

00378

6



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERIA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

TRANSDUCTORES PIEZOELECTRICOS
NO PLANARES

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS
(CIENCIA DE MATERIALES)
P R E S E N T A:
DANIEL MONTOYA REYES

DIRECTOR DE TESIS: DR JOSE M. SANIGER BLESA
CO-DIRECTOR: M. EN C. RICARDO RUIZ BOULLOSA

MEXICO, D. F.

2003

A



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la
UNAM a otorgar en formato electrónico e impresión el
contenido de mi trabajo excepcional.
NOMBRE: DANIEL MONTOYA REYES

FECHA: 20 FEBRERO 2003
FIRMA: GAMES

QUIERO DEDICAR ESTE TRABAJO A :

MIS PADRES:

MARÍA LUISA Y ARMANDO

MI COMPAÑERA:

LETICIA

Y A TODA MI FAMILIA .

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

B

AGRADECIMIENTOS :

Deseo agradecer especialmente a mi director de tesis: Dr. JOSE M. SANIGER BLESA y a mi codirector: M. en C. RICARDO RUIZ BOULLOSA por haberme asesorado durante la realización del presente trabajo de tesis, el cual pudo terminar satisfactoriamente gracias a todas sus sugerencias y comentarios así como al invaluable apoyo que hicieron patente durante todo el tiempo en el que estuve bajo su supervisión.

Agradezco a mis sinodales: Dr. Augusto García Valenzuela, M. en C. Raúl Wayne Gómez González, Dr. Gonzalo González Reyes, Dr. Alfonso Huanosta Tera, Dr. Raúl Valenzuela Monjarás y al Dr. Mayo Villagrán Muniz por la cuidadosa revisión que hicieron, así como por sus valiosos comentarios y sugerencias que sirvieron para enriquecer el presente trabajo.

A los laboratorios de Materiales y Sensores y de Acústica Aplicada y Vibraciones del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico de la UNAM por todas las facilidades prestadas para la realización de este trabajo.

Agradezco a la M. en C Leticia Baños del Instituto de Investigación en Materiales de la UNAM por haber tomado los difractogramas del material piezocerámico. Finalmente quiero agradecer al Fis. José Guadalupe Bañuelos Muñeton del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico de la UNAM por haber tomado las imágenes AFM de la superficie del material piezocerámico elaborado.

C

INDICE :

Introducción general:	1
Capítulo 1 Características generales del sistema PZT	3
1.1 Piezoelectricidad.	4
1.2. Piezocerámicas y el sistema PZT	6
1.3 Modificaciones al sistema PZT y su utilidad	10
1.4 Preparación de cerámicas con la fase PZT	14
1.5 Preparación de polvos finos y fibras con la fase PZT	17
1.6 Preparación de películas y cintas con la fase PZT	18
1.7 Preparación de materiales piezoeléctricos compuestos con la fase PZT	20
Capítulo 2 Transductores piezoeléctricos no planares	24
2.1 Transductores electroacústicos piezocerámicos	25
2.2 Transductores piezocerámicos no-planares	29
2.3 Transductores elaborados a partir de materiales piezoeléctricos compuestos	35
2.4 Flexotensores elaborados a partir de materiales piezoeléctricos.....	37
Capítulo 3 Conformación y caracterización cerámica de un casquete piezocerámico ..	42
3.1 Introducción	43
3.2 Procedimiento experimental	45
3.3 Resultados experimentales	53
3.4 Comentarios acerca de los resultados	73
3.5 Conclusiones	77

D

Capítulo 4 Caracterización acústica de un transductor piezocerámico semiesférico	79
4.1 Introducción	80
4.2 Procedimiento experimental	81
4.3 Resultados experimentales	86
4.4 Comentarios acerca de los resultados	91
4.5 Conclusiones	98
Conclusiones generales	101
Referencias	103

E

INTRODUCCIÓN GENERAL:

Los transductores electroacústicos transforman energía eléctrica en energía acústica o viceversa, y aunque existe una gran diversidad de ellos, los transductores basados en materiales piezoeléctricos destacan por su versatilidad. Para apoyar esta afirmación puede mencionarse que estos transductores se utilizan en dispositivos para la producción de ondas ultrasónicas las cuales resultan útiles para las pruebas no-destructivas de materiales y para la ultrasonografía biomédica; también se les puede utilizar como sensores de presión y de flujo, como actuadores y como micromotores etc. Esta diversidad de aplicaciones se basa en el gran número de compuestos piezoeléctricos conocidos y en la posibilidad para presentarlos con diferentes geometrías. Sobre el primer aspecto se puede comentar que en la actualidad se conoce y utiliza un gran número de compuestos piezoeléctricos, entre los cuales destacan los cristales de cuarzo, las cerámicas $Pb(Zr,Ti)O_3$ llamadas genéricamente cerámicas PZT, el polímero $(CH_2CF_2)(PVDF)$ y los materiales compuestos como el sistema (PZT-Polímero). En cuanto a la geometría de los transductores, cabe decir que se les puede moldear como discos, como barras rectangulares, como cilindros, como conos truncados, como hélices tubulares, etc.

Recientemente se ha definido un criterio para diferenciar a los transductores piezoeléctricos en función de la geometría de la cara vibrante, reconociendo dos tipos básicos: los transductores planos y los no planares. De esta forma los discos y las barras rectangulares son ejemplos del primer caso, mientras que los cilindros, las esferas y los domos son ejemplos del segundo caso.

La tecnología del procesamiento cerámico permite moldear piezocerámicas que adoptan geometrías regulares e irregulares, sin embargo debido a problemas prácticos específicos el número de formas conseguidas es limitado. Así, desde 1940 se considera un reto tecnológico la generación de nuevos elementos con geometrías variadas. De esta forma se reconoce como un problema relevante para la tecnología del procesamiento cerámico, y para la acústica aplicada, el desarrollo y caracterización cerámica y acústica de nuevos elementos piezocerámicos no-planares

En esta tesis se consideró la posibilidad de moldear un transductor electroacústico con una geometría casiesférica; para esto se tomó como referencia la piezoesfera de Erlich y Butter la cual se forma a partir de dos casquetes cerámicos esféricos que se complementan. Como fase piezoeléctrica se eligió una fase PZT con una composición cercana a la zona MPB. Para moldear el casquete precursor con la geometría elegida, primero se diseñó y maquinó un molde rígido mediante un procedimiento específico. Una vez que se obtuvo el casquete precursor, se le sinterizó utilizando el método de reacción en estado sólido. Una vez obtenido el casquete cerámico se procedió a su caracterización cerámica y acústica con lo cual finalmente se estableció su potencialidad como transductor electroacústico.

Esta tesis consta de 4 capítulos. En el capítulo 1 se presentan las características generales del sistema PZT, se comenta acerca de su origen, de sus propiedades más relevantes y por supuesto de la manera como se le prepara y se logra presentarlo como cerámico, como fibra, como película delgada, como material compuesto etc. Por otra parte en el capítulo 2 se presentan las características generales de los transductores piezoelectrónicos no planares (que es el tema central de este trabajo), se comenta por separado acerca de la manera como se preparan y utilizan los transductores no planares piezocerámicos, los piezocompuestos y los flexotensores. Cabe agregar que para redactar estos dos capítulos fue preciso hacer una revisión exhaustiva de la literatura especializada, y los artículos consultados más importantes se incluyen en las referencias bibliográficas. En el tercer capítulo se presenta la descripción detallada de la manera como se conformó, se sinterizó y se caracterizó desde el punto de vista cerámico el casquete propuesto en este trabajo. En el capítulo 4 se presenta la caracterización acústica del casquete elaborado, esta evaluación ayudó a perfilar su conducta como transductor electroacústico, así como para proponer algunas aplicaciones inmediatas correspondientes. Cabe agregar que se consideró necesario incluir conclusiones parciales en los dos últimos capítulos, para enfatizar que lo desarrollado en los mismos tienen importancia propia. Finalmente, se incluyó una sección de conclusiones generales que permiten establecer una panorámica general del tema aquí tratado.

CAPÍTULO 1

CARACTERÍSTICAS GENERALES DEL SISTEMA PZT

- 1.1 PIEZOELÉCTRICIDAD**
- 1.2 PIEZOCERÁMICAS Y EL SISTEMA PZT**
- 1.3 MODIFICACIONES AL SISTEMA PZT Y SU UTILIDAD**
- 1.4 PREPARACIÓN DE CERÁMICAS CON LA FASE PZT**
- 1.5 PREPARACIÓN DE POLVOS FINOS Y FIBRAS CON LA FASE PZT**
- 1.6 PREPARACIÓN DE PELÍCULAS Y CINTAS CON LA FASE PZT**
- 1.7 PREPARACIÓN DE MATERIALES PIEZOELECTRICOS COMPUESTOS CON LA FASE PZT**

1.1 PIEZOELECTRICIDAD

Algunos estudios complementarios realizados entre 1880 y 1881, por P.Curie, J.Curie y Lippman revelaron la existencia del efecto piezoeléctrico, que comprende un efecto directo y un efecto inverso⁶. Se sabe que cierta clase de cristales como el cuarzo, al aplicarles un esfuerzo mecánico, adquieren una carga superficial, cuya magnitud es directamente proporcional al esfuerzo aplicado y cuyo signo cambia cuando el esfuerzo se convierte de tensión en compresión; lo cual constituye el efecto directo. Complementariamente, el efecto inverso se observa cuando al colocar carga eléctrica en la superficie del cristal, se produce en él una deformación mecánica. Los cristales piezoeléctricos carecen de un centro de simetría, de los 32 grupos puntuales 21, carecen de centro de simetría y 20 de ellos exhiben propiedades piezoeléctricas², donde sobresale la sal de la Rochelle y el cristal KDP, que exhiben propiedades piezoeléctricas notables, por lo cual se les utilizó con buenos resultados en las primeras aplicaciones tecnológicas¹. Con el desarrollo de nuevos osciladores y sensores electroacústicos, creció el interés por incrementar la familia de las sustancias piezoeléctricas que serían fuente de los elementos activos correspondientes, en la actualidad además de los cristales se conocen y se utilizan sustancias diversas¹⁻⁷ como las piezocerámicas (BaTiO_3 , $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$) a estas cerámicas se les llama genéricamente BT y PZT respectivamente, el polímero (CH_2CF_2) (PVDF), los materiales compuestos ($\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ -Polímero), los biomateriales (el hueso, la madera, etc.). Actualmente en todo el mundo, se destinan amplios recursos para desarrollar estudios básicos al respecto así como diversas aplicaciones tecnológicas que cubren necesidades inmediatas⁸.

La actividad piezoeléctrica de la sustancia puede describirse con modelos matemáticos con un orden de complejidad creciente. En este apartado solo se presenta una versión simplificada de las ecuaciones correspondientes, mientras que las relaciones completas pueden leerse en las referencias 2 y 3. Las ecuaciones para el efecto piezoeléctrico se escriben en términos de las constantes d y g , que en el contexto de los transductores electroacústicos se conocen respectivamente como la constante de transmisión y la constante de recepción del material.

Para los materiales piezoeléctricos empleados como osciladores es deseable un alto valor para la d , mientras que para los sensores se espera un valor máximo para la g . Por ejemplo en el sistema PZT, la composición designada genéricamente como PZT-5H destaca por el alto valor para la d , de 593 pmV^{-1} , mientras que para la composición PZT-2 se observa un alto valor para la g , de 3.81 cVmN^{-1} . Comúnmente los elementos activos de los transductores cumplen simultáneamente la función de emisor y de receptor, por lo cual se escogen materiales que presentan simultáneamente valores óptimos de la d y de la g ; esta condición también puede satisfacerse con los piezocerámicos de la familia PZT.

En el efecto piezoeléctrico directo la carga Q por unidad de superficie A , es proporcional al esfuerzo aplicado T

$$(Q / A) = d T. \quad (1.1)$$

De manera análoga, en el efecto inverso, la deformación S es directamente proporcional al campo aplicado E , es decir

$$S = d E. \quad (1.2)$$

Por otra parte, la constante piezoeléctrica g se puede definir como sigue

$$\begin{aligned} g &= E / T, \\ g &= S / (Q / A). \end{aligned} \quad (1.3)$$

Las constantes piezoeléctricas complementarias son la e y h donde

$$\begin{aligned} e &= -(T / E), \\ h &= -(E / S). \end{aligned} \quad (1.4)$$

Los procedimientos experimentales para medir los diversos parámetros que describen a la sustancia piezoeléctrica están descritos en las normas IRE⁹, y los valores correspondientes a las

composiciones más comunes así como otras propiedades físicas se pueden encontrar en el compendio de Landolt y Bornstein¹⁰

1.2. PIEZOCERÁMICAS Y EL SISTEMA PZT

Cuando una cerámica ferroeléctrica es sinterizada originalmente no exhibe una respuesta piezoeléctrica y requiere de un proceso de polarización, este tipo de cerámicas reciben el nombre de piezocerámicas. Típicamente estas cerámicas tienen una estructura cristalina basada en la estructura perovskita (modificada); donde la celda unitaria ideal de una estructura perovskita es un cubo con cationes **B** en las esquinas, oxígenos **O** en el centro de las aristas y un catión **A** en el centro geométrico de la celda. La fórmula general de una celda perovskita es de la forma:



Donde **a** varía de 1 a 3 y **b** de 3 a 5. La celda unitaria ideal no da lugar a una respuesta piezoeléctrica, porque el momento dipolar es cero; de tal manera que para que una sustancia con una celda unitaria perovskita exhiba una conducta ferroeléctrica, es preciso que los cationes que forman la celda unitaria le permitan adoptar una geometría ligeramente diferente a la cúbica (por ejemplo del tipo tetragonal) ya que con esto la celda adquiere un momento dipolar diferente de cero. Lo anterior es posible y ocurre sin que se pierda la estabilidad estructural, en este caso la distorsión de la celda queda descrita por el factor geométrico **t** dado como sigue:

$$t = (R_A + R_O) / \sqrt{2} (R_B + R_O) . \quad (1.6)$$

Donde R_A , R_B y R_O son los radios de los cationes y del oxígeno respectivamente; se ha identificado que siempre que se cumple la condición: $1 < t \leq 1.1$, entonces la sustancia exhibe una conducta ferroeléctrica². El compuesto $PbTiO_3$ cuya celda unitaria es del tipo perovskita modificada (figura1), exhibe una conducta ferroeléctrica, y desde 1950 se han conducido diferentes investigaciones para caracterizarlo; aunque cabe decir que no se le puede sinterizar satisfactoriamente¹¹. Se sabe que a temperatura ambiente presenta una celda unitaria tetragonal la cual se modifica con la temperatura, de tal manera que a los 490°C se transforma en una celda cúbica y se cancela el momento

dipolar eléctrico y se dice que la cerámica ha alcanzado un estado paraeléctrico, esta temperatura característica se conoce como temperatura de Curie del material. La alta tetragonalidad de la celda unitaria del PbTiO_3 ($c/a = 1.063$), le confiere una alta polarización espontánea.

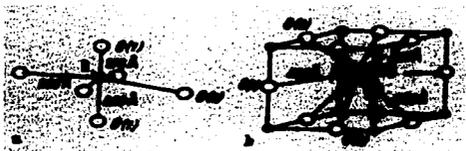


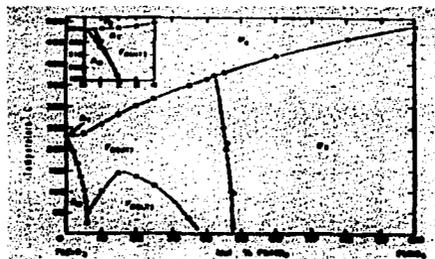
Fig. 1: Celda asociada al PbTiO_3 , con la estructura perovskita ; obsérvese la ubicación de los iones componentes (figura tomada de la referencia 10)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

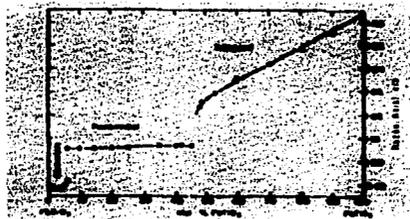
Para aprovechar las propiedades piezoeléctricas del PbTiO_3 se han seguido básicamente dos rutas:

1. Formación de soluciones sólidas con otros compuestos
2. Uso de aditivos complementarios.

Así, la primera ruta ha dado lugar a diferentes soluciones sólidas donde destacan la solución sólida $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ y la solución $(\text{Ba},\text{Pb})\text{TiO}_3$. La segunda ruta, ha permitido entender o complementar el conocimiento de fenómenos físicos asociados a la conducta ferroeléctrica de los materiales cerámicos. La solución sólida $\text{Pb}(\text{Zr}_x \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ que da origen al sistema PZT ha sido objeto de numerosos estudios desde 1950, de los cuales se pueden citar especialmente los trabajos pioneros conducidos por Sawaguchi¹² y Jaffe^{13,14}. Tal solución sólida se forma con la sustitución parcial del ion Ti^{4+} por el ion Zr^{4+} ; si observamos el diagrama de fase ilustrado en la figura 2a se revela más de una celda unitaria que aparecen en función de la composición de la solución sólida, así se tiene una celda ortorrómbica cuando la solución sólida es rica en circonio y luego una celda romboedra que antecede a una celda tetragonal.



a)



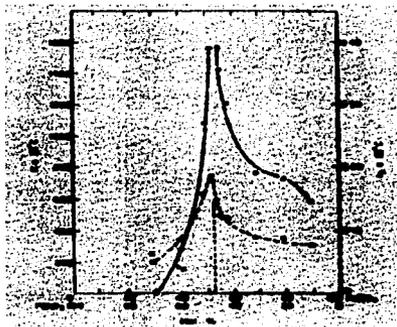
b)

PREGIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Fig. 2: Solución sólida $Pb(Zr, Ti_{1-x})O_3$; a) diagrama de fase b) evolución de la razón axial c/a como función del contenido molar de $PbTiO_3$ (figuras tomadas de la referencia 2).

La celda romboedra y la celda tetragonal están separadas por una transformación morfoftrópica acotada por una frontera a la cual se designa como MPB, la cual ocurre cuando $x = 0.525$. De manera complementaria en la figura 2b, se puede observar el incremento paulatino de la razón axial c/a de la celda unitaria; así, cuando x toma el valor de 1, la razón c/a toma el valor 0.986, y luego se incrementa progresivamente hasta tomar el valor de 1.063, lo cual ocurre cuando $x = 0$.

Estos cambios estructurales inciden directamente en todas las propiedades que caracterizan a la solución sólida y se vuelven significativos para las composiciones en la vecindad de la frontera MPB. Para validar la afirmación anterior se pueden considerar como ejemplos, la conducta de la constante dieléctrica K y la constante de acoplamiento electromecánico en el modo planar K_p . En la figura 3 se observa que la K puede asumir valores superiores a 766 análogamente con la K_p que puede exceder el valor de 0.4.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Fig. 3 Evolución de la constante dieléctrica K y del acoplamiento planar K_p como función del contenido molar del PbTiO_3 , para la solución $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$; (figura tomada de la referencia 2).

También puede mencionarse que Berlincourt ¹⁵ encontró que la constante piezoeléctrica d toma un valor máximo en la frontera MPB, esto contrasta con la conducta de la constante piezoeléctrica g y la polarización remanente P_r , estos parámetros asumen valores máximos para aquellas composiciones con estructura romboedral, que están ligeramente alejadas a la izquierda de la MPB; concretamente, se puede decir que la g , asume un valor cercano a $5 \times 10^{-3} \text{ Vm} / \text{N}$ cuando $x = 0.54$, mientras que a la P_r le corresponde un valor máximo para $x = 0.56$ (de $47 \mu\text{C}/\text{cm}^2$).

