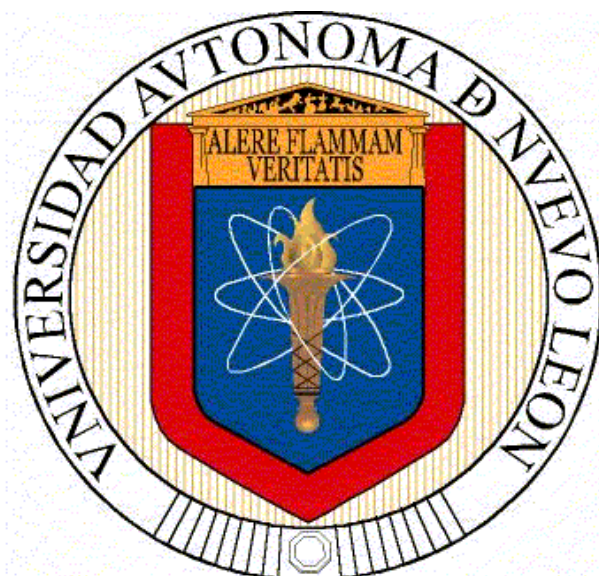


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**SÍNTESIS DE UNA FASE DE Ba-Ti-Ta A PARTIR DE LA
CRISTALIZACIÓN CONTROLADA DE VIDRIOS DEL SISTEMA BaO-
TiO₂-Ta₂O₅-B₂O₃-Al₂O₃, PARA SU APLICACIÓN EN
CAPACITORES ELÉCTRICOS**

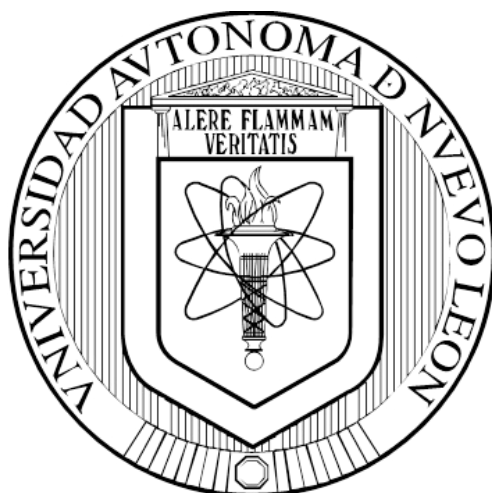
POR

ASTRID IRIANA SÁNCHEZ VÁZQUEZ

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN QUÍMICA**

DICIEMBRE 2013

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**SÍNTESIS DE UNA FASE DE Ba-Ti-Ta A PARTIR DE LA
CRISTALIZACIÓN CONTROLADA DE VIDRIOS DEL SISTEMA BaO-
TiO₂-Ta₂O₅-B₂O₃-Al₂O₃, PARA SU APLICACIÓN EN
CAPACITORES ELÉCTRICOS**

POR

M.C. ASTRID IRIANA SÁNCHEZ VÁZQUEZ

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN QUÍMICA**

DICIEMBRE, 2013

**“SÍNTESIS DE UNA FASE DE Ba-Ti-Ta A PARTIR DE LA
CRISTALIZACIÓN CONTROLADA DE VIDRIOS DEL SISTEMA BaO-
TiO₂-Ta₂O₅-B₂O₃-Al₂O₃, PARA SU APLICACIÓN EN CAPACITORES
ELÉCTRICOS”**

Aprobación de Tesis

Dr. Juan Jacobo Ruiz Valdés
Director de la Tesis

Dra. Salomé Maribel de la Parra Arciniega
Secretario

Dr. Luis Carlos Torres González
Vocal 1

Dra. Anabel Álvarez Méndez
Vocal 2

Dr. Antonio Alberto Zaldivar Cadena
Vocal Externo

Dra. Ma. Aracely Hernández Ramirez
Subdirectora de Estudios de Posgrado

**“SÍNTESIS DE UNA FASE DE Ba-Ti-Ta A PARTIR DE LA
CRISTALIZACIÓN CONTROLADA DE VIDRIOS DEL SISTEMA BaO-
TiO₂-Ta₂O₅-B₂O₃-Al₂O₃, PARA SU APLICACIÓN EN CAPACITORES
ELÉCTRICOS”**

Revisión de Tesis

Dr. Juan Jacobo Ruiz Valdés
Revisor 1

Dra. Salomé Maribel de la Parra Arciniega
Revisor 2

Dr. Luis Carlos Torres González
Revisor 3

Dra. Anabel Álvarez Méndez
Revisor 4

Dr. Antonio Alberto Zaldivar Cadena
Revisor Externo

AGRADECIMIENTOS

A **DIOS** nuestro señor por permitirme tener la oportunidad de llegar hasta donde estoy. Por darme la fuerza de pasar las pruebas que ha llegado a ponerme en el transcurso de mi vida y sobre todo por permitirme conocer a toda esa maravillosa gente que ha rodeado mi vida, en especial a mi amado esposo, David, al cual estoy más que agradecida por apoyarme en todo este camino, tenerme paciencia y comprensión cuando más la necesitaba. Te amo esposo mío.

Al Dr. Juan Jacobo Ruiz Valdés, que más que un maestro y asesor, es un gran amigo, que me apoyo en cada momento de este proyecto, así como en momentos difíciles personales.

A la Dra. Anabel Álvarez, a la Dra. Salomé de la Parra, así como al Dr. Luis Carlos Torres y al Dr. Antonio Zaldivar por ser parte de este proyecto y darme sus consejos y comentarios para mejorar día con día.

A mis padres, por apoyarme siempre en cada paso que doy en mi vida, y por estar presentes en cada uno de ellos.

A mis Amigas, casi hermanas: Karina, Daniela, Talitha y Evelyn, por apoyarme cuando lo necesito y jalarme las orejas cuando también lo necesito. A Anabel, Cecy (la primis), Mayra, Mike Mora, Adri, Lorena, Paty Mares, Paty Tecate, Judith, Pane, César, Betsi, Iris y en especial a Lalo, pues me ayudo de manera considerable, ayudándome a sacar mis muestras

A la Sra. Esther, que nos aguantó cada vez que se iba el internet en la salita de becarios.

A Nora, que me ayudo con algunas muestras para analizar en el SEM.

A todos los chicos de servicio social, en especial a Lorena que me ayudo mucho con mis muestras y análisis.

A Jessica, por que cuando ya no había quien me ayudara a sacar muestra del honro, ella amablemente me ayudo.

Al Dr. Edgar García (FIME) y a su estudiante Lizangela por ayudarme con las pruebas mecánicas.

A mis familiares: A mi abuelita Lilia, a mis tías y tíos que me ayudaron mucho estando con mis padres cuando yo no podía estar con ellos, sobre todo a mi ti César y a mi tía Nilda.

A mis suegros y cuñados por su apoyo en momentos difíciles.

A todos aquellos que de alguna u otra manera han sido parte de este proyecto y han colaborado con él.

¡Muchas gracias a todos!

Lo hermoso de la ciencia, es que en la investigación no existen las respuestas negativas, simplemente es otra respuesta.

Dr. Juan Jacobo Ruiz Valdés

RESUMEN

Astrid Iriana Sánchez Vázquez

Fecha de graduación: Julio 2013

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del Estudio: SÍNTESIS DE UNA FASE DE Ba-Ti-Ta A PARTIR DE LA CRISTALIZACIÓN CONTROLADA DE VIDRIOS DEL SISTEMA BaO-TiO₂-Ta₂O₅-B₂O₃-Al₂O₃, PARA SU APLICACIÓN EN CAPACITORES ELÉCTRICOS.

Número de páginas: 145

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

Área de estudio: Química de los Materiales

Propósito y Método de estudio: En este estudio, un vidrio libre de cristalización espontánea y diversos materiales vitrocerámicos fueron obtenidos a partir del proceso de fusión-vaciado-cristalizado de mezclas de óxidos con composiciones dentro del sistema BaO-TiO₂-Ta₂O₅-B₂O₃-Al₂O₃, para la generación de materiales con propiedades dieléctricas adecuadas para su posible aplicación en capacitores dieléctricos. Se analizaron las características estructurales, por medio de DRX y SEM. Se realizó el estudio cinético de cristalización utilizando ATD-TG, estableciendo así las condiciones óptimas de cristalización. Dichos resultados fueron corroborados con la determinación de las propiedades dieléctricas, así como la resistencia a la compresión, dureza y ataque químico.

Conclusiones y contribuciones: Es posible obtener un vidrio libre de cristalización espontánea dentro del sistema de BaO-TiO₂-Ta₂O₅-B₂O₃-Al₂O₃, por medio de una metodología adecuada en el proceso de vaciado y recocido, desarrollada para éste trabajo. La cinética de cristalización dió como resultado una T_n de 666° C y una T_c de 900° C, generando así materiales vitrocerámicos con propiedades dieléctricas adecuadas para su uso en un capacitor: $\epsilon_r = 147.1 \pm 0.6$, $\tan \delta = 0.0490 \pm 0.0038$, $Q \times f = 20531.65$ kHz. La obtención de vidrios en el sistema propuesto no ha sido investigada a la fecha.

Firma del asesor: _____

Dr. Juan Jacobo Ruiz Valdés

TABLA DE CONTENIDO

| Capítulo | Página |
|---|--------|
| 1. INTRODUCCIÓN | 1 |
| 1.1 Vidrio | 4 |
| 1.1.1 Definición del Vidrio | 4 |
| 1.1.2 Estado vítreo | 5 |
| 1.2 Vitrocerámico | 7 |
| 1.2.1 Formación de vitrocerámicos | 8 |
| 1.2.2 Velocidad de nucleación y velocidad de crecimiento de Cristal | 10 |
| 1.3 Cinética de cristalización | 12 |
| 1.3.1 Cristalización Isotérmica | 13 |
| 1.3.2 Cristalización No-Isotérmica | 15 |
| 1.4 Curva de cristalización máxima | 20 |
| 1.4.1 Método Ray y Day | 20 |
| 1.4.2 Análisis térmico diferencial (ATD) | 21 |
| 1.5 Dieléctricos | 22 |
| 2. ANTECEDENTES | 25 |
| 2.1 Primeros vitrocerámicos | 25 |
| 2.2 Sistema BaO-TiO ₂ -Ta ₂ O ₅ -B ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ | 27 |
| 2.2.1 Adición de Al ₂ O ₃ y B ₂ O ₃ | 37 |
| 2.3 Vitrocerámicos dieléctricos | 40 |
| 3. JUSTIFICACIÓN, HIPÓTESIS, OBEJETIVOS | 44 |
| 3.1 Justificación | 44 |

| | |
|--|----|
| 3.2 Aporte Científico | 46 |
| 3.3 Originalidad | 46 |
| 3.4 Hipótesis | 46 |
| 3.5 Objetivo general | 47 |
| 3.5.1 Objetivos particulares | 47 |
| 3.6 Metas | 48 |
| | |
| 4. MATERIALES Y MÉTODOS | 49 |
| 4.1 Obtención y caracterización del vidrio | 49 |
| 4.1.1 Síntesis de la fase BaTiTa ₄ O ₂₁ | 49 |
| 4.1.2 Síntesis de una fase rica en BaO | 51 |
| 4.1.3 Síntesis de una fase rica en TiO ₂ | 52 |
| 4.1.4 Síntesis de una fase pobre en Ta ₂ O ₅ | 53 |
| 4.1.5 Metodología para el proceso de vertido del fundido de vidrio | 54 |
| 4.2 Determinación de los parámetros del tratamiento térmico secundario | 55 |
| 4.3 Cinética de cristalización | 57 |
| 4.3.1 Cristalización No-Isotérmica | 57 |
| 4.3.2 Curva de Nucleación Máxima | 58 |
| 4.3.2.1 Método Ray y Day | 58 |
| 4.3.2.2 Determinación de la curva de nucleación máxima | 59 |
| 4.3.2.3 Efecto del tamaño de partícula | 60 |
| 4.4 Obtención de los vitrocerámicos | 60 |
| 4.5 Caracterización de los materiales obtenidos | 61 |
| 4.5.1 Difracción de Rayos X (DRX) | 61 |
| 4.5.2 Microscopia Óptica | 62 |
| 4.5.3 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) | 62 |
| 4.5.4 Propiedades Dieléctricas | 63 |
| 4.5.5 Propiedades Mecánicas | 64 |
| 4.5.5.1 Resistencia a la compresión | 65 |
| 4.5.5.2 Microdureza Vickers | 67 |

| | |
|---|-----|
| 4.5.6 Resistencia al ataque químico | 68 |
| | |
| 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 70 |
| 5.1 Obtención y caracterización del vidrio | 70 |
| 5.1.1 Síntesis del vidrio precursor de la fase cristalina BaTiTa ₄ O ₂₁ | 70 |
| 5.1.2 Síntesis del vidrio precursor de una fase cristalina rica en BaO ... | 73 |
| 5.1.3 Síntesis del vidrio precursor de una fase cristalina rica en TiO ₂ .. | 75 |
| 5.1.4 Síntesis del vidrio precursor de una fase cristalina pobre en Ta ₂ O ₅ | 82 |
| 5.2 Obtención de un vitrocerámico | 94 |
| 5.2.1 Segundo tratamiento térmico sin nucleación | 94 |
| 5.2.2 Segundo tratamiento térmico con nucleación | 96 |
| 5.2.2.1 Composición D6 | 96 |
| 5.2.2.2 Composición D2 y D4 | 100 |
| 5.3 Curva de rapidez de nucleación | 104 |
| 5.4 Cinética de cristalización | 105 |
| 5.4.1 Determinación del Número de Avrami: Método Ozawa | 105 |
| 5.4.2 Determinación de la Energía de Activación (E_a) y el Factor de | |
| Frecuencia (ν): Método modificado de Kissinger | 109 |
| 5.5 Microscopía Óptica | 112 |
| 5.5.1 Vidrio D6 | 112 |
| 5.5.2 Vidrio D4 | 114 |
| 5.6 Microscopía Electrónica de Barrido | 117 |
| 5.6.1 Vidrio D6 | 117 |
| 5.6.2 Vitrocerámico D6 | 120 |
| 5.6.3 Vidrio D4 | 123 |
| 5.6.4 Vitrocerámico D4 | 126 |
| 5.7 Propiedades dieléctricas | 128 |
| 5.8 Propiedades mecánicas | 130 |
| 5.8.1 Microdureza Vickers | 130 |
| 5.8.2 Resistencia a la compresión | 131 |

| | |
|---|-----|
| 5.9 Resistencia al ataque químico | 135 |
| 6. CONCLUSIONES | 138 |
| Bibliografía | 142 |
| Apéndice 1 | 149 |
| Apéndice 2 | 152 |

LISTA DE TABLAS

| Tabla | Página |
|---|---------------|
| I. Condiciones para las pruebas de durabilidad | 70 |
| II. Composiciones A en % mol para la obtención de la fase $\text{BaTiTa}_4\text{O}_{21}$ | 71 |
| III. Composiciones B en % mol para la obtención de las fases $\text{Ba}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$ y $\text{BaTi}_4\text{Ta}_4\text{O}_{21}$ | 73 |
| IV. Composiciones C en % mol para la obtención de una fase rica en TiO_2 | 76 |
| V. Composiciones D en % mol para la obtención de una fase con cantidad de Ta_2O_5 en menor cantidad a 10% mol | 82 |
| VI. Fracción cristalizada del material vítreo D6 | 108 |
| VII. Parámetros cinéticos de la cristalización del vitrocerámico D6 | 111 |
| VIII. Propiedades dieléctricas de los materiales sintetizados | 128 |
| IX. Clasificación de materiales dieléctricos | 130 |
| X. Microdureza Vickers de los materiales desarrollados | 130 |
| XI. Valores de resistencia a la compresión de los materiales desarrollados | 132 |
| XII. Relación dureza-resistencia de los materiales desarrollados | 134 |

LISTA DE FIGURAS

| Figura | | Página |
|--------|---|--------|
| 1 | Efecto de la temperatura sobre la entalpía de un fundido formador de vidrio | 6 |
| 2 | Producción de un vitrocerámico a partir de un vidrio: a) formación de núcleos de cristalización, b) crecimiento de cristales sobre los núcleos estables, y c) micro estructura típica de un vitrocerámico | 9 |
| 3 | Tratamiento térmico en un proceso de producción de vitrocerámicos. | 10 |
| 4 | Variación de la velocidad de nucleación y crecimiento de cristal con la temperatura | 11 |
| 5 | Exoterma típica de cristalización mostrando el método para calcular la fracción de volumen cristalizada, α_t , en el tiempo t_t | 15 |
| 6 | Esquema del análisis de la mitad del ancho del pico de una curva no-isotérmica | 19 |
| 7 | Gráfica típica de (δT_p) vs T_n | 20 |
| 8 | Termograma de ATD | 22 |
| 9 | Tabla de los datos experimentales y cristalográficos de las fases de $Ba_8Ta_4Ti_3O_{24}$ y $Ba_{10}Ta_{7.04}Ti_{1.2}O_{30}$, sintetizadas por Shpanchenko R. V. <i>et al.</i> | 28 |
| 10 | Micrografías de la fase cristalina $BaTiTa_4O_{13}$, sintetizada por Sebastian M. T., donde se observa que los granos son menores a los $3\mu m$ | 29 |
| 11 | Diagrama de fases ternario del sistema $BaO-TiO_2-Ta_2O_5$ | 32 |
| 12 | Porción expandida del diagrama de fases ternario del sistema $BaO-TiO_2-Ta_2O_5$ | 32 |
| 13 | Tabla de la propiedad dieléctrica de las muestras sintetizadas por Baranov A.N. <i>et al.</i> | 33 |
| 14 | Tabla de la propiedad dieléctrica de las muestras sintetizadas por Rajesh R. <i>et al.</i> | 34 |
| 15 | Micrografías de SEM de polvos de $Ba_5Ta_4O_{15}$ calentados a: a) $700^\circ C$, b) $800^\circ C$ y c) $900^\circ C$ por 3 h | 37 |
| 16 | Campos de composiciones formadoras de vidrio por Freidenfeld E. <i>et al.</i> | 39 |
| 17 | Horno de alta temperatura Lindberg Blue M | 53 |
| 18 | Metodología para la obtención del vidrio libre de cristalización espontánea | 55 |
| 19 | Horno eléctrico Vulcan 3-550 | 56 |
| 20 | Ensayo a la compresión: (a) fuerza de compresión aplicada a la pieza de prueba en 111 y 121 resultando un cambio de altura; (b) instalación para la prueba, con el tamaño del espécimen de prueba exagerado | 66 |
| 21 | Máquina de ensayos universales | 67 |

| Figura | | Página |
|---------------|---|---------------|
| 22 | Muestra A1: 25%BaO, 25%TiO ₂ y 50%Ta ₂ O ₅ (%mol) | 71 |
| 23 | a) Muestra A2: 35% mol de B ₂ O ₃ . b) Muestra A3: 41% mol de B ₂ O ₃ .. | 72 |
| 24 | Muestra B1: 50%BaO, 25%TiO ₂ y 25%Ta ₂ O ₅ (%mol) | 74 |
| 25 | a) Muestra B2: 25% mol de B ₂ O ₃ . b) Muestra B3: 40% mol de B ₂ O ₃ .. | 75 |
| 26 | Muestra C1: 28%BaO, 53%TiO ₂ y 19%Ta ₂ O ₅ | 77 |
| 27 | a) Muestra C2: 23.5% mol de B ₂ O ₃ . b) Muestra C3: 21% mol de B ₂ O ₃ y 11.5% mol de Al ₂ O ₃ . Vista superior. c) Muestra C3: 21% mol de B ₂ O ₃ y 11.5% mol de Al ₂ O ₃ . Vista inferior | 77 |
| 28 | a) DRX de la muestra C2: 23.5% mol de B ₂ O ₃ . b) DRX de la muestra C3: 21% mol de B ₂ O ₃ y 11.5% mol de Al ₂ O ₃ | 78 |
| 29 | a) Muestra C4: 19.5% mol de B ₂ O ₃ y 17.5% mol de Al ₂ O ₃ . b) Muestra C5: 20.5% mol de B ₂ O ₃ y 12.5% mol de Al ₂ O ₃ . c) Muestra C5: 20.0% mol de B ₂ O ₃ y 12.0% mol de Al ₂ O ₃ . d) Muestra C7: 19.0% mol de B ₂ O ₃ y 17.0% mol de Al ₂ O ₃ | 80 |
| 30 | a) Muestra C8: composición C4. Vaciado sobre un molde cilíndrico. b) Muestra C9: composición C4. Vaciado sobre una placa de acero inoxidable fría. c) Muestra C10: composición C4. Vaciado entre dos placas de acero inoxidable. d) Muestra C11: composición C5. Vaciado sobre molde cilíndrico | 81 |
| 31 | Muestra D1: 47%BaO, 45%TiO ₂ y 8%Ta ₂ O ₅ (% mol) | 83 |
| 32 | DRX de la muestra D1. Presencia de fases de Ba ₃ Ta ₅ O ₁₅ , BaTiO ₃ y BaO | 84 |
| 33 | a) Muestra D2: 30.5% mol de B ₂ O ₃ . b) Muestra D3: 27% mol de B ₂ O ₃ y 11% mol de Al ₂ O ₃ . c) Muestra D4: 33% mol de B ₂ O ₃ y 10% mol de Al ₂ O ₃ . Vista superior. d) Muestra D4: 33% mol de B ₂ O ₃ y 10% mol de Al ₂ O ₃ . Vista lateral | 85 |
| 34 | a) DRX de la muestra D2. Presencia de la fase Ba ₃ Ta ₅ O ₁₅ . b) DRX de la muestra D3: Presencia de fase vítrea y pico característico de la fase Ba ₃ Ta ₅ O ₁₅ . c) DRX de la muestra D4. Presencia de la fase vítrea mayor o igual al 95% | 86 |
| 35 | a) Muestra D5: composición igual a D4. Vista superior. c) Muestra 5: composición igual a D4. Vista inferior | 87 |
| 36 | a) Muestra D6: 30% mol de B ₂ O ₃ y 18% mol de Al ₂ O ₃ a 1450° C/3h. Vista superior. b) Muestra D6: 30% mol de B ₂ O ₃ y 18% mol de Al ₂ O ₃ a 1450° C/3h. Vista inferior c) Muestra D7: composición igual a D6 a 1450° C/4h. Vista superior. d) Muestra D7: composición igual a D6 a 1450° C/4. Vista inferior | 88 |
| 37 | a) Muestra D8: composición igual a D6. Vaciado sobre un molde cilíndrico a temperatura ambiente. b) Muestra D9, D10: composición igual a D6. Vaciado sobre una placa de acero inoxidable fría. c) Muestra D11: composición igual a D6. Vaciado sobre molde cilíndrico precalentado (≈1400° C). d) Muestra D12: composición | |

| Figura | | Página |
|---------------|--|---------------|
| | igual a D6. Vaciado sobre molde rectangular a temperatura ambiente. | 89 |
| 38 | Muestra D13: 35% mol de B ₂ O ₃ y 17% mol de Al ₂ O ₃ | 90 |
| 39 | Campos de cristalización | 91 |
| 40 | ATD de la muestra con composición D6 | 92 |
| 41 | Pieza de vidrio obtenida después del recocido | 93 |
| 42 | DRX del vidrio obtenido | 94 |
| 43 | Patrones de difracción de rayos-X, del material obtenido a partir del vidrio sin nucleación, a las temperaturas de cristalización | 95 |
| 44 | Patrones de difracción de rayos-X, del material obtenido a partir del vidrio sin nucleación | 95 |
| 45 | Muestras después de un segundo tratamiento térmico sin nucleación a diferentes temperaturas: a) 715° C, b) 760° C, c) 800° C, d) 900° C y e) 1000° C | 96 |
| 46 | Patrones de difracción de rayos-X, del vitrocerámico obtenido a partir del vidrio con nucleación | 97 |
| 47 | Muestras después de un segundo tratamiento térmico con nucleación a 715° C por un tiempo de permanencia de: a) 90 min y b) 30 min ... | 98 |
| 48 | Patrones de difracción de rayos-X, del material obtenido a partir del vidrio con nucleación | 99 |
| 49 | Vitrocerámico con composición D6, obtenido después de un segundo tratamiento térmico con nucleación a 900° C/2h | 99 |
| 50 | Vitrocerámicos obtenidos por las composiciones D2 y D4 a las T _c de 715° C : a) y c); 900° C: b) y d) | 100 |
| 51 | Patrones de difracción de rayos-X, del vitrocerámico obtenido de la composición D2, a las diferentes T _n de: a) 715° C y b) 900° C | 101 |
| 52 | Patrones de difracción de rayos-X, del vitrocerámico obtenido de la composición D4, a las diferentes T _n de: a) 715° C y b) 900° C | 101 |
| 53 | ATD de la muestra con composición D4 | 102 |
| 54 | a) Pieza de vidrio con fase cristalina, composición D4, b) Pieza de vitrocerámico, composición D4 | 103 |
| 55 | Curva de velocidad de nucleación | 104 |
| 56 | ATD del vidrio D6 con tamaño de partícula ≤ 150μm | 105 |
| 57 | ATD del vidrio D6 con tamaño de partícula ≤ 105μm | 106 |
| 58 | ATD del vidrio D6 con tamaño de partícula ≤ 53μm | 106 |
| 59 | ATD de monolitos de vidrio D6 (≥850 μm) | 107 |
| 60 | Gráficas del método no isotérmico de Ozawa para la determinación del número de Avrami, n | 109 |
| 61 | Gráficas del método modificado de Kissinger, para diferentes tamaños de partícula, a velocidades de calentamiento entre 5 y 20° C/min | 110 |
| 62 | Micrografía de vidrio D6, mostrando cristales en forma cúbica de tamaño moderado, embebidos en una matriz vítrea | 113 |

| Figura | | Página |
|---------------|--|---------------|
| 63 | Micrografía de vidrio D6, mostrando cristales creciendo alrededor de una burbuja de aire embebidos en una matriz vítrea | 113 |
| 64 | Micrografía de vidrio D6, separación de fases interconectadas | 114 |
| 65 | Fotografía de vidrio D4, embebido en resina, con crecimiento cristalino en la matriz vítrea | 114 |
| 66 | Micrografía de vidrio D4, cristales creciendo en la matriz vítrea | 115 |
| 67 | Micrografía de vidrio D4, cristales en diferentes etapas de desarrollo | 116 |
| 68 | Micrografía de vidrio D4, cristales sobre la superficie de una burbuja | 116 |
| 69 | a) Micrografía de la superficie del vidrio obtenido y EDS. b) Análisis de EDS (mapeo) sobre el vidrio | 118 |
| 70 | Micrografía del vidrio: a) separación de fases interconectadas, b) presencia de aglomerados de Al ₂ O ₃ por debajo de la superficie del vidrio | 119 |
| 71 | Micrografía de la superficie del vitrocerámico | 120 |
| 72 | Análisis de DSC (mapeo) de la superficie del vitrocerámico | 121 |
| 73 | Micrografía de la orilla del vitrocerámico D6 | 122 |
| 74 | Análisis EDS de la orilla del vitrocerámico D6 | 122 |
| 75 | Micrografía del vidrio D4: separación de fases interconectadas | 123 |
| 76 | Micrografía del vidrio D4: a) formación de cristales en forma de dendritas y b) formación de cristales de diferentes formas geométricas | 123 |
| 77 | Análisis de EDS (mapeo) de la superficie del vidrio D4 con formación de cristales | 125 |
| 78 | Vitrocerámico D4; formación de cristales | 126 |
| 79 | Vitrocerámico D4; cristal con forma hexagonal | 127 |
| 80 | Análisis EDS (mapeo) del Vitrocerámico D4 | 127 |
| 81 | Prueba de resistencia a la compresión: a) vitrocerámico; b) vidrio | 132 |
| 82 | Valores de dureza | 135 |
| 83 | Resistencia al ataque químico del material vítreo y de los materiales vitrocerámicos D6 y D4 desarrollado | 136 |
| 84 | DRX del óxido de titanio, TiO ₂ | 149 |
| 85 | DRX del óxido de aluminio, Al ₂ O ₃ | 149 |
| 86 | DRX del óxido de ácido bórico (H ₃ BO ₃), precursor del óxido de boro, B ₂ O ₃ | 150 |
| 87 | DRX del óxido de tántalo Ta ₂ O ₅ | 150 |
| 88 | DRX del óxido de sulfato de bario (BaSO ₄), precursor del óxido de bario BaO | 151 |
| 89 | Fundido vaciado sobre placa de acero inoxidable | 152 |
| 90 | Molde cilíndrico de acero inoxidable | 152 |
| 91 | Molde rectangular de acero inoxidable | 152 |
| 92 | Molde cilíndrico de grafito | 153 |

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

Dentro de la clasificación de los materiales cerámicos, se encuentran aquellos materiales llamados vitrocerámicos, los cuales presentan varias ventajas con relación a los materiales cerámicos tradicionales. Dentro de las ventajas que poseen los materiales vitrocerámicos frente a los materiales cerámicos, se encuentra el hecho que provienen de un vidrio precursor libre de porosidad y que exhiben buenas propiedades térmicas, mecánicas y eléctricas, lo que hace a los materiales vitrocerámicos buenos candidatos para aplicaciones tecnológicas, por ejemplo: para ingeniería eléctrica, electrónica, aeroespacial, artículos ópticos e ingeniería nuclear.^[1]

Los materiales vitrocerámicos son sólidos policristalinos obtenidos a partir de un vidrio después de someter a éste a un tratamiento térmico a una temperatura característica hasta su casi completa desvitrificación^[2]. Así, sus propiedades están determinadas por fases microcristalinas principales y sus microestructuras finales, las cuáles son también dependientes de la composición

del vidrio precursor, la presencia de agentes nucleantes y los métodos de preparación.^[3]

Dentro de las propiedades de los materiales cerámicos, hay varios comportamientos eléctricos, como el comportamiento dieléctrico, piezoeléctrico, piroeléctrico y ferroeléctrico. Los primeros tres, poseen la capacidad de polarizarse al ser expuestos a una fuerza externa, es decir, a un campo eléctrico, a una fuerza mecánica y a un cambio de temperatura, respectivamente, pero, esta polarización desaparece al retirar la fuerza externa. Mientras que, un comportamiento ferroeléctrico mantiene su polarización aun cuando se le ha retirado el campo eléctrico. A los materiales que presenten alguno de estos comportamientos, independientemente de que tipo de material cerámico sea, se les llama electrocerámicos.

Los electrocerámicos en particular tienen aplicaciones como capacitores cerámicos, osciladores de microondas, filtros de microondas, filtros LC, resonadores cerámicos, filtros de onda acústica superficial (SAW) de alta frecuencia, filtros cerámicos, receptores piezoeléctricos y altavoces piezoeléctricos.^[1]

En este sentido, considerando la importancia que los electrocerámicos han alcanzado dentro de la ciencia de los materiales cerámicos, y dado el interés que actualmente se tiene por los estudios relacionados a los vitrocerámicos, debido a que sus propiedades pueden ser modificadas por la formación de las fases

cristalinas^[4-8], se plantea en el presente proyecto el uso del sistema BaO-Ta₂O₅-TiO₂-B₂O₃-Al₂O₃ para la síntesis de una fase BaTaTiO a partir de la recristalización controlada de vidrios obtenidos dentro de este sistema de óxidos, para su posible aplicación como capacitores eléctricos.

Los electrocerámicos constituyen un miembro relativamente joven de la familia cerámica. Estos se desarrollaron exitosamente entre 1950 y 1960 principalmente por el trabajo realizado en Corning (EU) y hoy en día son de una alta aplicación como aislantes, en tecnologías de miniaturización^[9] y hasta en prótesis biocompatibles con huesos^[10].

Los primeros usos de los cerámicos en la industria eléctrica se relacionaron con la estabilidad que estos presentan al ser expuestos a climas extremos y a su alta resistividad eléctrica. Los métodos desarrollados durante varios milenios destinados a la alfarería doméstica fueron refinados para la producción de los artículos adecuados para llevar y aislar conductores eléctricos en aplicaciones que varían desde cables de energía, hasta resistores y elementos eléctricos de calentamiento.^[11]

En el campo de los componentes para dispositivos electrónicos, el tantalio es un material empleado para la fabricación de capacitores, debido a que éstos son muy estables con respecto a la temperatura y el tiempo, y tienen una alta fiabilidad, son ampliamente utilizados, sobre todo en los ordenadores centrales de computadoras, en los sistemas militares y en las telecomunicaciones.^[11]

Aunque existen una gran cantidad de estudios relacionados con la fabricación de materiales vitrocerámicos dieléctricos y con la determinación de sus propiedades y aplicaciones, son pocos los relacionados a los materiales vitrocerámicos dieléctricos basados en el sistema $\text{BaO-Ta}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, y más aún son poco comunes los estudios relacionados con alguna fase de Ba-Ta-Ti-O sintetizada a partir de la cristalización controlada de un vidrio^[7, 8, 11-14]. Por esa razón, el obtener esta fase partiendo del sistema $\text{BaO-Ta}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, mediante el método de fusión-vaciado-cristalización como una alternativa de síntesis, permitirá obtener materiales dieléctricos que pudieran ser empleados para la fabricación de capacitores.

1.1 Vidrio.

Los vidrios se encuentran entre los materiales más antiguos en la historia humana y constituyen un fascinante grupo de materiales, tanto desde el punto de vista de la química fundamental y aplicada^[12] y puesto que los materiales vitrocerámicos son necesariamente producidos a partir de un vidrio, es necesario conocer la definición de vidrio, así como sus métodos de producción y las principales características que éste posee.

1.1.1 Definición de Vidrio.

Los vidrios no se someten a leyes termodinámicas, ni cristalográficas y no respetan ningún tipo de compromiso estequiométrico, por lo que no se puede establecer una definición basada en conceptos físicos y estructurales. Tampoco se

puede dar una definición con base a su composición, ya que la complejidad de la mayoría de los vidrios y la naturaleza química de los mismos lo impide.

El vidrio ha llegado a tener muchas definiciones, pero todas han sido rechazadas por las mismas limitaciones que este posee. Sin embargo, todos los vidrios comparten dos características comunes: exhiben un comportamiento dependiente del tiempo denominado transformación vítrea y carecen de un arreglo atómico periódico de largo alcance, por lo tanto, un vidrio se puede definir como un: *“Sólido no cristalino que solo presenta ordenamiento cristalino de corto alcance y que exhibe una región con comportamiento propio de una transformación vítrea”*.^[13]

Los vidrios pueden ser fabricados por una vasta variedad de técnicas, incluyendo el enfriamiento desde el estado líquido, condensación de vapor, anodización, formación de geles, y bombardeo de cristales con partículas de alta energía o con ondas de choque, entre otras. Dentro de todas las anteriores, la técnica más importante y la que se usa más ampliamente, es la técnica de enfriamiento a partir del estado líquido.

1.1.2 Estado vítreo.

Cualquier líquido puede ser vitrificado si la velocidad de enfriamiento es lo suficientemente rápida para evitar la cristalización, es decir, enfriando a cualquier temperatura por debajo de la temperatura de fusión del cristal normalmente

resultaría en la conversión del material al estado cristalino, con un arreglo periódico de largo alcance. Si esto ocurre, la entalpía disminuiría abruptamente hasta valores apropiados para cada cristal, pero si en cambio, este líquido se enfría por debajo de la temperatura de fusión del cristal sin que ocurra la cristalización, se obtiene un líquido subenfriado, el cual posee una estructura de líquido que continúa reacomodándose a medida que disminuye la temperatura, pero no ocurre una disminución abrupta de la entalpía debido a un arreglo estructural discontinuo (ver Figura 1).

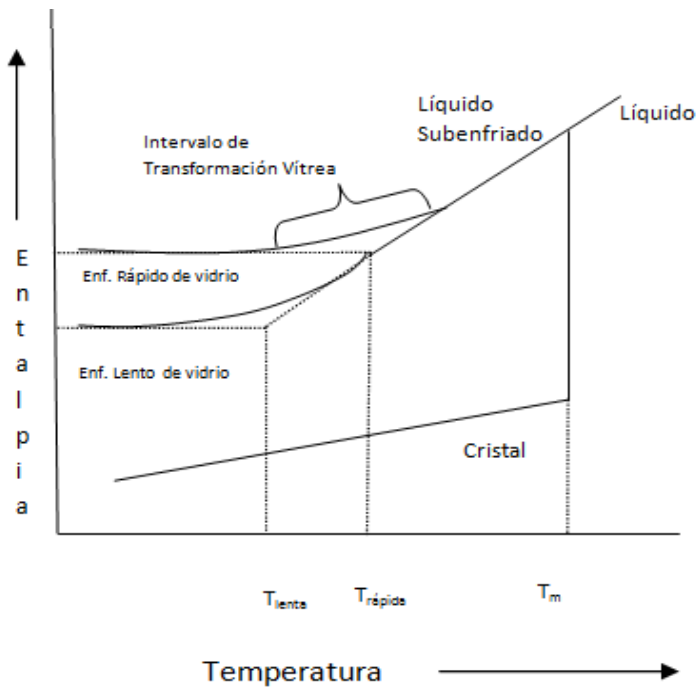


Figura 1. Efecto de la temperatura sobre la entalpía de un fundido formador de vidrio.^[13]

A medida que éste se enfría más, su viscosidad aumentará y este valor llegará a ser tan grande que los átomos ya no podrán moverse libremente. La entalpía

comienza a desviarse desde la línea de equilibrio, siguiendo una curva cuya pendiente disminuye gradualmente, hasta que llega a determinarse por la capacidad calorífica del líquido subenfriado; en otras palabras, la viscosidad fija la estructura del líquido y ya no depende de la temperatura. A la región de temperatura entre los límites donde la entalpía es la del líquido en equilibrio y la del sólido congelado se conoce como región de transformación vítrea. La velocidad de enfriamiento afecta esta región, es decir, si la velocidad de enfriamiento es baja, la región se desplazará a valores de temperatura más bajos, además el vidrio obtenido tendrá una entalpía menor. El arreglo atómico será el de un líquido en equilibrio a una temperatura más baja que la del vidrio enfriado más rápidamente. ^[13]

Es conveniente utilizar el valor de temperatura de punto de inicio de la transformación vítrea durante el calentamiento de un vidrio. A este punto se le conoce como temperatura de transición vítrea (T_g) y puede ser utilizada como indicador de la temperatura a la que un vidrio se convierte en fluido viscoelástico durante el calentamiento o en sólido en el enfriamiento.

1.2 Vitrocerámico.

Los materiales vitrocerámicos son sólidos policristalinos de grano fino, obtenidos por la cristalización controlada de vidrios^[2,14]. La cristalización se logra con un tratamiento térmico cuidadosamente regulado, el cual permite la nucleación y el crecimiento de fases nuevas; en muchos casos la cristalización es

casi completa pero por lo general siempre habrá un poco de vidrio residual^[2]. En la actualidad sobre ellos hay grandes intereses científicos, tecnológicos y comerciales debido a las diversas propiedades que pueden presentar dependiendo de las fases desarrolladas en éstos, por mencionar solo algunas está la gran dureza, alta resistencia a la abrasión, buena rigidez dieléctrica y estabilidad térmica.^[15]

1.2.1 Formación de materiales vitrocerámicos.

La cristalización o desvitrificación (fenómeno que se opone a la propia naturaleza del vidrio) se puede definir como el proceso en el cual, partiendo de una fase estructuralmente desordenada (vidrio), se forma una fase sólida estable, con ordenamiento molecular geométrico regular^[16]. El proceso tiene lugar debido a una disminución de la energía del sistema cuando un fundido se enfría por debajo de su temperatura de fusión. Como los vidrios están congelados en un estado de subenfriamiento con un contenido de energía mayor que al que corresponde a su equilibrio termodinámico, en condiciones adecuadas puede presentarse la formación de fases cristalinas estables.

Una cristalización controlada consiste en la nucleación eficiente que permite el desarrollo de granos finos aleatoriamente orientados, generalmente sin espacios vacíos, microgrietas o porosidad. El proceso vitrocerámico, por lo tanto, es un proceso ilustrado en la Figura 2.^[13,17-18]

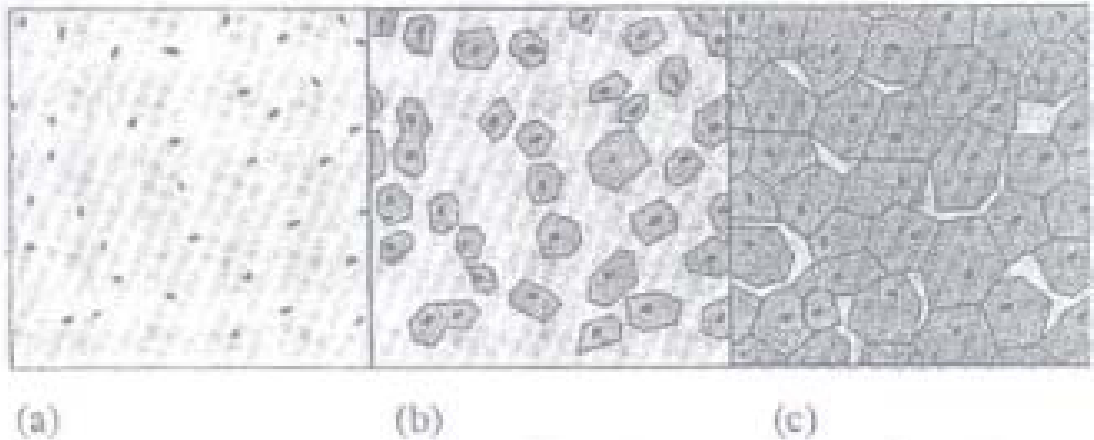


Figura 2. Producción de un vitrocerámico a partir de un vidrio: a) formación de núcleos de cristalización, b) crecimiento de cristales sobre los núcleos estables, y c) micro estructura típica de un vitrocerámico. ^[18]

Para una preparación exitosa de materiales vitrocerámicos, la cristalización necesita primeramente la formación de un número mensurable de núcleos a una temperatura T_1 , y luego el crecimiento del cristal a partir de éstos a cierta velocidad y a cierta temperatura T_2 , ver Figura 3. Un núcleo es un ensamble periódico de átomos pero a diferencia de un cristal, éste no cuenta con planos de crecimiento reconocibles. Dependiendo del origen del núcleo, la nucleación puede ser homogénea o heterogénea. ^[13,19]

- Nucleación Homogénea: cuando los núcleos se originan a partir de los propios constituyentes del fundido y son de la misma composición química que la fase cristalina que se desarrolla sobre ellos.
- Nucleación Heterogénea: cuando los núcleos se forman sobre partículas ya existentes de composición ajena a la del fundido (impurezas o sobre interfases correspondientes a las superficies que limitan el fundido).

