

36  
2ej



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

**CARACTERIZACION DE LA PIEZOCERAMICA  
(Pbo.88 Ndo.08) (Tio.98 Mn 0.02)03,  
MODIFICADA CON LA ADICION DEL 0.0656 %  
mol de Nd203, Y UNA APLICACION COMO  
SENSOR DE VIBRACION**



**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

**FISICO**

PRESENTA  
**DANIEL MONTOYA REYES**  
DIRECTOR M. en C. **RICARDO RUIZ BOULLOSA**

ANEXOS



FACULTAD DE CIENCIAS  
U.N.A.M.

FACULTAD DE CIENCIAS  
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

MEXICO, D.F.

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

1997



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

M. en C. Virginia Abrín Baule  
Jefe de la División de Estudios Profesionales de la  
Facultad de Ciencias  
P r e s e n t e

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo de Tesis: "CARACTERIZACION DE LA PIEZOCERAMICA (Pb<sub>0.88</sub> Nd<sub>0.08</sub>) (Ti<sub>0.98</sub> Mn<sub>0.02</sub>) O<sub>3</sub>, MODIFICADA CON LA ADICION DEL 0.0656% MOL DE Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y UNA APLICACION COMO SENSOR DE VIBRACION".

realizado por DANIEL MONTOYA REYES

con número de cuenta 8421763-3 . pasante de la carrera de Física

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis

Propietario M. EN C. RICARDO RUIZ BOULLOSA

Propietario DR. JOSE MANUEL SANIGER BLESA

Propietario FIS. ANDRES VALENTIN PORTA CONTRERAS

Suplente DR. FELIPE ORDUÑA BUSTAMANTE

Suplente DR. MAYO VILLAGRAN MUNIZ

Consejo Departamental de Física  
DR. ROBERTO ALEJANDRO RUELAS MAYORGA

**QUIERO DEDICAR ESTE TRABAJO A :**

**MIS PADRES :**

**MARIA LUISA Y ARMANDO**

**MIS HERMANOS :**

**RUBEN, ROSA MARIA, JOSE,  
GUILLERMO, JUAN ALBERTO  
Y MARGARITA.**

**MIS SOBRINOS :**

**AMARANTA, ANAHI, RAYMUNDO,  
MARIA, EDGAR, SEMIRAMIS Y  
EUNICE.**

**MI TIA :**

**ANSELMA.**

**A QUIENES AGRADEZCO POR SU CARÍO, SU  
CONFIANZA Y POR EL APOYO QUE SIEMPRE  
ME HAN BRINDADO.**

## AGRADECIMIENTOS :

Deseo agradecer especialmente a mi director de tesis M. en C. RICARDO RUIZ BOULLOSA, por haberme sugerido el presente tema como trabajo de tesis; además por todas las sugerencias y comentarios con los cuales este trabajo pudo concluir satisfactoriamente. Pero sobre todo por su paciencia infinita y el invaluable apoyo que me brindó durante la realización de este trabajo.

Agradezco a mis sinodales: Dr. JOSE MANUEL SANIGER BLESA, Dr. FELIPE ORDUÑA BUSTAMANTE, Dr. MAYO VILLAGRAN MUÑIZ y al Físico ANDRES V. PORTA CONTRERAS por la cuidadosa revisión que hicieron, así como por sus valiosos comentarios y sugerencias que sirvieron para enriquecer el presente trabajo.

A la Sección de Acústica del Centro de Instrumentos de la U.N.A.M. por todas las facilidades prestadas para la realización de este trabajo; particularmente al Ing. Antonio Pérez López por la ayuda que me brindó con algunas dudas que surgieron durante el trabajo experimental y con el manejo de equipo de laboratorio. Al M en C Arturo Orozco Santillan por sus comentarios y sugerencias durante el trabajo experimental.

Agradezco a la Sección de Materiales y Sensores del Centro de Instrumentos de la U.N.A.M, particularmente a la Química Josefina Elizalde Torres y al Dr. José Manuel Saniger Blesa por su asesoría durante la preparación y síntesis del material Piezocerámico. Al M.en C. José Ocotlan Flores Flores por su invaluable ayuda durante la preparación y síntesis del material piezocerámico.

Agradezco a la M. en C. Leticia Baños del Instituto de Materiales de la U.N.A.M por haber tomado los difractogramas del material piezocerámico

# INDICE

LISTA DE SIMBOLOS. ....	I
INTRODUCCIÓN GENERAL. ....	1
<b>CAPÍTULO 1 : Acerca de las piezocerámicas. ....</b>	<b>4</b>
1.1 Ferroelectricidad. ....	5
1.2 Piezoelectricidad. ....	10
1.3 Dominios eléctricos ....	12
1.4 Polarización y despolarización. ....	15
1.5 Piezocerámicas. ....	17
1.6 Piezocerámica (Pb,Ln)(Ti,Mn)O <sub>3</sub> . ....	21
<b>CAPÍTULO 2 : Horno de polarización de ferrocerámicas. ....</b>	<b>24</b>
2.1 Introducción. ....	25
2.2 Descripción del horno de polarización. ....	26
2.3 Desarrollo experimental. ....	29
2.4 Condiciones de polarización. ....	38
2.5 Conclusiones. ....	40
<b>CAPÍTULO 3 : Síntesis de la piezocerámica</b> (Pb <sub>0.98</sub> Nd <sub>0.02</sub> )(Ti <sub>0.98</sub> Mn <sub>0.02</sub> )O <sub>3</sub> + 0.0656 mol de Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	42
3.1 Introducción. ....	43
3.2 Procedimiento experimental. ....	46
3.3 Resultados. ....	51
3.4 Comentarios acerca de los resultados obtenidos. ....	65
3.5 Conclusiones. ....	67

<b>CAPÍTULO 4 : Caracterización y aplicación como sensor de vibración de la piezocerámica</b>	
<b>(Pb<sub>0.98</sub>Nd<sub>0.02</sub>)(Ti<sub>0.98</sub>Mn<sub>0.02</sub>)O<sub>3</sub> + 0.0656 mol de Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.</b>	<b>69</b>
<b>4.1 Introducción.</b>	<b>70</b>
<b>4.2 Procedimiento experimental.</b>	<b>74</b>
<b>4.3 Resultados.</b>	<b>78</b>
<b>4.4 Comentarios acerca de los resultados obtenidos.</b>	<b>89</b>
<b>4.5 Conclusiones.</b>	<b>92</b>
<b>CONCLUSIONES FINALES.</b>	<b>93</b>
<b>REFERENCIAS.</b>	<b>96</b>

LISTA DE SIMBOLOS.

$L_r$	Tierra rara.
$a$ y $c$	Parámetros de red de una celda unitaria.
$c / a$	Razón axial de una celda unitaria.
$(h \ k \ l)$	Coordenadas de plano (índices de Miller).
$t$	Factor de tolerancia.
$d_i$	Distancia entre planos.
$A^{+a}$ y $B^{+b}$	Iónes.
$R$	Radio iónico.
$K_p$ y $K_t$	Constantes de acoplamiento electromecánico.
$d_{1k}$ y $g_{1k}$	Constantes piezoeléctricas.
$h_{33}$	Constante de esfuerzo piezoeléctrico.
$S_{1k}$	Constante elástica.
$\sigma^E$	Razón de Poisson.
$C_{33}^D$	Constante de rigidez.
$P_s$	Polarización espontánea.
$E_0$	Campo de nucleación.
$E_c$	Campo coercivo.
$E_{rd}$	Campo de ruptura dieléctrica.
$E_s$	Campo de saturación.
$E_p$	Campo de polarización.
$C$	Capacitancia.
$K$	Constante dieléctrica.
$c$	Permitividad eléctrica de un material.
$c_0$	Permitividad eléctrica del vacío.
$c$	Constante de Curie de un material.
$T_c$	Temperatura de Curie.
$T_a$	Temperatura ambiente.
$t_p$	Tiempo de polarización.
$V$	Voltaje
$I_{es}$	Corriente de fuga.
$I_i$	Corriente de fuga intrínseca.
$I_p$	Corriente conducida a través de una cadena de impurezas.



$\rho$	Resistividad eléctrica de volumen.
$\rho'$	Resistividad eléctrica de un fluido con impurezas.
$\beta$	Coefficiente de expansión térmica de volumen.
$A$	Área.
$L$	Grosor.
$\omega$	Frecuencia angular.
$f_m$ y $f_n$	Frecuencias a la mínima y máxima impedancia eléctrica.
$f_p$ y $f_s$	Frecuencias de resonancia en paralelo y en serie.
$f_r$ y $f_a$	Frecuencias de resonancia y antiresonancia.

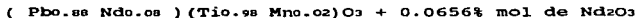
## INTRODUCCION GENERAL

Hoy en día, el estudio del ultrasonido tiene importancia teórica y práctica, los cristales de Cuarzo y las cerámicas se han utilizado intensivamente para producir y detectar ondas de ultrasonido. Las aplicaciones del ultrasonido son extensas; una técnica de uso generalizado es la de pulso-eco, donde un transductor ultrasónico genera un pulso que viaja a través de un medio y al llegar a un obstáculo se refleja y es detectado por el transductor. Esta técnica se aplica fundamentalmente en dos ramas de la medicina : diagnóstico de enfermedades y obstetricia; en la industria, su aplicación más importante se observa en el control de calidad de materiales. Ciertas aplicaciones del ultrasonido están limitadas por las condiciones de operación, por ejemplo; la temperatura de trabajo. La elaboración de nuevos materiales con características específicas solucionará este problema y originará nuevas aplicaciones. La dirección natural de este proceso es la investigación en materiales cerámicos, ya que estos permiten diversas modificaciones en sus características.

Un problema de instrumentación en Acústica, es medir la vibración de sistemas simples ó complejos. Para determinar los parámetros de vibración, se utilizan dispositivos tales como transductores capacitivos, potenciómetros de posición, bobinas dinámicas y transductores piezoresistivos; aunque hoy en día, el uso de acelerómetros piezoeléctricos predomina sobre los otros dispositivos [2]. Un acelerómetro piezoeléctrico cuenta con un elemento activo que generalmente es una piezocerámica ( ó en casos específicos un piezocristal ), una base, una masa sísmica y un resorte; estos elementos se acoplan en función de las características del acelerómetro. La cerámica más utilizada como elemento activo es el titanio-zirconato de plomo PZT, que se origina en la solución sólida  $PbTiO_3 - PbZrO_3$ .

El titanato de plomo ( $\text{PbTiO}_3$ ) es un material ferroeléctrico que puede adquirir propiedades piezoeléctricas. Su estructura es tetragonal ( ver figura 1.2 ), sus parámetros de red c y a proporcionan una gran razón axial c/a de 1.063, lo cual le da una alta polarización remanente, por lo cual puede ser útil para obtener elementos activos para acelerómetros, si no fuera por su porosidad, la cual le resta consistencia mecánica. Este problema se ha resuelto formando soluciones sólidas ó agregando aditivos [18,19]. Takeuchi y colaboradores estudiaron las propiedades de una modificación del  $\text{PbTiO}_3$  don de la sustitución del  $\text{Pb}^{2+}$  por una tierra rara trivalente ( la cual se designa como Ln ) y del  $\text{Ti}^{4+}$  por el Mn tetravalente, mejora las propiedades electromecánicas de la cerámica; el cambio es notable cuando Ln es Sm [24,25]. Esta propiedad favorece el uso de esta composición en transductores de frecuencia mayor que 5 Mhz. Además podría ser posible que esta composición o una modificación se usen en transductores de frecuencia menor que 5 MHz .

En esta tesis se estudió el caso particular de la composición :



la cual es una modificación de la cerámica de Takeuchi. Para sintetizar este material se utilizó la técnica convencional de preparación de cerámicas y para que adquiriera propiedades piezoeléctricas se utilizó un horno de polarización. La caracterización incluyó la determinación de los parámetros de red y la razón axial de la celda unitaria, la constante dieléctrica, la temperatura de Curie, las constantes de acoplamiento electromecánico  $K_p$  y  $K_t$ . Las medidas se llevaron a cabo de acuerdo a los procedimientos convencionales. Como auxiliar en la medición de las constantes  $K_p$  y  $K_t$  se preparó una cerámica PZT que obedece a la composición :



Los resultados obtenidos se compararon con los valores correspondientes a la composición de Takeuchi. Finalmente se utilizaron discos de la composición estudiada y de PZT como elementos activos de un dispositivo que se comporta aproximadamente como un acelerómetro; esto debido a que la construcción de un acelerómetro involucra problemas técnicos complejos. Se estableció una comparación de la respuesta del dispositivo operando con ambas cerámicas.

Esta tesis consta de 4 capítulos. En el Capítulo 1 se presenta una síntesis de las ideas básicas donde las piezocerámicas aparecen como un caso particular de los materiales ferroeléctricos. Por otra parte, en el Capítulo 2 se presenta el horno de polarización de ferrocerámicas, cuya operación está fundamentada en un estudio térmico y eléctrico de dos aceites electroaislantes, a saber: aceite de silicón y aceite de cártamo. En el tercer Capítulo se presenta una descripción de la elaboración de la composición estudiada, destacando la información de algunos parámetros como color y densidad aparente, ya que pueden ser usados como indicadores de la evolución del material. En el Capítulo 4 se presenta la caracterización de la composición estudiada y los resultados obtenidos con el dispositivo que opera aproximadamente como un acelerómetro. Se consideró necesario incluir conclusiones parciales en los capítulos 2, 3 y 4; para enfatizar que lo desarrollado en los mismos tiene importancia propia. Finalmente, se incluyen las conclusiones generales de la tesis y un comentario final.

## CAPITULO 1

### ACERCA DE LAS PIEZOCERAMICAS

- 1.1 FERROELECTRICIDAD.
- 1.2 PIEZOELECTRICIDAD.
- 1.3 DOMINIOS ELECTRICOS.
- 1.4 POLARIZACION Y DESPOLARIZACION.
- 1.5 PIEZOCERAMICAS.
- 1.6 PIEZOCERAMICA ( Pb , Ln ) ( Ti , Mn ) O<sub>3</sub> .

## 1.1 FERROELECTRICIDAD

Alrededor de 1655, Elie Seignette sintetizó la sal de Rochelle ( $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ). Los primeros estudios revelaron que este cristal exhibía una conducta dieléctrica particular; en 1921 J. Valasek identificó la analogía con la conducta ferromagnética del hierro estudiando la curva de histéresis de la polarización y el campo eléctrico aplicado. En 1933 I. V. Kurchatov presentó una teoría para explicar la ferroelectricidad. Busch y Scherer (1935) obtuvieron cristales KDP ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) y ADP ( $\text{AsH}_2\text{PO}_4$ ), los cuales exhiben ferroelectricidad y antiferroelectricidad respectivamente. De esta manera, el efecto eléctrico Seignette dejó de ser un fenómeno aislado [1].

Los materiales ferroeléctricos son dieléctricos no lineales que exhiben un ciclo de histéresis, entre cantidades tales como: polarización y campo eléctrico (figura 1.1), desplazamiento eléctrico y campo eléctrico. En consecuencia la polarización espontánea  $P_s$  y el campo coercivo  $E_c$ , son cantidades físicas que caracterizan primariamente a los materiales ferroeléctricos.

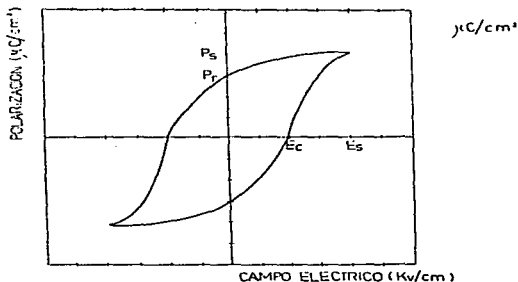


Figura 1.1 Curva de histéresis de un material ferroeléctrico.

Las interacciones térmicas, eléctricas y mecánicas de los materiales ferroeléctricos con un agente externo, conducen a modificaciones en la estructura cristalina y en consecuencia se observa un cambio en las propiedades ferroeléctricas. Particularmente la fase ferroeléctrica se presenta en cada material en un intervalo de temperatura característico. Al extremo superior de este intervalo se le llama temperatura de Curie  $T_c$ . Por arriba de esta temperatura, el material entra en una fase paraeléctrica en la cual pierde sus propiedades ferroeléctricas. En la siguiente figura, se muestra el caso del titanato de plomo ( $PbTiO_3$ ).

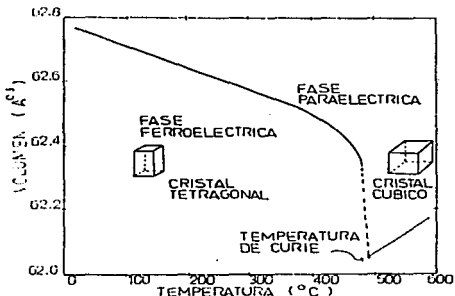


Figura 1.2 Cambios de fase en el  $PbTiO_3$

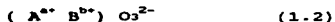
La permitividad eléctrica  $\epsilon$  de los materiales ferroeléctricos se incrementa con la temperatura, tomando un valor máximo en una transición de fase, por ejemplo en la transición de fase ferroeléctrica a paraeléctrica; donde luego de superar este punto  $\epsilon$  decae de acuerdo a la ley de Curie-Weiss ( la razón  $\epsilon / \epsilon_0$  es la constante dieléctrica del material ) :

$$\epsilon / \epsilon_0 = C / ( T - T_0 ) \quad (1.1)$$

Donde C es la constante de Curie del material y T<sub>0</sub> es una temperatura próxima a T<sub>c</sub>. La transición de la fase ferroeléctrica a paraeléctrica puede suceder rápidamente y se le llama transición de primer tipo; en contraste si sucede suavemente se tiene una transición del segundo tipo.

Los cristales, por su simetría, se agrupan en 32 clases de las cuales 21 son asimétricos (no centrosimétricos) y definen una clase polar [2]; los materiales ferroeléctricos pertenecen a esta clase y clasificarse en cuatro tipos [3].

tipo 1: son óxidos que cristalizan como octaedros (figura 1.3), y forman el grupo:



En un punto cercano al centro geométrico de cada octaedro se ubica el ión B, donde *b* varía de 3 a 6; Los iones de oxígeno se ubican en las esquinas del octaedro donde son compartidos por seis celdas adyacentes. Los iones A ocupan lugares interoctaedrales, donde *a* puede asumir un valor entre 1 y 3, (los valores permitidos son enteros).

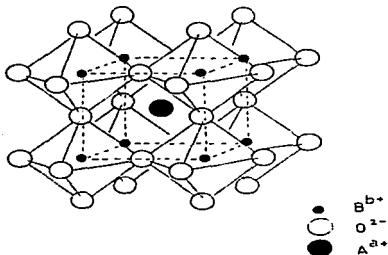


Figura 1.3 Esquema de la estructura del tipo 1.



Los iones  $B^{b+}$  y  $O^{2-}$  forman un dipolo eléctrico proporcionando así, una polaridad resultante a la celda. Con el incremento de la temperatura se modifica la distancia entre los iones y para temperaturas mayores o iguales que  $T_c$  el dipolo se cancela.

- tipo 2 : Son óxidos que cristalizan como tetraedros, el ión  $B^{b+}$  ocupa una posición cercana al centro del tetraedro, puede asumir un valor entero entre 4 y 6. En cada una de las esquinas de los tetraedros se encuentra el ión  $O^{2-}$ , los iones  $A^{a+}$  están distribuidos entre los tetraedros. En esta clase la polaridad de la celda se atribuye al desplazamiento de los iones A y B, con respecto a O; así como a la rotación respecto a un eje particular.

-tipo 3 : Son compuestos con un enlace de hidrógeno, esta clase la forman tres familias: La primera obedece a la fórmula general:



(1.3)

Donde A es un metal alcalino,  $B = H, D$  y  $C = P, As$ . Se forma a partir de los tetraedros  $CO_4$ , enlazados por el átomo de hidrógeno, el átomo A puede ubicarse a una distancia  $c/2$ . El aminoácido glicina sirve de base de la segunda familia. La sal de Rochelle es la base de la tercera familia.

-tipo 4 : Son una clase especial de polímeros que al ser sometidos a la acción combinada de esfuerzos mecánicos, térmicos y eléctricos adquieren una polarización resultante.

La cerámica  $BaTiO_3$  es un ejemplo de sustancia que pertenece al tipo 1. Los cristales  $Pb_3Ge_3O_{11}$  y  $\beta-Gd_2(MoO_4)_3$  pertenecen al tipo 2. El cristal KDP pertenece a la primera familia del tipo 3 (figura 1.4), el cristal TGS forma parte de la segunda familia. El polímero Difloruro de polivinilo PVDF  $(CH_2CF_2)_n$ , pertenece al tipo 4 (figura 1.5).