Posteriormente a los estudios pioneros de Jaffe, se desarrollaron diversas investigaciones para entender la conducta del sistema PZT en la vecindad de la frontera MPB, donde destacan las contribuciones de Isupov, Kala, Ari Gur, Barbulescu y Kakegawa. Los resultados más relevantes obtenidos por estos investigadores pueden encontrarse comentados en los artículos de Soares ^{16,17}. Brevemente puede mencionarse que en estos estudios se identificó que alrededor de la frontera MPB existe un intervalo de coexistencia de las fases romboedral y tetragonal (véase la figura 4), y este intervalo puede acotarse como: $0.511 < x < 0.548$. La coexistencia de fases incrementa el número de direcciones posibles para el momento dipolar lo cual incide directamente en el incremento notable de las propiedades piezoeléctricas y dieléctricas del material. La aplicación de la termodinámica clásica al problema de la coexistencia de fases, parte de la suposición que cada fase es estable en un intervalo definido, por ejemplo, la fase tetragonal resulta estable en el intervalo: $0 \leq x \leq x_T$; por su parte, la fase romboedral resulta estable en el intervalo: $x_R \leq x \leq 0.93$; nótese que estos intervalos se superponen en la región de coexistencia de fases. Se dice que una fase resulta metaestable con respecto a la otra, si la x está más alejada de su propio intervalo de influencia. Se puede afirmar que la transición involucrada en este caso, es de primer orden, y la presencia de heterogeneidades químicas determina la coexistencia de fases. Debido a las fluctuaciones en la composición es posible observar la presencia simultánea de cristales tetragonales y romboedrales en un mismo grano cerámico; complementariamente, Wersing precisó que también los sistemas cerámicos microscópicos se comportan de manera equivalente. En años recientes los trabajos de Cao y Cross, y los de Soares ¹⁶⁻¹⁷, han aportado información relevante que ha permitido incrementar el conocimiento de la conducta de los PZT en la vecindad de la frontera MPB.

1.3. MODIFICACIONES AL SISTEMA PZT Y SU UTILIDAD

El sistema PZT resulta muy atractivo desde el punto de vista tecnológico debido a sus excelentes propiedades piezoeléctricas y dieléctricas; las cuales, como se mencionó en el apartado anterior toman valores máximos en la vecindad de la frontera MPB. La modificación de las propiedades correspondientes se ha conseguido adicionando iones sustitutos o iones dopantes^{2-4,18}.

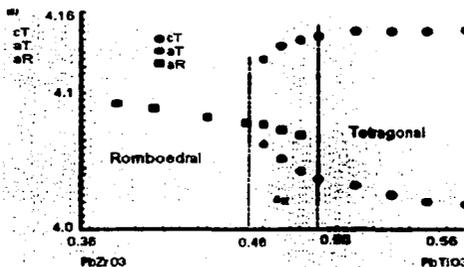


Fig. 4 Evolución de los parámetros de red con la composición para el sistema PZT, obsérvese también la región de coexistencia de fases romboedral y (figura tomada de la referencia 16).

En el caso de la modificación por sustitución parcial, se tiene que el ion sustituido y el ion sustituido deben tener la misma valencia (pareja isovalente) y además radios iónicos similares; en la tabla 1 se listan los radios iónicos de algunos iones típicos. Los iones Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} o el Ba^{2+} pueden sustituir al Pb^{2+} , por otra parte de manera análoga, el Sn^{4+} o el Hf^{4+} sustituyen al Zr^{4+} o al Ti^{4+} . Una modificación ilustrativa se obtiene con la composición: $Pb_{0.97} Sr_{0.05} Zr_{0.53} Ti_{0.47} O_3$. En general con este tipo de modificaciones se reduce la temperatura de Curie, por su parte, la constante de acoplamiento electromecánico K_p se incrementa muy poco pero en contraste, la constante piezoeléctrica d_{31} y la constante dieléctrica ϵ_{33} se incrementan significativamente. Las modificaciones por dopaje en el sistema PZT originan dos familias con propiedades características, las cuales se designan como PZT suaves y PZT duros. Para obtener la primera familia (PZT suaves) se utilizan como dopantes a los iones La^{3+} , Nd^{3+} , Sb^{3+} o el Bi^{3+} que ocupan el lugar del Pb^{2+} de tal forma que para conservar la neutralidad de la carga resultante es preciso que por cada dos iones que ocupan los sitios A se debe producir una vacancia del Pb^{2+} ; análogamente por cada ion de Th^{4+} que se incorpora a la composición se produce una vacancia del Pb^{2+} .

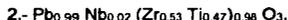
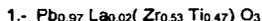
Tabla 1

Ion	A°	Ion	A°	Ion	A°	Ion	A°
Pb ²⁺	1.2, 1.32	Ba ²⁺	1.34	Sr ²⁺	1.12	La ³⁺	1.02, 1.22
Bi ³⁺	0.96, 1.14	Nd ³⁺	—, 1.15	Al ³⁺	—, 0.57	Sc ³⁺	—, 0.83
In ³⁺	—, 0.92	Cr ³⁺	—, 0.64	Ti ⁴⁺	0.68	Zr ⁴⁺	0.79
Sn ⁴⁺	0.71, —	Th ⁴⁺	—, 1.1	Nb ⁵⁺	0.69	Ta ⁵⁺	—, 0.68
Sb ⁵⁺	0.62, 0.63	W ⁶⁺	—, 0.65	K ⁺	—, 1.33	Na ⁺	—, 0.94

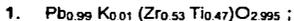
Se presenta el radio iónico de algunos iones que forman el sistema PZT, estos valores corresponden a los reportados por Berlincourt ¹⁸ y Xu³ respectivamente. Cuando aparece un solo valor ambos autores coinciden, el símbolo — significa que el autor no reporta el valor correspondiente.

Otros iones utilizados son el Nb⁵⁺ y el Sb⁵⁺ que se ubican en los sitios B, que corresponden a los iones Zr⁴⁺ o Ti⁴⁺; y en este caso para que se conserve la electroneutralidad por cada 2 iones incorporados a la composición se crea una vacancia catiónica (en sitios A ó B) de Pb²⁺. Análogamente, por cada dos iones de W⁶⁺ que se incorporan a la composición se crean dos vacancias catiónicas (en sitios A ó B). Cabe decir que la presencia de las vacancias del Pb²⁺ reduce el campo coercitivo de polarización, con lo cual se modifica la respuesta a la polarización eléctrica del PZT; en este caso, los esfuerzos que resultan del proceso de polarización pueden ser liberados con mayor facilidad, lo cual se refleja en la estabilidad de la respuesta piezoeléctrica del cerámico.

Por su parte la temperatura de Curie cambia muy poco lo cual contrasta con el incremento significativo de la resistividad eléctrica ρ_v , de las constantes de acoplamiento electromecánico y de la constante dieléctrica. Dos composiciones típicas que forman parte de la familia de los PZT suaves y que se obtienen por el dopaje de iones donadores son las siguientes:



Para generar a la familia de los PZT duros se utilizan iones aceptores; por cada dos iones K^+ o Na^+ que se incorporan a la composición en lugar del Pb^{2+} se crea una vacancia del O^{2-} que ocurre para conservar la electroneutralidad. Análogamente, cuando dos iones Fe^{3+} , Mn^{3+} , Ni^{3+} o se agregan a la composición lo hacen sustituyendo al sitio B, y para que esto sea posible se crea una vacancia del O^{2-} . Las sustituciones realizadas por iones aceptores son parciales pues el sistema PZT no admite un número ilimitado de vacancias del O^{2-} y además en algunos casos el total de iones agregados no se disuelve en las celdas unitarias, sino que más bien se constituyen como una segunda fase, y se ubican en las fronteras de grano del cerámico; con lo cual el efecto inmediato es la reducción del tamaño de grano que a su vez es responsable del cambio de algunas propiedades de la composición resultante. En general el dopaje por iones aceptores modifica las propiedades del sistema, por ejemplo puede observarse el decremento de los valores asociados a las constantes de acoplamiento electromecánico, la constante dieléctrica y la resistividad eléctrica; pero sin embargo se consolida la estabilidad del estado de polarización. Dos composiciones usuales que se obtienen por el dopaje con iones donadores y que se consideran PZT duros son:



Como un caso final se debe mencionar la modificación del sistema PZT por la adición de iones dopantes con valencia inestable; Bertincourt formuló la hipótesis¹⁸ que el cambio pronunciado de las propiedades del sistema PZT que ha sido dopado con los iones U,Cr y el Mn se debe al cambio de valencia de los mismos, lo cual ocurre al transcurrir el tiempo.

De lo expuesto anteriormente se deduce que las modificaciones del sistema PZT incrementan significativamente el número de posibles aplicaciones prácticas del mismo.

1.4. PREPARACIÓN DE CERAMICAS CON LA FASE PZT

Para preparar cerámicos que tengan la fase PZT, se pueden utilizar diferentes métodos que también son aplicables en la fabricación de un extenso número de materiales piezocerámicos; dentro de ellos, destaca el método de reacción de la mezcla de óxidos en estado sólido, que por su uso intensivo se constituye como el método tradicional. El método de reacción de la mezcla de óxidos en estado sólido, se inicia con la selección de los materiales de partida que suelen ser óxidos o carbonatos metálicos; para el sistema PZT se utilizan óxidos; el PbO y el ZrO₂ que están formados por cristales tetragonales, y el TiO₂ que se utiliza preferencialmente como cristal anatasa. Los parámetros que se constituyen como las primeras variables del procesamiento cerámico y que juegan un papel determinante en las propiedades finales del cerámico PZT ¹⁹; son: a) la pureza de los óxidos, que debe ser mayor o igual que el 99 %, b) el tamaño de partícula que no deberá exceder las 5µm, c) el grado de aglomeración, y d) la fuente de la cual proviene el polvo.

El proceso se inicia con la elaboración de la mezcla precursora la cual contiene los óxidos de partida en proporción estequiométrica de acuerdo a la composición deseada. Inicialmente se tiene un agregado formado con polvos de diferente tamaño y estado de agregación, para conseguir un sistema homogéneo se recurre al mezclado mecánico que tradicionalmente se realiza con un mortero o bien con dispositivos mecánicos que mezclan y trituran simultáneamente. Recientemente Lee²⁰ y Kong²¹ aplicaron el proceso de mecanosíntesis a la preparación del sistema PZT, así consiguieron sintetizar la fase ferroeléctrica deseada, sometiendo la mezcla precursora a una cuidadosa y prolongada molienda en un sistema triturador de alta energía que usa bolas trituradoras de carburo de tungsteno y con tiempos de molienda de hasta 80 horas. Un estudio cuidadoso reveló que la reacción química avanza con el tiempo de molido, y paulatinamente el producto se va acercando a la fase buscada, así luego de 25 hrs se llega a la fase PZT. Las mezclas precursoras que se someten al proceso de mecanosíntesis pueden sinterizarse directamente.

En el caso que la mezcla precursora haya sido sometida a un molido convencional se le debe calcinar a una temperatura característica. Para obtener resultados apropiados, primero se prepara una pasta con el polvo resultante de la molienda, el cual se mezcla con algún aglutinante apropiado (que se agrega generalmente al 5% en peso). Cabe decir que para obtener un aglutinante convencional³ se mezcla los componentes a 90°C, que son: agua (al 75% en peso), alcohol polivinílico (15%), glicerina (7%) y alcohol (3%). Posteriormente se procede a la conformación de un disco precursor que se obtiene confinando y compactando en un molde rígido, una cantidad apropiada de la pasta, con una presión de compactación de 50MPa. La calcinación del disco precursor para sintetizar la fase PZT, se lleva a cabo típicamente a 850°C por 2 hrs. La temperatura T y el tiempo t son dos variables básicas para el proceso de calcinación, en los trabajos pioneros de Jaffe¹⁴ se utilizaba una temperatura de 800°C durante media hora, mientras que Matsuo y Buckner^{2,3} identificaron que los mejores resultados se tienen para una temperatura de 850°C y a un tiempo de 2 hrs. Además cuando se desea producir un cerámico con una gran densidad aparente incluso se puede calcinar a 900 °C durante una hora.

El proceso de calcinación requiere de un tiempo característico tal que se puedan completar los procesos de difusión correspondientes. La evolución de los componentes de la mezcla precursora del sistema PZT durante el proceso de calcinación, ha sido sujeto de investigaciones complementarias ^{2-3, 19-21}. El diagrama de la figura 5 ilustra la evolución de los óxidos precursores de la fase PZT y la formación de los productos intermedios para temperaturas mayores que 400°C. El proceso ilustrado se lleva a cabo bajo condiciones típicas (con una rapidez de calentamiento de unos 5°C / min). Debido a que el PbO es el más reactivo, su difusión es más eficiente y al combinarse con el TiO₂, forma paulatinamente la fase intermedia: PbTiO₃; la cantidad del producto asociado con esta fase se incrementa progresivamente y para una temperatura cercana a 700 °C toma su valor máximo. Para temperaturas ligeramente mayores que 600°C, la fase intermedia PbTiO₃ y la porción de óxidos de PbO, TiO₂ y de ZrO₂ se combinan para dar lugar a una fase PZT rica en circonio y otra fase PZT rica en titanio. Superando la temperatura de 750°C, los productos anteriores se combinan progresivamente a costa de la fracción de la fase PbTiO₃ que aún subsiste; y luego gradualmente se llega a un producto único que presenta la fase PZT deseada o se encuentra muy cerca.

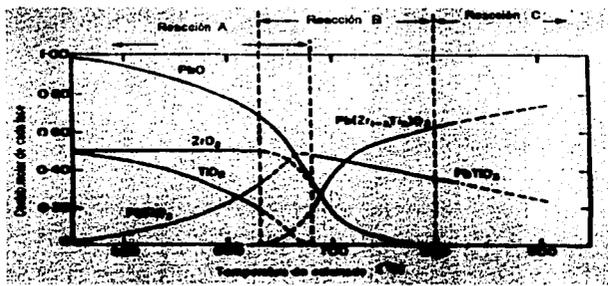


Fig. 5 Evolución de los óxidos precusores de la fase PZT.
(figura tomada de la referencia 2).

El procesamiento cerámico concluye con la aplicación de un segundo proceso térmico llamado sinterización, con el cual el cerámico toma su forma geométrica y sus propiedades físicas finales. En esta etapa el cerámico aumenta su densidad hasta un valor cercano al de la densidad teórica. Lo anterior puede atribuirse a la reducción del espacio intergranular, que se produce con el incremento de la temperatura; se sabe que el tamaño y el número de poros disminuyen progresivamente y alcanzan un mínimo para una temperatura crítica, en este valor la densidad del cerámico es máxima. Para conocer mayores detalles de esta parte del proceso cerámico se puede consultar el texto de Reed ²³. El proceso de sinterización se efectúa bajo valores característicos de la temperatura, el tiempo, y la atmósfera de sinterización; para establecer los valores óptimos correspondientes al sistema PZT, Atkin, Buckner, Chiang y Lucuta desarrollaron investigaciones complementarias, las cuales se comentan en los textos de Jaffe², de Xu³ y en el trabajo de Lucuta²². Brevemente se puede comentar que en la práctica la sinterización de un disco precursor se realiza a una temperatura próxima a los 1200°C durante 2 hrs; lo anterior se lleva a cabo dentro de un crisol de alúmina, o de platino tapado. Además se debe generar en el interior del crisol, una atmósfera local de vapor de PbO, para lo que se emplea un disco generador compuesto de (PbZrO₃ + 3% en peso de PbO). Tales cuidados son necesarios debido a la volatilidad del PbO para temperaturas mayores

RECIBIDO CON
FECHA DE ORIGEN

que 800 °C , lo cual afecta la estequiometría del material y en consecuencia también algunos parámetros físicos como la resistividad, el coeficiente de acoplamiento electromecánico en el modo planar K_p , etc. Para obtener cerámicos muy densos^{21, 23-25} se utiliza el método de prensado en caliente, la sinterización de material activado por el método de mecano-síntesis y la sinterización en fase líquida. Utilizando este método mecano-síntesis, Lee²⁰ y Kong^{21, 24} obtuvieron cerámicos PZT con densidades cercanas al 98% de la densidad teórica y un tamaño de grano cristalino cercano a 1 μm . Siguiendo el método de sinterización en fase líquida, Corker²⁵ logró disminuir significativamente la temperatura de sinterización (hasta en un 33%) con respecto a la temperatura convencional, lo cual implica una reducción del costo energético de manufactura del cerámico, y además resuelve el problema de la evaporación del PbO.

Como un comentario final de este apartado, se mencionará que las piezocerámicas porosas resultan de interés por que su impedancia acústica es mucho menor que la de la cerámicas densas, por lo cual pueden utilizarse como radiadores en un medio gaseoso y por lo tanto se emplea en elementos activos de equipo médico ultrasónico y en hidrófonos. Desde 1980, hasta la fecha²⁶⁻²⁸ se realizan esfuerzos específicos para utilizarlas intensivamente.

1.5 PREPARACIÓN DE POLVOS FINOS Y FIBRAS CON LA FASE PZT

Se ha identificado la conveniencia tecnológica de preparar polvos nanométricos, fibras, películas, cintas con la fase PZT. En este apartado y en el siguiente se mencionaran algunos resultados relevantes al respecto. El primer lugar de los métodos alternativos lo ocupa el método Sol – Gel, que en primera instancia se concentra en la preparación de polvos con homogeneidad a un nivel molecular, y con ciertas características morfológicas y de fase. Para entender el proceso típico de preparación, primero se puede considerar la fase PT (que corresponde al compuesto PbTiO_3). La ruta definida por Budd²⁹ es ilustrativa de este proceso y consta de tres partes: a) preparación de la fase precursora del PT, b) formación del gel y la c) obtención del polvo con la fase PT. Esta ruta se inicia con la preparación por separado de dos soluciones precursoras del acetato de plomo y del metóxido de titanio; este proceso se basa en la mezcla de un mol del compuesto precursor (acetato de plomo trihidratado $\text{Pb}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y el isopropóxido de titanio $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$)

con 8 moles del disolvente (el 2-metoxietanol grado HPLC , $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$). Una vez obtenidas las soluciones precursoras del Pb y del Ti, se procesan a reflujo durante 60 min. a una temperatura de 130 °C, luego la solución resultante se destila hasta tres veces consecutivas en vacío y a 50 °C. El producto así obtenido se enfría hasta 25 °C y se diluye apropiadamente hasta obtener un mol de la solución precursora del PbTiO_3 (donde de acuerdo a Schwartz³⁰ la razón Pb/Ti toma el valor:1.02/ 1.0); así, al obtener la fase PT se concluye la primera parte. Luego para obtener el gel se procede de la siguiente manera: primero se mezclan iguales volúmenes de la solución que contiene la fase PT con una solución compuesta por el 2- methoxyethanol, H_2O y el HNO_3 ; donde el agua se agrega en una relación molar de 2:1 o 4:1 con respecto a la solución que contiene la fase PT, el HNO_3 aparece con una concentración final de 1 mol. Así, se obtiene un gel húmedo luego de un tiempo menor o igual a 22 horas, el cual se deja reposar a 25 °C por 30 min. ; después se seca durante 72 horas a 140 °C . Para concluir el proceso se tritura el gel seco por un tiempo suficiente hasta obtener un polvo fino que exhibe la fase deseada.

