatos de bario.

Es por ello, que se busca la posibilidad de generar materiales vítreos estables a la cristalización espontánea para posteriormente favorecer la obtención de fases cristalinas de Ba-Nb en una red vítrea de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ dentro del sistema $\text{BaO-TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ por medio de un tratamiento térmico posterior a la formación del vidrio, teniendo así un vitrocerámico, con propiedades similares a las del titanato de bario pero con una cantidad menor de defectos estructurales que este presenta y un menor costo de fabricación, para su potencial aplicación como componentes de capacitores electrónicos.

1.1 El Vidrio

1.1.1 Etimología

De la palabra latina *vitrum* se han derivado las voces que todas las lenguas románicas emplean para referirse al vidrio (así, *vidre* en catalán, *vetro* en

italiano, *vidro* en portugués y *verre* en francés). En cuanto al origen de la denominación anglosajona *glass* o de la germánica *Glas*, existen algunas discrepancias, pues si bien algunas opiniones se inclinan a favor de su origen latino haciéndola derivar de la palabra *glacies* (hielo), de la que también proviene el término francés *glace* (espejo, vidrio plano pulido), otros buscan su procedencia en la palabra británica *glassum*, con que se designaba antiguamente al ámbar. Resulta curioso y paradójico que sea también la palabra empleada por los griegos para designar el hielo la que haya dado origen, a diferencia de la correspondiente voz latina, a la denominación casi universal de cristal que, desde el punto de vista estructural, representa un concepto tan opuesto al de vidrio.

1.1.2 Definición

De un lado, las especies características estructurales de los vidrios, intermedias entre las de los sólidos cristalinos y las de los líquidos; de otro, las peculiaridades de su estado físico, su complejidad y heterogeneidad química y la diversidad de sus aplicaciones tecnológicas impiden enunciar con rigor una definición que compagine, con la concisión y la generalización deseables, las exigencias fisicoquímicas conceptuales con la naturaleza del estado vítreo y sus propiedades. A estas limitaciones se debe que, de la mayoría de las definiciones propuestas, unas resultan excesivamente prolijas y otras sean parciales o incompletas [6].

Tamann, cuyo trabajo constituye el primer cuerpo de doctrina sobre el estado vítreo, definió los vidrios como líquidos subenfriados, si bien advirtió que con tal definición solo pretendía establecer una aproximación comparativa entre el estado líquido y el estado sólido cristalino, y señaló la diferencia de que los vidrios no se encuentran en equilibrio interno, mientras que los líquidos verdaderos, aunque se hallen subenfriados (como, por ejemplo, el agua a -3 °C), si lo están [6].

Morey, propone la siguiente definición: un vidrio es una sustancia inorgánica en una condición análoga a la de su estado líquido y continua con éste, que, como consecuencia de un cambio reversible en su viscosidad durante el enfriamiento, ha alcanzado un grado de viscosidad tan elevado como para poder considerarse rígida a efectos prácticos [6].

La definición adoptada por A.S.T.M. considera que un vidrio es un material inorgánico fundido que se ha enfriado hasta un estado rígido sin experimentar cristalización [6].

Ambas definiciones coinciden en limitar la denominación de vidrio a productos inorgánicos sin que esta restricción pueda justificarse desde un punto de vista químico, lo que ha determinado que su aceptación no sea unánime. El que las sustancias orgánicas no cristalinas deban o no incluirse entre los vidrios ha sido objeto de polémica. Mientras que en Estados Unidos prevalece la opinión negativa, el criterio europeo es más amplio en este sentido

y los incluye entre los vidrios. El argumento esgrimido contra esta aceptación, basado en que los vidrios técnicos y comerciales son de naturaleza inorgánica, resulta inconsistente, ya que también entre las sustancias inorgánicas existen algunas como el selenio en estado elemental, el tiosulfato sódico, el cloruro de cinc, etc. que se pueden preparar en estado vítreo sin que tengan ninguna aplicación como vidrios técnicos. Recíprocamente, existen muchos polímeros orgánicos, tales como los polimetacrilatos, el polietileno, los poliésteres, etc. que son materiales típicamente vítreos de gran importancia técnica y que en ocasiones han reemplazado a los vidrios inorgánicos convencionales en algunas de sus aplicaciones [6].

La comisión de terminología de la Academia Rusa de Ciencias no establece ninguna exclusión basada en la constitución química y enuncia que bajo la denominación de vidrio se designan todos los sólidos amorfos obtenidos por enfriamiento de una masa fundida, cualquiera que sea su composición química y la zona de temperatura en la que tenga lugar su solidificación. Debido al aumento de viscosidad durante el enfriamiento, los vidrios adquieren algunas propiedades de los sólidos. La transición del estado líquido al estado vítreo ha de ser reversible [6].

La obtención por fusión tampoco se puede admitir actualmente como un criterio condicionante del estado vítreo, ya que, como se ha expuesto, existen otras vías para preparación de vidrios [6].

Dietzel soslaya las divergencias del criterio respecto al carácter orgánico o inorgánico del vidrio, proponiendo, a semejanza con el de coloide, el uso del término genérico *vitroide* que, en un concepto más amplio que el del vidrio, comprende a los vidrios convencionales junto a las sustancias orgánicas vítreas, y que define así: *un vitroide es una sustancia compacta, físicamente uniforme que se encuentra en un estado no cristalino, que a temperaturas bajas se vuelve rígida y frágil y a temperaturas elevadas reblandece*. La condición de compacto excluye a los polvos amorfos y la de físicamente homogéneo a los geles [6].

De esta manera, el concepto clásico de vidrio queda subordinado al de vitroide: un vidrio es un material rígido formado a partir de compuestos inorgánicos que se encuentran fundamentalmente en estado vitroidal. Puede ser incoloro o coloreado, transparente u opalizado por la presencia de partículas extrañas [6].

Sin embargo, atendiendo a su característica principal se puede definir concisamente al vidrio como: *“un material que presenta un intervalo térmico de transición continuo entre su estado fundido y su estado rígido, el cual se puede recorrer reversiblemente en ambos sentidos sin que se produzca ningún cambio de fase”* [6].

Otra definición moderna del vidrio de acuerdo con H. Xu es: *“sólido no cristalino que solo presenta ordenamiento cristalino de corto alcance y que*

exhibe una región de temperatura con comportamiento propio de una transformación vítrea” [7].

1.1.3 Transformación vítrea

Tradicionalmente se discute el comportamiento de transformación vítrea en términos de entalpía o volumen respecto a la temperatura, tales como la que se muestra en la figura 1. Ya que la entalpía y el volumen se comportan de una manera similar, la elección de la ordenada es algo arbitrario. En cualquier caso, podemos imaginar un pequeño volumen de un líquido a una temperatura muy por encima de la temperatura de fusión de dicha sustancia a medida que enfriamos el líquido, la estructura atómica de la masa fundida cambiará gradualmente y será característica de la temperatura exacta a la que tiene lugar la fusión [8].

El enfriamiento a cualquier temperatura por debajo de la temperatura de fusión del cristal normalmente resultaría en la conversión del material al estado cristalino, con la formación de un arreglo atómico periódico y de largo alcance.

Si esto ocurre, la entalpía disminuirá bruscamente al valor apropiado para el cristal. El enfriamiento continuo del cristal resultará en una disminución adicional de la entalpía debido a la capacidad calorífica del mismo [8].

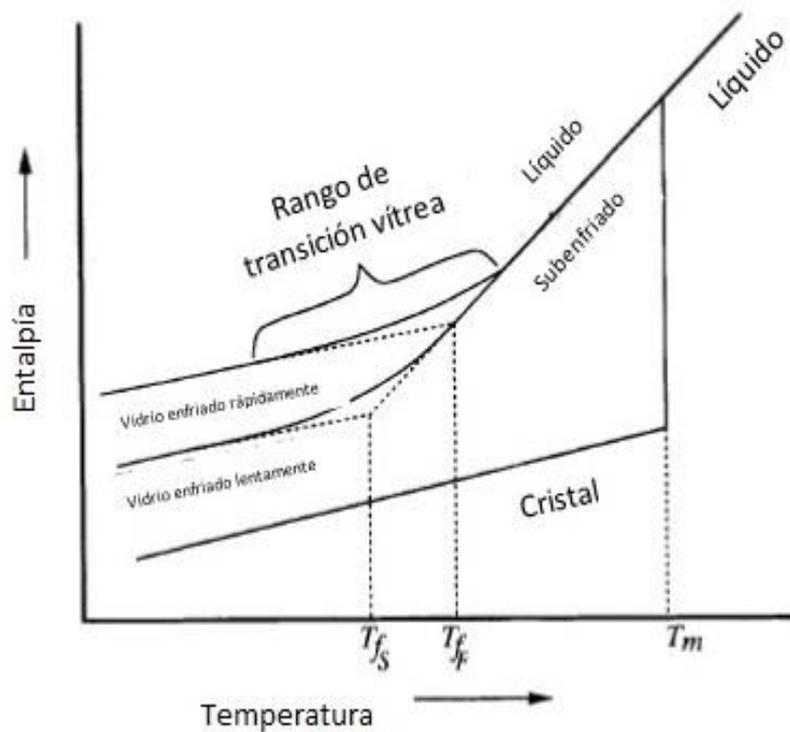


Figura 1. Efecto de la temperatura en la entalpía de un fundido formador de vidrio. [8]

Si el líquido puede ser enfriado por debajo de la temperatura de fusión del cristal sin cristalización, se obtiene un líquido subenfriado. La estructura del líquido continúa reordenándose al disminuir la temperatura, pero no hay una disminución abrupta de la entalpía debido a la reorganización estructural discontinua. A medida que el líquido se sigue enfriando, la viscosidad aumenta. Este aumento de viscosidad eventualmente llega a ser tan grande que los átomos no pueden llegar a reorganizarse a la estructura de equilibrio líquido. La estructura comienza a quedarse atrás de la que estaría presente si se dejara el tiempo suficiente para alcanzar el equilibrio. La entalpía comienza a desviarse de la línea de equilibrio, siguiendo una curva de pendiente gradualmente descendiente, hasta que finalmente queda determinada por la capacidad

calorífica del líquido congelado, es decir, la viscosidad se vuelve tan grande que la estructura del líquido se fija y no es dependiente de la temperatura [8].

La región de temperatura que se sitúa entre los límites donde la entalpía es la del líquido en equilibrio y la del sólido congelado, se conoce como la región de transformación del vidrio. El líquido congelado es ahora un vidrio [8].

1.1.4 Cristaloquímica del vidrio

La diferencia estructural entre los sólidos cristalinos y los vidrios estriba en que, en los primeros, sus unidades constituyentes (iones, átomos o moléculas) se disponen con una ordenación geométrica y una periodicidad de largo alcance en las tres direcciones del espacio formando una red perfectamente definida. Cada red se caracteriza porque dichas unidades guardan siempre las mismas posiciones relativas y porque tanto la distancia que existe entre ellas, como los ángulos que forman las direcciones de su secuencia de colocación, son siempre constantes. El fragmento reticular más pequeño que puede existir conservando todos los elementos de simetría del cristal recibe el nombre de celdilla elemental. Esta porción unitaria viene representada por un paralelepípedo, cuyas dimensiones representan los parámetros estructurales del cristal.

Si una estructura cristalina se somete a un haz de rayos-X, se comporta como una red de difracción, ya que las distancias interatómicas son del mismo

orden que la longitud de onda de la radiación X. Y así, cuando un haz incide en un ángulo determinado, se obtiene un diagrama constituido por una serie de líneas de interferencia.

A diferencia de los sólidos cristalinos, los patrones de difracción de rayos-X de los vidrios solo presentan bandas difusas. Ello es consecuencia de que los vidrios carecen de una ordenación reticular. Sus iones constituyentes se hallan irregularmente dispuestos formando una estructura más o menos distorsionada, debido a que, bajo las condiciones de enfriamiento en que tuvo lugar su formación, no pudieron ordenarse con la regularidad geométrica de un cristal.

Sin embargo al penetrar más profundamente en la estructura de los vidrios, puede verse que están formados por las mismas unidades estructurales primarias que constituyen los sólidos cristalinos de igual composición. La diferencia radica sólo en que tales unidades no guardan una disposición regular. Dado que las unidades elementales son las mismas, se comprende que, en primera aproximación, también sean aplicables a los vidrios de algunas de las reglas generales de la Cristalografía [6].

1.2 Vitrocerámicos

Los vitrocerámicos consisten en matrices vítreas con una o más fases cristalinas desarrolladas por una nucleación y crecimiento cristalino controlados

por un tratamiento térmico consistente en dos principales pasos: permanencia a una temperatura determinada para promover la nucleación, seguida por una o más a mayor temperatura para desarrollar el crecimiento cristalino a través del vidrio de partida [9, 10], en las figuras 2 y 4 se muestra tal proceso.

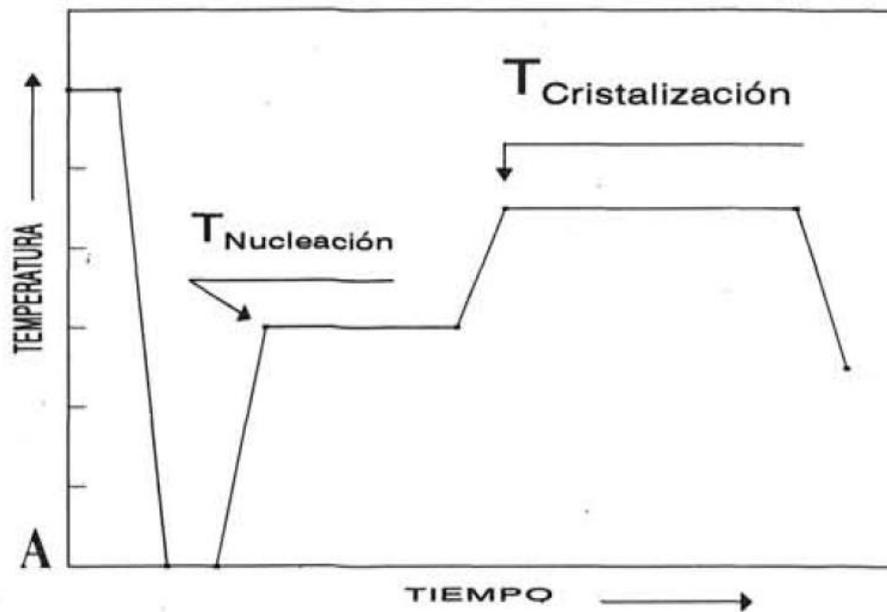


Figura 2. Proceso de formación de un vitrocerámico. [9]

Los vitrocerámicos tienen desde el 0.5% hasta 99.5% de su volumen cristalizado. Las propiedades dependerán de sus fases vítrea y cristalina así como de sus fracciones en volumen y al tener esta estructura de compuesto poseen propiedades superiores respecto al vidrio de partida y a las cerámicas.

Algunas ventajas de los vitrocerámicos, respecto a los materiales cerámicos:

- Pueden ser producidos en masa por técnicas convencionales de formación de vidrio.
- Es posible diseñar su nano o microestructura para determinadas aplicaciones.
- Poseen muy baja porosidad o nula.
- Es posible combinar una variedad de propiedades deseadas.

Respecto a los vidrios:

- Mayor dureza.
- Mejor durabilidad química.
- Se desarrollan con coeficientes de expansión térmica muy bajos, produciendo materiales con una excelente resistencia al choque térmico.

Se pueden obtener por dos vías: obtención del vidrio de partida por métodos convencionales y proceder a la desvitrificación del vidrio conformado o bien conformando polvos en estado vítreo (fritas) seguido de desvitrificación

simultánea a la sinterización [11], en la figura 3 se muestra la esquematización de un vidrio, un cristal y un vitrocerámico.

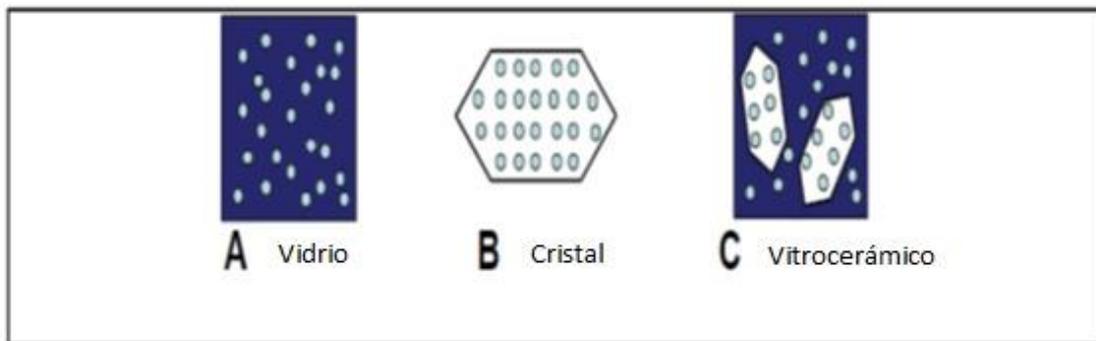


Figura 3. Imágenes esquemáticas de A) vidrio, B) cristal, C) vitrocerámico.^[11]

1.2.1 Aplicaciones de los vitrocerámicos

Debido a que se pueden desarrollar propiedades como alta resistividad aislante y constante dieléctrica, comportamiento piezoeléctrico y ferromagnético, alta temperatura de Curie, bajo coeficiente de expansión térmica, etc., han encontrado aplicación en diversos campos como la industria aeroespacial como componente de radares situados en la nariz de los aviones, cohetes y misiles; prótesis dentales; telescopios astronómicos; en el mercado doméstico como cubiertas de estufas y utensilios de cocina así como en la industria electrónica, óptica, química y biológica.

Una idea de la importancia científica y comercial de los vitrocerámicos viene de una búsqueda en línea (*free patents-online*), que comprende patentes o solicitudes concedidas en los Estados Unidos, Europa y Japón. Cerca de 2,400 patentes estadounidenses aparecen con la palabra clave "vitrocerámico" en el abstract. También hay cerca de 1,500 europeas y 2,700 patentes japonesas. Existe cierta coincidencia en estos números, porque la misma patente se deposita a menudo en diferentes países. Una búsqueda similar para los artículos publicados en la base de datos Scopus, con las mismas palabras clave produce alrededor de 10,000 artículos. Estos son números muy impresionantes para un campo tan estrecho dentro de todas las clases de materiales. Esto sugiere que hay interés acerca de la tecnología vitrocerámica [12].

1.2.2 Formación de vitrocerámicos

El control de la desvitrificación, es decir, el control de la nucleación y la cristalización del vidrio de partida, es el aspecto más delicado del proceso de obtención de un vitrocerámico. La desvitrificación controlada de un vidrio depende, además de otros factores estructurales y composicionales, de su comportamiento termodinámico y cinético, el cual determinará los ciclos térmicos más adecuados que hay que aplicar en cada caso para llegar a obtener el material final que se desea.

Los mecanismos por los que se produce la nucleación de un vidrio pueden ser de tipo homogéneo, si es a partir de los propios constituyentes del fundido,

o de tipo heterogéneo, si la nucleación se desarrolla a partir de partículas con diferente composición química o sobre las interfases determinadas por las superficies que limitan al fundido.

Termodinámicamente, la nucleación de un vidrio (líquido subenfriado) por debajo de su temperatura líquidus se iniciará cuando exista un agrupamiento molecular ordenado de los componentes del vidrio, dando lugar a gérmenes cristalinos. Aunque la formación de estos núcleos cristalinos implica siempre una disminución de la energía libre del sistema, lo que favorece la cristalización, no será suficiente si los gérmenes o núcleos formados no alcanzan un tamaño igual o superior al valor crítico que exige su estabilidad, el cual depende de la variación de la energía de cristalización y de la tensión superficial en la interfase núcleo-fundido. Teniendo en cuenta que este último factor resulta menos afectado térmicamente que la energía de cristalización, la variación de la energía libre en el sistema, tomada como la energía de activación necesaria para superar las barreras termodinámicas de la nucleación, será tanto menor y, por tanto se favorecerá la formación de núcleos, cuanto mayor sea la energía de cristalización liberada en el proceso de formación de núcleos, la cual es directamente proporcional al grado de subenfriamiento, es decir, a la temperatura de nucleación considerada. Cuando la nucleación es provocada por partículas de diferente composición química al fundido (nucleación heterogénea), la variación máxima de energía libre dependerá además de un factor de proporcionalidad que será función de la afinidad existente entre la fase heterogénea y el fundido.