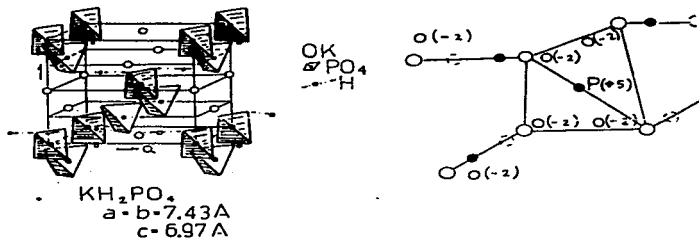


Figura 1.4 Estructura del KDP. (a) Celda unitaria (b) Enlaces de hidrógeno. (tomada de Mason [1]).

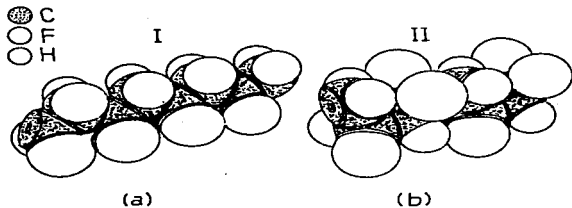


Figura 1.5 Estructura molecular del PVDF. (a) Forma 1 (b) forma 2 (tomada de Y.Xu [15]).

## 1.2 PIEZOELECTRICIDAD

En 1880, P. Curie y P.J. Curie observaron que en cierta clase de cristales está presente el efecto piezoeléctrico directo. Este fenómeno se presenta al aplicar un esfuerzo mecánico sobre un cristal el cual adquiere carga superficial, cuya magnitud es directamente proporcional al esfuerzo aplicado y donde el signo de la carga cambia cuando el esfuerzo se convierte de tensión en compresión. El efecto piezoeléctrico inverso lo identificó teóricamente Lippman en 1881, estableciendo que si se coloca carga eléctrica en la superficie del cristal, se produce una deformación mecánica; posteriormente los hermanos Curie verificaron experimentalmente esta predicción.

La clase de cristales que exhiben propiedades piezoeléctricas son asimétricos, esta propiedad los identifica como materia ferroeléctrica. El cristal de Cuarzo natural y artificial se ha utilizado en aplicaciones diversas con buenos resultados, la sal de Rochelle ha sido utilizada considerando que la transformación de energía eléctrica en mecánica y viceversa, es más eficiente si se compara con el Cuarzo. El cristal KDP ha sido utilizado en la producción de vibración de alta frecuencia. Actualmente tienen gran importancia las piezocerámicas ya que exhiben propiedades piezoeléctricas lineales si la intensidad del esfuerzo aplicado no supera un valor crítico.

Cuando se aplica un campo eléctrico de frecuencia variable a una cerámica, ésta puede oscilar con una frecuencia específica; se establece que las direcciones  $(X, Y, Z)$  corresponden a  $(1, 2, 3)$ . En un modo el modo planar resulta al aplicar un campo eléctrico en la dirección 3 y se obtiene una respuesta mecánica en las direcciones 1 y 2. Otros modos de vibración son: grosor y corte. En el modo de corte se usan los subíndices 4, 5, 6. Cada modo está caracterizado por un coeficiente de acoplamiento electromecánico, que se define como la raíz cuadrada de la razón entre la energía aplicada y la energía almacenada. La letra  $K$  con dos subíndices designa un coeficiente de acoplamiento, donde el primero corresponde a la dirección del campo eléctrico aplicado y el otro a la dirección de la respuesta mecánica.

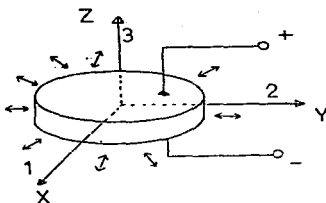


Figura 1.6 Disco que oscila en el modo planar.

Las constantes  $d_{1k}$  y  $g_{1k}$  regulan la actividad piezoeléctrica. Así  $d_{1k}$  es una medida de la densidad de carga por unidad de esfuerzo (ó la deformación por unidad de campo). La constante  $g_{1k}$  proporciona una medida del campo por unidad de esfuerzo (ó la deformación por unidad de densidad de carga).

Las relaciones entre los coeficientes de acoplamiento y las constantes piezoeléctricas, de acuerdo al modo particular de vibración están dadas por las siguientes ecuaciones [9].

$$K_p^2 = 2d_{31}^2 / (\epsilon_{33}^T [s_{11}^E + s_{12}^E]) = 2k_{31}^2 / (1 - \sigma^E) \quad (1.3)$$

$$K_{15}^2 = d_{15}^2 / (\epsilon_{11}^T s_{55}^E) \quad (1.4)$$

$$K_t^2 = h_{33}^2 \epsilon_{33}^D / c_{33}^D \quad (1.5)$$

Donde  $K_p$ ,  $c_{1k}$ ,  $s_{1k}$ ,  $h_{33}$  y  $c_{33}$  son constantes, de acoplamiento electro-mecánico (modo planar), dieléctrica, elástica, de esfuerzo piezoeléctrico y de rigidez, respectivamente.

Las relaciones corresponden a los modos: radial, corte y grosor respectivamente.

### 1.3 DOMINIOS ELECTRICOS

Si en una región de un cristal simple (monocristal) los dipolos eléctricos presentan una orientación única, se genera un dominio eléctrico. Algunos cristales son considerados monodominios, por ejemplo: si la orientación de los dominios es perpendicular a la superficie, se tiene un cristal C, al cual se le considera un monodominio  $\epsilon$ . De igual manera se tiene un monodominio  $\mu$ , cuando los dipolos son paralelos a la superficie del cristal. Estudios ópticos de polarización, han mostrado a los dominios  $\epsilon$  como zonas oscuras, y a los dominios  $\mu$  como zonas brillantes, excepto cuando la dirección de polarización eléctrica es paralela o perpendicular a la dirección de polarización de la luz incidente [1].

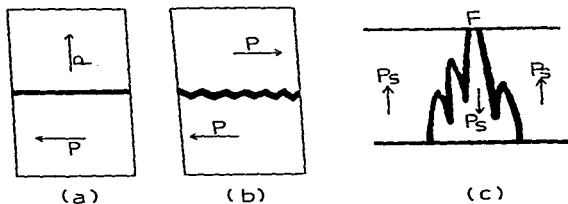


Figura 1.7 Esquema de tipos paredes (a) Pared de 90°, (b) Pared de 180° ( cortina plegada ) y (c) Pared de 180° ( delimita agujas ).

Los dominios adyacentes con diferente orientación están separados por una zona de transición a la cual se le ha dado el nombre *pared*, (figura 1.7). Una *pared de 90°* es aquella donde la dirección del eje polar de los dominios adyacentes forman entre sí, un ángulo de 90°. Puede observarse como una línea oscura a 45° ó 0° en el plano superficial del cristal. Empleando monocristales . [101] ( donde los electrodos del cristal guardan un ángulo de 45° con respecto al eje de polarización ), de BaTiO<sub>3</sub> a temperatura ambiente, Little observó paredes de aproximadamente 0.4 μm de grosor, con un ángulo de 44°15' y además observó la oscilación de las paredes bajo la interacción con un campo de frecuencia variable; para un campo de cierta intensidad y cierta frecuencia una pared se divide en dos, con una distancia de separación  $x$  conocida como *amplitud de pared* [5].

Los dominios adyacentes antiparalelos están separados por una *pared de 180°*, para destacar su presencia se debe aplicar un campo eléctrico perpendicular a la dirección de polarización [6]. Merz encontró que el grosor de esta clase de pared es del orden de una constante de red, en monocristales de BaTiO<sub>3</sub> a temperatura ambiente [4]. Un estudio detallado de topografía por rayos X en cristales BaTiO<sub>3</sub>, ha mostrado la existencia de tres tipos de paredes de 180° [7]. La primera clase presenta una forma similar a una *cortina plegada*, la segunda delimita grupos de *agujas* y la tercera aísla dominios de *inversión* que presentan formas complejas (figura 1.7).

Los dominios exhiben una conducta dinámica bajo interacciones del tipo mecánico, eléctrico o térmico. La dirección del eje de polarización de un monodominio cambia con la *nucleación* de nuevos dominios en su interior. Si se aplica un campo eléctrico constante de intensidad  $E_0$ , aparecen triángulos alargados (figura 1.8); estas *agujas* son nuevos dominios con el eje de polarización alineado en la dirección del campo aplicado, su crecimiento es unidireccional y en fracciones de segundo alcanzan el lado opuesto del cristal. En ausencia de campo estos dominios disminuyen de tamaño hasta desaparecer parcial ó totalmente.

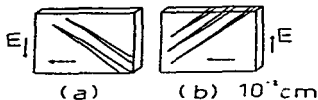


Figura 1.8 Nucleación  $90^\circ$  (a)  $E > 0$  y (b)  $E < 0$ .

La nucleación de dominios de  $90^\circ$  y de  $180^\circ$  ha sido estudiada ampliamente [4,5]. La intensidad de campo  $E_0$  a la cual se inicia la nucleación, así como el número de agujas  $N$ , dependen del tipo de monocristal y de la temperatura. En monocristales  $BaTiO_3$ , es mayor que  $2 \text{ kV/cm}$  y es casi constante hasta una temperatura crítica, donde disminuye rápidamente hasta cero en la temperatura de Curie. La nucleación de dominios de  $180^\circ$ , cambia gradualmente la dirección de la polarización resultante en un tiempo  $t$ ; la rapidez con la que se realiza la inversión es función del campo aplicado y de la temperatura, y es característica en cada material. La nucleación de dominios de  $90^\circ$  y de  $180^\circ$  pueden coexistir en un monocristal dando origen a una serie de fenómenos complejos.

Observaciones en monocristales de  $BaTiO_3$  realizadas por Akaba y colaboradores [6] han mostrado que pocos segundos después que un monodominio interacciona con un campo eléctrico, aparecen en la superficie agujas, que pueden cubrir regiones de  $(10 \times 15 \mu\text{m})^2$ . Estos dominios definen cúmulos, los cuales se distribuyen en la superficie del monocristal. Los mecanismos involucrados en el proceso de evolución de la inversión de la polarización no han sido comprendidos totalmente, por lo que hoy en día se le considera un problema abierto.

## 1.4 POLARIZACION Y DESPOLARIZACION

Se considera a las cerámicas ferroeléctricas no polarizadas un arreglo de cristales orientados al azar. Cuando se aplica un esfuerzo mecánico o eléctrico se logra una reorientación parcial de los dipolos, y en consecuencia una polarización resultante diferente de cero. Parte de la polarización adquirida se conserva en ausencia del esfuerzo, generando así una polarización remanente. El orden inducido se debe a la reorientación de dominios en una dirección cercana al esfuerzo aplicado.

En las cerámicas coexisten diferentes clases de reorientación que modifican individualmente la polarización resultante. En la simetría tetragonal están presentes las reorientaciones  $90^\circ$  y  $180^\circ$  de dominios, donde destaca por su contribución el tipo  $90^\circ$ . Para la simetría romboédral se tienen las reorientaciones  $71^\circ$ ,  $109^\circ$  y  $180^\circ$ ; el primer tipo y el segundo contribuyen en la misma proporción superando a la reorientación  $180^\circ$ . Finalmente, en la simetría ortorrómbica las reorientaciones  $120^\circ$  y  $60^\circ$  contribuyen en la misma proporción y prevalecen sobre el tipo  $90^\circ$  y  $180^\circ$ . Un estudio detallado realizado por Baerwald [10], muestra que el porcentaje ideal de la polarización adquirida por una cerámica depende de su estructura cristalina. Comparativamente, una cerámica con simetría tetragonal, puede obtener el 83.1% de la polarización de un monocristal del mismo material. Si consideramos a  $P_0$  como la polarización de un monocristal con simetría tetragonal, idealmente una cerámica del mismo material tendría una polarización  $P = 0.831 P_0$ . De manera análoga, en las simetrías romboédral y ortorrómbica se alcanzan polarizaciones de hasta 86.6% y 91.2% respectivamente.

Se ha observado que las ferrocerámicas se deforman mecánicamente cuando interactúan con un campo eléctrico, tal deformación es positiva (expansión) en la dirección paralela al campo aplicado y negativa (contracción) en la dirección perpendicular a él. El tamaño de la deformación depende de la intensidad de campo y de la composición y estructura de la cerámica.



Esta conducta ha sido asociada con los procesos de reorientación de dominios donde el tipo  $180^\circ$  es un caso especial. Rosenthal estudió el caso de la simetría tetragonal encontrando que una reorientación  $90^\circ$  perfecta implica una deformación dada por la relación :

$$\text{deformación} = 0.37 (c/a - 1) \quad (1.6)$$

De esta relación, se deduce que la reorientación  $90^\circ$  disminuye con la razón axial  $c/a$ . Berlincourt y Krueger [11] observaron en una cerámica PZT el 58% y 42.3% de reorientación  $90^\circ$  perfecta, para un campo eléctrico aplicado diferente de cero é igual a cero respectivamente. Este resultado muestra que la reorientación  $90^\circ$  no es completa y que en ausencia del campo se pierde parte de ella. Debe mencionarse que la reorientación  $180^\circ$  es virtualmente completa.

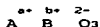
Los esfuerzos mecánicos modifican la condición de polarización de las ferrocerámicas, ya que inducen la reorientación de dominios. El porcentaje de reorientación depende de la clase de esfuerzo, particularmente, el esfuerzo de compresión es más eficiente que el de tensión. Subbarao y colaboradores [12] observaron que en la cerámica  $\text{BaTiO}_3$ , la reorientación  $90^\circ$  es mayor en la compresión que en la tensión. Al aplicar un esfuerzo de compresión en la dirección polar de la ferrocerámica aparece una carga superficial  $q$  que se atribuye al efecto piezoeléctrico y al proceso de reorientación de dominios. El primer factor es preponderante para esfuerzos pequeños y el segundo destaca para esfuerzos mayores. En el proceso de reorientación un tipo crece consumiendo al que contribuye menos a la polarización resultante; en la simetría tetragonal el tipo  $90^\circ$  aumenta al disminuir la reorientación  $180^\circ$ . Se ha estudiado el efecto de los esfuerzos mecánicos sobre una cerámica en corto circuito [11]; al aumentar el esfuerzo la polarización resultante disminuye tendiendo a cero. En la cerámica PZT adicionada con  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  un esfuerzo de  $52 \times 10^3 \text{ Pa}$  es suficiente para perder el 90% de la polarización remanente [11].

El estado de polarización de las cerámicas ferroeléctricas bajo ciertas condiciones térmicas, es un estado de equilibrio inestable. A temperatura ambiente los esfuerzos internos del tipo mecánico o eléctrico presentes en la cerámica inducen cambios en los dominios eléctricos. Así, algunas cantidades físicas asociadas a estos materiales evolucionan en el tiempo; particularmente las que lo caracterizan como ferroeléctrico y como oscilador. Esta conducta se ha observado en la constante dieléctrica, en la frecuencia de resonancia, en los factores de acoplamiento electromecánico, etc [13] .

El proceso físico anterior es conocido como *envejecimiento*. Con el relajamiento de esfuerzos, las cerámicas evolucionan hacia un *equilibrio estable*. Se ha reconocido que el movimiento de paredes de dominios eléctricos es un mecanismo de relajación. Ikegami y Ueda [14] realizaron un estudio al respecto usando una cerámica  $BaTiO_3$  previamente calentada hasta la temperatura de Curie, la cual inicialmente tenía una distribución de dominios orientados al azar; observaron que luego de cierto tiempo el material logró una distribución regular de dominios  $90^\circ$  los cuales ocuparon *franjas* (regiones rectangulares). De estas observaciones se desprende que las ferrocerámicas pueden reducir los esfuerzos internos, modificando la distribución de dominios  $90^\circ$  para así evolucionar hacia un estado estable.

## 1.5 PIEZOCERAMICAS

Las cerámicas ferroeléctricas policristalinas que pueden adquirir y conservar propiedades piezoeléctricas como consecuencia de un proceso de polarización, se les llama *piezocerámicas*. La celda unitaria de estas cerámicas presentan simetría tetragonal, ortorrómbica ó romboédral. Su estructura es del tipo *perovskita*, que obedece a la fórmula general:



(1.7)

Donde  $a$  varía de 1 a 3,  $b$  de 3 a 5 ; el radio iónico de  $A^{a+}$  es mayor que el de  $B^{b+}$ . La importancia de esta estructura reside en la diversidad de iones que pueden integrarla, y en su capacidad de permanecer estable aún fuera del caso ideal; la cual esta determinada por el factor de tolerancia  $t$  ( ecuación 1.8 ), que depende de los radios iónicos de los elementos que integran la celda.

$$t = (R_A + R_o) / (R_B + R_o) \sqrt{2} \quad (1.8)$$

Donde  $R_A, R_B$  y  $R_o$  son los radios iónicos de los iones  $A^{a+}, B^{b+}$  y  $O^{2-}$  respectivamente, 0.9 es el límite inferior de estabilidad y 1.1 el límite superior, de tal manera que una celda con un valor de  $t$  entre estos límites es una celda estable [2]. Debido a que las piezocerámicas adoptan una estructura perovskita pertenecen al tipo 1 de los materiales ferroeléctricos.

El número de compuestos que integran las piezocerámicas determinan un criterio de clasificación en sistemas, así se tiene el *sistema simple*, el *sistema binario*, el *sistema ternario* etc. El sistema simple cuenta con 3 iones, está integrado por las cerámicas  $BaTiO_3$ ,  $PbTiO_3$ ,  $KNbO_3$ ,  $NaNbO_3$ ,  $LiNbO_3$  etc. Un estudio del comportamiento dieléctrico de la cerámica  $BaTiO_3$ , condujo a Roberts a identificar en 1947 sus propiedades piezoeléctricas. Esta cerámica presenta tres cambios de simetría con la temperatura: ( romboédral - ortorrómbica a  $-90^\circ C$ , ortorrómbica-tetragonal a  $0^\circ C$  y tetragonal-cúbica a  $120^\circ C$ ). La polarización espontánea es de  $26 \mu C/cm^2$ , la transición de fase de materia ferroeléctrica a paraeléctrica se produce en  $120^\circ C$  [3,15]. Aunque el uso de esta cerámica ha disminuido, aún se desarrollan estudios donde se agregan elementos para adaptarla a los requerimientos actuales.

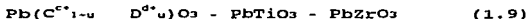
En 1951 Roberts observó la ferroelectricidad de la cerámica  $\text{PbTiO}_3$ . Para obtenerla se mezclan  $\text{PbO}$  y  $\text{TiO}_2$  y se sinterizan a  $1100^\circ\text{C}$ , pero se obtienen piezas frágiles y porosas. A partir de un estudio detallado de rayos X, calorimetría y permitividad relativa (constante dieléctrica), Shirane y Hoshino [17] observaron que la transición de fase de materia ferroeléctrica a paraeléctrica se presenta a una temperatura de  $490^\circ\text{C}$ . El estudio de rayos X reveló que en el intervalo  $[480, 490]^\circ\text{C}$ , el volumen de la celda cristalina cambia subitamente; además observaron un máximo agudo en la curva de calor específico Vs temperatura. Su razón axial c/a de 1.063 está asociada con una gran polarización espontánea lo que le permite tener excelentes propiedades piezoeléctricas.

Matthias y colaboradores encontraron en 1949, que el  $\text{KNbO}_3$  exhibe propiedades ferroeléctricas. La transición de materia ferroeléctrica a paraeléctrica se presenta en  $435^\circ\text{C}$ ; a pesar de tener un gran polarización espontánea ( $30\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) su respuesta piezoeléctrica es débil.

Algunos compuestos pueden combinarse para formar un sistema doble, la composición resultante contiene 4 iones; por ejemplo el  $\text{PbTiO}_3$  se puede combinar con el  $\text{BaTiO}_3$ , el  $\text{PbZrO}_3$ , el  $\text{PbHfO}_3$  etc, por otra parte el  $\text{KNbO}_3$  se puede combinar con el  $\text{NaNbO}_3$ . -La solución sólida  $\text{BaTiO}_3$  -  $\text{PbTiO}_3$ , fue estudiada por Shirane, Susuki y Takeda [18, 19]; encontraron que la razón axial c/a adquiere los valores extremos 1.01 y 1.063, además identificaron el incremento de la temperatura de Curie con el aumento en la proporción de plomo. También observaron el cambio repentino de la contracción térmica de la celda unitaria en la vecindad de la transición de fase y que este efecto aumenta con el contenido de plomo; este hecho fue confirmado con la medida de la variación del calor específico con la temperatura. -La solución sólida  $\text{PbZrO}_3$  -  $\text{PbTiO}_3$  esta descrita por la relación  $\text{Pb}(\text{Zr}_x \text{Ti}_{1-x})_{1-x}$ , presenta una transición de fase morfotrópica en  $x = 0.53$ , (de tetragonal a romboédral). Esta transición fue estudiada por Jaffe, Rott y Marzullo [20] y encontraron que algunas cantidades físicas como la constante dieléctrica y el coeficiente electro-mecánico  $k_p$  aumentan asintóticamente en la vecindad de ese punto; en  $x = 0.06$  se presenta una fase antiferroeléctrica.