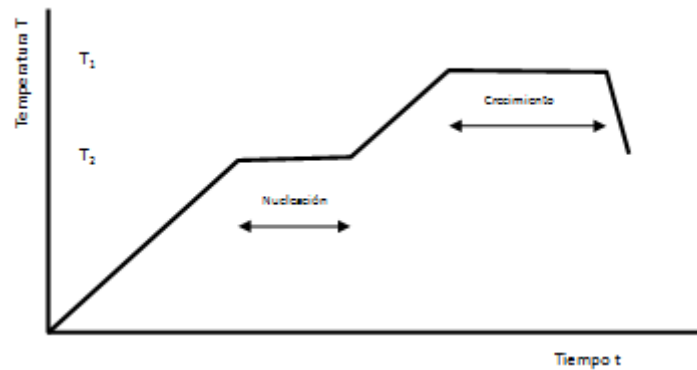


Figura 3. Tratamiento térmico en un proceso de producción de vitrocerámicos. ^[14]

1.2.2 Velocidad de nucleación y velocidad de crecimiento del cristal.

Una vez formado el núcleo de tamaño crítico se procede a la depositación de capas atómicas y aparece una nueva fase cristalina. La velocidad del crecimiento dependerá de qué tan rápido puedan difundirse los átomos hasta la interfase además de la velocidad de transferencia de calor en el límite de fase y la velocidad de la reacción a la cual las unidades estructurales se incorporan al cristal. Comparado al de los metales, el calor de cristalización en los vidrios es pequeño, por lo tanto la cristalización dependerá principalmente del transporte molecular y por las reacciones en la interfase. La descripción teórica de la velocidad de crecimiento está basada en modelos idealizados, que asumen un carácter para la interfase y para sitios donde las unidades son incorporadas o removidas^[20]. Al igual en la nucleación, el crecimiento presenta un máximo en su variación como función de la temperatura. A altas temperaturas el crecimiento es pequeño, como consecuencia de la dificultad de liberar el calor del sistema y a

temperaturas relativamente más bajas que el máximo, la viscosidad impide la difusión. Al observar la Figura 4 es claro que existe un traslape entre las dos curvas, este traslape da la capacidad de un líquido de formar vidrio, entre más pequeño sea, más fácil será formarlo.

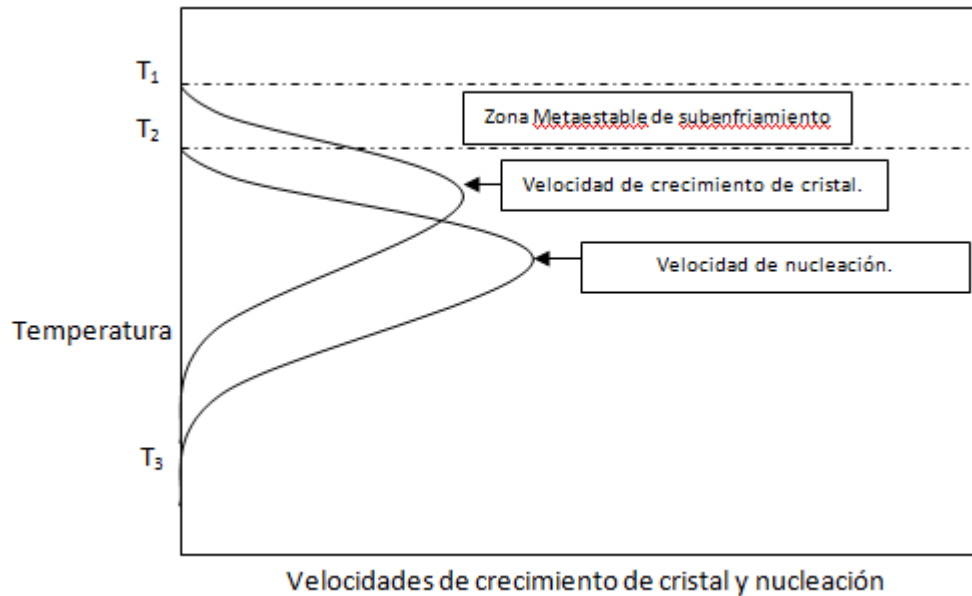


Figura 4. Variación de la velocidad de nucleación y crecimiento de cristal con la temperatura.^[13]

El tamaño de los cristales será determinado entonces por la temperatura a la que se enfría y la velocidad de enfriamiento. Si el enfriamiento es muy rápido cerca de la velocidad máxima de crecimiento se tendrán pocos cristales de gran tamaño, en cambio si este proceso se lleva a cabo con un enfriamiento lento y a la temperatura de máxima nucleación se tendrán muchos cristales pequeños.^[13]

1.3 Cinética de Cristalización.

Para el control de la cristalización y para regular la morfología del material vitrocerámico a desarrollar, es fundamental el entendimiento de la cinética del proceso de cristalización. Los datos obtenidos en los estudios de la cinética de cristalización corresponden al conjunto de la nucleación con el crecimiento cristalino.

Los parámetros que se determinan en estos estudios son la energía de activación, E_a , y el orden de la reacción, n , (también conocida como el parámetro de Avrami^[21]), el cual está relacionado con la dimensionalidad del crecimiento cristalino. E_a y n pueden determinarse a partir de la exoterma de cristalización medida isotérmica y no-isotérmicamente, por medio de análisis térmicos.

Los experimentos no-isotérmicos utilizan una velocidad de calentamiento constante hasta que la cristalización se completa. Éstos son preferidos sobre los experimentos isotérmicos y son utilizados frecuentemente para estudiar la cinética de cristalización para vidrios comunes.

Las ventajas que presenta un tratamiento no-isotérmico ante un tratamiento isotérmico son:^[19,22]

- La rapidez con la que los experimentos se pueden realizar.
- El análisis de los datos es menos complicado.

- Se pueden emplear para un intervalo de temperatura más extenso de medición.
- Los procesos industriales con frecuencia dependen del comportamiento cinético de los sistemas que sufren transformaciones bajo condiciones no-isotérmicas.

Por todo lo anteriormente mencionado, en esta investigación se llevará a cabo un tratamiento no-isotérmico para el estudio de la cinética de cristalización.

1.3.1 Cristalización Isotérmica.

La cinética de transformación de fase que involucra la nucleación y cristalización (vidrio a cristal) se describe por la ecuación de Johnson-Mehl-Avrami^[19,22]

$$x = 1 - e^{(-kt)^n} \quad (1)$$

donde x es la fracción de volumen cristalizada cuando un vidrio se calienta isotérmicamente a una temperatura T por un tiempo, t ; n es el parámetro de Avrami adimensional que está relacionado con el mecanismo de cristalización. Se asume que el coeficiente cinético efectivo o velocidad de reacción, k , tiene una dependencia con la temperatura tipo Arrhenius

$$k = v \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2)$$

donde ν es un factor de frecuencia, R es la constante de los gases, y E_a y n han sido definidos previamente. Sacando logaritmos de las ecuaciones 1 y 2 se obtiene,

$$\ln[-\ln(1-x)] = n \ln k + n \ln t \quad (3)$$

donde la constante de velocidad, k , para los procesos de transformación globales dependen de las velocidades de nucleación y crecimiento cristalino y se asigna que tienen una dependencia con la temperatura tipo Arrhenius

$$\ln k = \ln \nu - \frac{E_a}{RT} \quad (4)$$

Como ya se mencionó, la cantidad adimensional n , conocida como el parámetro de Avrami, está relacionada con la morfología o direccionalidad del crecimiento del cristal. Un valor de n cercano a 3 es indicativo de un proceso tridimensional de crecimiento cristalino. Valores menores reflejan un orden menor, tales como crecimiento cristalino superficial o lineal. E_a y ν , son respectivamente la energía de activación y el factor de frecuencia para el proceso global de cristalización y se considera que son independientes de la temperatura. El mecanismo de cristalización se termina completamente una vez determinados los parámetros de E_a , ν y n .

De acuerdo con la ecuación 3, un gráfico de $\ln[-\ln(1-x)]$ vs $\ln t$ debe ser una línea recta, de la cual n y $\ln k$ pueden determinarse a partir de la pendiente y la ordenada al origen, respectivamente. La fracción de volumen cristalizada, x ,

después del tiempo t se determina a partir de la isoterma de ATD que se muestra en la Figura 5. Se considera que la fracción de volumen cristalizada a cualquier tiempo es proporcional a la cantidad de calor liberada durante la cristalización, la cual a su vez es proporcional al área parcial, A_t , al tiempo t , al área total, A , de la exoterma de cristalización. Determinando $\ln k$, a partir de varios experimentos isotérmicos y graficando estos valores contra el recíproco de la temperatura (ecuación 4), debe producirse una línea recta de la cual pueden calcularse E_a y v .

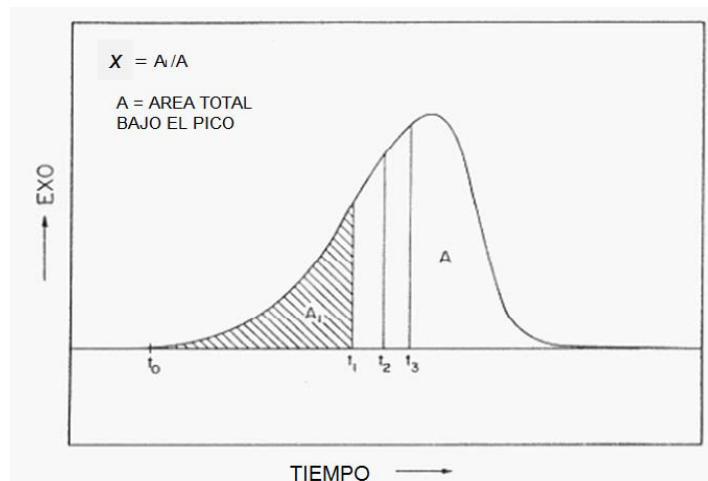


Figura 5. Exoterma típica de cristalización mostrando el método para calcular la fracción de volumen cristalizada, α_t , en el tiempo t_1 .^[13]

1.3.2 Cristalización No-Isotérmica.

El estudio cinético no-isotérmico de la cristalización total de los vidrios estables se realiza teniendo en cuenta la nucleación y el crecimiento cristalino en conjunto. Los parámetros a determinar en un estudio no-isotérmico son la energía de activación, E_a , y el número de Avrami, n .

Cuando una muestra se calienta a una velocidad constante, ϕ , la temperatura de una muestra a cualquier tiempo, t , está dada por:

$$T = T_i + \phi t \quad (5)$$

siendo T_i la temperatura inicial. La constante de velocidad, k , tiene una dependencia con la temperatura tipo Arrhenius:

$$\ln k = \ln v - \frac{E_a}{RT} \quad (6)$$

donde v es un factor pre-exponencial y R es la constante de los gases. En el caso de la cristalización no-isotérmica, la constante de velocidad deja de ser constante y está en función del tiempo.

Tomando en cuenta lo anterior, Kissinger^[23] derivó la siguiente ecuación para el cálculo de la E_a :

$$\ln \left(\frac{\alpha}{T_p^2} \right) = -\frac{E_a}{RT_p} + cte \quad (7)$$

donde T_p es la temperatura en el máximo del pico de cristalización y α es la velocidad de calentamiento del ATD. Un gráfico de $\ln(\alpha/T_p^2)$ vs $1/T_p$ debe de dar una recta. La energía de activación se puede determinar a partir de la pendiente de dicha recta. Bansal y col.^[24] realizaron una aproximación alterna:

$$\ln \left(\frac{\alpha}{T_p^2} \right) = \ln v - \ln \frac{E_a}{R} - \frac{E_a}{RT_p} \quad (8)$$

La ecuación 8 predice un valor para la constante de la ecuación 7, el cual es el intercepto de la gráfica de Kissinger. El factor de frecuencia, ν , puede ser determinado por el intercepto $\ln \nu - \ln(E_a/R)$.^[25]

Algo a tomar mucho en cuenta, es que las ecuaciones 7 y 8 solo se pueden utilizar cuando la cristalización ocurre en un número fijo de núcleos, es decir, que la muestra está bien nucleada antes del crecimiento cristalino. Si la nucleación y el crecimiento cristalino ocurren simultáneamente, la pendiente de estas gráficas depende también del orden de la reacción de cristalización, n , y el valor de E_a determinado de esta manera, será mucho menor que el valor verdadero^[26].

En el método modificado de Kissinger efectuado por Matusita y Sakka^[26], la temperatura del pico de cristalización es en función de la velocidad de calentamiento; por lo que la siguiente función es aplicada:

$$\ln\left(\frac{\alpha^n}{T_p^2}\right) = -\frac{mE_a}{RT_p} + cte \quad (9)$$

donde α es la velocidad de calentamiento, T_p es la temperatura del pico de cristalización a una velocidad de calentamiento dada, R es la constante de los gases, y m y n son los factores numéricos que dependen del mecanismo de cristalización. Si el mecanismo de cristalización se conoce con precisión y no cambia con la velocidad de calentamiento, la gráfica $\ln(\alpha^n/T_p^2)$ contra $1/T_p$ da el valor de mE_a .

El valor del parámetro (o número) de Avrami o el orden de reacción de cristalización, n , se determina a partir de mediciones no isotérmicas utilizando el método propuesto por Ozawa^[27].

$$\left. \frac{d[\ln(1-x)]}{d(\ln\alpha)} \right|_T = -n \quad (10)$$

donde la fracción de volumen cristalizada, x , se obtiene de la misma temperatura, T , a partir de varias exotermas de cristalización tomadas a diferentes velocidades de calentamiento, α .

El número de Avrami también se puede calcular con el método de Augis y Bennet^[28], ya que éste, al igual que por el método de Ozawa utiliza una sola exoterma de cristalización

$$n = \frac{2.5}{\Delta T} \frac{RT_p^2}{E_a} \quad (11)$$

donde ΔT es el ancho del pico de cristalización a la altura media, T_p , en el análisis ATD, como se muestra en la Figura 6.

Para determinar n a partir de la ecuación 10, es necesario tener el valor de E_a previamente. Esta ecuación indica que un pico de cristalización agudo implica un orden de reacción mayor (crecimiento tridimensional, en volumen) mientras que un pico ancho significa un orden de reacción menor (crecimiento unidimensional, en la superficie).

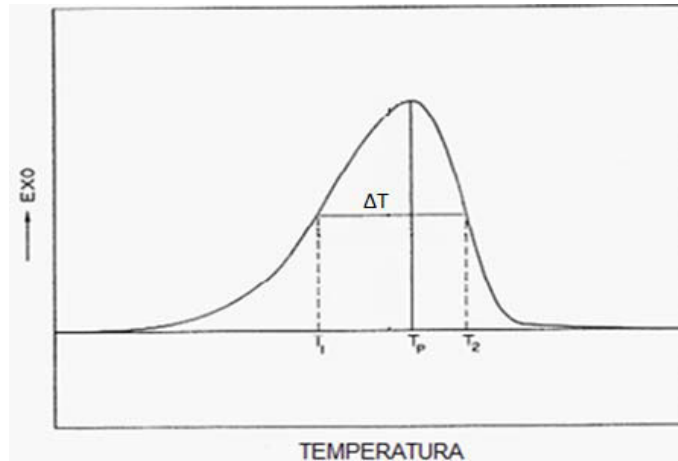


Figura 6. Esquema del análisis de la mitad del ancho del pico de una curva no-isotérmica.^[29]

Así, n se relaciona con la dimensionalidad del crecimiento cristalino, m , de la siguiente manera:

$n = m = 1$ para cristalización superficial,

$n = m + 1$ para cristalización en volumen con nucleación y cristalización simultánea,

$n = m$ para cristalización en volumen cuando la velocidad de nucleación se aproxima a cero, es decir, cuando la cristalización ocurre en un número fijo de núcleos.

Para cristalización controlada en volumen por la interfase, $m = 1, 2$ y 3 para crecimiento uni, bi y tridimensional, respectivamente.

1.4 Curva de Cristalización Máxima.

1.4.1. Método Ray y Day. [30]

La determinación de la temperatura en 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.

Ray y Day publicaron una técnica en la cual, ya sea la temperatura máxima de pico de cristalización (δT_p) o el inverso de la temperatura de pico de cristalización ($1/T_p$), determinada por ATD, se grafica como una función de la temperatura de nucleación T_n (por un tiempo fijo) empleando un peso de muestra y una velocidad de calentamiento constantes.

Una gráfica típica de (δT_p) vs T_n ó $1/T_p$ vs T_n se presenta en la Figura 7.

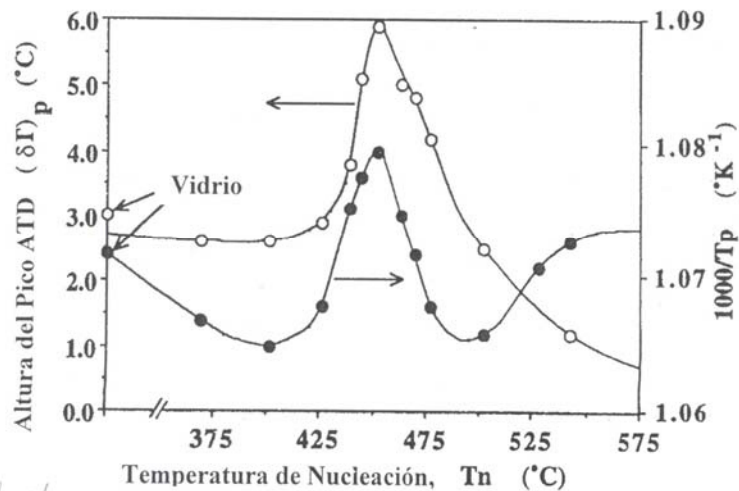


Figura 7. Gráfica típica de (δT_p) vs T_n . [25]

1.4.2 Análisis Térmico Diferencial

El análisis térmico diferencial (ATD) es una herramienta utilizada para determinar el rango de temperatura o punto característico, así como el cambio de entalpía asociado, para procesos activados termodinámicamente tales como la fusión, la disociación, la vaporización, las transformaciones de fase, la transición vítrea y cristalización^[19]. Aunado a todas las mediciones nombradas, el ATD ha sido utilizado para estudiar la cinética de procesos controlados por la velocidad tales como la cinética de cristalización de sistemas formadores de vidrio.^[14,19,22,24]

Los resultados que da el ATD se llaman termogramas. En la Figura 8 se puede observar un termograma característico de ATD, en el cual se manifiestan las señales de la temperatura de T_g y la temperatura de cristalización (T_c). Estas señales son características, la primera por el cambio de la pendiente en la curva de análisis térmico y es la temperatura representativa del rango de transformación vítrea. Los procesos exotérmicos provocados por una liberación de calor, como lo es la formación de cristales, está representada por picos con máximos. Al contrario que los picos con mínimos representan una absorción de calor como la que ocurre durante una fusión.

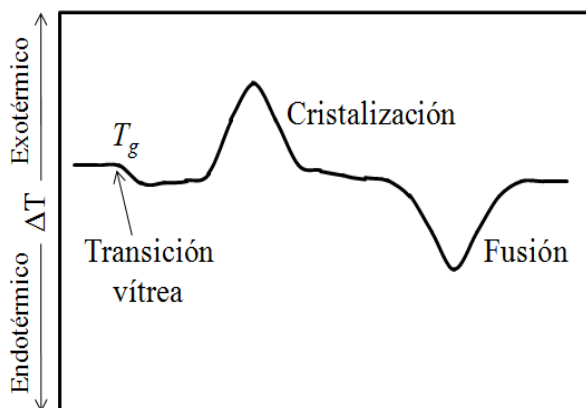


Figura 8. Termograma de ATD. [31]

El ATD es el más utilizado para estudiar la cinética de cristalización de vidrios. En esta investigación se utilizará el ATD para el estudio de la cinética de cristalización.

Una vez obtenidos los parámetros de tratamiento térmico secundario, se llevará a cabo la fabricación del vitrocerámico, esto por medio de llevar la nucleación, luego a la cristalización y finalizando con la obtención del vitrocerámico.

1.5 Dieléctricos.

Los materiales dieléctricos se caracterizan por ser prácticamente aislantes debido a que sus cargas, denominadas cargas ligadas, no tienen tanta libertad de movimiento como en los conductores. Estos materiales están compuestos por átomos y moléculas cuya distribución interna de cargas se modifica en presencia de un campo eléctrico, de manera que las cargas negativas se desplazan con

respecto de las positivas dando lugar, a su vez, a la modificación del campo eléctrico^[32]. Su característica más importante es la constante dieléctrica o permisividad (ϵ_r).

$$\epsilon_r = \frac{C_f}{C_i} \quad (12)$$

donde ϵ_r es la permitividad, C_f es la capacitancia de un capacitor de prueba en el vacío y C_i es la capacitancia con el dieléctrico insertado entre las placas.

La capacitancia está definida como la razón de la carga eléctrica de cada conductor entre la diferencia de potencial^[33]. Está dada por la ecuación 12.

$$C = \frac{Q}{V} \quad (13)$$

donde C es la capacitancia medida en Faradios, Q es la carga medida en coulombs y V es la diferencia de potencial medida en Voltios.

Un capacitor, es un componente electrónico pasivo que consiste en un par de conductores separados por un material dieléctrico (o aislante). Cuando existe una diferencia de potencial (voltaje) entre los conductores, se desarrolla una estática del campo eléctrico en el material dieléctrico que almacena la energía. Un capacitor ideal se caracteriza por una constante de un solo valor, la capacitancia.

Los capacitores son ampliamente utilizados en circuitos electrónicos de bloqueo de corriente directa mientras dejan pasar la corriente alterna, en las redes

de filtro para suavizar la salida de las fuentes de alimentación y en los circuitos resonantes que sintonizan radios en frecuencias particulares.^[33]

Los capacitores con dieléctrico de cerámica son una familia única con una constante dieléctrica relativamente alta, de diseño físico de fácil fabricación, en donde se puede encontrar una gran variedad de formatos. Los principales materiales dieléctricos utilizados en la fabricación de capacitores son el tantalio, el aluminio, el papel, la mica, algunos tipos de cerámica, algunos plásticos, etc.^[34-35]

En el presente trabajo se sintetizará un vidrio en el sistema $\text{BaO-Ta}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, ya que como se revisó en los antecedentes, la utilización de tantalato ha funcionado bien en estos sistemas. La producción de este vidrio, se llevará a cabo con las técnicas tradicionales de vidrio (fusión, vaciado en caliente y cristalización). El fin es producir un material vitrocerámico con propiedades dieléctricas altas y bien reguladas, para aplicación en capacitores eléctricos.

CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES

En este capítulo se describen diversos trabajos de investigación que se han realizado desde la preparación de los primeros vitrocerámicos, hasta aquellos que tenían como finalidad la obtención de cerámicos eléctricos por medio de fases de tantalato de bario, así como el único trabajo de estudio registrado del diagrama de fases ternario del sistema de óxidos de $\text{BaO-TiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$.

2.1 Primeros Vitrocerámicos.

Los primeros intentos por desarrollar un material vitrocerámico, se llevaron a cabo por el químico francés Réaumur en el año de 1739^[36]. Dentro de una mezcla de arena y yeso, Réaumur colocó botellas de vidrio, estas se calentaron al rojo vivo por varios días. Pasado este tiempo, las botellas se convirtieron en objetos opacos parecidos a la porcelana. Réaumur fue capaz de convertir vidrio en un cerámico policristalino, pero no logró el control del proceso de cristalización, el cual es necesario para la producción de vitrocerámicos verdaderos. Los materiales

producidos por Réaumur poseían baja resistencia mecánica y se deformaban durante el proceso de tratamiento térmico.

Alrededor de 200 años después del trabajo de Réaumur, la investigación llevada a cabo por S.D. Stookey de Corning Glass Works en los Estados Unidos, condujo al desarrollo de los vitrocerámicos en su forma actual. El primer paso importante fue el descubrimiento de los vidrios fotosensibles. Estos contienen pequeñas cantidades de oro, cobre o plata que pueden precipitarse en forma de cristales muy pequeños durante el tratamiento térmico de los vidrios. La precipitación ocurre más fácilmente si los vidrios se irradian con luz ultravioleta antes del tratamiento térmico y, puede producirse una imagen fotográfica en el vidrio, por irradiación selectiva, usando una máscara o negativo.^[19]

El material desarrollado por Stookey es considerado el primer vitrocerámico verdadero. Stookey hizo este descubrimiento al calentar un vidrio opacificado hasta una temperatura mayor a la empleada en el proceso de tratamiento térmico. Para sorpresa de Stookey, el vidrio en lugar de fundirse, se transformó en un material cerámico, opaco, policristalino, con características marcadamente superiores en comparación con las del vidrio original (resistencia mecánica y aislamiento eléctrico mayores). La conversión de vidrio a cerámico se logró sin deformación de los artículos y solo con pequeños cambios dimensionales

Entre los años 1960 y 1975 se tiene lugar un importante desarrollo en la investigación y comercialización de los materiales vitrocerámicos. Una década

después, en 1985, el estudio de los materiales vitrocerámicos se enfocó en el desarrollo de nuevas formas de procesamiento y aplicaciones para estos materiales.^[37]

2.2 Sistema BaO-TiO₂-Ta₂O₅-B₂O₃-Al₂O₃.

Hasta ahora no se han encontrado trabajos relacionados al estudio del sistema de BaO-TiO₂-Ta₂O₅-B₂O₃-Al₂O₃. Varios investigadores, han estudiado diferentes sistemas con tres o cuatros óxidos del sistema anteriormente mencionado, donde se enfocan a la síntesis y desarrollo de fases de tantalato de bario, así como el estudio de las propiedades y/o características que llegan a poseer estas fases.

Desde hace poco más de medio siglo, se ha estudiado el sistema de bario-tántalo-oxígeno, en el cual varias fases han sido estudiadas. Galasso F. y *col.*^[38] y Katz L. y *col.*^[39] han estudiado la síntesis y la estructura de las fases Ba₅Ta₄O₁₅ y sus compuestos relacionados. En ambos estudios, la ruta de síntesis utilizada fue la convencional para la fabricación de cerámicos.

En 1995, Shpanchenko R. V. y *col.*^[40], estudiaron la estructura de los óxidos ternarios de Ba₈Ta₄Ti₃O₂₄ y Ba₁₀Ta_{7.04}Ti_{1.2}O₃₀. En estos estudios se usaron reactivos previamente secos a 400° C, y llevó a cabo un tratamiento térmico de síntesis por ruta de estado sólido a una temperatura de 1400° C, por un periodo de tiempo de 60 a 70 horas. Dentro del análisis de caracterización, se encontró que al sintetizar la fase de Ba₈Ta₄Ti₃O₂₄, no solo se obtiene esta fase, sino que se obtienen dos fases más, la fase de BaTiO₃ y Ba₈Ta_{4.64}Ti_{2.2}O₂₄. Al sintetizar la fase de Ba₁₀Ta_{7.04}Ti_{1.2}O₃₀,

se obtiene una fase isoestructural ($\text{Ba}_{10}\text{Ta}_{8-0.8x}\text{Ti}_x\text{O}_{30}$, $0.6 \leq x \leq 1.2$) y la perteneciente a $\text{Ba}_4\text{Ta}_4\text{O}_{15}$. Se concluyó que la estructura cristalográfica de $\text{Ba}_8\text{Ta}_4\text{Ti}_3\text{O}_{24}$ es muy similar a la de $\text{Ba}_{10}\text{Ta}_{7.04}\text{Ti}_{1.2}\text{O}_{30}$, pero esta es mas desordenada. Algunos de los resultados obtenidos se muestran en la Figura 9.

| | $\text{Ba}_4\text{Ta}_4\text{Ti}_3\text{O}_{24}$ | $\text{Ba}_{10}\text{Ta}_{7.04}\text{Ti}_{1.2}\text{O}_{30}$ |
|---|--|--|
| Space group | $P6_3/mcm$ | $P6_3/mmc$ |
| a (Å) | 10.03144(5) | 5.79806(4) |
| c (Å) | 18.8694(2) | 23.75473(3) |
| Z | 3 | 1 |
| V (Å ³) | 1644.3 | 692.2 |
| Calculated density (g/cm ³) | 7.12 | 7.64 |
| Radiation and wavelength | CuK α_1 $\lambda = 1.54056$ (Ge-mono) | |
| Diffractometer | Powder STADI/P, transmission mode | |
| Mode of refinement | Full profile | |
| Min and max 2θ | $4 \leq 2\theta \leq 115$ | $62 \leq \theta \leq 115$ |
| R_1 , R_p , R_{wp} | 0.041, 0.108, 0.094 | 0.039, 0.118, 0.099 |
| Goodness of fit | 0.25 | 0.29 |
| Texture parameter along [001] axis | 1.33(1) | 1.48(1) |

Figura 9. Tabla de los datos experimentales y cristalográficos de las fases de $\text{Ba}_8\text{Ta}_4\text{Ti}_3\text{O}_{24}$ y $\text{Ba}_{10}\text{Ta}_{7.04}\text{Ti}_{1.2}\text{O}_{30}$, sintetizadas por Shpanchenko R. V. y col.^[40]

Negas T. y Yeager G. L.^[41] (1996) desarrollaron composiciones de cerámicos con propiedades dieléctricas, entre las que mejores propiedades dieléctricas mostraron, se encontraron aquellas que contenían una fase de titanato tantalato de bario ($\text{Ba}_3\text{Ta}_4\text{Ti}_4\text{O}_{21}$). Estas composiciones cerámicas obtuvieron una excelente combinación de características eléctricas, incluyendo un valor de factor de calidad ($Q = 10, 050$ K), constante dieléctrica ($\epsilon_r = 35.7$) y pérdida dieléctrica ($T_f = -0.3$ ppm/°C) de interés en las frecuencias de un resonador dieléctrico.

Sebastian M.T. (1999)^[42] estudió el sistema de $\text{BaO-TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5/\text{Ta}_2\text{O}_5$, donde llegó a desarrollar fases de tantalato de bario y de niobato de bario. En este estudio, el método de síntesis utilizado por Sebastian fue la ruta convencional de estado

sólido, donde la temperatura óptima para el tratamiento térmico de síntesis de las fases de tantalato de bario fue en el rango de 1380 a 1450° C. Las fases de tantalato de bario desarrolladas por Sebastian fueron 3, (todas ellas trifásicas) la $BaTiTa_4O_{13}$, la $Ba_3Ti_4Ta_4O_{21}$ y la $Ba_3Ti_5Ta_6O_{28}$. Sebastian determinó la constante dieléctrica o permisividad (ϵ_r) de las diferentes fases obtenidas. Los valores de esta propiedad, son de 46, 48 y 39 para $BaTiTa_4O_{13}$, la $Ba_3Ti_4Ta_4O_{21}$ y la $Ba_3Ti_5Ta_6O_{28}$, respectivamente. Los estudios de SEM realizados a los materiales obtenidos, demostraron la naturaleza de una sola fase de ellos (Figura 10).

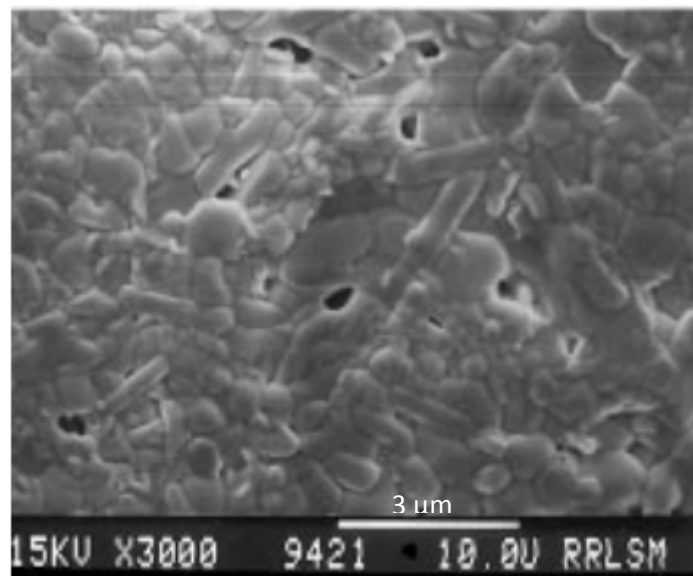


Figura 10. Micrografías de la fase cristalina $BaTiTa_4O_{13}$, sintetizada por Sebastian M. T., donde se observa que los granos son menores a los $3\mu m$.^[42]

En los años siguientes, los trabajos de Kamba S. *y col.* (2001)^[43], y Jawahar I. N. *y col.* (2003)^[44] presentaron el estudio del sistema, $A_5B_4O_{15}$ ($A=Ba, Sr, Mg, Zn, Ca$; $B=Nb, Ta$). En estos estudios, se presentaron 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 $1550^\circ C$. Kamba S. y *col.* reportan que la presencia de fases de tantalato secundarias, ayuda al incremento del valor de la permitividad (ϵ_r). Para la fase de $Ba_5Ta_4O_{15}$ el valor de ϵ_r es de 28.

El valor que Jawahar I. N. y *col.* reportan de ϵ_r para la fase de $Ba_5Ta_4O_{15}$, al igual que Kamba S. y *col.* es de 28, mucho más baja que el de la fase análoga de $Ba_5Nb_4O_{15}$ ($\epsilon_r = 39$), sin embargo esto es contrario de la expectación de que el análogo de tantalato debería tener una más alta constante dieléctrica que el componente de niobio dado a la mayor polarizabilidad iónica del tántalo en comparación con el niobio, el cual sitúa a ambos cerámicos cristalinos en el mismo grupo de simetría.

En el año 2003, Vanderah T.A. y *col.*^[45] estudiaron el diagrama de fases ternario de los óxidos de $BaO-TiO_2-Ta_2O_5$. Los tratamientos térmicos desarrollados para el estudio del sistema ternario de $BaO-TiO_2-Ta_2O_5$, se llevaron a cabo a una temperatura de $1450^\circ C$ por un periodo de 24 horas. Posteriormente se llevó a cabo un enfriamiento a $3^\circ C/h$ hasta los $1325^\circ C$, en donde se dejó enfriar al apagar el horno hasta los $700^\circ C$ y finalmente se realizó un quenching sobre una superficie lisa. Dentro de este estudio se encontraron la presencia de varias fases de tantalato de bario, pero todas ellas desarrolladas a temperaturas mayores a los $1200^\circ C$ y

utilizando cantidades arriba de 10-15% mol de TiO_2 . También se encontró que las fases de tres componentes (trifásicas) predominaban en la línea entre la fase de BaTiO_3 y la fase de $\text{Ba}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$. En el diagrama de fases, figura 11, se pueden observar distintas fases. Las fases de A \rightarrow D son las correspondientes a la fase de $\text{BaTi}_n\text{Ta}_4\text{O}_{11-2n}$, con valores de n 3, 5, 7, 9 respectivamente. E = $\text{Ba}_3\text{Ti}_4\text{Ta}_4\text{O}_{21}$ con solución sólida mayor a 3:5.3:1.35 BaO:TiO₂:Ta₂O₅. F = $\text{Ba}_6\text{Ti}_{14}\text{Ta}_2\text{O}_{39}$ (6:14:1). G = $\text{Ba}_6\text{Ti}_2\text{Ta}_8\text{O}_{30}$, la cual forma la solución sólida de $\text{Ba}_{6-x}\text{Ti}_{2-2x}\text{Ta}_{8-2x}\text{O}_{30}$, $x = 0 \rightarrow 0.723$. H = perovskita hexagonal $\text{Ba}_6\text{Ti}_{14}\text{Ta}_2\text{O}_{39}$. I = perovskita hexagonal $\text{Ba}_{10}\text{Ti}_{1.2}\text{Ta}_{7.04}\text{O}_{30}$. Estas últimas dos son derivadas de la forma de solución sólida entre la línea de composición de BaTiO_3 y $\text{Ba}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$.

En el subsistema binario BaO - Ta₂O₅, se ha confirmado la formación de todos los polimorfos de la fase BaTa₂O₆ (ortorrómbico, tetragonal y hexagonal).

En la figura 12, se observa la presencia de diferentes fases de titanato de bario, así como algunas otras trifásicas de tantalato titanato de bario. Las fases trifásicas no mencionadas anteriormente, corresponden a la fase de $\text{Ba}_{18}\text{Ti}_{53}\text{Ta}_2\text{O}_{129}$ (13L), $\text{Ba}_{10}\text{Ti}_{27}\text{Ta}_2\text{O}_{69}$ (7L).

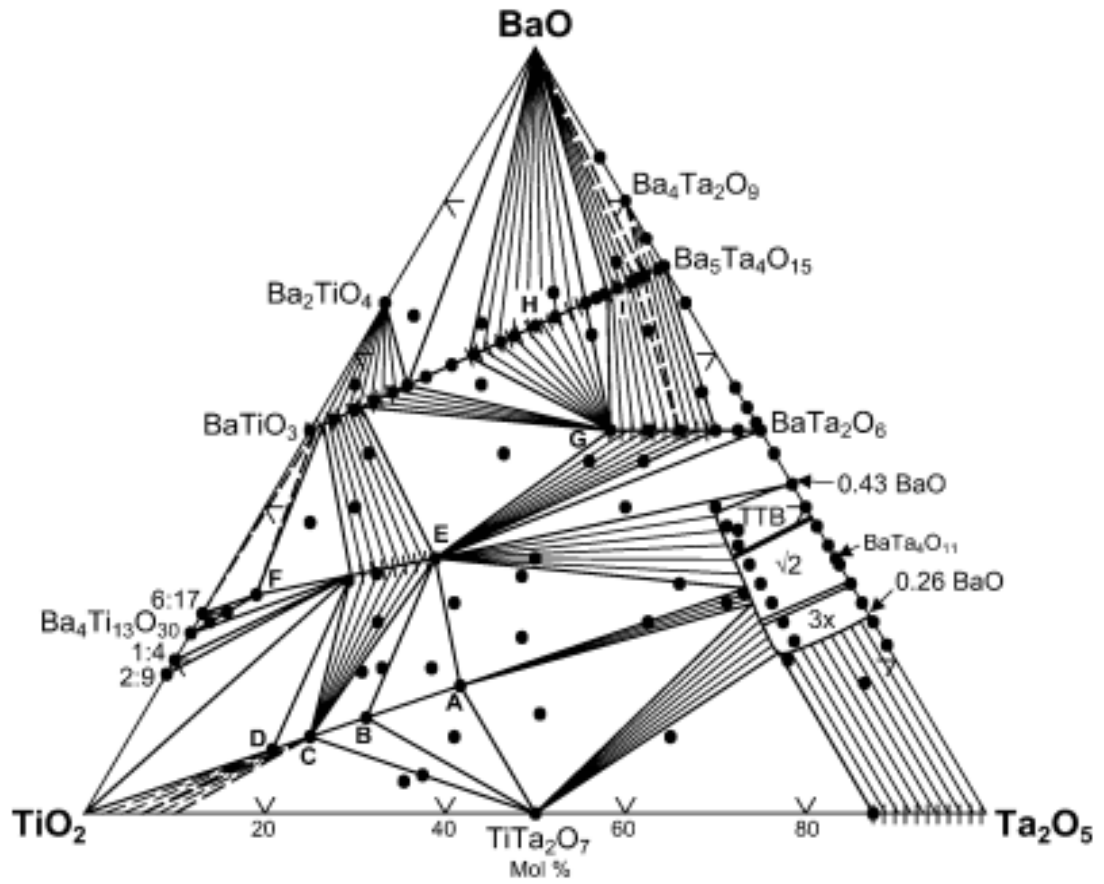


Figura 11. Diagrama de fases ternario del sistema BaO-TiO₂-Ta₂O₅.^[38]

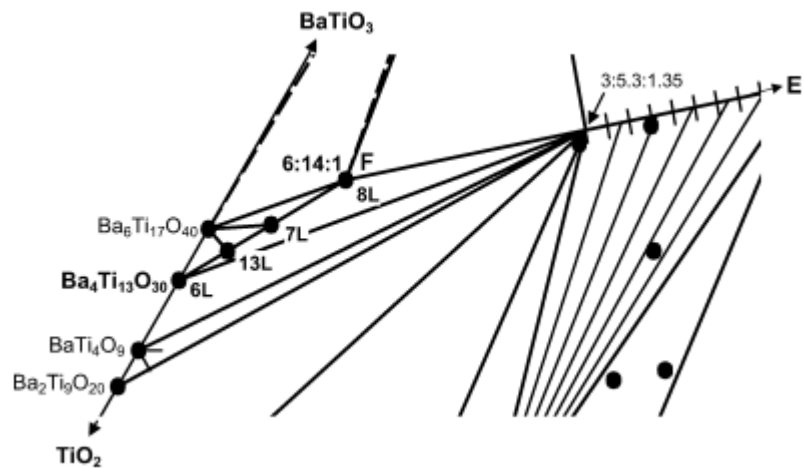


Figura 12. Porción expandida del diagrama de fases ternario del sistema BaO-TiO₂-Ta₂O₅.^[38]

Posteriormente, Baranov A.N. y *col.*^[46] en el año 2005, estudiaron las propiedades dieléctricas a la frecuencia de microondas de las fases obtenidas en el sistema Ba₅Ta₄O₁₅ - BaTiO₃. Para evadir el fundido y la formación de fases secundarias, la temperatura de sinterizado se mantuvo debajo de los 1400° C. Las fases de tantalato de bario resultantes fueron tres, dos de las cuales poseen una estructura del tipo perovskita, Ba₈Ta_{4+0.8x}Ti_{3-x}O₂₄ (x = 0, 0.4 y 0.8) y Ba₁₀Ta_{8-0.8x}Ti_xO₃₀ (x = 0.6, 0.9 y 1.2), y una perteneciente a la fase cristalina correspondiente a Ba₅Ta₄O₁₅. Las fases fueron desarrolladas por el método de síntesis de estado sólido a una temperatura de tratamiento térmico de 1400° C. Este sistema muestra una relativa alta permisividad (27 < ε_r > 44) con una baja pérdida dieléctrica (10,000 < Q x f > 31,000 GHz), figura 13.

| Sample no. | Compound | x | ε _r | Q | Q × f ₀ (GHz) | τ _f × 10 ⁶ (ppm/°C) |
|------------|--|-----|----------------|------|--------------------------|---|
| 1 | Ba ₈ Ta _{4+0.8x} Ti _{3-x} O ₂₄ | 0 | 40 | 1735 | 12960 | – |
| 2 | | 0.4 | 36 | 1585 | 12050 | – |
| 3 | | 0.8 | 44 | 1187 | 9720 | – |
| 4 | Ba ₁₀ Ta _{8-0.8x} Ti _x O ₃₀ | 1.2 | 35 | 3411 | 25760 | 64 |
| 5 | | 0.9 | 35 | 3105 | 23640 | 69 |
| 6 | | 0.6 | 34 | 4019 | 30820 | 57 |
| 7 | Ba ₅ Ta ₄ O ₁₅ ⁴ | | 28 | 5700 | 31640 | 12 |

Figura 13. Tabla de la propiedad dieléctrica de las muestras sintetizadas por Baranov A.N. y *col.*^[46].