El método de Zhou³¹ ilustra la aplicación del método Sol-Gel para preparar fibras y polvos nanocristalinos con la fase PZT (con $x = 0.52$). A partir del mismo se consiguen polvos cuyo tamaño se ubica en el intervalo 40 – 180 nm. También logra cristalizar fibras libres de fracturas con un diámetro de 50-100 μm . Por su parte, Liu³² obtuvo polvos nanocristalinos con un tamaño menor (30-50 nm) y con la misma fase PZT ($x = 0.52$). Adicionalmente puede mencionarse que Chakrabarti³³ y Das³ han desarrollado otros procedimientos complementarios para preparar polvos con la fase PZT.

1.6 PREPARACIÓN DE PELICULAS Y CINTAS CON LA FASE PZT

Para preparar películas con la fase PZT se puede utilizar el método Sol-Gel, el método de sputtering, el método de ablación láser el método de depósito electroforético. La preparación de películas PZT por el método de Sol-Gel se inicia con la preparación de una solución precursora con la fase deseada, la cual se deposita sobre un sustrato, luego se le aplica un tratamiento térmico para remover el solvente y promover la cristalización del compuesto depositado. El método IMO desarrollado por Schwartz³⁰ es ilustrativo. En este método para preparar la solución precursora se mezcla estequiométricamente el isopropóxido de titanio y el circonio n-butoxido-butanol con 4 moles de ácido acético. Luego se integra el acetato de plomo (IV) a la solución, y para compensar la

evaporación del Pb se tiene cuidado de agregar un excedente del mismo (hasta 15%); después para lograr la disolución (a 85 °C) se adiciona ácido acético, agua y metanol. Una vez obtenida la fase PZT buscada (con $x = 0.4$), se agregan 3 moles de acetilacetona (acac; 2,4 – pentadiona) por cada mol de solución precursora, lo cual favorecerá las condiciones de depósito como película delgada. El depósito se realiza con la técnica de recubrimiento por giro (spin coating) a 3000 r.p.m. durante 30s, utilizando substratos P/Ti/SiO₂/Si; así se depositan hasta 4 capas, cada una con un grosor de hasta 10 µm. Una vez que se realizó el depósito, el tratamiento térmico se realiza en dos partes primero a 300 °C por 5 min y luego a 650 °C por 30 min; con lo cual se obtienen las películas con la fase PZT.

La tecnología de dispositivos basados en películas delgadas requiere la preparación de películas homogéneas. Schwartz³⁰ preparó y caracterizó películas elaboradas con el método IMO (previamente descrito) y el método IMO modificado, así confirmó que la microestructura de las películas depende directamente del método de preparación. Complementariamente a partir de los estudios realizados por Kwon³⁵ se identificó que las características morfológicas de las películas dependen del tipo de solución precursora donde se originan. Por su parte Wu³⁶, utilizó el método de semillado para preparar películas PZT (con $x = 0.52$) homogéneas y con una fase perovskita resultante libre de la fase pirocloro. Se sabe por los trabajos de Kwok³⁷ e Higuchi³⁸ que es posible controlar la transformación de la fase pirocloro a la fase perovskita durante el tratamiento térmico correspondiente; donde la eficiencia de la transformación se incrementa con el aumento en el número de sitios de nucleación, por lo cual se propone utilizar semillas con la estructura perovskita como sitios de nucleación. Como una alternativa Susuki³⁹ introdujo una variante que se basa en el depósito sobre el substrato de una película que actúa como semilla y que permite obtener películas de 0.5 µm de grosor a una temperatura inferior.

Se ha investigado la preparación de películas PZT por el método de sputtering, el método de ablación laser y el método de depósito electroforético⁴⁰⁻⁴⁶. Para preparar cintas con la fase PZT es común utilizar el método de recubrimiento para cintas (Tape Casting²³). Song⁴⁷ investigó el efecto del peso molecular de los polímeros utilizados en las propiedades de las cintas antes de la sinterización; para esto preparó cintas con un grosor de 200 µm. Por su parte Feng⁴⁸, optimizó un procedimiento

para obtener cintas con la fase PZT (modificada con lantano) con un grosor cercano a 150 μ m, completamente homogéneas, planas y libres de fracturas.

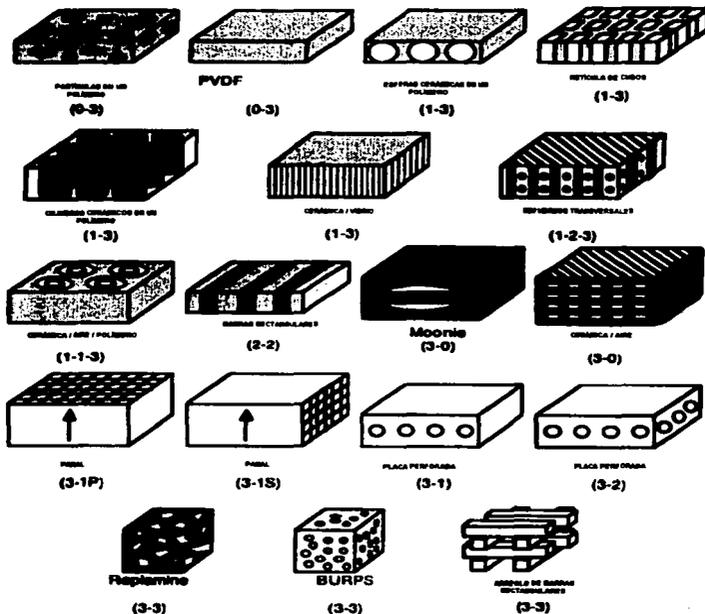
1.6 PREPARACIÓN DE MATERIALES PIEZOELECTRICOS COMPUESTOS CON LA FASE PZT

Los materiales piezocerámicos que pertenecen a la familia de los PZT no son adecuados para algunas aplicaciones específicas, por ejemplo, cuando se utilizan como elemento activo de los hidrófonos⁴⁹⁻⁵⁰. Los valores reducidos de sus constantes piezoeléctricas hidrostáticas d_h y g_h , así como el valor de la impedancia acústica correspondiente son un inconveniente. A la composición PZT5A, le corresponde una d_h con un valor de 32 pC/N; la d_h se define⁵¹ como $d_h = d_{33} + 2d_{31}$. Adicionalmente la impedancia acústica de las composiciones PZT alcanzan valores de 30×10^6 Kg $m^{-2}s^{-1}$ de tal forma que exceden por un factor de 20 a la impedancia del tejido humano⁵², lo cual limita su aplicación para los transductores biomédicos de ultrasonido. Como una alternativa viable para resolver este problema, se han desarrollado una nueva clase de materiales piezoeléctricos llamados materiales piezocompuestos.

Los materiales piezocompuestos están basados en los sistemas cerámico-polímero. Así, si se combina en una proporción definida un material piezocerámico (por ejemplo PZT) con una matriz polimérica, se consigue un material compuesto con una respuesta piezoeléctrica interesante. Cabe agregar que generalmente la matriz polimérica cumple una función pasiva, pero también se utilizan polímeros piezoeléctricos como matriz activa⁵³⁻⁵⁵. A partir de los trabajos pioneros de Newnham⁵⁶⁻⁵⁸ se reconoce una clasificación orientada a la utilidad, la magnitud y la simetría de la respuesta mecano-acústica de los materiales piezocompuestos; la misma se basa en las propiedades macroscópicas de los componentes y en la respuesta del material compuesto a las interacciones eléctricas, mecánicas, acústicas y magnéticas. Se reconoce un parámetro fundamental llamado conectividad que depende de la manera como se relacionan los materiales que forman el sistema virtud para tener una explicación detallada al respecto se pueden consultar las referencias 56, 57 y 58.

La elaboración de materiales compuestos con una conectividad específica y con un cierto número de fases ha seguido diferentes caminos basados en técnicas tradicionales o novedosas⁵⁸⁻⁵⁹. Cabe agregar que los procesos previamente descritos en los apartados anteriores son utilizados como fuente de los componentes piezoeléctricos. Los procesos para la elaboración de materiales compuestos con dos fases se han estudiado intensivamente, en particular aquellos que originan materiales con patrones de conectividad 3-3, 1-3, 2-2 y 2-3; y en menor medida aquellos que presentan un patrón de conectividad 0-3, 3-0, 3-1, 3-2, y 2-3. Por otra parte, la investigación acerca de los materiales compuestos con más de dos componentes es menos numerosa, pero también recibe atención, así se puede mencionar como ejemplo a los materiales compuestos con tres fases⁶⁰ con un patrón de conectividad 1-3-0. Para elaborar materiales compuestos con los patrones de conectividad 3-3, 1-3, 2-2 y 2-3 se utilizan las técnicas del molde perdido, del corte sucesivo del cerámico, de inyección, de extrusión, de laminación o de técnicas litográficas refinadas, etc. Los procesos involucrados en las técnicas mencionadas pueden ser sofisticados, así que para obtener una descripción detallada de los mismos se puede revisar el trabajo de Janas⁵⁹. Los materiales con un patrón de conectividad 1-3 son un ejemplo típico. Como se observa en la figura 6, estos materiales están compuesto por barras rectangulares, cilindros o esferas que se encuentran inmersos en una matriz polimérica de acuerdo a una cierta distribución espacial. Para prepararlos se utiliza la técnica de Klicker (descrita en el trabajo de Janas⁵⁹); las barras PZT utilizadas se agregan en una proporción del 10 al 20% y cuentan con un diámetro de algunos centésimos de micrómetro, y se disponen perpendicularmente en los orificios de un sustrato de bronce, posteriormente se les vacía un polímero. La constante piezoeléctrica hidrostática d_h del material resultante le corresponde el valor de 100 pC/N. En la técnica desarrollada por Savakus (descrita en el trabajo de Janas⁵⁹) las barras son rectangulares y contribuyen con un 25% al volumen total. Así se obtienen materiales con una d_h de 50 pC/N. En la técnica del molde perdido, se utiliza un molde que sirve como contenedor (de una pasta PZT) y además como plantilla. Posteriormente el sistema molde-pasta es sometido a un tratamiento térmico para sinterizar a las barras (mientras el molde se calcina); finalmente a la estructura se le vacía una carga de polímero que le da su forma final, cabe mencionar que en el proceso clásico se utilizan moldes plásticos pero recientemente se han utilizado moldes fotograbados en un sustrato de silicio, esto de acuerdo a las propuestas de Wang⁶¹ y

Schönholzer⁶². Esta técnica resulta muy útil ya que permite elaborar estructuras con diferentes dimensiones y propiedades electroacusticas diversas.



TESIS CON
 ... DE ORIGEN

Fig. 6 Esquema de los diferentes patrones de conectividad (figura tomada de la referencia 59).

Para elaborar materiales con un patrón de conectividad 2-2 se puede utilizar la técnica de maquinado a chorros; este proceso se basa en el maquinado de un bloque precursor que contiene la fase PZT (cintas con la fase deseada); sobre el bloque se hace incidir un chorro de solvente que ataca selectivamente el aglutinante. La fabricación de materiales con un patrón de conectividad 3-3, se aborda usando la técnica de reticulación (descrita en el trabajo de Janas⁵⁹), la cual consiste en el depósito de pasta con la fase PZT sobre un sustrato orgánico y esponjoso, que cumple una función transitoria como soporte y plantilla. Una vez obtenida la estructura deseada, el sistema se somete a un proceso de calcinación para eliminar el sustrato y la retícula, finalmente se aplica una carga de polímero para darle cuerpo al material resultante. Los materiales con una conectividad 0-3 se obtienen mezclando un polímero y algunas partículas con la fase PZT, las propiedades finales del material compuesto se pueden variar controlando el tamaño de las partículas y el tipo de matriz polimérica (pasiva o activa)^{55 - 63}. Por su parte, Chen⁶⁴ investigó el incremento de la respuesta piezoeléctrica que se observa en un material compuesto 0-3 cuando recibe un baño en un solvente (el N-dimetilacetamida); observó que el solvente penetra en el material compuesto y el polímero se hincha, así las partículas componentes ganan libertad y se alinean al aplicarles un esfuerzo mecánico; con lo cual se induce un cambio en el patrón de conectividad, del 0-3 al 1-3. Finalmente se comenta que la polarización de los materiales compuestos con el patrón de conectividad 0-3 resulta difícil sin embargo se desarrollan estudios⁶⁵ al respecto para ubicar las mejores condiciones de polarización.

CAPÍTULO 2

TRANSDUCTORES PIEZOELÉCTRICOS NO PLANARES

2.1 TRANSDUCTORES ELECTROACÚSTICOS PIEZOCERÁMICOS

**2.2 TRANSDUCTORES ELABORADOS A PARTIR DE MATERIALES
PIEZOELÉCTRICOS COMPUESTOS**

**2.3 FLEXOTENSORES ELABORADOS A PARTIR DE MATERIALES
PIEZOELÉCTRICOS**

2.4 TRANSDUCTORES PIEZOCERÁMICOS NO-PLANARES

CAPÍTULO 2

TRANSDUCTORES PIEZOELÉCTRICOS NO PLANARES

2.1 TRANSDUCTORES ELECTROACÚSTICOS PIEZOCERÁMICOS

**2.2 TRANSDUCTORES ELABORADOS A PARTIR DE MATERIALES
PIEZOELÉCTRICOS COMPUESTOS**

**2.3 FLEXOTENSORES ELABORADOS A PARTIR DE MATERIALES
PIEZOELÉCTRICOS**

2.4 TRANSDUCTORES PIEZOCERÁMICOS NO-PLANARES

2.1 TRANSDUCTORES ELECTROACUSTICOS PIEZOCERÁMICOS

Un transductor es un dispositivo que transforma un tipo de energía en otra; en particular los transductores electroacústicos transforman energía eléctrica en energía acústica o viceversa. La aplicación natural de los transductores electroacústicos son los sistemas sonoros; como ejemplos se pueden considerar a las bocinas, a los micrófonos, a los transductores piezoeléctricos, etc. Particularmente los transductores electroacústicos basados en materiales piezoeléctricos han trascendido el ámbito de los sistemas sonoros y su campo de acción se encuentra en expansión^{50,56-67}; a manera de ejemplo se puede citar su aplicación como sensores de presión y de flujo, como actuadores, micromotores, dispositivos para almacenar información, etc.

Una piezocerámica puede cumplir la función de oscilador electroacústico, ya que al aplicarle un campo eléctrico de frecuencia variable, responde con una oscilación de la misma frecuencia. La operación de un oscilador de este tipo está caracterizada por un conjunto de parámetros básicos, como la geometría del oscilador, el modo de oscilación, las propiedades piezoeléctricas del material, las constantes de acoplamiento electromecánico, la frecuencia de resonancia, el factor de calidad, la impedancia acústica, etc. A continuación, se expone brevemente algunas ideas básicas al respecto.

2.1.1 Modos de vibración

Los discos o las barras rectangulares de materiales piezocerámicos pueden oscilar en la dirección de su grosor, radialmente o en cizalla, definiendo así los modos de vibración de grosor, planar y de corte respectivamente. Como la vibración ocurre en una dirección definida, se establece la equivalencia entre los números (1,2,3) y las direcciones (X, Y, Z). Así, al aplicar un campo eléctrico en la dirección 3 se obtiene una respuesta mecánica en las direcciones 1 ó 2, lo cual da origen al modo planar (véase la figura 7), este modo también se conoce genéricamente como el modo 31 ó 32; nótese que el primer índice corresponde a la dirección en la que se aplica el campo eléctrico y el segundo, a la dirección en la que ocurre la deformación mecánica; análogamente el modo grosor se designa como el modo 33. Para especificar las deformaciones de cizalla se utilizan los números (4,5,6), con lo cual el modo 15 representa una respuesta en el modo de corte, estos modos están

caracterizados por los coeficiente de acoplamiento electromecánico (K_{33} , K_{31} , K_{15} , etc.), que se definen como la raíz cuadrada de la razón entre la energía aplicada y la energía almacenada. Los métodos para cuantificar estos coeficientes se sujetan a las normas correspondientes, descritas en las normas IEEE⁹; existiendo también otros métodos alternativos surgidos en los últimos años pero que aún no están reconocidos como normas internacionales.

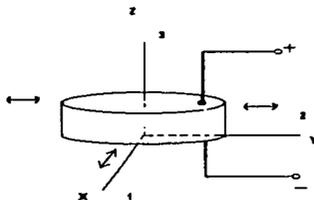
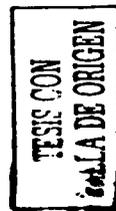


Fig. 7 Disco piezoeléctrico oscilante



2.1.2 Parámetros electroacústicos

Utilizando discos o barras rectangulares piezocerámicas es posible producir ondas acústicas en la región audible ($f < 20$ kHz) y en la ultrasonica ($f \geq 20$ kHz). Para obtener la máxima eficiencia se busca que el grosor t del oscilador iguale media longitud de onda λ , es decir que $t = \lambda/2$. La calidad de la respuesta en frecuencia depende del factor Q , que se define en términos de la frecuencia de resonancia fundamental f_0 y de las frecuencias f_1 y f_2 , las cuales anteceden o suceden respectivamente a la frecuencia de resonancia fundamental, para ambas frecuencias la amplitud de la señal se reduce en 3 dB con respecto a la amplitud de la onda en la resonancia; la ecuación para Q se expresa como sigue:

$$Q = f_0 / (f_2 - f_1). \quad (2.1)$$

Por otra parte, una vez que el oscilador piezoeléctrico produce una onda, la impedancia acústica característica Z del medio, determina la rapidez de propagación c de la onda generada, es decir

$$c = Z / \rho \quad (2.2)$$

donde la ρ es la densidad del medio, por su parte Z , se define como la razón entre la presión P y la rapidez V asociada a las partículas del medio transmisor (i.e. $Z = P / V$). Si la onda viaja en un medio con impedancia Z_1 , y pasa a otro medio con impedancia Z_2 entonces sufre un cambio en su velocidad, de tal manera que la onda se refleja y se refracta complementariamente de acuerdo a la ley de la reflexión y de la refracción respectivamente; los porcentajes de energía transmitida o reflejada dependen de la impedancia acústica de los medios donde se transmite la onda⁶⁸.

2.1.3 Aplicaciones

La producción de ondas ultrasónicas con fines prácticos utilizando dispositivos basados en transductores piezocerámicos^{66, 68-71}, cubre áreas diversas, como la eco-localización de especies marinas, las pruebas no-destructivas de materiales, la ultrasonografía biomédica etc. De este modo el diseño, modelado y caracterización de transductores piezocerámicos eficientes, que puedan utilizarse en condiciones diversas constituye un problema tecnológico de interés general. En el caso particular de las pruebas no destructivas^{68,70-71}, los transductores más utilizados son los que producen ondas de compresión, y ondas de corte; sin embargo suelen usarse también los transductores que producen ondas de Rayleigh. Los transductores que producen ondas de compresión utilizan como elemento activo un disco piezocerámico pequeño, el cual oscila con una frecuencia de resonancia cercana a los 10 MHz, en la figura 8a se muestra un diseño típico; una variante de este diseño se logra colocando dos discos piezoeléctricos contiguos, donde uno funciona como emisor y el otro como receptor. Basados en el fenómeno de la refracción de una onda sonora se han diseñado transductores que producen ondas de corte o superficiales, en la figura 8b se observa un diseño típico. Las pruebas no destructivas se apoyan en procedimientos sencillos para cuantificar parámetros como el grosor t , la rapidez y la absorción del sonido al viajar a través del material, algunas de las propiedades elásticas como el modulo de Young E , el modulo de Poisson σ , el modulo de corte G , etc. Para conocer más detalles al respecto se puede consultar la página web de la compañía Panametrics⁷¹ o bien libros especializados⁶⁸ en donde se encontrarán las normas de medida correspondientes.