1.2.3 Velocidades de nucleación y crecimiento cristalino

Desde el punto de vista cinético, las velocidades de nucleación y cristalización presentan sendos intervalos máximos de desarrollo respecto a la temperatura, (figura 4). La velocidad de nucleación depende, además de la probabilidad de la formación de núcleos estables, de la difusión de los distintos constituyentes necesarios para el desarrollo del núcleo.

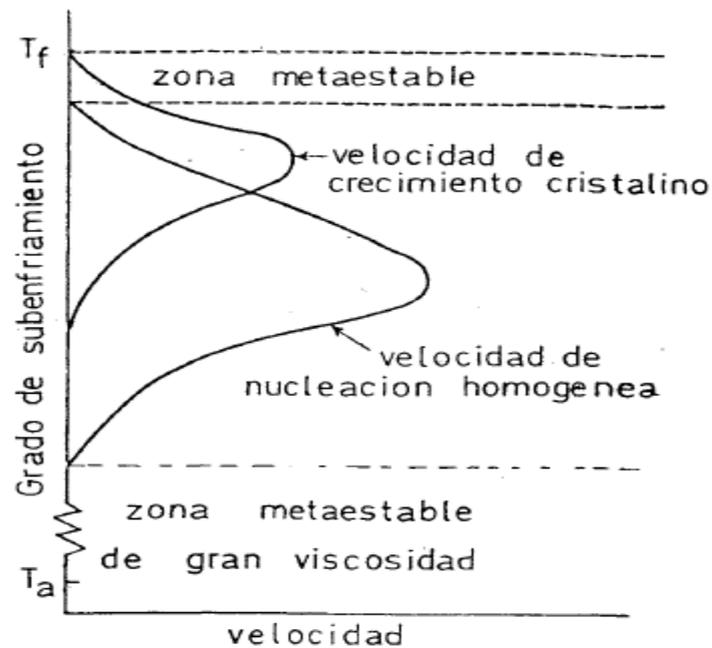


Figura 4. Variación de las velocidades de nucleación y crecimiento cristalino en vidrios en función de la temperatura. ^[8]

La velocidad de nucleación se describe por medio de la siguiente fórmula:

$$I_0 = \frac{k_1}{\eta} \exp\left(-\frac{g\alpha^3\beta}{T_r\Delta T_r^2}\right) \quad (1.1)$$

Donde K_1 es una constante (10^{30} dina*cm), η es la viscosidad del fundido, g es un factor relacionado con la forma del núcleo ($g= 16\pi/3$ para un núcleo esférico), la temperatura reducida es:

$$T_r = \frac{T}{T_m} \quad (1.2)$$

y

$$\Delta T_r = \frac{T_m - T}{T_m} \quad (1.3)$$

Donde T_m es la temperatura de fusión.

Los parámetros adimensionales α y β vienen dados por:

$$\alpha = \frac{(N_A V_C^2)^{1/3} \sigma}{\Delta H_{fM}} \quad (1.4)$$

y

$$\beta = \frac{\Delta H_{fM}}{RT_m} \quad (1.5)$$

Donde N_A es el número de Avogadro, V_C es el volumen molar del cristal, σ es la interfase entre el núcleo con el fundido, $\Delta H_f M$ es la entalpía molar de fusión.

Asimismo, la velocidad de crecimiento cristalino también se ve influida por la capacidad de transporte de los componentes químicos hasta el cristal en desarrollo. Cuanto menor sea la temperatura de nucleación (mayor grado de subenfriamiento) aumenta la energía de cristalización y disminuye la energía libre del sistema, favoreciéndose la nucleación hasta un máximo que corresponde a un valor igual de la energía libre y de la energía de activación de la difusión. A partir de este punto, es este último factor el que domina el proceso: decrece la velocidad de nucleación ya que se produce un fuerte incremento de la viscosidad del fundido y, por lo tanto, disminuye la posibilidad de difusión. De la misma forma, el crecimiento cristalino, presenta un máximo de la velocidad de cristalización. A temperaturas altas, la cristalización se ve frenada por la dificultad de disipar el calor de cristalización liberado en el sistema, mientras que a bajas temperaturas se ve impedida por el rápido y continuo incremento de la viscosidad dificultando también los procesos de difusión.

La velocidad de crecimiento cristalino se representa por la expresión:

$$U = f\left(\frac{RT}{3N_A\pi\lambda^2\eta}\right)\left(1 - \exp -\frac{\Delta H_{fM}\Delta T}{RTT_m}\right) \quad (1.6)$$

Donde f es la fracción del área donde la transición de vidrio a cristal toma lugar en la superficie cristalina y $\Delta T = T_m - T$.

De lo anteriormente expuesto, se deduce la importancia de determinar la curva de enfriamiento de un vidrio antes de proceder a su desvitrificación controlada para establecer los intervalos térmicos correspondientes a las máximas velocidades de nucleación y cristalización en función de la cinética de ambos procesos, los cuales presentan una fuerte dependencia respecto al comportamiento de la viscosidad del vidrio en un amplio intervalo de temperaturas.

Sin embargo, experimentalmente, es muy difícil de estimar la velocidad de nucleación y crecimiento cristalino ya que es imposible medir la mayoría de los parámetros. Por medio de mediciones análisis térmico diferencial (ATD), es posible determinar los valores de transición vítrea, inicio de la cristalización y temperaturas de cristalización para así poder estimar los intervalos de temperatura a los que ocurren dichos parámetros [9, 13].

Los métodos ópticos no son muy adecuados para una determinación exacta de la temperatura de transición vítrea. Uno de éstos es la observación de modulación óptica del índice de refracción en el intervalo de temperatura de transición vítrea como un pico en la intensidad de luz dispersada a 90° . Debido a la interacción de un haz láser de baja intensidad con una estructura muy inestable (a T_g) se forman patrones de difracción en todo el volumen [14].

1.3 Condiciones de subenfriamiento

Para que una estructura cristalina se forme dentro de una matriz vítrea, como ya se ha mencionado, debe ocurrir una nucleación homogénea o heterogénea. Por debajo de un cierto volumen estos núcleos son inestables y tienden a re-disolverse en el fundido. Sin embargo, una vez que se logra un cierto volumen crítico se convierte energéticamente favorable para que el cristal crezca. Esto ocurre cuando la disminución de la energía libre debido a aumentar el volumen de cristal supera al aumento en la energía libre necesaria para formar la interfase cristal-líquido, que depende del área superficial y no del volumen. Debido a la dependencia de la temperatura con la diferencia de energía libre para la nucleación, el tamaño crítico se reduce a medida que el líquido es más subenfriado. Sin embargo, un factor que compite es la disminución de la viscosidad, lo que reduce la capacidad de los átomos de agregarse a un núcleo. Una vez que un núcleo de cristal llega a un volumen crítico, la cristalización avanza rápidamente [15].

En esta investigación se trabajará con diferentes materiales a diferentes temperaturas para evitar la cristalización espontánea del sistema BaO-TiO₂-Nb₂O₅-Al₂O₃-B₂O₃ que es muy propenso a desvitrificar y no es posible obtener vidrios libres de cristalización espontánea por técnicas convencionales de conformación de vidrio, partiendo de las composiciones reportadas por E. Ramírez *et al.* que presentaron un mayor grado de vitrificación.

1.4 Cinética de cristalización

El conocimiento de los procesos de nucleación y cristalización en vidrios es de gran importancia científica y tecnológica. Los datos sobre el intervalo de temperatura de la nucleación y crecimiento cristalino y la eventual superposición de estos dos procesos son vitales para la preparación de vidrios estables, así como para el desarrollo de materiales vitrocerámicos con microestructuras y propiedades controladas.

La adaptación de estas propiedades se hace posible cuando los procesos durante la transformación del vidrio al vitrocerámico se conocen bien. Los parámetros que se deben conocer son el intervalo de temperatura de la nucleación, la temperatura de la tasa máxima de nucleación, la energía de activación, el índice morfológico (m) y el parámetro de Avrami (n). Los métodos clásicos para estudiar la cristalización en general en vidrios se basan en el modelo de Johnson-Mehl-Avrami-Kolomogoroff (JMAK), que asume las transformaciones a condiciones isotérmicas. Estos estudios implican

experimentos isotérmicos que consumen mucho tiempo en el que el número de núcleos de cristal y la fracción de volumen cristalina son monitoreados por difracción de rayos-X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (MEB) como una función del tiempo a temperaturas seleccionadas.

En contraste, el análisis térmico diferencial no isotérmico (ATD) y la calorimetría diferencial de barrido (CDB) hacen posible una determinación rápida de las características importantes de vidrio, tales como la temperatura de transición vítrea (T_g), el inicio de la cristalización (T_x) y el pico de cristalización (T_p). Los métodos que se han desarrollado durante los últimos 30 años para el análisis de datos ATD y CDB indican que es posible estimar el intervalo de temperatura de la tasa máxima nucleación y determinar el mecanismo y la cinética de cristalización. El análisis de ATD y CDB por medio de modelos matemáticos permite la determinación de la energía de activación (E_a), el factor de frecuencia (K_0) y el parámetro de Avrami (n), que es en particular importante para la determinación del mecanismo de cristalización [16].

1.5 Propiedades dieléctricas

Los materiales vitrocerámicos, que se preparan primero mediante la obtención de una matriz de vidrio y, a continuación precipitando una o varias fases cristalinas en la matriz de vidrio durante el tratamiento térmico posterior, están reemplazando a las cerámicas convencionales como materiales

dieléctricos para aplicaciones de alta densidad de energía. Aunque tienen una alta constante dieléctrica, las cerámicas convencionales tienen rigidez dieléctrica baja ($\sim 10 \text{ kV / mm}$) debido a la presencia de poros residuales. Este tipo de defecto se forma durante las reacciones en estado sólido y es difícil de eliminar. En contraste, los vitrocerámicos presentan las ventajas de tener tanto rigidez dieléctrica elevada como alta constante dieléctrica. La densidad de almacenamiento de energía para los capacitores dieléctricos crece linealmente con la constante dieléctrica y cuadráticamente con la fuerza de ruptura (rigidez dieléctrica), por lo que los materiales vitrocerámicos poseen el potencial para lograr una mayor densidad de almacenamiento de energía [17].

1.5.1 Dieléctricos y polarización

Un dieléctrico se define como un medio continuo, sin cargas libres, en el cual todo elemento de volumen, dv , es susceptible de adquirir, bajo la acción de un campo eléctrico exterior, un momento dipolar, dp .

A diferencia de los metales, en los dieléctricos no existen cargas libres que se puedan mover a través del medio bajo la acción de un campo eléctrico: las partículas cargadas que constituyen los átomos y moléculas de un dieléctrico están ligadas a los mismos.

No obstante, cuando un dieléctrico se introduce en un campo eléctrico, puede alterarse ligeramente la distribución de cargas de sus átomos o

moléculas, de forma que cada elemento de volumen adquiere un momento dipolar eléctrico, se dice entonces que el dieléctrico se ha polarizado por acción del campo eléctrico.

Cada material posee una constante dieléctrica (o permitividad) (ϵ_r) específica, que describe cómo un campo eléctrico afecta y es afectado por un medio, la constante dieléctrica está determinada por la tendencia de un material a polarizarse ante la aplicación de un campo eléctrico y es representada por un determinado número adimensional. Puede ser medida al montar un capacitor de prueba y medir su capacitancia al vacío y con el dieléctrico insertado entre sus placas sin variar ningún otro parámetro.

$$\epsilon_r = \frac{C_f}{C_i} \quad (1.7)$$

Donde ϵ_r es la constante dieléctrica relativa, C_f es la capacitancia con el dieléctrico insertado entre las placas y C_i es la capacitancia del capacitor medida en el vacío.

El fenómeno de polarización obedece a distintos mecanismos según sea la naturaleza del dieléctrico. Así se pueden distinguir tres tipos de polarización: polarización electrónica, polarización por orientación y polarización iónica. Hay que señalar que en un mismo medio pueden superponerse varios de estos tipos de polarización.

La polarización electrónica se produce en dieléctricos constituidos por átomos o moléculas en los que los baricentros de las cargas positivas y negativas coinciden. Así, en ausencia de un campo eléctrico exterior, cada molécula carece de un momento dipolar permanente (figura 5-a) [18].

Al aplicar un campo eléctrico exterior, la nube electrónica de cada átomo o molécula se deforma, desplazándose ligeramente en sentido contrario al campo, de manera que se produce una separación de cargas positivas y negativas y la molécula adquiere un momento dipolar (figura 5-b) [18].

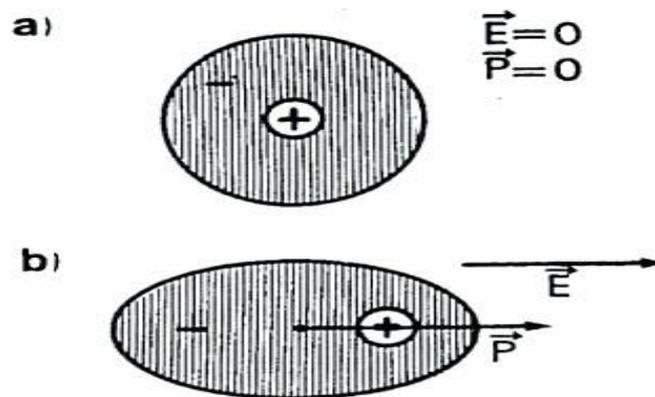


Figura 5. Polarización electrónica a) en ausencia de un campo eléctrico exterior y b) al aplicar un campo eléctrico. ^[18]

La polarización por orientación se presenta en aquellos dieléctricos constituidos por moléculas polares, esto es, con momento dipolar permanente, en ausencia de un campo eléctrico exterior (figura 6-a), los momentos dipolares

asociados a las moléculas están orientados al azar, de forma que el momento dipolar de cualquier elemento de volumen es nulo [18].

Al aplicar un campo eléctrico exterior, las moléculas tienen una tendencia a orientarse en la dirección del campo, adquiriendo cada elemento de volumen un momento dipolar no nulo (figura 6-b) [18].

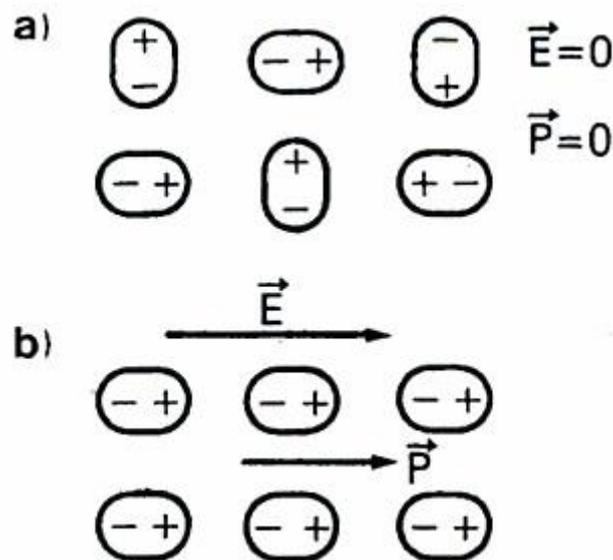


Figura 6. Polarización por orientación a) en ausencia de un campo eléctrico exterior y b) al aplicar un campo eléctrico. [18]

La polarización iónica tiene lugar en cristales iónicos, que están constituidos por iones positivos y negativos que ocupan posiciones más o menos fijas en el espacio. En ausencia de un campo eléctrico exterior, cada elemento de volumen, además de no poseer carga neta, tiene su momento dipolar nulo. La aplicación de un campo eléctrico provoca una ligera deformación de la red

cristalina, formando en los iones de cada elemento de volumen una distribución dipolar [18].

El grado de polarización del dieléctrico se cuantifica mediante el vector polarización P que se define como el momento dipolar por unidad de volumen.

$$\bar{P} = \frac{d\bar{p}}{dv} \quad (1.8)$$

Las dimensiones de la polarización son las de una densidad superficial de carga, en el S.I. se mide en C/m^2 [18].

1.5.2 Dieléctrico ideal

Un dieléctrico ideal se caracteriza porque es lineal, homogéneo e isótropo. Lineal se refiere a que a doble campo eléctrico externo aplicado, doble polarización en todo punto del material. Homogéneo quiere decir que el mismo campo, aplicado en puntos distintos, produce idéntica polarización en ellos. Isótropo se refiere a que a un giro del campo aplicado produce un giro análogo en la polarización del dieléctrico. Un dieléctrico no lineal sería uno constituido por moléculas polares, uno no homogéneo sería uno conformado por un material poroso y un no isótropo sería uno con estructura cristalina [19].

1.5.3 Capacitores

Un capacitor es un componente electrónico que almacena energía en un campo eléctrico situado entre un par de conductores separados por un material dieléctrico. Cuando existe una diferencia de potencial entre los conductores, se desarrolla una estática del campo eléctrico en el material dieléctrico lo que le permite almacenar la energía.

Los capacitores son principalmente utilizados como dispositivos de almacenamiento de energía pero también encuentran aplicación en filtros electrónicos ya que pueden diferenciar entre señales de alta y baja energía.

La energía almacenada depende de la capacitancia y del voltaje aplicado al capacitor, la capacitancia de un capacitor se define como la razón de la magnitud de la carga en cualquiera de los dos conductores a la diferencia de potencial entre ellos, y se obtiene como:

$$C = \frac{Q}{V} \quad (1.9)$$

Donde $V \equiv [V]$ es la diferencia de potencial y $Q \equiv [C]$ es la carga en el capacitor y $C \equiv [F]$ es la capacitancia [20].

CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES

A continuación se describe la evolución que ha tenido el desarrollo de los materiales vitrocerámicos y cerámicos para aplicaciones como componentes de dispositivos electrónicos desde una perspectiva histórica, su preparación en fases cristalinas por medio de diferentes rutas de síntesis, el estudio de la cinética de cristalización, así como el de sus propiedades dieléctricas.

2.1 Historia de los vitrocerámicos

La primer referencia histórica de lo que podría ser un “vitrocerámico” hecha por los escritores romanos Plineo y Petronio indica que durante el período de reinado del emperador Tiberio (37-14 A.C.), un fabricante de vidrio presentó ante su corte un vaso que dejó caer al suelo sin romperse e incluso podía ser martillado, ocasionando que el emperador lo sentenciara a muerte y destruyera su taller temiendo a que ese nuevo material redujera el valor de su oro y plata imperial [21].

Desde un punto de vista científico, la primer tentativa de utilizar un vidrio para formar cristales por medio de un tratamiento térmico fue del investigador francés Rene Antoine Ferchault de Réaumur en 1739, estos materiales fueron

conocidos como “porcelanas de Réaumur”, sin embargo estos presentaban una baja resistencia mecánica así como deformación durante el tratamiento térmico, defectos ocasionados por un descontrol en los procesos de nucleación y cristalización [22].

No fue sino hasta el año de 1953 cuando el entonces joven investigador de la empresa Corning Glass Works, Stanley Donald Stookey, accidentalmente descubrió el primer vitrocerámico al querer recalentar un vidrio de disilicato de litio con partículas de plata precipitada pensada para formar una imagen fotográfica permanente, a 600 °C pero lo sobrecalentó hasta 900 °C obteniendo un material blanco que no había cambiado su forma y era resistente a los golpes, naciendo el primer vitrocerámico comercial denominado Fotoceram [12].

2.2 Síntesis de materiales cerámicos con propiedades dieléctricas

La estabilidad que tienen los cerámicos y su alta resistividad eléctrica, fue lo que ocasionó que la industria de la electrónica utilizara dichos materiales para la fabricación de diferentes componentes.

Fue hacia la década de 1940 que surgieron dieléctricos de alta permisividad basadas en titanato de bario (BaTiO_3), generando combinaciones muy útiles de capacitancia y tamaño para un amplio abanico de aplicaciones. El carácter ferroeléctrico del titanato de bario es la base para los altos valores de constante

dieléctrica de este material, el cual también se presenta en muchos otros titanatos, niobatos y tantalatos de estructura cristalina de bronce de tungsteno [23].