En el año del 2006, Rajesh S. y *col.*^[47], trabajaron desarrollando, por el método convencional de estado sólido, fases del tipo Ba_{3-x}Sr_xM₄Ti₄O₂₁ (M = Nb, Ta and 0 ≤ x ≤ 3). La fase desarrollada de tantalato de bario Ba₃Ta₄Ti₄O₂₁, según el análisis de DRX, posee una estructura hexagonal y las micrografías de SEM mostraron una sola fase con uniformidad en el empaquetamiento de los granos poligonales. La

temperatura de sinterizado, así como las propiedades dieléctricas son mostradas en la Figura 14.

| Sample name | Sintering temperature (°C) | Dielectric constant at 1 MHz (ϵ_r) | Dielectric loss at 1 MHz ($\tan\delta$) | τ_{ϵ_r} at 1 MHz (ppm/°C) |
|-------------|----------------------------|---|---|---------------------------------------|
| B3S4 | 1350 | 56 | 0.0005 | -175 |
| B2SN4 | 1300 | 71 | 0.0049 | -112 |
| BS2N4 | 1300 | 85 | 0.0046 | -164 |
| S3N4 | 1300 | 143 | 0.0126 | -110 |
| B3T4 | 1350 | 56 | 0.0026 | -375 |
| B2ST4 | 1400 | 45 | 0.0015 | -312 |
| BS2T4 | 1400 | 68 | 0.0013 | -543 |
| S3T4 | 1400 | 390 | 0.0255 | -327 |

Figura 14. Tabla de la propiedad dieléctrica de las muestras sintetizadas por Rajesh R. y col.^[47].

Ichinose N. y col. (2006)^[48] reportan las propiedades dieléctricas de la fase de tantalato de bario, BaTa_2O_6 , sintetizada por el método convencional de mezcla de óxidos. Los valores reportados son para la $\epsilon_r = 70$, $Q \times f = 2.1 \text{ THz}$, $T_f = +200 \text{ ppm/}^\circ\text{C}$.

En el año 2007, Lee S. J. y col.^[49-50] estudiaron los materiales cerámicos tipo perovskita $\text{A}_5\text{B}_4\text{O}_{15}$ ($\text{A}=\text{Mg, Ba}$; $\text{B}=\text{Ta, Nb}$) para obtener materiales dieléctricos en la frecuencia de microondas que tuvieran alto factor de calidad para aplicaciones en dispositivos pasivos. Todas las muestras de los materiales cerámicos fueron preparadas por el método convencional de mezcla de óxidos. La estructura y las propiedades dieléctricas fueron investigadas con la temperatura de sinterizado. La constante dieléctrica de la fase de tantalato de bario, $\text{Ba}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$, se incrementa continuamente con el incremento de la temperatura. En la temperatura de sinterizado del rango de $1375\text{-}1475^\circ\text{C}$, el factor de calidad se incrementa, pero arriba de los

1475° C este decrece. En el caso de los materiales de Ba₅Ta₄O₁₅ sintetizados a la temperatura de 1475° C, la constante dieléctrica, el factor de calidad y el coeficiente de temperatura de la frecuencia de resonancia, son: $\epsilon_r = 25.15$, $Q \times f = 53,105$ GHz, $T_f = -3.06$ ppm/° C, lo que concluye que este material tiene muy buenas propiedades dieléctricas y es aplicable para dispositivos de microondas.

Los trabajos hasta ahora nombrados tienen un denominador en común, el método de síntesis por medio del estado sólido. Este ha sido el preferido para el desarrollo de diversos materiales cerámicos. Actualmente, los métodos de síntesis han ido evolucionando y con ésto se ha favorecido la obtención de distintos materiales con mejor pureza, y algunas veces, a temperatura más bajas. La obtención de materiales formados por fases de tantalato de bario no ha sido la excepción. En el año de 1998, Kato H. y *col.*^[51] sintetizaron varios tantalatos usando el método de fundido o solvente (flux method). Se obtuvieron materiales de la fase BaTa₂O₆, los cuales fueron con diferentes estructuras cristalinas: hexagonal, tetragonal y ortorrómbica. La fase ortorrómbica de BaTa₂O₆ contiene un pequeño porcentaje de fase tetragonal, convirtiendo a ésta en una fase secundaria. La fase hexagonal de BaTa₂O₆ fue obtenida por transición de fases a la temperatura de 1720° C.

Recientemente se ha estudiado la síntesis de fase de tantalato de bario por diferentes vías. La polimerización es una de ellas, Otsuka H. y *col.* (2005)^[52] desarrollaron una fase de tantalato de bario por este medio, donde a la temperatura de calcinación de 1273° C se llegó a obtener la fase de Ba₅Ta₄O₁₅, para su posterior

uso en la descomposición fotocatalítica de agua en H_2 y O_2 . Así mismo, Tong-Guang X. y *col.*^[53] y Xu T. y *col.*^[54], utilizaron el método hidrotermal para obtener un material con actividad fotocatalítica a base de tantalato de bario, $Ba_5Ta_4O_{15}$ y $BaTa_2O_6$, respectivamente. Por medio de este método, Tong-Guang X. y *col.* obtuvieron el material a una temperatura en el rango de 270 a 290° C por periodos de 24 horas y Xu T. y *col.* lo obtuvieron a una temperatura de 270° C por un periodo de 72 horas.

La fase de $BaTa_2O_6$, también ha sido sintetizada por medio de la técnica de coprecipitación^[55]. Los iones de bario y tántalo fueron precipitados por medio de una mezcla de oxalato amónico e hidróxido de amonio. La fase de $BaTa_2O_6$, con un tamaño de partícula de 70 nm se produjo después de un tratamiento térmico de 750° C por un periodo de 6 horas. Otro método utilizado para la obtención de la fase de $BaTa_2O_6$, es por medio de la mecanoquímica^[56-57], en el cual se realiza las reacciones de estado sólido por medio de la molienda con bolas.

Huang J.J. y *col.*^[58] (2012), por medio del método sol-gel obtienen una fase de tantalato de bario, la fase de $Ba_5Ta_4O_{15}$, después de varias calcinaciones en el rango de temperatura de 700 a 900° C por tres horas en atmósfera de aire. Los resultados de los análisis de rayos-X muestran que la cristalización completa de $Ba_5Ta_4O_{15}$ puede ser obtenida a la temperatura de calcinación de 900° C. La obtención de nanoagujas de $Ba_5Ta_4O_{15}$, aparecen a los 800° C, y su morfología de barras fue transformada a rectángulos a los 900° C (Figura 15).

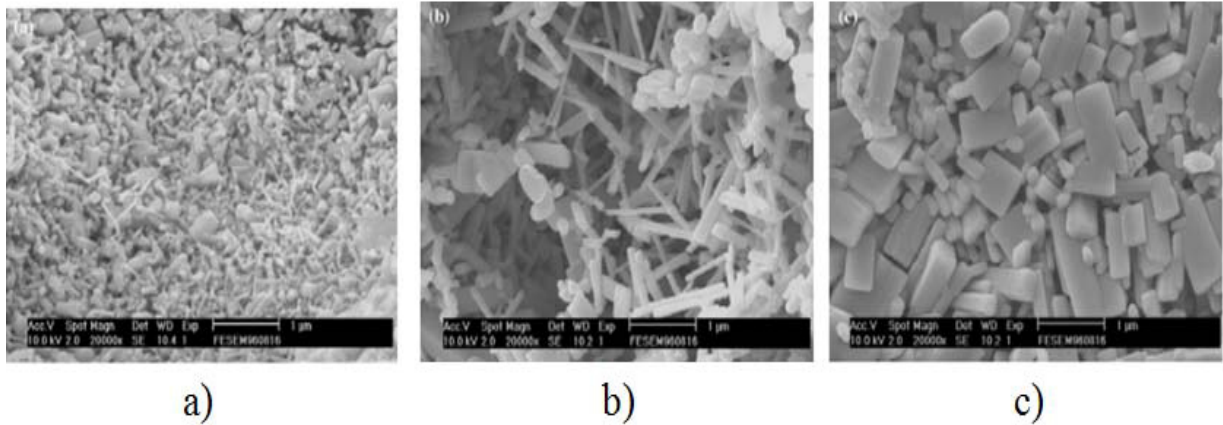


Figura 15. Micrografías de SEM de polvos de Ba₅Ta₄O₁₅ tratados térmicamente a: a) 700° C, b) 800° C y c) 900° C por 3 h.^[58]

2.2.1 Adición de B₂O₃ y Al₂O₃.

Como se mencionó anteriormente, no se han encontrado trabajos sobre el estudio de la vitrificación del sistema de BaO-TiO₂-Ta₂O₅-B₂O₃-Al₂O₃, aunque se han encontrado estudios relacionados al sistema BaO-TiO₂-Ta₂O₅, en donde la temperatura utilizada para el tratamiento térmico no permite la fusión de los óxidos.^[40,42,45,47]

Estudios relacionados a los sistemas binarios de TiO₂-RO y TiO₂-R₂O sobre la introducción de otros óxidos formadores de vidrio, muestran que es posible producir vidrios con concentraciones mayores al 15, 20 y 25 % mol para los formadores de red vítrea: B₂O₃, SiO₂ y P₂O₅ respectivamente^[59]. Estos vidrios pueden considerarse como semiconductores con conductividad iónica después de la fusión en atmósfera de aire, pero con conductividad electrónica después de una fusión en atmósfera de

H₂. Se mostró que la conductividad de electrones está relacionada con la existencia de iones de Ti⁺³ en la estructura de la red vítrea. Como se busca un dieléctrico, la introducción de Al₂O₃ (5-20 % molar) en el sistema BaO-SiO₂-TiO₂ reduce la conductividad de electrones en cinco órdenes de magnitud, favoreciendo que el material sea aislante^[18]. En el sistema BaO-TiO₂-SiO₂-Al₂O₃ el contenido óptimo de Al₂O₃ para la formación de vidrio es de 10 % molar y el Al presenta una coordinación tetraédrica como [AlO₄]. Un aumento en la cantidad de Al₂O₃ ocasionaría un aumento en la temperatura de transición vítrea y dificultaría la fluidización.^[16]

La combinación de diferentes óxidos formadores de vidrio o formadores de red vítrea, tales como el Al₂O₃, B₂O₃, SiO₂, PbO u Bi₂O₃, adicionados en los sistemas titanatos de RO-TiO₂, es más promisoría para la obtención de vidrios de titanato y materiales vitrocerámicos comerciales^[60-64], ya que mayores cantidades de TiO₂ permiten obtener una estructura cristalina fina en los vitrocerámicos.

Por otro lado, la presencia de contenidos relativamente altos de algunos óxidos promueven la formación de fases cristalinas adicionales y no precisamente mejores a la fase con las propiedades dieléctricas que se desea, por medio de una cristalización controlada. Por ejemplo, altos contenidos de SiO₂ en un compuesto de BaTiO₃ promueven la cristalización de BaTiSiO₅^[65], la cual no presenta buenas propiedades dieléctricas; por otro lado, grandes adiciones de B₂O₃ permiten la formación preferencial de BaB₂O₄, BaB₄O₇, 2BaO·TiO₂ o BaTi(BO₃)₂, por medio de una

cristalización regulada, lo cual disminuiría la formación de titanato de bario^[66-67], en detrimento del comportamiento dieléctrico.

Freidenfeld E. y col.^[60] (1970) introdujeron el óxido de boro en el sistema BaO-PbO-B₂O₃-TiO₂ para propiciar la coalescencia y obtener una estructura vítrea homogénea. Freidenfeld investigó las combinaciones posibles de composición química para este sistema, y determinó los campos de producción de los vidrios y vitrocerámicos, mostradas en la Figura 16.

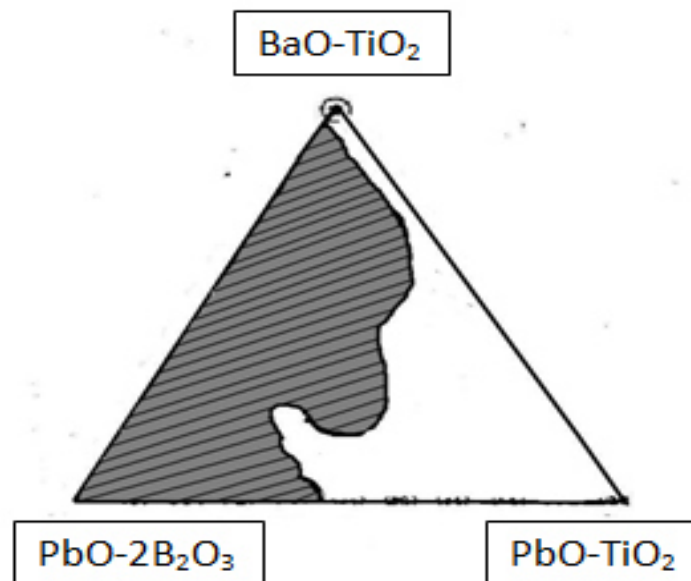


Figura 16. Campos de composiciones formadoras de vidrio por Freidenfeld E. y col.^[60]

Cabe mencionar que, las fusiones de vidrios realizadas por Freidenfeld se llevaron a cabo en crisoles de alúmina y de porcelana, los cuales son inestables bajo

la acción de tales fundidos y los contenidos de SiO_2 y Al_2O_3 disueltos en los vidrios resultantes no fueron analizados.

McCauley (1998)^[62] empleó el sistema de $\text{BaO-TiO}_2\text{-(SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3)$ donde utilizó un 20 % molar de los últimos componentes. El material resultante presentó una cristalización muy rápida la cual no pudo ser controlada, sin embargo, también se mostró la posibilidad de producir artículos vitrocerámicos en volumen, con cristales de titanato de bario de tamaño nanométrico creciendo en una matriz vítrea residual. Al igual encontró que bajos contenidos de formadores de red favorecían la desvitrificación del sistema, y propuso un régimen de recocido a 650°C . Los materiales obtenidos fueron sujetos a análisis térmico diferencial (ATD) para determinar los rangos de recocido y las temperaturas de cristalización. La caracterización de fases se realizó por difracción de rayos-X (DRX) en polvos. El proceso de cristalización resultó en un material con una sola fase de BaTiO_3 con tamaños de cristal en el rango de 20-100 nm.

2.3 Vitrocerámico Dieléctrico.

El primer uso de los materiales cerámicos en la industria eléctrica se relacionó con su estabilidad al ser expuestos a climas extremos y a su alta resistividad eléctrica. Los métodos para la producción de alfarería doméstica desarrollados por milenios, fueron refinados para la producción de los artículos adecuados para llevar y aislar conductores eléctricos en aplicaciones que varían desde cables de energía hasta resistores y elementos eléctricos de calentamiento.^[11]

Los dieléctricos desarrollados como capacitores tienen la desventaja de no poder ser fácilmente fabricados como placas delgadas y, si se consigue, estas resultan extremadamente frágiles. Esta situación cambió al final de la década de 1940 con el surgimiento de dieléctricos de alta permisividad. La obtención de pequeñas placas y tubos de espesores de 0.2 a 1 mm generaron combinaciones muy útiles de capacitancia y tamaño para un amplio rango de aplicaciones.^[18]

La obtención de una alta permisividad en los materiales, radica en su carácter eléctrico, la cual se presenta en muchos materiales basados en fases de titanatos, niobatos y tantalatos de estructura cristalina similar.

Por muchos factores, la industria creciente se ha visto envuelta por el desarrollo de cerámicos especiales y su comercialización a gran escala y a un bajo costo de producción. Estos materiales han sido fácilmente integrados dentro de circuitos de microondas usando pegamentos, epóxidos, tornillos o soldaduras. Y estos funcionan como filtros de frecuencia, capacitores, inductores y de elementos de distribución de señal. Los requerimientos eléctricos para este tipo de materiales, es tener una alta Q , una alta constante dieléctrica (ϵ_r) y un muy bajo coeficiente de temperatura de frecuencia de resonancia (T_f), o pérdida dieléctrica.^[41]

En el campo de los componentes de dispositivos electrónicos, la tecnología busca la disminución de temperatura de sinterizado, y la aplicación de métodos efectivos que promuevan la densificación de materiales, lo cual se refleja en la miniaturización y disminución de costos. Pero el gran número de operaciones

tecnológicas involucradas en la preparación de los precursores cerámicos, la mayoría con tratamientos térmicos muy largos, conllevan a un proceso de producción complejo y costoso. Estos problemas han conducido a la investigación orientada a la producción de compósitos vitrocerámicos, en la que polvos con propiedades eléctricas se mezclaron con vidrio de altas propiedades dieléctricas. Sin embargo tal método presenta algunas dificultades que el método tecnológico de la industria vidriera que incluye los procesos de fusión-vaciado-cristalizado no presentan.^[7, 18, 68-70]

La producción de vitrocerámicos con técnicas tradicionales, basadas en el esquema de fusión-vaciado-cristalizado, permite obtener piezas masivas de gran tamaño de manera más rápida y con menores costos en comparación con métodos tecnológicos para la producción de cerámicos avanzados.^[18]

Para el uso de la técnica de fusión-vaciado-cristalizado para producir materiales vitrocerámicos de grandes dimensiones, económicos y con propiedades dieléctricas altas y bien reguladas, se requiere de una selección de composición vítrea que reúna varias características, como son:^[71]

- Una composición del vidrio libre de álcalis.
- Una temperatura de fusión menor de 1500°C.
- Una composición química que promueva una cristalización intensiva solamente a temperaturas superiores a la temperatura de transición vítrea.

- Una fase vítrea remanente en el vitrocerámico con una permisividad alta y regulada, así como bajas pérdidas dieléctricas relacionadas con defectos estructurales.
- Que los procesos de cristalización espontánea inmediatamente presentes después del enfriamiento del vidrio fundido deben inhibirse.
- Una composición química que permita que el régimen de recocido se establezca por debajo de la temperatura de cristalización.

En el estudio de Ruiz-Valdés J.J. y *col.*^[72-73] (2004 y 2005) se realizaron investigaciones sobre materiales vitrocerámicos basados en el sistema BaO-TiO₂-PbO-B₂O₃-Al₂O₃ partiendo de muestras vítreas producidas por fusión de mezclas de dichos óxidos en crisoles de alúmina, y cristalización por medio de un tratamiento térmico secundario. El trabajo de Ruiz-Valdés y *col.* deja ver la función del Al₂O₃ en el fundido, el cual permite estabilizar el sistema BaO-TiO₂-PbO-B₂O₃ contra la cristalización espontánea durante su enfriamiento, así como obtener vidrios transparentes. Las fases obtenidas registraron permisividades (ϵ_r) en un rango de 30 a 650, así como, la aparición de las diferentes fases cristalinas en el vidrio obtenido por su cristalización controlada tiene una gran dependencia con la temperatura de tratamiento térmico secundario de las muestras vítreas dentro del rango de 650-900°C.

CAPÍTULO 3

JUSTIFICACIÓN, HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

3.1 Justificación

El avance y desarrollo desmedido de la tecnología, como en los teléfonos celulares, comunicación satelital, radares satelitales, etc, han conducido al uso de componentes compactos, ligeros y de bajo costo. Para satisfacer esta demanda, son preferidos materiales con alta constante dieléctrica (ϵ_r), alto factor de calidad (Q) y baja pérdida dieléctrica ($\tan \delta$).

El presente proyecto de investigación se dirigió a la obtención de un vitrocerámico con fases cristalinas con propiedades dieléctricas, para una posible aplicación en dispositivos eléctricos.

La fase cristalina desarrollada en los nuevos materiales es $\text{Ba}_3\text{Ta}_4\text{Ti}_4\text{O}_{21}$, la cual presenta una alta constante dieléctrica y una baja pérdida dieléctrica. Lo anterior los hace muy adecuados para su aplicación en dispositivos eléctricos, tales como capacitores.

La técnica empleada para la producción de estos materiales vitrocerámicos, es la técnica tradicional de fundido-vaciado-cristalizado, es decir, la obtención del vidrio se llevó a cabo por medio de la fusión de una mezcla de óxidos, los cuales participan en la formación de las fases cristalinas deseadas. El fundido resultante se vierte en un molde, a una temperatura determinada, para conferirle la forma y se enfría de manera que se conserve la estructura vítrea y se eliminen los esfuerzos que ésta llegue a presentar. Una vez obtenida la pieza de vidrio, se le lleva a un segundo tratamiento térmico, para de esta manera propiciar la formación de las fases cristalinas de interés.

El uso de esta técnica, permite obtener piezas de gran tamaño o de formas complejas, al igual que una poca o inexistente presencia de porosidad o deformación. Así como, reducir el número de operaciones unitarias que conlleva el proceso de fundido-vaciado-cristalizado.

El presente proyecto de investigación pretende ofrecer una alternativa viable para la producción de materiales dieléctricos de tantalato titanato de bario, $Ba_3Ta_4Ti_4O_{21}$, con una buena reproducibilidad de sus propiedades.

3.2 Aporte Científico

La síntesis de la fase Ba-Ta-Ti-O por la vía de cristalización controlada de vidrios del sistema BaO-Ta₂O₅-TiO₂-B₂O₃-Al₂O₃, concluyendo en la realización de un vitrocerámico con alta propiedad dieléctrica con el fin de aplicarlo como capacitor eléctrico en dispositivos electrónicos.

3.3 Originalidad

De acuerdo a la bibliografía consultada, no se ha encontrado un vidrio estable a la cristalización espontánea a base del sistema BaO-Ta₂O₅-TiO₂-B₂O₃-Al₂O₃ propuesto. Se ha encontrado que las distintas fases de Ba-Ta-Ti-O han sido sintetizadas por métodos diversos, pero no por el método de cristalización. Este proyecto proporcionará una ruta de síntesis innovadora para las fases cristalinas en el sistema mencionado que permita obtener uniformidad en composición, tamaño de partícula y, sobre todo, con propiedades dieléctricas.

3.4 Hipótesis

El tratamiento térmico secundario en vidrios del sistema BaO-Ta₂O₅-TiO₂-B₂O₃-Al₂O₃ propiciará la formación de fases cristalinas de titanio, tántalo y bario con propiedades dieléctricas adecuadas para su uso en capacitores eléctricos.

3.5 Objetivo general

Formación de fases cristalinas en un vitrocerámico con propiedades dieléctricas adecuadas para su uso como capacitores eléctricos.

3.5.1 Objetivos particulares

1. Determinar los rangos de composición en el sistema óxido, para la obtención de fases cristalinas dieléctricas de interés.
2. Obtener vidrios estables contra la cristalización espontánea por fusión-vaciado.
3. Caracterizar térmica y microestructural de los vidrios obtenidos.
4. Determinar las posibles fases cristalinas a desarrollar en los vidrios obtenidos.
5. Establecer la cinética de cristalización para las fases cristalinas de interés.
6. Caracterización de los vitrocerámicos obtenidos.

3.6 Metas

- Determinación de los rangos de composición en el sistema óxido, para la obtención de fases cristalinas dieléctricas de interés.
- Determinación de las condiciones para la vitrificación de las composiciones propuestas.
- Obtención de vidrios estables contra la cristalización espontánea por fusión-vaciado.
- Caracterización de las posibles fases cristalinas a desarrollar en los vidrios obtenidos y estudio de la cinética de cristalización para las fases cristalinas de interés.
- Caracterización de la resistencia mecánica, resistencia a la compresión y de la durabilidad química.
- Caracterización de las propiedades dieléctricas de los vitrocerámicos obtenidos.
- Publicación de un artículo en revista indexada.
- Participación en un congreso internacional.

CAPÍTULO 4

MATERIALES Y MÉTODOS

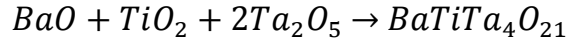
Primeramente se recibieron las materias primas a utilizar, las cuáles fueron distintos óxidos grado reactivo. Los reactivos utilizados fueron óxido de tantalio V (Ta_2O_5 , marca Alfa Aesar, pureza 99%), óxido de titanio IV (TiO_2 , marca Aldrich, pureza $\geq 99\%$) y óxido de aluminio (Al_2O_3 , marca Riedel-de-Haën, pureza 99%), al igual que Ácido bórico (H_3BO_3 , marca Jalmek, pureza 99.5%) y Sulfato de bario (BaSO_4 , marca Jalmek, pureza 99%). Estos últimos dos utilizados como precursores del óxido de boro y del óxido de bario respectivamente.^(*)

4.1 Obtención y caracterización del vidrio.

4.1.1 Síntesis de la fase $\text{BaTiTa}_4\text{O}_{21}$.

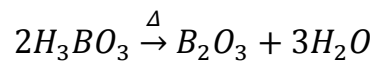
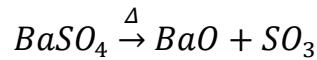
Una vez recibidos los reactivos, se realizaron los cálculos estequiométricos para la fabricación de aproximadamente 30 g de vidrio, para obtener la fase de $\text{BaTiTa}_4\text{O}_{21}$, la cual fue encontrada en bibliografía.^[42]

^{*}1 Nota: el apéndice 1 muestra los difractogramas de rayos-X de cada uno de los óxidos utilizados en el proyecto.



Según la ecuación estequiométrica, se tiene 25% mol de BaO, 25% mol de TiO₂ y 50% mol de Ta₂O₅. Siendo ésta una fase rica en Ta₂O₅.

Para el cálculo de la cantidad a pesar de precursores para producir la cantidad de óxidos deseados, se usaron factores gravimétricos que se calculan con el peso molecular y el coeficiente estequiométrico de la reacción para cada compuesto.



$$F_g = \frac{(PM_r)(CE_r)}{(PM_p)(CE_p)} \quad (14)$$

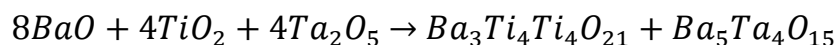
Donde el factor gravimétrico, F_g , es igual a la relación del producto del peso molecular del precursor, PM_r , por el coeficiente estequiométrico del precursor CE_r entre el producto del peso molecular del óxido a obtener, PM_p , por el coeficiente estequiométrico del óxido a obtener CE_p (ecuación 13). Finalmente, se obtuvo la cantidad en gramos de óxido deseado de la relación de la cantidad en gramos de precursor entre el factor gravimétrico.

Una vez obtenidas las cantidades de cada uno de los compuestos que forman la fase cristalina de BaTiTa₄O₂₁, se procedió a pesar las cantidades requeridas. Al tener pesadas estas cantidades, se realizó un mezclado en un contenedor de PVC por aproximadamente 1 minuto, continuando a una homogeneización en un mortero de

ágata por aproximadamente 1 minuto. Hecho ésto, la mezcla homogeneizada se llevó a un tratamiento térmico en un crisol de platino (Pt) a una temperatura suficientemente alta y a un período de permanencia que aseguró una fusión para obtener el vidrio de partida. El tratamiento térmico se llevó a cabo a 1450° C/3 h. La rampa de calentamiento que se utilizó fue de 10° C/minuto. Al término del tratamiento térmico, se sacó el crisol con la ayuda de una pinza para crisol y equipo de seguridad personal necesario para ésto. El material obtenido en el crisol se vació sobre una placa de acero inoxidable a temperatura ambiente y se dejó enfriar para poder manejarlo sin necesidad de guantes térmicos. Se realizó el mismo procedimiento para la obtención de la misma cantidad de vidrio, agregando porcentajes de 25 y 40% mol de B₂O₃.

4.1.2 Síntesis de una fase rica en BaO.

También se realizó el cálculo estequiométrico para la obtención de aproximadamente 30 g de vidrio de una fase rica en BaO. Las fases obtenidas fueron Ba₅Ta₄O₁₅ y Ba₃Ta₄Ti₄O₂₁.^[42-44,46]



Según la ecuación estequiométrica, se tiene 50% de BaO, 25% de TiO₂ y 25% de Ta₂O₅.

Una vez determinadas las cantidades de cada uno de los compuestos que forman las fases de Ba₅Ta₄O₁₅ y Ba₃Ta₄Ti₄O₂₁, se procedió a pesar las cantidades requeridas.

Una vez pesadas las cantidades, se llevó a cabo el mismo procedimiento que con la fase $\text{BaTiTa}_4\text{O}_{21}$. Hubo un mezclado en un recipiente de PVC antes de pasar a homogeneizar en un mortero de ágata. El tratamiento térmico del fundido se llevó a cabo a $1450^\circ\text{C}/3\text{ h}$. La rampa de calentamiento que se utilizó fue de $10^\circ\text{C}/\text{minuto}$. Al término del tratamiento térmico, se sacó el crisol y el fundido contenido en él se vació sobre una placa de acero inoxidable a una temperatura ambiente y se esperó hasta que se enfrió para poder manejarla sin necesidad de guantes térmicos. Se realizó el mismo procedimiento para la obtención de la misma cantidad agregando porcentajes de 25 a 41% mol de B_2O_3 .

4.1.3 Síntesis de la fase rica en TiO_2 .

Las composiciones realizadas para la obtención de fases, poseen cantidad mayoritaria de Ta_2O_5 y BaO respectivamente. Por lo que se prosiguió a la obtención de una fase rica en TiO_2 . Derivando en composiciones con porcentajes de B_2O_3 y Al_2O_3 que variaron desde 20.5 hasta 23.5% mol de B_2O_3 y 11.5 hasta 17.5% mol de Al_2O_3 .

Una vez obtenido el material vítreo, se procedió a hacerle análisis de Difracción de Rayos-X (DRX) con la finalidad de observar la fase vítrea o en su defecto la(s) fase(s) cristalina(s) presente(s) en la muestra.

4.1.4 Síntesis de una fase pobre en Ta₂O₅.

Los difractogramas de rayos-X de las muestras de la síntesis de la fase BaTiTa₄O₂₁, de la fase rica en BaO y de la fase rica en TiO₂, presentan fases de tantalato, pero hay mucha presencia de fase vítrea, por lo que se desarrolló una composición con contenido menor al 10% mol de Ta₂O₅ ya que Ruiz-Valdés *y col.* al igual que otros investigadores^[73-74], encontraron que la cantidad de óxido adicional al sistema de BaO-TiO₂-B₂O₃-Al₂O₃ no debe ser mayor a un 10% mol, por lo que se propuso y se realizó una composición con un mayor porcentaje de BaO, siguiendo en concentración el TiO₂ y minimizando el Ta₂O₅ abajo del 10%. También se realizaron composiciones con porcentajes de B₂O₃ y Al₂O₃ que variaron desde 27 hasta 33% mol de B₂O₃ y 7.5 hasta 18.5% mol de Al₂O₃.

La obtención del material vítreo se llevó a cabo en un horno eléctrico de alta temperatura Lindberg Blue M. (Figura 17).



Figura 17. Horno de alta temperatura Lindberg Blue M.

4.1.5 Metodología para el proceso de vertido del fundido de vidrio.

Ya que todas las muestras tendían a cristalizar, se desarrolló una metodología que impidiera el desarrollo de fase cristalina en forma espontánea.

Esta metodología consistió en verter el fundido sobre un molde cilíndrico de grafito, el cual se encontraba a la temperatura de 400° C. Inmediatamente obtenida la pieza de vidrio, la cual aún se encontraba al rojo vivo, con mucho cuidado con ayuda de unas espátulas de acero inoxidable, se colocó la pieza de vidrio caliente en un horno eléctrico Vulcan 3-550, previamente calentado a la temperatura de 600° C. La muestra de vidrio se dejó a esta temperatura por un periodo de dos horas, para recocer el vidrio y así impedir el crecimiento de fase cristalina, y promover la eliminación de los esfuerzos creados en la estructura del vidrio, los cuales hacen al vidrio más frágil. La Figura 18 resume el procedimiento de vertido y obtención del vidrio.

Al tener la muestra, se procedió a hacerle análisis de DRX y ATD, con la finalidad de observar la fase vítrea o en su defecto las fases presentes en la muestra y para determinar la temperatura a la que aparecen las fases cristalinas, si es que las hay, respectivamente. Los análisis de ATD también fueron utilizados para el estudio de la cinética de cristalización^[14], ya que éstos son fundamentales para establecer la naturaleza del mecanismo de cristalización imperante en el material (*n*), por medio

de la determinación de los valores de energía de activación (E_a), y para regular la morfología microestructural del vitrocerámico, asegurando la obtención de la propiedad funcional deseada.

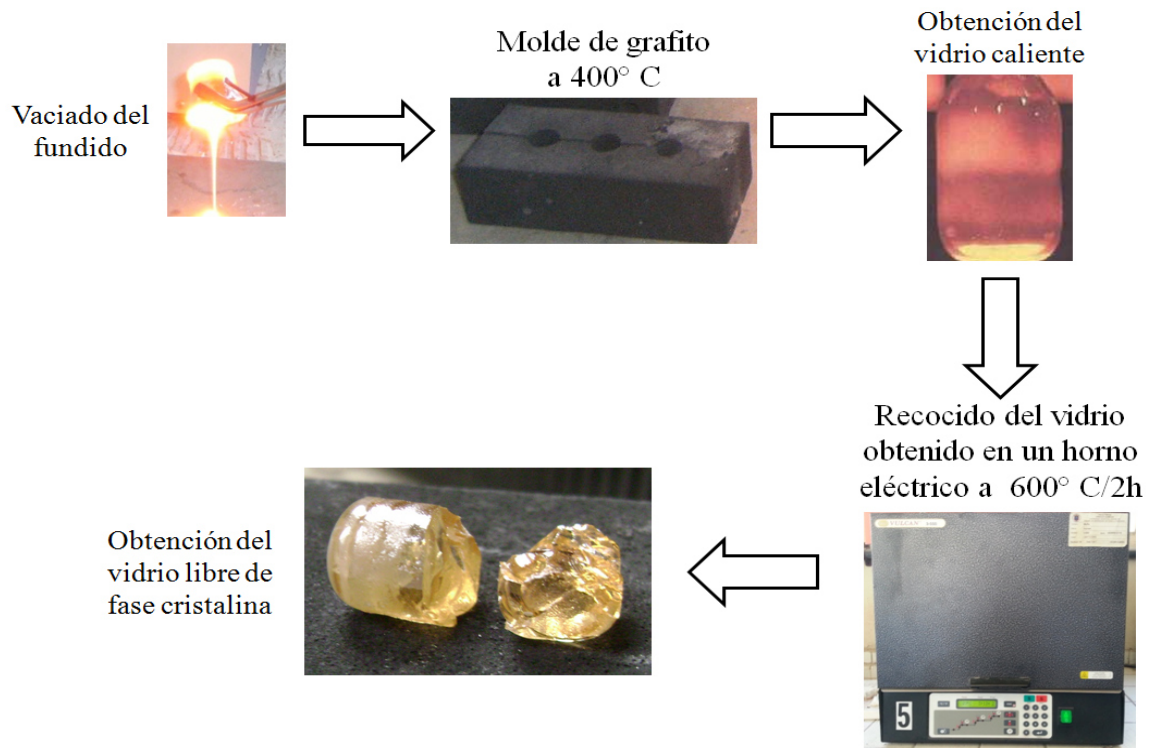


Figura 18. Metodología para la obtención del vidrio libre de cristalización espontánea.

4.2 Determinación de los parámetros del tratamiento térmico secundario.

Se tomaron como base los resultados obtenidos de la caracterización de los vidrios por el análisis térmico diferencial para establecer los parámetros de tratamiento térmico secundario.

La obtención de materiales vitrocerámicos se realizó por cristalización controlada en un horno eléctrico Vulcan 3-550 con los parámetros ya establecidos (Figura 19). En él se introdujeron crisoles de zirconia con piezas de vidrio, las cuales fueron calentadas a $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta la temperatura de nucleación en donde se mantuvo la temperatura por 30 minutos. Pasado este tiempo, se prosiguió calentando a $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta la temperatura de cristalización, en donde se mantuvo la temperatura por 1 hora 30 minutos. Transcurrido este tiempo, la muestra se dejó enfriar dentro del horno.



Figura 19. Horno eléctrico Vulcan 3-550.

También se realizó un tratamiento térmico secundario para la obtención de materiales vitrocerámicos por medio de cristalización no controlada, en el cual se introdujeron crisoles de alúmina con piezas de vidrio que fueron calentadas a $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta la temperatura de cristalización, la cual se mantuvo por 2 horas y transcurrido este tiempo, se dejaron enfriar en el horno. Esto con el fin de comprobar

la temperatura de cristalización determinada por el estudio de la cinética de cristalización y por bibliografía, para la obtención de la fase de tantalato de bario.

Se seleccionó la composición que generó un vidrio estable, es decir, que no generó cristalización espontánea, para los estudios posteriores.

4.3 Cinética de cristalización.

Como ya se mencionó antes, en el diseño de materiales vitrocerámicos, para tener el control de la cristalización y poder regular la morfología del producto, asegurando la obtención de la(s) propiedad(es) funcional(es) deseada(s), es necesario tener un completo entendimiento de la cinética del proceso de cristalización.

Los parámetros usualmente determinados en el estudio de la cinética de cristalización, son la energía de activación para la cristalización, E_a , y el parámetro de Avrami (orden de reacción n). Estos parámetros, pueden ser medidos por métodos isotérmicos y no isotérmicos. Los métodos no isotérmicos, se prefieren sobre los métodos isotérmicos, ya que se ha encontrado que existe una excelente concordancia entre datos obtenidos a través de la clásica técnica convencional de nucleación, seguida por crecimiento cristalino isotérmico y aquellos obtenidos por estudios no isotérmicos.^[29, 75-78]

4.3.1 Método No Isotérmico

Se realizó el estudio cinético no-isotérmico de la cristalización total de los vidrios estables, es decir teniendo en cuenta a la nucleación y al crecimiento cristalino en conjunto.

Con el propósito de obtener los parámetros cinéticos y el parámetro de Avrami, n , a partir de las ecuaciones de Kissinger-Bansal, Augis-Bennet y Ozawa, se realizó una serie de experimentos en los cuales se elevó la temperatura con velocidad de calentamiento de 5, 10, 15 y 20° C/min, bajo atmósfera de aire a 100 mL/min, con una cantidad de muestra de 15 ± 2 mg de vidrio. Además se evaluó el efecto del tamaño de partícula, trabajando con los diferentes tamaño promedio de 53, 105, 150 y 820 μm .

4.3.2 Curva de nucleación máxima

4.3.2.1 Método Ray y Day.^[25]

Como ya se mencionó, 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. Dada la relación que existe entre la temperatura máxima de cristalización, T_p , del ATD y el número de núcleos formados por unidad de volumen, N ,^[77]

$$\ln N = \frac{mE_a}{RT_p} + C \quad (15)$$

En la ecuación se observa que $1/T_p$ es proporcional a N , por lo que el cambio de T_p con la temperatura de nucleación, T_n , se debe primordialmente al cambio de N en el vidrio. Se ha justificado teóricamente que se puede utilizar $1/T_p$ o $(\delta T)_p$ ($(\delta T)_p$ es la altura de pico a T_p) para determinar una curva de velocidad de nucleación y se ha demostrado que $1/T_p$ o $(\delta T)_p$ son proporcionales a la concentración y número total de núcleos presentes en la muestra, respectivamente. Ray y Day^[25] han demostrado que un procedimiento no isotérmico de ATD apropiadamente diseñado, puede utilizarse para determinar el intervalo de temperatura de nucleación y la velocidad de nucleación relativa a diferentes temperaturas para un vidrio, incluyendo la temperatura de nucleación máxima.