- La solución sólida  $\text{KNbO}_3 - \text{NaNbO}_3$  descrita por la relación  $(\text{K}_x - \text{Na}_x)\text{NbO}_3$ , da origen a piezocerámicas que pueden usarse en altas frecuencias ( del orden de 100 Mhz ), para mejorar sus propiedades se sinteriza bajo presión.

A partir de 1965 se estudian las propiedades de los sistemas ternarios [2], el grupo más importante está formado por la solución sólida



Donde  $c = 2,3$ ,  $d = 5,6$  y  $u = 1/2, 2/3$ . El sitio C puede estar ocupado por los elementos: Mg, Mn, Co, Sc, Cr, Fe, Nb etc. El sitio D por elementos tales como: B, Nb, Sb, Te etc. -La solución sólida  $x\text{Pb}(\text{Mg } 1/3 \text{ Nb } 2/3)\text{O}_3 - y\text{PbTiO}_3 - z\text{PbZrO}_3$  origina la cerámica PCM ; la cual se utiliza como relajador ferroeléctrico, ya que exhibe una transición de fase paraeléctrica a ferroeléctrica difusa. Para optimizar su funcionamiento se define un polígono que acota la composición de la cerámica.

Los sistemas cuaternarios aparecieron en 1970, un ejemplo es la cerámica de Tubouchi, cuya solución sólida obedece la relación:



La existencia de la gran diversidad de piezocerámicas confirma que la estructura perovskita admite modificaciones que altera , sus propiedades físicas. Si los iones  $\text{A}_2, \text{B}_2$  cuentan con un radio iónico similar y la misma valencia que el ión que sustituyen al incorporarse al compuesto :



Pueden dar origen a los siguientes sistemas:

- 1)  $(A_1^{+n} A_2^{+n}) B_2^{+n} O_3^{2-}$
- 2)  $A_1(B_1^{+n} B_2^{+n}) O_3^{2-}$  (1.12)
- 3)  $(A_1^{+n} A_2^{+n}) (B_1^{+n} B_2^{+n}) O_3^{2-}$

Cuando  $A_2$  y  $B_2$  tienen diferente valencia que  $A_1$  y  $B_1$ , para conseguir una carga resultante cero; se producen vacancias del elemento que es substituido ó del oxígeno presente. Una red cristalina con vacancias presenta un comportamiento característico, particularmente las vacancias Pb se comportan como centros de carga negativa con valencia -2, y se observa una conducción de agujeros. El ión que sustituye se comporta como un donador (centro de carga positiva), a esta clase de iones se les denomina iones suaves. Para cierta concentración los agujeros atraen electrones del donador de tal manera que se incrementa la resistividad total. Cuando los iones que sustituyen tienen valencia menor que el ión por substituir, se les considera aceptores ya que producen vacancias de oxígeno.

## 1.6 PIEZOCERAMICA ( Pb, Ln ) ( Ti, Mn ) O<sub>3</sub>

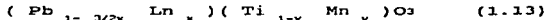
Como se mencionó en la sección anterior, la piezocerámica PbTiO<sub>3</sub> presenta propiedades piezoeléctricas excelentes, pero no se utiliza debido a su fragilidad. Para mejorar sus características mecánicas, Ueda e Ikegami [22] agregaron impurezas al PbTiO<sub>3</sub> y obtuvieron cerámicas con una porosidad de hasta 2.9%. Resolviendo así, el problema de la falta de consistencia mecánica. Las cerámicas que obtuvieron presentaron una resistividad de hasta  $7 \times 10^9 \Omega \text{cm}$  a 200°C; con lo cual se facilita el proceso de polarización

Se ha sugerido que la ruptura de la cerámica  $PbTiO_3$ , se debe a la presencia de esfuerzos internos, que disminuyen con la razón axial  $c/a$ , se sabe que un factor significativo es el tamaño de grano. Concretamente, Ueda [23] observó que cuando se agregan algunos aditivos a la composición, una parte se *disuelve en la red* y el resto se ubica en las *fronteras de grano* actuando como catalizador en el crecimiento de grano ó como un elemento que incrementa la fuerza de unión entre granos. Un resultado fundamental de su investigación es haber identificado el incremento en la diferencia entre los factores  $K_{31}$  y  $K_{33}$  lo cual atribuyeron a la anisotropía del cristal.

Takeuchi [24,25] y colaboradores obtuvieron una piezocerámica que pertenece al grupo :



El ión  $A_2$  es una tierra rara con  $z= 3$ , se utilizó a Mn como ión  $B_2$ , donde  $z= 4$ . La *sustitución de iones*, fue parcial. Para conservar la neutralidad de la carga el ión  $A_2$  provoca *vacancias  $Pb^{2+}$* . La relación que describe esta familia de cerámicas es:



Donde Ln puede ser alguna de las siguientes tierras raras: La, Pr, Nd, Sm y Gd. Encontraron que la composición donde  $x= 0.08$ ,  $y= 0.02$  ofrece una respuesta interesante, las cerámicas que obtuvieron lograron una alta *densificación* (99% de la densidad teórica). El tamaño de *poro* se ubicó en el intervalo  $[3,5]\mu m$ .

Los resultados anteriores se apoyan físicamente en la variación de la razón axial  $c/a$ , ya que los aditivos se disuelven en la red. La razón axial presentó el intervalo de cambio  $[1.035, 1.055]$  cuyos valores extremos corresponden a los elementos La y Gd.

Lo anterior muestra que la razón axial de la celda unitaria disminuye al aumentar el radio iónico. La temperatura de Curie presentó una conducta análoga, es decir, decreció con el aumento del radio iónico de la tierra rara agregada, el intervalo de variación fue :  $[366,338]^{\circ}\text{C}$ . La constante dieléctrica también se altera, para el Nd y el La se supera el valor de 200 asociado al  $\text{PbTiO}_3$  ; para el Sm y el Gd se reduce por abajo de 200.

Estas piezocerámicas exhiben una conducta que depende de las condiciones de polarización, por ejemplo, la constante dieléctrica disminuye al aumentar el campo de polarización, un campo de una intensidad de 6 Kv/mm provoca para el La un decremento del 8.7% y para el Gd el 2.6 % .Por otra parte, las propiedades electromecánicas también son afectadas, el coeficiente  $K_t$  aumenta con el campo de polarización observándose un incremento notable en las tierras raras con radio iónico pequeño. El coeficiente  $K_p$  aumenta con el campo de polarización excepto para el Sm; esta conducta genera un aumento en la anisotropía del acoplamiento electromecánico. Esta propiedad singular favorece el que ésta composición se utilice en transductores que operan en frecuencias mayores que 5 MHz.



## CAPITULO 2

### HORNO DE POLARIZACION DE FERROCERAMICAS.

- 2.1 INTRODUCCION.
- 2.2 DESCRIPCION DEL HORNO DE  
POLARIZACION.
- 2.3 DESARROLLO EXPERIMENTAL.
- 2.4 CONDICIONES DE POLARIZACION.
- 2.5 CONCLUSIONES.

Las cerámicas ferroeléctricas que presentan una distribución de dominios orientados al azar, muestran una polarización resultante nula. Para que exhiban propiedades piezoeléctricas es necesario la reorientación de los dominios; este proceso puede resultar como consecuencia de la interacción térmica, mecánica o eléctrica con el alrededor. En particular, se puede inducir un estado de polarización colocándola en un campo eléctrico de cierta intensidad. Se ha observado experimentalmente que al superar un campo eléctrico  $E_c$  la reorientación conduce a una polarización resultante no nula; y una intensidad mayor genera un incremento en la polarización.  $E_c$  presenta un valor característico que depende de factores estructurales; para las cerámicas  $BaTiO_3$  y  $PbTiO_3$  tiene asociado un valor de 500 V/mm y 675 V/mm respectivamente [26,15]. Se considera a la intensidad de campo  $E_c$  un límite inferior para la polarización y el límite superior se relaciona con la ruptura dieléctrica del material, el cual sucede para una intensidad de campo  $E_{rd}$ . El intervalo de polarización queda expresado como:  $(E_c, E_{rd})$ .

Los cambios estructurales con la temperatura determinan la conducta dinámica de las cerámicas. Se ha observado experimentalmente que  $E_c$  disminuye con la temperatura y como se mencionó en la sección 1.2, la reorientación de dominios también es función de la temperatura. Por otra parte, de los trabajos de Ueda [27,15] se sabe que el campo de ruptura dieléctrica en las piezocerámicas depende de la temperatura de manera diferente. En el caso del  $PbTiO_3$ ,  $E_{rd}$  disminuye con la temperatura; en contraste, con el  $BaTiO_3$  es casi constante desde temperatura ambiente hasta la temperatura de Curie. Es difícil técnicamente trabajar en la vecindad de la ruptura dieléctrica, pero no es necesario llegar a este punto ya que para un campo  $E_s$  se produce la polarización máxima. Como se cumple que  $E_s < E_{rd}$  entonces el intervalo de polarización converge a  $(E_c, E_s)$ .

El tiempo que actúa el campo de polarización es otra variable del proceso, se sabe que la polarización se acerca a un valor óptimo luego de un tiempo específico. Esta conducta está ligada al tiempo de inversión de dominios. Se debe mencionar que además, el tiempo de polarización es función de la temperatura.

En lo expuesto anteriormente resalta la importancia de la temperatura como variable de polarización, la temperatura de polarización está contenida en el intervalo  $( T_1, T_2 )$ . Pero se ha observado experimentalmente que la polarización realizada a temperatura ambiente es poco significativa para la mayoría de las piezocerámicas y técnicamente difícil cerca de la temperatura de Curie. El hecho que el proceso de polarización suceda bajo condiciones dinámicas lleva a definir intervalos dinámicos para las variables de polarización.

En este capítulo se presenta un horno de polarización de ferrocerámicas de la familia de los titanatos (principalmente  $PbTiO_3$  modificado), que opera desde temperatura ambiente hasta  $130^\circ C$  bajo una intensidad de campo eléctrico comprendido entre 0 y 4500 V/mm, donde se utilizan aceite de silicón y de cártamo como fluidos electroaislantes. Las condiciones de operación del horno están fundamentadas en un estudio aproximado de la respuesta térmica y eléctrica de los aceites.

## 2.2 DESCRIPCION DEL HORNO DE POLARIZACION

El horno cuenta con una cámara caliente que aloja la región de polarización. La cámara está colocada entre 2 tabiques acoplados que la mantienen en posición vertical; estos elementos cumplen la función de soporte mecánico y además modifican la interacción térmica de la cámara con el exterior. El conjunto está soportado por una base de madera como se muestra en la figura 2.1.

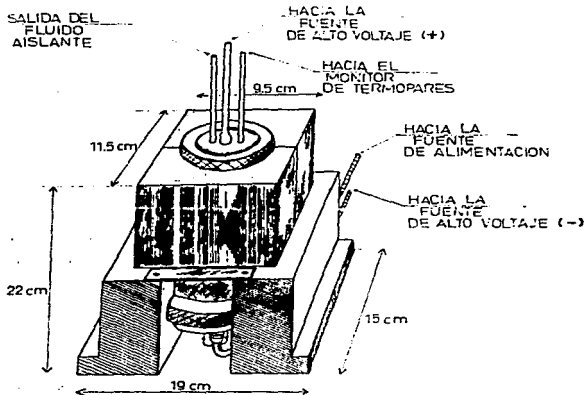


Figura 2.1 Diagrama del horno de polarización de cerámicas ferroeléctricas.

El voltaje de polarización se obtiene de una fuente de alto voltaje (S.R.S PS350) que opera en el intervalo  $[0,5000]$  volts y permite una corriente máxima de 5 mA. Una fuente de alimentación de voltaje directo (HP 6269E) de 0 a 40 volts con una corriente máxima de 50 A se utiliza para el elemento calefactor. Empleando un monitor de termopares (S.R.S SR630) se registra la temperatura del interior de la cámara. La cámara caliente es un tubo de vidrio pyrex de 15 cm de longitud y de 4.2 cm de diámetro interior, cerrado por ambos extremos con tapas de nylon selladas exteriormente con silicón de alta temperatura; la tapa superior cuenta con rosca exterior que se acopla a una base del mismo material y la tapa inferior es de una sola pieza. Considerando que ante igual aumento de temperatura el vidrio pyrex es 10 veces más rígido que el nylon [20], se usaron aros amortiguadores para reducir el esfuerzo mecánico en la unión (pared interna - tapa) con lo cual la posibilidad de ruptura del tubo disminuye.

El elemento calefactor es una bobina de 5 hilos que se obtuvo usando alambre kantal de 1.01 mm de diámetro; este elemento es el responsable de crear las condiciones térmicas durante la polarización. El electrodo de polarización es una varilla de cobre terminada en un disco de 1.9 cm de diámetro, además se cuenta con un tubo para la entrada del fluido aislante; estos elementos están acoplados a las tapas con silicio de alta temperatura. En el exterior los extremos de los 2 electrodos de polarización se conectan con alambre de alto voltaje y se utiliza un conector de teflón para proteger esta unión. En la figura 2.2 se muestra la distribución de los elementos.

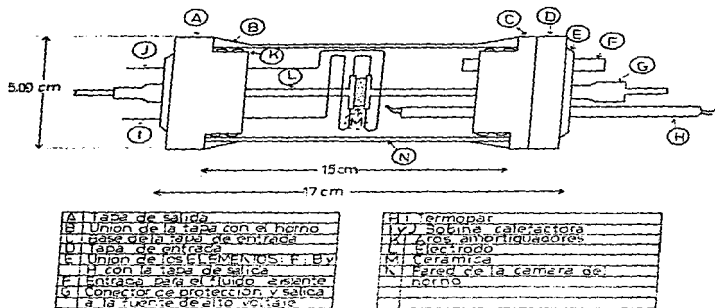


Figura 2.2 Diagrama en corte de la cámara caliente del horno de polarización .

Se define la región de polarización como aquella región entre los electrodos que ocupa un cilindro de radio no mayor que 7.5 mm y una longitud máxima de 2mm. Lo anterior está fundamentado en la necesidad de asegurar un campo eléctrico de intensidad constante no menor que 1500 V/mm.

## 2.3 DESARROLLO EXPERIMENTAL

Dado que el campo de polarización a utilizar es mayor que 1kV/mm y que la ruptura dieléctrica del aire se puede presentar a 2kV/mm ; surgió la necesidad de emplear una sustancia que impidiera una descarga eléctrica entre los electrodos y dado que el uso de aceites como fluido electroaislante se ha generalizado en diversas aplicaciones para el aislamiento eléctrico; en este trabajo se utilizaron aceite de silicón y aceite de cártamo como fluidos electroaislantes.

Tomando en cuenta que la región de polarización está inmersa en fluido aislante, adquirió gran importancia conocer algunos de los aspectos de la conducta física de los aceites seleccionados, destacando naturalmente las características térmicas y eléctricas. Los aceites utilizados no recibieron tratamiento de purificación, particularmente el aceite de cártamo podría contener una pequeña cantidad de agua en emulsión ya que es del tipo comercial; en contraste en el caso del aceite de silicón si está contemplado el que se utilice como electroaislante [30]. La densidad a temperatura ambiente de los aceites utilizados son :

1. Para el aceite de silicón : ( $0.97 \text{ g/cm}^3$ ) este valor fue tomado de la hoja técnica respectiva [30].
2. Para el aceite de cártamo : ( $0.89 \pm 0.03 \text{ g/cm}^3$ ) este valor fue determinado experimentalmente.

### A. CARACTERISTICAS TERMICAS

#### 1. Calentamiento del fluido electroaislante.

Primero se llenó la cámara caliente con aceite ( $150 \text{ cm}^3$ ) teniendo cuidado de eliminar el aire del interior; para alimentar el elemento calefactor se utilizó una potencia constante de 30 watts. Se obtuvo un registro de la evolución de la temperatura en el tiempo, el cual se utilizó para generar la curva de calentamiento del aceite. Este procedimiento se utilizó con los 2 aceites, las curvas de calentamiento se muestran en las figuras 2.3 y 2.4, la incertidumbre en la temperatura fue de ( $\pm 2^\circ \text{ C}$ ) ya que se utilizó un termopar J.

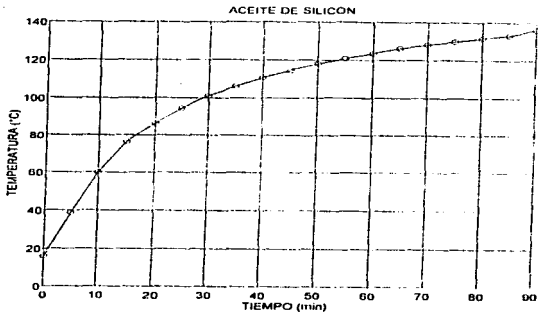


Figura 2.3 Curva de calentamiento del aceite de silicón para una potencia de 30 Watts.

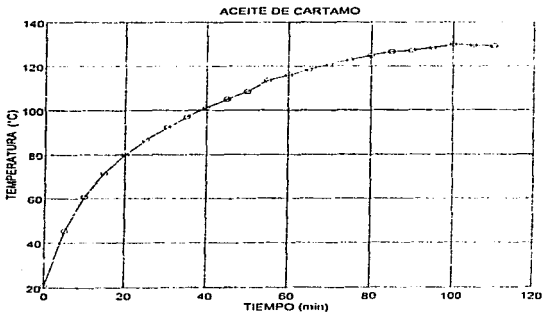


Figura 2.4 Curva de calentamiento del aceite de cártamo para una potencia de 30 Watts.

El aumento de la temperatura del aceite de silicón en la región de polarización estuvo determinado por la potencia disipada por el elemento calefactor. Para una potencia de alimentación de 30 watts, la temperatura se incrementó gradualmente y en 40 minutos adquirió un valor de 110°C; en el minuto 80 la temperatura fue de 131°C. Esta conducta proporcionó una *rapidez de calentamiento* inferior a 1°C por minuto en el intervalo [ 40,80 ]min. En contraste el aceite de cártamo requirió de 52 minutos para llegar a 110°C y de 100 minutos para acercarse a 130°C, la rapidez de calentamiento en el intervalo [52,100] min fue inferior a 1°C/min.

Aunque la evolución de la temperatura en el tiempo fue similar los aceites presentaron una respuesta térmica característica. El hecho que el aceite de cártamo se haya calentado más lento, aunque aparentemente en ambos casos se suministró la misma cantidad de calor; indica que tiene mayor calor específico que el aceite de silicón. Este resultado cualitativo, se podría precisar realizando un estudio de calorimetría pero para este trabajo esta apreciación es suficiente.

La evaporación que resulta en el proceso de calentamiento se observó en el aceite de silicón alrededor de los 100°C y a los 130°C se había perdido menos del 1% del volumen inicial. En el mismo intervalo el aceite de cártamo presentó una evaporación apenas perceptible.

## 2. Expansión térmica.

El cambio de las propiedades físicas con la temperatura es un fenómeno significativo en la sustancia electroaislante; a la capacidad de esta sustancia de conservar sus propiedades físicas en un intervalo útil bajo una interacción térmica, se le llama *resistencia al calor*. Las propiedades mecánicas son afectadas por la temperatura, particularmente las dimensiones; el estudio de este cambio fue fundamental para el desarrollo de este trabajo, ya que el fluido electroaislante está dentro de la cámara caliente y durante la polarización este recipiente permanece cerrado.



Para estudiar la dilatación térmica de los aceites se utilizó un matraz adaptado como *dilatómetro*, la rapidez de calentamiento fue similar a la lograda en el punto anterior. Se registró el cambio de volumen del aceite con la temperatura y con esta información se dibujó la curva de expansión térmica, procediendo de la misma manera con ambos aceites. El estudio de dilatación térmica se realizó desde la temperatura ambiente hasta 150°C; en el caso del aceite silicón la expansión fue paulatina, en 100°C llegó a 5.7 % y en 130°C se alcanzó el 8.2%. Para el aceite de cártamo la expansión fue muy similar ya que en 110°C se observó un aumento de 5.8% y en 130°C de 7.3%. Las curvas de expansión térmica se muestran en las figuras 2.5 y 2.6, la incertidumbre asociada a las medidas de volumen fue de ( $\pm 5\%$ ).