Se ha llevado a cabo la obtención de fases cristalinas de niobato de bario por diversos investigadores a fin de estudiar sus propiedades eléctricas basadas en su morfología, es de particular interés notar que en ciertos estudios se adiciona un dopante o “impureza” en pequeñas proporciones a fin de modificar la morfología del material y así potenciar sus propiedades, tal es el caso de Patro *et al.* [24], que en 2003 sintetizaron niobato de bario estroncio, $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN50), por el método de co-precipitación parcial de SrCl_2 y BaCl_2 en Nb_2O_5 , a diferentes temperaturas y tiempos de sinterizado. Analizaron la microestructura y sus propiedades dieléctricas, obteniendo la fase bronce tungsteno (red cristalina formada por octaedros con cationes desplazados entre ellos) a $1200\text{ }^\circ\text{C}$, el tamaño de partícula de los polvos calcinados estaba entre 250 y 300 nm, encontrándose que la constante dieléctrica más alta (1611, adimensional) se obtuvo en la pastilla sinterizada a $1350\text{ }^\circ\text{C}$ y 6 horas así como una variación en la temperatura de Curie de 93 a $119\text{ }^\circ\text{C}$. Se alcanzó una densidad del 92 % de la teórica (medida mediante el principio de Arquímedes) y se determinó que la temperatura de sinterizado tiene un mayor efecto en la constante dieléctrica que el tiempo de sinterizado.

Hay una mayor homogeneidad de los materiales ya que dos (SrCl_2 y BaCl_2) de los tres precursores se encuentran en solución y sobre todo el crecimiento anormal de grano se suprimió debido a la técnica de síntesis empleada, siendo

un material con potencial aplicación en la fabricación de dispositivos electrónicos, aunque recomiendan estudios posteriores para obtener una constante dieléctrica mayor.

Benlahrache *et al.* [25], quienes en 2004, prepararon por el método de reacción en estado sólido titanato de bario BaTiO_3 dopado con niobato de sodio NaNbO_3 causando un cambio considerable en la microestructura de la muestra inhibiendo el crecimiento de grano e incrementando la densidad y constante dieléctrica respecto al BaTiO_3 puro, pero obtuvieron composiciones no homogéneas y una fuerza dieléctrica (la máxima intensidad de campo eléctrico que puede soportar intrínsecamente un material aislante sin descomponerse, es decir, sin experimentar falla de sus propiedades aislantes) muy baja (65 kV/m).

En el 2008, Charoenthai *et al.* [26], sintetizaron niobato de hierro bario por medio de microondas, encontrando la fase pura de perovskita con simetría cúbica al calcinar los precursores a 800 °C por 14 horas, obteniendo como producto el niobato de hierro bario con un tamaño de grano promedio de 0.86 μm (mientras el método de reacción en estado sólido genera un tamaño de partícula $>9 \mu\text{m}$) y una constante dieléctrica de 30,000 a 300 °C y 1 kHz y una pérdida dieléctrica menor de 0.6. Se reportó que si se calcinan los precursores durante 7 horas o más de 14, aparece una segunda fase junto a la de perovskita, mientras que si se aumenta la temperatura, el Fe^{3+} cambia a Fe^{2+} causando el defecto de crecimiento de cristal. Se puede deducir que es un material que requiere un elevado consumo de energía en su síntesis y sensible

a las variaciones de temperatura y tiempo de calcinación, ofreciendo tamaño de grano muy cercano al obtenido tradicionalmente.

Shanming *et al.* [27], en el 2008, estudiaron la constante dieléctrica del niobato de hierro bario [$\text{Ba}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$, BFN] obtenido por diferentes precursores. Sintetizaron FeNbO_4 a partir de Fe_2O_3 y Nb_2O_5 por reacción en estado sólido para después molerlo en un molino de bolas por doce horas en alcohol etílico y lo calcinaron a $1075\text{ }^\circ\text{C}$ para obtener un arreglo monoclinico. Después se añadió BaCO_3 y se pulverizó nuevamente en un molino de bolas en alcohol etílico por doce horas, los polvos secos se calcinaron a $1200\text{ }^\circ\text{C}$ por ocho horas, y se compactaron para formar pastillas que luego se sinterizaron en aire a 1250 , 1300 y $1350\text{ }^\circ\text{C}$ por 6 horas. A las muestras obtenidas por esta ruta las llamaron BFN-C. Por otra parte hicieron una mezcla directa de Fe_2O_3 , Nb_2O_5 y BaCO_3 , seguido de molienda, calcinación y sinterizado a 1250 , 1300 y $1350\text{ }^\circ\text{C}$, a las muestras obtenidas por esta ruta las llamaron BFN-M. Se comprobó que los productos de ambas rutas muestran una fase monoclinica y una alta constante dieléctrica en el intervalo de 10^2 y 10^3 con una pequeña dependencia a la temperatura (-80 a $80\text{ }^\circ\text{C}$), los productos derivados del método BFN-C muestran un menor tamaño de grano y menor pérdida dieléctrica ($1 < \tan\delta < 3$), respecto al BFN-M, pero un alto requerimiento de tiempo y energía en la síntesis.

En el 2012, Shan *et al.* [28], prepararon niobato de bario estroncio ($\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$, SBN) y titanato de estroncio bario ($\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$, BST) utilizando el método polvo-sol realizando diferentes relaciones molares de Nb y Ti,

calcinando los xerogeles secos a 800 °C, como los principales beneficios el usar este método es que se forma una estructura homogénea, se disminuye la temperatura de sinterizado, aumenta la densificación y las propiedades mecánicas de las piezas sinterizadas.

Wada *et al.* [29], en 2013, estudiaron las propiedades dieléctricas y piezoeléctricas de un cerámico nano-estructurado de titanato de bario (BT)-niobato de potasio (KN), por medio del método solvotermal, con varias relaciones molares KN/BT, encontrando por medio de microscopía electrónica de transmisión, que el espesor de la capa de KN oscilaba de 0 a 44 nm dependiendo de la relación molar KN/BT, que fue de 0.1, 0.2, 0.5 y 1.0; midieron la constante dieléctrica a temperatura ambiente y 1 MHz y la máxima encontrada fue de 370 a un espesor de KN de 22 nm, a pesar de obtener mejores resultados de constante dieléctrica respecto a los materiales sintetizados por otros métodos, se espera que este valor pueda mejorar ya que la pieza obtenida presentaba una porosidad de aproximadamente 30 %.

2.3 Síntesis de materiales cerámicos y vitrocerámicos con fases de bario-niobio con propiedades dieléctricas

S. Kamba *et al.* [30], 2001, y I. Jawahar *et al.* [31], 2003 presentaron el estudio del sistema, $A_5B_4O_{15}$ (A = Ba, Sr, Mg, Ca, Zn; B = Nb, Ta). En estos estudios, reportaron las propiedades dieléctricas de los materiales sintetizados

para su uso como cerámicos dieléctricos para frecuencia de microondas. Dentro de los materiales sintetizados, se desarrolló un material de tantalato de bario, $Ba_5Ta_4O_{15}$. Este material de $Ba_5Ta_4O_{15}$ fue obtenido por el método de síntesis convencional de estado sólido, a una temperatura de tratamiento térmico de 1550 °C. Kamba S. *et al.* reportan que la presencia de fases de tantalato secundarias, ayuda al incremento del valor de la constante dieléctrica (ϵ_r). Para la fase de $Ba_5Ta_4O_{15}$ el valor de ϵ_r es de 28.

El valor que I. Jawahar *et al.* reportan de ϵ_r para la fase de $Ba_5Ta_4O_{15}$, al igual que S. Kamba *et al.* es de 28, más baja que el de la fase análoga de $Ba_5Nb_4O_{15}$ ($\epsilon_r=39$).

Shyu *et al.* en 2003 [32], estudiaron la densificación, cristalización, y las propiedades dieléctricas y ferroeléctricas del sistema SrO-BaO-Nb₂O₅-SiO₂ por medio de la sinterización de pastillas del polvo de vidrio precursor, encontrando que la fase bronce de tungsteno se puede obtener por debajo de 1000 °C, obteniendo una máxima constante dieléctrica de 351 a 1 kHz para el vitrocerámico sinterizado a 1000 °C. Esto lo atribuyen a que a temperaturas más bajas de sinterizado (875 °C), la fracción vítrea es mayor que la cristalizada, obteniendo constantes dieléctricas más bajas, la tangente de pérdida dieléctrica (energía desperdiciada en forma de calor), presentó la misma tendencia mostrando un valor de 2.7 %. Para verificar la existencia de ferroelectricidad, se realizaron curvas de histéresis que se mostraron sin saturación, arrojando valores de polarización remanente y campo coherensivo de 0.15 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ y 4.5 kV/cm a 1000 °C, respectivamente.

Wu *et al.* [33] en el 2008, sintetizaron polvos ultrafinos y nanocables de niobato de bario por el método hidrotermal, caracterizando la estructura, tamaño de partícula y morfología, obteniendo diferentes morfologías en función del pH. Obtuvieron $Ba_5Nb_4O_{15}$ a un pH de 12 a 13 (a pH 12 exhibió morfología de plaquetas), $Ba_4Nb_2O_9$ a $pH \geq 14$ en forma de polvos ultrafinos con morfología de plaquetas. Los nanocables de $Ba_5Nb_4O_{15}$ los obtuvieron a pH 13, ofreciendo una gran oportunidad de optimizar la propiedad dieléctrica de microondas al poder controlar la microestructura, aunque no se reportó ningún valor ya que la investigación se centró en la síntesis de los dos tipos de niobato de bario.

En 2014 Xue *et al.* [34], estudiaron las propiedades dieléctricas así como el comportamiento carga-descarga de vitrocerámicos de niobato para aplicaciones de almacenamiento de energía. Prepararon vitrocerámicos con cantidades variables de contenido de vidrio a través de la ruta de cristalización controlada con la composición $(100 - x) (40BaO-10Na_2O-50Nb_2O_5) - x(63SiO_2-12BaO-16B_2O_3-9Al_2O_3)$ ($x = 30, 40, 50, 60$) fracción molar, en donde los materiales fueron molidos durante 24 horas con etanol, secados a 100 °C por doce horas, fundidos a 1500 °C por 3 horas y recocidos a 1100 °C por dos horas, encontrando que la fuerza dieléctrica, y la eficiencia carga-descarga fue de 1300 kV/cm y 92.5 %, al aumentar el contenido de vidrio en el vitrocerámico (60 mol %). Así mismo los resultados mostraron una tendencia opuesta entre la energía de activación con la eficiencia de descarga y la fuerza dieléctrica.

2.4 Determinación de la cinética de cristalización

En la literatura no se ha encontrado una referencia donde se estudie la determinación de parámetros cinéticos del sistema de óxidos BaO-TiO₂-Nb₂O₅-Al₂O₃-B₂O₃ o el régimen de subenfriamiento para obtener vidrios estables a la cristalización espontánea ya que en la mayoría de las referencias se utiliza SiO₂, conocido como un buen formador de vidrio, o calcogenuros. Cabe destacar que este sistema presenta una fuerte tendencia a la desvitrificación o cristalización espontánea por lo que es necesario encontrar un sistema de subenfriamiento adecuado para obtener vidrios estables y poder desarrollar un crecimiento cristalino controlado y así desarrollar un vitrocerámico reproducible. Las bases teóricas para la determinación de la cinética de cristalización se pueden emplear en cualquier sistema de óxidos mientras se parta de un vidrio libre de cristalización no controlada.

Hristova-Vasileva, *et al.* [35], en el 2008 estudiaron la cinética de cristalización de vidrios de calcogenuros del sistema As₂Se₃-As₂Te₃-Sb₂Te₃. Por medio de análisis térmico diferencial (ATD), se calculó la energía de activación de cristalización por medio de cuatro modelos independientes que son el modelo de Mamedov, el de Piloyan, el de Kissinger y el de Augis y Bennett. Se encontraron pequeñas diferencias en los valores que arroja cada modelo. Únicamente el de Piloyan fue el que tuvo una mayor desviación respecto a los demás, esto es atribuible a que el factor pre-exponencial de la ecuación de Arrhenius no depende de la temperatura de cristalización.

Saddeek *et al.* [36] en el 2009, estudiaron la cinética de cristalización de vidrios de $\text{Li}_2\text{O-PbO-V}_2\text{O}_5$, por medio de condiciones no isotérmicas encontrando que el aumento del contenido de V_2O_5 conduce a un aumento de la energía de activación de transición vítrea ya que la temperatura de transición vítrea, T_g , aumentó al aumentar el contenido de V_2O_5 . Los difractogramas del material transformado indican la presencia de microcristalitos de $\text{Li}_{0.30}\text{V}_2\text{O}_5$, $\text{Li}_{0.67}\text{V}_2\text{O}_5$, Li_6O_{15} , Li_4PbO_4 , y $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7$ en una matriz amorfa restante.

Krzmanc *et al.* [16], en 2011 estudiaron la nucleación y cristalización del vidrio del sistema $\text{MgO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (MBS), por medio del método no isotérmico, utilizando calorimetría diferencial de barrido (CDB), difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (MEB) por medio de los modelos de Kissinger, Ozawa, Ozawa-Chen, Ray-Day y Matusita-Sakka, encontrando temperaturas de nucleación máxima y valores de energía de activación, factor de frecuencia, número de Avrami y tipo de crecimiento cristalino.

En el 2013, Ramírez *et al.* [37], estudiaron el sistema de óxidos $\text{BaO-TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ y reportaron la composición necesaria para obtener una vitrificación total al enfriar los fundidos con agua destilada así como la composición para obtener una vitrificación parcial en vaciado en molde, pero no obtuvieron vidrios estables sino fritas, ya que la única manera de eliminar la cristalización espontánea de los fundidos que obtuvo fue al enfriarlos con agua destilada obteniendo un material vítreo muy quebradizo.

Partiendo de las composiciones reportadas por Ramírez *et al.* [37], en el presente trabajo se planteó la búsqueda de las condiciones de subenfriamiento adecuadas al variar tanto la temperatura como los moldes donde será vertido el fundido para obtener vidrios estables y libres de cristalización espontánea, asegurando no enfriarlos con agua para evitar así la formación de una frita y continuar con el estudio de la cinética de cristalización, para obtener un vitrocerámico reproducible y con la fracción cristalizada controlada para poder proceder con la caracterización dieléctrica del mismo.

CAPÍTULO 3

JUSTIFICACIÓN, HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

3.1 Justificación

El intenso y continuo desarrollo de la tecnología, principalmente el de las tecnologías de dispositivos electrónicos ha llevado a dirigir los esfuerzos de estudiar y desarrollar nuevos materiales con propiedades superiores a las de los existentes, para aumentar su capacidad y disminuir su tamaño.

En el presente trabajo se busca obtener un vidrio estable a la cristalización espontánea por medio de las condiciones de subenfriamiento necesarias para desarrollar un material vitrocerámico con propiedades dieléctricas adecuadas para su potencial aplicación como componente de un dispositivo electrónico.

La técnica propuesta es la conformación de un vidrio por métodos tradicionales consistentes en fusión y vaciado, con las condiciones necesarias para obtener un vidrio libre de cristalización no controlada, para posteriormente someterlo a un tratamiento térmico determinado por los parámetros cinéticos calculados y desarrollar así las fases cristalinas buscadas dentro de una matriz vítrea.

Se espera obtener piezas de tamaño adecuado para ser usadas en dispositivos electrónicos sin deformación y con poca o nula porosidad, condición necesaria para que sus propiedades tanto mecánicas como dieléctricas no se vean afectadas.

En virtud de los defectos presentes tras los tratamientos de las fases de bario-titanio, y al bajo desempeño de las mismas dopadas, se propone un método de vitrificación del sistema $\text{BaO-TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ para posteriormente obtener un vitrocerámico con fases de bario-niobio con propiedades similares a las del BaTiO_3 , pero sin defectos microestructurales.

3.2 Aporte científico

La determinación de las condiciones de subenfriamiento, cinética de cristalización y propiedades dieléctricas del sistema $\text{BaO-TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, en el que se desarrollen fases de bario-niobio en una matriz vítrea por el método de cristalización controlada de un vidrio.

3.3 Originalidad

En la literatura no se ha encontrado la determinación de las condiciones de subenfriamiento, cinética de cristalización y medición de las propiedades

dieléctricas de vitrocerámicos producidos a partir del sistema BaO-TiO₂-Nb₂O₅-Al₂O₃-B₂O₃ propuesto.

Se ha encontrado que diferentes fases de bario-niobio han sido desarrolladas por diversas técnicas, pero no por el método de cristalización controlada de un vidrio.

El presente proyecto proporciona, por lo tanto, una ruta de síntesis innovadora para desarrollar materiales vitrocerámicos reproducibles y libres de defectos microestructurales, con propiedades dieléctricas adecuadas para su aplicación potencial como componentes de dispositivos electrónicos.

3.4 Hipótesis

Las condiciones de subenfriamiento establecidas en los fundidos del sistema BaO-TiO₂-Nb₂O₅-Al₂O₃-B₂O₃ permiten la obtención de vidrios estables a la cristalización espontánea y los parámetros de la cinética de cristalización en los mismos favorecen el desarrollo de fases cristalinas específicas de niobatos de bario.

3.5 Objetivo general

Obtener vidrios estables a la cristalización espontánea para generar fases cristalinas específicas de niobatos de bario.

3.6 Objetivos específicos

- Verificar que las composiciones iniciales propuestas son capaces de vitrificar, manteniendo constantes y a proporción el BaO y el Nb₂O₅ y variando el resto de los óxidos. Para favorecer el desarrollo de fases cristalinas estables de niobato de bario.
- Establecer las condiciones de subenfriamiento para obtener un vidrio libre de cristalización espontánea.
- Realizar el estudio de la cinética de cristalización de los vidrios sintetizados, obteniendo parámetros cinéticos como la energía de activación para la cristalización, E_a , y el factor de frecuencia, K_0 así como el parámetro de Avrami, n , mediante los modelos de Kissinger, Augis-Bennet y Ozawa.
- Obtener la temperatura de nucleación máxima por el método de Ray-Day.
- Desarrollar fases cristalinas específicas de niobatos de bario por tratamiento térmico secundario de los vidrios obtenidos.
- Caracterización de propiedades dieléctricas de los vitrocerámicos desarrollados, por medio de la técnica de espectroscopía de impedancia.

3.7 Metas

- Lograr obtener un material dieléctrico para su potencial aplicación como componente en un capacitor electrónico.
- Desarrollar un vitrocerámico libre de defectos microestructurales.
- Superar el desempeño dieléctrico del BaTiO_3 reportado hasta el momento.
- Presentar el trabajo de tesis en un congreso nacional o internacional.
- Obtener el grado de maestro en Ciencias con Orientación en Química de los Materiales.

CAPÍTULO 4

METODOLOGÍA

En la metodología experimental se planteó realizar el siguiente proceso.

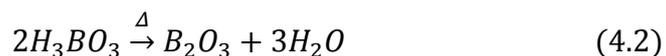
- Desarrollo de composiciones de $\text{BaO-TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, capaces de vitrificar.
- Tratamiento térmico a 1475 °C durante 3 horas.
- Determinación del régimen de subenfriamiento.
- Determinación de la cinética de cristalización.
- Caracterización por DRX y ATD.
- Obtención de piezas vítreas libres de cristalización.
- Análisis de DRX.

- Análisis por espectroscopía de impedancia.

4.1 Materias primas

Los reactivos utilizados fueron óxidos de niobio (Nb_2O_5), y titanio (TiO_2) marca Aldrich y óxido de aluminio (Al_2O_3) de la marca Riedel-de Haën, así como sulfato de bario ($BaSO_4$) y ácido bórico (H_3BO_3) de la marca Jalmek. Estos últimos dos fueron utilizados como precursores del óxido de bario y del óxido de boro, respectivamente. Las materias primas antes mencionadas presentan un grado de pureza del 99.9 %.

Para calcular la cantidad que se requirió pesar de los precursores para obtener la cantidad necesaria de los óxidos deseados, se utilizaron factores gravimétricos de introducción que se calculan con el peso molecular y el coeficiente estequiométrico de la reacción de cada compuesto.



$$F_g = \frac{(PM_r)(CE_r)}{(PM_p)(CE_p)} \quad (4.3)$$

Donde el factor gravimétrico F_g corresponde a la relación de producto del peso molecular del precursor, PM_r , por el coeficiente estequiométrico del precursor, CE_r , entre el producto del peso molecular del óxido a obtener, PM_p , por el coeficiente estequiométrico del óxido a obtener CE_p . Posteriormente se obtuvo la cantidad en gramos del óxido deseado, a partir de la cantidad en gramos del precursor entre el factor gravimétrico.