4.3.2.2 Determinación de la curva de nucleación máxima.

Se realizó una curva de rapidez de nucleación, realizando una serie de experimentos de ATD. Se realizaron corridas cada 15° C iniciando a 10° C después de la temperatura de transición vítrea, T_g , hasta poco antes de la temperatura de cristalización. Se utilizó un tamaño de partícula promedio de 150 μm y una cantidad de muestra de vidrio de 15 ± 5 mg, con una velocidad de calentamiento de 15°C/min, con una atmósfera inerte de nitrógeno, fluyendo a 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 cristalización, T_c . Se graficó la temperatura de nucleación contra el inverso de la temperatura de pico ($1/T_p$) en el ATD y se determinó un máximo.^[25]

Posteriormente se generó un gráfico de $1/T_p$ y T_p contra la temperatura de nucleación T_n . El máximo de la curva resultante se consideró como la temperatura de nucleación máxima, misma que fue utilizada posteriormente en los tratamientos térmicos para sintetizar los vitrocerámicos.

4.3.2.3 Efecto del tamaño de partícula.

Con el objeto de estudiar el efecto del tamaño de partícula sobre la cristalización, el vidrio fue molido en mortero de ágata con pistilo del mismo material y se tamizaron las partículas en mallas apropiadas para que los tamaños oscilaran entre: 53-850 μm .

Las pruebas se realizaron en un ATD-TG simultáneo TA Instruments Modelo SDT 2960. Se utilizaron celdas de platino, atmósfera inerte de nitrógeno con un flujo de 100 mL/min, velocidades de calentamiento de 5, 10, 15 y 20°C/min, 15 ± 5 mg de muestra, y alúmina como material de referencia. Para hacer cuantitativas las mediciones, el equipo de ATD-TG fue calibrado previamente a los ensayos no isotérmicos, determinado el punto de fusión de estándares de alta pureza (99.999%), bajo atmósfera de nitrógeno. Para el ATD-TG simultáneo TA Instruments SDT 2960 se utilizaron estándares de Sn, Al y Au, flujo de gas de 100 mL/min.

4.4 Obtención de los vitrocerámicos.

A partir de los datos obtenidos por los experimentos realizados de ATD y de la curva de nucleación máxima, se trataron térmicamente muestras de vidrio para

sintetizar los vitrocerámicos a utilizar posteriormente en las diferentes técnicas de caracterización. Los tratamientos térmicos se realizaron en muestras de vidrio (monolitos), utilizando un horno eléctrico programable Thermolyne modelo Sybron 1500 ($\pm 5^{\circ}\text{C}$). Los monolitos fueron colocados en crisoles de zirconia y crisoles de alúmina, bajo atmósfera de aire estático. Las muestras de vidrio fueron calentadas a $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta la temperatura de nucleación (T_n), donde se mantuvo la T_n por un espacio de 30 minutos, posteriormente se calentaron a la misma velocidad hasta la temperatura de cristalización, que fue mantenida por 90 minutos, transcurridos los cuales se dejaron enfriar dentro del horno.

4.5 Caracterización de los materiales obtenidos.

Una vez obtenidos ambos materiales, vítreos y vitrocerámicos, se les realizó una serie de caracterizaciones por diversas técnicas.

4.5.1 Difracción de Rayos-X (DRX).

Los productos cristalizados fueron analizados por difracción de rayos-X en polvos marca Siemens modelo D-5000, para la identificación de las fases presentes desarrolladas. Las muestras se molieron hasta polvo fino en mortero de ágata con pistilo del mismo material y se montaron sobre portamuestras de vidrio. Se utilizó un tamaño de paso de 0.05° en un intervalo de 5 a 90° en 2θ , tiempo de paso de 1 s , radiación $\text{Cu } K_{\alpha}$ ($\lambda=1.5406\text{ \AA}$), 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).

4.5.2 Microscopía Óptica

Con el objeto de evidenciar el tipo de mecanismo de cristalización dominante presentado y prepararlas para su observación en el microscopio electrónico de barrido, se prepararon las muestras ya tratadas térmicamente, montándolas primeramente en resina acrílica, desbastándolas luego con papel abrasivo de SiC de números de 240, 360, 420, 600, 800, 1200, y puliéndolas hasta acabado espejo sobre paño con pasta de diamante de 1 μm . Posteriormente las muestras fueron enjuagadas con agua. Se dejaron secar y se colocaron con la cara de acabado espejo hacia arriba sobre portaobjetos de vidrio. Las observaciones se efectuaron en un microscopio óptico modelo Leica ICC 50, con fuente de luz de la marca Nikon Instruments Inc., modelo NI-150.

4.5.3 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

El principio de los microscopios electrónicos se basa en, cuando la materia interacciona con un haz de electrones se producen varios tipos de señales las cuales permiten hacer una caracterización estructural y química de ésta. Estas señales son: electrones retrodispersados, secundarios, absorbidos, Auger, transmitidos y rayos-X,

característicos. Los electrones retrodispersados y secundarios dan información sobre la superficie de la muestra, permitiendo así obtener una imagen topográfica de ella. Estos electrones son la fuente de información del MEB. Los electrones Auger y los rayos-X característicos dependen de la composición química de la muestra, permitiendo efectuar, por lo tanto, un análisis químico de ella.

El MEB es un instrumento que posee una alta resolución y se pueden observar las superficies de los sólidos a altas magnificaciones. En este aspecto puede compararse con el microscopio óptico, pero el MEB posee una resolución y profundidad de foco mayores. Barre la muestra con un haz electrónico de sección transversal pequeña y de alta energía y genera una imagen punto a punto de ella.

Para observar la morfología de las fases cristalinas precipitadas durante la síntesis de los vitrocerámicos, se efectuaron observaciones por esta técnica. Se utilizó un microscopio de tipo ambiental FEI Modelo Quanta 200, acoplado con un sistema de espectroscopía de rayos-X dispersivo de energía (EDS) Oxford Instruments Modelo 6650. Este sistema fue usado para obtener un análisis semicuantitativo de la composición química de los cristales.

4.5.4 Propiedades Dieléctricas.

Se determinaron las propiedades dieléctricas de los vitrocerámicos para establecer la utilidad de éste. Mediante un espectrómetro de impedancia HP 4284, se caracterizaron los materiales eléctricos por medio de los parámetros de:^[79]

- Impedancia (Z^*).
- Módulo eléctrico (M^*).
- Admitancia (A^*).
- Permisividad (ϵ^*).

Estos parámetros están relacionados por medio de las fórmulas:

$$\epsilon^* = (M^*)^{-1} \quad (16)$$

$$A^* = (Z^*)^{-1} = j\omega C_o \epsilon^* \quad (17)$$

$$M^* = j\omega C_o Z^* \quad (18)$$

Donde j representa la parte imaginaria y la capacitancia en el vacío, C_o es:

$$C_o = \frac{\epsilon_o}{k} \quad (19)$$

$$k = \frac{\text{Espesor de muestra}}{\text{Area de la muestra}} \quad (20)$$

donde ϵ_o es la permisividad al vacío y es igual a 8.854×10^{-14} F/cm.

El equipo a utilizar es capaz de trabajar en una atmósfera de nitrógeno, y para una frecuencia angular, ω , de hasta 1 MHz. Se prepararon cilindros de 1 mm de espesor por 1cm de diámetro de muestras cilíndricas de vidrio y vitrocerámicos.

4.5.5 Propiedades Mecánicas.

Las propiedades mecánicas de los materiales determinan su comportamiento cuando se les sujeta a esfuerzos mecánicos. Estas propiedades incluyen el módulo de elasticidad, ductilidad, dureza y varias medidas de resistencia. Las propiedades mecánicas son importantes en el diseño, porque el funcionamiento y desempeño de los productos dependen de su capacidad para resistir deformaciones bajo los esfuerzos que enfrentan en el servicio.

Los materiales cerámicos y vítreos, tienen aplicabilidad limitada debido a sus propiedades mecánicas, las cuales en muchos aspectos son inferiores a las de los metales. La principal desventaja es la tendencia a la fractura catastrófica de forma frágil con muy poca absorción de energía.

4.5.5.1 Resistencia a la compresión.

En un ensayo de compresión se aplica una carga sobre un espécimen cilíndrico entre dos platinas, tal como se muestra en la Figura 20. Cabe mencionar, que en los ensayos de compresión, la forma de la probeta tiene gran influencia, por lo que todas ellas son de geometrías y dimensiones normalizadas.

Al comprimirse, la probeta reduce su altura y aumenta su área transversal. El esfuerzo ingenieril se define como:

$$\sigma_e = \frac{F}{A_0} \quad (21)$$

donde A_0 = área original del espécimen. Esta es la misma definición del esfuerzo ingenieril usada en el ensayo de tensión. La deformación ingenieril, se define como:

$$e = \frac{h-h_0}{h_0} \quad (22)$$

donde h = altura de la probeta en el momento particular del ensayo, pulg (mm); y h_0 = altura inicial, pulg (mm). Como la altura decrece durante la compresión, el valor de e es negativo. El signo negativo se ignora normalmente cuando se expresan valores de esfuerzo a la compresión.^[80]

Debido a la fricción entre la probeta y los platos de la prensa, la superficie lateral de la probeta se abomba (efecto de abarrilamiento), ya que la fricción impide que las superficies superior e inferior de la probeta se expandan con libertad.

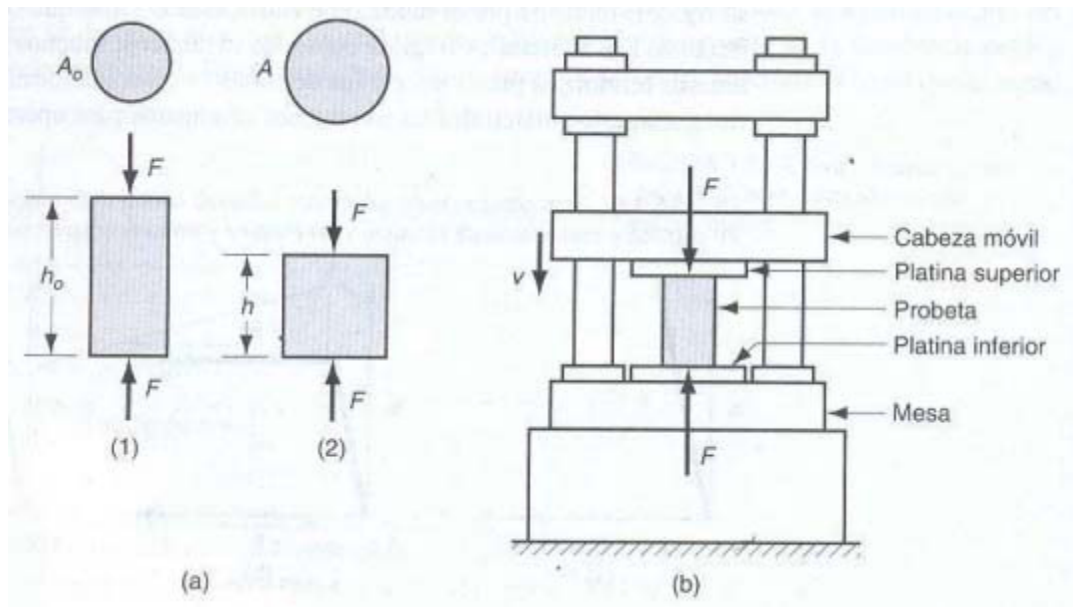


Figura 20. Ensayo a la compresión: (a) fuerza de compresión aplicada a la pieza de prueba, resultando un cambio de altura; (b) instalación para la prueba, con el tamaño del espécimen de prueba exagerado.^[81]

Se llevó a cabo la determinación de la resistencia a la compresión de los materiales obtenidos, vítreo y al vitrocerámico. Las pruebas se llevaron a cabo en una máquina de ensayos universales (Figura 21), manejando una velocidad de

aplicación de carga de 250 kg/min y una carga total de 500 kg. Se prepararan probetas cilíndricas de 1cm de diámetro por 1 cm de altura en promedio, para cada uno de los materiales y las pruebas se realizaron por triplicado.



Figura 21. Máquina de ensayos universales.

2.5.5.2 Microdureza Vickers.

Al igual que las pruebas de compresión, las pruebas de microdureza Vickers (*HV*) fueron realizadas en el vidrio de partida y en el vitrocerámico. Este ensayo es aplicable a todo tipo de materiales y es una herramienta empleada por algunos investigadores para estimar la fragilidad del vidrio^[81-85]. El conocimiento de los factores que afectan la fragilidad es empírico en gran medida y existe

sorprendentemente poca literatura que trate específicamente de vidrios y vitrocerámicos en este aspecto.

El ensayo de microdureza Vickers, según la norma ASTM E384-89 (reaprobada en 1997) ^[86] consiste en aplicar una carga P durante un tiempo t sobre la superficie del material mediante un indentador de diamante en forma de pirámide. La aplicación de esta carga produce una huella en la superficie, de la cual se miden primero sus longitudes características. Después se calcula el promedio de 15 diagonales de la huella, d , con el fin de hacer estadística la medición y con este valor se calcula la microdureza mediante la ecuación:

$$D_r = \frac{2 \operatorname{sen} 68^\circ P}{d^2} = 1.8544 P/d^2 \quad (23)$$

La microdureza Vickers es ideal para probar materiales pequeños o delgados, tales como los componentes electrónicos de los materiales a desarrollar para la aplicación que se busca dar en este proyecto. Esta técnica usa cargas ligeras, de entre 1 g y 2 kg.

La microdureza de Vickers se determinó con el promedio de 10 indentaciones del microdurómetro Shimadzu HMV-2T E, con punta de diamante, con una carga entre 1 y 2 kg y una permanencia de 15 segundos para cada evento utilizando probetas similares a las de las pruebas de compresión.

4.5.6 Resistencia al ataque químico.

Se conoce también como durabilidad química y puede definirse como la resistencia que presenta un material al contacto con medios acuosos, bases y sales. La prueba consiste en sumergir el material en un medio corrosivo bajo condiciones definidas y posteriormente cuantificar la pérdida de peso y/o analizar la solución corrosiva con el fin de detectar los elementos lixiviados desde el espécimen.

Para determinar la resistencia al ataque químico las pruebas se realizaron en base a la Norma GOST 10134-62^[87] (Rusia) para el ataque alcalino y ácido y con base a la Norma JISR-3502^[88] (Japón) para el ataque acuoso.

La técnica consiste en introducir una cantidad pesada de muestra en polvo en un recipiente de PET, agregar un volumen de solución ácida o alcalina de concentración conocida, o de agua destilada, y llevar las muestras a una temperatura de 96° C en un baño de temperatura, por espacio de 3 horas para el ataque ácido o alcalino y de 1 hora para el ataque acuoso. Las pérdidas se cuantifican en peso por medio de filtrado y secado del polvo restante. La Tabla 1 muestra las condiciones para cada muestra.

Tabla 1. Condiciones para las pruebas de durabilidad.

| | Ataque acuoso | Ataque ácido | Ataque alcalino |
|--------------|----------------------|---------------------|------------------------|
| Peso (g) | 2 | 10 | 10 |
| Solución | Agua destilada | HCl 1N | NaOH 1N |
| Volumen (mL) | 50 | 100 | 100 |
| Tiempo (h) | 1 | 3 | 3 |

El objetivo general de determinar las propiedades mecánicas y de resistencia al ataque químico, es lograr determinar la influencia del método de fabricación, del régimen de tratamiento térmico y del contenido de los componentes de la masa, en la estructura, apariencia y propiedades de los materiales obtenidos.

CAPÍTULO 5

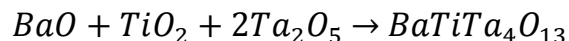
RESULTADOS Y DISCUSIONES

Primeramente, los reactivos utilizados como materia prima, fueron analizados por DRX para comprobar su grado de pureza (Apéndice 1). Una vez hecho ésto, se procedió a generar las composiciones para las diferentes fases de tantalato de bario que se deseaban desarrollar.

5.1 Obtención y caracterización del vidrio.

5.1.1 Síntesis del vidrio precursor de la fase cristalina BaTiTa₄O₂₁.

La primera fase cristalina fue encontrada en bibliografía, BaTiTa₄O₂₁^[42]. Se determinó la relación estequiométrica para obtener esta fase.



Se generó la mezcla para obtener 30 g de vidrio aproximadamente, donde la composición es de 25% mol de BaO, 25% mol de TiO₂ y 50% mol de Ta₂O₅, por lo que es una fase rica en Ta₂O₅.

En la tabla 2 se observan las composiciones de las muestras realizadas con el fin de obtener la fase $\text{BaTiTa}_4\text{O}_{21}$. Las composiciones para obtener esta fase, son llamadas composiciones A.

Tabla 2. Composiciones A en % mol para la obtención de la fase $\text{BaTiTa}_4\text{O}_{21}$.

| Muestra | % BaO | %TiO ₂ | % Ta ₂ O ₅ | % B ₂ O ₃ (H ₃ BO ₃) |
|---------|-------|-------------------|----------------------------------|---|
| A1 | 25.0 | 25.0 | 50.0 | 0 |
| A2 | 17.5 | 17.5 | 34.0 | 31.0 |
| A3 | 13.5 | 13.5 | 26.0 | 47.0 |

La muestra A1 contiene las cantidades estequiométricas de la ecuación química para la obtención de la fase $\text{BaTiTa}_4\text{O}_{21}$. Se realizaron los cálculos correspondientes para obtener 30 g de vidrio con los óxidos de bario, titanio y tántalo. Se realizó el pesado y una pre-mezcla en un recipiente de PVC. Posteriormente se realizó una homogeneización en un mortero de ágata para su posterior fundido en un crisol de platino. El fundido se llevó a cabo a 1450° C/3h con una rampa de 10° C/min. La Figura 22 muestra los resultados de la prueba de fusión.



Figura 22. Muestra A1: 25%BaO, 25%TiO₂ y 50%Ta₂O₅ (%mol).

Por los resultados obtenidos, se concluye que la fusión del compuesto a la temperatura propuesta no era posible, por lo que se adicionó un porcentaje de óxido de boro (B_2O_3) para así poder tener más formador de red vítrea y obtener el vidrio deseado^[60,89]. Unido a esto, el B_2O_3 posee un punto de fusión de aproximadamente $450^\circ C$ ^[90], por lo cual también promueve a la formación de fase líquida inicial en el compuesto, sin llegar a ser un fundente. El B_2O_3 se adicionó al resto de las muestras obteniendo mejores resultados que la muestra A1.

En la Figura 23a se observa la muestra A2, la cual resultó una muestra de cristales alargados de color crema. En la Figura 23b se observa la muestra cristalina fundida y adherida al fondo del crisol.

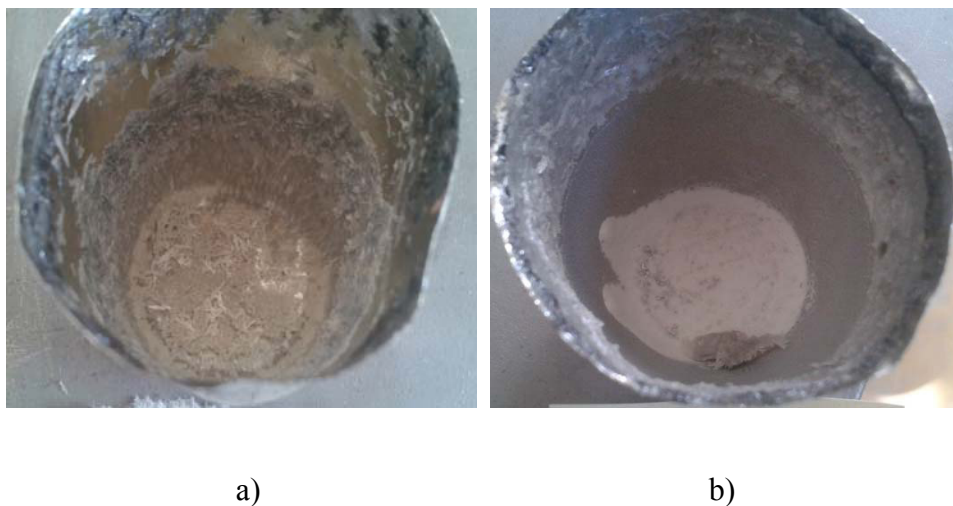
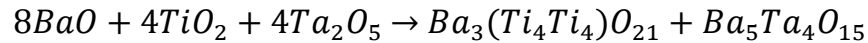


Figura 23. a) Muestra A2: 35% mol de B_2O_3 . b) Muestra A3: 41% mol de B_2O_3 .

5.1.2 Síntesis del vidrio precursor de una fase cristalina rica en BaO.

También se realizó el cálculo estequiométrico para la obtención de aproximadamente de 30 g de vidrio de una fase rica en BaO. Las fases cristalinas a desarrollar fueron $Ba_5Ta_4O_{15}$ y $Ba_3Ta_4Ti_4O_{21}$. [42-44,46]



Según la ecuación estequiométrica, se tiene 50% de BaO, 25% de TiO_2 y 25% de Ta_2O_5 .

En la Tabla 3 se presentan las composiciones de las muestras realizadas con el fin de obtener las fases $Ba_5Ta_4O_{15}$ y $Ba_3Ta_4Ti_4O_{21}$. Las composiciones para obtener esta fase, son llamadas composiciones B.

Tabla 3. Composiciones B en % mol para la obtención de la fase $Ba_5Ta_4O_{15}$ y $Ba_3Ta_4Ti_4O_{21}$.

| Muestra | % BaO | % TiO_2 | % Ta_2O_5 | % B_2O_3 (H_3BO_3) |
|---------|-------|-----------|-------------|-----------------------------|
| B1 | 50.0 | 25.0 | 25.0 | 0 |
| B2 | 37.0 | 19.0 | 19.0 | 25.0 |
| B3 | 30.0 | 15.0 | 15.0 | 40.0 |

La muestra B1 contiene las cantidades estequiométricas de la ecuación química para la obtención de las fases $Ba_5Ta_4O_{15}$ y $Ba_3Ta_4Ti_4O_{21}$. Se realizaron los cálculos correspondientes para obtener 30 g de vidrio con los óxidos de bario, titanio y tántalo. Se realizó el pesado y una pre-mezcla en un recipiente de PVC. Se realizó una homogeneización en un mortero de ágata para su posterior fundido en un crisol

de platino. El fundido se llevó a cabo a 1450° C/3h con una rampa de 10° C/min. La Figura 24 muestra los resultados de la prueba de fusión.



Figura 24. Muestra B1: 50%BaO, 25%TiO₂ y 25%Ta₂O₅ (%mol).

Los resultados obtenidos muestran una sinterización de la muestra, pero no una homogeneización de ella. Se concluye que la fusión del compuesto a la temperatura propuesta no era posible, por lo que de igual manera que con las composiciones A, se adicionó un porcentaje de óxido de boro (B₂O₃)^[60,89]. Los resultados fueron mejores que los de las composiciones A, pero aun así no se obtuvo un fluido.

En la Figura 25a se observa la muestra B2, la cual resultó en un fundido cristalino brillante de color crema adherido al fondo del crisol. Por otro lado, en la Figura 25b se observa una superficie vítrea en la muestra, aunque esta quedó adherida al fondo del crisol.



a)

b)

Figura 25. a) Muestra B2: 25% mol de B_2O_3 . b) Muestra B3: 40% mol de B_2O_3 .

5.1.3 Síntesis del vidrio precursor de una fase cristalina rica en TiO_2 .

Las composiciones generadas para la obtención de fases, poseen cantidades mayoritarias de Ta_2O_5 y BaO , respectivamente. Por lo que se prosiguió a la obtención de una fase rica en TiO_2 , derivando en composiciones con porcentajes de B_2O_3 y Al_2O_3 que variaron desde 20.5 hasta 23.5% mol de B_2O_3 y 11.5 hasta 17.5% mol de Al_2O_3 .

La adición de Al_2O_3 en el fundido permite estabilizar el sistema contra la cristalización espontánea durante su enfriamiento, así como llegar a obtener vidrios transparentes.^[65-66]

En la Tabla 4 se observan las composiciones de las muestras obtenidas con el fin de generar una fase rica en TiO_2 . Las composiciones para obtener esta fase, son llamadas composiciones C.

Tabla 4. Composiciones C en % mol para la obtención de una fase rica en TiO₂.

| Muestra | % BaO | %TiO ₂ | % Ta ₂ O ₅ | % B ₂ O ₃ (H ₃ BO ₃) | % Al ₂ O ₃ |
|---------|-------|-------------------|----------------------------------|--|----------------------------------|
| C1 | 28.0 | 53.0 | 19.0 | 0 | 0 |
| C2 | 21.0 | 40.5 | 15.0 | 23.5 | 0 |
| C3 | 18.5 | 36.0 | 13.0 | 21.0 | 11.5 |
| C4 | 17.5 | 33.5 | 12 | 19.5 | 17.5 |
| C5 | 18.5 | 35.5 | 13 | 20.5 | 12.5 |
| C6 | 19.0 | 36.0 | 13.0 | 20.0 | 12.0 |
| C7 | 18.0 | 34.0 | 12.0 | 19.0 | 17.0 |

De igual manera que las composiciones anteriores, se realizaron los cálculos correspondientes para obtener 30 g de vidrio con los óxidos de bario, titanio y tántalo. Se realizó el pesado y una pre-mezcla en un recipiente de PVC. Se realizó una homogeneización en un mortero de ágata para su posterior fundido en un crisol de platino. El fundido se llevó a cabo a 1450° C/3h con una rampa de 10° C/min. La Figura 26 muestra los resultados de la prueba de fusión.

Del mismo modo que las composiciones anteriores, no se obtuvo un fundido, por lo que se agregaron diferentes porcentajes de B₂O₃ y de Al₂O₃.

En la Figura 27a se observa la muestra C2, la cual resultó en un fundido de color gris metálico y sin presencia de fase vítrea (vidrio). En la Figura 27b se observa la parte expuesta al medio ambiente de la muestra C3, la cual es de un color gris y corresponde a una fase cristalina. Por otro lado, en la Figura 27c se observa la muestra C3, la parte que se expuso a la placa de acero inoxidable, en la cual se puede ver la presencia de fase vítrea al igual que una fase cristalina color blanca.



Figura 26. Muestra C1: 28%BaO, 53%TiO₂ y 19%Ta₂O₅.



a)



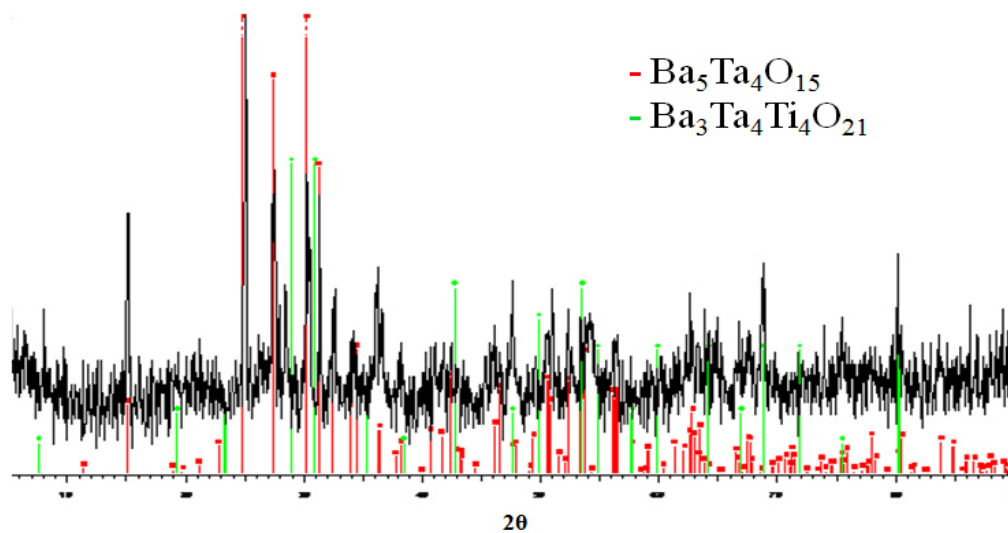
b)



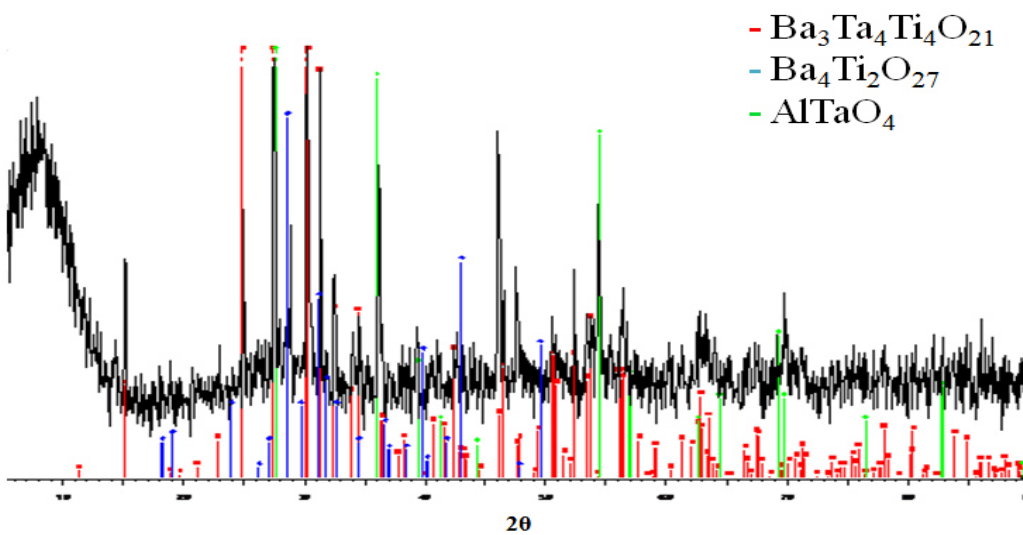
c)

Figura 27. a) Muestra C2: 23.5% mol de B₂O₃. b) Muestra C3: 21% mol de B₂O₃ y 11.5% mol de Al₂O₃. Vista superior. c) Muestra C3: 21% mol de B₂O₃ y 11.5% mol de Al₂O₃. Vista inferior.

Los resultados de los análisis de DRX (Figura 28) muestran la presencia de fases cristalinas, en donde ambas muestras comparten la fase de tantalato de titanio y bario ($\text{Ba}_3\text{Ta}_4\text{Ti}_4\text{O}_{21}$, JCPDS 83-2061).



a)



b)

Figura 28. a) DRX de la muestra C2: 23.5% mol de B_2O_3 . b) DRX de la muestra C3: 21% mol de B_2O_3 y 11.5% mol de Al_2O_3 .

En la muestra C2 se encontró, además de la fase de tantalato de titanio y bario ($\text{Ba}_3\text{Ta}_4\text{Ti}_4\text{O}_{21}$), una fase de tantalato de bario ($\text{Ba}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$, JCPDS 18-0193). En la muestra C3 también se encontraron una fase de titanato de bario ($\text{Ba}_4\text{Ti}_2\text{O}_{27}$, JCPDS 44-0013) y un tantalato de aluminio (AlTaO_4 , JCPDS 12-0407), ver Figura 28.

En la Figura 28a se observa la presencia de dos fases cristalinas. En la Figura 28b se observa la presencia de 3 fases cristalinas al igual que un inicio de cristalización en el patrón de DRX de la muestra 3.

Las muestras C4-C7 muestran presencia de fase vítrea en la parte que se expuso a la placa de acero inoxidable (Figura 29). Las muestras C4, C6 y C7 (Figura 29a, 29c y 29d) muestran también presencia de una fase cristalina color blanco y mostraron una fluidez suficiente para obtener una sola pieza, es decir, la viscosidad fue buena. La muestra C5 mostró solamente presencia de fase vítrea, pero la fluidez no fue suficiente para obtener una pieza y se obtuvieron varias piezas de forma semicircular (Figura 29b).

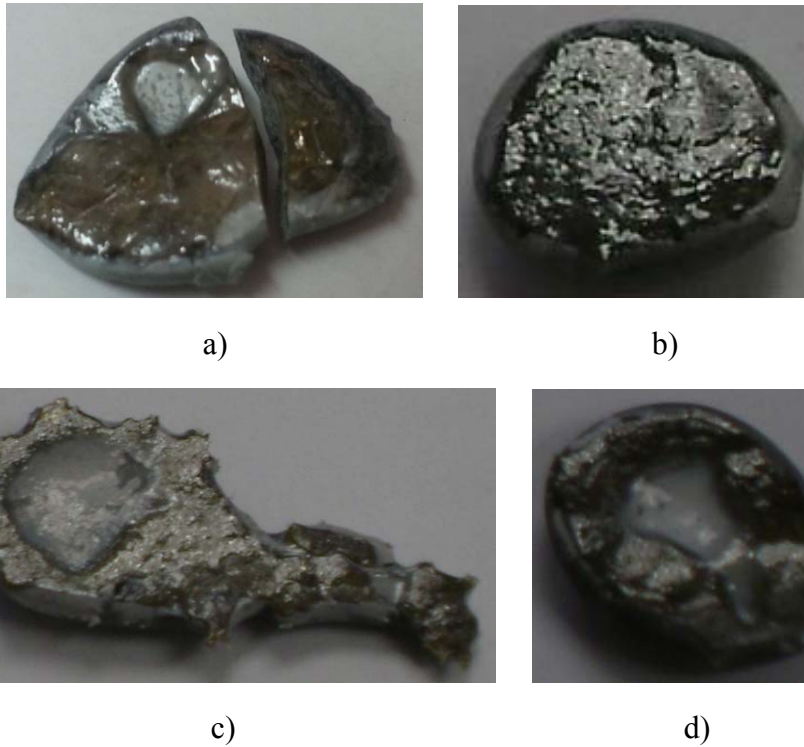


Figura 29. a) Muestra C4: 19.5% mol de B_2O_3 y 17.5% mol de Al_2O_3 . b) Muestra C5: 20.5% mol de B_2O_3 y 12.5% mol de Al_2O_3 . c) Muestra C5: 20.0% mol de B_2O_3 y 12.0% mol de Al_2O_3 . d) Muestra C7: 19.0% mol de B_2O_3 y 17.0% mol de Al_2O_3 .

Al analizar las muestras obtenidas, los mejores resultados se obtuvieron al adicionar 19.5% mol de B_2O_3 y 17.5% mol de Al_2O_3 (Muestra C4) y un 20.5% mol de B_2O_3 y 12.5% mol de Al_2O_3 (Muestra C5). Por lo cual al ya obtener una fase vítrea, se enfocó en la obtención de mayor fase vítrea aumentando la velocidad de enfriamiento. Los resultados de estas muestras son mostradas en la Figura 30.

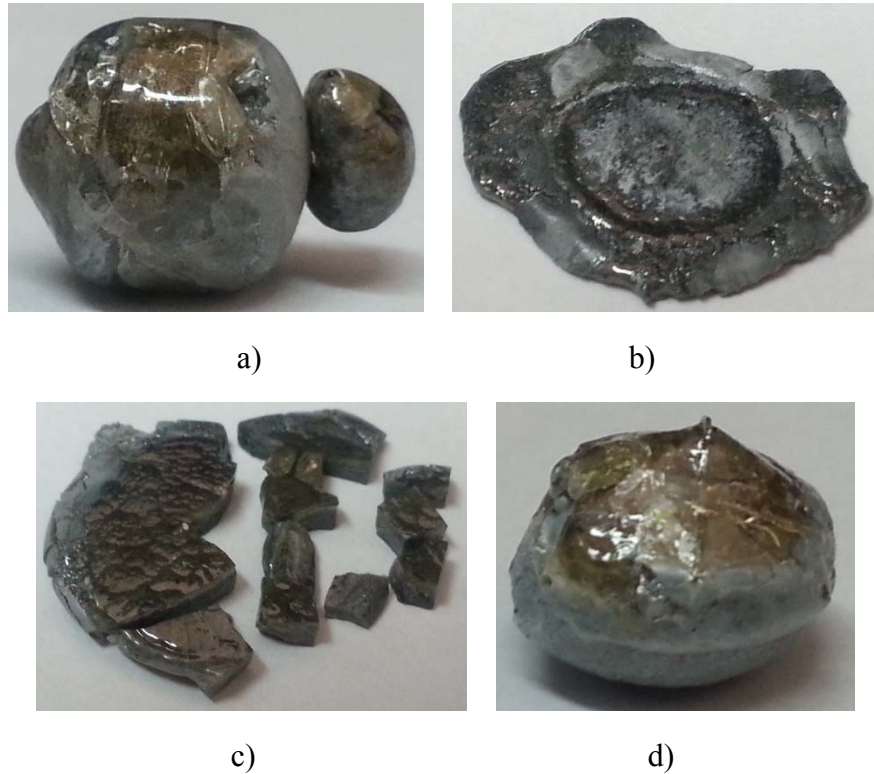


Figura 30. a) Muestra C8: composición C4. Vaciado sobre un molde cilíndrico. b) Muestra C9: composición C4. Vaciado sobre una placa de acero inoxidable fría. c) Muestra C10: composición C4. Vaciado entre dos placas de acero inoxidable. d) Muestra C11: composición C5. Vaciado sobre molde cilíndrico.*²

Los resultados de estos enfriamientos muestran que la fase vítrea se forma en el fundido que se encuentra expuesto a las paredes de acero inoxidable del molde y de la placa de acero. A excepción de la muestra C11, la cual muestra fase vítrea en la parte expuesta al medio ambiente, pero al igual que la muestra 5 que es de la misma composición, la fluidez del fundido no fue muy buena y solo se obtuvo una muestra muy pequeña, la cual tardó menos en enfriarse en comparación con las muestras C7-C10 que poseen la misma composición que la muestra C4.

*² Nota: el apéndice 2 muestra la placa sobre la cual se vertió el fundido y muestra también los moldes cilíndrico y rectangular utilizados para las siguientes muestras.

5.1.4 Síntesis de una fase pobre en Ta₂O₅.

Los patrones de difracción de DRX de las composiciones C, comprueban la presencia de fases de tantalato de bario, pero existe gran cantidad de fases cristalinas adicionales, por lo que se realizó una composición con contenido menor al 10% mol de Ta₂O₅ ya que Ruiz-Valdés *et al*^[42] encontraron que la cantidad de óxido adicional al sistema de BaO-TiO₂-B₂O₃-Al₂O₃ no debe ser mayor a un 10% mol, por lo que se generó una composición con un mayor porcentaje de BaO, siguiendo en concentración el TiO₂ y minimizando el Ta₂O₅ por debajo del 10%. También se realizaron composiciones con porcentajes de B₂O₃ y Al₂O₃ que variaron desde 27 hasta 33% mol de B₂O₃ y 7.5 hasta 18.5% mol de Al₂O₃.

En la tabla 5 se observan las composiciones de las muestras realizadas con el fin de obtener una fase con contenido de Ta₂O₅ menor a un 10% mol. Las composiciones para obtener esta fase, son llamadas composiciones D.

Tabla 5. Composiciones D en % mol para la obtención de una fase cristalina con contenido de Ta₂O₅ menor al 10% mol.

| Muestra | % BaO | %TiO ₂ | % Ta ₂ O ₅ | % B ₂ O ₃ (H ₃ BO ₃) | % Al ₂ O ₃ |
|---------|-------|-------------------|----------------------------------|--|----------------------------------|
| D1 | 47.0 | 45.0 | 8.0 | 0 | 0 |
| D2 | 33.0 | 31.5 | 5.5 | 30.5 | 0 |
| D3 | 29.0 | 28.0 | 5.0 | 27.0 | 11.0 |
| D4 | 27.0 | 25.5 | 4.5 | 33.0 | 10.0 |
| D6 | 24.5 | 23.5 | 4.0 | 30.0 | 18.0 |
| D13 | 22.5 | 21.5 | 4.0 | 35.0 | 17.0 |

Se realizaron los cálculos correspondientes para obtener 30 g de vidrio con los óxidos de bario, titanio y tántalo. Se realizó el pesado y una pre-mezcla en un recipiente de PVC. Se homogeneizó en un mortero de ágata para su posterior fundido en un crisol de platino. La fusión se llevó a cabo a 1450° C/3h con una rampa de 10° C/min. La Figura 31 muestra los resultados de la prueba de fusión.



Figura 31. Muestra D1: 47% mol de BaO, 45% mol de TiO₂ y 8% mol de Ta₂O₅.

Como se puede observar en la imagen de la Figura 31, se ve el indicio de fusión, ya que en el centro del material obtenido se observó la presencia de pequeñas partículas de vidrio color amarillo, característico de los vidrio de bario (regiones circuladas). Los resultados de los análisis de DRX confirmaron la presencia de varias fases de bario y el indicio de fase vítrea (Figura 32). Las fases cristalinas corresponden a las fases de Ba₃Ta₅O₁₅ (JCPDS 83-0713), BaTiO₃ (JCPDS 05-0626) y BaO (JCPDS 22-1056).