Fig. 8. Transductores para pruebas no destructivas a) para ondas de compresión b) para ondas de corte y superficiales (figura tomada de la referencia 71).

TESIS CON
FOLIA DE ORIGEN

Otra aplicación fundamental es la de la ultrasonografía biomédica⁷², que está basada en los modos de pulso-eco y de Doppler. En el primer modo, a partir del tratamiento apropiado de una señal de pulso-eco, se obtienen imágenes de los órganos, de los tejidos internos y de los fetos de seres humanos; para esto primero un transductor piezoeléctrico genera un pulso ultrasónico, el cual viaja y una parte de él se refleja, cada vez que en su trayectoria se presenta un cambio en la impedancia acústica del tejido; cada una de las señales de eco así producidas son recibidas por el sensor piezoeléctrico que transforma la onda acústica recibida en una señal eléctrica, la cual es procesada por un sistema electrónico externo, que es el responsable de generar la imagen correspondiente. La señal obtenida se puede presentar en tres modos; el modo de barrido-A, el modo de barrido-B o bien en el modo de barrido de tiempo y posición. En esta aplicación, los transductores piezoeléctricos se obtienen acoplando un conjunto de transductores individuales (comúnmente barras rectangulares) que se disponen como arreglos lineales o anulares; para la operación de barrido se utiliza un sistema mecano-electrónico, y gracias a líneas de retardo electrónico se obtiene una señal coherente. Los arreglos lineales se obtienen con 20, 21 o 64 elementos piezoeléctricos, la frecuencia de operación es cercana a los 4.5 MHz; (véase la figura 14 donde se muestra un sistema equivalente). La ventaja de los arreglos anulares consiste en su resolución lateral, es decir, en su capacidad para distinguir entre dos objetos colocados a la misma distancia de él, pero que a su vez están separados por una distancia lateral. El modo Doppler, que se basa en el efecto del mismo nombre, se empezó a utilizar en 1959, cuando Satomura⁷² dispuso un arreglo experimental para

medir la rapidez V de la sangre en una arteria, esto a partir de la cuantificación del cambio en frecuencia Δf de una onda de ultrasonido, la cual puede viajar con una rapidez c y que puede incidir con un ángulo θ en las células sanguíneas. En la actualidad se cuenta con sistemas que operan en este modo de ultrasonido y se utilizan para obtener imágenes de órganos en movimiento como el corazón, los pulmones, etc.

2.2 TRANSDUCTORES PIEZOCERÁMICOS NO-PLANARES

Para responder satisfactoriamente a los diferentes requerimientos tecnológicos de la acústica aplicada, las piezocerámicas han sido moldeadas con diferentes geometrías, pasando de las formas regulares a las formas casi-regulares. En las primeras aplicaciones se utilizaron barras rectangulares, discos delgados, aros, o bien cilindros completos o huecos (tubos); los cuales fueron dispuestos individualmente o en grupos, para formar el elemento activo de transductores clásicos⁶⁶ como el transductor piezocerámico del tipo Langevin, los transductores de barrido ultrasónico, los acelerómetros etc. Los avances en el área de la tecnología para el procesamiento cerámico de los últimos años han permitido moldear piezocerámicas con geometrías que trascienden las formas regulares⁷²⁻⁷⁶. Con lo cual a las formas conocidas se agregaron otras, como las esferas, los conos truncados, los domos, las hélices tubulares, etc. Con la expansión de las investigaciones teóricas y prácticas alrededor de los sistemas acústicos, puede esperarse que en los próximos años se consigan nuevas formas.

Basados en la geometría del elemento activo correspondiente, es útil adoptar una clasificación simple para los transductores electroacústicos piezoeléctricos compuestos por un elemento único; distinguiéndolos de los arreglos de elementos individuales que también pueden ser dispuestos con una geometría compleja. Se dice que los transductores planares piezoeléctricos son aquellos cuya superficie radiante útil es plana; con esto los transductores basados en barras rectangulares o en discos individuales son dos ejemplos inmediatos. En contraste, cuando la superficie radiante es curva, se tiene un transductor no-planar; así los transductores basados en cilindros, en esferas o en domos son ejemplos inmediatos. En este apartado se darán algunos detalles que caracterizan a los transductores no-planares piezocerámicos.

Algunos de los primeros dispositivos electroacústicos piezoeléctricos fueron diseñados para que utilizaran cilindros huecos (tubos) como elemento activo. Las dimensiones más propicias para los cilindros piezoeléctricos quedaron determinadas por los procesos tecnológicos utilizados para moldearlos y para su activación piezoeléctrica; esta última condición resultó determinante para los cilindros largos que son sensibles a la ruptura dieléctrica⁷⁷. En la figura 9 se muestran dos grandes tubos piezoeléctricos (de alrededor de 15 cm de largo y 8 cm de diámetro externo), el primero de ellos (fig.9a) es un tubo completo, el cual resulta imposible polarizarlo, sin romperlo; mientras que el segundo (fig. 9b) está formado con aros apilados que fueron cortados de un tubo completo. Con esta modificación, además de garantizar la integridad mecánica del tubo, se logró incrementar el acoplamiento electromecánico útil en más del 100%. Estos piezotubos modificados fueron empleados posteriormente como resonadores en dispositivos subacuáticos de alta potencia⁷⁷.

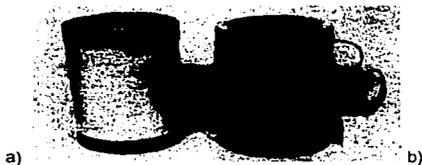
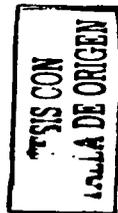


Fig. 9. Tubos piezocerámicos, a) tubo completo y b) tubo formado con aros apilados (figura tomada de la referencia 77).



Los micrófonos son transductores especializados en la recepción de ondas acústicas y para su diseño se toma en cuenta entre otras cosas: el intervalo de frecuencia de interés, el tipo de medio donde se propaga la onda sonora y otros parámetros asociados al ambiente donde se realizará la medida⁷⁸. Un caso particular de estos transductores son los hidrófonos, que son micrófonos que se usan para sensar ondas acústicas que se propagan en medios líquidos⁷⁹. Los hidrófonos piezoeléctricos se utilizan para sensar ruidos de cavitación, sonidos emitidos por algunas especies marinas como los delfines o las ballenas, o bien para la calibración de transductores ultrasónicos.

Aunque ahora se tiene una gran diversidad de diseños⁷⁹⁻⁸¹, los primeros dispositivos incluyeron tubos piezocerámicos como elemento activo. Para optimizar el funcionamiento de los hidrófonos se toma en consideración algunos aspectos tales como⁸²:

- a) Las propiedades físicas del elemento activo: se busca que sus dimensiones sean inferiores a la longitud de onda por sensar; además se busca que la impedancia acústica sea lo más próxima a la del medio de operación, etc.
- b) La respuesta electroacústica del elemento activo; se busca que la frecuencia de resonancia sea mucho mayor que la correspondiente a la de las ondas por sensar; además se busca la omidireccionalidad del patrón de radiación, por otra parte es necesario un factor de calidad Q, óptimo, además de una sensibilidad de recepción máxima, etc.

Cabe agregar que utilizando tubos piezocerámicos sólo es posible satisfacer parcialmente las condiciones anteriores, por lo cual resulta necesario utilizar otros materiales piezoeléctricos alternativos; en los apartados posteriores se comentará más al respecto. Una aplicación importante de los tubos piezocerámicos ocurre en los sistemas de ultrasonografía que operan en el modo de pulso-eco (algunos detalles de este modo ya fueron presentados en el apartado anterior). En los dispositivos clásicos suele utilizarse un elemento activo individual que cumple alternativamente con la función de emisor y receptor. En contraste los sistemas recientes⁸³ utilizan dos piezotubos cerámicos (véase la figura 10), donde uno funciona como emisor y el otro como receptor. Debido a que resulta muy difícil activar piezotubos cerámicos, entonces como alternativa en algunos diseños⁸³ se utilizan piezotubos de polímero con la fase PVF₂.

Las ondas AE se originan en la liberación repentina de energía elástica acumulada en un material, la cual se transforma en energía acústica, que viaja asociada a la onda correspondiente. La necesidad de estudiar el origen y la conducta física de estas ondas, que se producen cuando se mueve una dislocación en el interior de un material ⁸⁵, dio origen alrededor de 1980 a los transductores cónicos NBS ⁷⁴, que surgieron como una alternativa plausible.

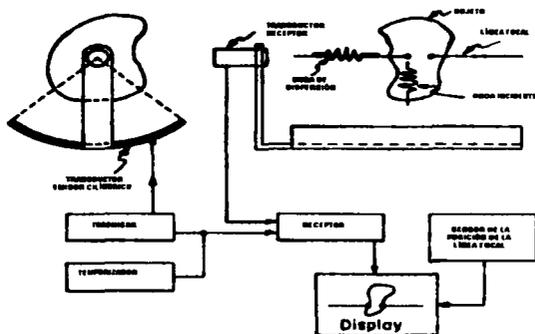


Fig. 10 Sistema doble para ultrasonografía (figura tomada de la referencia 83).

Los dispositivos NBS tiene como elemento activo un cono truncado piezocerámico (cuyas dimensiones características son: de 31mm de longitud, de 25 mm de diámetro en la base y de 3mm en la zona de contacto); el cono truncado se elabora maquinando un cilindro cerámico con la fase PZT. La ventaja de los dispositivos NBS sobre los sistemas tradicionales, se basa en su capacidad para alinearse con el epicentro de las ondas AE, esto se debe a que el área de la base es pequeña. En la figura 11 se muestra un esquema donde se observa el arreglo experimental correspondiente utilizado para sensar ondas AE. En años recientes se condujeron algunos estudios teóricos y prácticos⁸⁶⁻⁸⁷ para utilizar esta clase de sensores. Una expectativa actual para este tipo de transductores es que puedan emplearse en otras aplicaciones, por ejemplo que puedan ser utilizados como osciladores acústicos en otros modos de vibración (diferentes al modo 33); en el caso que se utilizarán en el modo planar entonces la cara radiante tendría una superficie cónica y se podría catalogar como transductor electroacústico no-planar.

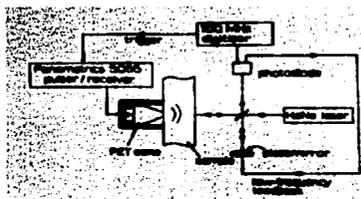


Fig. 11 Transductor cónico para sensar ondas AE (figura tomada de la referencia 86).

El método VP (por sus siglas en Inglés de Viscous Processing) forma parte de un procedimiento general para moldear piezocerámicas con geometrías complejas; este método fue desarrollado en la Universidad de Birmingham en Inglaterra⁷⁶. En una investigación conducido por Holmes⁸⁸ se estudió la respuesta electroacústica de un grupo de hélices tubulares piezocerámicas (véase la figura 12), con el objeto de confirmar su potencial como sensor sísmico. En esta investigación se partió de la equivalencia entre las hélices tubulares y los resortes mecánicos, por lo cual se les puede considerar como piezoresortes. A partir de la respuesta en frecuencia del piezoresorte se identificaron las frecuencias de resonancia correspondientes a los modos de oscilación de flexión y el longitudinal, y se observó que este último modo es el más intenso. Pero el resultado más importante consistió en confirmar la analogía con los resortes mecánicos, ya que variando la constante elástica k , y la masa m , es posible modificar la respuesta en frecuencia, lo cual da la libertad de diseño necesaria para obtener un intervalo de frecuencias amplio y libre de resonancias, que haría elegible al piezoresorte como sensor sísmico.

Los trabajos pioneros en el área del procesamiento, operación o modelado de transductores piezocerámicos esféricos fueron conducidos a partir de 1973, por Butler y Ehrlich⁸⁹, Ko y Brigham⁷³. Las esferas cerámicas (con la fase PZT) se forman uniendo dos hemiesferas polarizadas radialmente; para los hidrófonos. Ko⁷³ utilizó hemiesferas seccionadas en 4 porciones iguales

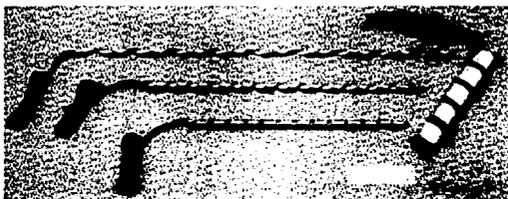


Fig. 12 Hélices tubulares piezocerámicas (figura tomada de la referencia 76).

cubiertas con poliuretano; las dimensiones correspondientes son: 2.2 cm para el radio externo y 2.2 mm para el grosor de la pared (véase la figura 13). Estas piezoesferas pueden operar como un monopolo o bien como un dipolo, lo cual se logra respectivamente conectando los octantes piezocerámicos en paralelo, o bien conectando dos grupos de octantes en paralelo pero en contrafase. En un trabajo posterior Butler⁸⁹ confirmó el potencial de estas piezoesferas como osciladores superdireccionados lo cual las hace sujeto de interés para el diseño de transductores pequeños que cumplan la función de fuentes acústicas direccionadas.

Los transductores bimorfos son una clase de transductores electroacústicos fundamentales para la tecnología actual. Estos dispositivos se componen con dos barras rectangulares piezoeléctricas unidas y con las polarizaciones encontradas, de tal forma que al aplicarles un campo eléctrico el sistema oscila en el modo de flexión; la importancia de estos dispositivos se debe a que son utilizados en el extenso campo de los actuadores⁸⁹. Sin embargo, los actuadores bimorfos fallan luego de un cierto tiempo de operación, se sabe que su vida útil depende directamente de las condiciones de ensamblado. Para resolver este problema se han diseñado otros actuadores que operan como ellos, pero que solo cuentan con una placa activa, a los cuales se les llama transductores unimorfos. Los actuadores arcoiris (rainbow actuators™) son transductores uniformos y tienen la geometría de un domo, por lo cual se les llama piezodomos. Para fabricarlos⁷⁵ se utiliza un proceso específico donde se modifica selectivamente un disco piezocerámico (con la fase PZT).

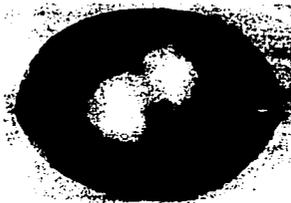


Fig. 13 Piezoesfera (figura tomada de la referencia 89).



Los actuadores rayo (thunder actuators¹¹¹) se fabrican⁷⁵ pegando un disco metálico a un disco piezoelectrico utilizando para esto una resina epoxica, como resultado del proceso de curado de la resina el sistema metal-cerámico se curva, obteniendo con esto un piezodomo. Wise⁷⁵, llevó a cabo una investigación donde comparó la conducta de ambos actuadores operando bajo condiciones equivalentes, y pudo identificar que el actuador del tipo acoriris es más eficiente ya que bajo el mismo campo aplicado muestra un mayor desplazamiento.

2.3 TRANSDUCTORES ELABORADOS A PARTIR DE MATERIALES PIEZOELECTRICOS COMPUESTOS

Como se mencionó en el apartado 1.7 los materiales compuestos fueron diseñados inicialmente para generar elementos activos para los hidrófonos y para los transductores ultrasónicos, pero con el tiempo las investigaciones al respecto han perfilado una gran diversidad de nuevas aplicaciones donde se incluyen los actuadores y los materiales inteligentes^{58,93}. En las aplicaciones iniciales se utilizaron materiales compuestos con los patrones de conectividad 0-3, 1-3, 3-0, 3-1, 3-2, 3-3 y 1-3-0, los cuales asumen valores óptimos para la impedancia acústica Z , el factor de acoplamiento electromecánico K y la figura de mérito (se define como el producto de las constantes piezoelectricas hidrostática d_h y g_h)⁹⁴. Los moonies^{111, 59, 94} tienen una figura de mérito de $5 \times 10^4 \text{ fm}^2 \text{ N}^{-1}$ con lo cual superan hasta por un factor de 500 a la cerámica PZT.

Desde los trabajos pioneros⁹⁹ de Newnham, Gururaja, Safari, etc, se han desarrollado diversas investigaciones para construir, probar o modelar materiales compuestos con una alta figura de mérito⁹⁵⁻⁹⁸; por ejemplo Chan⁹⁸ estudió la respuesta de un hidrófono del tipo de aguja cuyo elemento activo fue elaborado con un material compuesto y que presenta un patrón de conectividad 0-3. Los materiales compuestos con un patrón de conectividad 1-3 se utilizan frecuentemente, por ejemplo la compañía francesa IMASONIC⁹⁹ presenta una línea completa de transductores basados en este patrón de conectividad, los cuales pueden ser empleados para usos diversos y para el diagnóstico médico (véase la figura 14).



Fig. 14 Esquema de un arreglo lineal que puede enfocar un haz ultrasónico (figura tomada de la referencia 99)

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

A partir de la construcción y operación de los primeros transductores ultrasónicos en 1920 se inició el estudio teórico y práctico de los efectos físico-químicos y biológicos inducidos por el ultrasonido¹⁰⁰, donde destacan: la emulsificación del aceite en el agua, la atomización, la desgasificación, la cavitación, también la destrucción de células, la rotación del protoplasma de una célula vegetal y otros cambios notables en las células animales y vegetales. Los estudios básicos acerca de los efectos biológicos del ultrasonido han tenido auge; se han definido diferentes líneas de investigación donde destacan los estudios acerca del quemado selectivo de un tejido, de los efectos de la cavitación en la sangre, de los efectos de la presión de radiación en los sistemas biológicos, etc. Para tener un panorama general se puede revisar el artículo de Nyborg¹⁰⁰.

Debido a la capacidad de enfoque de algunos transductores ultrasónicos (demostrada experimentalmente por Gruetzmacher en 1935) se generó la expectativa de poder intervenir médicamente en regiones específicas del cuerpo humano, y a partir de 1942 se construyeron y utilizaron transductores piezoeléctricos para enfocar ondas de ultrasonido, estos primeros transductores curvos se maquinaron en cristal de Cuarzo, que adoptaron típicamente el aspecto de una lente cóncava con un radio de curvatura de 5.5 cm y una frecuencia de resonancia de 835 kHz; en la actualidad se utilizan transductores que operan con una frecuencia de algunos megahertz y que pueden intervenir en una región de unos pocos milímetros cuadrados de área.

La compañía francesa IMASONIC⁹⁹ ha diseñado un transductor cuyo elemento activo está formado por un arreglo lineal de 64 elementos que tienen un patrón de conectividad 1-3, el cual produce una señal ultrasónica de 1MHz con una intensidad acústica de 10 W/cm² en la superficie y de 5400 W/cm² en el punto focal y transmiten con una eficiencia de alrededor del 50 %. La función de enfoque en este tipo de transductores es asistida por sistemas electrónicos. Se suelen usar arreglos anulares o de matrices de elementos piezocompuestos con resultados equivalentes, por ejemplo usando un arreglo anular, Chapelon¹⁰¹ consiguió diseñar un transductor pequeño para aplicaciones endoscópicas (para la destrucción de tumores pancreáticos) y que funciona con una frecuencia de 3MHz, y en el punto focal puede disparar ondas con intensidades cercanas a 900 W/cm². Estos transductores piezoeléctricos superan a los dispositivos convencionales, que son del tipo electrohidráulico o electromagnético¹⁰², y que además de ser más funcionales, no requieren de anestésicos.