4.2. Determinación de las condiciones de subenfriamiento

Como ya se mencionó, el sistema $BaO-TiO_2-Nb_2O_5-Al_2O_3-B_2O_3$ presenta una fuerte tendencia a la desvitrificación o cristalización descontrolada, es por ello que se buscan las condiciones necesarias para evitar este proceso. Las condiciones que se variarán serán el material de los moldes consistentes en una placa de acero inoxidable, un molde de acero inoxidable y un molde de grafito, así como la temperatura de los mismos antes de realizar el vaciado del fundido.

El proceso de fusión de los óxidos empieza con la realización del cálculo de las materias primas que se introducirán al horno. Una vez que se tienen las cantidades estequiométricas para cada composición, éstas son pesadas cuidadosamente para posteriormente llevarlas a un proceso de mezclado. Las mezclas de los reactivos son llevadas a un mortero de ágata para su molienda y homogenización, para posteriormente tamizarlas a malla 100 de Tyler. La molienda realizada es para asegurarse de obtener tamaños de partículas

menores de 150 μm y así generar una mayor área superficial para tener una reacción más eficiente.

A partir del trabajo de Ramírez *et al.* [37], se tomaron quince composiciones que mostraron una tendencia a la vitrificación. Las muestras preparadas se trasladaron a crisoles de platino (figura 7) que posteriormente se introdujeron en un horno eléctrico marca Lindberg-Blue M modelo BF51433C-1 (figura 8), en el que se programó un rampa de calentamiento a 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, hasta alcanzar una temperatura de 1475 $^{\circ}\text{C}$, la cual se mantuvo durante 3 horas. Al terminar este tratamiento los crisoles de platino se sacaron del horno y la masa fundida se vació en diferentes medios. Primero se vació sobre una placa de acero inoxidable (figura 9) para ver la aparición de la cristalización. También se utilizó un molde de acero inoxidable (figura 10) así como un molde de grafito (figura 11).



Figura 7. Crisol de platino.



Figura 8. Horno Lindenberg-Blue M de alta temperatura (1500 °C).



Figura 9. Placa de acero inoxidable.



Figura 10. Molde de acero inoxidable.



Figura 11. Molde de grafito.

Se obtuvieron vidrios con cristalización espontánea vaciados sobre la placa de acero inoxidable a temperatura ambiente. Se tuvo el cuidado suficiente de tomar fragmentos libres de cristalización para ser analizados por ATD y así

establecer las temperaturas de los moldes para realizar el vaciado, esperando obtener un vidrio libre de cristalización.

El equipo que se utilizó para dichas pruebas fue un analizador térmico simultáneo marca TA Instruments modelo SDT 2960 (figura 12). Los análisis se realizaron con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min dentro del intervalo de temperatura que comprende desde temperatura ambiente hasta 1200 °C, en crisoles de platino; la atmósfera que se utilizó fue de aire extra seco y como material de referencia se empleó alúmina. Dicho equipo cuenta con el software TA Analyzer, que permite observar la evolución del experimento así como visualización de gráficas a partir de datos obtenidos.



Figura 12. Analizador térmico ATD-TGA, TA Instruments modelo SDT 2960,

Laboratorio de Materiales III, F.C.Q., U.A.N.L.

4.3 Determinación de la cinética de cristalización

Para tener un control de la cristalización, regular la morfología del vitrocerámico, así como para poder obtener las propiedades buscadas, es necesario el entendimiento de la cinética del proceso de cristalización.

Los parámetros determinados en el estudio de la cinética de cristalización, son la energía de activación, E_a ; el intervalo de temperatura de la nucleación; la temperatura de nucleación máxima; el número de Avrami, n ; el índice morfológico, m y el factor de frecuencia, K_0 . Estos parámetros, pueden ser medidos por métodos isotérmicos y no isotérmicos. Los métodos clásicos para estudiar la cristalización en vidrios, están basados en el método Johnson-Mehl-Avrami-Kolomogoroff (JMAK) que asumen condiciones de transformación isotérmica.

Dichos estudios involucran experimentos isotérmicos que requieren mucho tiempo, en los que el número de núcleos cristalinos y la fracción de volumen cristalizada se monitorean por difracción de rayos-X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (MEB) en función del tiempo a diversas temperaturas [38, 39].

En contraste, los análisis térmicos diferenciales (ATD) y los de calorimetría diferencial de barrido (CDB) no isotérmicos, hacen posible una determinación relativamente rápida de las características importantes de los vidrios, como la

temperatura de transición vítrea (T_g), el inicio de la cristalización (T_x), y la temperatura en el pico máximo de cristalización (T_p). Estudios realizados durante los pasados 30 años por medio de ATD y CDB, sugieren que es posible estimar la temperatura de nucleación máxima, la cinética de cristalización así como el mecanismo de cristalización [40-42].

4.3.1 Efecto del tamaño de partícula sobre la cristalización

Una vez obtenidas las piezas de vidrio, sólidas y estables, libres de cristalización espontánea, se molieron en un mortero de ágata y se tamizaron a diferentes tamaños de partícula en diferentes mallas Tyler (#50, #100 y #325) así como monolitos de 20 ± 5 mg, para observar la influencia que tenía el tamaño de partícula en la cristalización del vidrio. Las pruebas se realizaron en un equipo ATD-TGA TA Instruments Modelo SDT 2960 (figura 12). Se utilizaron celdas de platino, aire extra seco con flujo de 100 mL/min, velocidades de calentamiento de 5, 10, 15 y 20 °C/min, 20 ± 5 mg de muestra, y alúmina como material de referencia.

4.3.2 Determinación del intervalo de temperatura de nucleación y temperatura de nucleación máxima

La temperatura a la cual la velocidad de nucleación es máxima implica la formación de la mayor cantidad posible de núcleos uniformemente distribuidos en todo el volumen del vidrio de partida [38]. Dada la relación que existe entre

la temperatura en el pico máximo de cristalización, T_p , del ATD y el número de núcleos formados por unidad de volumen, N [43]:

$$\ln N = \ln \beta + \left(\frac{E_a}{RT_p} \right) + Cte \quad (4.4)$$

Donde β es la velocidad de calentamiento a la que se lleva a cabo el ATD, E_a , es la energía de activación y R es la constante de los gases.

Marotta *et al.* [43] y después Ray *et al.* [38, 40], propusieron que los métodos no isotérmicos realizados por ATD y CDB, son herramientas muy útiles para determinar la dependencia entre la temperatura y la velocidad de nucleación. La variación de T_p y la altura del pico, $(\delta T)_p$ (altura registrada a T_p), respecto a la temperatura de nucleación, T_n , muestra la diferencia en la densidad de núcleos. Una gráfica del inverso de T_p o de la altura del pico como función de la temperatura de nucleación arroja curvas donde se puede interpretar la velocidad de nucleación máxima y el intervalo de temperatura de nucleación. La validez de ambas técnicas ha sido confirmada por varios investigadores [44, 45].

Para obtener la temperatura de nucleación máxima y el intervalo de temperatura de nucleación, se realizó una serie de análisis térmicos diferenciales. Es de esperarse que la nucleación ocurra en el intervalo de temperaturas entre la transición vítrea y el inicio de la cristalización, sin

embargo ya que el sistema estudiado, como se ha mencionado antes, tiene una fuerte tendencia hacia la cristalización espontánea se consideró una temperatura de nucleación menor a la temperatura de transición vítrea y tres después del inicio de la cristalización, así que se realizaron once corridas. Se utilizó un tamaño de partícula promedio de 125-150 μm y una cantidad de muestra de vidrio de 20 ± 5 mg, con una velocidad de calentamiento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, con una atmósfera de aire extra seco, a un flujo de 100 mL/min y usando alúmina como material de referencia. Las muestras fueron nucleadas por un periodo de 2 horas a cada temperatura de nucleación, T_n , y calentadas finalmente hasta la temperatura de inicio de cristalización, T_x . Se graficó el inverso de T_p ($1/T_p$) así como $(\delta T)_p$ en función de T_n y se determinó el intervalo de temperatura de nucleación y la temperatura de nucleación máxima, datos utilizados para la formación de vitrocerámicos a partir del vidrio.

4.4 Obtención de vitrocerámicos

A partir de los datos obtenidos por los análisis térmicos diferenciales y de la temperatura de nucleación máxima, se trataron térmicamente las muestras de vidrio para sintetizar los vitrocerámicos a utilizar posteriormente en las diferentes técnicas de caracterización. Los tratamientos térmicos se realizaron en láminas de vidrio utilizando un horno eléctrico programable Vulcan 3550 (figura 13). Las láminas fueron colocadas sobre los moldes de acero inoxidable, bajo atmósfera de aire estático. Las muestras de vidrio fueron calentadas a 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta la temperatura de nucleación (T_n), donde se

mantuvo la T_n por dos horas, posteriormente se calentaron a la misma velocidad hasta la temperatura de cristalización, que fue mantenida por dos horas más, y una vez transcurrido el tratamiento, se dejaron enfriar las muestras dentro del horno hasta temperatura ambiente.



Figura 13. Horno eléctrico Vulcan 3550.

4.5 Técnicas de caracterización

4.5.1 Análisis térmico diferencial (ATD)

En el análisis térmico diferencial se mide la diferencia de temperatura entre una muestra y un material de referencia, ambos sometidos al mismo proceso de tratamiento térmico. Esta técnica es utilizada como una orientación previa acerca de las propiedades térmicas del vidrio, como la temperatura de transición vítrea (T_g), y para deducir de manera aproximada los puntos de

viscosidad importantes. El proceso de cristalización se asocia a un proceso exotérmico, el cual se manifiesta como un pico hacia la parte superior del eje de las abscisas, mientras que el proceso de fusión está asociado a un evento endotérmico, el cual se puede observar como un pico hacia abajo en el eje de las abscisas. La dependencia del grado de transformación con el tiempo puede ser determinada mediante un estudio cinético mediante ATD [16].

4.5.2 Difracción de rayos-X en polvos (DRX)

La técnica de difracción de rayos-X en polvos, es una técnica analítica rápida, la cual permite identificar fases cristalinas en materiales cerámicos; también sirve para el estudio progresivo de transiciones de fases cristalinas dependientes con el tratamiento térmico. En la técnica de DRX, se hace incidir un haz monocromático de rayos-X sobre la muestra. La muestra a analizar debe de estar totalmente molida para que los granos y/o policristales estén presentes en todas las orientaciones posibles, y así todos los planos cristalográficos de un cristal, o las reflexiones de 2θ aparezcan en un patrón. El difractómetro que se utilizó es marca SIEMENS modelo D5000 (figura 14) con radiación $\text{Cu K}\alpha$, el cual opera con un voltaje de 35 KV y una corriente de 25 mA.



Figura 14. Difractómetro de rayos X en polvos, SIEMENS D-5000.

Tanto los vidrios como los vitrocerámicos producidos fueron analizados por difracción de rayos-X en polvos, para la identificación del estado amorfo y las fases cristalinas desarrolladas, respectivamente. Las muestras se molieron hasta polvo fino en mortero de ágata y se montaron sobre el portamuestras. Se utilizó un intervalo de 5 a 90° en 2θ , tiempo de paso de 1 s, radiación Cu $K\alpha$ ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$), rejillas receptoras de 2 y 0.2 mm, filtro de níquel y rejilla de divergencia de 2 mm. Las fases cristalinas se identificaron por comparación con los patrones reportados en la base de datos del JCPDS-ICDD (2000).

4.5.3 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE)

Al imponer barridos de potenciales, o pasos, la celda electroquímica es generalmente conducida a una condición fuera del equilibrio, y se observa una señal de respuesta transitoria. El método de la impedancia de CA (corriente

alterna) perturba la celda con una señal alterna de magnitud pequeña y el sistema sigue la perturbación en el estado estacionario. Esta técnica es capaz de una precisión muy alta, debido a que la respuesta de frecuencia se promedia durante un largo plazo [46].

Para la medición de las propiedades dieléctricas se empleó la técnica de espectroscopía de impedancia, la cual es utilizada para describir la respuesta de un material dieléctrico a voltajes aplicados como función de la frecuencia. Se empleó un analizador de impedancia marca HP modelo 4228 (figura 15).



Figura 15. Espectroscopio de impedancia, HP-4228.

4.6 Disposición de los residuos generados

Los residuos serán dispuestos en un colector con etiqueta "B", sólidos inorgánicos y sales inorgánicas no tóxicos, según la NOM-052-SEMARNAT-2005, normatividad vigente en la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Determinación de las condiciones de subenfriamiento

Las composiciones de óxidos con las que se trabajó fueron las reportadas por Ramírez [37] con tendencia a la vitrificación, en la tabla 1 se muestran sus composiciones.

Tabla 1. Composiciones con tendencia a la vitrificación.

MUESTRA	% MOLAR				
	BaO	Nb ₂ O ₅	TiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
M1	28.68	6.23	28.64	24.03	12.24
M2	26.60	6.21	25.08	23.79	16.29
M3	36.05	6.36	29.10	24.28	4.13
M4	32.33	7.15	33.02	27.48	0.00
M5	31.39	11.39	28.36	28.84	0.00
M6	31.94	7.57	25.35	23.27	11.85
M7	31.94	7.57	25.35	23.27	11.85
M8	30.48	8.79	29.30	26.84	3.98
M9	31.99	9.20	30.69	28.09	0.00
M10	31.99	9.20	30.69	28.09	0.00
M11	34.47	9.86	33.00	22.65	0.00
M12	22.27	14.81	30.11	28.02	4.77
M13	21.36	14.28	28.57	26.73	9.64
M14	21.63	14.46	27.68	27.07	9.14
M15	23.97	15.65	31.30	29.56	0.00

Se prepararon lotes de 15 gramos para cada composición de óxidos, tomando en cuenta el factor gravimétrico del BaSO_4 y del H_3BO_3 , precursores del BaO y del B_2O_3 , respectivamente. Posteriormente se molieron en un mortero de ágata, se homogenizaron y tamizaron a un tamaño de partícula menor a 150 micrómetros (malla #100 de Tyler).

Cada mezcla se llevó a fusión en el horno de alta temperatura (figura 8), a $1475\text{ }^\circ\text{C}$ con permanencia de 3 horas a una velocidad de calentamiento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ para después verter los fundidos sobre la placa de acero inoxidable, el molde de acero inoxidable y de grafito, estos últimos dos configurados para obtener piezas cilíndricas de vidrio, a temperatura ambiente.

En las figuras 16, de los materiales vaciados sobre la placa, la 17, de los vaciados en molde de acero inoxidable y la 18, de materiales vaciados en molde de grafito, se puede observar que el choque térmico afecta a los cilindros de vidrio, destruyéndolos, y sobre todo, se puede ver que las piezas de las quince composiciones presentan un alto grado de cristalización descontrolada, por lo que los moldes y la placa fueron sometidos a temperaturas más elevadas para así evitar su ruptura y cristalización.



Figura 16. Muestra de vidrio con cristalización espontánea vaciada sobre la placa de acero inoxidable.



Figura 17. Cilindro de vidrio vaciado en molde de acero inoxidable.



Figura 18. Cilindro de vidrio vaciado en molde de grafito.

Se tuvo el suficiente cuidado de seleccionar muestras totalmente vítreas, tamizadas a un tamaño de partícula menor a $150\ \mu\text{m}$ y se corrió un análisis térmico diferencial para cada composición desde temperatura ambiente hasta $1300\ ^\circ\text{C}$ a una velocidad de calentamiento de $10\ ^\circ\text{C}/\text{min}$, con una atmósfera de aire extra seco y un flujo de $100\ \text{mL}/\text{min}$ para observar la temperatura a la que suceden los eventos como temperatura de transición vítrea, inicio de cristalización y temperatura máxima de cristalización. Esto, con el fin de encontrar el intervalo de temperatura a la cual se deberían calentar los moldes antes del vaciado de los fundidos. Se encontró que el inicio de cristalización en todas las composiciones ocurre después de los $700\ ^\circ\text{C}$ (figura 19), por lo que se establecieron cinco temperaturas a las cuales se calentarían los moldes, ya que la placa quedó descartada por razones de espacio en los hornos.

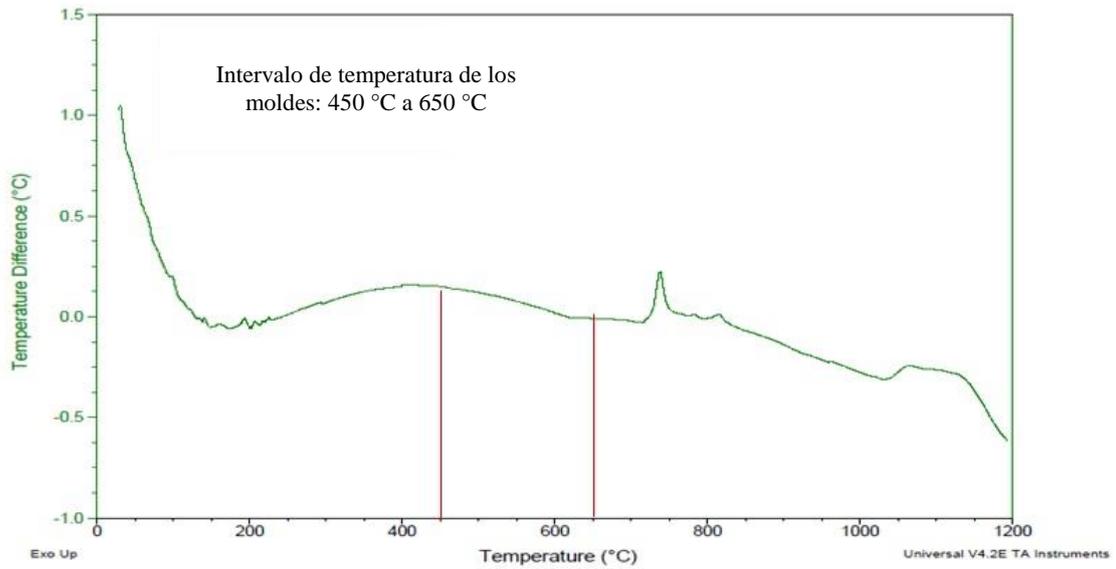


Figura 19. Intervalo de temperatura de los moldes.

Estas temperaturas fueron 450, 500, 550, 600 y 650 °C, la menor se estableció porque a temperaturas más bajas aún existía el choque térmico y la mayor se encuentra lo suficientemente alejada de la temperatura de inicio de cristalización, por lo que se volvieron a vaciar los fundidos con los moldes a estas temperaturas (figura 20).



Figura 20. Cilindros de vidrio vaciados en molde de acero inoxidable calentado a 550 °C.

Como se puede observar en la figura 20, se evitó el choque térmico en todas las temperaturas de los moldes pero no así la cristalización, todas las composiciones se comportaron de la misma manera.

Es de particular interés, que las piezas exhiban vitrificación en aquellas zonas donde el fundido tiene contacto con el molde, tanto en toda su área longitudinal como en la radial (fondo) (figura 21).



Figura 21. Imagen del cilindro con vitrificación en área radial y longitudinal, de composición M2 vaciado en molde de acero inoxidable a 550 °C.

Se decidió disponer los moldes a manera de formar láminas de vidrio (figura 22) con la finalidad de aumentar el área de contacto entre el molde y el fundido y poder disipar así el calor necesario para obtener el vidrio libre de cristalización no controlada.



Figura 22. Disposición de los moldes para formar láminas de vidrio.

Una vez vaciadas las primeras ocho composiciones (M1 - M8), en ambos moldes, se observó que las vaciadas en el de grafito presentaban un mayor grado de cristalización (figura 23) que las vaciadas en el de acero inoxidable. Esto se atribuyó a la tasa de transferencia de calor de los materiales de los moldes.

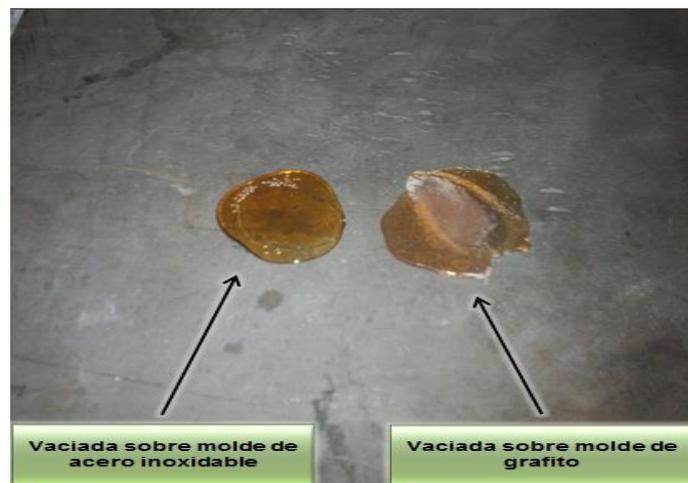


Figura 23. Láminas de vidrio de composición M4 vaciadas sobre moldes de acero inoxidable y grafito a 600 °C.