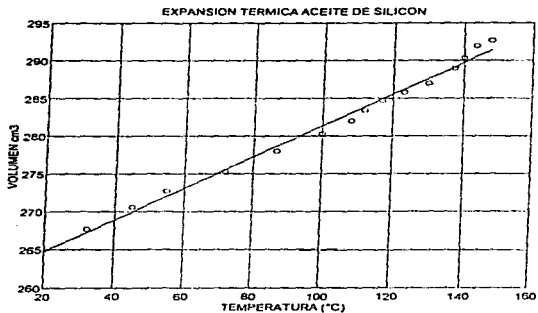


Figura 2.5 Curva de expansión térmica para el aceite de silicón.

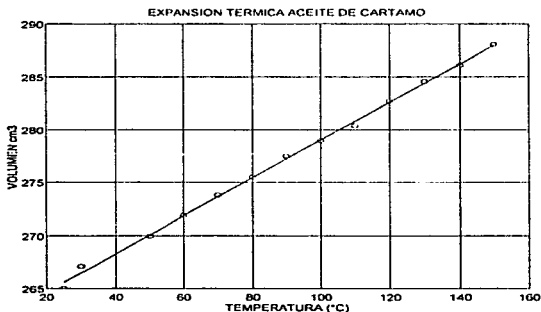


Figura 2.6 Curva de expansión térmica para el aceite de cártamo.

En ambos casos la expansión térmica fue aproximadamente lineal en el intervalo  $[T_0, 130, C]$ , a partir de los valores experimentales se estimaron los coeficiente de expansión térmica de volumen ( $\beta$ ):

1. Para el aceite de silicón :  $\beta = ( 7.5 \pm 0.6 ) \times 10^{-4} C^{-1}$ .
2. Para el aceite de cártamo :  $\beta = ( 7 \pm 0.6 ) \times 10^{-4} C^{-1}$ .

La diferencia en los valores justifica que el aceite de silicón presente una mayor expansión térmica que el aceite de cártamo. Una consecuencia de la expansión es el decremento de la densidad de los aceites, los valores porcentuales correspondientes son de  $- 6.8 \%$  para el aceite de cártamo y alrededor de  $- 7.6 \%$  para el aceite de silicón; aunque en este caso también se debe considerar el fluido perdido por evaporación.

## B. CARACTERISTICAS ELECTRICAS

### 1. Perforación eléctrica.

Cuando la materia electroaislante interacciona con un campo eléctrico de gran intensidad, pasa a través de ella una corriente eléctrica llamada *corriente de fuga*. Esta sustancia puede tolerar intensidades menores que  $E_{rd}$ , donde se produce la ruptura dieléctrica. Este parámetro es muy importante ya que caracteriza la capacidad de oposición a la perforación eléctrica. La siguiente relación permite expresar a la *rigidez dieléctrica* en función del grosor  $L$  del material y del voltaje de ruptura  $V$  :

$$E_{rd} = V / L \quad (2.1)$$

La rigidez dieléctrica en los sólidos generalmente es más grande que la que presentan los líquidos, que a su vez es mayor que en los gases. La presencia de impurezas en los aislantes líquidos condiciona su respuesta a la ruptura dieléctrica, particularmente el agua en forma de emulsión y las fibras disminuyen la rigidez dieléctrica de los aceites, esto sucede por su capacidad de alinearse con el campo eléctrico aplicado [20]. La ruptura dieléctrica de los líquidos es importante en el aislamiento eléctrico; particularmente en este trabajo se tuvo gran interés en observar la conducta que los aceites seleccionados presentan bajo las condiciones de trabajo. De tal manera que se desarrolló un estudio de la *perforación eléctrica* de dos aceites, el cual se realizó de la siguiente manera : Una vez que la cámara caliente estuvo llena de aceite y libre de burbujas de aire, y con los electrodos guardando una distancia de separación de 1mm; se aplicó un campo eléctrico constante durante el calentamiento utilizando la misma rapidez de calentamiento que en el apartado anterior. Para medir la corriente de fuga se utilizó el medidor de corriente de la fuente de polarización. A partir del registro de la evolución de la corriente de fuga con la temperatura se determinó la respuesta del fluido a la ruptura . Este proceso se realizó para 5 intensidades de campo en el intervalo: [2500,5000] V/mm, procediendo de la misma manera con ambos aceites.

El estudio de la ruptura dieléctrica se realizó en el intervalo :  $[T_a, 130^{\circ}\text{C}]$ ; el error asociado a las medidas de la corriente de fuga es de  $(\pm 0.5 \mu\text{A})$ . Los resultados obtenidos revelaron que la intensidad de la corriente de fuga depende del campo y de la temperatura. En el aceite de silicón se estimó que la corriente de fuga para una intensidad de campo menor que  $2800 \text{ V/mm}$  fue inferior a  $0.1 \mu\text{A}$ . Esta corriente se observó a una temperatura menor con campos de mayor intensidad, por ejemplo a  $3000 \text{ V/mm}$  se observó en una temperatura de  $105^{\circ}\text{C}$  y en  $4500 \text{ V/mm}$  a  $60^{\circ}\text{C}$ . La mayor corriente observada a  $130^{\circ}\text{C}$  fue de  $5 \mu\text{A}$  la cual corresponde a un campo de  $4500 \text{ V/mm}$ . Aunque también se aplicó un campo de  $5000 \text{ V/mm}$  solo se observó hasta  $115^{\circ}\text{C}$  y de acuerdo a la tendencia observada se estima que a  $130^{\circ}\text{C}$ , este campo puede originar una corriente cercana a  $6 \mu\text{A}$ . La siguiente figura muestra los resultados obtenidos para las 5 intensidades de campo aplicado. Los símbolos utilizados son :  
 - x - (  $2.8 \text{ kV/mm}$  ), - o - (  $3 \text{ kV/mm}$  ), - . - (  $4 \text{ kV/mm}$  ), - \* - (  $4.5 \text{ kV/mm}$  ), - + - (  $5 \text{ kV/mm}$  ).

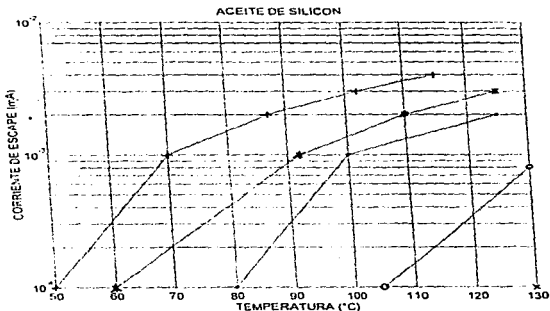


Figura 2.7 Corriente de fuga (escape) como función de la temperatura en el aceite de silicón.

La conducta del aceite de cártamo fue cercana a la observada en el aceite de silicón hasta 4.5 KV/mm. La corriente de fuga máxima fue de 10  $\mu$ A y se observó a 120°C para 5 KV/mm; un instante despues aumentó vertiginosamente excediendo 3mA (en este valor la fuente in terrumpe el voltaje para protegerse de un corto circuito). La figura 2.8 muestra los resultados obtenidos.

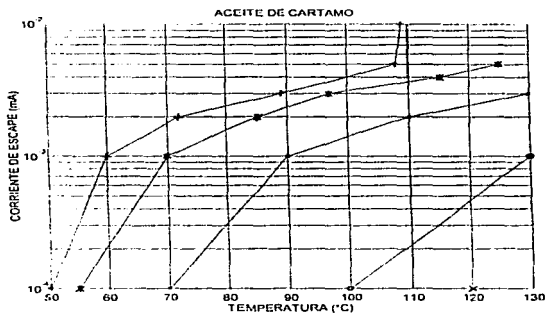


Figura 2.8 Corriente de fuga (escape) como función de la temperatura en el aceite de cártamo.

A partir de los resultados anteriores se puede afirmar que la ruptura dieléctrica en ambos aceites depende de la intensidad de campo y de la temperatura. La presencia de impurezas (inclusiones de agua o fibras) justifican el aumento repentino de la corriente de fuga. Además otras variables que no se estudiaron en este trabajo como la rapidez de calentamiento y el tiempo de aplicación del campo, deben influir en la variación de la rigidez dieléctrica de los aceites.

## 2. Resistividad de volumen.

La resistividad  $\rho$  es uno de los parámetros que caracterizan la electroconductividad de la sustancia aislante. Considerando que la región de polarización se puede tomar como un cilindro de área  $A$  y longitud  $L$  igual a la separación entre los electrodos, y si al aplicar el voltaje  $V$ , la sustancia permite el paso de una corriente de fuga  $I_{es}$ , entonces se puede estimar la resistividad de volumen a partir de la siguiente relación:

$$\rho = ( V / I_{es} ) ( A / L ) \quad (2.2)$$

A partir de los valores experimentales obtenidos para la corriente de fuga bajo las condiciones de la cámara, se estimó la resistividad de volumen de los 2 aceites y su evolución con la temperatura.

El incremento de la corriente de fuga en el aceite se relaciona con el cambio en la resistividad. En ambos aceites se observó un notable decremento de la resistividad con la temperatura y con la intensidad de campo, por ejemplo el aceite de silicón bajo un campo de 4.5 kV/mm en el intervalo [105,130]°C presentó un decremento de la resistividad en el intervalo [ 0.8,0.3 ]  $\times 10^{11} \Omega \times \text{cm}$ . En contraste para el aceite de cártamo bajo condiciones similares la resistividad disminuyó desde  $0.4 \times 10^{11} \Omega \times \text{cm}$  hasta  $0.2 \times 10^{11} \Omega \times \text{cm}$ .

El incremento repentino de la corriente de fuga que se mencionó en el punto anterior se puede interpretar como un cambio brusco en la resistividad del aceite. Pero si consideráramos que el movimiento de convección del fluido lleva a la región del campo aplicado las impurezas presentes y dado que éstas se alinean en la dirección del campo formando una cadena, entonces una corriente  $I_p$  conducida a través de la cadena podrá contribuir a la corriente de fuga y esto será significativo cuando el puente se consolide. Si consideramos a la corriente de fuga total como la suma de las corrientes de fuga intrínseca  $I_i$  y de  $I_p$ , entonces la resistividad  $\rho'$  del cilindro de aceite contenido entre los electrodos quedará expresado como :

$$\rho' = ( V / ( I_i + I_p ) ) ( A / L ) \quad (2.3)$$

Para un aceite libre de impurezas se cumple que:  $I_{es} = I_i$ , dado que  $I_p = 0$ ; en consecuencia  $\rho' = \rho$ . En los aceites utilizados en este trabajo no se descartó la presencia de impurezas y entonces los valores obtenidos para la resistividad se refieren a  $\rho'$ .

## 2.4 CONDICIONES DE POLARIZACION

Los resultados anteriores permiten establecer las condiciones de operación del horno de polarización. Este horno se utiliza más adelante en la polarización de ferrocerámicas de la familia de los titanatos (principalmente  $PbTiO_3$  modificado); y con algunas modificaciones también se podría utilizar en estudios relacionados con la evolución del proceso de polarización de algunas ferrocerámicas.

Para alcanzar una temperatura de  $130^\circ C$  fue suficiente utilizar una potencia constante de 30 Watts; como el aceite de cártamo tiene un calor específico mayor que el aceite de silicón, necesitó de 20 minutos más para llegar a esta temperatura. En la introducción se comentó que la temperatura de polarización debe estar contenida en el intervalo  $[T_a, T_c]$ . Un intervalo de uso generalizado es el siguiente:  $[T_a, 0.5 T_c]$ , dado que el objetivo es utilizar este horno con ferrocerámicas de la familia de los titanatos (principalmente  $PbTiO_3$  modificado, donde se cumple que  $T_c < 360^\circ C$ ), entonces el intervalo  $[T_a, 130^\circ C]$  queda contenido en el intervalo de uso generalizado. Por otra parte, para reducir los esfuerzos mecánicos internos en la ferrocerámica es recomendable que el proceso de polarización se realice usando una rapidez de calentamiento pequeña; lo cual se cumple para ambos aceites en el intervalo  $[110^\circ C, 130^\circ C]$  en donde la rapidez de calentamiento fue inferior a  $1^\circ C/min$ . Tomando en cuenta lo anterior, se puede seleccionar el intervalo  $[110^\circ C, 130^\circ C]$  como intervalo de polarización inicial. Para conservar la polarización obtenida es recomendable mantener el campo durante el enfriamiento de tal manera, que el intervalo total de polarización será:

$$[110^\circ C, 130^\circ C] \cup [130^\circ C, T_c]$$

De acuerdo a las condiciones del horno la ferrocerámica puede alcanzar este intervalo y aunque está sujeta a un gradiente de temperatura este debe ser mínimo, ya que durante la polarización asume una posición horizontal lo cual reduce el gradiente de temperatura.

La expansión térmica del aceite es un efecto indeseable considerando que la cámara caliente permanecerá cerrada durante la polarización. Para reducir la presión sobre las paredes y las tapas de la cámara la tapa superior cuenta con una salida para desalojar aceite cuando aumenta el volumen; el tubo de salida está en posición vertical para garantizar que el aceite regrese a la cámara durante el enfriamiento.

La intensidad de campo eléctrico que se puede aplicar hasta 130°C depende de la rigidez dieléctrica del aceite utilizado. El aceite de silicón admitió interaccionar con un campo de 5 kV/mm, en contraste el aceite de cártamo solo toleró una intensidad de 4.5 kV/mm. En la introducción se mencionó que el campo de polarización debe estar contenido en el intervalo ( $E_1, E_2$ ), el cual presenta una conducta dinámica que depende de la temperatura. En las cerámicas contempladas se cumple que  $E_c < 675$  V/mm y que  $E_2 \approx 4E_1$ . Además se sabe que estas ferrocerámicas presentan cierta facilidad para modificar sus constantes de acoplamiento electromecánico cuando se utilizan grandes campos de polarización [24,25], entonces aprovechando la capacidad del horno se podrá polarizar en el intervalo :

( 1500V/mm, 4500V/mm )

De donde se puede elegir una intensidad particular para el campo de polarización. Por otra parte, es necesario polarizar las ferrocerámicas en un campo eléctrico constante para asegurar una polarización homogénea; es por esto que el radio de las cerámicas no debe exceder un valor de 7.5 mm.



El tiempo de polarización depende del tiempo de calentamiento y éste depende del tipo de aceite utilizado. El aceite de silicón necesitó 35 minutos para incrementar su temperatura de 110°C a 130°C, en contraste el aceite de cártamo requirió de 48 minutos. Tomando en cuenta el enfriamiento hasta temperatura ambiente se tiene que el tiempo total de polarización ( tiempo total donde actúa el campo de polarización ) será aproximadamente de 190 minutos para el aceite de silicón y de 220 minutos para el aceite de cártamo.

Integrando la información obtenida acerca de las variables de polarización, se propone que la polarización se realice aplicando un campo  $E_p$  que este contenido en el intervalo ( 1500 V/mm, 4500 V/mm ). Este campo se aplicará en el siguiente intervalo de temperatura:

$$[110^{\circ}\text{C}, 130^{\circ}\text{C}] \text{ U } [130^{\circ}\text{C}, T_a]$$

Su aplicación deberá ser gradual para inducir el mínimo de esfuerzos mecánicos internos en la ferrocerámica. El tiempo de polarización será aproximadamente de 190 minutos (usando aceite de silicón) y 220 minutos (usando aceite de cártamo).

## 2.5 CONCLUSIONES

Se estudiaron algunos aspectos de la conducta térmica y eléctrica de los aceites de silicón y cártamo; los cuales no recibieron un tratamiento de purificación. A partir de la respuesta observada se proponen las condiciones de polarización. Se pueden resumir los resultados obtenidos de la siguiente manera :

- (1) Los aceites presentaron una respuesta térmica y eléctrica característica, donde destacó lo siguiente:
  - a) El aceite de cártamo presentó un calor específico mayor que el aceite de silicón y en consecuencia si se emplea la misma energía térmica para calentarlos, al aceite de cártamo le llevará más tiempo alcanzar la temperatura deseada.

- b) La expansión térmica es significativa en ambos aceites, don de el aceite de silicón presentó un coeficiente de expansión volumetrico  $\beta$  mayor que el aceite de cártamo. Esto se debe tomar en cuenta para que el recipiente que los contenga durante el calentamiento cuente con una salida que alivie la presión generada debido a la expansión térmica.
- c) La ruptura dieléctrica en ambos aceites fue función de la intensidad de campo, temperatura y contenido de impurezas.
- d) La resistividad  $\rho$  decreció con la temperatura. Las impurezas que se asocian en forma de cadenas y se alinean con el campo aplicado contribuyen al decremento de la resistividad y así el aceite se comporta como si tuviera una resistividad  $\rho'$ . Como  $\rho' < \rho$  es importante someter los aceites a un proceso de purificación para eliminar las impurezas presentes, de tal manera que se puedan aplicar campos mayores que 4.5 kV/mm.
- (2) Las condiciones propuestas para la operación del horno de polarización son las siguientes:
- a) El campo de polarización  $E_p$  deberá estar contenido en el intervalo: (1500 V/mm, 4500 V/mm).
- b) Se aplicará el campo  $E_p$  en el siguiente intervalo de temperaturas:

$$[110^{\circ}\text{C}, 130^{\circ}\text{C}] \text{ U } [130^{\circ}\text{C}, T_e]$$

Su aplicación deberá ser gradual para inducir un mínimo de esfuerzos mecánicos internos en la ferrocerámica.

- c) El tiempo de polarización total si se utiliza aceite de silicón será de 190 minutos (40 minutos para llegar de  $110^{\circ}\text{C}$  a  $130^{\circ}\text{C}$  y 150 minutos para llegar a la temperatura ambiente) . En caso de usar aceite de cártamo el tiempo de polarización total será de 220 minutos (48 y 172 minutos cada etapa) .

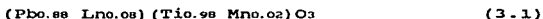
SINTESIS DE LA PIEZOCERAMICA

$(\text{Pbo.88 Ndo.08})(\text{Tio.98 Mno.02})\text{O}_3 + 0.0656\% \text{ mol de Nd}_2\text{O}_3$

- 3.1 INTRODUCCION.
- 3.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.
- 3.3 RESULTADOS.
- 3.4 COMENTARIOS ACERCA DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS.
- 3.5 CONCLUSIONES.

### 3.1 INTRODUCCION

La piezocerámica de Takeuchi descrita en la sección 1.6 se obtiene modificando el titanato de plomo ( $PbTiO_3$ ) con la adición de  $MnO_2$ , y de un tierra rara Ln, donde Ln puede ser : La, Pr, Nd, Sm ó Gd . Particularmente la siguiente composición presenta excelentes propiedades electromecánicas.



Esta característica favorece su uso en la elaboración de transductores de frecuencias mayores que 5 MHz. Considerando que el sistema  $PbTiO_3$  es sensible a la introducción de aditivos, se exploró la posibilidad de obtener una modificación de la composición de Takeuchi utilizando para esto una cantidad extra de tierra rara. Esperando conservar en una región útil las propiedades electromecánicas; esto es, que se cumpla que  $K_t > K_p$ . En este trabajo se estudió la composición siguiente:



Para la elaboración de esta piezocerámica se utilizó el método convencional de preparación de cerámicas, el cual está compuesto de tres etapas básicas:

#### 1) Mezclado y trituración de los óxidos de partida.

Generalmente los óxidos de partida son polvos formados a partir de grupos de partículas con diferente grado de aglomeración. Cuando se colectan en un recipiente dan forma a un sistema heterogéneo, que al someterse a un mezclado mecánico evoluciona hacia un agregado donde los componentes logran cierto grado de distribución.

La dispersión lograda depende directamente del dispositivo utilizado, del tiempo de mezclado, de las características individuales de los componentes, etc. Para ayudar a la dispersión de polvos y de materiales granulares se suele utilizar una pequeña cantidad de agua o algún otro líquido de naturaleza orgánica [3]. Para hacer más eficiente la dispersión es necesario modificar el tamaño de partícula; de tal manera que el polvo previamente mezclado se somete a un proceso de molido donde se actúa sobre aglomerados y partículas individuales modificando su tamaño y distribución. En resumen, la acción combinada de la mezcla y la trituración de los óxidos de partida conducen a un producto con cierto grado de dispersión, el cual constituye la mezcla precursora a partir de la cual se obtendrá la ferrocerámica.