2.4 FLEXOTENSORES ELABORADOS A PARTIR DE MATERIALES PIEZOELÉCTRICOS

El primer transductor electroacústico diseñado y construido de acuerdo al concepto de los flexotensores es obra de Hayes¹⁰³, este transductor se construyó en 1929, y es un dispositivo para generar niebla, que se obtiene al acoplar una concha ovalada flexible y un pistón magnetoestrictivo; la oscilación de la concha es conducida por el pistón que vibra longitudinalmente. En los años siguientes y hasta 1936, Hayes trabajó en nuevos diseños para incrementar la potencia y la eficiencia de tales dispositivos, en la figura 15 se reproduce la hoja técnica que acredita la patente

de siete flexotensores cuya función principal es la de generar energía acústica; destacan los dispositivos señalados en la figura 15, como figuras 3, 6 y 7 debido a su geometría no-planar. El diseño de nuevos dispositivos que incluyera flexotensores estuvo detenido por casi veinte años, hasta que independientemente: Toulis, Merchant y Abbott retomaron el camino iniciando con esto el desarrollo de una nueva generación de flexotensores¹⁰³. Para ello, utilizaron piezocerámicas en lugar de cilindros magnetostrictivos; y las conchas adoptaron una geometría ovoidal convexa o bien ovoidal cóncava, por lo cual se les puede reconocer como transductores no planares. Cabe mencionar que el concepto de flexotensor fue definido por Toulis en 1963, donde el nombre proviene de la contracción de las palabras flexión y tensión, las cuales se asocian con la flexión de la concha y la tensión (o compresión) del pistón que conduce la vibración. A partir de consideraciones de orden geométrico y del número de elementos, Brigham¹⁰⁴ y Royster postularon una clasificación para los flexotensores partiendo de una división en cinco clases:

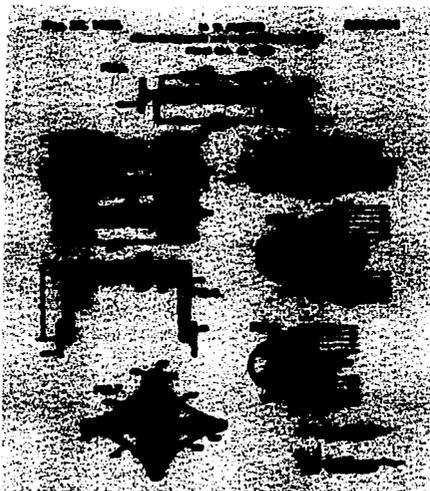
CLASE I: El caparazón o concha asume una geometría ovoidal, donde la superficie está formada con facetas planas, y como elemento conductor de la oscilación se utiliza una barra formada con discos piezocerámicos unidos adecuadamente y dispuestos como un todo, a lo largo del eje mayor del ovoide.

CLASE II: El caparazón es un ovoide cuyo eje mayor se extiende lateralmente en ambas direcciones, de tal forma que esta prolongación contribuye aproximadamente con dos tercios de la longitud total, esto con el objeto de dar cabida a una barra oscilante de mayor longitud que incrementa la potencia de salida del flexotensor; en la figura 16a se ilustra esta clase de transductores.

CLASE III: Acoplando dos caparazones de diferente tamaño, como los utilizados en la clase I, se logra un flexotensor con dos frecuencias de resonancia; un ejemplo se observa en la figura 16b.

CLASE IV: Para estos flexotensores el caparazón se puede obtener usando la sección lateral de un ovoide con una superficie convexa o cóncava, o bien uniendo las secciones laterales de ovoides, y luego disponiéndolas a lo ancho, para incrementar así la superficie radiante.

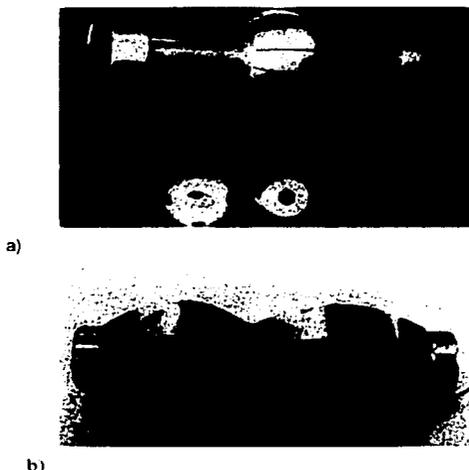
CLASE V: Estos flexotensores se obtienen uniendo dos caparazones (convexos o cóncavos) por ambos lados de un disco o un anillo piezocerámico, que sirve como elemento activo.



TRANS CON
FALLA DE ORIGEN

Fig.15. Flexotensores, patente de Hayes (figura tomada de la referencia 99).

Los flexotensores han encontrado aplicaciones tecnológicas como dispositivos productores de niebla, generadores de energía acústica direccionados, instrumentos musicales, transductores subacuáticos, sonares, etc.¹⁰³; los diseños involucrados incluyen todas las clases pero se observa una mayor frecuencia de uso en las clases IV y V.



IMPRESO CON
...
FALLA DE ORIGEN

Fig 16. Flexotensores de la clase: a) II y b) III (figuras tomadas de la referencia 103).

El origen de los flexotensores de la clase V se remonta a los trabajos pioneros de Pallas (1937) y de Abbott¹⁰⁴ (1959); cabe destacar que alrededor de 1990 se inició el desarrollo de una nueva generación de esta clase de dispositivos a partir de la fusión del concepto de flexotensor y de material piezoeléctrico compuesto¹⁰⁵. Los trabajos que dieron inicio a esta nueva época fueron conducidos por Newnham, Xu, Dogan y otros; los nuevos flexotensores son el moonie™ y el cimbalo™ y fueron diseñados para utilizarse como actuadores; como materiales piezocompuestos les corresponde un patrón de conectividad 2(0)-2-2(0). Estos transductores son similares, pero tienen caparazones diferentes; para el moonie el perfil interno del caparazón sugiere la forma de una luna y para el cimbalo, toma la forma de un cono truncado (véase la figura 17). En términos generales, el funcionamiento de estos dispositivos se debe a la expansión y a la contracción radial

periódica del disco piezoeléctrico, el cual deforma al caparazón obligándolo a vibrar normalmente a la superficie del disco. Para optimizar el diseño y las cualidades electroacústicas de estos transductores se han conducido diversas investigaciones teóricas y prácticas motivadas por su potencial tecnológico¹⁰⁵.

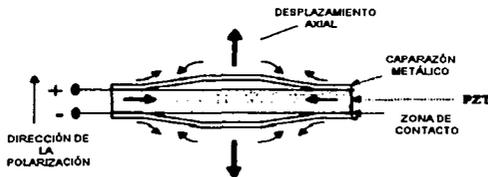


Fig. 17 Esquema de un Címbalo (figura tomada de la referencia 105)

TITULO CON
 COLUMNA DE ORIGEN

Para optimizar la vibración del caparazón del címbalo es necesario considerar las propiedades mecanotérmicas de los componentes del sistema, de su geometría y de algunos detalles propios del ensamblaje. Fernández¹⁰⁵ identificó que la deformación del caparazón es la suma de la rotación y de la flexión originadas por la fuerza deformadora que resulta cuando el disco se deforma radialmente. A partir de algunas mediciones experimentales contrastadas contra los valores predichos por un modelo propuesto por él, estableció que para lograr el mayor desplazamiento del caparazón se debe utilizar una piezocerámica con una composición con el mayor valor para la d_{31} , lo cual debe estar empatado con un valor pequeño del modulo de Young para el metal del caparazón; la fuerza que puede obtenerse al interaccionar con el caparazón se incrementa con el modulo de Young. Con el diseño estudiado se obtuvo fuerzas con una magnitud de hasta 85 N. Para disminuir la deformación de origen térmico es preciso utilizar materiales para el caparazón, con un coeficiente de expansión térmico cercana a la del piezocerámico.

Zhang¹⁰⁶⁻¹⁰⁸ y Meyer¹⁰⁹ han diseñado dispositivos electroacústicos basados en los címbalos, para obtener dispositivos subacuáticos, proyectores de sonido y actuadores.

CAPÍTULO 3

CONFORMACIÓN Y CARACTERIZACIÓN CERÁMICA DE UN CASQUETE PIEZOCERÁMICO

- 3.1 INTRODUCCIÓN**
- 3.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**
- 3.3 RESULTADOS EXPERIMENTALES**
- 3.4 COMENTARIOS ACERCA DE LOS RESULTADOS**
- 3.5 CONCLUSIONES**

3.1 INTRODUCCIÓN:

En el capítulo anterior se examinaron las características generales de algunos transductores piezoeléctricos no planares, también se describió a grandes rasgos los procesos tecnológicos utilizados para su fabricación, resaltando su importancia teórica y práctica. Cabe agregar que los primeros transductores piezoeléctricos no planares se fabricaron a partir de la década de 1930, y aunque el desarrollo de nuevos diseños transcurrió lentamente, en la actualidad se cuenta con cierta variedad de transductores de este tipo elaborados a partir de piezocristales, piezocerámicas, piezopolímeros y materiales piezocompuestos; donde cada uno de ellos responde a necesidades específicas en el campo de la acústica aplicada.

La fabricación de elementos piezocerámicos no planares es un problema tecnológico que se ha mantenido vigente desde la aparición de las primeras cerámicas piezoeléctricas (alrededor de la década de 1940), esto se debió a su potencial para ser moldeados en formas complejas. Así, se pensó que las piezocerámicas podrían substituir a los piezocristales en aquellas aplicaciones que requieren de una superficie radiante no planar^{1, 101}. Para situar el problema debe mencionarse que en ese tiempo se utilizaban cristales piezoeléctricos maquinados en la forma deseada para enfocar ondas ultrasónicas. En la práctica, se observó un número considerable de dificultades para moldear piezocerámicas con geometrías complejas, lo cual motivó una serie de estudios teóricos y prácticos posteriores, que dieron origen a solo un número reducido de formas, entre las cuales destacan las piezoesferas, los piezodomos y los piezoresortes. Este panorama contrasta con los avances en el procesamiento de otras composiciones cerámicas para las cuales sí se ha conseguido moldear objetos con formas extremadamente complejas, considérese por ejemplo el caso de las cerámicas estructurales^{23, 111-112}, donde se fabrican en gran número: sellos, válvulas, soportes, hélices, herramientas de corte, etc. Las técnicas utilizadas para fabricar estas cerámicas se apoyan en procedimientos tradicionales como la compresión dentro de un molde rígido o elástico, o bien de la extrusión o inyección de la mezcla precursora en forma de pasta. Complementariamente y con una frecuencia creciente también se utilizan algunos procedimientos novedosos que surgieron para un diseño en particular y luego se extendieron para otros equivalentes, las técnicas denominadas

compresión isostática coloidal¹¹³, extrusión capilar de pastas cerámicas¹¹⁴, son dos ejemplos recientes que están en proceso de probar su eficiencia.

El desarrollo de nuevos elementos piezocerámicos no-planares se puede reconocer ahora como un problema interesante dentro del campo de la tecnología del procesamiento cerámico. Como es de esperarse, las atenciones dedicadas en esta dirección deberán incidir primariamente en aquellas áreas cercanas a la conformación de materiales cerámicos para luego contribuir con el desarrollo y aplicación de nuevos elementos activos para los transductores electroacústicos; coadyuvando así conjuntamente, al desarrollo del procesamiento cerámico y de la acústica aplicada. De esta forma se perfila una perspectiva interesante, la cual dio origen al presente trabajo, cuyo objetivo general se enunció como sigue:

" Se desarrollarán las acciones necesarias para la fabricación y caracterización de un elemento piezocerámico no planar que puede ser utilizado como transductor electroacústico".

Para cumplir con este objetivo se trazó una ruta experimental fundamentada en la información teórica y práctica al respecto, así como en los recursos materiales y humanos disponibles. De este modo se pensó que de las geometrías posibles para desarrollar, se podía escoger alguna variante cercana a una forma básica conocida que estuviera medianamente documentada. De tal manera que se decidió fabricar casquetes piezocerámicos casi-esfericos, mediante un proceso equivalente al desarrollado por Ehrlich y Butler que ya fue comentado previamente en el apartado 2.2. Una vez hecha esta elección se formuló un primer objetivo particular que se desprende del objetivo general, y que se enunció como sigue:

" Se desarrolló un proceso específico basado en la tecnología para el procesamiento cerámico que dio lugar a la fabricación de casquetes piezocerámicos casi-esfericos cuyas propiedades lo hacen elegible para ser utilizado como elemento activo de un transductor electroacústico ".

La manera como se llevaron a cabo las acciones necesarias para cumplir con este objetivo particular se describen en el siguiente apartado.

3.2 DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.2.1 SELECCIÓN DE LA FASE PIEZOELECTRICA Y PREPARACIÓN DE LA MEZCLA PRECURSORA.

La fase piezoelectrica elegida para elaborar el casquete piezocerámico es la fase PZT con una composición denotada como sigue:



Recordando que la formula general para la fase PZT toma la forma $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})$, entonces se tiene que el parámetro x vale 0.525, lo cual ubica a esta composición en la vecindad de la frontera MPB. Esto último resulta importante ya que como se comentó en el apartado 1.2, algunas propiedades físico - químicas de esta sustancia asumen valores máximos en la vecindad de esta frontera, por ejemplo, las propiedades piezoelectricas, dieléctricas y electromecánicas, además de las propiedades mecanocerámicas. Para la selección de los materiales de partida se utilizaron los criterios mencionados en el apartado 1.4. Se optó por el uso de óxidos metálicos que se presentan en forma de polvo con diferente grado de aglomeración y con un tamaño de gránulo inicial que se desconoce, estos reactivos son procesados por la compañía SIGMA – ALDRICH y tienen las siguientes características: a) El óxido de plomo PbO tiene una pureza del 99.9 % y se presenta en forma de polvo de color amarillo-naranja, mientras que su celda cristalina unitaria es tetragonal y tiene una densidad de 9.53 g/cm^3 . b) El óxido de titanio TiO_2 tiene una pureza del 99.9% y se presenta como un polvo de color blanco opaco, mientras que su celda cristalina unitaria es tetragonal del tipo anatasa y tiene una densidad de 3.9 g/cm^3 . Finalmente, c) El óxido de circonio ZrO_2 , tiene una pureza del 99% y se presenta como un polvo de color blanco opaco, su celda cristalina unitaria es tetragonal y tiene una densidad de 5.85 g/cm^3 .

De acuerdo a lo especificado en el apartado 1.4, la mezcla precursora debió ser adicionada con un aditivo que cumple las funciones de aglutinante; este aditivo se preparó mezclando alcohol polivinílico PVA (SIGMA ALDRICH), con agua, glicerina y etanol, de acuerdo a lo indicado

previamente en el mismo apartado. Una vez que el aglutinante estaba preparado, se pesaron los óxidos de partida de acuerdo a la composición señalada en la ecuación 3.1; realizando los ajustes apropiados de acuerdo al grado de pureza de cada reactivo. Luego los componentes se mezclaron mecánicamente en un recipiente de porcelana durante 60 minutos, agregando además una pequeña cantidad de agua destilada; así, por la acción mecánica efectuada durante este proceso se buscó uniformar el tamaño de los gránulos e incrementar la dispersión de las fases componentes. Finalmente se agregaron unas gotas del aglutinante (alrededor del 5% en peso) y una cantidad extra de agua destilada y se buscó incorporarlas a la mezcla hasta que la pasta resultante se uniformó. Posteriormente se secó la pasta a temperatura ambiente y se trituroó en un recipiente de porcelana, finalmente se tamizó usando una malla de 44 μm de abertura. El producto obtenido se constituyó como la mezcla precursora.

3.2.2 CALCINACIÓN DE LA MEZCLA PRECURSORA

Para llevar a cabo el proceso de calcinación de acuerdo a lo especificado en el apartado 1.4 , primero se conformó un disco que se obtuvo compactando una cantidad apropiada de la mezcla precursora en un molde rígido, utilizando para esto una presión de compactación de 50MPa; luego el disco se colocó en un crisol de alúmina cerrado para reducir la evaporación de plomo. La calcinación se realizó en un horno de alta temperatura en una atmósfera de aire, durante 2 horas a una temperatura de 850°C y con una rapidez de calentamiento de 5°C/min. De manera complementaria a la calcinación se realizó un estudio en una balanza térmica (TGA), esto se hizo con el objeto de observar experimentalmente como se liberan los productos resultantes de la pirólisis del aglutinante presente en la mezcla precursora; luego, a partir de los resultados obtenidos se diseñó la rampa para las condiciones térmicas de sinterización del casquete precursor.

3.2.3 CONFORMACIÓN DE LOS CASQUETES PRECURSORES.

Una vez que se tuvo material precursor calcinado, el paso siguiente fue la conformación del objeto precursor el cual posteriormente se sometió al proceso de sinterización. De acuerdo a Fukuura¹¹¹ para fabricar cerámicos con formas no planares están indicados los métodos de compresión

isostático, de inyección y de extrusión; cada uno de ellos cuenta con una efectividad probada sobre todo para la fabricación de cerámicas estructurales. Sin embargo en el presente trabajo se optó por utilizar el método tradicional de compresión en un molde rígido, ya que se cuenta con infraestructura apropiada y con alguna experiencia en la conformación piezocerámicas por esta ruta¹¹³; este hecho estableció la diferencia con respecto a los otros métodos, donde se requiere de dispositivos específicos con los que no se cuenta y de optar por esta vía demandarían un esfuerzo extra que hasta cierto punto desviarían el trabajo del objetivo original. Normalmente el método tradicional se utiliza para conformar cerámicos con geometrías planas, básicamente discos y barras rectangulares; de este modo es de esperarse que para intentar moldear formas no planares deben utilizarse cuidados especiales con el objeto de salvar las desventajas intrínsecas de este método.

Una vez elegido el método de conformación del cerámico, el primer paso del proceso correspondiente fue el diseño y fabricación de un molde rígido con una geometría adecuada a la forma buscada. En la figura 18 se muestra esquemáticamente el aspecto del núcleo del molde utilizado, cabe agregar que para el maquinado de las piezas correspondientes se utilizó acero H13 que por su resistencia mecánica y por su disponibilidad está indicado para esta aplicación, el tratamiento térmico correspondiente se realizó de acuerdo a lo especificado en el manual correspondiente¹¹⁴.

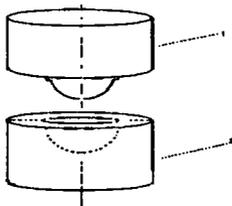


Fig. 18 Esquema que muestra el núcleo del molde; donde la pieza 2 es el contenedor y la pieza 1 es el embolo.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

Cabe mencionar que el núcleo se aloja en un aditamento que guía el prensado, en la figura 19 se muestra de manera esquemática una vista en corte que nos permite visualizar el molde conformador en conjunto.

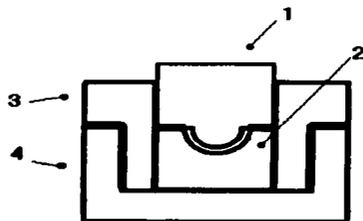


Fig. 19 Esquema que muestra una vista en corte del molde (Dado); donde las piezas 1 y 2 forman el núcleo y las piezas 3 y 4 forman la guía.