Para cuantificar la observación del mejor desempeño del molde de acero inoxidable, se estimó la tasa de transferencia de calor para ambos moldes a las mismas condiciones, en este caso ambos moldes a 550 °C.

$$\frac{Q}{t} = \frac{kA(T_c - T_f)}{d} \quad (5.1)$$

Donde Q/t es la transferencia de calor por unidad de tiempo t; k, es la conductividad térmica del material del molde; A, es el área de contacto entre el fundido y el molde; T_c, es la temperatura del fundido; T_f, es la temperatura del molde y d es el espesor del molde [48].

Se consultó en bibliografía la conductividad térmica de cada material [48], siendo la del acero inoxidable de 15 W/m*K y la del grafito de 5.7 W/m*K, en las tablas 2 y 3 se muestran los valores de cada variable para el molde de acero inoxidable y el de grafito.

Tabla 2. Variables para el molde de acero inoxidable.

Molde de acero inoxidable		
k	15	W/m*K
A	0.00096211	m ²
d	0.025	m
T _c -T _f	925	K
Q/t	533.97	J/s
2*(Q/t)	1067.94	J/s

Tabla 3. Variables para molde de grafito.

Molde de grafito		
k	5.7	W/m*K
A	0.00096211	m ²
d	0.03	m
T _c -T _f	925	K
Q/t	169.09	J/s
2*(Q/t)	338.18	J/s

A, es el área promedio del vidrio, generado por un fundido de 15 gramos de óxidos, T_c, es la temperatura del fundido en Kelvin, con un valor de 1748 K, T_f, es la temperatura de los moldes en Kelvin, con un valor de 823 K, Q/t, es la tasa de transferencia de calor por cada lado del molde. En la tabla 4 se resume el flujo total de calor retirado por cada molde.

Tabla 4. Flujo de calor retirado por cada molde.

Material del molde	Flujo de calor retirado, W
Grafito	338
Acero inoxidable	1068

Con base en las observaciones y a los resultados obtenidos, se descartó el molde de grafito por su relativa baja capacidad de retirar calor de los fundidos y se realizaron los vaciados de las siguientes composiciones (M9 a M15) a las diferentes temperaturas únicamente sobre los moldes de acero inoxidable, ahorrando 35 procesos de fusión y vaciado.

La única composición y temperatura con las que se consiguió obtener un vidrio libre de fracturas y cristalización fue la M3 (figura 24) con un precalentamiento del molde de acero inoxidable a 550 °C y una permanencia a esta temperatura por tres horas hasta temperatura ambiente.

Se puede afirmar que diferencia de temperatura entre la masa fundida y el molde de acero inoxidable, donde se vació el fundido, llevado a diferentes temperaturas, así como la conductividad térmica de éste último, favorecieron el congelamiento del estado amorfo en un sólido rígido, logrando obtener un vidrio libre de cristalización espontánea.



Figura 24. Muestra de vidrio libre de cristalización y fracturas.

Se realizó la caracterización estructural del material por medio de difracción de rayos-X (figura 25) mostrando una estructura amorfa, así como la

caracterización térmica por medio de un análisis térmico diferencial (figura 26) mostrando un intervalo de temperatura de transición vítrea (600 a 610 °C) y un pico de cristalización (755 °C), característicos de un vidrio.

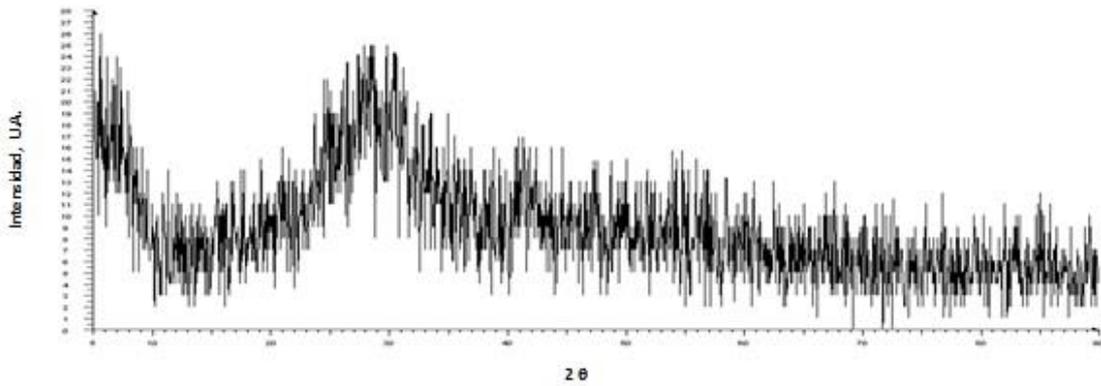


Figura 25. Diffractograma del vidrio de composición M3 subenfriado a 550 °C.

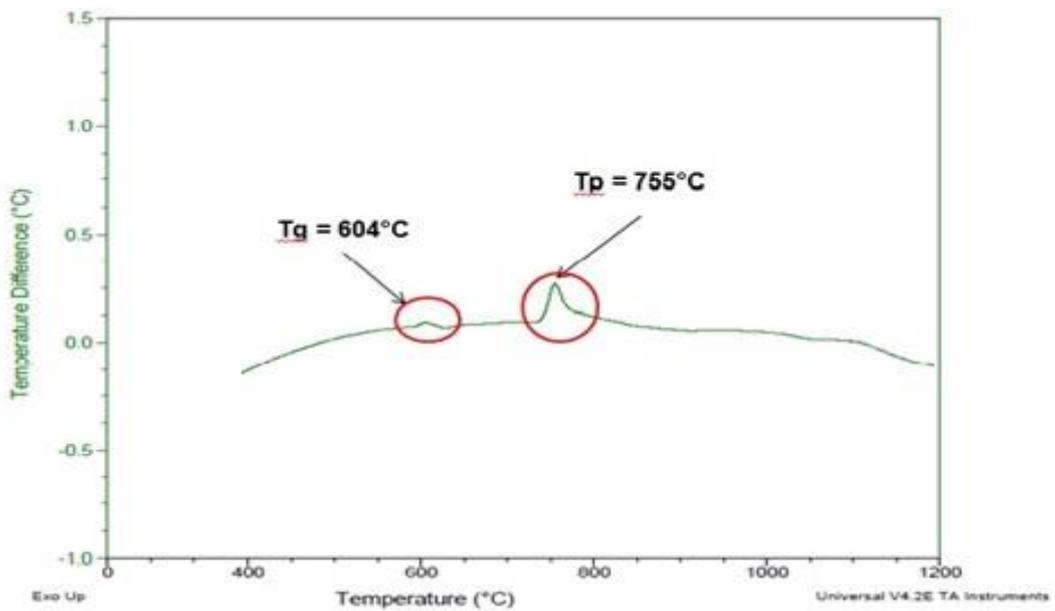


Figura 26. Curva DTA del vidrio de composición M3 subenfriado a 550 °C.

5.2 Determinación de la cinética de cristalización

5.2.1 Preparación de las muestras

La determinación de los parámetros cinéticos se llevó a cabo por el método no isotérmico por medio de ATD a cuatro velocidades de calentamiento y a cuatro tamaños de partícula del vidrio (tabla 5). Esto con el fin de estudiar el efecto de la velocidad de calentamiento y el tamaño de partícula en la cristalización.

Tabla 5. Velocidad de calentamiento y tamaño de partícula de las muestras de vidrio.

Velocidades de calentamiento	Tamaños de partícula
5 °C/min	Monolito 20 ± 5 mg
10 °C/min	250-300 μm
15 °C/min	125-150 μm
15 °C/min	≤ 45 μm

Por lo que se obtuvieron 16 termogramas similares a los de la figura 27 en los cuales se estudió la influencia del tamaño de partícula y velocidad de calentamiento en la posición respecto a la temperatura del pico de cristalización de cada uno de ellos.

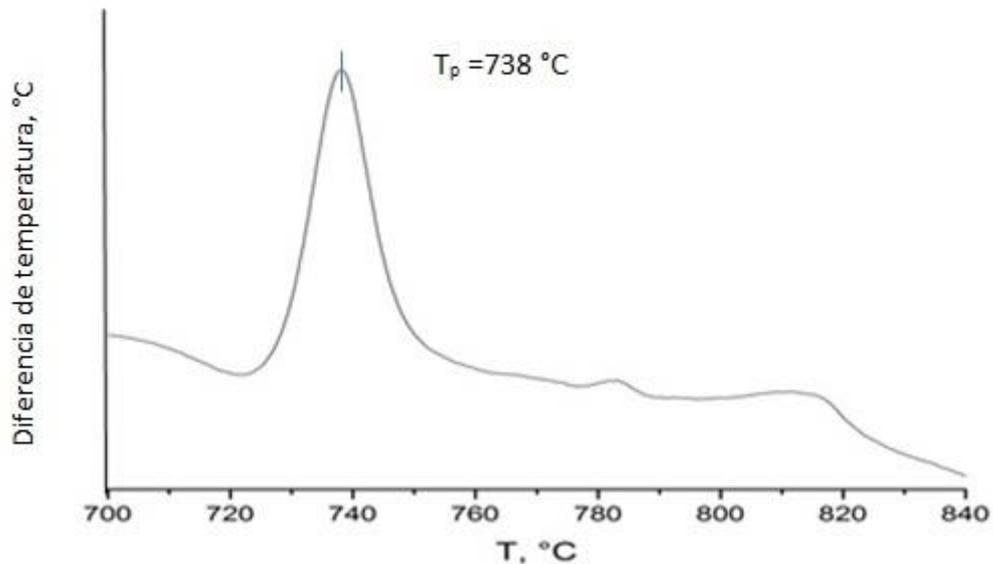


Figura 27. Pico de cristalización para la composición M3 con un tamaño de partícula de 250 a 300 μm a 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Los parámetros determinados en la cinética de cristalización por ATD son:

- Parámetro de Avrami (n): Denota el mecanismo de crecimiento cristalino, que puede ocurrir como barras, discos o esferulitas en una, dos o tres dimensiones, respectivamente.
- Energía de activación (E_a): en el contexto del vidrio, es la energía promedio necesaria para provocar rearrreglos estructurales en el mismo.
- Factor de frecuencia (K_0): se define como el número de intentos hechos por unidad de tiempo por un núcleo para superar la barrera energética.

- Índice morfológico (m): Refleja el proceso de nucleación, que puede suceder como un proceso controlado por difusión o interfacial.

5.2.2 Determinación del parámetro de Avrami (n) por el método de Ozawa

El parámetro de Avrami se calculó por medio del método de Ozawa:

$$\left. \frac{d \ln(-\ln(1-\alpha))}{d \ln \Phi} \right|_T = -n \quad (5.2)$$

Donde α representa la fracción cristalizada a una temperatura arbitraria constante T ; Φ , es la velocidad de calentamiento; n , el parámetro de Avrami.

Para cada tamaño de partícula, se corrió un ATD a cada velocidad de calentamiento (figuras 28 a 31).

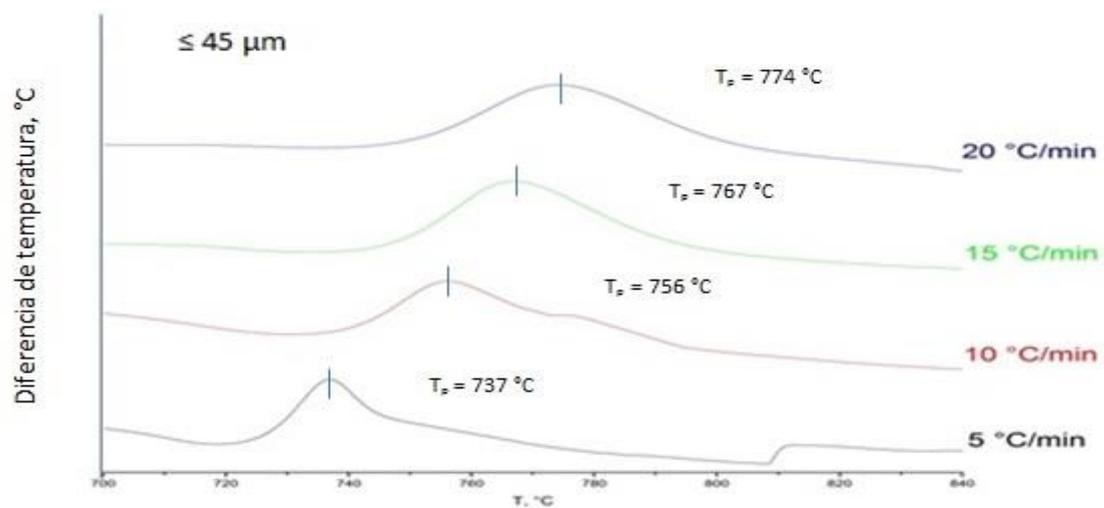


Figura 28. ATD del vidrio con un tamaño de partícula $\leq 45 \mu\text{m}$ a cuatro velocidades de calentamiento.

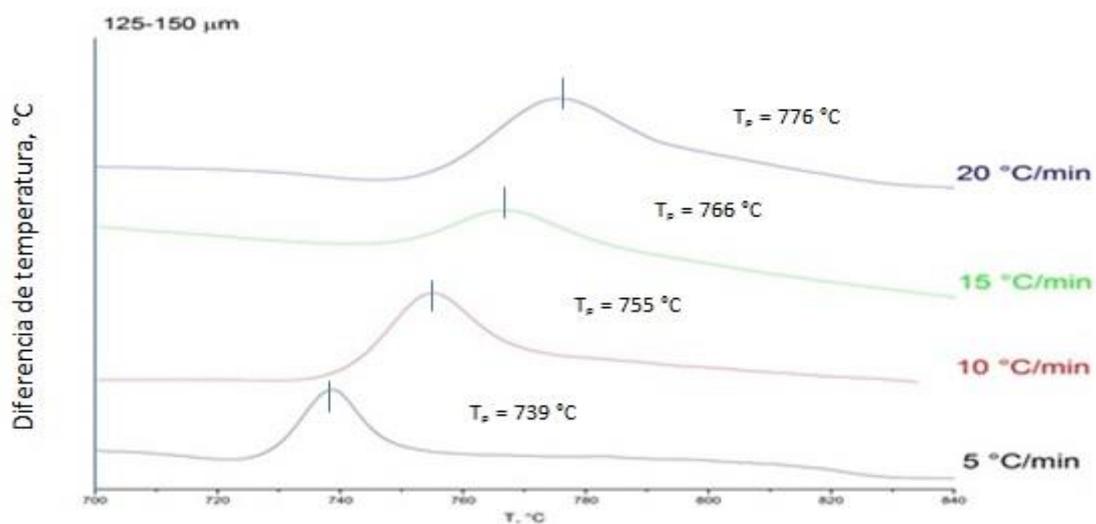


Figura 29. ATD del vidrio con un tamaño de partícula de 125-150 μm a cuatro velocidades de calentamiento.

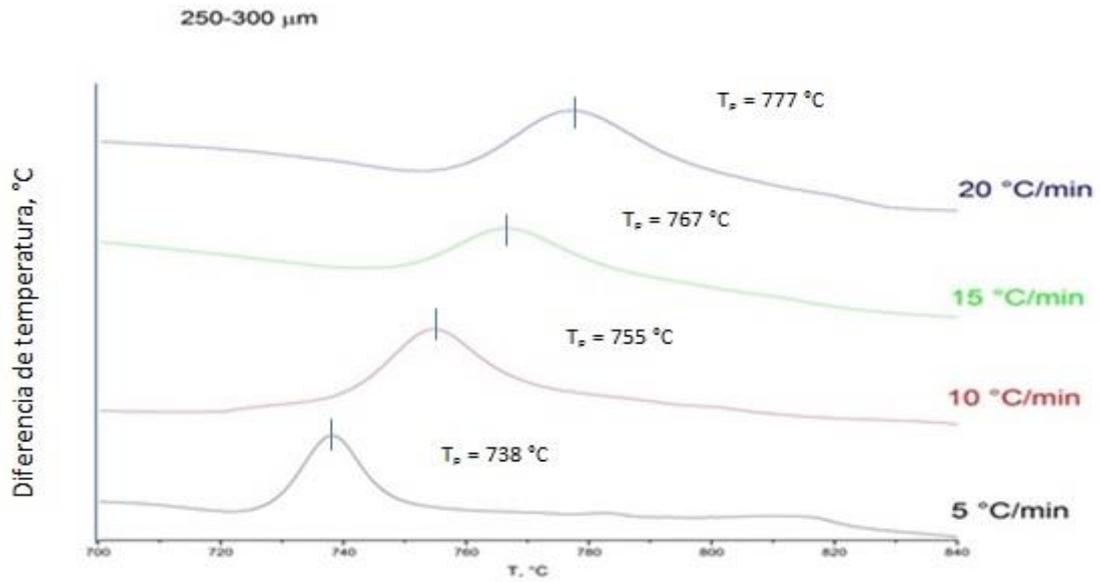


Figura 30. ATD del vidrio con un tamaño de partícula de 250-300 μm a cuatro velocidades de calentamiento.

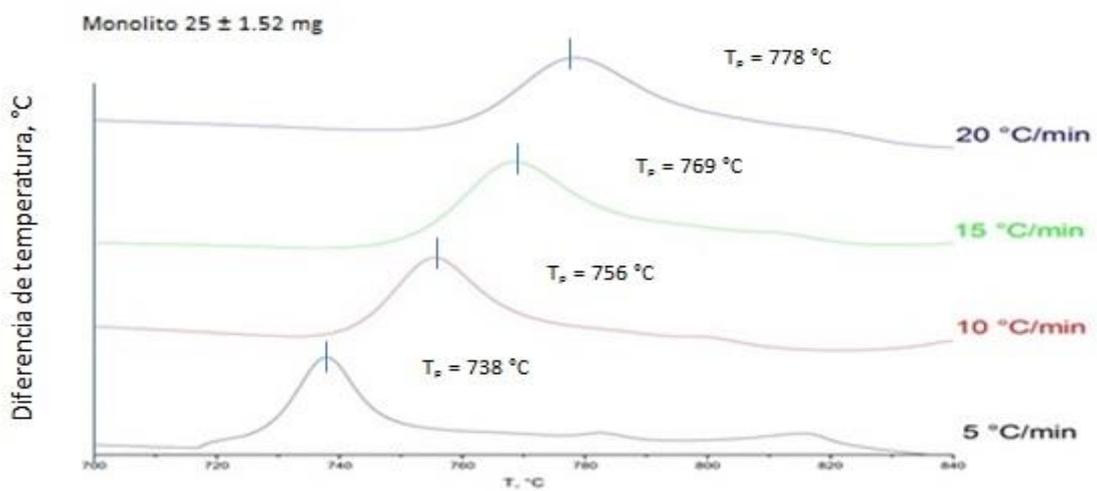


Figura 31. ATD de los monolitos de vidrio de $20 \pm 5\text{ mg}$ a cuatro velocidades de calentamiento.

Para poder calcular α , la fracción cristalizada, se seleccionó la temperatura de 760 °C, ya que esta abarca una parte de todos los picos de cristalización.

Entonces se analizó cada pico y se obtuvo el área total bajo la curva así como el área parcial hasta 760 °C (figuras 32 y 33).