## 2) Presinterización (calcinación)

Cuando la mezcla precursora se somete a un proceso térmico, los reactivos (componentes) pueden adquirir energía suficiente para que en cierto tiempo se de un proceso de interdifusión entre las partículas de los distintos materiales. La difusión es un proceso que atraviesa por estados progresivos que llevan asociados un producto intermedio ( fase intermedia ). Este proceso depende de las características individuales de los aglomerados que conforman la mezcla tales como: tamaño, estado de segregación, etc. Así, el producto final estará determinado por estas características. A este proceso térmico se le llama calcinación. El avance de la reacción depende de la temperatura y del tiempo de calcinación. Se reconocen cuatro procesos físicos involucrados durante la calcinación que para el caso de las piezocerámicas ocurren en los siguientes intervalos de temperaturas [3] :

- a) Desde temperatura ambiente hasta 400°C, se observa que las partículas que constituyen la mezcla se expanden linealmente.
- b) A partir de 400°C inicia la reacción de fase sólida , la cual evoluciona progresivamente acercándose al producto final alrededor de 750°C.

- c) Entre 750°C y 850°C el producto se contrae.
- d) Por arriba de 800°C se observa el crecimiento de grano.

Otros procesos que suceden durante la presinterización son :

- e) Evaporación de la humedad contenida en la mezcla.
- f) Descomposición del factor aglutinante.
- g) Pirólisis del material orgánico introducido como contaminación durante la mezcla.
- h) Descomposición de los carbonatos introducidos como material de partida.

### 3) Sinterización.

Comprimiendo el polvo del material calcinado se obtienen cilindros con cierta densidad aparente; para incrementarla se requiere de un tratamiento térmico en el cual las partículas que conforman el sistema se unan con sus vecinas reduciendo así la porosidad. En este proceso se reconocen tres etapas.-La etapa inicial está caracterizada por la formación de zonas de unión entre partículas vecinas, lo que hace disminuir la porosidad, pero el incremento de la densidad es pequeño ( en algunos casos menor al 2 % ); además se observa la difusión de los dopantes segregados. - En la etapa intermedia se reduce significativamente la porosidad, como consecuencia de la consolidación de las zonas de unión y del crecimiento de grano. De esta manera la densidad alcanza hasta el 90% del valor final. -En la etapa final, para una temperatura crítica cesa el crecimiento de grano y así la densidad se acerca al 100%, pero se reinicia al superar la temperatura crítica. Lucuta estudió el efecto de algunos dopantes sobre la temperatura crítica, en la solución sólida del titanio-zirconato de plomo [32]. Como una alternativa para mejorar la densidad final de la cerámica esta se puede someter a un proceso de sinterizado bajo presión.

A continuación se presenta una descripción de la evolución de las características de la cerámica, detallando en la medida de lo posible algunos aspectos que comúnmente no se mencionan en los reportes experimentales, tales como color, densidad aparente antes y después de cada etapa del proceso de elaboración. Finalmente se presentan algunas recomendaciones para mejorar las condiciones de elaboración.

### 3.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Los materiales que se utilizaron para obtener la ferrocerámica fueron los siguientes:  $PbO$ ,  $TiO_2$ ,  $MnO_2$  y  $Nd_2O_3$ . Su pureza fue del 99.9 %, excepto el  $MnO_2$  que tuvo una pureza del 99.6%. Así se satisfizo la condición que establece que los óxidos de partida no deben tener impurezas mayores que el 1% [3]. Estos materiales se presentan en forma de polvo con diferente grado de aglomeración, donde destacó el  $MnO_2$  por su mayor tamaño. Otras características fueron: El  $PbO$  es de color amarillo-naranja (cristal tetragonal), su densidad es de  $9.53 \text{ g/cm}^3$ . El  $TiO_2$ , de la variedad anastase (cristal tragonal) es de color blanco y tiene densidad  $3.9 \text{ g/cm}^3$ . El  $MnO_2$  del tipo rutilo (cristal tetragonal) es de color negro. Finalmente, el  $Nd_2O_3$  de estructura hexagonal, es de color azul-violeta y tiene una densidad de  $7.24 \text{ g/cm}^3$ .

#### A. MEZCLADO Y TRITURACION DE LOS COMPONENTES DE PARTIDA.

Los materiales de partida se pesaron de acuerdo a la fórmula nominal 3.2, considerando el grado de pureza de cada óxido. Los componentes se mezclaron durante 60 minutos en un recipiente de porcelana, usando agua destilada como agente dispersor. La molienda se realizó en un mortero de porcelana durante 120 minutos y el producto fue secado en una estufa (Felisa 291AD) durante 60 minutos a  $150^\circ\text{C}$ . Una vez que el producto secó fue triturado durante 60 minutos. Para identificar el estado del material en esta etapa se estudiaron las siguientes características:

1) Tamaño de los aglomerados que forman el polvo :

Se estableció una cota superior para el tamaño de los aglomerados pasando el polvo a través de un tamiz de 44  $\mu\text{m}$  de abertura.

2) Parámetros morfológicos de los aglomerados cuando el polvo forma parte de una pastilla :

Se formaron discos de alrededor de un gramo usando un molde pastillador bajo una presión de compactación de 55 MPa; cuya densidad aparente se determinó a partir de las dimensiones y la masa (se utilizó un tornillo micrómetro y una balanza Sartorius RIGOP respectivamente). Empleando un microscopio metalográfico (Unión 7342) se obtuvo una microfotografía de una zona representativa de un disco, a partir de la cual se estudiaron los aglomerados.

3) Estructura del producto mezclado :

Se obtuvo el patrón de difracción de rayos X de la mezcla precursora usando un difractómetro Siemens D-5000 que opera con la radiación  $\text{CuK}\alpha$  para conocer el arreglo de los máximos de difracción de los óxidos de partida.

B. PRESINTERIZACIÓN (CALCINACION)

Para calcinar el producto obtenido en el proceso anterior se utilizó un horno de atmósfera controlada (Carbolite STF). Las pastillas fueron calcinadas dentro de un crisol de alumina cubierto (para controlar la evaporación de PbO) durante 2 horas a una temperatura de 850°C. La rapidez de calentamiento desde la temperatura ambiente hasta 850°C fue de 5°C/min; el proceso se realizó en una atmósfera de aire. Se estudiaron las siguientes características del material calcinado.



1) Deformación lineal de los discos :

Se determinaron a partir de la comparación de las dimensiones de las piezas, antes de la calcinación y después de ella.

2) Cambio en la densidad aparente :

Se determinó el porcentaje de cambio de la densidad aparente de las piezas calcinadas comparando con los valores respectivos antes de la calcinación.

3) Microestructura superficial de los discos :

Se identificaron las características superficiales a partir de una microfotografía de una zona representativa de la superficie de un disco calcinado.

4) Estructura del producto calcinado :

Se estudió por difracción de rayos X una muestra del polvo calcinado, para conocer su grado de reacción y las fases presentes en él.

### C. SINTERIZACION

Se trituró el material calcinado de la etapa anterior durante 60 minutos en un mortero de porcelana. El polvo obtenido se pasó por un tamiz de 44  $\mu\text{m}$  de abertura con el objeto de controlar el tamaño de los aglomerados. Se colocaron porciones de aproximadamente un gramo en el molde pastillador y se utilizó una presión de 60 MPa, posteriormente se determinó la masa y las dimensiones de las piezas obtenidas.

La sinterización se realizó en un horno de atmósfera controlada (en oxígeno) a una temperatura de 1280°C durante 2 horas; se utilizó una rapidez de calentamiento de 5°C/min. Las piezas por sinterizar se colocaron dentro de un crisol de alumina cubierto. Se estudiaron las siguientes características del material sinterizado :

1) Deformación lineal de los discos :

Se estableció por la comparación de las dimensiones de las piezas antes de la sinterización y después de ella.

2) Cambio en la densidad aparente :

Los porcentajes de cambio se obtuvieron de la comparación de las densidades aparentes de las piezas, antes y después de la sinterización.

3) Microestructura superficial de los discos :

Se identificaron los detalles superficiales a partir de una micro fotografía de un disco sinterizado.

4) Estructura del producto sinterizado :

Para garantizar que se había obtenido una fase única, se obtuvo el patrón de difracción de rayos X de una muestra de polvo del material sinterizado.

5) Parámetros de red y razón axial :

Para determinar la estructura de la celda cristalina unitaria, se analizó el patrón de difracción de rayos X del material sinterizado en polvo (parte de la pieza 2, ver tabla 3.5). Los parámetros de red se determinaron de las reflexiones 200 y 002, corrigiendo con la  $\theta$  flexión 220 del Si. Para celdas tetragonales la razón axial  $c/a$  está dada por la expresión siguiente [38]

$$c/a = (10^x l_1^2 - l_2^2 / p_2 - 10^x p_1)^{1/2} \quad (3.3)$$

Donde  $x = 2 \log (d_1/d_2)$ ,  $p_1 = h_1^2 + k_1^2$  y  $p_2 = h_2^2 + k_2^2$ .  
Además el parámetro de red  $c$  está dado por la expresión :

$$c = d_1 ( p_1 (10^x l_1^2 - l_2^2 / p_2 - p_1 10^x) - l_1^2 )^{1/2} \quad (3.4)$$

#### 6) Aplicación de electrodos a los discos sinterizados :

Se aplicó por ambas caras de los discos una capa delgada de pasta de plata (electrodos) [35]; se sometieron a un tratamiento térmico gradual dentro de un horno hasta que la temperatura alcanzó un valor de 700°C. Las cerámicas fueron enfriadas dentro del horno para evitar fracturas y posteriormente con una lija suave se eliminaron los restos de plata depositados en el canto de los discos.

#### D. ELABORACION DE UNA CERAMICA PZT.

Para auxiliar en la medición de las constantes de acoplamiento electromecánico y para tener un punto de comparación durante el uso de las cerámicas como sensor de vibración, se elaboró una cerámica PZT de acuerdo al método convencional de preparación de cerámicas, la composición elegida fue la siguiente



La calcinación se realizó en una atmósfera de aire a 900°C durante una hora y la sinterización en una atmósfera de oxígeno a 1220°C durante 2 horas. Se verificó la existencia de una fase única a partir del patrón de difracción de rayos X de una muestra de polvo. Se le colocaron electrodos de plata bajo las condiciones dadas en el punto anterior.

## A. MEZCLADO Y TRITURACION DE LOS COMPONENTES DE PARTIDA.

El producto obtenido de la mezcla de los óxidos de partida tuvo consistencia de pasta y fue de color naranja brillante con puntos negros ( $MnO_2$ ), los cuales dejaron de notarse durante la trituration. Al concluir el proceso la pasta presentó un color naranja tenue. El producto obtenido luego del proceso de secado y molienda fue un polvo de color naranja opaco.

## 1) Tamaño de los aglomerados que forman el polvo :

Al filtrar el polvo a través del tamiz se observó que una gran proporción pasó sin problemas y el resto quedó detenido. Para disminuir el tamaño de estos últimos y para mejorar la homogeneidad se trituraron nuevamente con un poco del polvo fino (un cuarto del total) hasta que todo el polvo pasó libremente. Una vez logrado esto, se mezcló todo el polvo en un contenedor seco durante 50 minutos; el producto obtenido se pasó por el tamiz usando una espátula metálica sólo para acomodar el polvo (de esta manera se garantiza que el tamaño de aglomerado será menor que  $44\mu m$ ).

## 2) Parámetros morfológicos de los aglomerados cuando el polvo forma parte de una pastilla :

Las piezas obtenidas tenían cierta consistencia mecánica que permitió medir las dimensiones y la masa. La masa era de alrededor de un gramo, el diámetro de 1.365 cm y un grosor promedio de 0.154 cm. La tabla 3.1 muestra la información de 5 piezas representativas de este proceso. El intervalo de variación para la densidad aparente fue el siguiente:  $[5.36, 5.58] g/cm^3$  (el error asociado a la densidad fue de alrededor del 1%); comparando estos valores con la densidad promedio de 3 de los 4 óxidos de partida (ya que se desconoce la densidad del  $MnO_2$ ), se encontró que corresponden al 77.79 % y al 80.98 % respectivamente. Utilizando la pieza con la densidad aparente más grande (pieza 3), se obtuvo una microfotografía de la superficie (figura 3.1).

Tabla 3.1 Dimensiones, masa y densidad de los discos obtenidos a partir de la compactación del material mezclado (el error asociado a la densidad es de aproximadamente el 1%).

Número de pieza	Masa $\times 10^{-5}$ g	Diámetro $\times 10^{-4}$ cm	Grosor $\times 10^{-4}$ cm	Densidad aparente g/cm <sup>3</sup>
1	0.9562	1.365	0.122	5.36
2	1.0263	1.365	0.127	5.52
3	1.3835	1.365	0.140	5.58
4	1.5289	1.365	0.188	5.56
5	1.5564	1.365	0.195	5.45

En la microfotografía se observó que sobre un fondo amarillo con contornos anaranjados (PbO) aparecen puntos blancos (TiO<sub>2</sub>) y puntos negros (MnO<sub>2</sub>); el Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no se distingue. Las partículas de TiO<sub>2</sub> están agrupadas en aglomerados de forma irregular cuyo tamaño está en el intervalo [1.6, 8.6] μm; su distribución es regular y observando la región que cubre un cuadro de 33 μm de largo se contó un promedio de 15 aglomerados de este óxido. En contraste, para el MnO<sub>2</sub> sólo se observó un máximo de un aglomerado que se presentó en forma de círculo alargado donde se distingue un núcleo denso y un halo que lo rodea; su tamaño estuvo en el intervalo [1.6, 39.3] μm. Aún cuando durante la compactación los aglomerados se deforman y redistribuyen, se reconoce que el resultado para el tamaño de aglomerado obtenido con el tamiz es una buena aproximación y que el grado de dispersión de los polvos de partida es aceptable.



Figura 3.1 Microestructura de un disco de material mezclado y triturado (pieza 3).

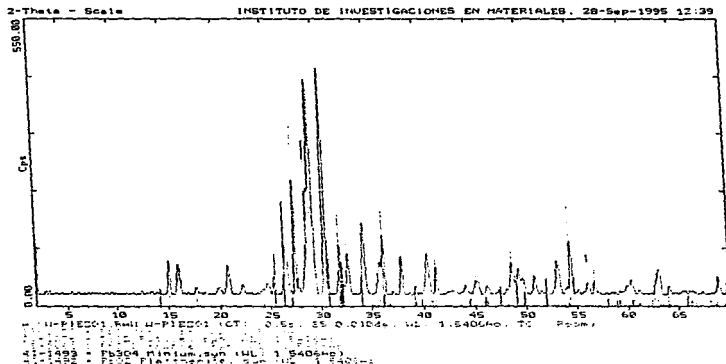


Figura 3.2 Difractograma del polvo obtenido en el proceso de mezcla y trituración de los óxidos de partida.

### 3) Estructura del producto mezclado :

Luego del proceso de mezclado y trituración, los óxidos de partida adquirieron cierto grado de dispersión. En el patrón de difracción de rayos X ( figura 3.2) se observó que los óxidos de partida están separados. Para que se inicie la reacción entre ellos es necesaria la calcinación del producto.

#### B. PRESINTERIZACION ( CALCINACION )

Los discos calcinados presentaron una resistencia mecánica suficiente para medir su masa y sus dimensiones. Aunque se calcinaron todos los discos que se tenían, en la tabla 3.2 sólo se muestra la información de las 5 piezas consideradas anteriormente; estas resultaron con una masa de alrededor de un gramo, un diámetro promedio de 1.503 cm y un grosor promedio de 0.182 cm. La densidad aparente eg tuvo contenida en el intervalo [3.74,4.3]g/cm<sup>3</sup>( el error asociado a la densidad fue de alrededor del 1% ). Los cambios porcentuales en las dimensiones y en la masa de los discos se presentan en la tabla 3.3.

Tabla 3.2 Dimensiones, masa y densidad de los discos después de la calcinación ( el error asociado a la densidad es de aproximadamente el 1% ).

Número de pieza	Masa · 5x10 <sup>-5</sup> g	Diámetro · 5x10 <sup>-4</sup> cm	Grosor · 5x10 <sup>-4</sup> cm	Densidad aparente g/cm <sup>3</sup>
1	0.9254	1.500	0.139	3.77
2	0.9945	1.505	0.146	3.83
3	1.3442	1.503	0.176	4.30
4	1.4840	1.504	0.222	3.76
5	1.5196	1.505	0.228	3.74

Tabla 3.3. Cambios porcentuales en las dimensiones, masa y densidad de las piezas consideradas.

Número de pieza	Incremento masa	Incremento diámetro	Incremento grosor	Incremento densidad aparente
	%	%	%	%
1	-3.22	9.89	13.93	- 29.66
2	-3.09	10.25	14.96	- 30.6
3	-2.84	10.10	25.71	- 22.93
4	-2.93	10.18	18.08	- 32.37
5	-2.36	10.25	16.92	- 31.37

1) Deformación lineal de los discos:

En la tabla 3.3, se observa que el diámetro se incrementó positivamente; lo cual muestra una expansión radial del material durante la calcinación y una contracción incompleta. Esta conducta también se observó en la dirección del grosor. En promedio, el incremento porcentual en la dirección radial fue de 10.13% y en la dirección de grosor de 17.92%, lo cual indica que la expansión fue anisotrópica.

2) Cambio en la densidad aparente:

El decremento de la densidad aparente del material calcinado resultó de la expansión volumétrica y de la pérdida de masa. El porcentaje de cambio quedó contenido en el intervalo [-22.93, -32.37]%.



3) Microestructura superficial de los discos :

Los discos obtenidos se clasificaron en 2 tipos. -El tipo 1 era de color verde-gris (color semejante al del cemento de construcción). -El tipo 2 presentó un color similar, sólo que además se observaron puntos negros. Se obtuvo microfotografías de ambos tipos ( figuras 3.3 y 3.4). En la microfotografía de la pieza del tipo 1 se observó que sobre un fondo verde-gris aparecen puntos blancos ( $TiO_2$ ) y puntos negros ( $MnO_2$ ). Las partículas de  $TiO_2$  estan agrupadas en aglomerados de forma irregular y diferente tamaño contenido en el intervalo  $[1.3,6.6]\mu m$ ; su distribución es regular y se contó un promedio de 10 en una región cuadrada de largo  $33.3\mu m$ . En contraste, se observó un máximo de 2 aglomerados de  $MnO_2$  en una región similar; en estos aglomerados se distingue un núcleo y un halo que lo rodea, su tamaño está contenido en el intervalo  $[1.3,33.3]\mu m$ . En el tipo 2 se observaron menos aglomerados de  $TiO_2$  en una región similar a la definida en el tipo anterior (un promedio de 3) con un tamaño menor contenido en el intervalo  $[1.3,3.3]\mu m$ . El  $MnO_2$  se presentó con mayor abundancia (hasta 3 aglomerados) con un tamaño del intervalo  $[1.3,36.6]\mu m$ .

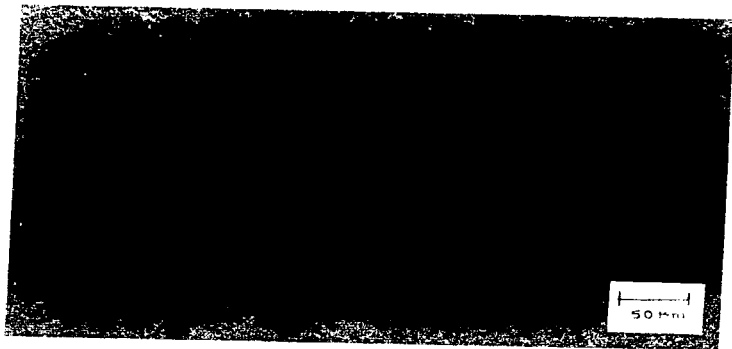


Figura 3.3 Microestructura de un disco de material calcinado (tipo 1).



Figura 3.4 Microestructura de un disco de material calcinado (tipo 2).

4) Estructura del producto calcinado :

Se obtuvieron los patrones de difracción de ambos tipos, los cuales se muestran en las figuras 3.5 y 3.6. En el tipo 1 se estableció la comparación con el  $PbTiO_3$ ; cabe destacar que además de los máximos correspondientes se observaron 7 más; los cuales corresponden a una pequeña cantidad de óxidos sin reaccionar. En el tipo 2, el grado de similitud es menor lo que indica un avance de reacción diferente; también se identificó la presencia de óxido sin reaccionar.

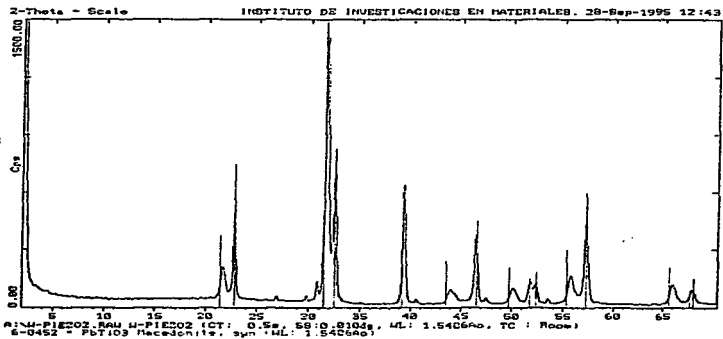


Figura 3.5 Difractograma del material calcinado, tipo 1.