Luego que el molde estuvo listo se procedió a conformar el cerámico en cuestión; y para esto primero se preparó una pasta con el polvo calcinado, este proceso se llevó a cabo de una manera equivalente a la utilizada en el paso anterior. Cabe agregar que para obtener resultados óptimos, previamente se realizaron numerosas pruebas de ensayo y error con el objetivo de encontrar los valores adecuados para la masa y la humedad de la pasta; así se identificó la conveniencia de utilizar porciones de polvo calcinado de alrededor de 7g humectado con el 1% en peso de agua destilada. Una vez preparada la pasta se dejó secar a temperatura ambiente durante 3 minutos y se depositó en el molde para su compactación, usando una presión uniaxial de 80 MPa durante 40 minutos; se observó que el tiempo de compactación depende directamente de los parámetros reológicos de la pasta. Debido a que la presión aplicada es uniaxial el proceso de compactación se realizó lentamente (en etapas) hasta que se alcanzó la presión buscada, de esta forma se logró que la pasta fluyera adecuadamente, sin que se derramara por los bordes. Al final del proceso se retiró el casquete precursor del molde y se dejó secar a temperatura ambiente durante un día completo, quedando listo para el paso siguiente (este procedimiento se repitió para cada casquete precursor).

3.2.4 SINTERIZACIÓN DEL CERÁMICO

Para llevar a cabo la sinterización de los casquetes precursores se procedió de la siguiente manera: primero, debido a las dimensiones de los casquetes (su diámetro externo es de alrededor de una pulgada) se maquinó un crisol rectangular en un tabique refractario; con un espacio suficiente para contener un casquete. Una vez dado este paso, se colocó un casquete en el interior del crisol y para generar una atmósfera local de vapor de PbO , se agregó un disco generador preparado como se mencionó en el apartado 1.4. Luego la sinterización se realizó en un horno de alta temperatura que previamente ya se había utilizado para la fase de calcinación (y que es de la marca Eurotherm™), esto ocurrió en una atmósfera de aire durante 2 horas a una temperatura de $1200^{\circ}C$. La rapidez de calentamiento primero asumió el valor de $5^{\circ}C/min$ desde la temperatura ambiente hasta la temperatura de $600^{\circ}C$, y al llegar a este valor la temperatura permaneció constante durante una hora para que los productos resultantes de la pirólisis del aglutinante se liberaran totalmente, luego la temperatura siguió incrementándose con la misma rapidez hasta llegar a la temperatura de sinterización deseada permaneciendo en ese valor por dos horas. Finalmente la muestra se enfrió lentamente hasta la temperatura ambiente. Cabe agregar que para seleccionar la rampa térmica óptima se utilizaron las observaciones experimentales acerca de la liberación del aglutinante obtenidas en el apartado previo y que se presentan en la sección de resultados 3.3.1.

3.2.5 CARACTERIZACIÓN CERÁMICA DE LOS CASQUETES SINTERIZADOS.

Una vez que se obtuvo un grupo de casquetes sinterizados, se procedió a su caracterización cerámica, la cual se llevó a cabo de la siguiente manera: primero se identificó la fase ferroeléctrica presente en un casquete del grupo, para esto se tomó un pedazo del casquete y se le trituroó en un recipiente de porcelana, del polvo resultante se tomó una muestra para examinarse por difracción de rayos X. Para observar la microestructura superficial del cerámico primero se preparó una muestra para su observación, para esto se lijó y pulió un pedazo del casquete hasta que se le dio una forma rectangular, y luego para revelar la estructura de grano se le atacó químicamente con una solución obtenida con agua destilada, adicionada con el 5% de HCl y algunas gotas de solución de HF; el ataque duró 20 segundos.

La muestra preparada fue observada en un microscopio de fuerza atómica (Park Scientific Instruments™), todas las observaciones se realizaron en el modo de contacto y las imágenes AFM correspondientes fueron reservadas para su análisis posterior. Para determinar la densidad aparente ρ del material, primero se lijó y pulió un pedazo de cerámico dándole la forma de disco, la muestra estudiada proviene del casquete que ya fue estudiado por D.R.X. Se determinó el cociente entre la masa y el volumen utilizando para esto los valores medidos correspondientes, que se determinaron con una balanza (Sartorius Rigop™) e indirectamente a partir de los valores de las dimensiones correspondientes que fueron medidas con un tornillo micrómetro. Por otra parte para determinar el modulo de Young E, la razón de Poisson σ , el modulo elástico efectivo M, el modulo de corte G y la impedancia acústica característica Z, se utilizó la técnica ultrasónica de pulso – eco. En esta técnica primero se miden los valores asociados a la rapidez longitudinal y de corte de la onda sonora que viaja por el material, y después utilizando un conjunto de ecuaciones⁷¹ se determinan los parámetros mencionados. Para utilizar estas ecuaciones se debe conocer el grosor h del disco, el tiempo t de tránsito de la señal utilizada, la rapidez V_l de la onda sonora longitudinal, la rapidez V_t de la onda sonora de corte y la densidad ρ del material.

$$V = h + 0.5t ; \quad (3.2)$$

$$\sigma = (1 - 2 (V_t + V_l)^2) / (2 - 2 (V_t + V_l)^2) ; \quad (3.3)$$

$$E = (\rho V_l^2 (1 + \sigma)(1 - 2\sigma)) / (1 - \sigma) ; \quad (3.4)$$

$$M = \rho V_l^2 ; \quad (3.5)$$

$$G = \rho V_t^2 ; \quad (3.6)$$

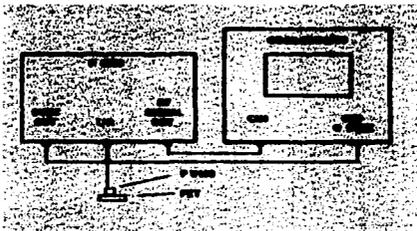
$$Z = \rho c. \quad (2.2)$$

La muestra utilizada fue la misma que se empleó previamente para determinar la densidad aparente del cerámico, el montaje experimental y los cuidados utilizados fueron los sugeridos en el manual¹¹⁵ del equipo Panametrics modelo 5800 (véase la figura 20). La constante dieléctrica relativa del cerámico; se midió utilizando un disco formado a partir de una porción tomada del resto del casquete utilizado previamente. Se le colocaron electrodos de plata (pasta conductrox™¹¹⁶), para fijar el metal se calentó el disco hasta 700°C y luego que se enfrió, se eliminaron los restos de plata.

Una vez que el disco tuvo electrodos se midió la capacitancia C , utilizando un puente RCL (esi 251) el cual opera a 1 kHz; esta medida fue realizada a temperatura ambiente. Luego para determinar el valor de la constante dieléctrica se utilizó la expresión siguiente:

$$K = C h / \epsilon_0 A \quad ; \quad (3.7)$$

donde h es el grosor y A es el área del disco, mientras que ϵ_0 es la permitividad del vacío. Complementariamente también se determinó la temperatura de Curie del cerámico, observando experimentalmente el cambio en la capacitancia como función de la temperatura. El disco cerámico fue calentado lentamente hasta 450°C, dentro de un horno con temperatura controlada, mientras que con el puente RCL se registraron los cambios correspondientes en la capacitancia.



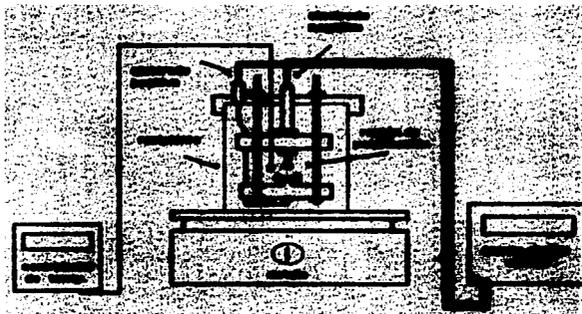
TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Fig. 20 Arreglo experimental utilizado para determinar algunos parámetros elásticos del cerámico PZT (figura tomada de la referencia 115).

3.2.6 POLARIZACIÓN DEL CASQUETE CERÁMICO Y DETERMINACIÓN DE LA CONSTANTE DE ACOPLAMIENTO ELECTROMECAÁNICO K_p .

Para polarizar los casquetes cerámicos se utilizó el sistema de polarización mostrado en la figura 21. Este sistema se diseñó expresamente con base en otro diseño previamente construido por este autor¹³. La bondad de este diseño se centra en su capacidad para albergar cerámicos con un tamaño promedio de 2 X 3 pulgadas; con geometrías que incluye las formas convencionales y las novedosas; cabe agregar que el sistema opera con aceite de silicón como fluido electroaislante.

Las variables de polarización asumieron los siguientes valores: el voltaje de polarización V_p tomó un valor máximo de 3 kV, la temperatura de polarización fue de 130°C, el tiempo de polarización fue de 180 minutos; cabe agregar que el campo eléctrico se mantuvo constante durante el enfriamiento hasta que el casquete alcanzó la temperatura ambiente. Estas condiciones de polarización son semejantes a las que se utiliza para polarizar cerámicas del sistema: titanato de plomo¹¹³.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Fig. 21 Sistema de polarización de los casquetes ferrocerámicos.

Debido a la dificultad para evaluar directamente las constantes de acoplamiento electromecánico, por la geometría del casquete, se recurrió a estimar al menos un valor de referencia utilizando un disco equivalente. Este disco se obtuvo acondicionando un fragmento del casquete polarizado como se describió en el apartado 3.2.5. Para determinar la constante de acoplamiento electromecánico K_p para el disco equivalente se utilizó el montaje experimental de la figura 22. La respuesta en frecuencia se obtuvo excitando el disco con un generador de señal (HP 204) y como sensor se utilizó otro disco cerámico con la fase PZT conectado a un osciloscopio. A partir del registro de la amplitud de la señal como función de la frecuencia se obtuvo la gráfica correspondiente donde se identificó la frecuencia de resonancia y la de antiresonancia fundamental en el modo planar, luego a partir del modelo y de la grafica auxiliar correspondiente¹¹⁷ se determinó un valor para la K_p .

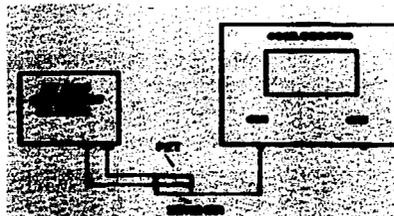


Fig. 22 Arreglo experimental utilizado para obtener la respuesta en frecuencia del disco PZT equivalente.

3.3 RESULTADOS EXPERIMENTALES.

3.3.1 CALCINACIÓN DE LA MEZCLA PRECURSORA

Los discos del material calcinado son de color amarillo y presentaron una consistencia mecánica homogénea. Luego de la trituration correspondiente (que se prolongó por una hora) el producto obtenido fue un polvo fino con un tamaño de aglomerado cercano a $44 \mu\text{m}$. Para los estudios de TGA se utilizó una muestra de polvo de material calcinado adicionado con aglutinante; cabe agregar que la muestra tenía una masa de 22.63 mg a temperatura ambiente. Esta prueba se efectuó bajo un flujo constante de argón y con una rapidez de calentamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Al observar la curva TGA correspondiente reproducida en la figura 23, se notó que la masa disminuyó paulatinamente hasta que alrededor de los 450°C , tomó el valor más pequeño (22.42 mg); esto reveló que el decremento porcentual de masa estuvo cercano al 1% del total, y tomando en cuenta que el aglutinante contribuyó con el 5 % de la masa total de la mezcla precursora, entonces la pérdida observada correspondió al 25% del total de aglutinante agregado.

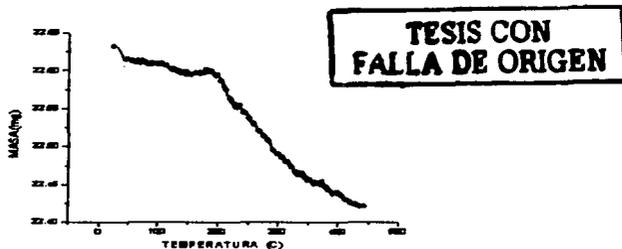


Fig. 24 Curva TGA de la calcinación de una muestra de la mezcla precursora.

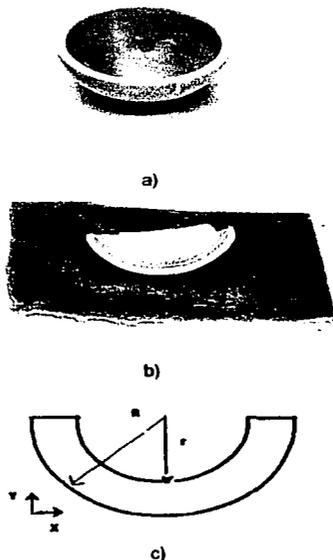
Aceptando que el agua agregada a la mezcla precursora como parte del aglutinante se pierde parcialmente durante el proceso de mezclado y secado posterior, y considerando que el aglutinante se compone de un 75 % de agua y un 25 % restante de polímero más aditivos, entonces se puede atribuir la masa perdida a la pirólisis del polímero y sus aditivos, así como a la evaporación de la humedad restante. Con esto se puede concluir que para eliminar totalmente el aglutinante de la mezcla precursora se le debe calentar por arriba de los 450°C. Esta observación es consistente con lo expuesto en la referencia 23, donde se menciona que la liberación de las últimas trazas del aglutinante durante la calcinación de las cerámicas BaTiO₃ ocurre a temperaturas cercanas a los 500°C.

3.3.1 CONFORMACIÓN DEL CASQUETE PRECURSOR.

Procediendo de acuerdo a lo especificado en el apartado 3.2.3 se formó un primer grupo de casquetes precursores con cierta consistencia mecánica y con una masa de alrededor de 7 g. En la figura 25a se muestra la fotografía de uno de ellos; como puede apreciarse en la fotografía, el casquete adoptó una geometría cercanamente esférica. Luego que se tomó la fotografía anterior, se procedió a romper el casquete por la mitad para observar el perfil de su sección transversal, la cual se muestra en la figura 25b; puede reconocerse cualitativamente que este perfil se ajusta al de una sección cercanamente esférica

En este punto debe agregarse que para garantizar la esfericidad de la muestra podría medirse directamente el grosor de la pared de varios segmentos del casquete, ya sea utilizando un tornillo micrómetro o bien alguna técnica específica como la de pulso-eco o tal vez la técnica fotoacústica. En el mejor de los casos, sin hacer una valoración cuantitativa puede suponerse cualitativamente a partir de lo observado en la fotografía que el casquete tiene una geometría cercana a la esfera. En la figura 25c se presenta un esquema en dos dimensiones del casquete idealizado, en donde se supone que las caras (externa e interna) son semiesferas concéntricas con radio R y r respectivamente; a partir de este momento nos referiremos a estas dimensiones como el radio externo R y el radio interno r . El perfil de las superficies (vistas en corte) se ajustan a dos medias circunferencias centradas en el origen. Midiendo directamente las dimensiones correspondientes se encontró que: $R = 1.26$ cm y que $r = 1.16$ cm; el grosor de pared promedio es de 0.10 cm, mientras que su masa es de 5 g. Las dimensiones se estimaron con una incertidumbre de ± 0.05 cm y la masa con una incertidumbre de ± 0.05 g. Cabe agregar que la calidad de aglomeración del polvo calcinado fue aceptable lo cual se ratifica al considerar su densidad aparente (5.5 g/cm³), que resultó ser un valor típico en esta fase del proceso¹³. Para medir este parámetro se utilizó un pedazo del casquete precursor y se procedió de manera equivalente a como se describió en el apartado 3.2.5; cabe agregar que el error asociado a la medida de la densidad es del orden del 1%. Se puede concluir que empleando el método aquí propuesto es posible obtener, en promedio casquetes cercanamente esféricos con un ancho de pared casi – constante con buena consistencia mecánica.

Lo anterior dio pie a la idea de buscar conformar otro grupo de casquetes con una ligera variante geométrica; por ejemplo que asumieran la forma de un casquete con ancho de pared variable, donde las caras (interna y externa) fueran semiesferas no concéntricas (véase la figura 26a). Se esperó lograr esto, desplazando el centro C de las coordenadas originales $(0,0)$ a las coordenadas (o,k) , con lo cual C , se elevaría una altura k a lo largo del eje Y . Simplificando a dos dimensiones se puede ver entonces que idealmente el perfil de las superficies se ajustan a dos medias circunferencias.

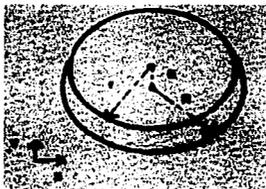


TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Fig. 25 Fotografías de un casquete precursor; a) casquete completo b) sección del casquete cortado por la mitad c) esquema ideal de una vista en corte del perfil del casquete.

En la figura 26b se muestra un esquema del casquete propuesto donde puede apreciarse que el grosor L no es constante. Para obtener la ecuación para el grosor del casquete, se puede considerar un punto P cuyas coordenadas son $(-x_1, -y_1)$ y que forma parte del círculo de radio r (véase la figura 26c). Considerando la ecuación de la circunferencia y algunas consideraciones geométricas se puede ver que el grosor L del casquete ideal propuesto queda descrito por la ecuación 3.8.

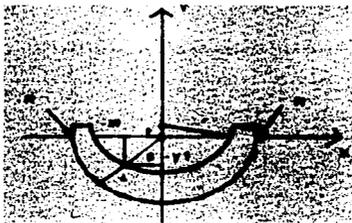
$$L = R - [(x_1^2 + \{(r^2 - x_1^2)^{1/2} + k\}^2)^{1/2}] \quad (3.8)$$



a)



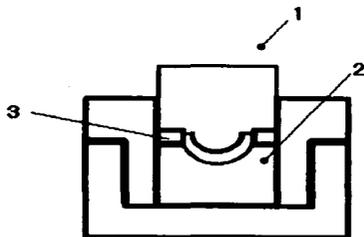
b)



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Fig. 26 Esquema de la sección del casquete propuesto; a) circunferencias componentes, b) sección del casquete, c) casquete ideal final.

Para moldear los casquetes propuestos se utilizó el molde conformador referido previamente pero se le agregó un aro delgado que compensa la altura k que se desplaza el embolo (obsérvese la figura 27). Cabe aclarar que para conformar todos los casquetes se utilizó el mismo aro que tiene un grosor fijo, aunque suena razonable pensar que se pueden usar un juego de aros con grosor diferente, con el objeto de obtener una familia de casquetes con diferentes valores para la variable k . Para la conformación del casquete primero se realizaron pruebas de ensayo y error, con el objeto de identificar el valor exacto en que se debe agregar la pasta precursora, además de las condiciones óptimas para aplicar la presión. Idealmente se esperó que el casquete conformado tomara una geometría cercana a la mostrada en la figura 26c, como se observa en esta figura, el casquete guarda cierta semejanza con una herradura. Tomando en cuenta lo anterior, se procedió a conformar un grupo de casquetes precursores con la geometría propuesta que fueron el objeto de estudio del presente trabajo.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

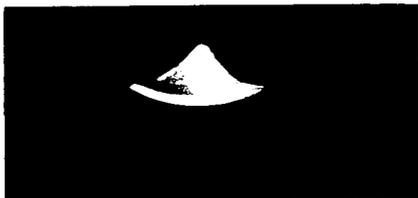
Fig. 27 Esquema que muestra una vista en corte del molde conformador; donde las piezas 1 y 2 forman el núcleo y la pieza 3 corresponde al aro auxiliar.