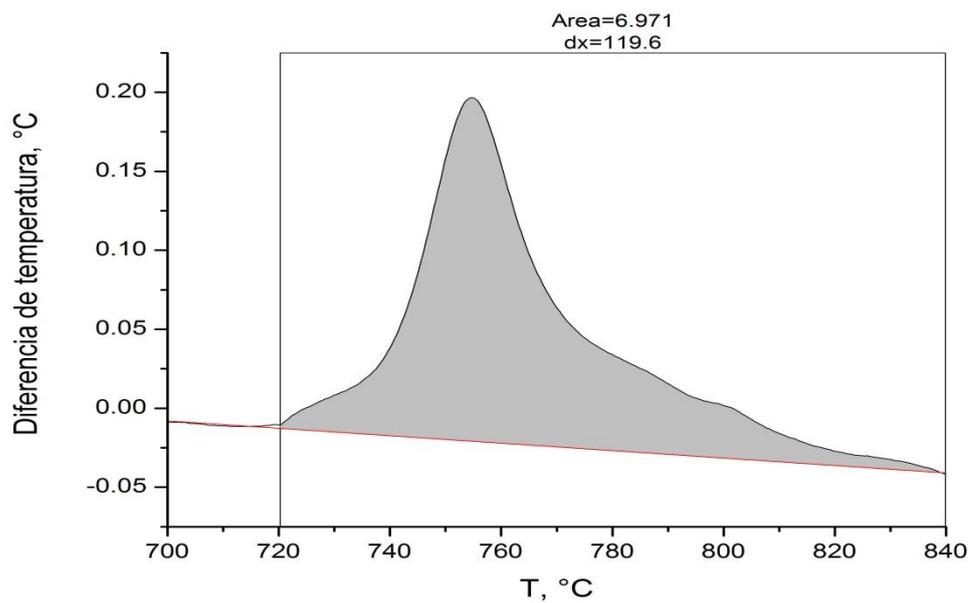


Figura 32. Área total bajo la curva del pico de cristalización del vidrio con un tamaño de partícula de 250 a 300 μm a 10 °C/min.

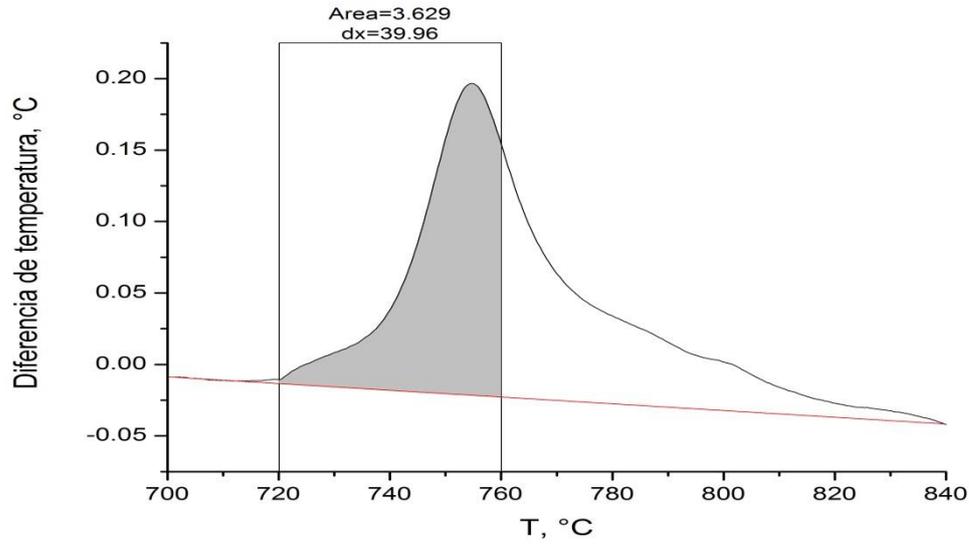


Figura 33. Área parcial bajo la curva del pico de cristalización del vidrio con un tamaño de partícula de 250 a 300 μm a 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Se obtuvo un gráfico para cada tamaño de partícula, con la función $\ln(-\ln(1-\alpha))$ en las ordenadas y $\ln\Phi$ en las abscisas y la pendiente de la línea recta resultante se tomó como el valor del parámetro de Avrami (figura 34).

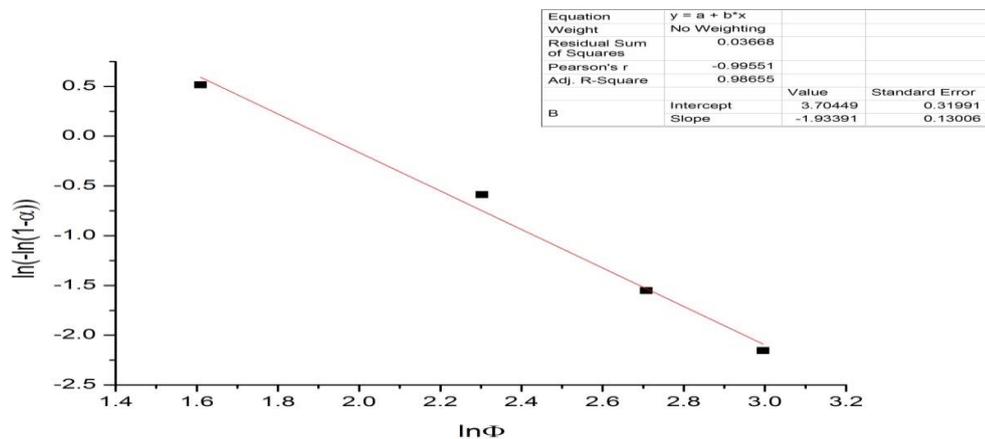


Figura 34. Cálculo del parámetro de Avrami para el tamaño de partícula $\leq 45 \mu\text{m}$.

En las figuras 28 a 31 se puede observar que la temperatura a la altura máxima del pico de cristalización se incrementa al aumentar la velocidad de calentamiento, debido a que hay una menor estancia en el intervalo de nucleación

En relación al tamaño de partícula, en la de menor tamaño ($\leq 45 \mu\text{m}$), se observan valores de temperatura a la altura máxima del pico cristalización menores, con un comportamiento ascendente conforme el tamaño de partícula aumenta. Es decir, los tamaños de partícula menores tienen un T_p menor a la que tienen los mayores.

Esto es debido al área superficial relativa ya que las partículas de menor tamaño tienen una mayor área superficial que las partículas más grandes y por lo tanto proveen una mayor concentración de núcleos [42]. Otra explicación para este efecto es lo que Reynoso *et al.* [49] y Li *et al.* [50], proponen. De acuerdo a su punto de vista la variación de T_p con el tamaño de partícula es debido a la diferencia en la resistencia a la transferencia de calor de las partículas grandes y pequeñas, ya que el centro de una partícula grande alcanza la temperatura del horno más tarde que una pequeña y por lo tanto la temperatura de cristalización observada es mayor.

5.2.3 Determinación de la energía de activación (E_a) por el método de Kissinger

El método de Kissinger se empleó para determinar la energía de activación utilizando la siguiente ecuación:

$$\ln\left(\frac{\Phi}{T_p^2}\right) = -\left(\frac{E_a}{RT_p}\right) + Cte \quad (5.3)$$

Donde Φ , es la velocidad de calentamiento; T_p , temperatura a la altura máxima del pico de cristalización; R , constante de los gases y E_a , la energía de activación.

Se obtuvo un gráfico para cada tamaño de partícula con la función $\ln(\Phi/T_p^2)$ en las ordenadas y $1000/T_p$ en las abscisas. La pendiente resultante multiplicada por R , se tomó como el valor de la energía de activación.

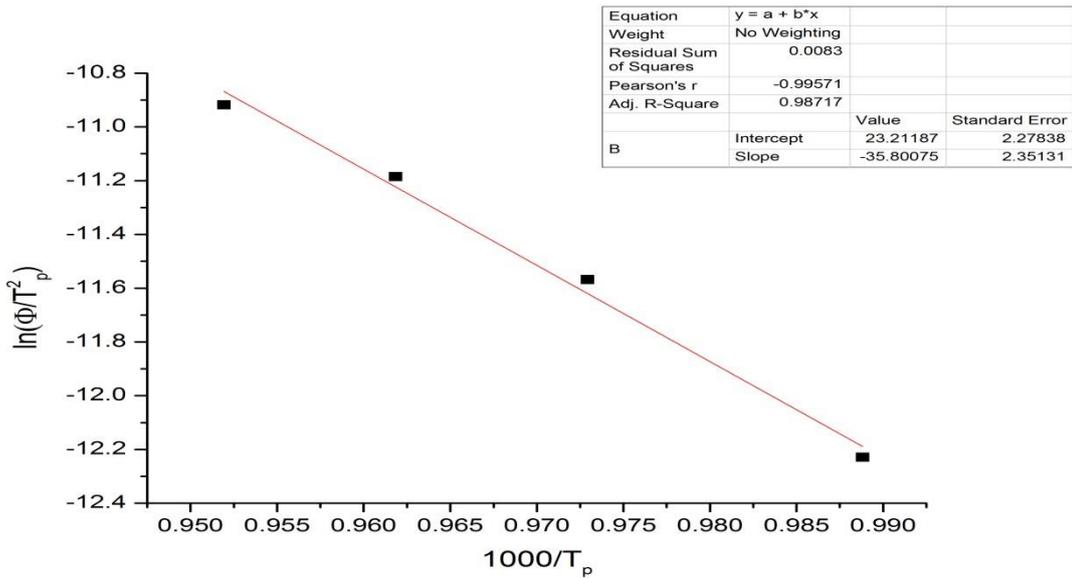


Figura 35. Cálculo de E_a para el tamaño de partícula de 250-300 μm .

5.2.4 Determinación del índice morfológico (m) por el método de Kissinger-Matusita-Sakka.

Matusita y Sakka propusieron una forma modificada (ecuación 5.4) de la ecuación de Kissinger (ecuación 5.3) para la determinación de E_a cuando ocurren mecanismos de cristalización con $m \neq n$.

$$\ln\left(\frac{\Phi^n}{T_p^2}\right) = -\left(\frac{mE_a}{RT_p}\right) + Cte \quad (5.4)$$

Donde n , es el parámetro de Avrami; T_p es la temperatura a la altura máxima del pico de cristalización; E_a , es la energía de activación; R , la

constante de los gases; Φ , es la velocidad de calentamiento y m es el índice morfológico.

Se obtuvo un gráfico para cada tamaño de partícula con la función $\ln(\Phi^n/T_p^2)$ en las ordenadas y $1000/T_p$ en las abscisas, la pendiente resultante multiplicada por R y dividida entre E_a (obtenida por el método de Kissinger), se tomó como el valor del índice morfológico, en la figura 36 se muestra el cálculo de m para el tamaño de partícula de 125-150 μm .

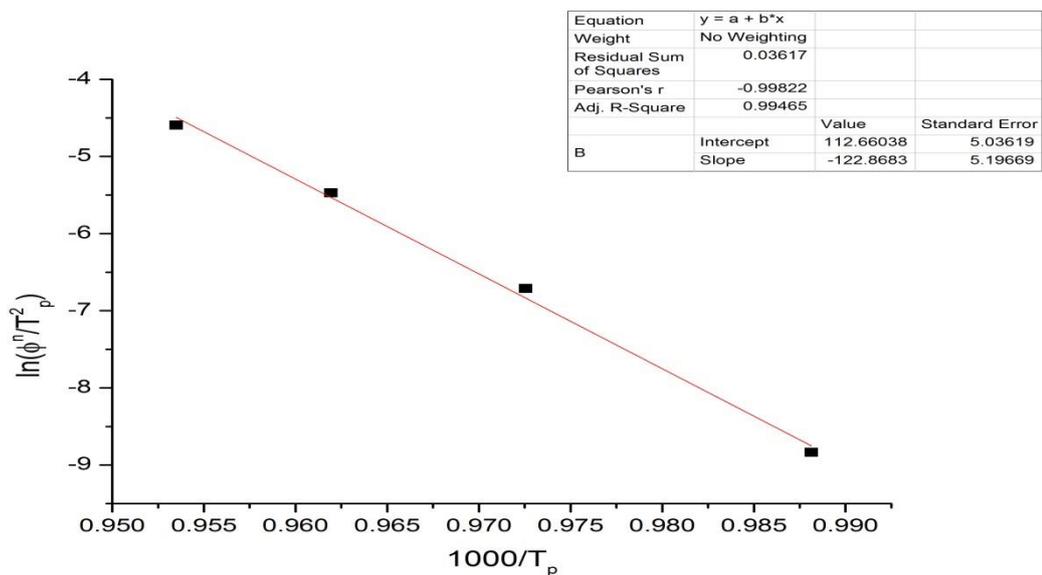


Figura 36. Cálculo de m para el tamaño de partícula de 125-150 μm .

5.2.5 Determinación de la energía de activación (E_a) y el factor de frecuencia (K_0) por la aproximación de Augis-Bennett.

La energía de activación así como el factor de frecuencia fueron calculados por medio de la aproximación de Augis-Bennett.

$$\frac{\ln \Phi}{T_p} = \frac{E_a}{RT_p} + \ln K_0 \quad (5.5)$$

Donde T_p es la temperatura a la altura máxima del pico de cristalización; E_a , es la energía de activación; R , la constante de los gases; Φ , es la velocidad de calentamiento y K_0 es el factor de frecuencia.

Se realizó un gráfico para cada tamaño de partícula con la función $\ln(\Phi/T_p)$ en las ordenadas y $1000/T_p$ en las abscisas, la pendiente resultante multiplicada por R , es el valor de la energía de activación y la intersección con el origen, es el valor del logaritmo natural del factor de frecuencia.

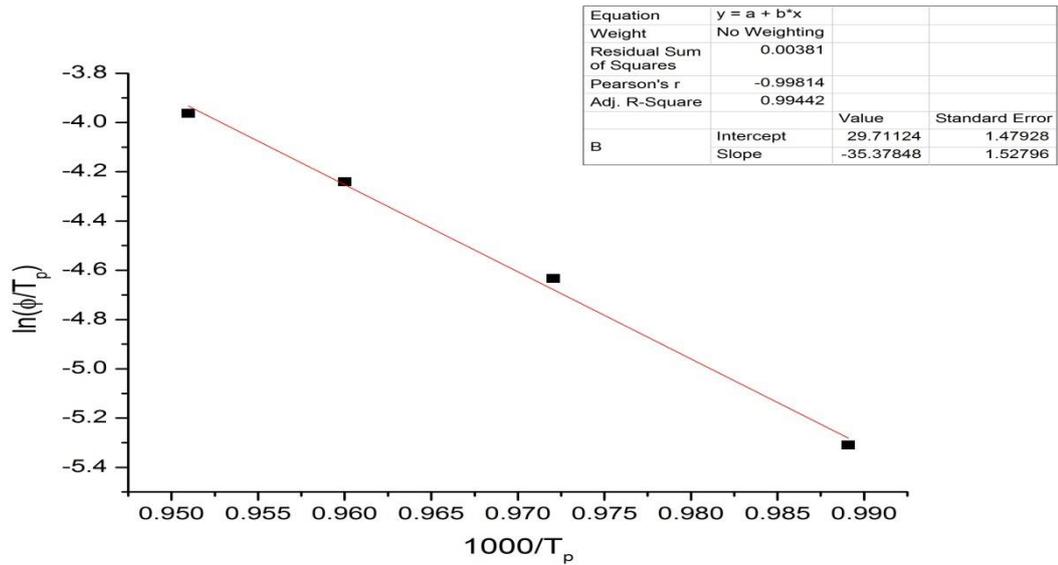


Figura 37. Cálculo de E_a y K_0 para el monolito de 20 ± 5 mg.

En la tabla 6 se muestra el resumen de parámetros cinéticos calculados para todos los tamaños de partícula.

Tabla 6. Parámetros cinéticos del sistema $BaO-TiO_2-Nb_2O_5-Al_2O_3-B_2O_3$

en función del tamaño de partícula.

Tamaño de partícula (μm)	E_a (KJ/mol) Kissinger	E_a (KJ/mol) Augis-Bennett	K_0 (min^{-1}) Augis-Bennett	n Ozawa	m Kissinger-Matusita-Sakka
Monolito (20 ± 5 mg)	285.59	294.07	$7.9963E+12$	3.43	3.58
250-300 μm	297.64	306.20	$3.37499E+13$	3.64	3.79
125-150 μm	316.85	325.41	$3.17024E+14$	3.11	3.22
$\leq 45 \mu m$	306.12	314.68	$9.26639E+13$	1.93	1.98

En la figura 38 se puede observar la relación entre el parámetro de Avrami y el índice morfológico [16].

The numerical values n and m for various crystallization mechanisms.

Crystallization mechanism	n	m
Bulk crystallization with a constant number of nuclei		
Three-dimensional growth	3	3
Two-dimensional growth	2	2
One-dimensional growth	1	1
Surface crystallization	1	1
Bulk crystallization with a constant number of nuclei with a crystal growth rate proportional to $t^{-0.5}$ (diffusion controlled)		
Three-dimensional growth	1.5	1.5
Two-dimensional growth	1	1
One-dimensional growth	0.5	0.5
Bulk crystallization with an increasing number of nuclei		
Three-dimensional growth	4	3
Two-dimensional growth	3	2
One-dimensional growth	2	1
Bulk crystallization with an increasing number of nuclei with a crystal growth rate proportional to $t^{-0.5}$ (diffusion controlled)		
Three-dimensional growth	2.5	1.5
Two-dimensional growth	2	1
One-dimensional growth	1.5	0.5
Surface crystallization	1	1

Figura 38. Valores de n y m para varios mecanismos de cristalización. [16]

Se puede observar que el parámetro de Avrami es de 3.43 y 3.64 para el monolito y el tamaño de partícula de 250-300 μm , respectivamente.

Esto indica que hay dos mecanismos de cristalización volumétrica tanto en dos como en tres dimensiones, ocurriendo simultáneamente durante su transformación de material amorfo a cristalino [51].

Mientras que el del tamaño de partícula $\leq 45 \mu\text{m}$, es de 1.93, lo que indica un mecanismo volumétrico con crecimiento cristalino en dos dimensiones y para el de 125-150 μm , es 3.11, indicando un mecanismo volumétrico con crecimiento cristalino en tres dimensiones, por lo que se puede observar la tendencia que para tamaños de partícula relativamente pequeños ($\leq 45 \mu\text{m}$), el

crecimiento es bidimensional, para los relativamente grandes (monolito y 250-300 μm) es un crecimiento combinado y para tamaños medios (125-150 μm), se presenta un crecimiento tridimensional, estas variaciones de n respecto al tamaño de partícula se deben posiblemente a los diferentes perfiles de transferencia de calor.

Para todas las muestras, tanto n como m permanecen con valores muy cercanos, aunque m , con valores ligeramente superiores a los de n y de acuerdo a Donald et al. [52], ambos parámetros se relacionan de la siguiente manera:

$$n = a + m'b \quad (5.6)$$

$$m'b = m \quad (5.7)$$

Donde n , es el parámetro de Avrami; a , es la velocidad de nucleación con un valor de cero para una velocidad de nucleación nula, $a > 1$ para una velocidad en aumento y $a < 1$ para una velocidad en descenso; m' y b , se relacionan al mecanismo de crecimiento, b puede tomar valores de 0.5 para un proceso de crecimiento cristalino controlado por difusión y 1 para un mecanismo de crecimiento cristalino interfacial y m es el índice morfológico.

Se puede inferir entonces que la velocidad de nucleación es muy pequeña y que el proceso de crecimiento cristalino es del tipo interfacial y volumétrico en el proceso de cristalización de todos los tamaños de partícula.

Los valores de energía de activación (E_a) se encuentran en el intervalo de 285-306 kJ/mol, valores muy cercanos a los obtenidos en composiciones con el 30 % molar de SiO_2 [53] el cual es un buen formador de vidrio y se encuentra ausente en este sistema de estudio, y los del factor de frecuencia (K_0) se encuentran en el intervalo de $8 \text{ E}12 - 3 \text{ E}14$, el cual es relativamente bajo, todo esto indicando que las condiciones de subenfriamiento establecidas producen vidrios estables a la cristalización espontánea.

5.2.6 Determinación de la temperatura de nucleación máxima y del intervalo de temperatura de nucleación.

Se espera que ocurra la nucleación en el intervalo de temperaturas entre T_g (temperatura de transición vítrea) y T_x (temperatura de inicio de cristalización) (figura 39), la temperatura a la cual sucede la máxima nucleación así como el intervalo donde esta sucede puede determinarse por medio del método de Ray-Day.