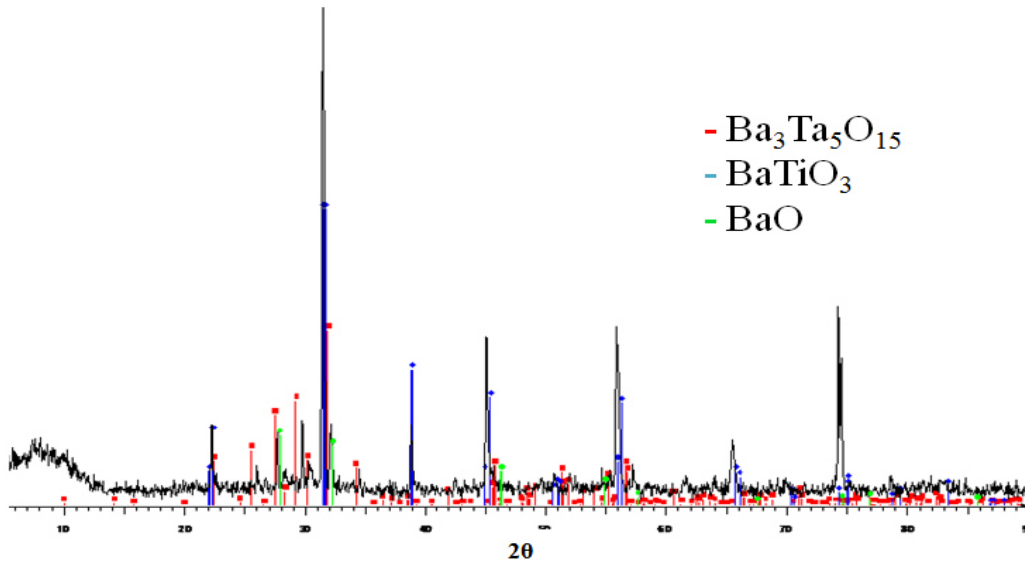


Figura 32. DRX de la muestra D1. Presencia de fases de $\text{Ba}_3\text{Ta}_5\text{O}_{15}$, BaTiO_3 y BaO .

Por los resultados obtenidos, se concluye que la fusión del compuesto a la temperatura propuesta no era del todo posible, por lo que se adicionaron diferentes porcentajes de B_2O_3 y de Al_2O_3 .

En la Figura 33a se observa la muestra D2, la cual lleva 30.5% mol de B_2O_3 . Ésta obtuvo como resultado un fundido de color crema, por la parte expuesta al medio ambiente y presencia de fase vítrea (vidrio) en la parte que tuvo contacto con la placa de acero inoxidable. En la Figura 33b se observa la muestra D3 con un porcentaje de 27% mol de B_2O_3 y de 11% mol de Al_2O_3 . Se observa el mismo resultado que la muestra D2 pero con una mayor presencia de fase vítrea. En la Figura 33c se observa la muestra D4 con un porcentaje de 33% mol de B_2O_3 y de 10% mol de Al_2O_3 . Se observa una fase vítrea en casi la totalidad de la muestra.

Solamente en la superficie expuesta al medio ambiente se observa una capa muy delgada de fase cristalina.

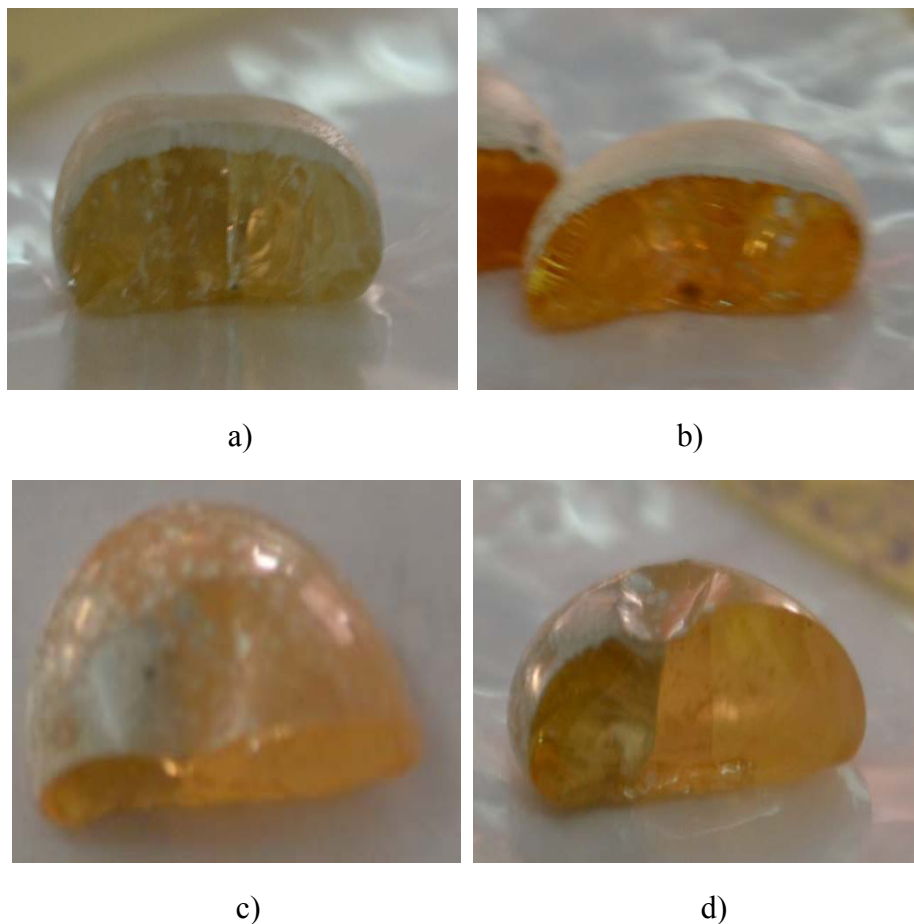


Figura 33. a) Muestra D2: 30.5% mol de B_2O_3 . b) Muestra D3: 27% mol de B_2O_3 y 11% mol de Al_2O_3 . c) Muestra D4: 33% mol de B_2O_3 y 10% mol de Al_2O_3 . Vista superior. d) Muestra D4: 33% mol de B_2O_3 y 10% mol de Al_2O_3 . Vista lateral.

Los resultados de los análisis de DRX muestran la presencia de fase cristalina $Ba_3Ta_5O_{15}$, JCPDS 83-0713, (Figura 34a) dentro de un comportamiento amorfo típico de la fase vítrea. En la figura 34b se alcanza a visualizar un pico en el mismo ángulo 2θ (aproximadamente 30), que el pico característico de la fase $Ba_3Ta_5O_{15}$. El DRX de la muestra D4 indica una presencia de fase vítrea mayor o igual al 95%.

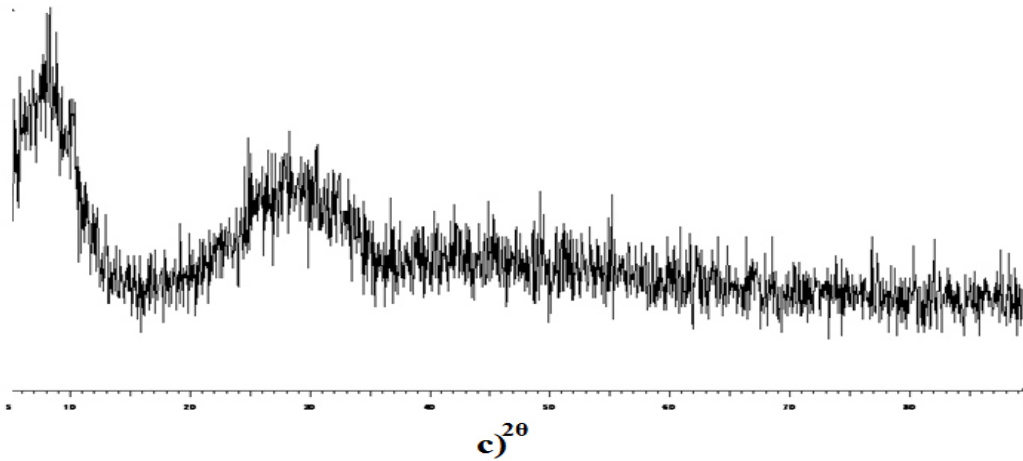
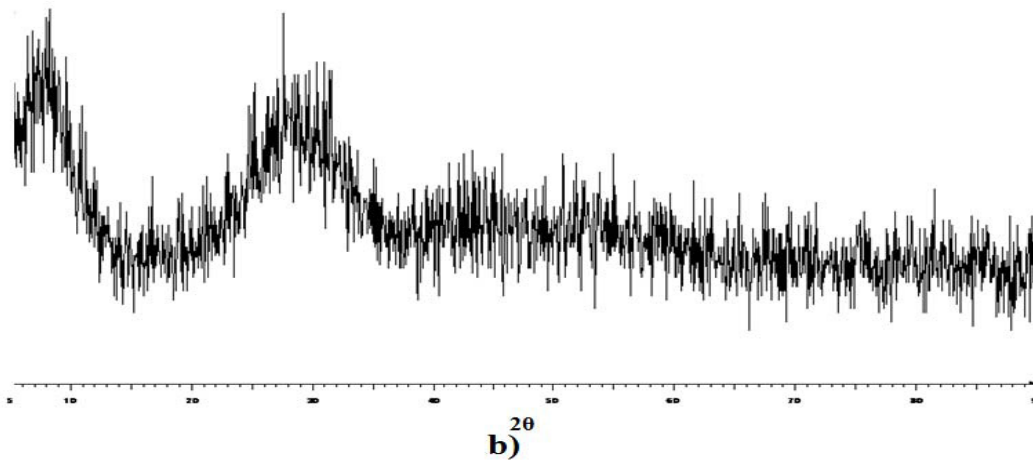
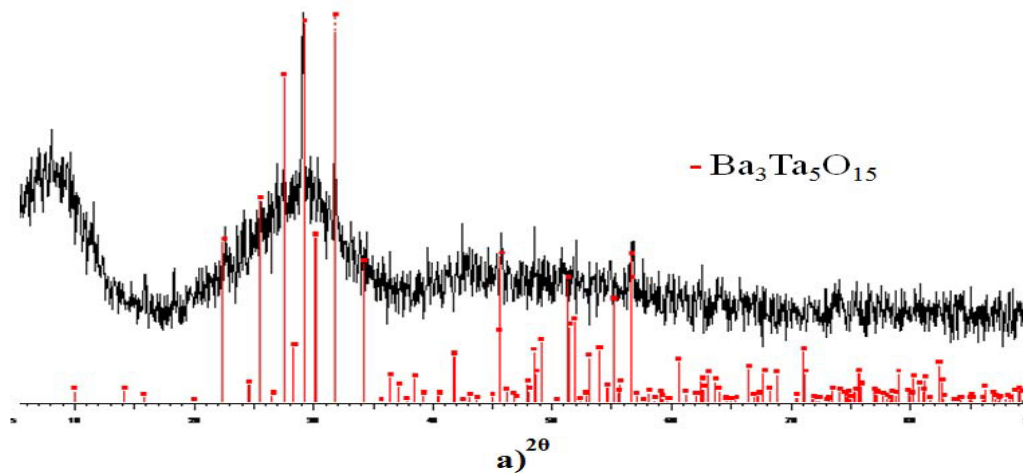


Figura 34. a) DRX de la muestra D2. Presencia de la fase $\text{Ba}_3\text{Ta}_5\text{O}_{15}$. b) DRX de la muestra D3: Presencia de fase vítrea y pico característico de la fase $\text{Ba}_3\text{Ta}_5\text{O}_{15}$. c) DRX de la muestra D4. Presencia de la fase vítrea mayor o igual al 95%.

La muestra D4 presentó muy buenos resultados por lo que se aumentó una hora el tiempo de permanencia a la temperatura de fusión, quedando la temperatura de tratamiento térmico a 1450° C por 4 horas, para de esta manera homogeneizar y eliminar la fase cristalina. A esta muestra se le llamo D5 (Figura 35).



Figura 35. a) Muestra D5: composición igual a D4. Vista superior. c) Muestra 5: composición igual a D4. Vista inferior.

Al no haber cambios respecto a la eliminación de la fase cristalina de la muestra D4, se decidió aumentar a porcentajes iguales las cantidades de B_2O_3 y Al_2O_3 , para de esta manera tener más óxidos formadores y estabilizadores de red vítrea. A esta composición se le denominó muestra D6 y fue realizada a 1450° C por 3 horas (Figura 36a y 36b). La muestra D6 dio mejores resultados visuales que la muestra D4 y D5, por lo que se decidió agregarle una hora de permanencia a la temperatura de tratamiento térmico, quedando el tratamiento térmico a 1450° C/4h (Figura 36c y 36d).



Figura 36. a) Muestra D6: 30% mol de B_2O_3 y 18% mol de Al_2O_3 a $1450^\circ C/3h$. Vista superior. b) Muestra D6: 30% mol de B_2O_3 y 18% mol de Al_2O_3 a $1450^\circ C/3h$. Vista inferior c) Muestra D7: composición igual a D6 a $1450^\circ C/4h$. Vista superior. d) Muestra D7: composición igual a D6 a $1450^\circ C/4$. Vista inferior.

La muestra D6 con composición de 30% mol de B_2O_3 y 18% mol de Al_2O_3 presentó mejores resultados visuales que la muestra D4 con composición del 33% mol de B_2O_3 y 10% mol de Al_3O_2 . Pero agregarle una hora más al tratamiento térmico no modifica significativamente los resultados respecto a la fase cristalina, por lo cual la mejor composición es la D6 a un tratamiento térmico de $1450^\circ C/3h$.

Al obtener ya la fase vítrea en un porcentaje mayor o igual al 95%, se enfocó en disminuir o desaparecer la fase cristalina aumentando la velocidad de enfriamiento. Los resultados de estas muestras son mostradas en la Figura 37.



a)



b)



c)



d)

Figura 37. a) Muestra D8: composición igual a D6. Vaciado sobre un molde cilíndrico a temperatura ambiente. b) Muestra D9, D10: composición igual a D6. Vaciado sobre una placa de acero inoxidable fría. c) Muestra D11: composición igual a D6. Vaciado sobre molde cilíndrico precalentado ($\approx 1400^{\circ}\text{C}$). d) Muestra D12: composición igual a D6. Vaciado sobre molde rectangular a temperatura ambiente.

La muestra D8 (Fig. 37a) muestra el comportamiento de la fase cristalina, la cual se forma en el centro de la pieza cilíndrica y al llegar a la parte expuesta al medio ambiente se rompe dejando la pieza en dos partes, una de ellas con la fase cristalina y otra con la fase vítrea. La muestra D9 y su repetición, la muestra D10 (Fig. 37b), no quedaron en una pieza, ya que el choque térmico fue muy grande y se rompieron al momento de sacarlas del molde. La muestra D11 (Fig. 37c) mostró un comportamiento en el que también se aprecia la formación de la fase cristalina en el centro de la pieza.

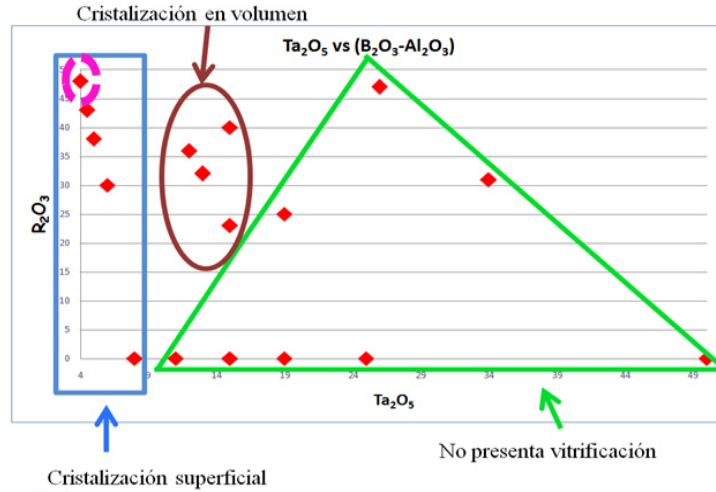
La muestra D12 (Fig. 37d) mostró un comportamiento donde el fundido expuesto al medio ambiente se vio cubierto por la fase cristalina.

Se realizó la fusión de una composición con un mayor porcentaje de B_2O_3 . Llegando así al límite de utilización de este óxido (25% peso), ya que mayor cantidad derivaría en un vidrio de boro. La muestra D13 se puede ver en la Figura 38.

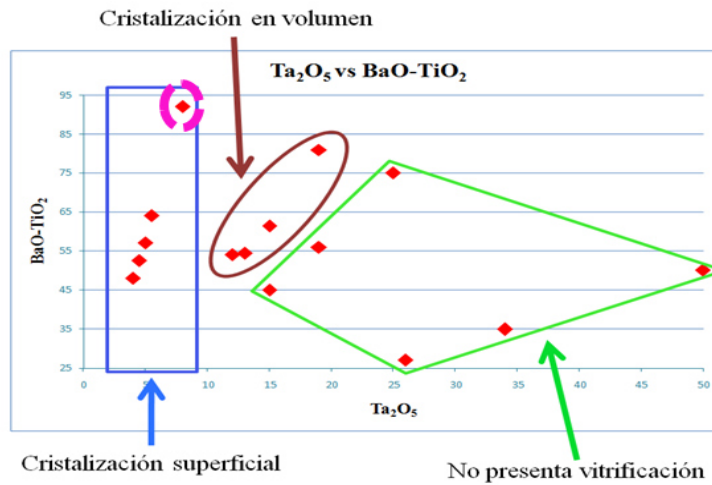


Figura 38. Muestra D13: 35% mol de B_2O_3 y 17% mol de Al_2O_3 .

Se determinaron los campos de cristalización de todas las composiciones realizadas (Figura 39). Donde se determinaron los rangos de cristalización nula, en volumen y superficial.



a)



b)

Figura 39. Campos de cristalización.

Todas las muestras llegan a presentar cristalización, por lo que se llevó a análisis térmico la que mejor características presentaba (menor presencia de fase cristalina), la muestra con composición D6 (línea punteada). En la Figura 40 se puede observar el termograma de la muestra con composición D6, en el cual se observa la

temperatura de transición vítrea (T_g) aproximadamente a 620°C . En él también se observa la presencia de dos picos exotérmicos debidos a dos procesos de cristalización llevados a cabo a la temperatura de 715 y 760°C respectivamente.

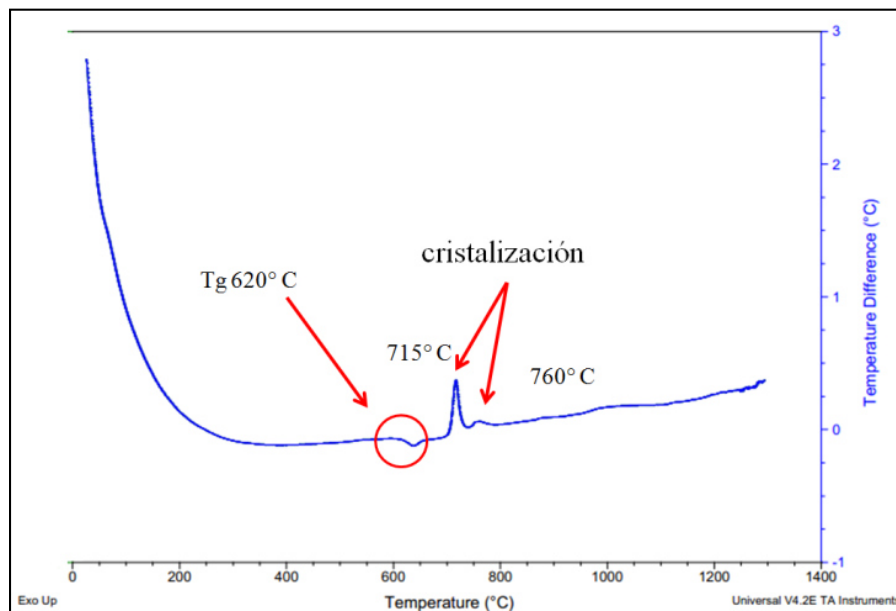


Figura 40. ATD de la muestra con composición D6.

Al analizar estos resultados se desarrolló una metodología en el proceso de vertido del fundido, para obtener un vidrio libre de cristales. Esta metodología consistió en verter el fundido sobre un molde cilíndrico de grafito previamente calentado a la temperatura de 400°C . Sobre el molde caliente se vertió el fundido, obteniendo así una pieza cilíndrica de vidrio al rojo vivo, la cual, inmediatamente después de obtenerla se coloca en un horno para recocerla. El horno debe de estar a una temperatura de 600°C en el momento que la pieza es colocada dentro. Se deja la pieza de vidrio dos horas a esta temperatura de 600°C y se deja enfriar en el

horno hasta temperatura ambiente. La pieza obtenida se puede ver en la Figura 41. Se realiza DRX a la pieza para comprobar su estado vítreo (Figura 42).

El análisis de DRX de la muestra de vidrio obtenido de la composición D6 muestra un comportamiento característico de la fase vítrea. Por lo que con estos resultados se pudo concluir que la muestra obtenida de la composición D6, es un vidrio libre de fase cristalina y/o cristales.



Figura 41. Pieza de vidrio con composición D6 (24.5% mol de BaO, 23.5% mol de TiO₂, 4.0% mol de Ta₂O₅, 30.0% mol de B₂O₃, 18.0% mol de Al₂O₃), obtenida después del recocido.

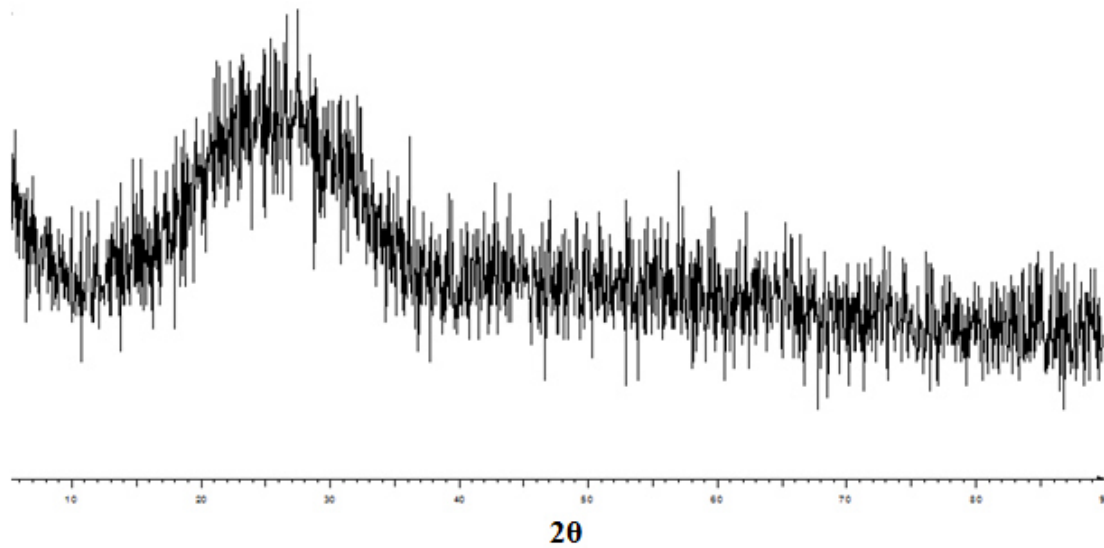


Figura 42. DRX del vidrio con composición D6 (24.5% mol de BaO, 23.5% mol de TiO₂, 4.0% mol de Ta₂O₅, 30.0% mol de B₂O₃, 18.0% mol de Al₂O₃), obtenida después del recocido.

5.2 Obtención del vitrocerámico.

Una vez obtenido el material vítreo, se prosiguió a realizar un segundo tratamiento, con el fin de obtener las fases cristalinas que se desarrollan en la muestra.

5.2.1 Segundo tratamiento térmico sin nucleación.

Huang y col.^[58] desarrollaron una fase de tantalato de bario a la temperatura de síntesis de 900° C. Siguiendo este dato, se realizaron tratamientos térmicos a partir de las temperaturas de cristalización mostradas por los análisis de ATD, 715 y 760° C, hasta los 1000° C por un periodo de dos horas^[18]. Estos tratamientos se llevaron a

cabo sin nucleación previa y los resultados de DRX son mostrados en la Figura 43 y Figura 44.

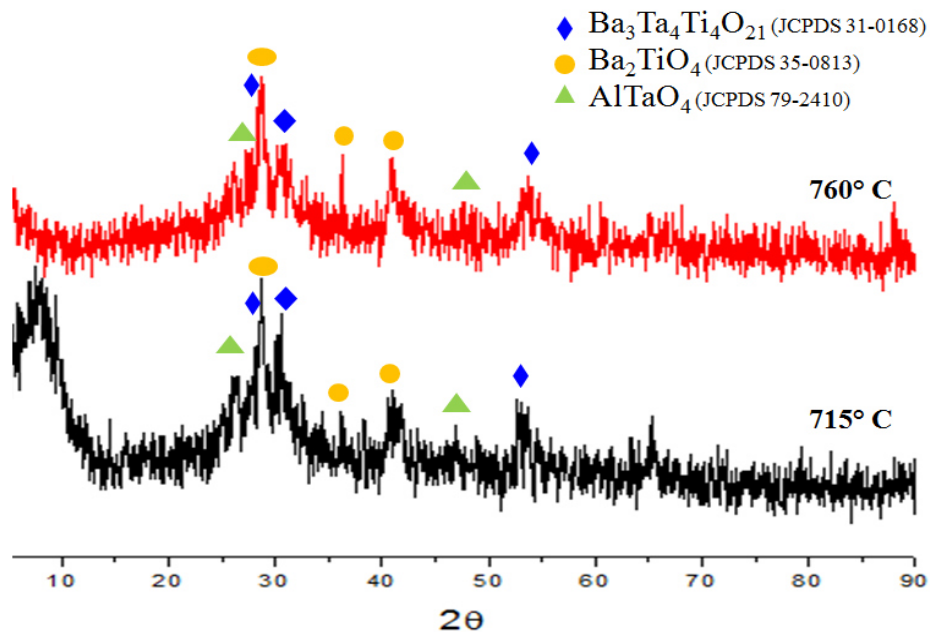


Figura 43. Patrones de difracción de rayos-X, del material obtenido a partir del vidrio D6 sin nucleación, a las temperaturas de cristalización.

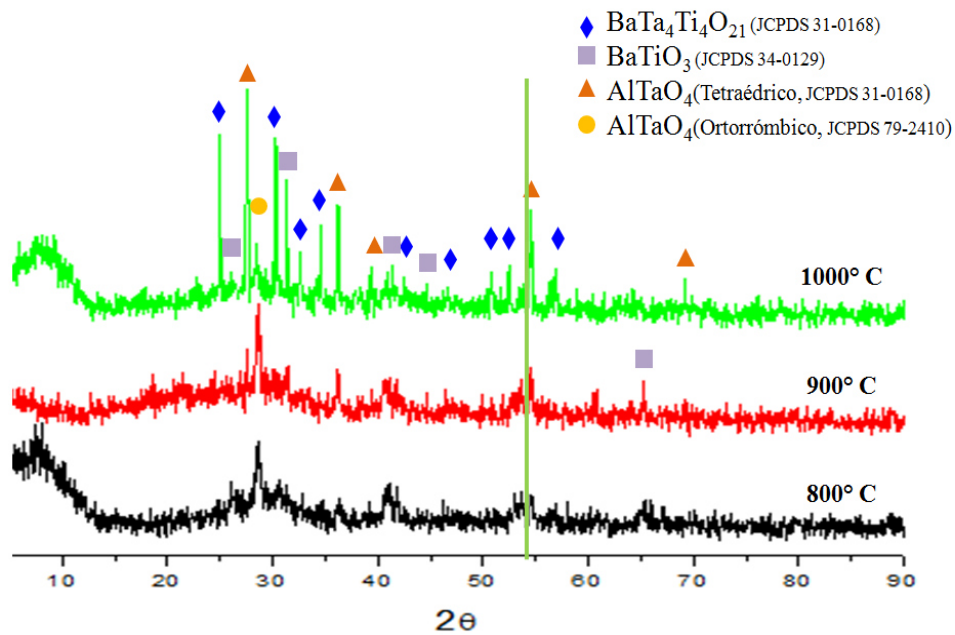


Figura 44. Patrones de difracción de rayos-X, del material obtenido a partir del vidrio D6 sin nucleación.

Los patrones de difracción de rayos-X muestran el desarrollo de las fases conforme aumenta la temperatura. Esto también se observa con el cambio de color y brillo de las muestras donde pasan de un tono azul con brillo a tono blanco opaco, cuando se pasa de la temperatura de 715° C hasta los 1000° C (Figura 45). Se observa que a las temperaturas de cristalización (basados en los resultados de ATD) prácticamente no hay aparición de fases cristalinas, y las que se presentan no corresponden a alguna fase de tantalato de bario. Es hasta la temperatura de 1000° C que se encuentra la presencia de las fases cristalinas definidas y correspondientes a fases con propiedades dieléctricas, pero, a esta temperatura la muestra comienza a tener un reblandecimiento, provocando la deformación de la muestra.

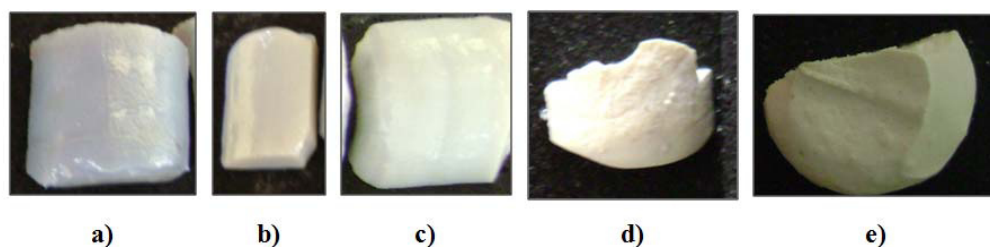


Figura 45. Muestras del vidrio D6, después de un segundo tratamiento térmico sin nucleación a diferentes temperaturas: a) 715° C, b) 760° C, c) 800° C, d) 900° C y e) 1000° C.

5.2.2 Segundo tratamiento térmico con nucleación.

5.2.2.1 Composición D6.

Se llevó a cabo un segundo tratamiento térmico sólo a la temperatura de cristalización de 715° C, ya que los resultados de ATD mostraron un mejor comportamiento a esta temperatura, es decir, al variar las velocidades de calentamiento, el primer pico de cristalización sigue presente, mientras que el

segundo pico desapareció al elevar la velocidad de calentamiento. Los resultados de difracción de rayos-X se muestran en la Figura 45. En estos, se puede observar un comportamiento casi amorfo, con la identificación de una sola fase cristalina, correspondiente a un tantalato de aluminio, $AlTaO_4$, por lo cual se prosiguió a hacer un tratamiento térmico con una estadía de tiempo menor, ya que se supuso que el tiempo de residencia de dos horas, a la temperatura de $715^\circ C$ era muy grande y se podría mostrar una re-disolución de los cristales. En la Figura 46 también se puede observar el patrón de difractograma de rayos-X para un tratamiento térmico a $715^\circ C/30 \text{ min}$, donde se observa prácticamente el mismo comportamiento amorfo mostrado para el tratamiento térmico a $715^\circ C/2 \text{ h}$ y donde también se identificó una sola fase cristalina correspondiente a Ba_4Al_5 .

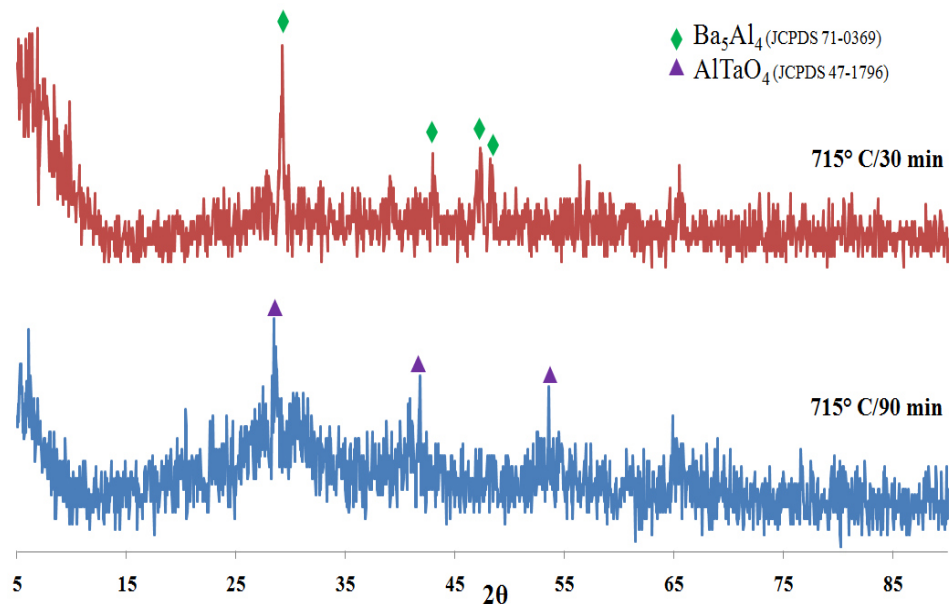


Figura 46. Patrones de difracción de rayos-X, del vitrocerámico obtenido a partir del vidrio D6 con nucleación.

Ambas muestras tratadas a una temperatura de cristalización de 715° C presentaron un color de tono azul, al igual que un brillo intenso (Figura 47).



Figura 47. Muestras después de un segundo tratamiento térmico con nucleación a 715° C por un tiempo de permanencia de: a) 90 min y b) 30 min.

Con los resultados obtenidos hasta ahora, se propuso un tratamiento térmico a la temperatura de 900° C, ya que fue a esta temperatura, donde se empezó a observar más definidamente la presencia de una fase de tantalato titanato de bario, al igual que lo observado por Huang y col.^[58], que muestran la presencia de una fase de tantalato de bario a los 900° C. Con todo ésto, se cambió la temperatura de cristalización a la de 900° C por un tiempo de 2 horas. En los resultados mostrados en la Figura 48 se puede observar el patrón de difracción de rayos-X del vidrio tratado a una temperatura de nucleación definida anteriormente ($T_n = 666^\circ \text{C}$) y a una temperatura de cristalización de 900° C por un periodo de 2 horas. En este se observó la presencia de una fase de tantalato titanato de bario, $\text{Ba}_3\text{Ta}_4\text{Ti}_4\text{O}_{21}$, una fase de titanato de bario, BaTiO_3 , y dos fases de tantalato de aluminio, AlTaO_4 , una con una estructura tetraédrica y otra ortorrómbica.

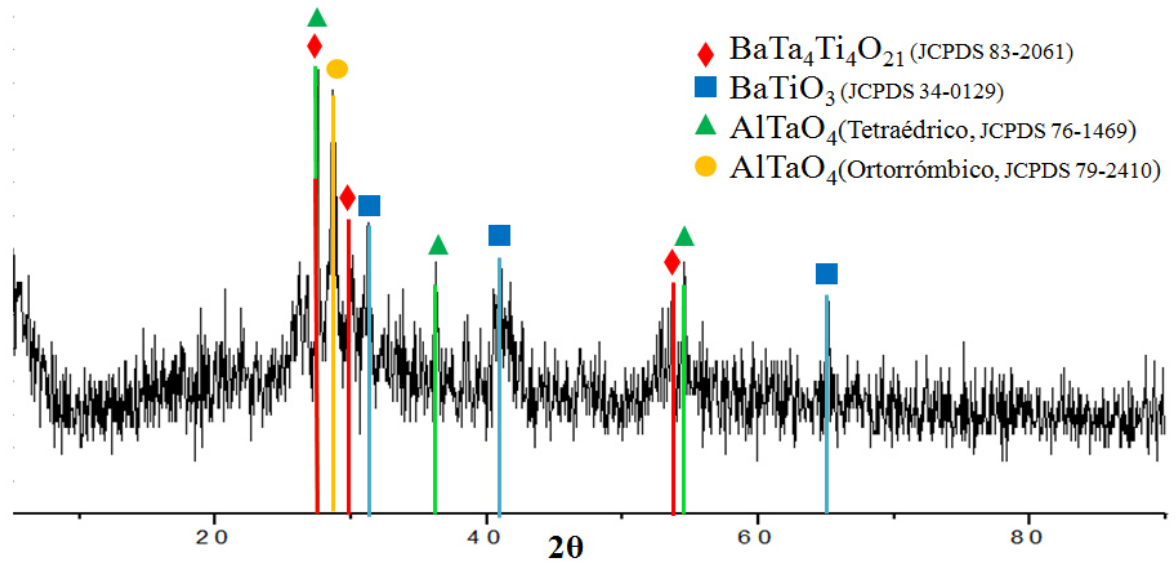


Figura 48. Patrones de difracción de rayos-X, del material obtenido a partir del vidrio D6 con nucleación.

En la Figura 49 se puede observar la imagen del vitrocerámico de composición D6 obtenido, el cual presenta una coloración blanca, así como una ausencia de brillo.



Figura 49. Vitrocerámico con composición D6, obtenido después de un segundo tratamiento térmico con nucleación a 900° C/2h.

5.2.2.2 Composiciones D2 y D4.

En busca de un vitrocerámico compuesto por una sola fase de tantalato de bario y una optimización de la propiedad dieléctrica, se llevó a cabo un segundo tratamiento térmico con nucleación a las composiciones D2 y D4 (Figura 33a y 33c y 33d), las cuales poseen una gran cantidad de fase vítrea, $\geq 95\%$, y un porcentaje pobre o nulo de Al_2O_3 .

Al igual que con la composición D6, el segundo tratamiento consistió en un T_n de 666°C por 30 minutos, pasando a una de dos T_c , de 715°C y 900°C , llevando una velocidad de calentamiento de $15^\circ\text{C}/\text{min}$. En la figura 50 se puede observar el cambio de coloración que se llevó a cabo en cada una de las piezas.

Las Figuras 51 y 52 muestran los patrones de difracción de rayos-X de las composiciones D2 y D4, respectivamente, a las diferentes T_c de 715 y 900°C .

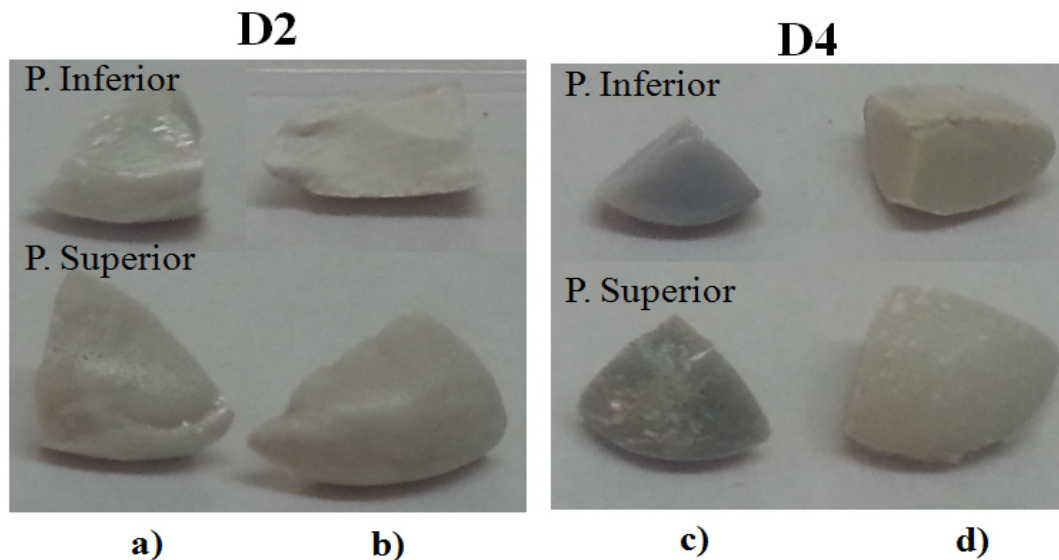


Figura 50. Vitrocerámicos obtenidos por las composiciones D2 y D4 a las T_c de 715°C : a) y c); 900°C : b) y d).

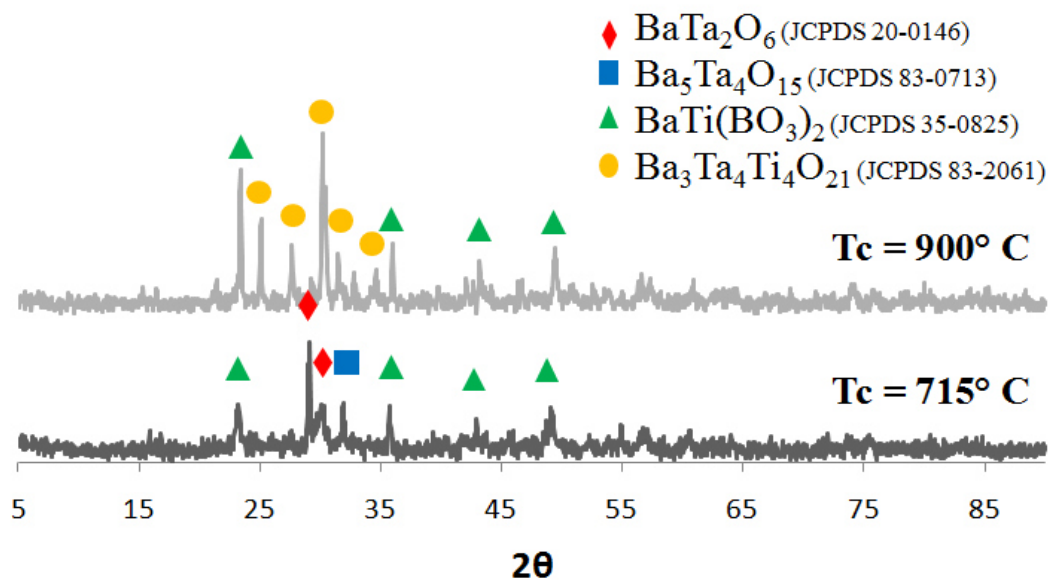


Figura 51. Patrones de difracción de rayos-X, del vitrocerámico obtenido de la composición D2, a las diferentes T_n de: a) 715° C y b) 900° C.