3.3.3 SINTERIZACIÓN DEL CERÁMICO

Procediendo de acuerdo a lo especificado en el apartado 3.2.4, y a las consideraciones expuestas en el apartado previo (3.3.2), se sinterizaron un grupo de casquetes precursores que dieron forma al



a)



b)



c)

casquetes CON
FAMILIA DE ORIGEN

Fig. 29. a) Fotografía de un casquete sinterizado; b) perfil de un casquete del segundo grupo, y c) perfil de un casquete del primer grupo.

segundo grupo, así como un par de casquetes del primer grupo. En la figura 29a se muestra una fotografía de un casquete del segundo grupo; se puede notar en una primera aproximación que su apariencia es la de un cerámico típico con la fase PZT. Su color es café- amarillo y tiene una geometría cercanamente esférica, cabe decir que a simple vista los casquetes del primero y del segundo grupos son parecidos, ambos presentan una geometría casi esférica y se distinguen por que los casquetes del segundo grupo tienen mayor masa, y si se observa con mayor cuidado también puede notarse alguna diferencia en la forma de la boca de los casquetes, para los casquetes del segundo grupo se nota un poco la terminación cilíndrica. El casquete de la figura 29a tiene un diámetro externo de 1.18 cm y un diámetro interno de 1.03 cm, el grosor en el fondo del casquete es de 0.19 cm y en la boca del mismo es de 0.15 cm, el valor de k es de 0.04 cm y finalmente la masa es de 9.5 g. Los parámetros geométricos del casquete tienen una incertidumbre de ± 0.05 cm, mientras que a la masa le corresponde una incertidumbre de ± 0.05 g.

Para identificar con mayor detalle la diferencia entre los casquetes de ambos grupos se puede observar las figuras 29b y 29c donde se presenta una porción de un casquete de cada grupo. En la figura 29b puede reconocerse cualitativamente que el perfil del casquete tiene un grosor variable (el fondo es más grueso que la boca) y está acotado por dos circunferencias no concéntricas dispuestas de manera equivalente a como se muestra en el esquema de la figura 26c; puede notarse también que al acercarse a la boca la curvatura cambia y el perfil se aplana, mostrando así una superficie externa casi cilíndrica. En contraste en la figura 29c se puede apreciar cualitativamente que el casquete tiene un perfil casi constante y resulta cercano al ilustrado en la figura 25c. Con esto puede aceptarse en una primera aproximación que con el método utilizado se logró conformar casquetes con una geometría cercana a lo ideal.

Considerando que la masa del casquete precursor mostrado en la figura 29b era de 15 g y que luego de la sinterización fue de 14.4 g, entonces la pérdida de masa durante la sinterización representa el 4 % de la masa inicial; y tomando en cuenta que se agregó alrededor del 1 % en peso de aglutinante entonces se puede suponer que el 3 % restante en pérdida se puede atribuir a la fuga de PbO (que es el único óxido precursor volátil bajo las condiciones de trabajo dadas). Cabe notar que esta pérdida excede el 2% que Jaffe considera como aceptable para este tipo de composiciones¹⁴.

3.3.4 CARACTERIZACIÓN CERÁMICA DEL CASQUETE SINTERIZADO.

Procediendo de acuerdo a lo especificado en el apartado 3.2.5 se caracterizó el casquete sinterizado de la figura 29b, los resultados obtenidos fueron los siguientes: el patrón D.R.X. correspondiente se reproduce en la figura 30 y se comparó en primera instancia contra las siguientes fases: 1.- $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ y 2.- ZrO_2 . La primera fase se utilizó como referencia por que es una fase ferroeléctrica cercana a la composición deseada y además por que se contaba con el archivo correspondiente, mientras que la segunda corresponde a uno de los óxidos de partida que suele segregarse². Observando el patrón D.R.X. puede notarse que la posición de los máximos que corresponden a la sustancia preparada están recorridos ligeramente con respecto a los correspondientes a la fase ferroeléctrica de referencia (que se señalan en color verde). Se puede observar además una pequeña cantidad de ZrO_2 , que aparece como segunda fase. Para corroborar el resultado anterior se consideró una segunda muestra del mismo casquete (tomada de otra porción del mismo), a la cual se le tomó el patrón de rayos X correspondiente (véase la figura 31); y se obtuvieron resultados equivalentes a los ya descritos. La semejanza aparente entre los patrones D.R.X. mostrados en las figuras 30 y 31 confirma que el material es polifásico ya que presenta una fase ferroeléctrica y otra minoritaria no-ferroeléctrica; a su vez la fase ferroeléctrica se divide en dos fases: una fase cristalina tetragonal y otra fase cristalina romboedral, como se verá a continuación.

Para reconocer las características básicas de la fase ferroeléctrica obtenida se tomó una porción del patrón D.R.X. de la figura 30 y se reprodujo en la figura 32a, donde este segmento contiene los planos cristalinos que se utilizan convencionalmente para mostrar la coexistencia de fases. Complementariamente en la figura 32b se reproduce el mismo intervalo de la figura 32a que corresponde al patrón D.R.X. asociado a la composición $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.525}\text{Ti}_{0.475})\text{O}_3$ y que fue tomado de la referencia 22; para efectos de comparación nótese que mientras en la figura 32a se grafica dos theta, por su parte en la figura 32b se grafica theta y además la dirección creciente esta invertida, es decir mientras que en la figura 32a el ángulo Theta aumenta hacia la derecha, en la figura 32b aumenta hacia la izquierda.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

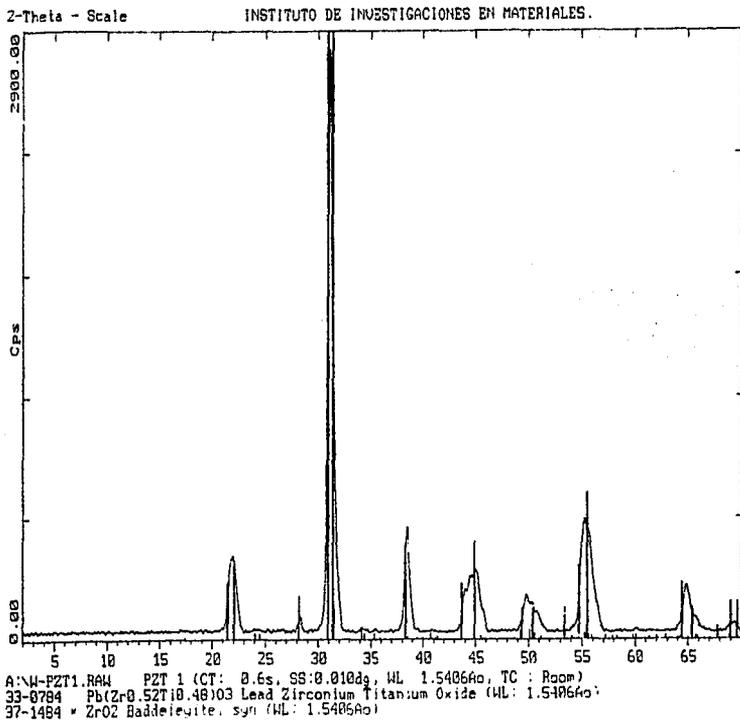


Fig. 30 Patrón de difracción de rayos X de material sintetizado; primera muestra.

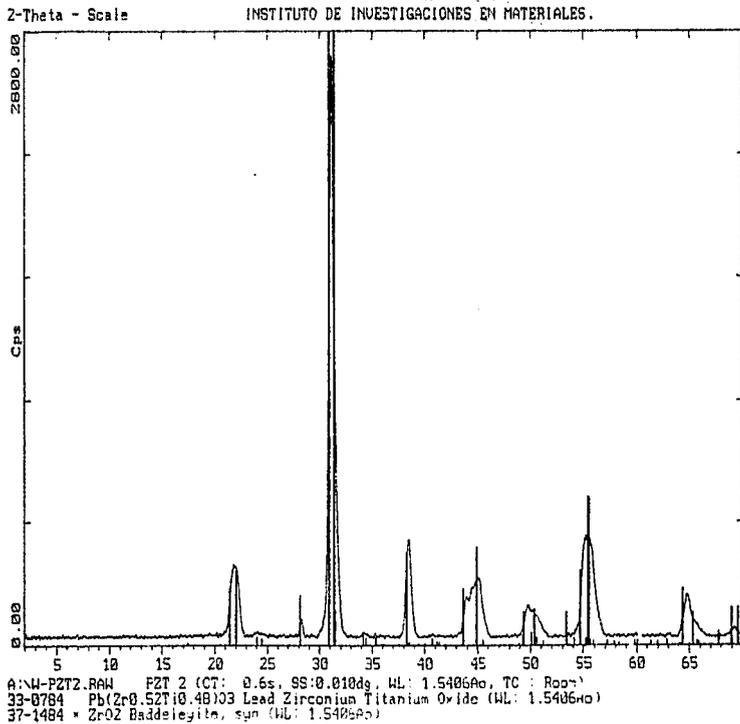
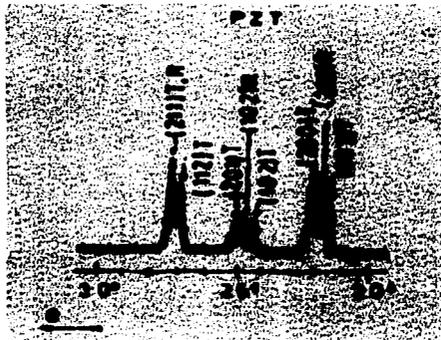


Fig. 31 Patrón de difracción de rayos X de material sinterizado; segunda muestra.



a)



b)

Fig. 32 a) Porción del patrón D.R.X. de la figura 30, donde se observa la presencia de planos cristalinos tetragonales y romboedrales b) Porción del patrón D.R.X equivalente tomado de la referencia 22.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En la figura 32a y 32b pueden reconocerse los máximos asociados con la coexistencia de la fase cristalina tetragonal (T) y la romboedral (R), que ocurre para las composiciones en la vecindad de la MPB, cabe agregar que ambas fases dan origen a una respuesta ferroeléctrica²². Alrededor de $2\theta = 45^\circ$ se observan los planos (002) y (200) que se asocian con una fase tetragonal, y van acompañados por el plano romboedral (200). De manera análoga alrededor de $2\theta = 50^\circ$ se observan los planos tetragonales (102) y (201) acompañados por el plano romboedral (102). Finalmente alrededor de $2\theta = 55^\circ$ se observan los planos (211),(112) y (211) de naturaleza tetragonal y romboedral respectivamente. A partir de estos resultados se reconoce que en el material preparado coexisten las fases ferroeléctricas, tetragonal y romboedral. De acuerdo al trabajo de Lucuta²² (figura 32 b) se sabe que el máximo relativo que se asocia al plano (200)R es más intenso que los asociados a los planos (200)T y (002)T, en ese orden; mientras que en la figura 32a se observa que el plano (200)T es más intenso que los planos (200)R y (002)T, en ese orden. Por otra parte, también se sabe que los planos (102)R y (102)T están cercanos en intensidad y superan al plano (201)T; mientras que en la figura 34 el plano (102)T supera en intensidad al plano(102)R y al plano (201)T, en ese orden. Finalmente se sabe que los planos (211)T y (211)R tienen la misma intensidad, se superponen y superan en intensidad al plano (112)T. Se sabe en general que la intensidad de los máximos de un patrón D.R.X. puede estar determinada por la textura del material examinado, si el material bajo observación se toma en buñco, este efecto puede ser notorio. Sin embargo para reducir este efecto se suele estudiar muestras en polvo. Cabe agregar que en este trabajo se tuvo el cuidado de estudiar muestras en polvo.

Los resultados anteriores pueden interpretarse como sigue: se supone que los planos asociados a la fase tetragonal predominan sobre los planos asociados a la fase romboedral, lo cual puede tomarse como un indicador de que la composición del material preparado tiende hacia la frontera donde la fase tetragonal es una fase única y que se toma como la frontera inferior de la coexistencia de fases; dicho en otras palabras de acuerdo a lo expuesto en el apartado1.2, podría afirmarse cualitativamente que la x de la composición del material preparado tiende hacia el valor de 0.511; cabe decir que resultaría de interés profundizar en este punto, es decir podrían conducirse algunos estudios cuantitativos para ubicar con mayor certeza el valor de la x de la composición, sin embargo

por razones de tiempo esto se dejará para otro estudio posterior. Al no coincidir los patrones D.R.X, del material preparado con el del patrón tomado como referencia, a partir de ahora a la composición preparada se le llamará PZT * para distinguirla de la composición buscada a la cual se le llamará PZT. Utilizando el método descrito en la referencia 132 se calculó un valor para la razón axial c/a de la celda unitaria tetragonal correspondiente al material preparado. Se obtuvo un valor individual para cada una de las siguientes parejas de planos y luego a partir de estos valores se obtuvo un valor promedio que es el que se reporta. La primera pareja es la (002)T , (200)T donde $d_1 = 2.056$ y $d_2 = 2.012$; la segunda pareja es la (102)T , (201)T donde $d_1 = 1.829$ y $d_2 = 1.798$, y finalmente la última pareja es la (202)T , (220)T donde $d_1 = 1.438$ y $d_2 = 1.422$. Los valores correspondientes obtenidos son: 1.022, 1.028 y 1.022, de donde el valor promedio para la razón axial c/a tomó el valor de 1.024.

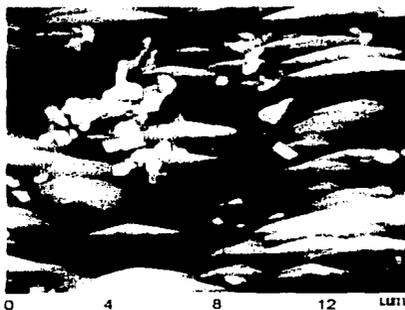
El estudio de microscopía de fuerza atómica A.F.M se realizó de acuerdo a lo especificado en el apartado 3.2.5. Con este estudio se obtuvo información acerca de la fase no ferroeléctrica que se observa en el patrón D.R.X de la figura 30 (ZrO₂). Las imágenes AFM de la superficie del material que se reproducen en la figura 33, revelan una estructura de granos compactos que se acompañan por algunos aglomerados de partículas más pequeñas, que aparecen como una segunda fase. Los granos se muestran alargados en la dirección del eje x, donde el largo promedio es de 4 μ m y el ancho promedio es de 0.5 μ m, mientras que las partículas del segundo grupo tienen una forma irregular y un tamaño promedio de 1 μ m. El hecho que los granos estén dispuestos regularmente y además alargados en una dirección preferente es un resultado interesante, por que típicamente los granos de los cerámicos PZT se orientan al azar (véase para comparar la figura 34); así se pretende en una etapa posterior (la cual no se incluye en este trabajo) estudiar con mayor detalle esta conducta. La presencia de partículas secundarias (no agregadas intencionalmente) en los cerámicos con la fase PZT puede explicarse a partir de las observaciones de Garg ¹²³ (obsérvese la figura 34). En el artículo correspondiente se explica que como resultado de la evaporación excesiva de PbO ocurre la segregación parcial del compuesto ZrO₂, el cual asume el papel de segunda fase minoritaria con carácter de fase no ferroeléctrica. Puede suponerse entonces que la segunda fase observada en el patrón D.R.X de la figura 30, corresponde a una pequeña cantidad de ZrO₂

segregado durante la sinterización como resultado de la evaporación excesiva de PbO, y que al triturar la muestra estudiada se incorporó al polvo que luego fue examinado por D.R.X. Este resultado también se valida en las referencias 2 y 3, donde se menciona que los cerámicos PZT sufren alteraciones estequiométricas cuando tienen una evaporación excesiva de PbO. Con lo cual experimentan un cambio de fase, es decir, que a la fase original mayoritaria (ferroeléctrica) se le agrega una segunda fase minoritaria (de ZrO₂ segregado); lo cual incide directamente en las propiedades físico - químicas asociadas al cerámico.

Con lo anterior se puede reconocer que en el proceso implementado en el presente trabajo, el control sobre las variables de sinterización resultó insuficiente, particularmente el control de la evaporación del PbO. El problema puede atribuirse al tipo de crisol utilizado; recuérdese que se optó por un crisol rectangular maquinado en un tabique refractario, el cual no se comportó como un sistema cerrado. Puede suponerse que aunque se procuró generar una atmósfera local de vapor de PbO, ésta permaneció un tiempo menor a lo esperado dando lugar a una deficiencia en el contenido de PbO. En el trabajo de Garg ya citado se postula que la desviación Y, en el contenido de PbO en el compuesto puede calcularse con la expresión 3.9. Donde e, es el exceso de PbO adicionado (en % en peso), c es el cambio en peso, p es el peso molecular del PbO y z es el peso molecular del PZT. Aplicando esta ecuación a los resultados obtenidos en el presente trabajo se obtiene que la Y vale - 0.043. Este valor queda contenido en el intervalo señalado por Garg para la segregación del ZrO₂; la segregación debe observarse siempre que la Y tome valores superiores a - 0.017.

$$Y \times 100 = ((e + c) / p)(z) \quad (3.9)$$

Cuando la cantidad de PbO evaporado durante la sinterización es pequeña (con Y inferior a - 0.017) se observa la generación de vacancias de Pb²⁺ y de O²⁻, pero al incrementarse la evaporación de PbO, la estabilidad de la celda cristalina unitaria se pone en riesgo² y un cierto número de celdas unitarias se colapsan dejando libre un número igual de iones de Zr⁴⁺, los cuales se combinan con dos iones de O²⁻ para originar el compuesto ZrO₂, que se segrega formando cúmulos de partículas macroscópicas.



a)



b)

Fig. 33 Imágenes AFM de la superficie del cerámico;
a) aspecto general, b) acercamiento a un aglomerado.

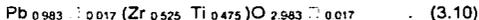
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



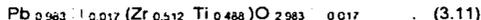
Fig. 34 Microestructura de una cerámica PZT donde se segregó el ZrO_2 (figura tomada de la referencia 123)



Para llegar a una ecuación que describa la fase PZT^* obtenida se puede suponer primero que en lugar de ello se tiene un material con una fase PZT donde la razón Zr/Ti toma el valor de $0.525/0.475$, el cual presenta una pérdida de plomo tal que $Y = -0.017$ (que es una pérdida límite de acuerdo al trabajo de Garg), entonces la fase PZT que le corresponde estaría descrita por la siguiente ecuación:



EL rectángulo \square de la ecuación anterior significa vacancia. En la ecuación 3.10 queda registrada la existencia de vacancias Pb^{2+} y de O^{2-} , mientras que la razón Zr/Ti permanece constante. Para el material obtenido PZT^* el valor de Y supera el límite señalado por Garg, entonces si consideramos la cantidad extra de PbO perdida (tomada con respecto al límite mencionado), además del ZrO_2 segregado, y considerando la normalización de los componentes del compuesto, podemos proponer que la fase PZT^* obtenida queda descrita por la siguiente ecuación:



Obsérvese que se cumple que la x de la composición toma el valor de 0.512 que es un valor inferior

al considerado inicialmente (i.e. $x = 0.525$) pero que sin embargo se ubica en el intervalo de coexistencia de fases (i.e. $0.511 < x < 0.525$). Este valor para la x se puede tomar como un valor aproximado y en todo caso podría refinarse con algunos estudios específicos posteriores. Nótese que este resultado es consistente con lo expresado en el análisis del patrón D.R.X de la figura 30 comentado previamente en este mismo apartado.

Pasando al último punto de este apartado, se debe agregar que la densidad aparente tomó un valor cercano al esperado; donde el valor medido es prácticamente el mismo que el señalado por Jaffe¹⁴ para la fase PZT buscada. El valor medido es de 7.19 g/cm^3 y de acuerdo a Jaffe¹⁴ se debió obtener algo cercano a 7.2 g/cm^3 ; la diferencia observada en estos valores queda dentro del intervalo de incertidumbre. Cabe agregar que para la composición preparada si se tiene un control óptimo de la evaporación del PbO , en tiempos recientes³ se han logrado cerámicos con una densidad cercana a 7.5 g/cm^3 . Al utilizar la técnica ultrasónica de pulso-eco se determinó que la rapidez longitudinal V_l y de corte V_t , de la onda sonora que viaja por el material evaluado asumen respectivamente los valores:

$$V_l = 3888.9 \text{ m/s}$$

$$V_t = 1866.7 \text{ m/s}$$

Y por lo tanto el modulo de Young E , la razón de Poisson σ , el modulo elástico efectivo M , el modulo de corte G y la impedancia acústica característica Z , toman respectivamente los siguientes valores:

$$E = 6.7 \times 10^{10} \text{ N / m}^2$$

$$\sigma = 0.35$$

$$M = 1.08 \times 10^{11} \text{ N / m}^2$$

$$G = 2.5 \times 10^{10} \text{ N / m}^2$$

$$Z = 27.9 \times 10^6 \text{ kg / m}^2\text{s} .$$

Los valores anteriores tienen una incertidumbre cercan al 5 %, y constituyen una referencia transitoria, ya que es posible incrementar los cuidados durante el proceso de medición, o inclusive utilizar un procedimiento refinado como el que se menciona en la referencia 133.