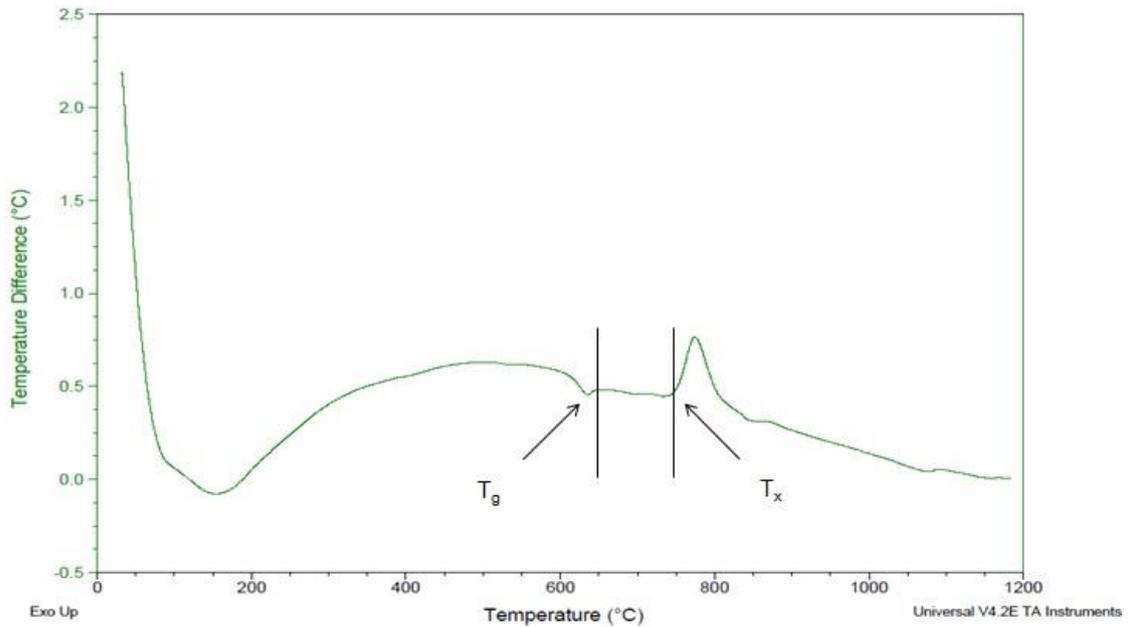


Figura 39. Intervalo de temperaturas donde se espera que ocurra la nucleación.

Se llevó a cabo una serie de análisis térmicos diferenciales con muestras de vidrio M3 y un tamaño de partícula de 125-150 μm con una velocidad de calentamiento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, ya que esas variables fueron con las que se obtuvieron vidrios más estables. Se establecieron diez temperaturas de nucleación (tabla 7), una por debajo de T_g y tres por encima de T_x para tener un intervalo más amplio de estudio. Se efectuaron tratamientos isotérmicos durante dos horas a cada temperatura de nucleación y después se elevó la temperatura hasta 755 $^{\circ}\text{C}$ (T_p).

En las figuras 40 y 41 se graficó la curva de nucleación con $1000/T_p$ y $(\delta T)_p$ en función de T_n , respectivamente, mostrando sólo los valores en donde ocurre el punto de inflexión, siendo el intervalo de temperatura de nucleación de 735 a 746 $^{\circ}\text{C}$ y la temperatura de nucleación máxima a 741 $^{\circ}\text{C}$, a presión ambiente.

Tabla 7. Temperaturas de nucleación de las muestras.

T_g	628 °C
T_x	735 °C

Muestra	T, °C
TN1	616
TN2	633
TN3	638
TN4	662
TN5	686
TN6	710
TN7	734
TN8	740
TN9	745
TN10	750

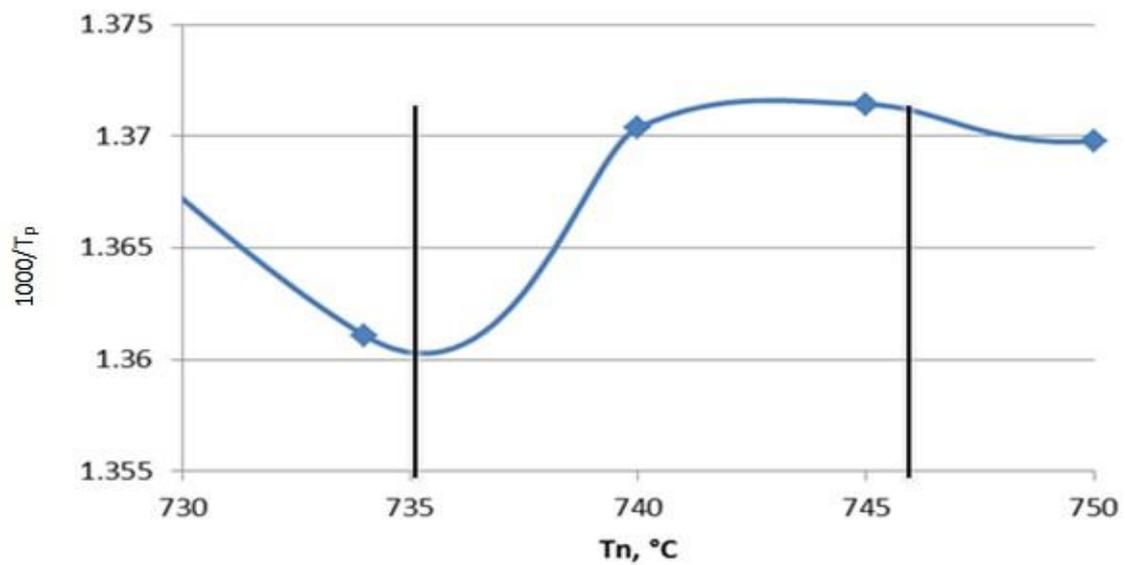


Figura 40. $1000/T_p$ en función de la temperatura de nucleación de la muestra M3.

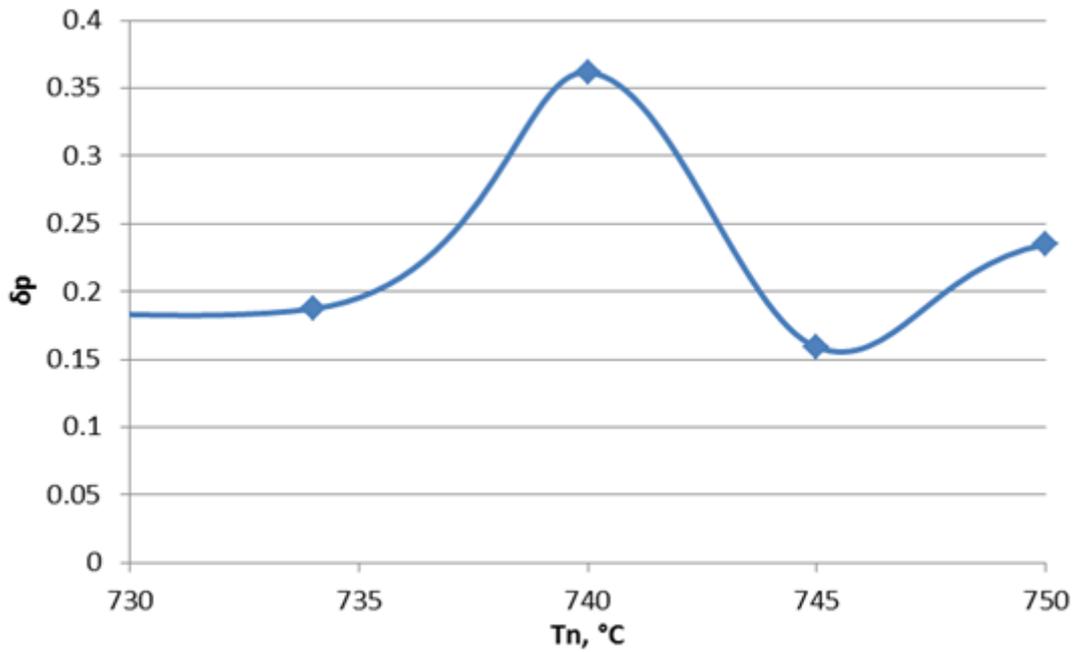


Figura 41. $(\delta T)_p$ en función de la temperatura de nucleación para la muestra M3.

5.3 Obtención del vitrocerámico

A partir de los datos de la temperatura de nucleación máxima, se llevó a cabo el segundo tratamiento térmico como se muestra en la figura 42, en el cual, las muestras de vidrio fueron calentadas a 5 °C/min desde temperatura ambiente hasta la temperatura de nucleación máxima, 741 °C y mantenido por dos horas, una vez transcurrido el tiempo, se elevó la temperatura hasta la temperatura de cristalización, 755 °C a la misma razón de calentamiento y una vez más se mantuvo esta temperatura por dos horas más para después dejarse enfriar hasta temperatura ambiente dentro del horno obteniendo así una lámina de vitrocerámico (figura 43).



Figura 42. Segundo tratamiento térmico del vidrio.



Figura 43. Muestra de vitrocerámico.

La identificación de las fases cristalinas desarrolladas se hizo por medio de difracción de rayos X en polvos, encontrando que las fases principales fueron $\text{Ba}_5(\text{Nb}_4\text{O}_{15.48})$, $\text{Ba}_3\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ y $\text{Ba}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$.

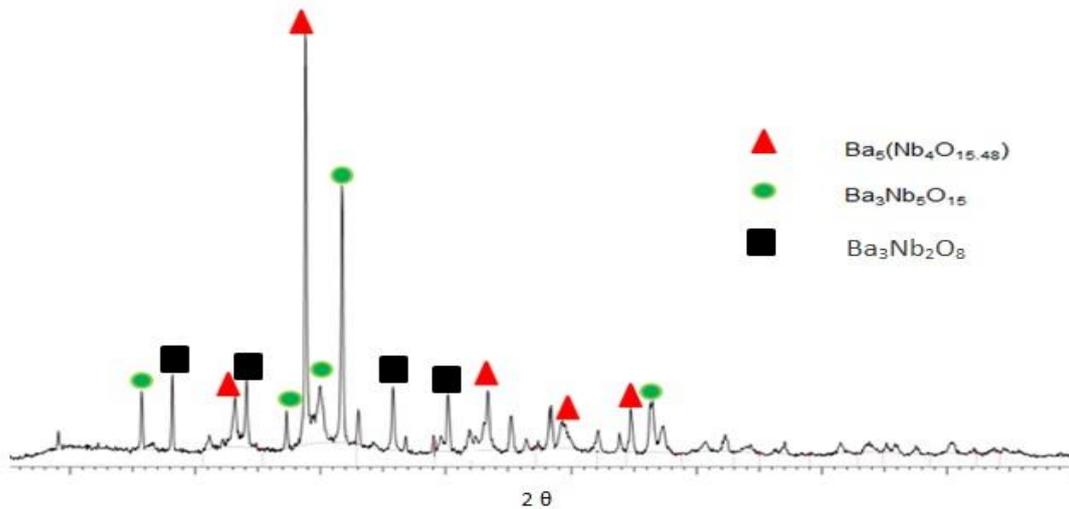


Figura 44. Fases presentes en el vitrocerámico.

5.4 Determinación de los parámetros dieléctricos

5.4.1 Preparación de las muestras

Se utilizó una cortadora de diamante de baja velocidad marca Struers, con la cual se fabricaron cuadros de material vitrocerámico de 9 mm de lado y 1.5 mm de espesor, a partir de las láminas (figura 45). Las caras de éstos fueron pulidas y recubiertas con plata coloidal para volver la superficie conductora (figura 46). Las muestras se colocaron en un circuito RC simple paralelo (figura

47) el cual es equivalente a un capacitor. Cuando se le aplica un voltaje a este circuito es posible registrar la corriente de respuesta y obtener un valor de impedancia.

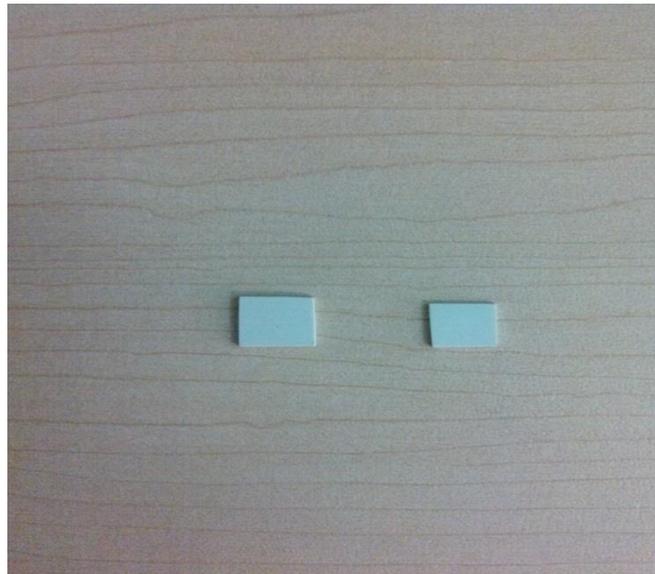


Figura 45. Cuadros de material vitrocerámico.



Figura 46. Cuadros de material vitrocerámico recubiertos con plata coloidal.

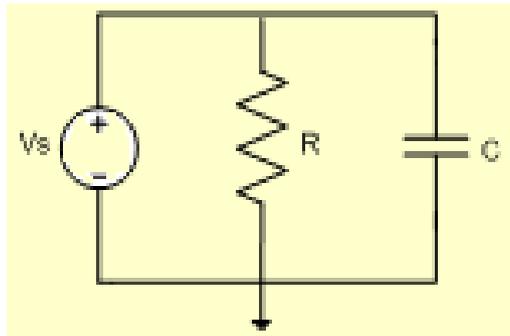


Figura 47. Circuito RC en paralelo.

Las piezas fueron introducidas en la celda para medición (figura 48) y se obtuvieron datos de capacitancia y conductancia en función de la frecuencia que osciló desde 0.1 hasta 1000 kHz.



Figura 48. Montaje de las muestras de vitrocerámico en la celda para mediciones de impedancia.

Una vez que se corrieron las pruebas en el analizador de impedancia por triplicado, se obtuvieron valores de capacitancia y conductancia, los cuales se

promediaron y a partir de estos datos se calcularon propiedades para cada frecuencia, estas fueron:

5.4.2 Permitividad relativa (o constante dieléctrica), ϵ_r

Es una propiedad física de un material que describe como un campo eléctrico afecta y es afectado por éste. Es determinada por la tendencia del material a polarizarse por la aplicación de un campo eléctrico y se expresa por medio de la siguiente ecuación:

$$\epsilon_r = \frac{C \times d}{\epsilon_0 A} \quad (5.8)$$

Donde:

C: Capacitancia del material, F

d: Espesor de la muestra, m

A: Área de la muestra, m²

ϵ_0 : Permitividad del vacío, 8.85E-12 F/m.

5.4.3 Factor de disipación, $\tan \delta$

Al aplicar una CA a un dieléctrico perfecto, la corriente adelantará al voltaje en 90° , pero debido a las pérdidas solo lo hará en $90^\circ - \delta$.

Cuando la corriente y el voltaje están desfasados en δ , se pierde energía en forma de calor, por lo que el factor de disipación es la energía perdida en forma de calor en los procesos de carga y descarga de un capacitor, usualmente presentada como un porcentaje, se expresa por medio de:

$$\tan \delta = \frac{G}{\omega C} \quad (5.9)$$

$$\omega = 2\pi f, \quad (5.10)$$

Donde:

G: Conductancia del material, S

C: Capacitancia del material, F

f: Frecuencia, Hz.

En la figura 49 se muestran los valores de la constante dieléctrica en función de la frecuencia, donde se puede observar que el valor mayor fue de 629.41 mientras que a partir de 31.58 kHz, este se encuentra en un intervalo de 16 a 24.

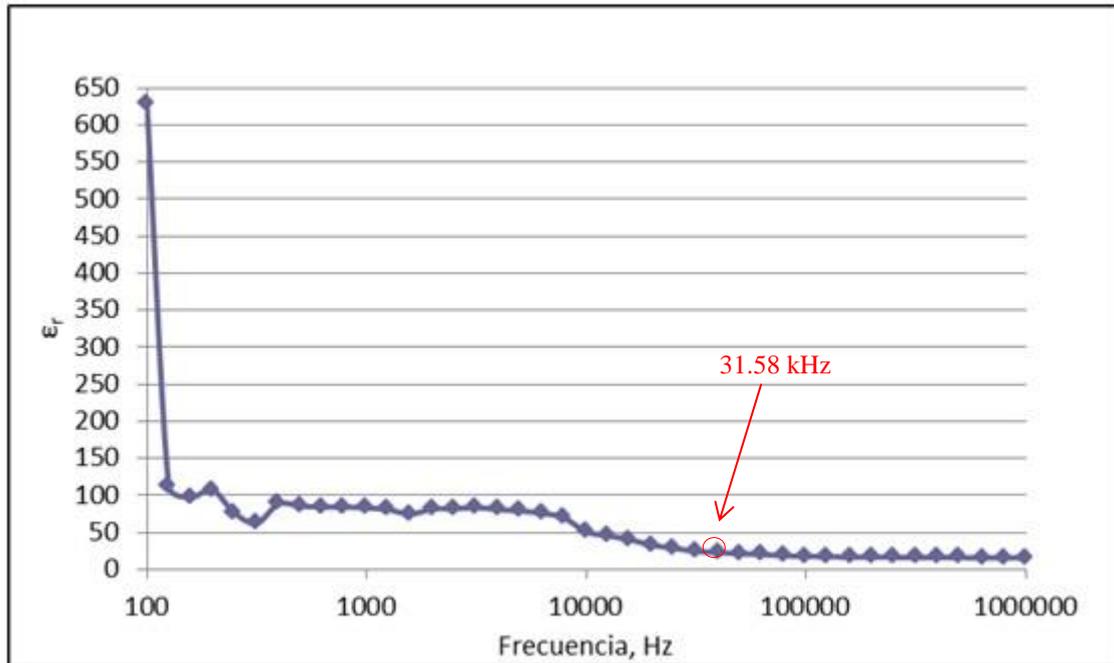


Figura 49. Valores de permitividad relativa, ϵ_r en función de la frecuencia la muestra M3.

En la figura 50 se muestran los valores de % tan δ en función de la frecuencia, una vez más se puede observar que a 31.58 kHz se tiene la mayor pérdida de energía aplicada en forma de calor la cual es de 6.08 %.

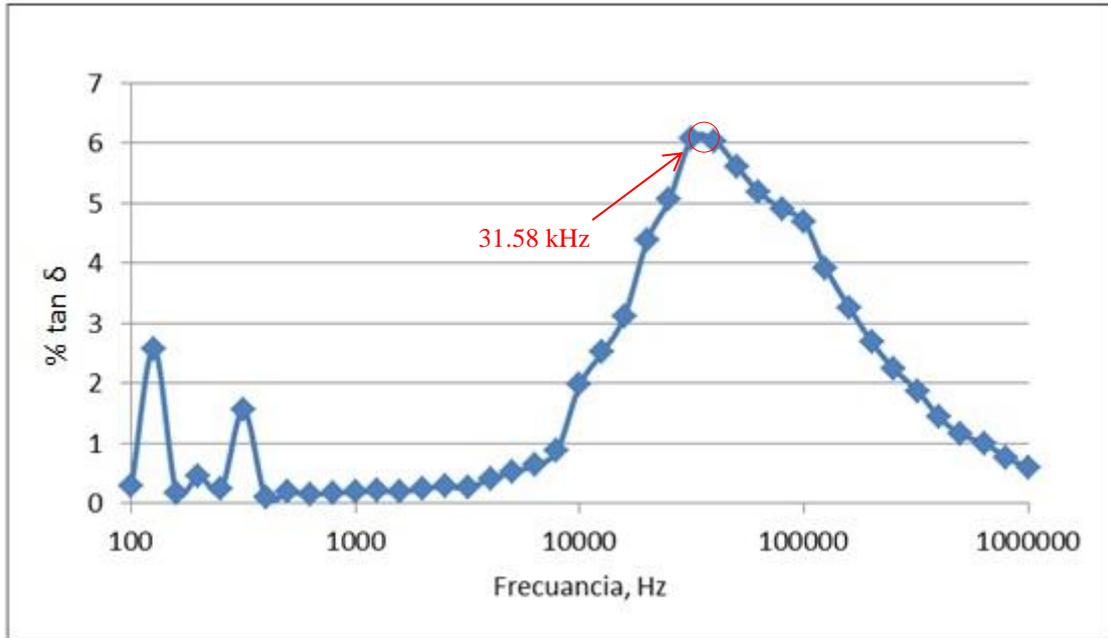


Figura 50. % tan δ en función de la frecuencia.

En la figura 51 se muestra un diagrama de Nyquist con la componente real de la impedancia en las abscisas y la imaginaria en las ordenadas, del lado derecho (a frecuencias bajas) se observan procesos resistivos (línea recta) y a partir del valor de frecuencia de 31.58 kHz y hacia frecuencias más altas (izquierda del diagrama), se observan procesos de conducción, por lo que el dieléctrico es estable hasta 31.58 kHz.