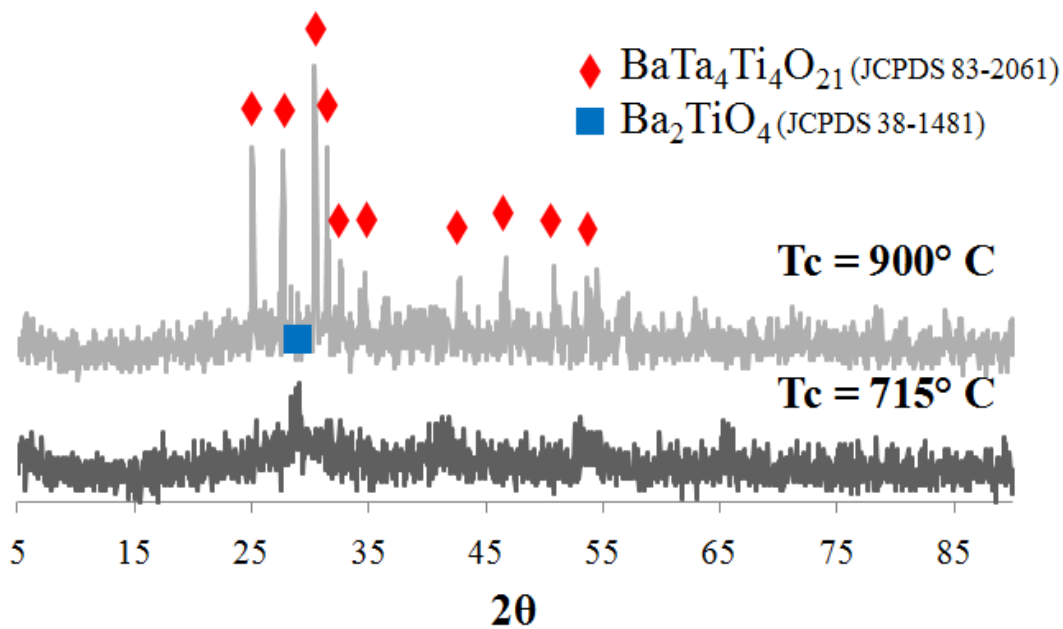


Figura 52. Patrones de difracción de rayos-X, del vitrocerámico obtenido de la composición D4, a las diferentes T_n de: a) 715° C y b) 900° C.

En ellos se pueden observar las fases cristalinas presentes. Concluyendo que, de las composiciones D2 y D4, la composición D4 es la más factible para desarrollar un

vitrocerámico, ya que a la temperatura de cristalización de 900° C, solo se logra desarrollar una sola fase de tantalato titanato de bario, $Ba_3Ta_4Ti_4O_{21}$, la cual, se ha reportado con buenas propiedades dieléctricas.^[42, 47]

Se realizó un análisis térmico a la parte vítrea obtenida de la composición D4 (Figura 53), con el fin de obtener el valor de la T_g , y así determinar una temperatura de recocido para el material vítreo con composición D4, ya que a la temperatura de recocido de 600° C se obtuvo gran cantidad de cristales, se debió bajar la temperatura de recocido aproximadamente 30° C de la T_g , tal y como se hizo para la composición D6.

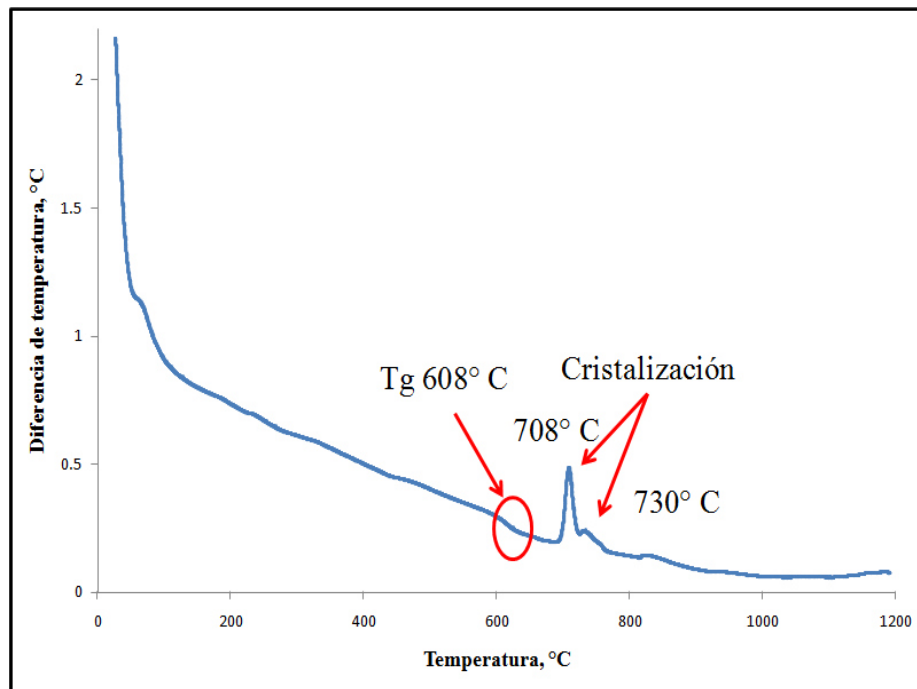


Figura 53. ATD de la muestra con composición D4.

Para la obtención de discos para las pruebas mecánicas y dieléctricas, la composición D4 se desarrolló de la misma manera que con la composición D6. La mezcla de óxidos se llevó a una fusión a los 1450° C, con una velocidad de calentamiento de 10° C/min y una estadía de 3 horas a la temperatura de 1450° C. Pasado este tiempo, el fundido fue vertido en un molde de grafito, el cual se encontraba a una temperatura de 400° C. Inmediatamente después de verter el fundido, se obtuvo una pieza, la cual se colocó en un horno precalentado a los 587° C, por un período de 2 horas. El resultado se puede observar en la figura 54a, donde la pieza de vidrio obtenida presenta fase cristalina en el interior de ella. Se llevó a cabo un segundo tratamiento térmico a una T_n de 900° C y se obtuvieron piezas como la mostrada en la figura 54b.

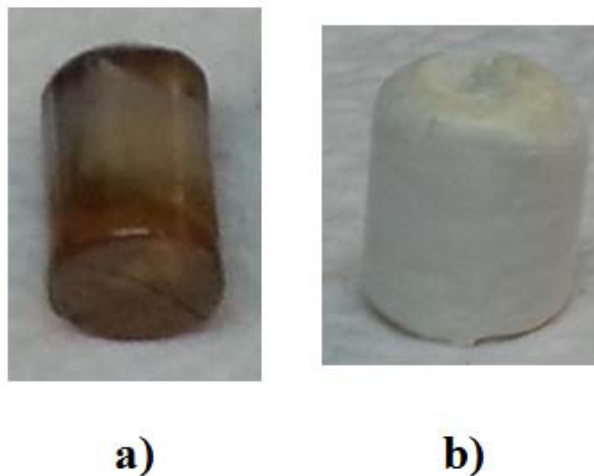


Figura 54. a) Pieza de vidrio con fase cristalina, composición D4, b) Pieza de vitrocerámico, composición D4.

5.3 Curva de rapidez de nucleación.

Este estudio se llevó a cabo para el material vítreo obtenido, el cual posee una composición D6, ya que fue el único vidrio libre de cristalización espontánea.

Se determinó la curva de rapidez de nucleación por medio de una serie de análisis por ATD para así determinar la temperatura a la cual la velocidad de nucleación es máxima; se realizaron 5 pruebas a $15^{\circ} \text{C}/\text{min}^{-1}$ de velocidad de calentamiento y permaneciendo 2 horas a una temperatura de nucleación, T_n , 635, 650, 665, 680 y 695°C . Posteriormente se continuó hasta 715°C donde el pico de cristalización ya se había definido, obteniéndose un máximo de aproximadamente 666°C (Figura 55).

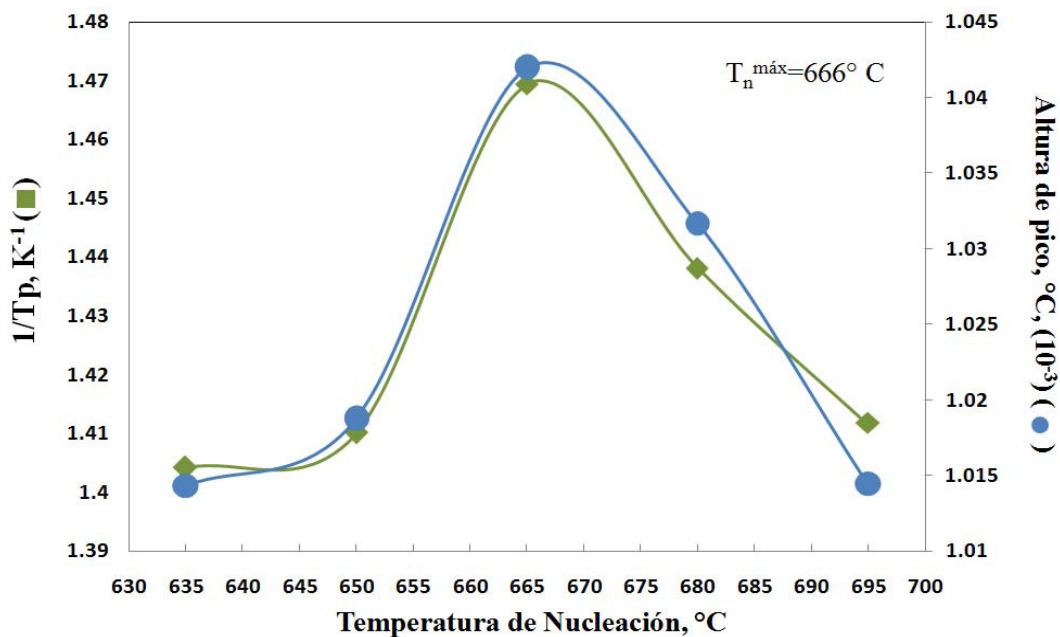


Figura 55. Curva de velocidad de nucleación de la muestra D6.

5.4 Cinética de cristalización.

Con el fin de obtener las condiciones adecuadas de tratamiento térmico secundario, se realizó un estudio cinético no isotérmico por ATD para determinar la energía de activación, el número de Avrami y el factor de frecuencia de la cristalización de este vidrio mediante la metodología planteada anteriormente. Este estudio solo se llevó a cabo para el vidrio de composición D6, ya que fue el único que logró obtenerse libre de cristalización espontánea.

De las dos isotermas de cristalización que se obtuvieron por ATD para el material vítreo de composición D6, solo se pudo analizar la primera isoterma, a 715° C, ya que al correr a las velocidades de calentamiento, la segunda isoterma se ensanchaba al grado de parecer una línea recta.

5.4.1 Determinación del Número de Avrami: Método Ozawa.

Se determinó el valor del número de Avrami, por el método no isotérmico de Ozawa. Las Figura 56-59 muestran las curvas de ATD obtenidas.

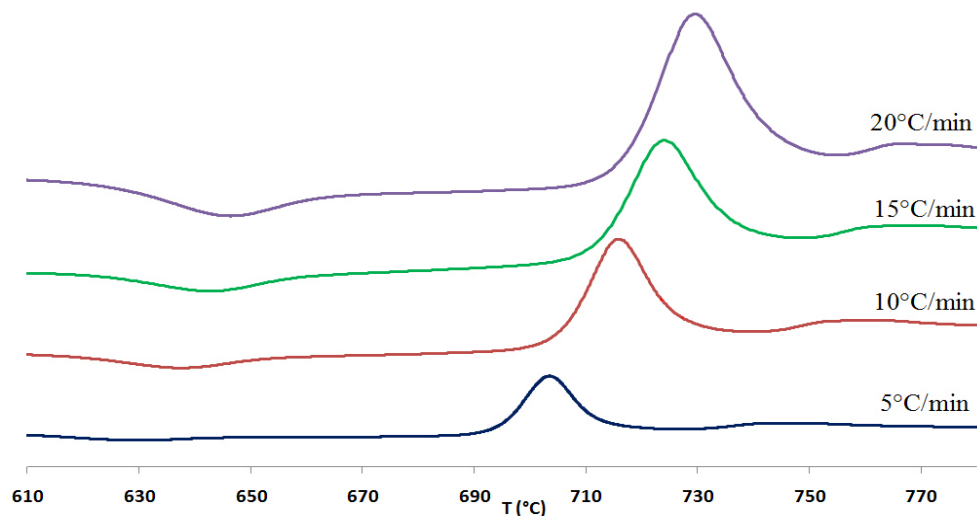


Figura 56. ATD del vidrio D6 con tamaño de partícula $\leq 150\mu\text{m}$.

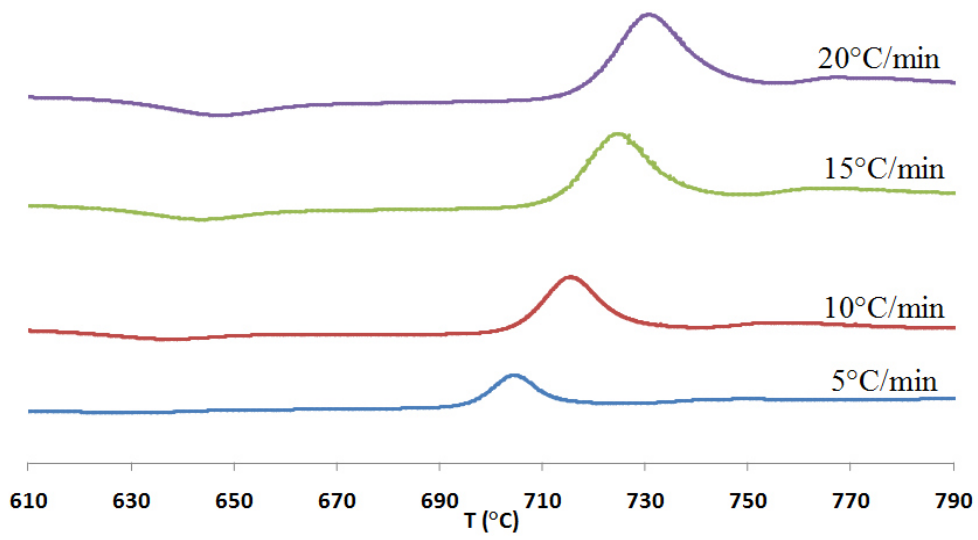


Figura 57. ATD del vidrio D6 con tamaño de partícula $\leq 105 \mu\text{m}$.

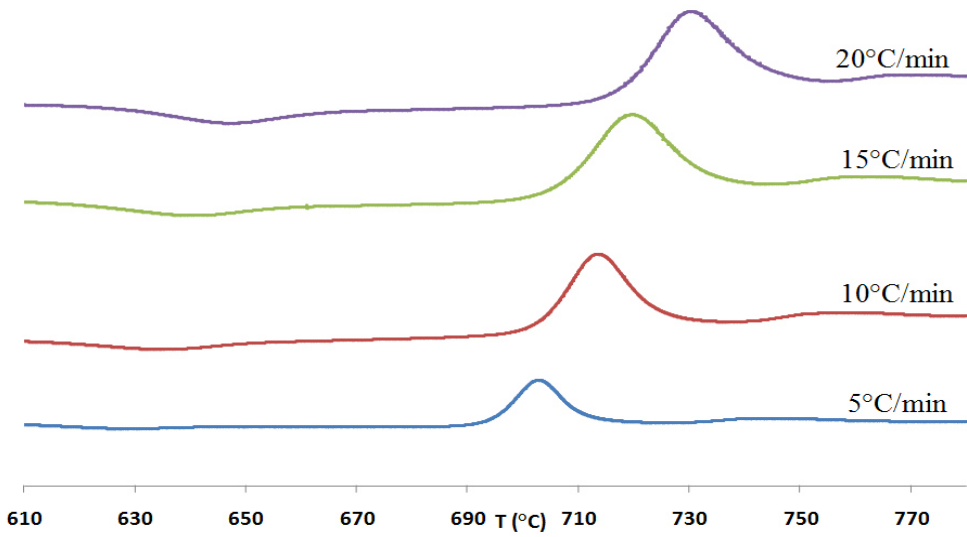


Figura 58. ATD del vidrio D6 con tamaño de partícula $\leq 53 \mu\text{m}$.

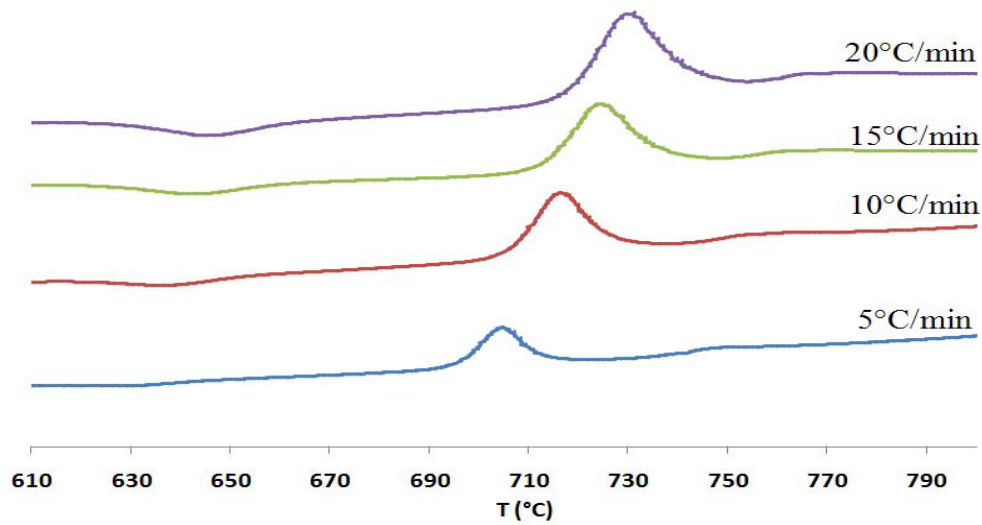


Figura 59. ATD de monolitos de vidrio D6 ($\geq 850 \mu\text{m}$).

En cada una de las figuras anteriores, se puede observar que la temperatura de pico de cristalización, o el pico T_p , se incrementa al aumentar la velocidad de calentamiento. Esto se explica debido a que al incrementarse la velocidad de calentamiento, hay una menor estancia en el intervalo de nucleación.^[19]

En cuanto al tamaño de partícula, el tamaño de partícula mayor (monolito, $\geq 850 \mu\text{m}$) da como resultado valores de temperatura de pico de cristalización T_p mayores, conforme avanza la velocidad de calentamiento, que la que se puede apreciar para el tamaño de partícula más pequeño ($\leq 53 \mu\text{m}$). Esto es debido a que la concentración de núcleos en partículas más grandes es menor que en partículas pequeñas, ya que proveen de volúmenes efectivos mayores para la nucleación interna.

Este fenómeno se explica al analizar la expresión que relaciona el T_p del ATD con N , el número de núcleos por unidad de volumen en un vidrio:

$$\ln N = \frac{mE}{RT_p} + cte \quad (24)$$

obtenida a partir de la ecuación isotérmica Johnson-Mehl-Avrami (JMA)^[78] o la teoría modificada no isotérmica de transformación de fases en estado sólido.^[91]

En esta ecuación se llega a observar la dependencia de T_p con la concentración total de núcleos superficiales o internos, disminuyendo al aumentar la concentración de núcleos. Para partículas pequeñas, la relación área específica/volumen aumenta, lo cual da lugar a la formación de los núcleos de manera preferencial en la superficie de las partículas. A medida que aumenta el tamaño de partícula, esta relación disminuye, por lo que se espera que la nucleación se lleve a cabo preferencialmente en todo el volumen de la partícula, en lugar de su superficie.

La Figura 60 muestra el gráfico de $\ln(-\ln(1-x))$ vs $\ln \alpha$, a partir de la cual se obtuvo el valor del número de Avrami.

Para calcular el valor del número de Avrami, n , se utilizó tanto el método de Ozawa (ecuación 9) como el método de Augis-Bennett (ecuación 10). En donde la temperatura de 710° C fue la elegida para calcular la fracción cristalizada. En la Tabla 6 se observa la fracción cristalizada para cada uno de los tamaños de partícula, así como a las diferentes velocidades de calentamiento.

Tabla 6. Fracción cristalizada del material vítreo D6.

| Velocidad de Calentamiento (°C/min) | Tamaño de partícula | | | |
|-------------------------------------|---------------------|-------------------|------------------|------------------------------------|
| | 150 μm | 105 μm | 53 μm | Monolito ($\geq 820\mu\text{m}$) |
| 5 | 0.71 | 0.77 | 0.60 | 0.30 |
| 10 | 0.36 | 0.28 | 0.34 | 0.38 |
| 15 | 0.25 | 0.19 | 0.28 | 0.14 |
| 20 | 0.12 | 0.09 | 0.05 | 0.06 |

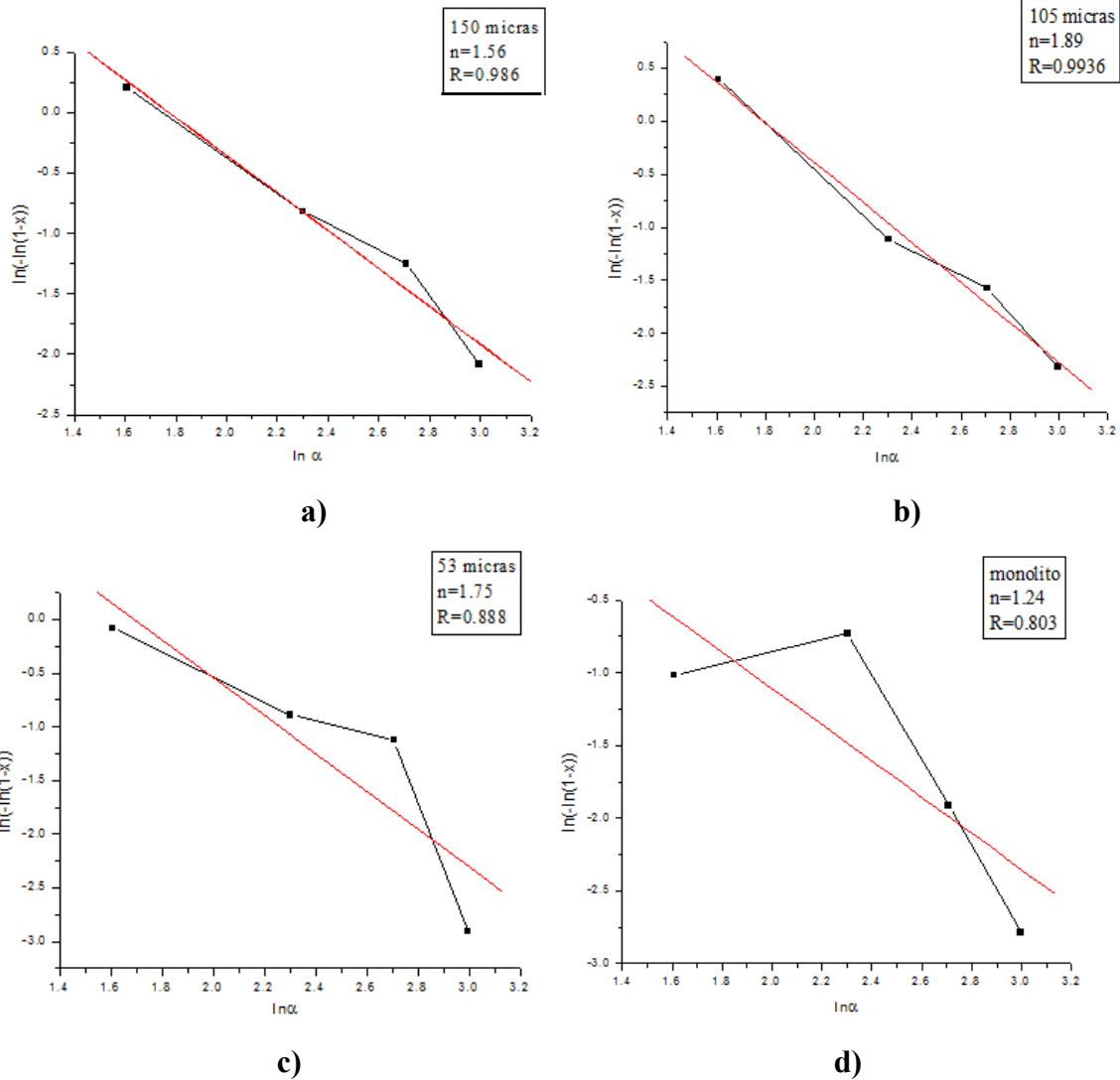


Figura 60. Gráficas del método no isotérmico de Ozawa para la determinación del número de Avrami, n .

5.4.2 Determinación de la Energía de Activación (E_a) y el Factor de Frecuencia (ν): Método modificado de Kissinger.

La ecuación de Kissinger, modificada por Matusita y Sakka, (ecuación 9), fue utilizada para el cálculo de la energía de activación de la cristalización, E_a , y el factor de frecuencia, ν .

La Figura 61 muestra las funciones lineales, las cuales representan el ajuste de mínimo cuadrados de $\ln(\alpha^n/T_p^2)$ vs $1/T_p$ para los diferentes tamaños de partículas. De la pendiente de estos ajustes se determinó el valor de la E_a y de la intersección con el origen de la recta se determinó el valor de la v .

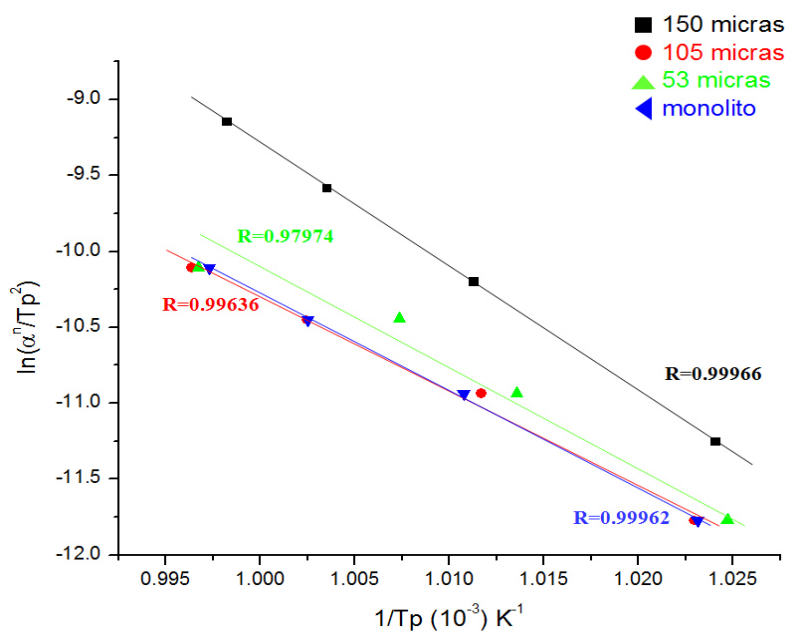


Figura 61. Gráficas del método modificado de Kissinger, para diferentes tamaños de partícula, a velocidades de calentamiento entre 5 y 20° C/min.

De manera cualitativa, al hacer el análisis realizado a los picos exotérmicos de cristalización obtenidos, se determinó que se presenta una cristalización volumétrica para los tamaños de partícula entre 53 y 150 μm , mientras que se presenta un mecanismo de cristalización superficial para tamaños de partícula más grandes, monolito ($\geq 850 \mu\text{m}$). Esto en consideración a la ecuación de Augis-Bennett, la cual establece que la forma aguda de los picos de cristalización de los vidrios favorecen los valores mayores del número de Avrami.^[19, 22, 28]

Los resultados de los diferentes parámetros cinéticos del vidrio obtenido con la composición D6, están dados en la Tabla 7.

Los valores de energía de activación obtenidos son bajos, alrededor de 50 kJ/mol, lo que demuestra que la cristalización se está llevando a cabo sin ningún esfuerzo, es decir, de manera espontánea. Esto se llegó a ver en cada una de las muestras realizadas, por lo que, como anteriormente se discutió, se buscó una metodología adecuada para impedir el crecimiento y desarrollo espontáneos de la fase cristalina en el vidrio. También cabe resaltar, que las energías de activación poseen valores muy constantes, lo que indica que no hay cambio en el mecanismo de cristalización, al variar el tamaño de partícula del material vítreo.

Tabla 7. Parámetros Cinéticos de la Cristalización del Vitrocerámico D6.

| Tamaño de partícula (µm) | E_a (kJ/mol) | ν (min⁻¹) | α (°C/min) | n (Ozawa) | n (Augis-Bennett) |
|---------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|---------------------|------------------|--------------------------|
| 150 | 51.5 ± 1 | 7.4 x 10 ³³ | 5 10 15 20 | 1.56 | 1.41 |
| 105 | 41.7 ± 7 | 1.3 x 10 ²⁵ | 5 10 15 20 | 1.89 | 2.1 |
| 53 | 41.8 ± 8 | 2.9 x 10 ²⁵ | 5 10 15 20 | 1.75 | 2.0 |
| Monolito (>850) | 51.6 ± 2 | 7.6 x 10 ³³ | 5 10 15 20 | 1.24 | 1.36 |

Los valores del parámetro de Avrami varían desde 1.24 hasta 1.89 por el método Ozawa, y de 1.36 hasta 2.1 por el método de Augis-Bennett. Estos valores en promedio se encuentran en 1.61 por el método Ozawa y 1.72 por el método de Augis-Bennett, por lo que ambos se encuentran indicando un mecanismo de cristalización del tipo volumétrico, con un crecimiento del tipo bidimensional.

5.5 Microscopia Óptica.

5.5.1 Vidrio D6.

El análisis por microscopía óptica del vidrio de composición D6 con inicios de cristalización, el cual se obtuvo al no llevar la muestra a la temperatura de recocido adecuada, evidencian que la formación de cristales empieza del centro de la muestra hacia la superficie, actuando esta última como si fuera un agente nucleante que mejora la cristalización. En la Figura 62 se pueden apreciar los cristales que se encuentran embebidos en la matriz del vidrio, así como en la Figura 63 se observa más claramente como los cristales crecen alrededor de una burbuja de aire atrapada en el vidrio, las cuales también actúan como agentes nucleantes. Cabe mencionar, que los cálculos de la cinética de cristalización muestran un mecanismo de cristalización volumétrico, pero estas evidencias dicen que es superficial, ya que la inmiscibilidad de fases, así como las burbujas atrapadas son superficies libres, las cuales sirven para el crecimiento de los cristales. Aunque, el crecimiento no se está dando por completo, ya que las superficies donde crecen no están siendo

completamente rodeadas por cristales, por lo que el mecanismo de cristalización volumétrico es el dominante.



Figura 62. Micrografía de vidrio D6, mostrando cristales en forma cúbica de tamaño moderado, embebidos en una matriz vítrea.



Figura 63. Micrografía de vidrio D6, mostrando cristales creciendo alrededor de una burbuja de aire embebidos en una matriz vítrea.

El vidrio libre de cristalización espontánea también se observó después de ser cortado en discos para las pruebas mecánicas, en donde se pudo observar la inmiscibilidad de fases presente en el vidrio, ver figura 64.



Figura 64. Micrografía de vidrio D6, separación de fases interconectadas.

5.5.2 Vidrio D4.

El vidrio de composición D4, Figura 65, también se observó por microscopía óptica, con la cual se puede observar más de cerca la presencia de cristales en diferentes etapas de crecimiento. Se evidencia que la formación de cristales empieza del centro de la muestra hacia la superficie, en donde también se aprecian las interfases dentro de la matriz vítrea, ver figura 66.



Figura 65. Fotografía de vidrio D4, embebido en resina, con crecimiento cristalino en la matriz vítrea.



Figura 66. Micrografía de vidrio D4, cristales creciendo en la matriz vítrea.

En la figura 67 se puede observar un aglomerado de cristales en etapa de desarrollo, algunos de ellos creciendo sobre la superficie de burbujas, así como algunos otros cristales en desarrollo total, tomando una forma cúbica muy bien definida. Un análisis más detallado de los cristales sobre las burbujas, demuestra que estas solo crecen en la superficie y no de manera homogénea, es decir, no toda la superficie de la burbuja es ocupada por cristales, por lo que se concluye que el crecimiento es de tipo volumétrico, ver figura 68.

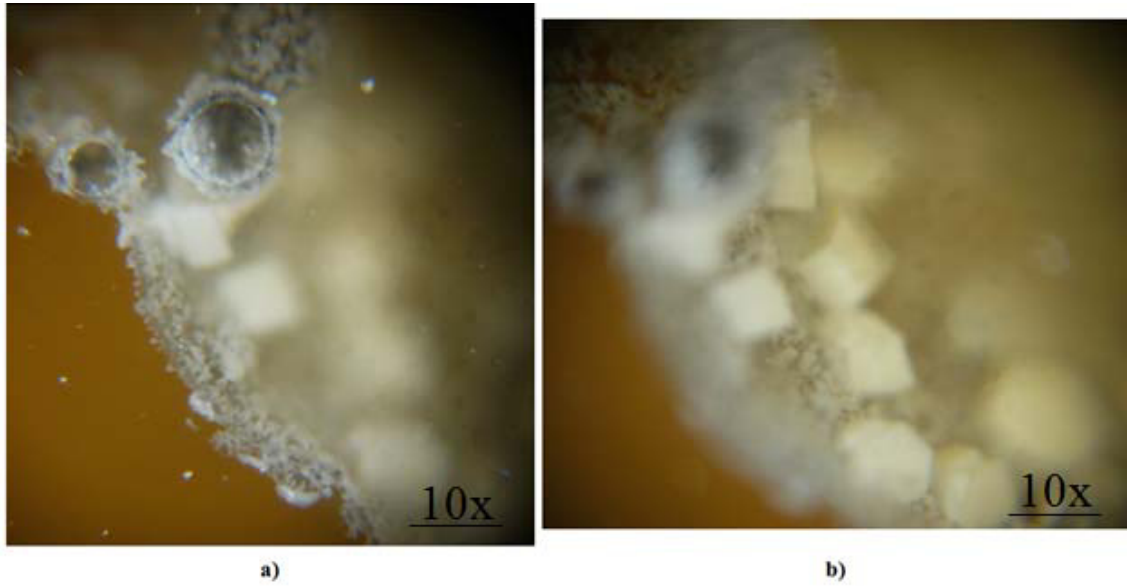


Figura 67. Micrografía de vidrio D4, cristales en diferentes etapas de desarrollo.

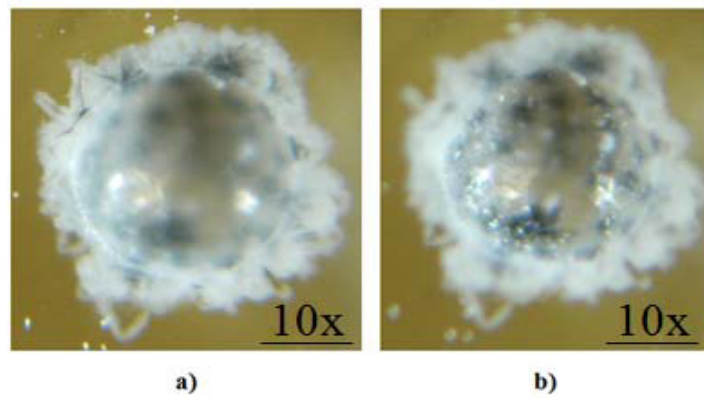


Figura 68. Micrografía de vidrio D4, cristales sobre la superficie de una burbuja.

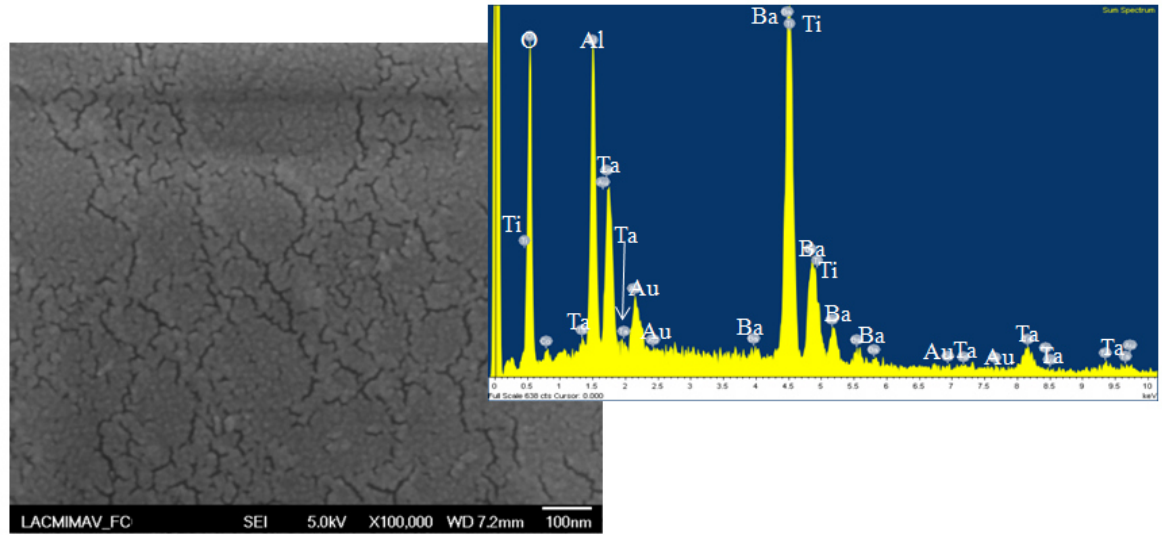
5.6 Microscopia Electrónica de Barrido

5.6.1 Vidrio D6.

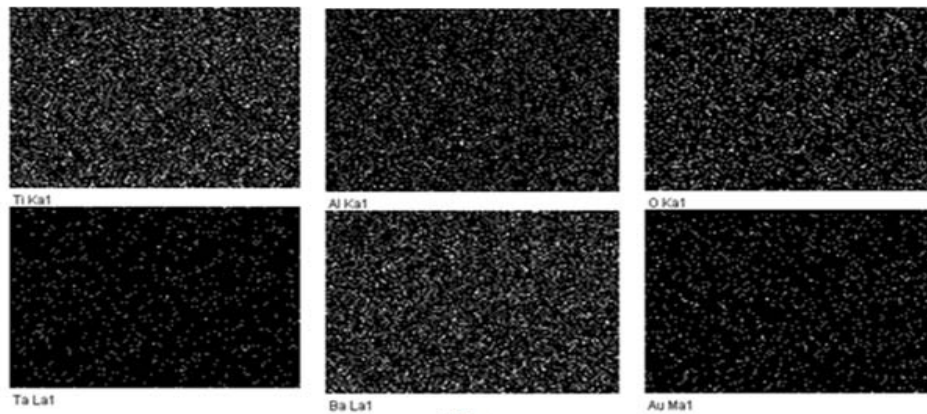
Posteriormente, a la muestra de vidrio se le realizó una prueba de inmiscibilidad de fases líquidas por medio de ataque de HF al 4%, a la superficie vítrea de una muestra de vidrio de la composición D6. La muestra se pulió hasta acabado espejo. Una vez pulida la muestra se cubrió la mitad de la superficie con cinta adhesiva, con el fin de proteger el área de la superficie vítrea del ataque de HF al 4%. La prueba de inmiscibilidad de fases se llevó a cabo colocando una gota de HF al 4% por un minuto sobre la superficie no protegida con cinta adhesiva, provocando así el ataque de la solución ácida sobre la superficie vítrea.

Los resultados de esta prueba se analizaron por medio del microscopio electrónico de barrido y son mostrados en la Figura 69 y 70. La Figura 69a muestra la superficie del vidrio obtenido, en donde claramente se puede observar la presencia de nanogrietas (≈ 100 nm) sobre toda la superficie de éste. Por otro lado, un análisis de EDS nos comprueba la presencia de cada uno de los elementos del sistema BaO-TiO₂-Ta₂O₅-B₂O₃-Al₂O₃ propuesto, distribuidos homogéneamente sobre la superficie del vidrio.

La presencia de oro, Au, es debido al recubrimiento que se les dio a las muestras antes de ser observadas por SEM.



a)



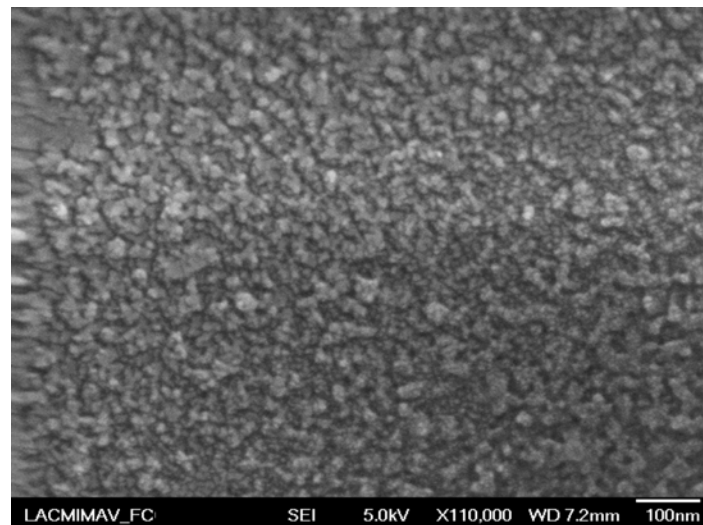
b)

Figura 69. a) Micrografía de la superficie del vidrio obtenido y EDS. b) Análisis de EDS (mapeo) sobre el vidrio D6.