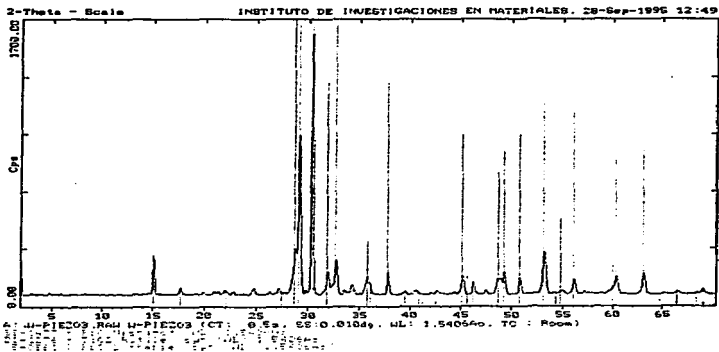


Figura 3.6 Difractograma del material calcinado, tipo 2.

### C. SINTERIZACION

Se trituraron por separado ambos tipos de material calcinado. Del tipo 1 resultó un polvo de color verde-gris claro, y en el otro un polvo verde-olivo. Para no alterar la composición se mezclaron juntos durante 60 minutos. La información de las piezas antes y después de la sinterización se muestra en las tablas 3.4 y 3.5. Los cambios porcentuales en las dimensiones y en la masa de las piezas sinterizadas se presenta en la tabla 3.6.

Las piezas sinterizadas presentaron una masa de alrededor de 1g, un diámetro promedio de 1.2 cm y un grosor promedio de 0.159cm; la densidad aparente está en el intervalo [7.08,7.22] g/cm<sup>3</sup> ( el error asociado a la densidad fue de alrededor del 1% ).

Tabla 3.4 Dimensiones, masa y densidad de los discos antes de la sinterización ( el error asociado a la densidad es de aproximadamente el 1% ).

Número de pieza	Masa * - 5x10 <sup>-5</sup> g	Diámetro * - 5x10 <sup>-4</sup> cm	Grosor * - 5x10 <sup>-4</sup> cm	Densidad aparente g/cm <sup>3</sup>
1	1.1774	1.365	0.141	5.72
2	1.2420	1.365	0.158	5.39
3	1.4037	1.365	0.181	5.31
4	1.5422	1.365	0.190	5.56
5	1.6552	1.365	0.204	5.55

Tabla 3.5 Dimensiones, masa y densidad de los discos después de la sinterización (el error asociado a la densidad es de aproximadamente el 1%).

Número de pieza	Masa + $5 \times 10^{-5}$ g	Diámetro + $5 \times 10^{-4}$ cm	Grosor + $5 \times 10^{-4}$ cm	Densidad aparente g/cm <sup>3</sup>
1	1.0658	1.190	0.134	7.15
2	1.1388	1.197	0.143	7.08
3	1.2833	1.204	0.159	7.09
4	1.4367	1.205	0.176	7.16
5	1.5219	1.208	0.184	7.22

Tabla 3.6 Cambios porcentuales en las dimensiones, masa y densidad de los discos como resultado de la sinterización.

Número de pieza	Incremento masa %	Incremento diámetro %	Incremento grosor %	Incremento densidad aparente %
1	- 9.47	- 12.82	- 4.96	25.00
2	- 8.30	- 12.30	- 9.49	31.35
3	- 8.57	- 11.79	- 12.15	33.52
4	- 6.84	- 11.72	- 7.36	28.77
5	- 8.05	- 11.50	- 9.80	30.09

1) Deformación lineal de los discos :

La tabla 3.6 muestra que el diámetro se incrementó negativamente; esto representa una contracción en la dirección radial. Se presenta una conducta análoga en la dirección grosor. En promedio, el decremento porcentual en la dirección radial fue de 12.02% y en la dirección grosor de 8.75 % ; por lo que la contracción total es mayor en la dirección radial ( 3.27 % más ).

2) Cambio en la densidad aparente :

El incremento en la densidad aparente de las piezas sinterizadas resultó de la contracción volumétrica y de la pérdida de masa. El porcentaje de cambio varió entre el 25 % y el 33.52 % .

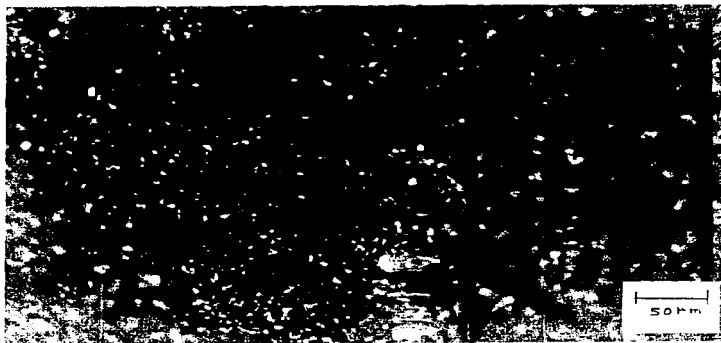


Figura 3.7 Microestructura de un disco de material sinterizado, pieza 2.

### 3) Microestructura superficial de los discos :

Los discos obtenidos presentaron una resistencia mecánica adecuada para ser manejados, de tal manera que es posible modificar su forma geométrica cortando ó devastando. Las piezas presentaron un color gris similar al del plomo en barra. Se tomó una microfotografía de la pieza 2, que se presenta en la figura 3.7 ; en ella se observa que la superficie es áspera y se identificaron ciertas protuberancias circulares con un orificio central cuyo diámetro máximo fue 120 $\mu$ m.

### 4) Estructura del producto sinterizado :

Se hizo polvo un pedazo de la pieza 2 y se obtuvo el patrón de difracción ( figura 3.8 ); se observó una sola fase. Comparando la disposición de los máximos con respecto a los observados en la fase de calcinación ( figura 3.5 ), se encontró que los 7 máximos que no corresponden al  $PbTiO_3$  desaparecen, aclarándose así su corresponden cia con material sin reaccionar.

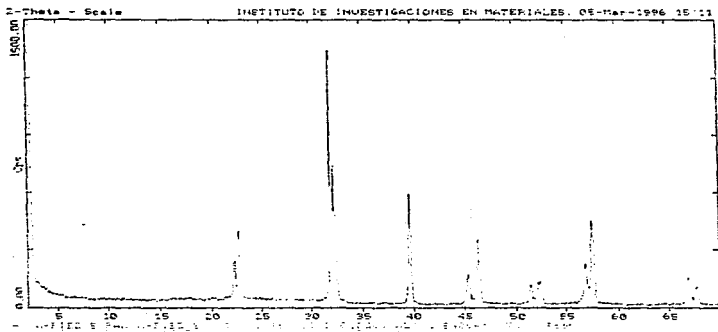


Figura 3.8 Difractograma del material sinterizado, pieza 2.

## 5. Parámetros de red y razón axial :

Se obtuvo el patrón de difracción de rayos X de la pieza 2, y se muestra en la siguiente figura.

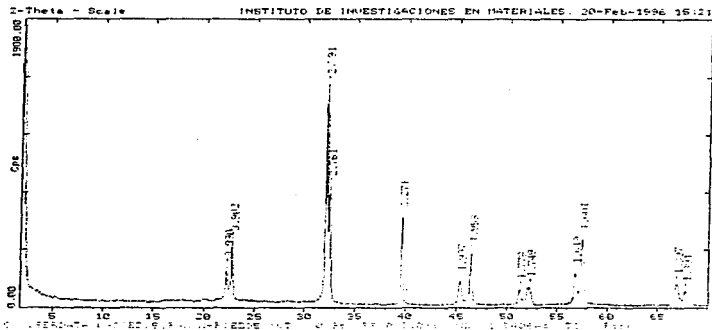


Figura 3.9 Patrón de difracción de rayos X, pieza 2.

El patrón de difracción reveló que la celda unitaria tenía una estructura tetragonal. Para calcular los parámetros de red  $a$  y  $c$  se consideraron los planos  $(0\ 0\ 2) = (h_1\ k_1\ l_1)$  y  $(2\ 0\ 0) = (h_2\ k_2\ l_2)$  donde  $d_1 = 1.997$  y  $d_2 = 1.953$ . La corrección con la reflexión 220 del Si modificó ambos valores de tal manera que  $d_1$  tomó el valor de 2.003 y  $d_2$  el valor 1.957. Utilizando la ecuación para celdas tetragonales (ecuación 3.3) se obtuvo para la razón axial  $c/a$  el valor 1.023 ; y por lo tanto  $a$  y  $c$  asumieron respectivamente los valores  $3.914\ \text{Å}$  y  $4.006\ \text{Å}$ . De esta manera se observó una reducción porcentual de la tetragonalidad de 3.76 % con respecto al titanato de plomo ( $\text{PbTiO}_3$ ) y de 1.59 % comparado con la cerámica de Takeuchi (ecuación 3.1, donde  $L_n = N_d$ ).



En la tabla 3.7 se presentan los parámetros de red del titanato de plomo, la cerámica de Takeuchi y la composición estudiada en este trabajo respectivamente.

Tabla 3.7 Valores de los parámetros de red de la celda unitaria en el titanato de plomo, cerámica de Takeuchi y la composición estudiada.

Tipo de cerámica	a	c	c/a
	A.	A.	
PbTiO <sub>3</sub>	3.905	4.152	1.063
(Pb Nd) (Ti Mn)O <sub>3</sub>	3.907	4.065	1.040
(Pb Nd) (Ti Mn)O <sub>3</sub> +	3.914	4.006	1.023

#### 6. Aplicación de electrodos a los discos sinterizados :

La capa de plata logró una buena adherencia con la superficie del disco, el único inconveniente fue una capa de óxido que la recubría pero esta se logró eliminar usando una lija suave.

#### D. ELABORACIÓN DE UNA CERAMICA PZT.

Se obtuvo la cerámica con una densidad aparente de 7.14 g/cm<sup>3</sup>, el patrón de difracción de rayos X muestra que se tiene una fase única (figura 3.10) y que la estructura de la celda unitaria es tetragonal.

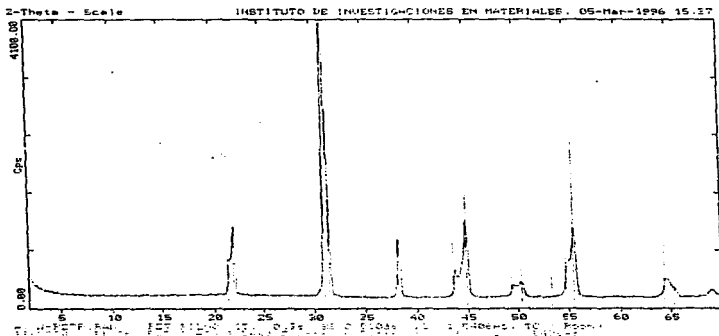


Figura 3.10 Patrón de difracción de rayos X,cerámica PZT.

### 3.4 COMENTARIOS ACERCA DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS

Como resultado del proceso implementado para la mezcla y trituración de los óxidos de partida, se pudo obtener polvo con un tamaño de aglomerado menor que  $44 \mu\text{m}$ . Tomando en consideración que de los 4 óxidos el  $\text{MnO}_2$  presentó el mayor tamaño, sería conveniente triturarlo por separado hasta reducir su tamaño a  $\approx 10 \mu\text{m}$ . Una vez logrado esto se agregarían los demás óxidos y se triturarían juntos un tiempo no menor que 180 minutos. Las piezas de polvo compactado deben tener una masa de alrededor de 1.3g, además deben ser observadas en el microscopio metalográfico para garantizar que en promedio tengan la misma proporción de  $\text{MnO}_2$ . Con esto se espera obtener en la fase de calcinado sólo el tipo 1.

La pérdida de masa durante la calcinación (en promedio 2.88 %) se atribuye a la evaporación de la humedad de la muestra y del  $PbO$ ; éste último es un problema característico en los titanatos de plomo. El método de Roberts permite reducir esta pérdida, generando una atmósfera rica en  $PbO$  dentro del crisol. La presencia de  $TiO_2$  y  $MnO_2$  en la superficie de los dos tipos de materia calcinada indica que la reacción aún no concluye; lo cual es más evidente en el tipo 2, esto tal vez implica que las piezas de este tipo no alcanzaron la temperatura de calcinación programada. Por el patrón de difracción se reconoce al  $PbTiO_3$  como una fase intermedia; esto es análogo a la conducta de las cerámicas PZT las cuales en la fase de calcinado muestran también al  $PbTiO_3$  como fase intermedia [32].

La pérdida de masa en la sinterización fue significativa (en promedio 8.2%). Usando el método de Roberts con titanatos de plomo, Jaffe observó pérdidas del orden del 2% [20]; es por esto que para alterar lo menos posible la estequiometría de la composición, sería recomendable usar el método de Roberts. La densificación lograda fue aceptable, ya que si consideramos que la teórica del titanato de plomo puro es de  $7.95 \text{ g/cm}^3$ , entonces la pieza obtenida con la densidad mínima (pieza 2) le corresponde el 89.05% de esta densidad y a la de máxima densidad (pieza 5) le corresponde el 90.8%. A las cerámicas de Ueda ( $PbTiO_3$  modificado con un aditivo) [23], con un grado óptimo de densificación les corresponde el 97% de la densidad teórica del  $PbTiO_3$ . Las protuberancias observadas en la superficie de los discos pueden ser causadas por la evaporación excesiva de  $PbO$  y por su condensación posterior durante el enfriamiento. Para eliminar estas inhomogeneidades es necesario optimizar la temperatura y el tiempo de sinterización.

Finalmente hay que destacar que la adición de tierra rara extra (0.0656% mol) en la composición de Takeuchi originó la sustitución del plomo, por lo que se observó un decremento notable en la razón axial desde 1.040 hasta 1.023; lo cual representa la convergencia hacia la estructura cúbica.

### 3.5 CONCLUSIONES

Se elaboró una cerámica de acuerdo a la técnica convencional de preparación de ferrocerámicas, su composición está descrita por la siguiente relación :



Las características del material en las diferentes etapas del proceso fueron las siguientes:

#### A. Mezclado y trituración de los componentes de partida.

El polvo obtenido en este proceso adquirió un grado aceptable de dispersión, el tamaño de aglomerado fue menor que 44  $\mu\text{m}$ . Comprimiendo el polvo se obtuvieron discos de alrededor de 1 g, los cuales alcanzaron una densidad aparente promedio de hasta el 80.98 % de la densidad promedio de 3 de los 4 óxidos de partida.

#### B. Presinterización (calcinación).

Se obtuvieron 2 tipos de material calcinado que difirieron en el contenido de  $\text{MnO}_2$ ; en el de menor contenido se observó al  $\text{PbTiO}_3$  como fase intermedia. La temperatura de calcinación usada ( 850°C durante 2 horas ) no fue suficiente para completar la reacción; además en el tipo 2 aparentemente no se alcanzó este valor. Los cambios físicos observados fueron :

- 1) Como resultado de la calcinación el material se contrajo más en la dirección grosor, que en la dirección radial ( contracción anisotrópica ).
- 2) La densidad aparente decreció porcentualmente en promedio el 29.39 % .

### C. Sinterización.

Se obtuvo una fase única y las cerámicas lograron un grado aceptable de densificación; las densidades aparentes estuvieron contenidas en el intervalo [7.08,7.22] g/cm<sup>3</sup>, donde los extremos corresponden al 89.05% y al 90.8% de la densidad del PbTiO<sub>3</sub>. Los cambios físicos observados fueron los siguientes:

- 1) El material se contrajo más en la dirección radial que en la dirección grosor ( contracción anisotrópica ).
- 2) La densidad aparente se incrementó porcentualmente un promedio de 29.74 % .
- 3) La adición de tierra rara extra en la composición de Takeuchi originó un decremento de la razón axial c/a desde 1.040 hasta 1.023.

### C. Sinterización.

Se obtuvo una fase única y las cerámicas lograron un grado aceptable de densificación; las densidades aparentes estuvieron contenidas en el intervalo  $[7.08, 7.22]$  g/cm<sup>3</sup>, donde los extremos corresponden al 89.05% y al 90.8% de la densidad del PbTiO<sub>3</sub>. Los cambios físicos observados fueron los siguientes:

- 1) El material se contrajo más en la dirección radial que en la dirección grosor (contracción anisotrópica).
- 2) La densidad aparente se incrementó porcentualmente un promedio de 29.74 %.
- 3) La adición de tierra rara extra en la composición de Takeuchi originó un decremento de la razón axial c/a desde 1.040 hasta 1.023.

## CAPITULO 4

### CARACTERIZACION Y APLICACION COMO SENSOR DE VIBRACION DE LA PIEZOCERAMICA

(Pbo.88 Nd 0.08)(Tio.98 Mno.02)O<sub>3</sub> + 0.0656% mol de Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

- 4.1 INTRODUCCION .
- 4.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL .
- 4.3 RESULTADOS .
- 4.4 COMENTARIOS ACERCA DE LOS  
RESULTADOS OBTENIDOS .
- 4.5 CONCLUSIONES .

Existe una gran diversidad de métodos para determinar las propiedades físicas de las ferrocerámicas; en el caso de las piezocerámicas los métodos están descritos en las normas IRE. Su condición de dieléctricos no lineales requiere del estudio específico de la constante dieléctrica y de las pérdidas dieléctricas. Tal estudio se realiza a una temperatura en el intervalo  $[-200, 1650]^{\circ}\text{C}$ , para un rango de frecuencia entre 0 y  $10^{17}$  Hz. El método usado depende del intervalo de observación, por ejemplo en el intervalo  $[0, 1.5 \times 10^7]$  Hz se utilizan puentes de baja frecuencia, audiofrecuencia ó del tipo T-Twin [15].

La respuesta dieléctrica a los cambios de temperatura revelan las transiciones de fase del material. En particular la constante dieléctrica aumenta con la temperatura y alcanza un máximo en la transición de fase. En la solución sólida  $\text{BaTiO}_3 - \text{PbTiO}_3$  con el 100 % de  $\text{BaTiO}_3$  se observan 3 máximos entre  $-200^{\circ}\text{C}$  y  $600^{\circ}\text{C}$  que corresponden a 3 transiciones de fase. En el otro extremo (100% de  $\text{PbTiO}_3$ ), se observa solo un máximo en  $490^{\circ}\text{C}$  que corresponde a la transición de fase ferroeléctrica a paraeléctrica. Esta transición implica un cambio de estructura tetragonal a cúbica, la cual está asociada con la temperatura de Curie del material. Además de indicar donde ocurre la transición de fase, este punto es un límite térmico para la aplicación del material en dispositivos; de tal manera que la determinación experimental de la temperatura de Curie de las piezocerámicas es fundamental. Además de la evolución de la constante dieléctrica con la temperatura, se utilizan estudios de rayos X, polarización y calor específico. El análisis termogravimétrico (TGA) y el termodiferencial (DTA) son métodos utilizados con menor frecuencia.



Las piezocerámicas pueden operar como un dispositivo que transforma energía eléctrica en energía mecánica o viceversa; esta actividad esta regulada por las constantes de acoplamiento electromecánico. Si la cerámica oscila en el modo grosor, la constante  $K_t$  determina la razón de la conversión de energía eléctrica en mecánica; análogamente, la oscilación en el modo planar queda descrita por la constante  $K_p$ . En el método de transmisión (norma IRE [9]), se determinan las frecuencias  $f_p$  y  $f_n$  que corresponden respectivamente a la mínima y máxima impedancia eléctrica de la cerámica. En presencia de grandes pérdidas mecánicas se aproxima la diferencia  $(f_n - f_p)$  por la de  $(f_p - f_s)$ ; donde  $f_p$  y  $f_s$  son las frecuencias de resonancia en paralelo y en serie respectivamente. La siguiente relación modela la operación de un disco que vibra radialmente con sus caras perpendiculares al eje z:

$$(K_p^2 / 1 - K_p^2) = \frac{(AJ_1(\eta_1(1+B/f_s)) - \eta_1(1+B/f_s)J_0(\eta_1(1+B/f_s)))}{AJ_1(\eta_1(1+B/f_s))} \quad (4.1)$$

Donde  $A = 1 - \sigma^E$ ,  $J_0$  y  $J_1$  son funciones de Bessel de primer orden y segundo orden respectivamente,  $\eta_1 = \eta J_0(\eta)$  y  $B$  es  $f_p - f_s$ ; si se cumple que  $\sigma^E = 0.31$  entonces  $\eta_1$  toma el valor 2.05. A partir de esta ecuación se puede generar una curva auxiliar que muestra la dependencia de  $K_p$  con  $(f_p - f_s) / f_s$  y en ella se determina un valor aproximado para esta constante. Para determinar  $K_t$  se utiliza el método de Onoe como alternativa [34]; en este método se utiliza la ecuación de Lawson para modelar la vibración un disco cerámico en el modo grosor:

$$\tan X = X / K^2 \quad (4.2)$$

Donde  $X = \omega L / 2V$ ,  $\omega$  es la frecuencia angular,  $L$  es el grosor y  $V$  es la velocidad de fase de la onda. A partir de esta ecuación se genera una tabla auxiliar donde se relaciona  $K_t$  con el cociente de los armónicos y la frecuencia fundamental las cuales se determinan con un circuito específico.