Donde:

$$Z' = \frac{\frac{1}{G}}{1 + \left[\frac{\omega C}{G}\right]^2} \quad (5.11)$$

$$Z'' = \frac{\omega C}{\left[G^2 \left[1 + \left[\frac{\omega C}{G} \right]^2 \right] \right]} \quad (5.12)$$

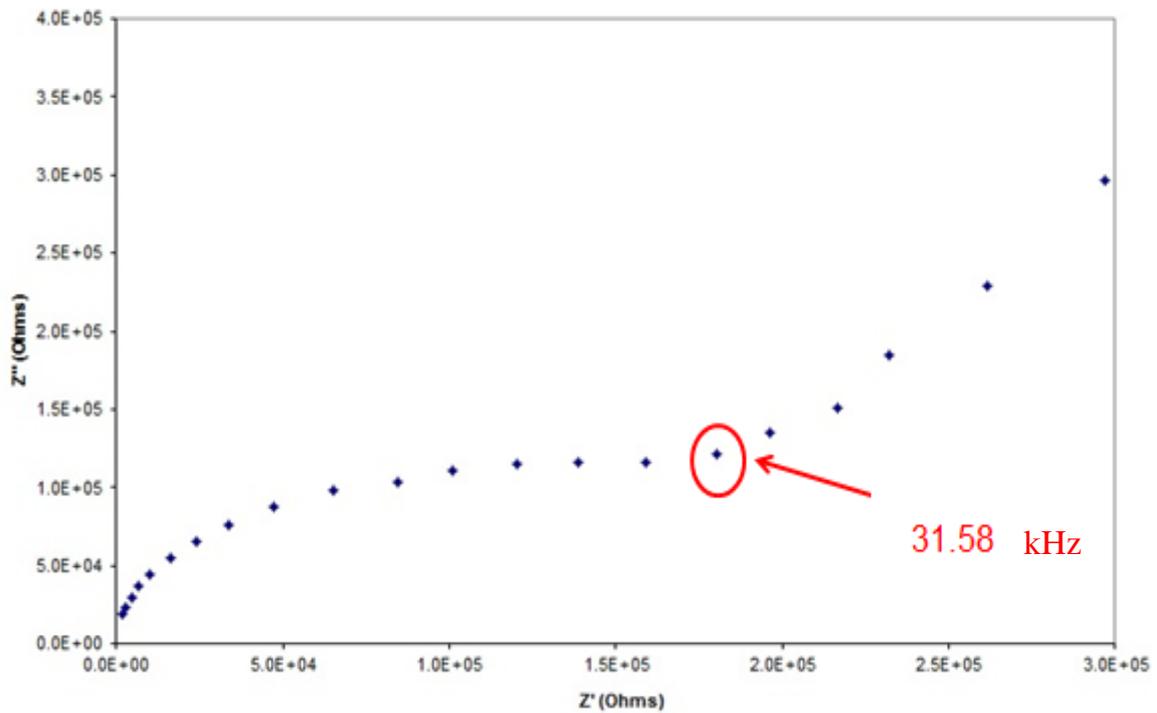


Figura 51. Diagrama de Nyquist del vitrocerámico.

Con base en lo anterior se observa que los valores de constante dieléctrica decaen a partir de 31.58 kHz así como que el valor de $\tan \delta$ es el mayor a esta frecuencia debido a que el vitrocerámico pierde la capacidad de mantener su polarización interna y se vuelve conductor, con lo cual se puede afirmar que el material es estable en todos los intervalos de frecuencia menores a 31.58 kHz.

Por otro lado, los valores del factor de disipación oscilan entre 0.08 % y 6.08 %, mientras los capacitores cerámicos comerciales tienen valores del 4 % al 8 %, así como la capacitancia que es de 8.27 pF a 1000 kHz hasta 332 pF a 0.1 kHz, por lo cual se clasifica como material para capacitores clase I (1 pF a 1000 pF), que encuentran aplicación en circuitos de sintonía, redes de radio control, circuitos de acoplamiento y desacoplamiento usados en equipos de instrumentación y telecomunicaciones [54].

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES

Se ha determinado la posibilidad de obtener vidrios estables a la cristalización espontánea del sistema BaO-TiO₂-Nb₂O₅-Al₂O₃-B₂O₃ por medio de las condiciones de subenfriamiento establecidas, las cuales consisten en vaciar el fundido en un molde de acero inoxidable dispuesto a manera de formar láminas de vidrio y precalentado a 550 °C por dos horas antes del vaciado y un tiempo de permanencia de 3 horas a esta temperatura, dejándolo alcanzar la temperatura ambiente pasado este tiempo. La única composición capaz de vitrificar con estas condiciones es la denominada M3 con una composición molar de 36.05 % BaO, 29.10 % TiO₂, 6.36 % Nb₂O₅, 4.13 % Al₂O₃ y 24.28 % B₂O₃. Se caracterizó el material obtenido por DRX y ATD, mostrando una estructura amorfa así como una temperatura de transición vítrea a 604 °C y un pico de cristalización a 755 °C, característicos de un vidrio.

Para un fundido de composición M3 con un peso promedio de 15 ± 0.4 gramos de óxidos, la cantidad de calor que se necesita retirar es de 1068 W.

Se calcularon parámetros cinéticos como energía de activación (E_a), factor de frecuencia (K_0), parámetro de Avrami (n) e índice morfológico (m) para cuatro diferentes tamaños de partícula y en base a los resultados se puede

inferir que la velocidad de nucleación, a , es muy pequeña, <1 , y que el proceso de crecimiento cristalino es del tipo interfacial y volumétrico en el proceso de cristalización de todos los tamaños de partícula ya que tanto m como n tienen valores cercanos entre sí.

En la variación del parámetro de Avrami respecto al tamaño de partícula se observa que para tamaños de partícula relativamente pequeños ($\leq 45 \mu\text{m}$), el crecimiento cristalino es bidimensional, para los relativamente grandes (monolito y $250\text{-}300 \mu\text{m}$) es un crecimiento combinado y para tamaños medios ($125\text{-}150 \mu\text{m}$), se presenta un crecimiento tridimensional, estas variaciones de n respecto al tamaño de partícula se deben posiblemente a los diferentes perfiles de transferencia de calor en función del área superficial de las partículas de vidrio ya que según Reynoso *et al.* [49], el centro de una partícula grande alcanza la temperatura del horno más tarde que una pequeña.

Se calculó el valor de la energía de activación (E_a) por el método de Kissinger así como por la aproximación de Augis-Bennett, mostrando valores muy similares para cada tamaño de partícula de 285.59 kJ/mol y 294.07 kJ/mol para el monolito, 297.54 kJ/mol y 306.20 kJ/mol para el de $250\text{-}300 \mu\text{m}$, 316.85 kJ/mol y 325.41 kJ/mol para el de $125\text{-}150 \mu\text{m}$ y 306.12 kJ/mol y 314.68 kJ/mol para el $\leq 45 \mu\text{m}$, respectivamente, indicando que el método no isotérmico es apropiado para estudiar la cinética de cristalización del sistema.

Los valores de energía de activación (E_a) se encuentran en el intervalo de 285-306 kJ/mol, valores muy cercanos a los obtenidos en composiciones con el 30 % molar de SiO_2 [53] el cual es un buen formador de vidrio y se encuentra ausente en el sistema de estudio, y los del factor de frecuencia (K_0) se encuentran en el intervalo de $8 \text{ E}12 - 3 \text{ E}14$, el cual es relativamente bajo, todo esto indicando que las condiciones de subenfriamiento establecidas producen vidrios estables a la cristalización espontánea.

Se aplicó el método de Ray-Day para conocer que el intervalo de temperatura de nucleación es de 735 a 746 °C y que la temperatura de nucleación máxima ocurre a 741 °C. El tamaño de partícula que se escogió fue el de 125-150 μm con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, el cual exhibe una temperatura de inicio de cristalización a 735 °C y una temperatura de cristalización máxima a 755 °C, mostrando que tanto la nucleación como la cristalización ocurren simultáneamente.

Se obtuvo un vitrocerámico a partir de los datos de las temperaturas de nucleación máxima y cristalización, el cual presentó tres fases principales que fueron $\text{Ba}_5(\text{Nb}_4\text{O}_{15.48})$, $\text{Ba}_3\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ y $\text{Ba}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$.

Se calcularon las propiedades dieléctricas del material por medio de la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica en un intervalo desde 0.1 kHz hasta 1000 kHz, las cuales fueron constante dieléctrica, con un valor de 629.41 a 100 Hz y factor de disipación de 0.28 % a 100 Hz, y un intervalo de

capacitancia desde 8.27 pF a 1000 kHz hasta 332 pF a 0.1 kHz. Por medio de un diagrama de Nyquist se comprobó que el vitrocerámico es estable a frecuencias menores de 31.58 kHz por lo cual se puede afirmar que el material es apto para capacitores clase I (1 pF a 1000 pF), que encuentran aplicación en circuitos de sintonía, redes de radio control, circuitos de acoplamiento y desacoplamiento usados en equipos de instrumentación y telecomunicaciones.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] W. Wang, L. Caon, W. Liu, G. Su, W. Zhang, Low-temperature synthesis of BaTiO₃ powders by the sol-gel-hydrothermal method, *Ceramics International*, Vol. 39, pp. 7127-7134, 2013.
- [2] A. García Verduch. Cerámica tradicional y no tradicional, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* Vol. 36, pp. 309-313, 1994.
- [3] H. T. Kim, Y. H. Han. Sintering of nanocrystalline BaTiO₃, *Ceramics International*, Vol. 30, pp. 1719-1723, 2004.
- [4] S. Eitssayeam, U. Intatha, K. Pengpat, T. Tunkasiri. Preparation and characterization of barium iron niobate (BaFe_{0.5}Nb_{0.5}O₃) ceramics, *Current Applied Physics*, Vol. 6, pp. 316-318, 2006.
- [5] P.K. Patro, A.R. Kulkarni, C.S. Harendranath, Dielectric and ferroelectric behavior of SBN50 synthesized by solid-state route using different precursors, *Ceramics International*, Vol. 30, pp. 1405-1409, 2004.
- [6] J. M. Fernández Navarro, *El Vidrio*, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, pp. 53-55, ISBN 9788400081584, 2003.
- [7] L. Xu, H. Gao, Hydrothermal synthesis of high purity BaTiO₃ powders: control of power phase and size, sintering density, and dielectric properties, *Materials Letters*, Vol. 58, pp. 1582-1586, 2004.
- [8] J. E. Shelby, *Introduction to Glass Science and Technology*, Second Edition, The Royal Society of Chemistry, pp. 3-15, ISBN 0-85404-639-9, 2005.
- [9] I. De Vicente-Mingarro, P. Callejas, J.Ma. Rincón, *Materiales Vitrocerámicos: El proceso vitrocerámico*. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio*, Vol. 32, pp. 157-167, 1993.
- [10] M.N. Rahaman, *Ceramic Processing and Sintering*, pp. 27-41, ISBN 97808247098804, 2003.
- [11] H. Masai, Y. Takahashi, T. Fujiwara, Glass-ceramics containing nano-crystallites of oxide semiconductor, *Ceramic Materials*, Wilfried Wunderlich (Ed.), ISBN: 978-953-307-145-9, 2010.
- [12] E. D. Zanotto, A bright future for glass-ceramics, *American Ceramic Society Bulletin*, Vol. 89, No 8, 2011.
- [13] I. I. Oprea, Optical properties of borate glass-ceramics, *Dissertation zur Erlangung des Grades Doktor der Naturwissenschaften*, Universität Osnabrück, pp. 19-21, 2005.
- [14] N. A. Bokov, N. S. Andreev, Optical modulation of the refractive index in the glass transition range, *Glass Physics and Chemistry*, Vol. 27, pp. 547-550, 2001.
- [15] T. Farmer, *Structural Studies of Liquids and Glasses Using Aerodynamic Levitation*, Springer Theses, DOI: 10.1007/978-3-319-06575-5_2, 2014.

- [16] M. Krzmacz, U. Dosler, D. Suvorov, The nucleation and crystallization of MgO-B₂O₃-SiO₂ glass, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 31, pp. 2211-2219, 2011.
- [17] T. Liu, G. Chen, J. Song, C. Yuan, Crystallization kinetics and dielectric characterization of CeO₂-added BaO-SrO-Nb₂O₅-B₂O₃-SiO₂ glass-ceramics, *Ceramics International*, No. 39, pp.5553-5559, 2013.
- [18] J. Linares, A. Page, *Electromagnetismo y semiconductores*, Universidad Politécnica de Valencia, pp. 231-239, ISBN 84-7721-521-9, 1997.
- [19] J. R. Menéndez García-Hevia, *Conceptos de electromagnetismo*, Servicio de Publicaciones de la Universidad de Oviedo, pp. 68-70, ISBN 84-8317-143-0, 1999.
- [20] Johanson dielectrics, *Basics of ceramic chip capacitors*, Informative Bulletin, 2007.
- [21] F. Starr, *A resource for glass: art, history, science, literature, social studies and technology*, The Corning Museum of Glass Education Department, pp. 26-27, 1998.
- [22] M. de Réaumur, *Mémoires de l'Académie Royale*, pp. 397-388, 1739.
- [23] S.N. Kumar, P. Kumar, D.K. Agrawal, Structural, dielectric and ferroelectric properties of SBN ceramics synthesized by microwave reactive sintering technique, *Ceramics International*, Vol. 38, pp. 5243-5250, 2012.
- [24] P.K. Patro, A.R. Kulkarnia, C.S. Harendranath, Microstructure and dielectric properties of strontium barium niobate ceramics synthesized by partial coprecipitation, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 23, pp. 1329-1335, 2003.
- [25] M.T. Benlahrache, N. Benhamla, S. Achour, Dielectric properties of BaTiO₃-NaNbO₃ composites, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 24, pp. 1493-1496, 2004.
- [26] N. Charoenthai, R. Traiphol, G. Rujijanagul, Microwave synthesis of barium iron niobate and dielectric properties, *Materials Letters*, Vol. 62, pp. 4446-4448, 2008.
- [27] K. Shanming, H. Haitao, F. Huiqing, H.L.W. Chan, L.M. Zhou, Colossal dielectric response in barium iron niobate ceramics obtained by different precursors, *Ceramics International*, Vol. 34, pp. 1059-1062, 2008.
- [28] L. W. Shian, W. Feng-chun, W. Ji-hua, W. Ze, H. Zhi-dong, D. Li-min, Z. Xian-you, Fabrication and characteristics of strontium barium niobate / barium strontium titanate ceramics by powder-sol method, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 22, pp. 138-142, 2012.
- [29] S. Wada, K. Yamashita, I. Fujii, K. Nakashima, N. Kumada, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, Enhanced piezoelectric properties of barium titanate-potassium niobate nano-structured ceramics by MPB engineering, *Ceramics International*, Vol. 39, pp. S97-S102, 2013.
- [30] S Kampa, J. Petzelt, E. Buixaderas, D. Haubrich, P. Vanek, High frequency dielectric properties of A₅B₄O₁₅ of microwave ceramics, *Journal of Applied Physics*, Vol. 89, pp. 3900-3906, 2001.

- [31] I. Jawahar, P. Mohanan, M. T. Sebastian, $A_5B_4O_{15}$ (A = Ba, Sr, Mg, Ca, Zn; B = Nb, Ta) microwave dielectric ceramics, *Materials Letters*, Vol. 57, pp. 4043-4048, 2003.
- [32] J. J. Shyu, C. H. Chen, Sinterable ferroelectric glass-ceramics containing (Sr, Ba) Nb_2O_6 crystals, *Ceramics International*, Vol. 29, pp. 447-453, 2003.
- [33] S.Y. Wu, X.M. Chen, X.Q. Liu, Hydrothermal derived barium niobate ultra-fine powders and nanowires, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 453, pp. 463-469, 2008.
- [34] S. Xue, S. Liu, W. Zhang, J. Wang, L. Tang, B. Shen, J. Zhai, Dielectric properties and charge–discharge behaviors in niobate glass ceramics for energy-storage applications, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 617, pp. 418-422, 2014.
- [35] T. Hristova-Vasileva, V. Vassilev, L. Aljihmani, V. Parvanova, Crystallization kinetics and some thermodynamic characteristics of chalcogenide glasses from the As_2Se_3 - As_2Te_3 - Sb_2Te_3 system, *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, Vol. 43, pp. 239-244, 2008.
- [36] Y. B. Saddeek, E. R. Shaaban, K. A. Aly, I. M. Sayed, Crystallization kinetics of Li_2O - PbO - V_2O_5 glasses, *Physica B*, Vol. 404, pp. 2412-2418, 2009.
- [37] E. Ramírez. Determinación de las condiciones de vitrificación del sistema BaO - TiO_2 - Nb_2O_5 con adiciones de Al_2O_3 y B_2O_3 para la generación de precursores dieléctricos. Tesis para obtención de grado de maestría, U.A.N.L., 2013.
- [38] X.J. Xu, C. S. Ray, D. E. Day, Nucleation and crystallization of Na_2O - $2CaO$ - $3SiO_2$ glass by differential thermal analysis, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 74, pp. 909-914, 1991.
- [39] I. W. Donald, Crystallization kinetics of a lithium zinc silicate glass studied by DTA and DSC, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 345, pp. 120-126, 2004.
- [40] C. S. Ray, E. D. Day, Determining the nucleation rate curve for lithium disilicate glass by differential thermal analysis, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 73, pp. 439-442, 1990.
- [41] K. Matusita, S. Sakka, Kinetic study of non-isothermal crystallization of glass by thermal analysis, *Bulletin of the Institute of Chemal Research Kyoto University*, pp. 159-171. 1981.
- [42] C. S. Ray, W. Huang, D. E. Day. Crystallization kinetics of lithia–silica glasses: effect of composition and nucleating agent, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 74, pp. 60-66, 1991.
- [43] A. Marotta, A. Buri, F. Branda, Nucleation in glass and differential thermal analysis, *Journal of Materials Science*, Vol. 16, pp. 341-344, 1981.
- [44] M. C. Weinberg, Interpretation of DTA experiments used for crystal nucleation rate determinations. *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 74, pp. 1905-1909, 1991.
- [45] K. F. Kelton, Estimation of the nucleation rate by differential scanning calorimetry, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 75, pp. 2449-2452, 1992.

- [46] P. Kurzweil, AC Impedance spectroscopy – A powerful tool for the characterization of materials and electrochemical power sources, Proceedings: The 14th International Seminar On Double Layer Capacitors, Deerfield Beach, FL., U.S.A., December 6-8, 2004.
- [47] D. C. Sinclair, Characterization of electro-materials using AC impedance spectroscopy, Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, Vol. 34, pp. 55-65, 1995.
- [48] Y. A. Çengel, Transferencia de Calor y Masa: Un Enfoque Práctico, 3ª ed., McGraw-Hill, pp. 845-847, ISBN 978-970-10-6173-2, 2007.
- [49] V. C. S. Reynoso, K. Yukimitu, T. Nagami, C. L. Carvalho, J. C. S. Moraes, E. B. Araujo, Crystallization kinetics in phosphate sodium-based glass studied by DSC technique, J. Phys. Chem. Solids, Vol. 64, pp. 27-30, 2003.
- [50] W. Li, B. S. Mitchell, Nucleation and crystallization in calcium aluminate glasses, J. Non-Cryst. Solids, Vol. 255, pp. 199-207, 1999.
- [51] N. Mehta, P. Agarwal, A. Kumar, A study of the crystallization kinetics in $\text{Se}_{68}\text{Ge}_{22}\text{Pb}_{10}$ chalcogenide glass, Indian Journal of Engineering and Materials Sciences, Vol. 11, pp. 511-515, 2004.
- [52] I. Donald, B. L. Metcalfe, L. A. Gerrard, S. K. Fong, The influence of Ta_2O_5 additions on the thermal properties and crystallization kinetics of a lithium zinc silicate glass, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 354, pp. 301-310, 2008.
- [53] G. Chen, T. Liu, C. Yuan, Y. Yang, C. Zhou, Effect of BaF_2 addition on crystallization kinetics and electrical properties of $\text{BaO-SrO-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass-ceramics, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 378, pp. 241-246, 2013.
- [54] Aerobox product guide PG01305L, 2012.