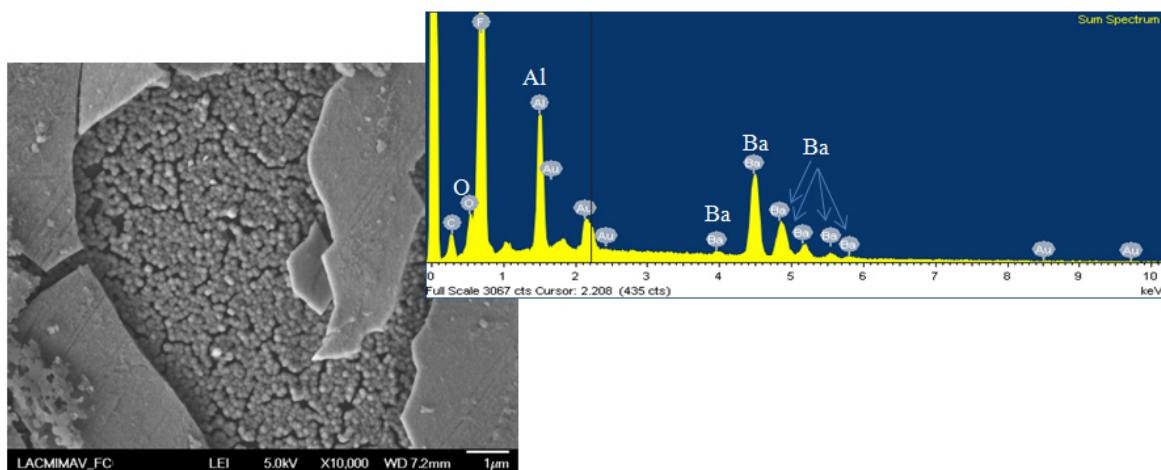
La Figura 70a muestra la superficie vítrea después del ataque con la solución de HF al 4%, en donde se puede observar la inmiscibilidad de fases que se llevó a cabo en el vidrio obtenido. Esta inmiscibilidad corresponde a una fase espinodal, es decir, una separación de fases interconectadas.

La Figura 70b muestra la separación de la superficie y deja ver un aglomerado de partículas casi esféricas de composición de BaO y Al₂O₃, analizadas por EDS y las

cuales concuerdan con datos de literatura, donde se han encontrado aglomerados de Al_2O_3 debajo de superficies en materiales con fases de Ta_2O_5 .^[92] El Fluor mostrado en el EDS es resultado del ataque con solución de HF al 4%, así como el Au es por causa del recubrimiento que se les dio a la muestra para poder ser analizada por medio del SEM.



a)



b)

Figura 70. Micrografía del vidrio D6: a) separación de fases interconectadas, b) presencia de aglomerados de BaO y Al_2O_3 por debajo de la superficie del vidrio.

5.6.2 Vitrocerámico D6.

Se realizó un análisis microestructural al vitrocerámico con composición D6 obtenido, éste se puede observar en la Figura 71. En ella se puede ver la presencia de partículas granuladas sobre la superficie de la muestra. Al hacer un análisis elemental de EDS (mapeo) se puede ver una homogeneidad en los componentes del sistema $\text{BaO-TiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ sobre la superficie del vitrocerámico (Figura 72). Cabe mencionar que la presencia de Au se debe al recubrimiento previo realizado a las muestras.

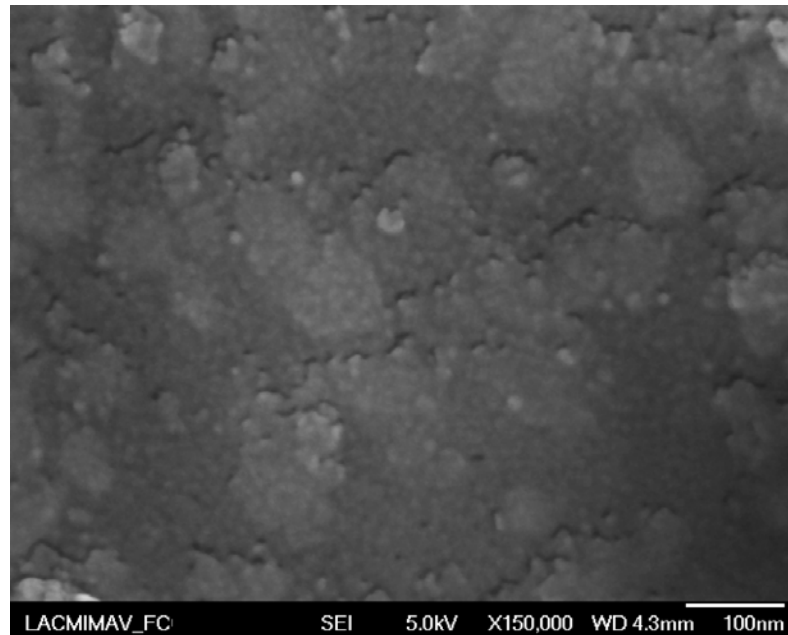


Figura 71. Micrografía de la superficie del vitrocerámico D6.

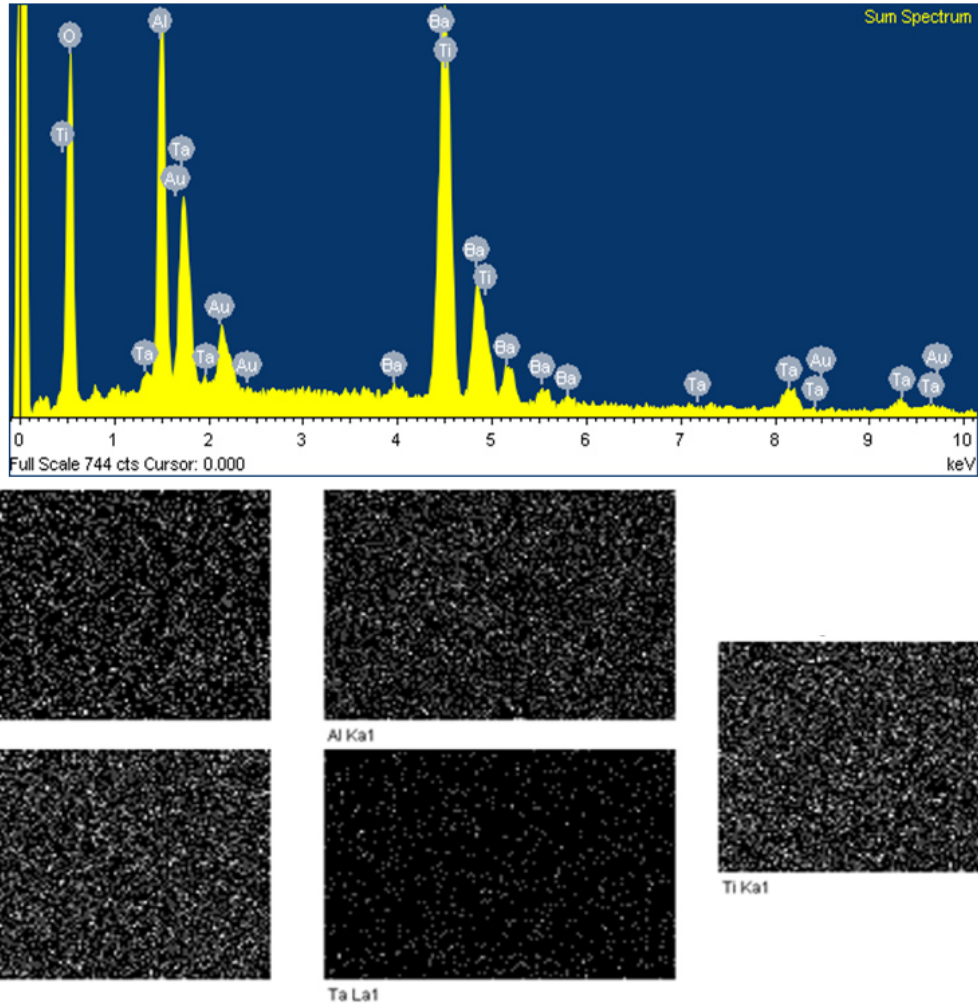


Figura 72. Análisis de EDS (mapeo) de la superficie del vitrocerámico D6.

Para corroborar la presencia de partículas granulares, se realizó un análisis microestructural de la orilla de la muestra (Figura 73). En ella se observa la presencia de las partículas granuladas redondeadas acomodadas una sobre la otra, formando una estructura laminar o de capas. Al hacer un análisis sobre esta área, se observa la presencia de partículas más densas (zonas brillantes), así como de una homogeneidad de los componentes del sistema $\text{BaO-TiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ en el resto del área. Las zonas densas son ricas en bario, titanio, tántalo y oxígeno, como

lo muestran los análisis de EDS (Figura 74), por lo que se concluye que estas zonas son las compuestas por la fase de tantalato titanato de bario, $Ba_3Ta_4Ti_4O_{21}$.

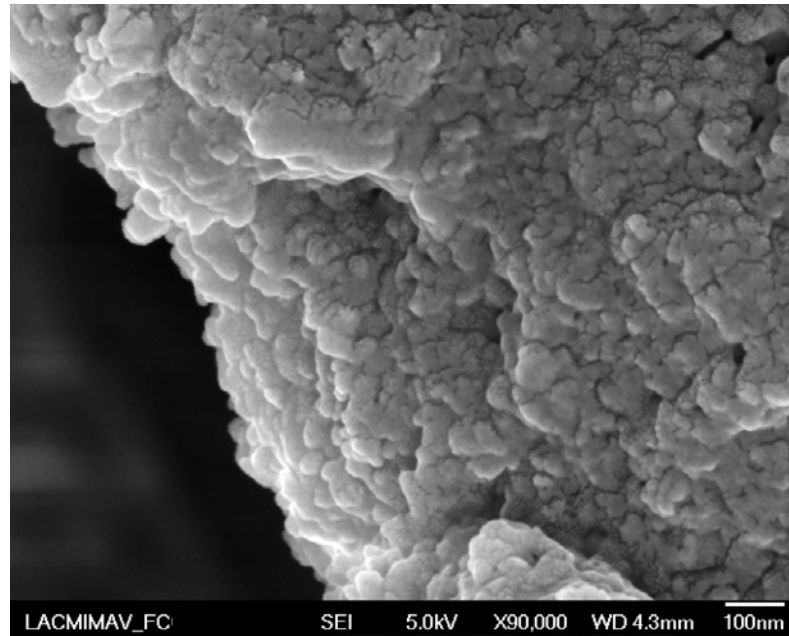


Figura 73. Micrografía de la orilla del vitrocerámico D6.

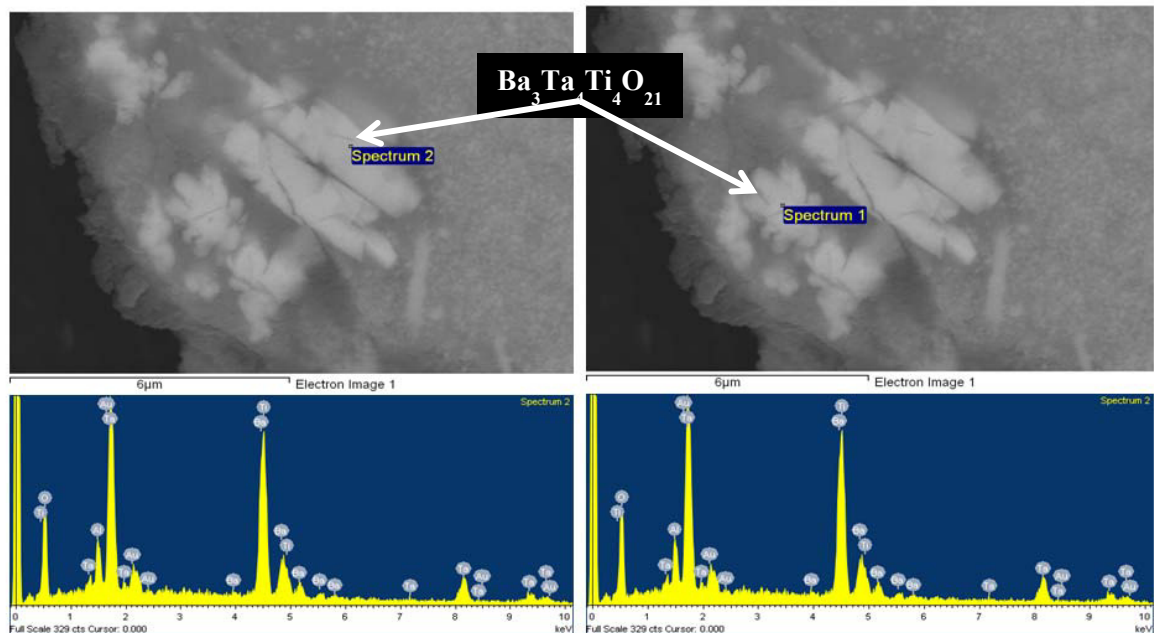


Figura 74. Análisis EDS de la orilla del vitrocerámico D6.

5.6.3 Vidrio D4.

La muestra de vidrio con fase cristalina (D4), se pulió hasta acabado espejo con el fin de analizarla por medio del microscopio electrónico de barrido. Estos análisis son mostrados en la Figura 75, donde la superficie del vidrio deja ver la inmiscibilidad de fases interconectadas presente en él.

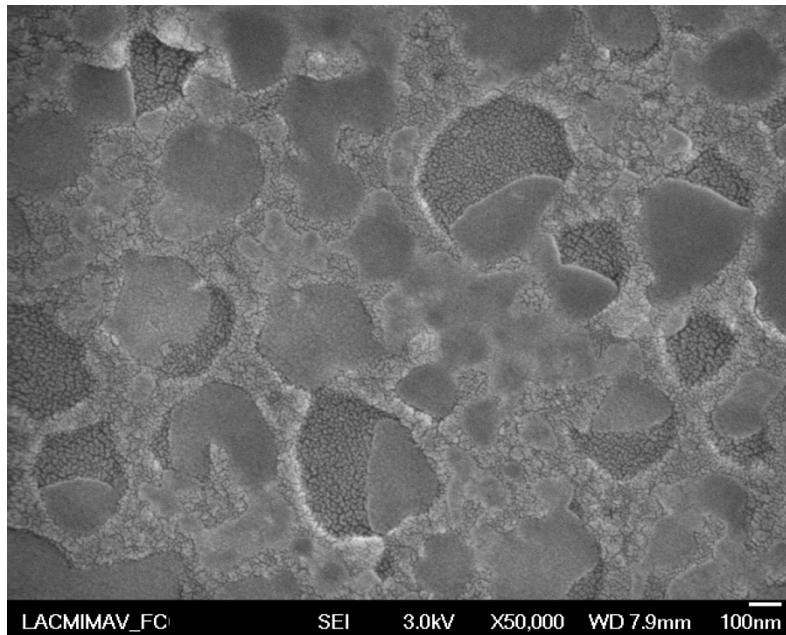
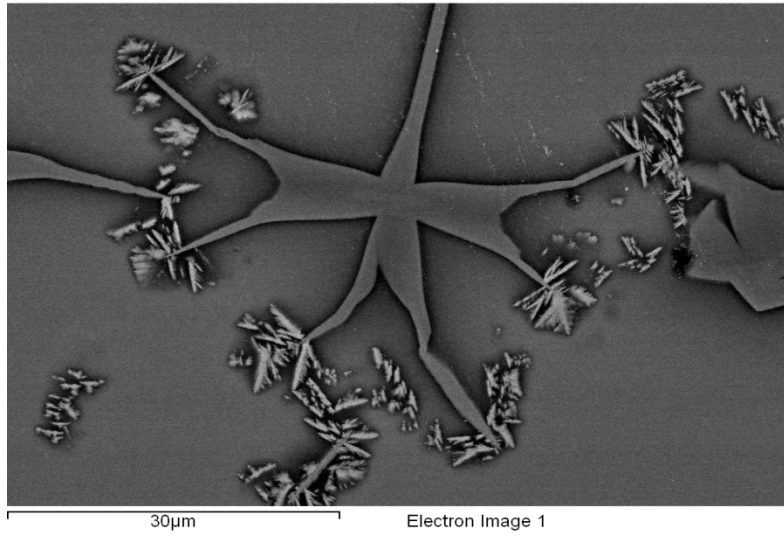
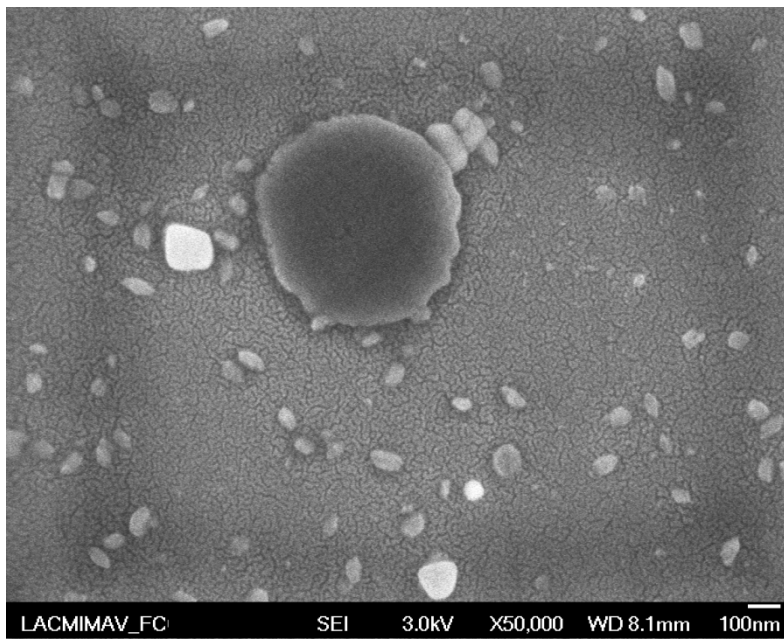


Figura 75. Micrografía del vidrio D4: separación de fases interconectadas.

En la superficie del vidrio D4 hay presencia de fase cristalina, así como de cristales de diferentes formas y tamaños. Algunos de estos se encuentran en forma de dendritas (Figura 76a), mientras otros son de diferentes formas geométricas, como cúbicas, hexagonales o rectangulares, ver Figura 76b. Estos cristales se encuentran dispersos por la superficie central de la muestra de vidrio, como se observa a simple vista en la Figura 65.



a)



b)

Figura 76. Micrografía del vidrio D4: a) formación de cristales en forma de dendritas y b) formación de cristales de diferentes formas geométricas.

La Figura 77 muestra un análisis de EDS realizado a uno de los cristales con forma de dendritas en donde se muestra que estos cristales están conformados por Ba, Ti, y Ta, concluyendo de esta manera en que son cristales de la fase de $Ba_3Ti_4Ta_4O_{21}$. El Oro (Au) y el Tungsteno (W) mostrado en el análisis de EDS, son debido al recubrimiento y al proceso de recubrimiento, respectivamente, que se llevó a cabo en las muestras antes de ser sometidas al análisis de SEM.

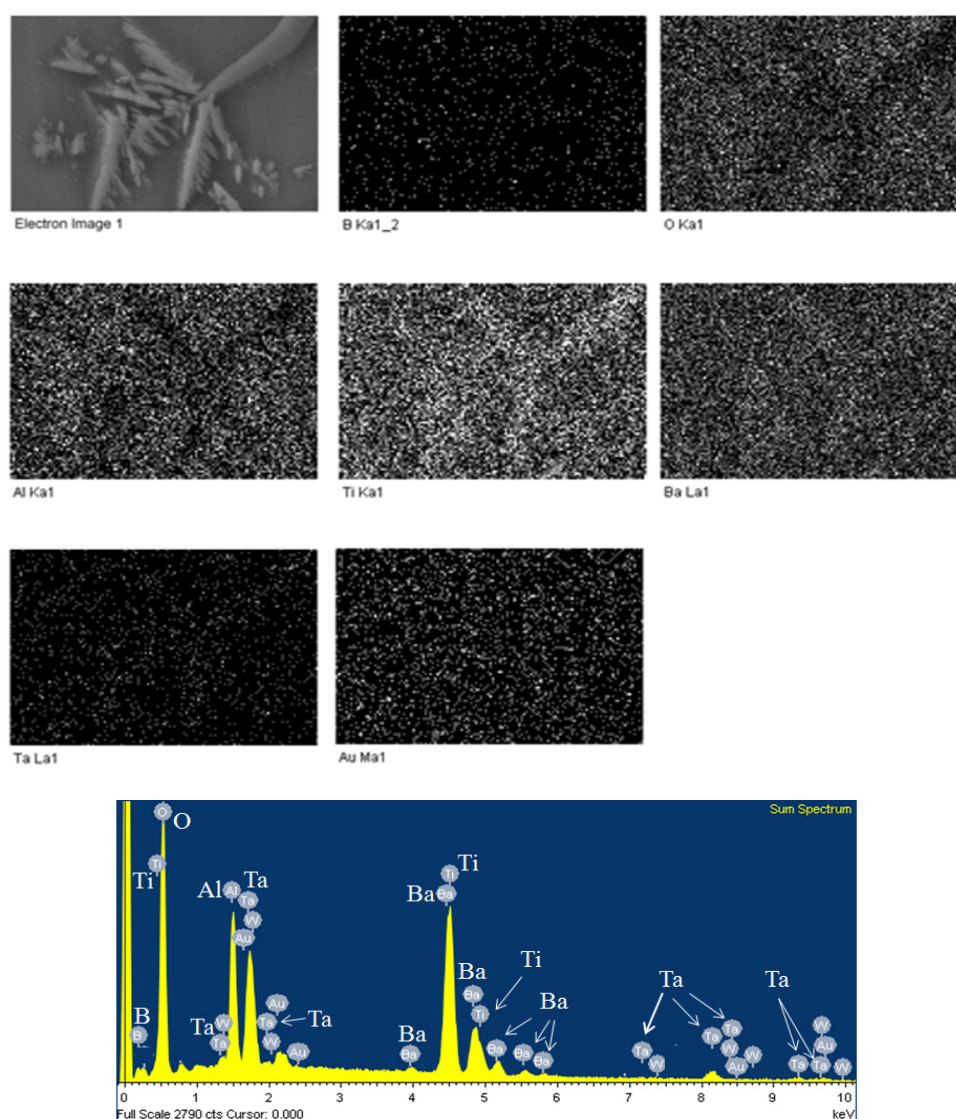


Figura 77. Análisis de EDS (mapeo) de la superficie del vidrio D4 con formación de cristales.

5.6.4 Vitrocerámico D4.

El vitrocerámico de composición D4 muestra una presencia de cristales homogénea sobre la superficie del material. Los cristales presentes muestran diferentes formas, así como diferentes tamaños que varían de varios nanómetros a 10 micrómetros aproximadamente (Figura 78).

En la Figura 79 se observa un cristal con forma hexagonal bien definida, así como en la Figura 80 se muestra el análisis de EDS realizado a una parte de la superficie del vitrocerámico D4 con presencia de cristales, en donde se observa que estos están compuestos por Ba, Ti y Ta.

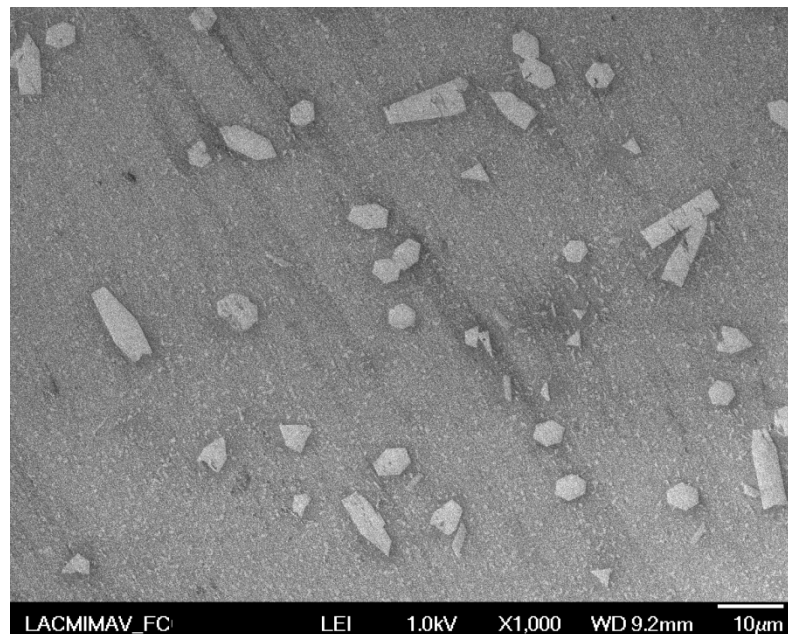


Figura 78. Vitrocerámico D4; formación de cristales.

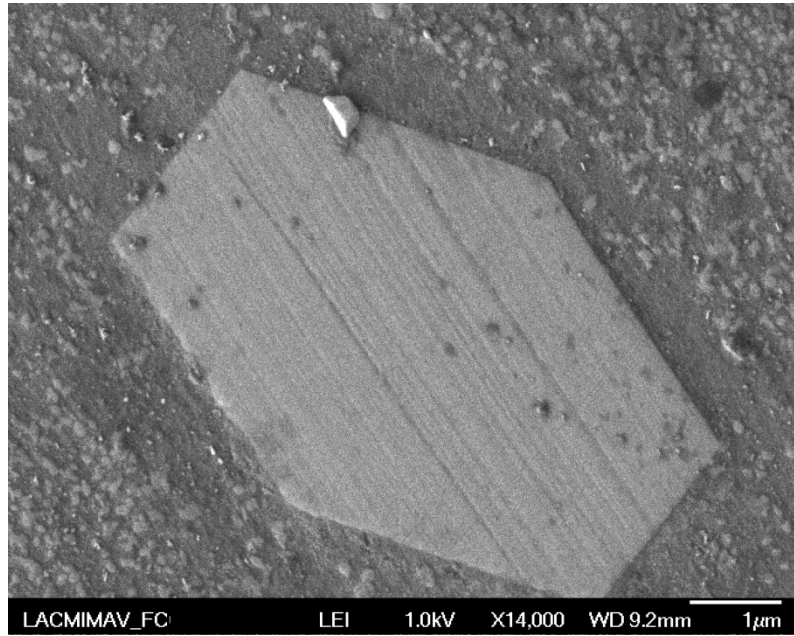


Figura 79. Vitrocerámico D4; cristal con forma hexagonal.

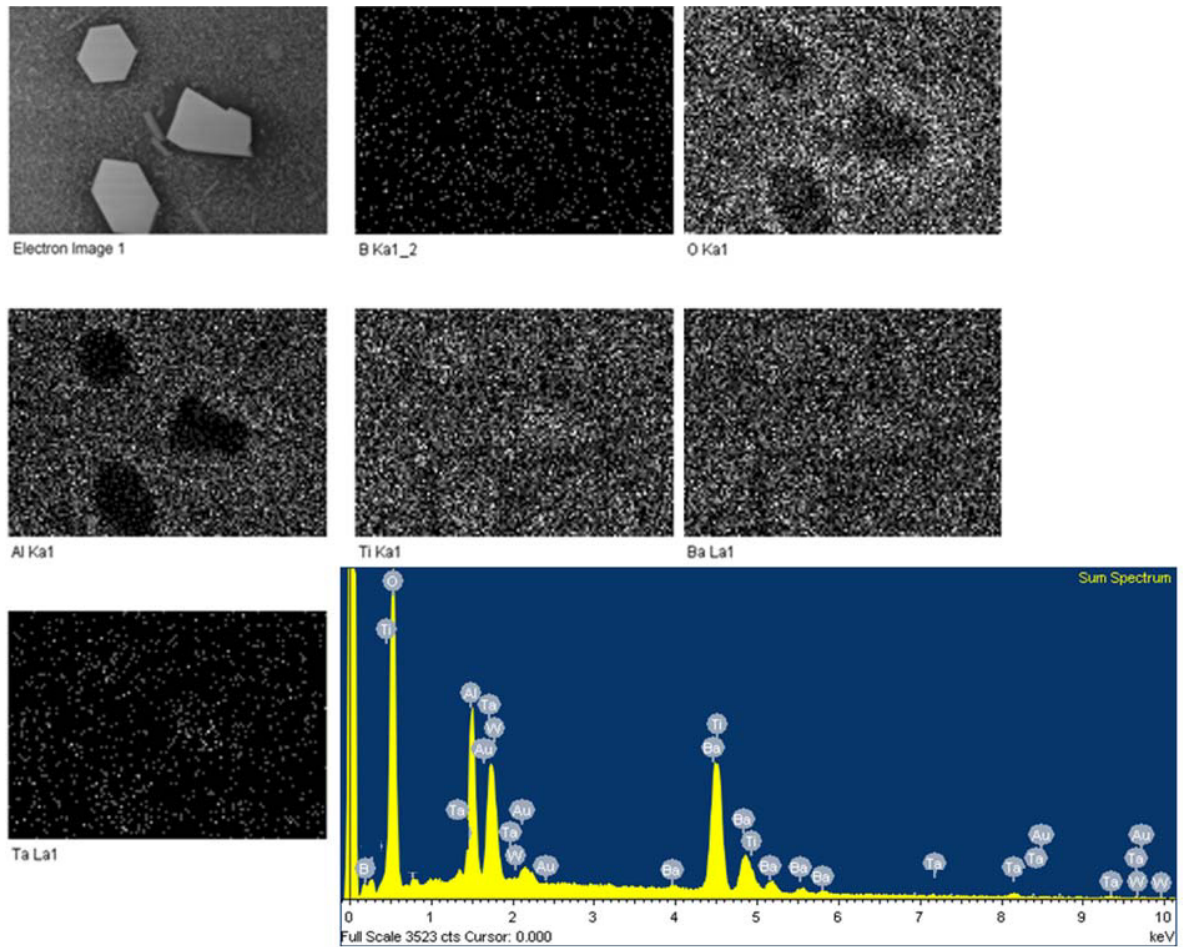


Figura 80. Análisis EDS (mapeo) del Vitrocerámico D4.

5.7 Propiedades dieléctricas.

El vitrocerámico D4 está formado por una sola fase cristalina, $Ba_3Ta_4Ti_4O_{21}$, la cual se ha sintetizado anteriormente por método de estado sólido y dando como resultado una ϵ_r de 48 y 56^[42, 47]. Por el método de fundido-vaciado-cristalizado, se logró obtener una pieza completa de vidrio con fase cristalina en ella, la cual tras llevarse a un segundo tratamiento térmico, se obtuvo la fase cristalina de $Ba_3Ta_4Ti_4O_{21}$, con las propiedades dieléctricas mostradas en la Tabla 8.

Tabla 8. Propiedades dieléctricas de los materiales sintetizados.

| Material Vitrocerámico | Constante dieléctrica (ϵ_r) | Pérdida dieléctrica ($\tan \delta$) | Factor de calidad ($Q \times f$) (kHz) |
|-------------------------------|--|---|--|
| D4 | 147.7 | 0.0452 | 22123.9 |
| D6 | 146.5 | 0.0528 | 18939.4 |

El vitrocerámico D4 está formado por una sola fase cristalina, $Ba_3Ta_4Ti_4O_{21}$, la cual se ha sintetizado anteriormente por método de estado sólido y dando como resultado una ϵ_r de 48 y 56^[42, 47]. Por el método de fundido-vaciado-cristalizado, se logró obtener una pieza completa de vidrio con fase cristalina en ella, la cual tras llevarse a un segundo tratamiento térmico, se obtuvo la fase cristalina de $Ba_3Ta_4Ti_4O_{21}$, con las propiedades dieléctricas mostradas en la Tabla 8.

Aunque no hay una variación en el valor de la permitividad, los valores de factor de calidad y de pérdida dieléctrica son mejores para el vitrocerámico D4 en

comparación con el D6. Para que el material sea un buen dieléctrico para su uso en un capacitor, se debe de contar con una alta constante dieléctrica (≥ 30), un alto valor de factor de calidad (≥ 2000 para aplicaciones de microondas) y una baja pérdida dieléctrica (≤ 0.003)^[11, 41], por lo que, la mejor opción entre los vitrocerámicos fabricados, es el vitrocerámico con composición D4 como el mejor candidato para ser usado como material dieléctrico dentro de un capacitor.

El aumento de la ϵ_r está justificado y en concordancia con los análisis de la microestructura de los artículos producidos, ya que es ocasionado por la presencia del TiO_2 , el cual está en una mayor proporción dentro de la composición química, en comparación con el resto de los óxidos, a excepción del BaO. La composición D4 podría ser usada para producir materiales con constante dieléctrica regulada, porque solamente esta composición permite formar vitrocerámicos de tantalato titanato de bario como una fase cristalina dominante.

Los valores alcanzados por los materiales obtenidos permiten colocarlos como dieléctricos de clase I, cuyas aplicaciones se sitúan para capacitores con aplicaciones como circuitos resonadores y de microondas, para su uso en sistemas militares o de comunicaciones (ver Tabla 9).^[11]

Tabla 9. Clasificación de materiales dieléctricos.

| Clase | ϵ_0 | $\text{tg } \delta$ | Observaciones |
|-------|--------------|---------------------|---|
| I | 15-500 | ≥ 0.001 | Únicos usados a altas frecuencias, (50kHz-100MHz) |
| II | 2,000-20,000 | ≤ 0.03 | Basados en fases ferroeléctricas. |
| II | | | |
| IV | $>20,000$ | altas | Usados a bajos voltajes. Poseen fases conductoras que reducen el espesor del dieléctrico en los capacitores. |

5.8 Propiedades mecánicas.

5.8.1 Microdureza Vickers.

Los resultados de la medición de la microdureza de Vickers se muestran en la Tabla 10. En ellas se resumen los resultados obtenidos para ambos tipos de materiales. Se realizaron un promedio de 10 indentaciones en las muestras, hechas por triplicado, dando valores de dureza en el intervalo de 713.7 hasta 1049.3 kg/mm² y de 497.0 hasta 674.3 kg/mm³ para los vitrocerámicos D6 y D4 desarrollados, respectivamente. Y valores de 635.7 hasta 763.7 kg/mm² para el material vítreo.

Tabla 10. Microdureza de Vickers de los materiales desarrollados.

| Material | HV (kg/mm ²) |
|------------------|--------------------------|
| Vidrio D6 | 676.5 |
| Vitrocerámico D6 | 893.6 |
| Vitrocerámico D4 | 578.0 |

En estos resultados puede notarse claramente que es mayor la microdureza del vitrocerámico D6 con respecto al vidrio de partida y al vitrocerámico D4, demostrándose, que esta propiedad mejora con la formación de la estructura cristalina precipitada, mediante la aplicación del tratamiento térmico al vidrio de partida, el cual se encuentra libre de fase cristalina.

Los valores obtenidos de dureza en el material vitrocerámico D6, poseen una gran variación entre ellos, esto se explica al considerar que al medir la dureza de Vickers en un material vitrocerámico formado por varias fases cristalinas, el indentador puede ser colocado sobre un área de la muestra donde presenta una fase cristalina x_i , que posee una dureza HV_i . Si el indentador se coloca sobre un área de la muestra con una fase cristalina diferente x_j o sobre la fase vítrea residual x_v , el resultado de la medición será la dureza HV_j o HV_v , respectivamente.^[14]

5.8.2 Resistencia a la compresión.

Tal y como se indicó en la metodología, se llevaron a cabo pruebas de resistencia a la compresión. Las pruebas se realizaron por triplicado, tanto para el vidrio como para el vitrocerámico, los resultados varían en un rango de 470.1 a 3724.2 MPa para el vidrio y de 198.3 a 854.3 MPa para el vitrocerámico D6. Los promedios de las pruebas de compresión son mostrados en la Tabla 11. Una imagen de la prueba llevada a cabo es mostrada en la Figura 81.

Tabla 11. Valores de resistencia a la compresión de los materiales desarrollados.

| Material | MPa |
|------------------|------------|
| Vidrio D6 | 1848.9 |
| Vitrocerámico D6 | 539.4 |

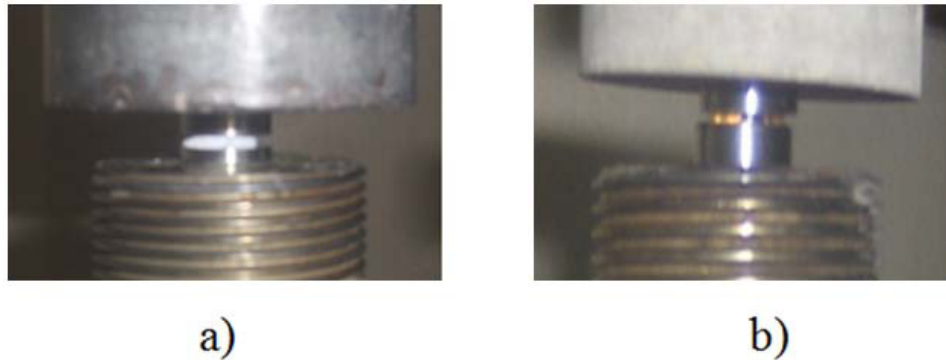


Figura 81. Prueba de resistencia a la compresión: a) vitrocerámico D6; b) vidrio D6.

El vidrio de composición D6, presenta una alta resistencia a la compresión, la variante entre cada una de las pruebas se puede explicar debido al estrés residual que está contenido en las piezas después de hecho el corte. La estructura vítrea promueve generar una superficie más homogénea, por lo que la presión se distribuye de igual manera por toda ella, lo que permite tener una mayor resistencia a la compresión.

El material vitrocerámico presenta una alta resistencia, aunque no igual al material vítreo, esto se debe entonces, a la formación de diferentes y muy diversas fases cristalinas, por lo que hay más presencia de límites de grano por los que pueden avanzar las grietas formadas por la presión.

La dureza se relaciona con la resistencia en la mayoría de los metales. Como los métodos de ensayo de la dureza se basan usualmente en la resistencia a la indentación, que es una forma de compresión, se podría esperar una buena correlación entre la dureza y las propiedades de resistencia determinadas en un ensayo de compresión. Pero las propiedades de resistencia en un ensayo de compresión son casi las mismas que aquellas determinadas en un ensayo de tensión (realizados a los metales), cuando se aplican las tolerancias por el cambio de áreas de la sección transversal de los respectivos especímenes; así que la correlación con las propiedades de tensión debe también ser buena.^[80]

La dureza Brinell HB muestra una estrecha correlación con la resistencia última a la tensión σ_r de los aceros, ambos conducen a la relación

$$\sigma_r = Kh (HB) \quad (25)$$

donde $Kh = 500$ cuando σ_r está en Psi; y si σ_r está en MPa, $Kh = 3.45$.

Pero dado que, el ensayo de dureza Brinell no es apropiado para materiales cerámicos porque el material a ensayar es frecuentemente más duro que la bola de indentación, se usan los ensayos de dureza Vickers y Knoop para ensayar estos materiales duros, por lo que para hacer una relación dureza-resistencia (Tabla 11), se tomaran los valores de Vickers y se convertirán en valores aproximados de Brinell por medio de la escala mostrada en la Figura 82. En la Tabla 12 se puede observar la

relación que existe entre las pruebas mecánicas realizadas, dando el valor de la relación dureza-resistencia (σ_r).

Tabla 12. Relación dureza-resistencia de los materiales desarrollados.

| Material | HV (kg/mm²) | HB (kg/mm²) | σ_r (MPa) | σ_r (Psi) |
|------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|--|--|
| Vidrio D6 | 676.5 | 600 | 2.03×10^4 | 2.95×10^6 |
| Vitrocerámico D6 | 893.6 | 800 | 2.70×10^4 | 3.93×10^6 |

$$1 \text{ MPa} = 145 \text{ Psi}$$

Los valores de dureza-resistencia (σ_r) se pueden hacer comparativos en la Figura 83.

En conclusión, de las pruebas mecánicas llevadas a cabo, y según los resultados de dureza obtenidos, se puede estimar que la fuerza de los materiales desarrollados, es igual o mayor a los utilizados actualmente como materiales dieléctricos. El material vítreo desarrollado posee un valor correspondiente a los vidrios comerciales. Por el contrario, el material vitrocerámico posee un valor de dureza igual a la martensita (fase de aleaciones ferrosas) y muy cercana al valor de una placa de cromo duro. Cabe mencionar, que los aceros con microestructura martensítica son los más duros y mecánicamente resistentes, pero también los más frágiles y menos dúctiles. Ambos materiales poseen durezas superiores a la del hierro y a los aceros, por lo que su resistencia es mayor que éstos.^[93]

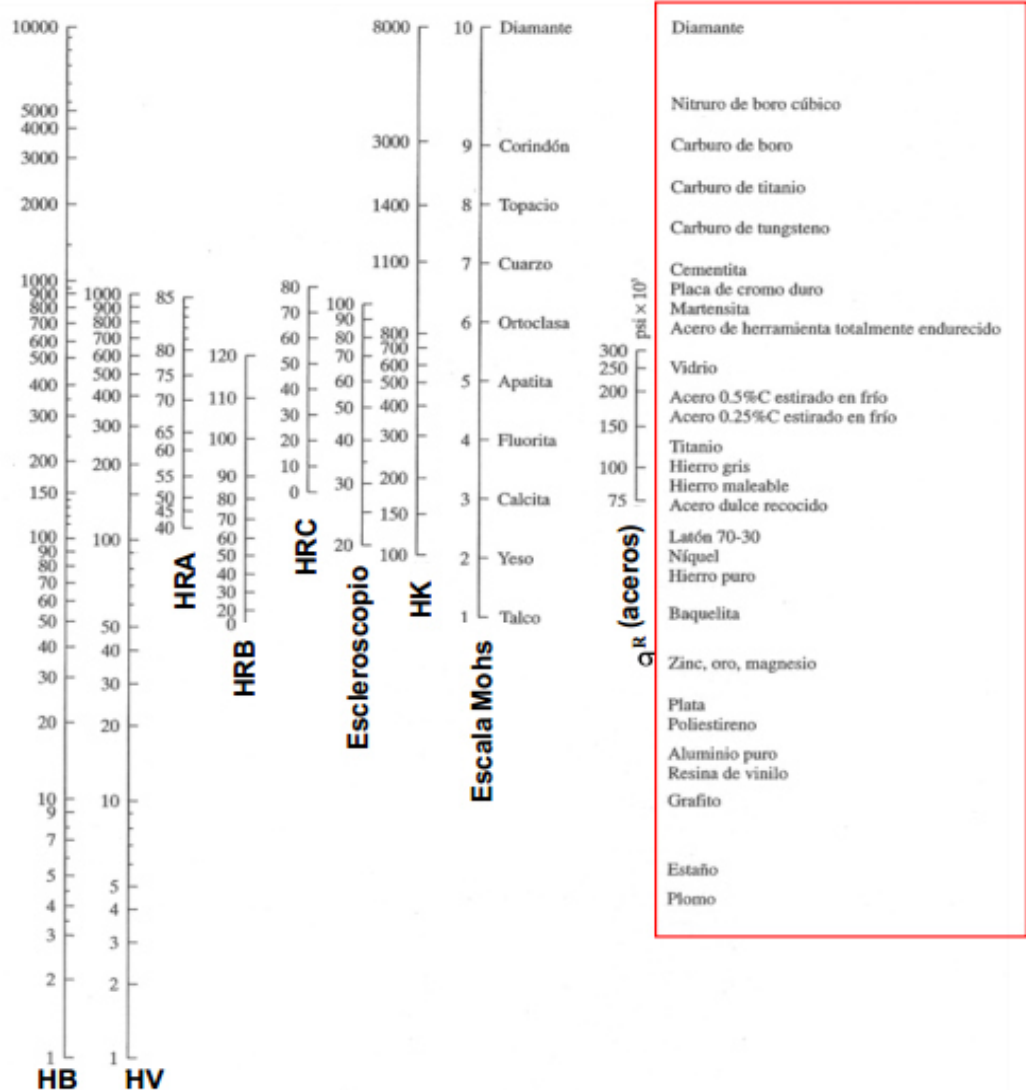


Figura 82. Valores de dureza.