La capacidad de las piezocerámicas de operar como osciladores se aprovecha particularmente al obtener de estas elementos activos de acelerómetros. El acelerómetro más sencillo es el de compresión (figura 4.1); en este diseño se mantiene al elemento activo comprimido entre 2 cilindros y el sistema se mantiene ajustado con un resorte.

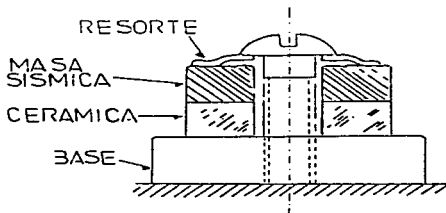


Figura 4.1 Esquema de un acelerómetro de compresión.

La operación de este acelerómetro puede ser modelada considerando que el elemento activo se comporta como un resorte ideal de rigidez  $k$ . La ecuación de movimiento para el sistema formado por la masa de la base, el elemento activo y la masa sísmica [39] es:

$$\ddot{x}_s - \ddot{x}_b = - ( F/m_s + F+F_e/m_b ) \quad (4.3)$$

Donde  $x_s$  y  $x_b$  son la posiciones de la masa sísmica y de la base en el instante  $t$  respectivamente. En ausencia de fuerzas externas ( si  $F_e = 0$  ), la frecuencia de resonancia del acelerómetro se encuentra resolviendo la ecuación anterior de donde se tiene que :

$$\omega_n^2 = K ( 1/m_s + 1/m_b ) \quad (4.4)$$

Considerando que la masa de la base es muy grande, se obtiene la frecuencia de resonancia del sistema masa resorte, esto es :

$$\omega_n^2 = K/m_b \quad (4.5)$$

Si el acelerómetro está sujeto a una fuerza  $F_o = F_o \text{ sen } \omega t$  , la ecuación de movimiento será:

$$r'' + \omega_n^2 r + (F_o/m_b) \text{sen } \omega t = 0 \quad (4.6)$$

donde  $r = X_a - X_b - L$  , considerando a  $r_o$  solución de la ecuación 4.3, donde  $r_o = R \text{ sen } \omega t$ , y substituyéndolo en la ecuación, obtenemos:

$$R = - F_o / m_b(\omega_n^2 - \omega^2) \quad (4.7)$$

Si se cumple que  $\omega \ll \omega_n$  entonces el desplazamiento  $R_o$  estará dado por la siguiente expresión:

$$R_o = - F_o / m_b \omega_n^2 \quad (4.8)$$

La razón entre las amplitudes de oscilación  $R$  y  $R_o$  serán entonces:

$$A = 1 / 1 - (\omega / \omega_n)^2 \quad (4.9)$$

Donde  $A$  representa el desplazamiento relativo de la base y la masa sísmica el cual se incrementa cuando  $\omega$  tiende a  $\omega_n$  .

En este capítulo se presenta un estudio de las propiedades dieléctricas y electromecánicas de la composición estudiada. Y además un dispositivo que opera aproximadamente como acelerómetro el cual utiliza como elemento activo discos del material estudiado y cerámicas PZT.

## 4.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### A. CONSTANTE DIELECTRICA.

Para determinar la capacitancia  $C$  de los discos, se utilizó un puente RCL (esi 251) el cual opera a 1 kHz; las medidas se realizan a temperatura ambiente. La constante dieléctrica (permitividad relativa) se determinó de la siguiente expresión:

$$K = CL / \epsilon_0 A \quad (4.10)$$

Donde  $L$  es el grosor y  $A$  es el área del disco,  $\epsilon_0$  es la permitividad del vacío.

### B. TEMPERATURA DE CURIE.

La temperatura de Curie del material se obtuvo estudiando la evolución de la constante dieléctrica con la temperatura, y además se estudió la respuesta termodiferencial (DTA) de las cerámicas.

#### 1. Evolución de la constante dieléctrica con la temperatura.

Se colocó la cerámica dentro de un horno controlado y se determinó la capacitancia desde temperatura ambiente hasta 300°C y después durante el enfriamiento hasta temperatura ambiente. La rapidez de calentamiento fue de 3°C/min. Para medir la capacitancia se utilizó un puente RCL que opera a 1 kHz, y la temperatura con un termopar conectado al control de temperatura del horno. Transformando los valores de la capacitancia a partir de la ecuación 4.3, se obtuvieron los valores correspondientes a la constante dieléctrica los cuales se graficaron como función de la temperatura.

## 2. Respuesta termodiferencial (DTA)

Se hizo polvo un fragmento de la cerámica y se tomaron 50 mg que se usaron para obtener la respuesta termodiferencial desde temperatura ambiente hasta 300°C. La rapidez de calentamiento empleada fue de 10°C/min, el material de referencia fue la alúmina  $\alpha$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El analizador usado fue el Dupont T.A 2000 el cual operó con una atmósfera de argón. Se generó la gráfica de la muestra analizada destacando la zona donde se presentó la transición de fase.

### C. POLARIZACION.

Para que las ferrocerámicas adquieran propiedades piezoeléctricas es necesario polarizarlas. Para esto se utilizó el horno de polarización presentado en el capítulo 2 utilizando aceite de silicon como fluido electroaislante; las variables de polarización asumieron los siguientes valores:  $E_p = 2000$  V/mm, intervalo de temperatura de polarización: [110°, 130°] U [130°, T<sub>a</sub>] y  $t_p = 190$  minutos. El proceso se llevó a cabo de acuerdo a lo indicado en la sección 2.5.

### D. CONSTANTES DE ACOPLAMIENTO ELECTROMECHANICO.

Para determinar las constantes de acoplamiento electromecánico de un disco del material estudiado, se obtuvo su respuesta en frecuencia excitándolo con un generador de señal S.R.S de 30 Mhz. Se usó como sensor una piezocerámica cuya respuesta fue observada en un osciloscopio (Kikusui Cos50605). El arreglo experimental utilizado se muestra como un diagrama de bloques en la figura 4.2. A partir del registro de la amplitud de la señal como función de la frecuencia, se obtuvo una gráfica donde se identificó la frecuencia fundamental y sus armónicos. Se determinó el valor de  $K_p$  considerando la frecuencia de resonancia fundamental en el modo planar y utilizando la curva auxiliar. Además se obtuvo  $K_t$  relacionando la razón entre el primer armónico y la frecuencia de resonancia fundamental con los valores correspondientes de la tabla de Onoe. Como sensores se utilizaron una cerámica PZT, la pieza 1 (se le designó PTNd01) y un sensor Panametrics.

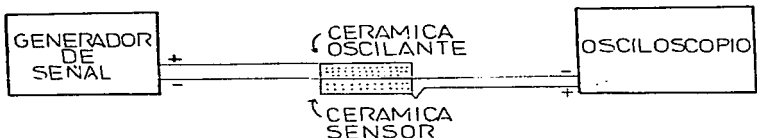


Figura 4.2 Arreglo experimental utilizado para obtener la respuesta en frecuencia del disco piezocerámico.

#### E. APLICACION COMO SENSOR DE VIBRACIÓN.

Su primera aplicación fue en el apartado anterior donde se utilizó un disco del material estudiado (PTNd01) para conocer la respuesta en frecuencia de un disco que oscila (disco piezocerámico PTNd03). Para este punto se elaboró un dispositivo que opera aproximadamente como acelerómetro, las cerámicas de la composición estudiada y las del tipo PZT pueden ser utilizadas como elementos activos. La elección de un material para generar elementos activos de acelerómetros está condicionada por 5 factores físicos, a saber: Acoplamiento electromecánico, respuesta piezoeléctrica, constante dieléctrica, temperatura de Curie y densidad. Los valores requeridos para estos parámetros físicos están determinados fundamentalmente por las condiciones de trabajo bajo las cuales operará el acelerómetro. Para la composición estudiada se espera una conducta similar a la de las cerámicas PZT y dado que estas son utilizadas satisfactoriamente para obtener elementos activos, entonces está justificada la expectativa de usar la composición estudiada en esta aplicación. En la figura 4.3 se presenta un esquema del dispositivo utilizado.

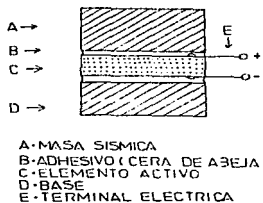


Figura 4.3 Esquema del dispositivo que opera como acelerómetro.

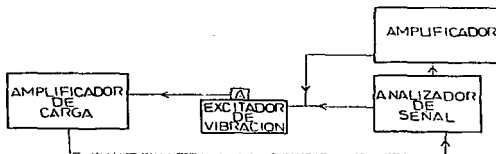


Figura 4.4 Arreglo experimental para evaluar la respuesta del dispositivo que opera como acelerómetro.

Para evaluar la respuesta del dispositivo que opera como acelerómetro se utilizó el arreglo experimental mostrado en la figura 4.4. El analizador de señal (B&K 2034) proporcionó ruido en el intervalo [ 0,12.6 ] Khz como señal de entrada para el excitador de vibración (B&k 4809). Tales vibraciones fueron sensadas por el dispositivo que opera como acelerómetro y visualizadas en el analizador de señal. Para cambiar las condiciones de operación del dispositivo se modificó la masa sísmica. Un proceso análogo se desarrolló paralelamente con un dispositivo equivalente que opera como acelerómetro y que tenía como elemento activo la cerámica PZT (PZT01).

### 4.3 RESULTADOS

#### A. CONSTANTE DIELECTRICA.

Se cortó un cuadrado de  $0.39 \text{ cm}^2$  de área y un grosor de  $0.14 \text{ cm}$  de la pieza 2 al cual se le asignó el nombre piezo 4, y otro cuadrado de la pieza 3 cuyas dimensiones fueron :  $0.29 \text{ cm}^2$  de área y  $0.14 \text{ cm}$  de grosor; al cual se le asignó el nombre de piezo 5. Asumieron diferentes valores para la constante dieléctrica la cual se determinó con un error del 2%. Al espécimen piezo 5 le correspondió un valor de 399.01 y al piezo 4 de 308.83. La diferencia en los valores puede estar relacionada con la pérdida de masa durante la sinterización; tales pérdidas representaron el 8.31% y el 8.57% respectivamente. Esto indicaría un decremento de la constante dieléctrica con el aumento en la pérdida de masa. Otro hecho por destacar es el incremento notable de la constante dieléctrica con respecto al valor asociado al  $\text{PbTiO}_3$  de casi el doble ya que para este  $K=200$ . En contraste, para la cerámica de Takeuchi se observa un incremento de sólo el 11.8% ( $K=223.6$ ).

También se determinó la constante dieléctrica de la cerámica PZT, la cual presentó un valor de 843.188.



# ESTA TESIS NO DEBE SALIR DE LA BIBLIOTECA

## B. TEMPERATURA DE CURIE.

### 1. Evolución de la constante dieléctrica con la temperatura.

Los especímenes estudiados fueron el piezo 4 y piezo 5, las curvas correspondientes se muestran en las figuras 4.5 y 4.6. En ambos se observó un máximo durante el calentamiento y otro durante el enfriamiento; al espécimen piezo 5 le corresponden los valores 220 y 212°C respectivamente y al piezo 4, 225 y 215°C. Si consideramos a la temperatura donde ocurren los máximos como una temperatura de transición, entonces cada espécimen tiene asociado 2 valores.

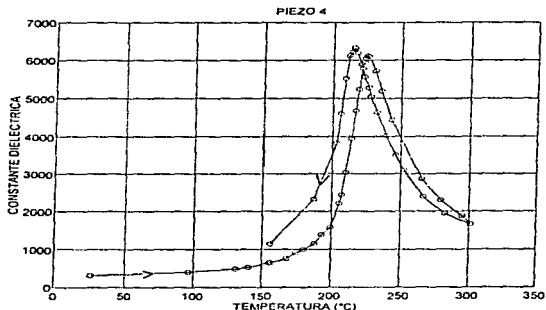


Figura 4.6 Dependencia de la constante dieléctrica con la temperatura, espécimen piezo 4.

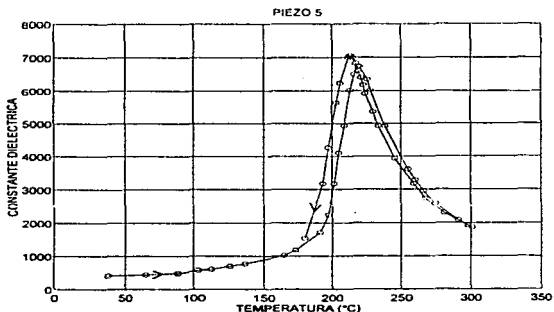


Figura 4.7 Dependencia de la constante dieléctrica con la temperatura, espécimen piezo 5.

## 2. Respuesta termodiferencial (DTA).

La respuesta termodiferencial de los especímenes piezo 4 y piezo 5 se muestra en las figuras 4.4 y 4.5. En cada curva se identificó el inicio y el fin del cambio. De tal manera que al espécimen piezo 5 le correspondieron los valores 187°C y 221.6°C y al espécimen piezo 4 los valores 189.6°C y 225.3°C. En ambos, los valores para el fin del cambio están cercanos a la temperatura de transición durante el calentamiento identificada con el método anterior; en el caso del espécimen piezo 5 difieren en 1.6°C y en el piezo 4 en 0.31°C. Estas diferencias pueden estar asociadas con la incertidumbre de los termopares. Considerando un valor promedio de las temperaturas obtenidas por los dos métodos se encuentra que al espécimen piezo 5 le corresponde un valor de 220.8°C y al piezo 4 un valor de 225.15°C. Es posible que efectivamente estas temperaturas estén asociadas a una transición de fase, de tal manera que estos valores corresponderían a la temperatura de Curie. Para aclarar la naturaleza de esta transición de fase se debería realizar un estudio complementario, por ejemplo de rayos X o el de Sawyer y Tower [36].

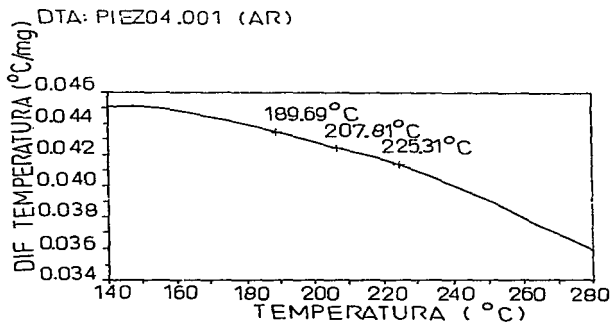


Figura 4.8 Respuesta termodiferencial espécimen piezo 4.

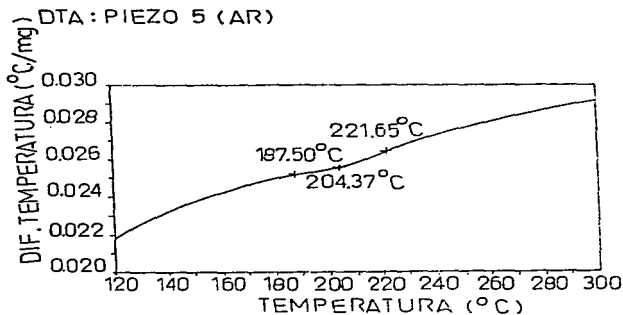


Figura 4.9 Respuesta termodiferencial espécimen piezo 5.

### C. POLARIZACION.

Se polarizaron las piezas 1 y 3 de la composición estudiada y un disco de la cerámica PZT, el proceso se realizó bajo las mismas condiciones sin dificultad. Ningún espécimen presentó ruptura dieléctrica, por lo que espera que ambas clases de cerámicas exhiban propiedades piezoeléctricas aceptables.

### D. CONSTANTES DE ACOPLAMIENTO ELECTROMECHANICO.

La pieza seleccionada para determinar las constantes electromecánicas fue la numero 5 a la cual se le llamó espécimen PTNd03. Las respuestas en frecuencia correspondientes al modo planar obtenidas con los tres sensores se muestran en las figuras 4.9 , 4.10 y 4.11; en cada una se reconocen la frecuencia fundamental y sus armónicos. Para cerámicas del tipo contemplado en este trabajo se cumple que :

$$(f_p - f_a) \cong (f_a - f_r) \quad (4.11)$$

Donde  $f_a$  es la frecuencia de antiresonancia y  $f_r$  es la frecuencia de resonancia. Con el sensor Panametrics se observo que  $f_r$  se presenta en 233 kHz y  $f_a$  en 244 kHz, entonces la razón  $(f_a - f_r / f_r)$  adquirió el valor 0.047 y de acuerdo a la gráfica auxiliar correspondiente a  $K_p = 0.38$ . Procediendo de manera análoga con la respuesta obtenida con los sensores PZT y PTNd01, se obtuvieron para  $K_p$  los valores 0.3 y 0.31 respectivamente. Eligiendo como valor representativo de  $K_p$  el promedio de los tres valores anteriores se obtuvo que para el espécimen PTNd03,  $K_p$  asume el valor de 0.33.

Las respuestas en frecuencia en el modo grosor para los 3 sensores se muestran en las figuras 4.12, 4.13 y 4.14; en cada una se reconocen la frecuencia fundamental y sus armónicos. De acuerdo al sensor Panametrics, la frecuencia de resonancia fundamental se encuentra en 3.81 MHz y su primer armónico en 14.01 MHz de tal manera que la razón  $f_2 / f_1$  adquiere el valor 3.67 y de acuerdo con la tabla de Onoe este corresponde a  $K_t = 0.63$ . Procediendo de manera análoga con los sensores PZT y PTNd01, se obtuvieron los valores 0.58 y 0.6. Entonces el valor promedio para  $K_t$  será de 0.6, al cual consideraremos representativo del disco PTNd03.

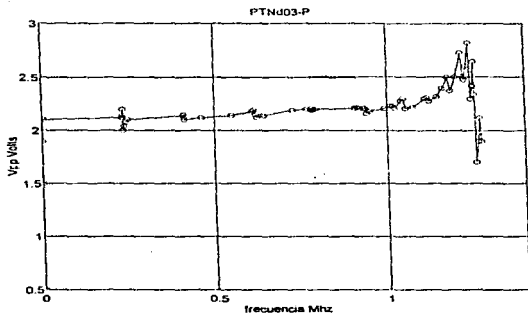


Figura 4.10 Respuesta en frecuencia del PTNd03 en el modo planar, usando el sensor Panametrics.

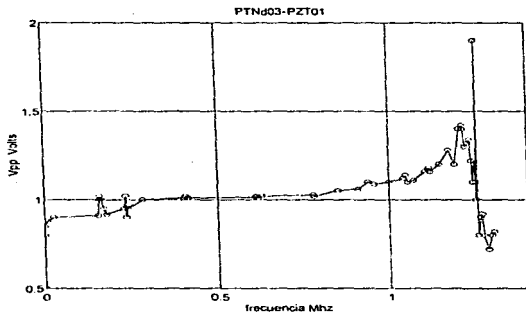


Figura 4.11 Respuesta en frecuencia del PTNd03 en el modo planar, usando como sensor la cerámica PZT.

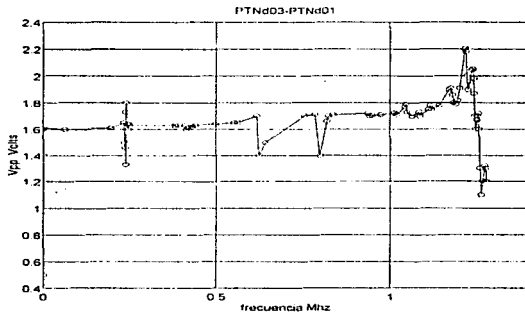


Figura 4.12 Respuesta en frecuencia del PTNd03 en el modo planar, usando como sensor el espécimen PTNd01.

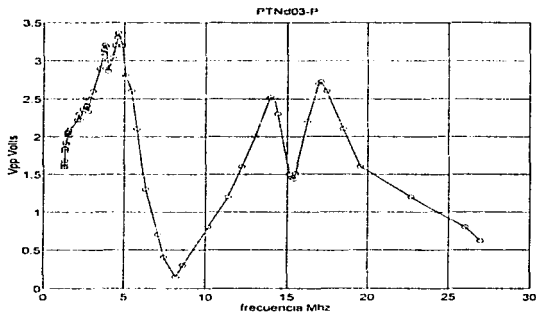
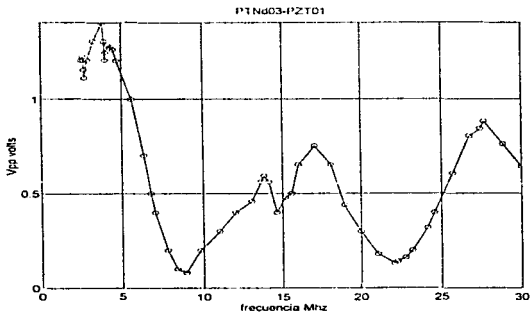
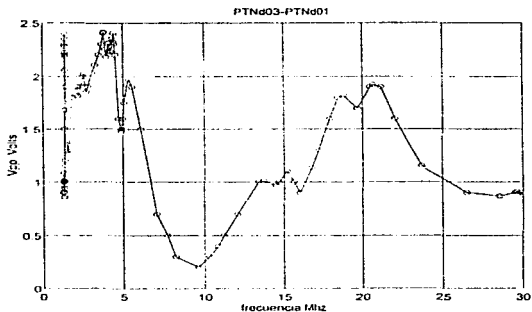


Figura 4.13 Respuesta en frecuencia del PTNd03 en el modo grosor, usando el sensor Panametrics.



**Figura 4.14** Respuesta en frecuencia del PTNd03 en el modo grosor, usando como sensor la cerámica PZT.



**Figura 4.15** Respuesta en frecuencia del PTNd03 en el modo grosor, usando como sensor el espécimen PTNd01.

H. APLICACION COMO SENSOR DE VIBRACION.

El espécimen PTNd01 fue el elemento activo de los dispositivos 1A, 2A y 3A ; en 1B, 2B y 3B fue el PZTO1. Tomando en cuenta que 1A y 2A tuvieron características similares (tabla 4.2) se les consideró dispositivos equivalentes, esto también se cumplió para las parejas (2A,2B) y (3A,3B). Para su comparación las respuestas en frecuencia de cada pareja equivalente se presentan en la misma gráfica.

Tabla 4.2 Características del dispositivo que opera como acelerómetro.

Dispositivo	Masa de la base	Masa sísmica	Masa del elemento activo	Masa del adhesivo	Masa total
	$\cdot 5 \times 10^{-4}$	$\cdot 5 \times 10^{-4}$	$\cdot 5 \times 10^{-4}$	$\cdot 5 \times 10^{-4}$	$\cdot 2 \times 10^{-3}$
	g	g	g	g	g
1A	2.452	4.458	1.506	0.500	8.916
1B	2.452	4.458	0.252	0.183	7.345
2A	0.854	0.854	1.506	0.500	3.714
2B	0.848	1.305	0.252	0.183	2.588
3A	2.452	19.471	1.506	0.500	23.929
3B	2.452	19.471	0.252	0.183	22.358



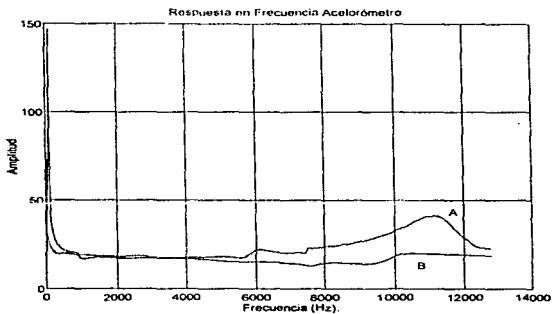


Figura 4.16 Respuesta en frecuencia de 1A y 1B.

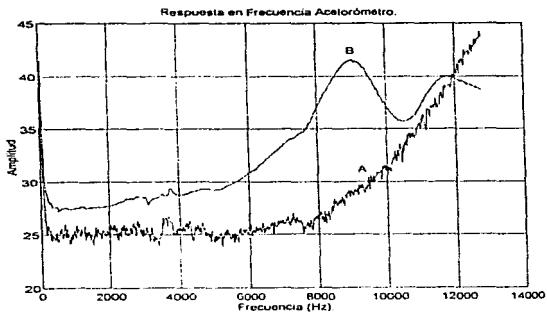


Figura 4.17 Respuesta en frecuencia de 2A y 2B.

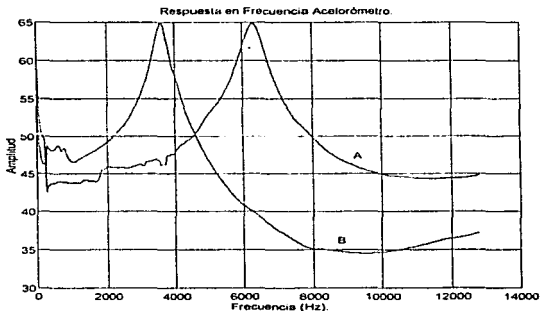


Figura 4.18 Resposta en frecuencia de 3A y 3B .

La respuesta en frecuencia de los dispositivos muestra que la frecuencia de resonancia ocurrió en 11 kHz para el 1A, en 12.6 kHz para el 2A y en 6.4 kHz para el 3A. El orden que les corresponde de acuerdo a su masa sísmica es el siguiente  $2A < 1A < 3A$  (tabla 4.2). Esto representa un decremento de la frecuencia de resonancia con el incremento de la masa sísmica. Para los dispositivos 1B, 2B y 3B se presenta una situación análoga. Por otra parte, la base de los dispositivos 1A y 3A tienen la misma masa ( $m_b = 2.452 \text{ g}$ ), pero el 3A tiene una masa sísmica mayor. Al observar su respuesta en frecuencia se identificó que la frecuencia de resonancia del 3A es mayor que la del 1A. Estas observaciones son congruentes con el modelo presentado en la introducción de este capítulo, ya que la relación 4.4 predice un decremento de la frecuencia de resonancia con el aumento de la masa sísmica.

En la figura 4.15 se puede observar que el dispositivo 1A tuvo una respuesta aproximadamente constante en el intervalo [550,7270]Hz, y el 1B en el intervalo [1400,5100]Hz. De manera análoga se identificaron los intervalos [200,6000]Hz y [400,2000]Hz para los dispositivos 2A y 2B respectivamente. En el dispositivo 3A el intervalo observado es el [400,1720]Hz y en el 3B no se observó una zona de respuesta constante. El intervalo donde la respuesta en frecuencia de un acelerómetro es constante define el rango de operación, ya que garantiza que su propia respuesta no interferirá con la señal sensada; además su sensibilidad en esta región es constante.

El dispositivo 1A presentó la mayor longitud para el rango de operación, de tal manera que al usarse como sensor de vibración proporciona un intervalo de operación más amplio que los demás dispositivos. Se debe destacar que para los dos elementos activos ( PTNd01 y PZT01 ) la longitud del intervalo de operación disminuye con el incremento de la masa sísmica.

Los resultados anteriores muestran que las variaciones en las características del dispositivo tales como masa sísmica, masa de la base y tipo de elemento activo modifican notablemente la respuesta en frecuencia del sistema, lo cual ocurre de manera similar a lo esperado para un acelerómetro. Por lo cual se concluye que aunque el dispositivo es primitivo, su respuesta es cercana a la de un acelerómetro.

#### 4.4 COMENTARIOS ACERCA DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS

La adición de tierra rara extra (0.0656% mol) en la composición de Takeuchi originó un decremento observable en la razón axial ( desde 1.04 hasta 1.023 ). El incremento de la constante dieléctrica (desde 223.6 hasta 399) con el decremento de la razón axial parece ser análoga a la conducta de la solución sólida  $BaTiO_3 - PbTiO_3$ ; donde un estudio cuidadoso [18] ha mostrado que la razón axial disminuye y la constante dieléctrica aumenta al disminuir el contenido de plomo ( esto se observa al acercarse al 100% de  $BaTiO_3$  ).

En la solución sólida anterior también se observó el decremento de la temperatura de Curie con la razón axial. Si consideramos que a la composición de Takeuchi cuando Ln es Nd le corresponde una temperatura de Curie de 345°C, es congruente suponer que la temperatura de transición observada corresponde a la temperatura de Curie del material, lo cual implicaría que la tierra rara extra también afectó notablemente la temperatura de Curie.

Las constantes de acoplamiento  $K_p$  y  $K_t$  se modificaron con la adición de la tierra rara extra.  $K_p$  para la composición de Takeuchi es de 0.271 y para la modificación estudiada fue de 0.33. Por otra parte  $K_t$  para la composición de Takeuchi tiene un valor de 0.328 y en la modificación estudiada 0.6. Estos resultados muestran que  $K_t$  fue más sensible que  $K_p$  con la adición de la tierra rara extra.

Las piezocerámicas PZT han sido utilizadas tradicionalmente para obtener elementos activos de acelerómetro, donde sus características son las siguientes [40]:

- a) Gran acoplamiento electromecánico (  $K_p \cong 0.6$  y  $K_t \cong 0.6$  ).
- b) Alto valor de la constante dieléctrica (  $K \cong 1000$  ).
- c) Alta temperatura de Curie (  $T_c \cong 300^\circ\text{C}$  ).
- d) Gran respuesta piezoeléctrica (  $d_{33} \cong 500 \times 10^{-12}$  m / V y  $g_{33} \cong 20 \times 10^{-3}$  Vm / N ).
- e) Gran densidad (  $\rho = 7.4$  g/cm<sup>3</sup> ).

Examinando las propiedades de la composición estudiada en este trabajo, se observa que:

- a) En el caso de  $K_t$  se tiene un valor de 0.6 el cual es similar al del PZT, en contraste  $K_p$  es inferior ya que vale 0.33.

- b) La constante dieléctrica es inferior (  $K = 399$  ).
- c) La temperatura de Curie tendría un valor de  $220^{\circ}\text{C}$  y estaría próxima a el valor asociado a los PZT.
- d) Las constantes piezoeléctricas no fueron determinadas en este trabajo.
- e) La densidad presentó un valor cercano al que corresponde a los PZT (  $\rho = 7.2 \text{ g/cm}^3$  ).

Lo anterior muestra que la composición estudiada presenta una conducta lo suficientemente próxima a la de las cerámicas PZT y por lo tanto se justifica su elección para generar elementos activos de acelerómetros.

Los resultados obtenidos con el dispositivo que operó como acelerómetro, además de lo realizado con el espécimen PTNd01 (que se usó para determinar la respuesta en frecuencia de un disco piezocerámico), confirman que la composición estudiada puede usarse en elementos activos de sensores de vibración. En particular el dispositivo 1A podría ser usado para sensar vibración en el rango audible concretamente en el intervalo  $[550, 7270]\text{Hz}$ . Destaca el hecho que bajo las mismas condiciones de operación ambas cerámicas tuvieron una respuesta similar ( PTNd01 y PZT01 ). Esto refuerza la idea de utilizar la composición estudiada como elemento activo en sensores de vibración, particularmente en acelerómetros.

#### 4.5 CONCLUSIONES.

Se estudiaron algunas características de la composición siguiente:

( Pbo.<sub>98</sub> Ndo.<sub>08</sub> ) ( Tio.<sub>98</sub> Mno.<sub>02</sub> )O<sub>3</sub> + 0.0656% mol de Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

La cual puede adquirir propiedades piezoeléctricas al someterla a un proceso de polarización. Además se investigó la posibilidad de usar esta composición en elementos activos de acelerómetro, para lo cual se utilizó un dispositivo que operó aproximadamente como acelerómetro. Los resultados obtenidos pueden resumirse de la siguiente manera:

1. La adición de tierra rara extra en la composición de Takeuchi , modificó sensiblemente algunas características donde destacan :
  - a) Un decremento en la razón axial  $c/a$  ( de 1.040 a 1.023 ).
  - b) Un incremento en la constante dieléctrica (de 223.6 a 399).
  - c) Un posible decremento en la temperatura de Curie ( de 345°C a 220.8°C ).
  - d) Un incremento en  $K_p$  y  $K_t$  ( de 0.271 a 0.33 ) y ( de 0.328 a 0.6) respectivamente.
2. El dispositivo utilizado operó de manera aceptable usando como elementos activos discos de la composición estudiada y de la cerámica PZT. Particularmente el dispositivo 1A, y su equivalente el 1B presentaron una respuesta constante en los intervalos [550,7270]Hz y [1400,5100]Hz respectivamente; en los cuales pueden ser utilizados para sensar vibración.

CONCLUSIONES FINALES.

## 5 CONCLUSIONES FINALES

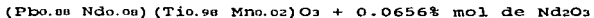
El estudio de la piezoelectricidad en cerámicas se inició en 1947, cuando Roberts identificó las propiedades piezoeléctricas de la cerámica titanato de bario ( $\text{BaTiO}_3$ ). La aplicación de estos materiales fue inmediata, alcanzando áreas tan singulares como la pesca (en 1951 K. Abe y T. Tanaka elaboraron un transductor para localizar bancos de peces [21]). El estudio de soluciones sólidas amplió el número de piezocerámicas, los sistemas dobles como el  $\text{BaTiO}_3 - \text{PbTiO}_3$  y el  $\text{PbTiO}_3 - \text{PbZrO}_3$  además de satisfacer diversas necesidades tecnológicas, aclararon algunos puntos acerca de la ferroelectricidad. Los sistemas triples jugaron un papel análogo.

El titanato de plomo  $\text{PbTiO}_3$  es una ferroceraámica cuya aplicación está limitada por su fragilidad mecánica, para superar esta dificultad se han agregado aditivos, lo cual ha permitido fundamentalmente su aplicación en transductores. Las cerámicas PZT han sido utilizadas en transductores para cubrir frecuencias menores que 5 MHz y en casos específicos han operado en frecuencias mayores. En contraste, la cerámica de Takeuchi (es una modificación del titanato de plomo con tierras raras) presenta excelentes propiedades electromecánicas que lo señalan para usarlo en aplicaciones para frecuencias mayores que 5 MHz.

El uso de acelerómetros como sensores de vibración se ha aplicado intensivamente en el intervalo de frecuencias [ 0,54 ] kHz, donde el elemento activo es generalmente una cerámica PZT y en el caso de los acelerómetros patrones de referencia se utilizan piezocristales de cuarzo [37]. El hecho que se utilicen piezocerámicas PZT es una consecuencia inmediata de su utilidad como transductores de bajas frecuencias ( $f < 5$  MHz). Aunque la aplicación natural de la cerámica de Takeuchi está en frecuencias mayores que 5 MHz, se puede suponer que es posible usarla en frecuencias menores. La modificación de esta cerámica también podría ser útil para obtener elementos activos de acelerómetros.



Para juzgar experimentalmente la idea anterior, en esta tesis se estudió una modificación a la cerámica de Takeuchi que obedece a la composición :



La síntesis de la ferrocerámica estuvo acompañada por una evaporación excesiva de plomo a pesar de esto se obtuvo una fase única. La celda unitaria fue tetragonal, pero se observó un decremento de la razón axial desde 1.040 a 1.023.

Para su polarización se construyó un horno, el cual permite este proceso bajo un campo de polarización  $E_p$  inferior a 4.5 kV/mm, que se aplica en el intervalo de temperaturas [110°C, 130°C] U [130°C, T<sub>c</sub>]; en un tiempo de 190 minutos si se utiliza como fluido electroaislante aceite de silicón ó 220 minutos si se usa aceite de cártamo. Las condiciones de operación se desprendieron de un estudio térmico y eléctrico de los dos aceites los cuales son utilizados como fluidos electroaislantes.

La presencia de la cantidad extra de tierra rara en la composición afectó sensiblemente el tamaño de la celda unitaria, lo cual se reflejó en un incremento de la constante dieléctrica (de 223.6 a 399) y de las constantes de acoplamiento electromecánico  $K_p$  ( de 0.271 a 0.33 ) y  $K_t$  ( de 0.328 a 0.6 ); además en un decremento en la temperatura de Curie (de 345°C a 220.8°C) lo cual podría ser ratificado con un estudio complementario, por ejemplo: estudio de la transición de fase por rayos X.

Los dispositivos empleados como acelerómetros operaron satisfactoriamente en el intervalo audible (1A operó como sensor en el intervalo [550, 7270]Hz) superando sus limitaciones intrínsecas. La similitud de la respuesta de los dispositivos con la de su equivalente (que usaban discos de cerámica PZT como elementos activos) confirmó que si es posible usar una modificación de la cerámica de Takeuchi para generar elementos activos de acelerómetros. La generalización de este resultado implicaría la posibilidad de utilizarla también en transductores diversos que operen en frecuencias menores que 5 MHz.

REFERENCIAS.

- 1) W.P.Mason, J.Acoust.Soc.Am.,50 (1971) 1281.
- 2) F.D.Bloss, Crystallography and Crystal Chemistry, Holt Rinehart and Winston inc, N.Y 1971.
- 3) J.M.Herbert, Ferroelectric transducers and sensors, Gordon and Breach publishers, N.Y .
- 4) W.J.Merz, Phys.Rev. ,95 (1954) 690.
- 5) E.A.Little, Phys.Rev.,98 (1955) 978.
- 6) W.J.Merz, Phys.Rev. ,88 (1952) 421.
- 7) N.Akaba,S.Susuki y M.Takagi, J.Phys.Soc.Japan,46 (1979) 1583.
- 8) M.Takagi,N.Akaba y S.Susuki, J.Phys.Soc.Japan,46 (1979) 1811.
- 9) IRE Standard, Proce.Ire,49 (1961) 1161.
- 10) H.G.Baerwald, Phys.Rev.,105 (1957) 480.
- 11) D.Berlincourt y H.H.A.Krueger, J.Appl.Phys.,30 (1959) 1804.
- 12) E.C.Subbarao,McQuarrie y W.R.Buessem,J.Appl.Phys,28 (1957)1194.
- 13) W.P.Mason, J.Acoust.Soc.Am.,27 (1955)
- 14) S.Ikegami y I.Ueda,J.Phys.Soc.Japan,22 (1967) 725.
- 15) Y.Xu, Ferroelectrics materials and their applications , North Holland,1991.
- 16) K.Nagata y T.Kiyota.Jpn.J.Appl.Phys.,28 (1989) 98.
- 17) G.Shirane y K.Hoshino,J.Phys.Soc.Japan,6 (1951) 265.
- 18) G.Shirane y K.Suzuki,J.Phys.Soc.Japan,6 (1951) 274.
- 19) G.Shirane y A.Takeda,J.Phys.Soc.Japan,6 (1951) 329.
- 20) B.Jaffe,R.S.Roth y S.Marzullo,J.Res.Nat.Bur.Stand.,55(1955)239.
- 21) T.Tanaka,Ferroelectrics,40 (1982) 167.
- 22) I.Ueda y S.Ikegami,Jpn.J.App.Phys.,7 (1968) 236.
- 23) I.Ueda,Jpn.J.App.Phys.,11 (1972) 450.
- 24) Y.Ito,K.Nagatsuma,H.Takeuchi y S.Jyomura,J.Appl.Phys.,52 (1981) 4479.
- 25) H.Takeuchi,S.Jyomura,E.Yamamoto y Y.Ito, J.Acoust.Soc.Am., 72 (1982) 1114.
- 26) W.J.Merz,Phys.Rev.,91 (1953) 513.
- 27) S.Ikegami y I.Ueda,J.Phys.Soc.Japan,19 (1964) 1267.
- 28) Handbook of Chemistry and Physics,Edición 66, CRC Press (1985).

- 29) B.M.Taraiev, Física de los dieléctricos, Mir URSS 1978.
- 30) Hoja técnica aceite de silicón AF350, Vantam silicones.
- 31) J.S.Reed, Principles of ceramic processing, Jhon Wiley & Son, U.S.A (1988).
- 32) B.V.Hiremath, A.I.Kingon y J.V.Biggers, J.Am.Ceram.Soc., 66 (1983) 790.
- 33) P.G.Lucuta, F.L.Constantinescu y D.Barb, J.Am.Ceram.Soc, 68 (1983) 533.
- 34) M.Onoe, H.F.Tiersten y A.H.Meitzler, J.Acoust.Soc.Am., 35(1963)36.
- 35) Hoja técnica pasta de plata, Conductrox 3347, Thick Film Systems.
- 36) C.B.Sawyer y C.H.Tower, Phys.Rev., 35 (1930) 269.
- 37) Catalogo B&K 1986, K Larsen & Son, Dinamarca.
- 38) B.D.Cullity, Elements of X Ray Diffraction, Addison Wesley (1978).
- 39) B&K, Piezoelectric Accelerometers and Vibration Preamplifiers, Dinamarca (1987).
- 40) Hoja técnica cerámicas PZT, Piezo Kinetics Inc.