5.9 Resistencia al ataque químico.

La durabilidad química, medida en porcentaje en pérdida de peso, de los materiales desarrollados, fue determinada según las normas JISR-3502 de Japón^[88] y GOST 10134-62 de Rusia^[87]. Fue realizada tanto para vidrio y vitrocerámicos.

Para los dos diferentes tipos de materiales, vidrio y vitrocerámicos D6 y D4, el medio ácido fue el que más los afectó, tal y como se observa en la Figura 81. Al contrario del medio ácido, el medio básico fue el que menos afectó a los materiales desarrollados.

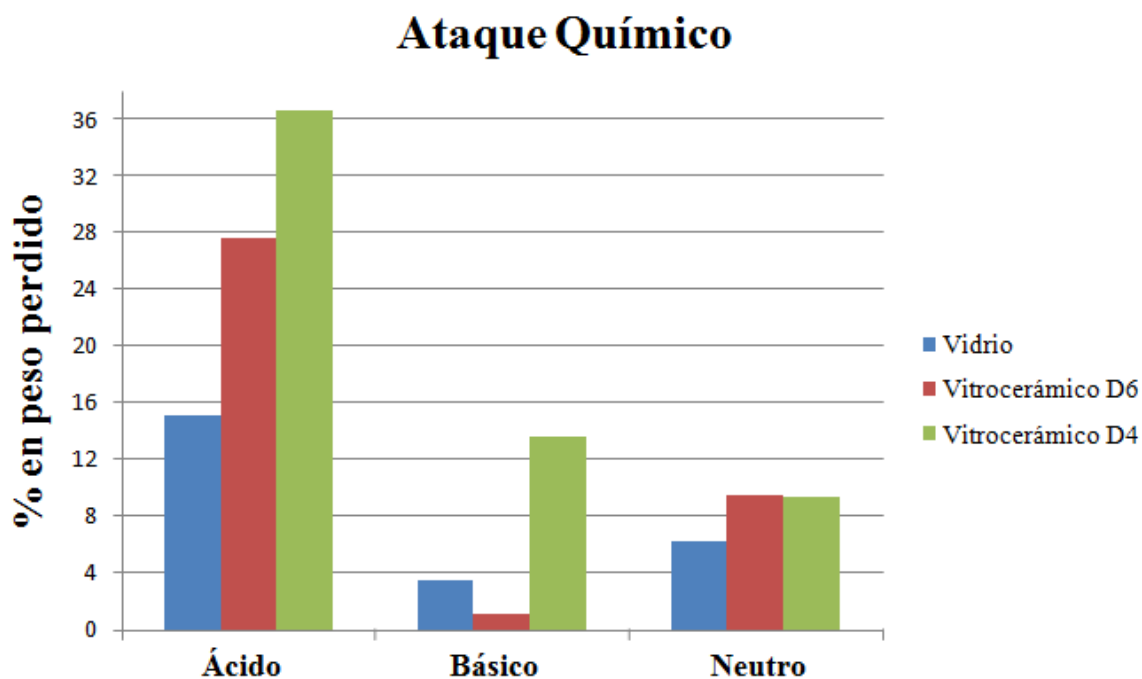


Figura 83. Resistencia al ataque químico del material vítreo y de los materiales vitrocerámicos D6 y D4 desarrollado.

Así, es posible resumir que el vidrio de partida tiene una mayor resistencia al ataque químico en general, respecto al vitrocerámico D6, ya que es menor la pérdida de peso que experimenta, comparada con la pérdida que sufren los vitrocerámicos en estos medios. Por otro lado, comparando los medios corrosivos, el ataque más agresivo fue el producido por parte de la solución ácida, ya que al término de un

tiempo de ataque acumulado de 48 horas, las muestras de vidrio y vitrocerámico perdieron 15 y 27 % de pérdida en peso respectivamente.

Los materiales desarrollados presentan una estabilidad química que no permite su uso en atmósfera húmeda, ya que la norma usada especifica que su pérdida en peso no puede ser mayor al 5 %, lo cual no se cumple para los materiales desarrollados.

Estos resultados demuestran que la resistencia al ataque químico es una propiedad del vidrio que supera a la de los vitrocerámicos, en virtud a la estabilidad de la estructura vítrea así como a la de las fases cristalinas presentes en el vitrocerámico.

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES

En términos generales se ha comprobado que es factible la obtención de vidrios estables en el sistema BaO-TiO₂-Ta₂O₅-B₂O₃-Al₂O₃.

La obtención de vidrios estables en este sistema se logró con un proceso de recocido elemental, consistente en el precalentamiento del molde a la temperatura de 400° C antes del vaciado, tomando el vidrio obtenido y sometiéndolo a un recocido a 600° C por 2h y dejando enfriar a temperatura ambiente.

La metodología propuesta es efectiva para la formación de un vidrio libre de cristalización espontánea, solo con la composición D6 (24.5% mol BaO, 23.5% mol TiO₂, 4.0% mol Ta₂O₅, 30.0% mol B₂O₃ y 18.0% mol Al₂O₃).

Existe la presencia de una fase de tantalato de bario (Ba₃Ta₄O₁₅), en las muestras con composiciones con un porcentaje menor al 10% mol de Ta₂O₅ con adiciones de B₂O₃ y Al₂O₃ menores al 33% y 11% mol, respectivamente. La presencia de tantalato demuestra que por la vía de síntesis propuesta es factible obtener un

material dieléctrico, ya que la fase tantalato de bario es una fase con estas características.

Se sintetizó y caracterizó un vitrocerámico partiendo de un vidrio libre de cristalización espontánea. Así mismo se determinó su cinética de cristalización, elucidando sus parámetros cinéticos y mecanismos dominantes.

Los valores del parámetro de Avrami calculados se presentaron en el rango de 1.39 a 2.05 para el vidrio sintetizado con composición D6, arrojando un mecanismo de cristalización del tipo volumétrico, lo que indica que las impurezas (burbujas de aire, interfaces líquido-líquido) presentes, actuaron como promotores de la cristalización en el volumen del vidrio de partida.

Los intervalos de los valores de la energía de activación para la cristalización calculados, aumentaron conforme se incrementó el tamaño de partícula, aunque no de manera significativa (41.8 a 51.6 kJ/mol, para tamaño de partícula de 53 a 850 μm), pero son bajos, indicando que la cristalización es llevada a cabo inmediatamente al formar el vidrio. Por lo que no es posible el establecimiento del estado vítreo sin la aplicación de la metodología propuesta.

La nucleación y el crecimiento cristalino están ocurriendo simultáneamente, por lo que el valor de E_a determinado, es menor que el valor verdadero.

La variación del tamaño de partícula no tuvo un efecto significativo sobre el mecanismo de cristalización, ni sobre la energía de activación.

Se realizó un segundo tratamiento térmico con nucleación y sin nucleación, siendo más viable el uso de un segundo tratamiento térmico con nucleación, ya que se logró bajar 100° C de temperatura para la temperatura de un segundo tratamiento térmico.

Se determinó la curva de nucleación máxima para el vidrio, encontrándose una temperatura de nucleación máxima de 666° C y una temperatura de 900° C para el crecimiento cristalino.

Se sintetizó y caracterizó un vitrocerámico con cristalización espontánea (composición D4, 27% mol BaO, 25.5% mol TiO₂, 4.5% mol Ta₂O₅, 33.0% mol B₂O₃ y 10.0% mol Al₂O₃).

Se estableció la ruta de cristalización para los vitrocerámicos sintetizados, utilizando difracción de rayos-X en polvos. Esta procedió según el tratamiento térmico aplicado.

Para tratamiento a las condiciones de nucleación máxima, y calentadas a la temperatura del primer pico exotérmico de cristalización, se obtuvo únicamente la fase de AlTaO₄.

Con tratamientos a la temperatura de 900° C, como temperatura de cristalización, se lograron desarrollar materiales vitrocerámicos con una composición de fases cristalinas que incluyen una fase de tantalato titanato de bario, que es uno de los objetivos de la investigación. Las fases obtenidas a esta temperatura son: para el

Vitrocerámico D6: $\text{Ba}_3\text{Ta}_4\text{Ti}_4\text{O}_{21}$, BaTiO_3 , AlTaO_4 (tetraédrica) y AlTaO_4 (ortorrómbica), y para el Vitrocerámico D4: $\text{Ba}_3\text{Ta}_4\text{Ti}_4\text{O}_{21}$.

La obtención del vitrocerámico conteniendo una fase de titanato tantalato de bario ($\text{Ba}_3\text{Ta}_4\text{Ti}_4\text{O}_{21}$) se logró con un segundo tratamiento térmico a una temperatura de nucleación de 666°C y una temperatura de cristalización de 900°C .

Se determinaron la resistencia al ataque químico y resistencia a la compresión y la microdureza Vickers del material vítreo y vitrocerámico D6, encontrándose que los valores en las pruebas de resistencia al ataque químico y a la compresión, fueron superiores para el vidrio de partida. De lo anterior se concluye que las fases cristalinas desarrolladas durante la síntesis de los vitrocerámicos, fueron las responsables de propiciar un decremento en las dos propiedades.

Las propiedades dieléctricas de los vitrocerámicos desarrollados, demostraron ser materiales dieléctricos clase I, siendo posible ser utilizados como dispositivos eléctricos para capacitores.

En resumen, es posible obtener un vidrio libre de cristalización espontánea dentro del sistema de $\text{BaO-TiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, por medio de una metodología adecuada en el proceso de vaciado y recocido, desarrollada para éste trabajo. La cinética de cristalización dio como resultado una T_n de 666°C y una T_c de 900°C , generando así materiales vitrocerámicos con propiedades dieléctricas adecuadas para su uso en un capacitor: $\epsilon_r = 147.1 \pm 0.6$, $\tan \delta = 0.0490 \pm 0.0038$, $Q \times f = 20531.65$ kHz.

BIBLIOGRAFÍA

- [1]. Munkpakdee, A., Pengpat, K., Tunkasiri, T., Holland, D., *Ferroelectric Glass-Ceramics from the PbO-Bi₂O₃-GeO₂ System*. Adv. Mat. Res. Vol. 55-57 (2008), p. 473-476.
- [2]. McMillan, P.W. *Glass-Ceramics*. Editorial Academic Press Inc. Capítulo 1, p. 1. (1964).
- [3]. Elshennawi, A.W.A., Omar, A. A., Elghannam, A. R.. *Expansion characteristics of some Li₂O-MgO-Al₂O₃-SiO₂ glasses and glass-ceramics*. Ceramics International 17 (1) (1991) p. 25-29.
- [4]. Pernice, P., Esposito, S., Aronne, A., Sigaev, V. N., *Structure and crystallization behavior of glasses in the BaO-B₂O₃-Al₂O₃ system*. J. Non-Cryst. Solids 258 (1999), p. 1-10.
- [5]. Xu, H., Gao, L., *Hydrothermal synthesis of high purity BaTiO₃ powders: control of power phase and size, sintering density, and dielectric properties*. Materials Letters, 58 (2004), p. 1582-1586.
- [6]. Maison, W., Kleeberg, R., Heiman, R., Phanichphant, S., *Phase content, tetragonality and crystallite size of nanoscaled barium titanate synthesized by the catecholate process: effect of calcinations temperature*. J. Euro. Ceram. Soc., 23 (2003), p. 127-132.
- [7]. Kuromitsu, Y., Wang, S. F., Yoshikawa, Sh., Newnham, R., *Interaction between barium titanate and binary glasses*. J. Am. Ceram. Soc., 77 (2), (1994), p. 493-498.
- [8]. Surendran, K. P., Mohanan, P., Sebastian, M. T., *The effect of glass additives on the microwave dielectric properties of Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃ ceramics*, J. of Solid State Chemistry 177, (2004), p. 4031-4046.
- [9]. Stookey, S. D. *Coloration of glass by gold, silver and copper*. J. Amer. Ceram. Soc. 32: 246. (1949).
- [10]. Chen, Q. Z. *Bioglass-derived glass-ceramic scaffolds: study of cell proliferation and scaffold degradation in vitro*. J. Biomed. Mater. Res. 84(4): 1049. (2008).
- [11]. Moulson, A.J., Herbert, J.M. *Electroceramics*. Edit. John Wiley and Sons. West Sussex, (2003).

- [12]. Zarzycki, J., Glasses and the vitreous state. Edit. Cambridge University Press Great Britain. Introduction to the English edition, p. xxi, (1991).
- [13]. Fernández, N. J. M., *El Vidrio, Constitución, Fabricación, Propiedades*. Edit. C. S. I. C. Madrid. Capítulo 2, p. 47-123. (1985).
- [14]. Cedillo González, E.I. Tesis Maestría. *Síntesis y Caracterización de Materiales Vitrocerámicos a partir de Escorias Metalúrgicas y su posible Aplicación Tecnológica*. UANL (2010).
- [15]. Morey, G.W. *The properties of glass*. Edit. Reinhold Publishing Corp. New York. (1945).
- [16]. Uhlmann, D.R., Kreidl, N.J., *Glass: Science and Technology*. Vol. 1. Ed. Academic Press. EUA. (1983).
- [17]. Höland, W., Beall, G., *Glass-ceramic technology*. The American Ceramic Society. (2002).
- [18]. Ruíz Valdés, J.J.. Tesis Doctoral. *Síntesis de Materiales Vitrocerámicos en el sistema BaO-B₂O₃-Al₂O₃-TiO₂*. CINVESTAV. (2005).
- [19]. Alvarez Méndez, A. Tesis Doctoral. Estudio de la cinética de la formación de vitrocéramicos a partir de estudios industriales inorgánicos. UANL (2007).
- [20]. McCauley, D. y col.. *Intrinsic size effects in a barium titanate glass-ceramics*, J. Am. Ceram. Soc. 81: 979-987. (1998).
- [21]. Avrami M., Kinetics of phase change: I General theory. Journal of chemistry and physics. 1103-1112. (1939).
- [22]. De la Parra Arciniega, S.M. Tesis Doctoral. *Estudio de la Cinética de Cristalización en los Sistemas Vitreos: A) xLi₂S-(1-x)Sb₂S₃, x=0.017 y B) Vidrio Calizo (Na₂O-CaO-3SiO₂+ (10% en peso) Nanopartículas de TiO₂*. UANL (2005).
- [23]. Kissinger H.E. *Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis*. Journal of Research of the National Bureau of standards. 57: 217-221. (1956).
- [24]. Bansal, N.P., Doremus, R.H., Bruce, A.J., Moynihan, C.T., *Kinetic of crystallization of ZrF₄-BaF₂-LaF₃ glass by differential scanning calorimetry*. Journal of the American Ceramic Society. 66: 233-238. (1983).
- [25]. Ray C.S. y Day D.E. Nucleation and crystallization in glasses as determined by DTA. Ceramics Transactions. 30: 207-223. (1993).
- [26]. Matusita, K., Sakka, S. *Kinetic study on crystallization of glass by differential thermal analysis-Criterion on application of Kissinger plot*. Journal of Non-Crystalline Solids. 38-39: 741-746 (1980).

- [27]. Ozawa, T. *Kinetic of nonisothermal crystallization*. Polymer. 12, (1971), p. 150-158.
- [28]. Augis, J.A., Bennet, J.E. *Calculation of the Avrami parameters for heterogeneous solid-state reactions using a modification of the Kissinger method*. Journal of Thermal Analysis. 13: 283-292. (1978).
- [29]. Gotor, F.J., Criado, J.M. *Limitations of the Augis and Bennett method for kinetic analysis of the crystallization of glasses and conditions for correct use*. Journal of American Ceramic Society. 84[8] 1797-802. (2001).
- [30]. Ray C.S. y Day D.E., *Determining the nucleation rate curve for lithium disilicate glass by differential thermal analysis*. J. Am. Ceram. Soc. 73(2): 439-442. (1990).
- [31]. Skoog, D.A, Holler, F.J, Nieman, T.A. *Principios de Análisis Instrumental*. McGraw Hill. Capítulo 31, p. 867-869. (2001).
- [32]. Burn I., *Ceramic Capacitor Dielectrics*, Engineered Materials Handbook. Vol. 4. Samuel J. Schneider, ASM International. EUA. (1991).
- [33]. *Manual de Laboratorio de Física y Electricidad*, Departamento de Física, Ciencias básicas, Universidad del Norte, Colombia, Marzo 18, 2010.
- [34]. *Materiales dieléctricos*, electronica2000.net. Página consultada el 11 de Marzo del 2011, a las 10:51 horas. http://www.electronica2000.net/curso_elec/leccion15.htm
- [35]. William D. Callister Jr. *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales*. Editorial Reverté. Vol. 2. 1998.
- [36]. Réaumur, M. *The art of making a new type of porcelain by very simple and easy methods of transforming glass into porcelain*, Part I. Memoires de l'Academie des Sciences. 139, (1739), p. 370-388.
- [37]. Rincón, J.Ma., Romero, M. y Hernández, M. *Proceed. International Workshop on recycling of wastes*. UNIDO-Monterrey, N.L., México. October 3-7. (1978).
- [38]. Galasso, F., Katz, L. *Preparation and structure of Ba₅Ta₄O₁₅ and Related Compounds.*, Act. Cryst, 14, (1961), p. 647.
- [39]. Shannon, J., Katz, L. *Refinement of the Structure of Barium Tantalum Oxide, Ba₅Ta₄O₁₅.*, Department of Chemistry and Institute of Materials Science, University of Connecticut, Storrs, Connecticut, U.S.A. (1969).
- [40]. Shpanchenko, R.V., Nistor, L., Van Tendeloo, G., Van Landuyt, J., Amelinckx, S. *Structural Studies on New Ternary Oxides Ba₈Ta₄Ti₃O₂₄ and Ba₁₀Ta_{7.04}Ti_{1.2}O₃₀.*, J. of Solid State Chemistry, 114, (1995), p. 560-574.
- [41]. Negas, T., Yeager, G.J. *Dielectric Ceramic Compositions*. United States Patent, 5 512 524, (1996).

- [42]. Sebastian, M. T., *New low microwave dielectric ceramics in the BaO-TiO₂-Nb₂/Ta₂O₅ system.*, J. of the Material Science: Materials in electronics, 10, (1999), p. 475-478.
- [43]. Kampa S., Petzelt J., Buixaderas E., Haubrich D., Vanek P. High frequency dielectric properties of A₅B₄O₁₅ of microwave ceramics. Journal of Applied Physics, 89, (2001), p. 3900-3906.
- [44]. Jawahar I.N., Mohanan P., Sebastian M.T., A₅B₄O₁₅ (A = Ba, Sr, Mg, Ca, Zn; B = Nb, Ta) microwave dielectric ceramics. Materials Letters 57, (2003), p. 4043-4048.
- [45]. Vanderah T.A., Roth R.S., Siegrist T., Febo W., Loezos J.M., Wong-Ng W., *Subsolidus phase equilibria and crystal chemistry in the system BaO-TiO₂-Ta₂O₅*, J. of Solid State Sciences, 5, (2003), p. 149-164.
- [46]. Baranov, A.N., Young-Jei, O., *Microwave frequency dielectric properties of hexagonal perovskites in the Ba₅Ta₄O₁₅-BaTiO₃ system.* Journal of the European Ceramic Society, 25, (2005), p. 3451-3457.
- [47]. Rajesh, S., Nivas Babu, S., Potty, S.N., Ratheesh, R., *Preparation, characterization and dielectric properties of Ba_{3-x}Sr_xM₄Ti₄O₂₁ (M = Nb, Ta and 0 ≤ x ≤ 3) ceramics.*, Materials Letters, 60, (2006), p. 2179-2183.
- [48]. Ichinose, N., Shimada, T., *Effect of grain size and secondary phase on microwave dielectric properties of Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3}) and Ba([Mg,Zn]_{1/3}Ta_{2/3})O₃ system.* Journal of the European Ceramic Society, 26, (2006), p. 1755-1759.
- [49]. Lee, S.J., Kim, J.S., Ryu, K.W., Lee, T.H., Tesis de Maestría. Estudio sobre las características genéticas de la Cerámica tipo perovskitas de cationes insuficientes para la aplicación de componentes de frecuencia alta pasivos = propiedades dieléctricas de la cerámica perovskita deficiente de cationes para dispositivos pasivos de microondas. KW University, Seoul, Corea del sur, (2007).
- [50]. Lee, S.J., Kim, J.S., Ryu, K.W., Lee, T.H. *Structural and microwave dielectric properties of the A₅B₄O₁₅ (A = Mg, Ba; B = Ta, Nb) ceramics with sintering temperature.* Journal of KW University, Seoul, Corea del sur, (2008).
- [51]. Kato, H., Kudo, A. *New tantalate photocatalysts for water decomposition into H₂ and O₂.* Chemical Physics Letters, 295, (1998), p. 487-492.
- [52]. Otsuka, H., Kim, K., Kouzu, A., Takimoto, I., Fujimori, H., Sakata, Y. *Photocatalytic Performance of Ba₅Ta₄O₁₅ to Decomposition of H₂O into H₂ and O₂.*, J. of Sol-Gel Technology, 62, (2012), p. 75-78.
- [53]. Tong-Guang, X., Chuan, Z., Xiang, S., Kai, W., Yong-Fa, Z. *Monomolecular-Layer Ba₅Ta₄O₁₅ Nanosheets: Synthesis and Investigation of Photocatalysis Properties.*, Adv. Funct. Mater., 16, (2006), p. 1599-1607.

- [54]. Xu, T., Zhao, X., Zhu, Y., *Synthesis of hexagonal perovskite BaTa₂O₆ nanorods and influence of defects on the Photocatalytic activity*. J. of Phys. Chem. B, 110, (2007), p. 25825-25832.
- [55]. Navale, S.C., Samuel, V., Gaikwad, A.D., Ravi, V. *A co-precipitation technique to prepare BaTa₂O₆*. Ceramics International, 33, (2007), p. 297-299.
- [56]. İlhan, M., Mergen, A., Yaman, C. *Mechanochemical synthesis and characterization of BaTa₂O₆ ceramic powders*. Ceramics International, 37, (2011), p. 1507-1514.
- [57]. İlhan, M., Mergen, A., Yaman, C. *Removal of iron from BaTa₂O₆ ceramic powder produced by high energy milling*. Ceramics International, In press, (2013).
- [58]. Huang, J.J., Hsiao, Y.J., Fang, T.H., *Synthesis and characterization of nanostructured Ba₅Ta₄O₁₅ by sol-gel process.*, J. of Sol-Gel Technology, 62, (2012), p. 75-78.
- [59]. Jantunen, H., Rautioaho, R., Uusimäki, A., Leppavuori, S., *Compositions of MgTiO₃ – CaTiO₃ ceramic with two borosilicate glasses for TLC technology*. J. Eur. Ceram. Soc., 20, (2000), p. 2331.
- [60]. Freidenfeld, E., Ioksta, A., Maksimova, O., *Dielectric properties of titanate glasses and glass-ceramic materials containing barium, bismuth and lead oxides*. In: Vitreous state, Pub. Armenian Ac. of Sci., Erevan, 1, 119-122 (1970).
- [61]. Chowdary, K., Subbarao, E. *Liquid phase sintered BaTiO₃*. Ferroelectrics., 37, (1981), p. 689-692.
- [62]. McCauley, D., *y col.* *Intrinsic size effects in barium titanate glass-ceramics*. J. Am. Ceram. Soc., 81, (1998), p. 979-987.
- [63]. Borelli, N.F., Layton, M.M. *Dielectric and optical properties of transparent ferroelectric glass-ceramic systems*. J. Non-Cryst. Solids., 6, (1971), p. 197-212.
- [64]. Lee, S.W., Knott, P. *DTA observation of phase transformations cubic to tetragonal PbTiO₃ in quaternary glass system: PbO-B₂O₃-TiO₃-BaO*. Phys. Chem. Glasses., 40, (1999), p. 171-174.
- [65]. Kim, J.E., *y col.* *Dielectric and conduction behavior of x-BaTiO₃*(1-x)SiO₂ glasses*. Mater. Sci. Eng. A., 487, (2001), p. 304-306.
- [66]. Pernice, P., *y col.* *Structure and crystallization behavior of glasses in the BaO-B₂O₃-Al₂O₃ system*. J. Non-Cryst. Solids., 258, (1999), p. 1-10.
- [67]. Bjargava., A., *y col.* *Crystallization of glasses in the system BaO-TiO₂-B₂O₃*. Journal of Non-Cryst. Solids, 102, (1988), p. 102-136.
- [68]. Burn, I., *Flux sintered BaTiO₃ dielectrics*. J. Mater. Sci., 17, (1982), p. 119-122.

[69]. Haussonne, J. M., Desgardin, G., Bajolet, P. H., Raveau, B., *Barium titanate perovskite sintered with lithium fluoride*. J. Phys. Chem. Solids, 66, (1998), p. 801-807.

[70]. Herczog, A., *Microcrystalline BaTiO₃ by crystallization from glass*. J. Am. Ceram. Soc., 47, (1964), p. 107-115.

[71]. Borelli N.F. y Layton, M. M. *Dielectric and optical properties of transparent ferroelectric glass-ceramic systems*. J.Non-Cryst.Solids. 6: 197-212. (1971).

[72]. Ruiz-Valdés, J.J., Gorokhovskiy, A.V., Escalante-Garcia, J.I., Mendoza-Suárez, G., *Glass-ceramics materials with regulated dielectric properties based in the system BaO-PbO-TiO₂-B₂O₃-Al₂O₃*. J. of European Ceramic Society, 24, (2004), p. 1505-1508.

[73]. Ruiz-Valdes, J.J., Gorokhovskiy, A.V., Escalante-Garcia, J.I., *Vitrification in the BaO-B₂O₃-Al₂O₃-TiO₂ system containing small admixtures of PbO.*, J. of Non-Crystalline Solids, 351, (2005), p. 2036-2041.

[74]. Meng J.F., Katiyar, R.S., Zou, G.T., *Grain size effect on ferroelectric phase transition in Ba_xPb_{1-x} TiO₃ ceramics*. J. Phys. Chem. Soc., 59, (1998), p. 1161-1167.

[75]. Ray, C. S., Huang, W., Day, D. E. *Crystallization kinetic of Lithia-silica glasses: Effect of composition and nucleating agent*. J. of the American Ceramic Society. 70, (1987), p. 599-603.

[76]. Ray, C. S., Huang, W., Day, D. E. *Crystallization kinetic of Lithia-silica glasses: Effect of the sample characteristics and thermal analysis measurement techniques*. J. of the American Ceramic Society. 74, (1991), p. 60-66.

[77]. Xu, X. J., Ray, C. S., Day, D. E. *Nucleation and crystallization of Na₂O-2CaO-3SiO₂ glass by differential thermal analysis*. J. of the American Ceramic Society. 74, (1991), p. 909-914.

[78]. Marotta, A., Buri, A., Branda, F., Saiello, S., *Nucleation and crystallization of Li₂O.2SiO₂ glass-A DTA study, in Advanced in Ceramics*. Edited by Simmons, J. H., Uhlman, D. H. and Beall, G. H. American Ceramic Society, Columbus, OH. 4, (1982), p. 146-152.

[79]. Sinclair D.C. *Characterization of electro-materials using impedance spectroscopy*. Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio, 34, (1995), p. 55-65.

[80]. Grossmann, F. Propiedades Mecánicas de los Materiales. Universidad del Bío Bío, Facultad de Ingeniería, Departamento de Mecánica. Página consultada el 04 de Marzo del 2013 a las 15:42 horas:

http://zeus.dci.ubiobio.cl/~caaici/Apuntes/Materiales/Capitulos%20Libros/Groover/propiedades_mecanicas_de_los_materiales.pdf

- [81]. Sehgal, J., Nakao, Y., Takahashi, H., Ito, S. *Brittleness of glasses by indentation*. Journal of Materials Science Letters. 14, (1995), p. 167-169.
- [82]. Boccaccini, A.R. *Assessment of brittleness in glass-ceramics and particulate glass matrix composites by indentation data*. Journal of Materials Science Letters. 15, (1996), p. 1119-1121.
- [83]. Sehgal, J., Ito, S. *A new low-brittleness glass in the soda-lime-silica glass family*. Journal of the American Ceramic Society. 81, (1998), p. 2485-2488.
- [84]. Sehgal, J., Ito, S. *Brittleness of glass*. Journal of Non-Crystalline Solids. 253, (1999), p. 126-132.
- [85]. Ito, S. Structural study on mechanical behavior of glass. Journal of the Ceramic Society of Japan. 112, (2004), p. 477-485.
- [86]. Standard test method for microhardness of materials, ASTM E384-89 (Reaprobada en 1997).
- [87]. Norma GOSTH 10134-62. *Inorganic and Glass-Ceramic Materials. Method for the Determination of Chemical Resistence. Rusia*. 1962.
- [88]. Norma JIS R-3520. *Water Resistence Test*. Japón. 1983.
- [89]. Kim D. W., Kim J.R., Yoon S. H., Hong K. S., Kim C. K., *Microwave dielectric properties of low-fires $Ba_5Nb_4O_{15}$* . J. of the American Ceramic Society, 85, (2002), p. 2759-2762.
- [90]. Trióxido de Boro, B_2O_3 . International Chemical Safety Cards. SIAFA. Página consultada el 11 de Noviembre del 2011 a las 14:42 horas:
<http://www.siafa.com.ar/fisq/fisq-oxidodeboro.htm>
- [91]. Xu, X., Li, J., Yao, L. *The crystal nucleation of Li-Al-O-N glasses*, J. Shangai Inst. Build. Mater. 2, (1989), p. 104-109.
- [92]. Brito, R. A., Medeiros, F. F. P., Mendes, M. W. D., *Quantitative analysis of phases formed in the aluminothermic reduction of Ta_2O_5 by plasma*, J. of Alloys and Compounds, 464, (2008), p. 122-126.
- [93]. Nuñez, C., Roca, A., Jorba, J. *Comportamiento Mecánico de los Materiales, Volumen 2: Ensayos Mecánicos. Ensayos no destructivos*. Edit. Universidad de Barcelona. Barcelona, España (2004).

APÉNDICE 1

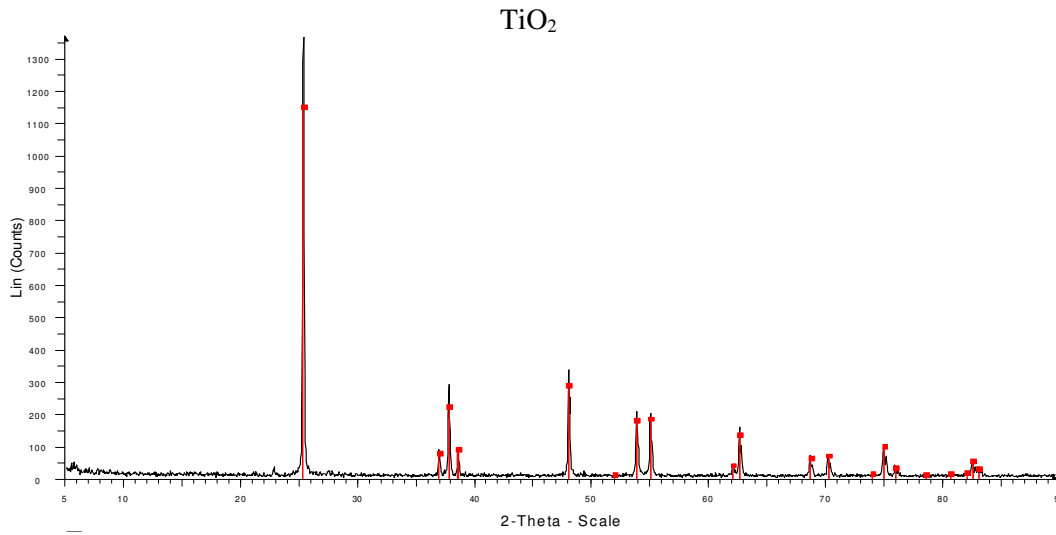


Figura 84. DRX del óxido de titanio, TiO_2 , (JCPDS 78-2486).

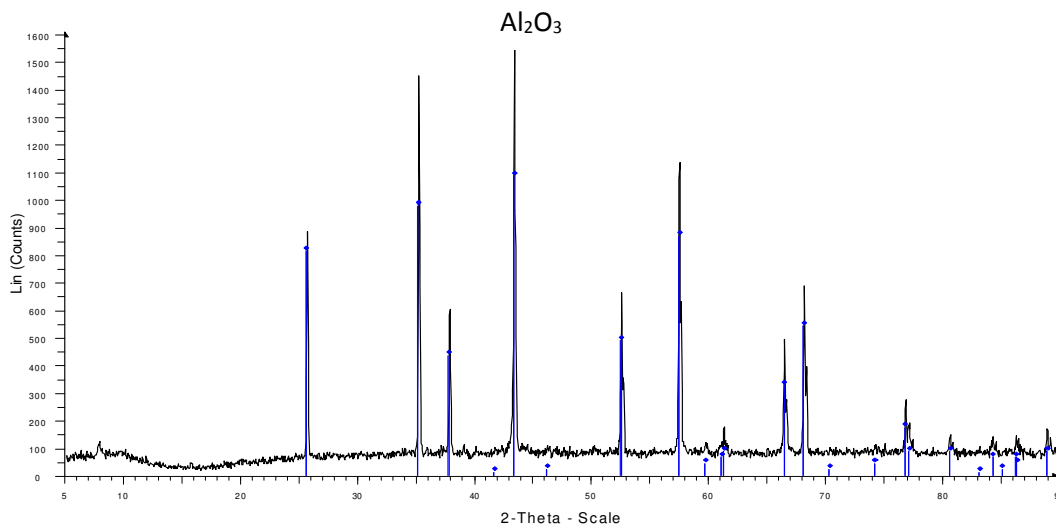


Figura 85. DRX del óxido de aluminio, Al_2O_3 , (JCPDS 10-0173).

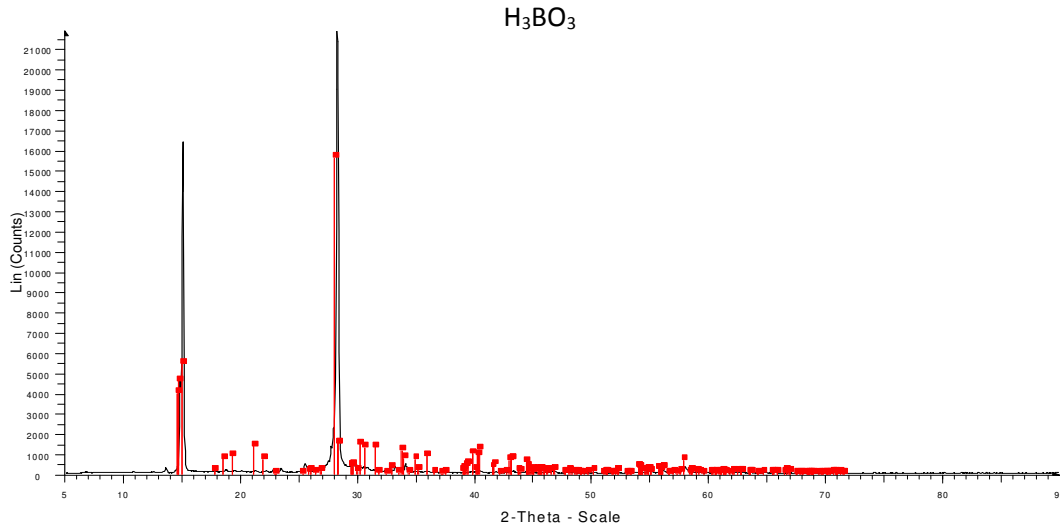


Figura 86. DRX del óxido de ácido bórico (H_3BO_3 , JCPDS 73-2158), precursor del óxido de boro, B_2O_3 .

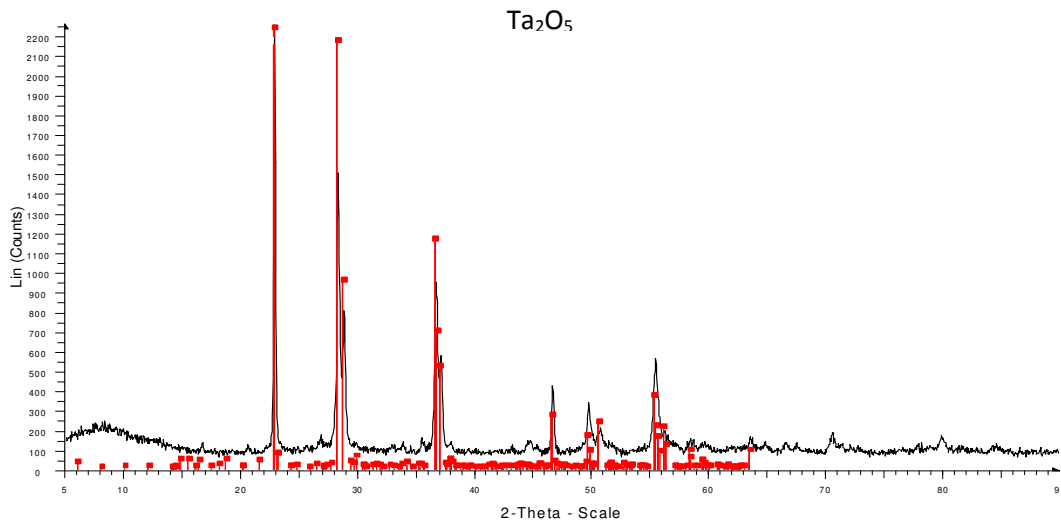


Figura 87. DRX del óxido de Tántalo Ta_2O_5 , (JCPDS 79-1375).

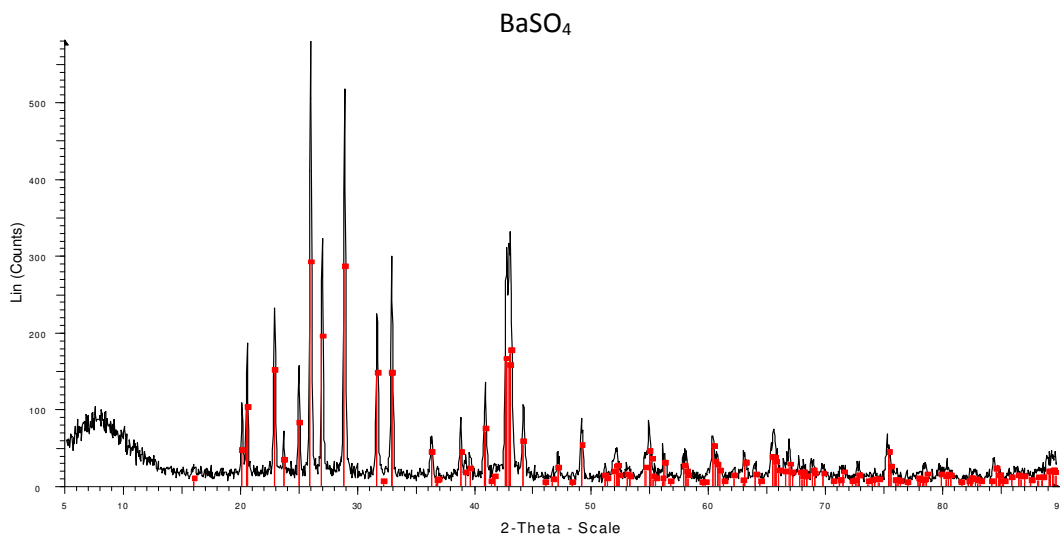


Figura 88. DRX del sulfato de bario (BaSO_4 , JCPDS 76-0213), precursor del óxido de bario BaO .

APÉNDICE 2



Figura 89. Fundido vaciado sobre placa de acero inoxidable.



Figura 90. Molde cilíndrico de acero inoxidable.



Figura 91. Molde rectangular de acero inoxidable.



Figura 92. Molde cilíndrico de grafito.