Finalmente, si se observa la figura 35, se puede notar que el máximo se obtiene para una temperatura de 389 °C que corresponde a la temperatura de Curie del material; mientras que la constante dieléctrica relativa a temperatura ambiente toma el valor de 771; se puede agregar que el error asociado a estas medidas es inferior al 5%. De acuerdo a Jaffe¹⁴ los valores esperados correspondientes a la composición buscada son de 370 °C y 782 respectivamente.

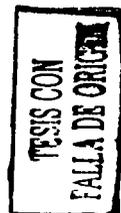
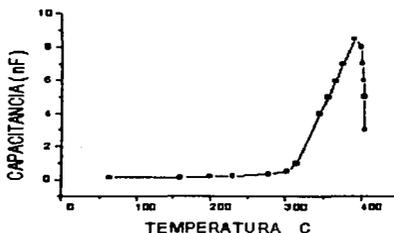


Figura 35 Evolución de la capacitancia con la temperatura para el PZT

3.3.5 POLARIZACIÓN DEL CASQUETE CERÁMICO Y DETERMINACIÓN DE LA CONSTANTE DE ACOPLAMIENTO ELECTROMEQUÍNICO K_p .

El casquete que se polarizó inicialmente fue el mostrado previamente en la figura 29a (véase el apartado 3.3.3); una vez que se le colocaron electrodos de plata de manera equivalente a lo descrito en el apartado 3.2.5, tomó el aspecto mostrado en la figura 36. El voltaje aplicado correspondiente es constante (de 3 kV) y como el grosor del casquete es variable, entonces el campo eléctrico aplicado cambia de un valor máximo (en la boca del casquete; donde el grosor es 0.15 cm) a un valor mínimo (en el fondo del mismo, donde el grosor es 0.19 cm), es decir:

$$(E_p \text{ max}, E_p \text{ min}) = (2, 1.57) \text{ kV/mm.}$$

Cabe aclarar que aunque el campo aplicado mínimo es menor al valor usual (de alrededor de 2 kV/mm), no se pudo aplicar otro de mayor intensidad debido a que la corriente de fuga correspondiente, excedió al valor máximo que permite manejar la fuente de voltaje (5mA). Este proceso fue repetido para los casquetes restantes adaptándolo a las dimensiones correspondientes.



Fig. 36 Casquete con electrodos de plata (las terminales eléctricas que se observan, fueron agregadas luego de la polarización).

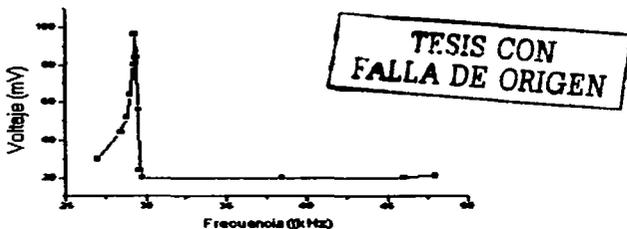


Fig. 37 Respuesta en frecuencia del disco equivalente PZT.

Tomando en cuenta que la frecuencia de resonancia del disco cerámico equivalente es de 29.3 kHz y la de antiresonancia es de 29.7 Khz, entonces el valor de referencia obtenido para la constante de acoplamiento electromecánico K_p es de 0.2; la respuesta en frecuencia del disco cerámico auxiliar se muestra en la figura 37.

3.4 COMENTARIOS ACERCA DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS

3.4.1 CONFORMACIÓN DEL CASQUETE PRECURSOR.

El éxito obtenido en la conformación del casquete precursor utilizando el proceso sugerido en este trabajo confirma que las expectativas iniciales se cumplieron. En la literatura especializada^{23,111} se recomienda el método de conformación tradicional para las formas planares, para lo cual se utiliza un molde rígido y una presión uniaxial; así los producto resultantes suelen tener una buena calidad cerámica en esta fase del proceso. Para conseguir formas no planares la presión uniaxial no es adecuada por lo que se recurre a los moldes no - rígidos que pueden someterse a presiones isostáticas¹¹¹. Pese a lo anterior en este trabajo se utilizó el método tradicional de conformación cerámico y se tuvo la confianza suficiente de que teniendo algunos cuidados especiales sería posible obtener elementos con una buena calidad. El resultado favorable se atribuye básicamente a las atenciones guardadas en dos aspectos que se señalan a continuación:

- a) Consideraciones para el diseño del molde (Dado conformador)
- b) Control en las variables de procesamiento.

En ambos casos se tomaron en cuenta consideraciones de orden práctico y teórico^{23,113,118-121}; así se puede destacar por ejemplo la valiosa colaboración de los técnicos del taller mecánico del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico de la U.N.A.M, para el diseño y maquinado del molde. También fue primordial el uso adecuado de las indicaciones de la literatura especializada, las cuales se complementaron con la experiencia personal al respecto¹¹³.

El control cualitativo de las propiedades reológicas de la pasta precursora fue suficiente, la humedad de la pasta influyó en la viscosidad y en su capacidad para fluir cuando se le colocó en el molde conformador. La aplicación gradual de la presión durante la compactación permitió el flujo adecuado de la pasta dentro del molde, de esta forma aunque la presión aplicada no fue isostática el casquete resultante presentó cierta homogeneidad y se mostró libre de defectos apreciables. En una primera aproximación se acepta que la geometría de los casquetes obtenidos esta cercana a lo esperado. De esta forma en este momento se puede decir que se cuenta con un procedimiento sencillo para conformar casquetes casi-esfericos de dos tipos; donde el segundo tipo se constituyó como el objeto de estudio del presente trabajo.

Tipos de casquetes precursores elaborados:

- a) El primer tipo corresponde a un casquete cuyas caras (externa e interna) son aproximadamente semiesferas concéntricas con radio R y r respectivamente; y por lo tanto el ancho de la pared es constante y vale L (véase la figura 38a).
- b) El segundo tipo corresponde a un casquete cuya sección en dos dimensiones toma la forma de una herradura (véase la figura 38b). Este casquete se puede ver en una primera aproximación cualitativa como la superposición de una semiesfera y de un cilindro. Donde la semiesfera presenta una cara externa con radio R , y la cara interna es una porción de semiesfera de radio r , cuyo centro está desplazado a lo largo del eje Y , con una altura k con respecto al origen; por lo tanto el ancho de pared L , es variable. Mientras que el cilindro tiene un radio R y altura k , donde la cara interna no es cilíndrica sino que sigue la curvatura de una semiesfera de radio r . Tomando en cuenta un valor fijo de los radios R y r que están dados por las dimensiones del molde, se tiene la opción de hacer variar la altura k , con lo cual se puede generar una familia de casquetes con ancho L variable. De esta forma incluso k puede tomar un valor cercano a r , y solo se tiene que maquinar diferentes aros metálicos auxiliares (con dimensiones apropiadas) que se utilizan como se sugiere en la figura 27.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN



Fig. 38 Tres ejemplos de casquetes semiesféricos

El método aplicado en este trabajo puede ser exitoso sobre todo con los casquetes pequeños (con un diámetro cercano a una pulgada); para la conformación de casquetes más grandes posiblemente deba utilizarse forzosamente moldes no-rígidos tales que permitan la aplicación de presiones isostáticas. En la figura 38c se ilustra un tercer tipo de casquete que también se puede obtener al modificar por lijado un casquete del tipo ilustrado en la figura 38b.

3.4.2 SINTERIZACIÓN, CARACTERIZACIÓN CERÁMICA Y POLARIZACIÓN DE LOS CASQUETES SEMIESFÉRICOS.

Los casquetes sinterizados presentan las características geométricas de los casquetes semiesféricos del segundo tipo de la clasificación establecida en apartado anterior (3.4.1). De los resultados expuestos en los apartados 3.3.3, 3.3.4 y 3.3.5 se puede establecer que:

1.- La forma de los casquetes sinterizados es aproximadamente la misma que la de los casquetes precursores, la deformación que resultó luego del proceso de sinterización puede minimizarse de tal forma que se conserva la relación entre las dimensiones básicas del casquete, por ejemplo, la relación entre el radio interno y el externo. Esto puede explicarse suponiendo que el casquete precursor es un conglomerado homogéneo denso, su densidad aparente está cercana al 76% de la correspondiente a un casquete ya sinterizado. Puede suponerse también un contacto cercano entre las partículas del aglomerado que favorece la cinética de la sinterización. De acuerdo a Reed²³ y a Glass¹¹⁸ para reducir la deformación indeseable de un elemento cerámico debe buscarse que la densidad de la pieza precursora esté cercana a la de la pieza ya sinterizada; con esto además

se reduce la intensidad de los esfuerzos mecánicos que resultan por el decremento en volumen del elemento precursor, que traen consigo el almacenamiento de energía que con el tiempo favorecerá la cinética de los fenómenos de envejecimiento dieléctrico¹²².

2.- El estudio de los patrones D.R.X complementado con lo observado en las fotografías AFM permitieron establecer que el material obtenido presentó una fase ferroeléctrica designada como PZT* y una fase no ferroeléctrica de ZrO₂ minoritaria, la cual se segregó durante el proceso de sinterización. La fase PZT* obtenida quedó descrita aproximadamente por la ecuación 3.11. En esa ecuación se observó que la x de la composición se ubica en el intervalo de coexistencia de fases i.e.: $0.511 < x < 0.525$; cabe agregar que la fase PZT* está formada por celdas unitarias tetragonales y romboedrales que coexisten en una proporción definida. Puede suponerse que la composición obtenida PZT* es equivalente a las fases PZT estequiométricas que se ubican en la vecindad de la zona MPB. Esta suposición se apoya en que los valores obtenidos para las propiedades físicas evaluadas (razón axial, temperatura de Curie, constante dieléctrica relativa, densidad aparente, k_p , etc) no se alejan demasiado de lo esperado. Por ejemplo la temperatura de Curie del material evaluado superó muy poco al valor esperado, lo cual se explica tomando en cuenta que la temperatura de Curie se incrementa cuando x disminuye. El cambio de la fase PZT a la fase PZT* se atribuye primariamente a la evaporación de PbO.

La presencia de la segunda fase no-ferroeléctrica podría influir en las propiedades físicas del material, de dos maneras, a saber: 1) por su presencia física; 2) por que al segregarse el ZrO₂, se altera la razón Zr/Ti = 0.525/0.475 desplazándose hacia el valor 0.512/0.488, con lo cual en lugar de la fase PZT se tiene una fase PZT*. El trabajo desarrollado por Tajima¹²⁸ proporciona información para juzgar la primera alternativa; él encontró que el efecto del ZrO₂ como segunda fase en las cerámicas PZT es limitado. Para llegar a esa conclusión fue necesario preparar un material con una fase PZT agregándole a propósito ZrO₂ como una segunda fase, con esto pretendía disminuir el tamaño de grano del material sinterizado, lo cual de resultar así, mejoraría las propiedades mecánicas correspondientes. Sin embargo observó un efecto inferior a lo buscado, en contraste con otros óxidos como el MgO y el Al₂O₃. El efecto limitado del ZrO₂ como segunda fase, se explicó en términos de su baja reactividad. En contraste, la segunda alternativa es más notable ya que desde

los estudios pioneros de Jaffe, se sabe que las propiedades de los cerámicos PZT dependen de la razón Zr/Ti. El incremento de la temperatura de Curie se puede utilizar como indicador del desplazamiento de la razón Zr/Ti en la fase obtenida con respecto a la razón buscada.

A partir de lo expresado anteriormente puede suponerse que las modificaciones en las propiedades físicas del cerámico sinterizado se explican en términos de dos factores, a saber: la evaporación de PbO y el desplazamiento de la razón Zr/Ti. Como el cambio en las propiedades físicas del material es pequeño se puede considerar que el uso del cerámico obtenido es viable, en virtud de su cercanía con la composición óptima (que es la composición buscada originalmente).

3. La respuesta piezoeléctrica aceptable del material preparado valida el proceso de polarización desarrollado. Se sabe que con la fuga de PbO se producen vacancias de Pb^{2+} lo cual incrementa la conductividad del material, que explicaría parcialmente el aumento en la corriente de fuga que se observó durante la polarización, lo cual impidió la aplicación de un mayor campo de polarización. El valor estimado para la k_p del material (de 0.2) es más pequeño que lo esperado pero resulta razonable considerando dos factores, a saber: 1) el desplazamiento en la razón Zr/Ti y por otra parte 2) la intensidad del campo de polarización. En el primer caso de acuerdo a Jaffe² cuando x tiende a 0.511, la k_p tiende a 0.3. Entonces a la composición preparada en este trabajo le debería corresponder un valor alrededor de este número, lo cual en la práctica no resultó así. Esto puede explicarse en términos del campo de polarización aplicado que resultó más pequeño de lo esperado lo cual se refleja en un valor reducido para la k_p . Se sabe que para los materiales de la familia de los titanatos de plomo con algunas excepciones¹²⁸, las constantes de acoplamiento electromecánico k_p y k_t se incrementan con el campo eléctrico aplicado y disminuyen con su decremento.

3.5 CONCLUSIONES:

En este trabajo se mostró que tomando algunos cuidados especiales es posible moldear formas no planares, particularmente pequeños casquetes casi esféricos, con una geometría cercana a lo esperado. Los cuidados referidos son: 1) el diseño cuidadoso del molde adaptándolo a las necesidades específicas requeridas, no sólo en cuanto a forma sino también cuidando obtener una

distribución adecuada de presiones sobre la pasta a moldear; 2) el control cualitativo de la humedad, de la viscosidad y de la capacidad para fluir de la pasta y; 3) la aplicación gradual de la presión de compactación. Esto trajo como resultado la obtención de casquetes con una homogeneidad de compactación aceptable y libres de defectos apreciables. El procedimiento desarrollado permitió conformar casquetes casi-esféricos de dos tipos: 1) casquetes cercanamente esféricos con pequeñas variaciones en su grosor de pared; 2) casquetes casiesféricos con un grosor de pared variable y cuya boca tiene una terminación cilíndrica. Para preparar el cerámico se escogió el método de reacción de óxidos en estado sólido, a la fase PZT seleccionada le correspondió una razón Zr/Ti igual a: 0.525/ 0.475, sin embargo debido al control incompleto de la evaporación de PbO se obtuvo un material cerámico que presentó una fase ferroeléctrica mayoritaria designada como PZT* (en este caso la razón Zr/Ti tomó el valor: 0.512/ 0.488) y una segunda fase minoritaria no ferroeléctrica de ZrO₂. En la fase ferroeléctrica se tienen dos estructuras cristalinas: a saber: la estructura tetragonal y la romboedra que coexisten en una proporción definida. Los valores asociados a las propiedades físicas evaluadas tales como la temperatura de Curie, la densidad, la constante dieléctrica y algunas propiedades elásticas, indican que la naturaleza ferroeléctrica de la fase PZT* domina la conducta global del material, y que esta fase resulta equivalente a las fases PZT estequiométricas que se ubican en los alrededores de la frontera MPB. La diferencia entre los valores observados y los valores esperados para las propiedades físicas que caracterizan al material preparado, se pueden atribuir a la evaporación de PbO y al desplazamiento de la razón Zr/Ti (i.e desde 0.525/0.475 hasta 0.512/0.488). Luego de su polarización el material preparado exhibió una respuesta piezoeléctrica aceptable, ya que presenta una constante de acoplamiento electromecánica que, aun siendo menor a la óptima, le confiere una respuesta piezoeléctrica suficiente para su utilización como elemento activo de un transductor electroacústico.

CAPÍTULO 4

CARACTERIZACIÓN ACÚSTICA DE UN TRANSDUCTOR PIEZOCERÁMICO SEMIESFÉRICO

- 4.1 INTRODUCCIÓN**
- 4.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**
- 4.3 RESULTADOS EXPERIMENTALES**
- 4.4 COMENTARIOS ACERCA DE LOS RESULTADOS**
- 4.5 CONCLUSIONES**

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

79

4.1 INTRODUCCIÓN:

La respuesta piezoeléctrica del casquete cerámico fabricado en este trabajo lo hace potencialmente útil como transductor electroacústico, y debido a su geometría curva debe ser clasificado en la categoría de los transductores no-planares. En términos de su geometría este casquete se acerca a las semiesferas piezocerámicas de Erlich y Butler y a los piezodomas cerámicos, también llamados actuadores arcoiris (Rainbow Actuators™).

El enfoque de ondas ultrasónicas con fines industriales o biomédicos constituye la principal aplicación tecnológica actual de los casquetes piezoeléctricos, y como se mencionó en el apartado 2.3, los dispositivos que tienen un material piezocompuesto como elemento activo supera a los dispositivos tradicionales^{124,125}. Pese a esto el uso de casquetes y de otros transductores electroacústicos no planares elaborados a partir de materiales piezocerámicos, no ha desaparecido si no que en la actualidad se les sigue utilizando tanto en los dispositivos tradicionales, como en otros de más reciente desarrollo. A manera de ejemplo, se pueden mencionar los dispositivos de enfoque de ondas superficiales (ondas de Rayleigh) y las pinzas acústicas, diseñados respectivamente por Kim¹²⁶ y Wu⁹². Para averiguar el potencial tecnológico de un transductor electroacústico con una geometría específica, es preciso determinar primariamente la respuesta acústica correspondiente de manera experimental o por métodos de simulación. En el caso de los transductores piezocerámicos con formas geométricas convencionales, se cuenta con modelos teóricos que predicen su respuesta acústica con cierta precisión⁹¹; el conocimiento de la respuesta acústica de un casquete permite asignarle un uso específico, además de que se puede reconocer sus alcances y limitaciones dentro del campo de los transductores electroacústicos. De esta forma el segundo objetivo particular del presente trabajo se refiere a la determinación de la respuesta acústica del casquete semiesférico fabricado en este trabajo, utilizando métodos específicos de la acústica para perfilar su potencialidad como transductor electroacústico. Este objetivo se complementa con el formulado previamente en el capítulo anterior y permitió alcanzar el objetivo general. Las acciones desarrolladas para alcanzar este objetivo se describen en el siguiente apartado.

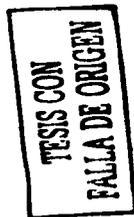
4.2 DESARROLLO EXPERIMENTAL

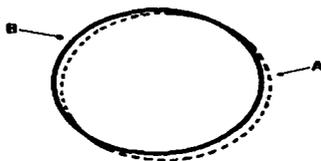
4.2.1 CARACTERÍSTICAS DEL PIEZOCASQUETE EVALUADO.

El casquete evaluado como transductor electroacústico se muestra en la figura 39, cabe agregar que fue sinterizado y polarizado como se describió respectivamente en los apartados 3.3.3 y 3.3.5; sus características básicas son las siguientes: tiene un diámetro externo de 1.19 cm y un diámetro interno de 1.04 cm, su grosor en el fondo es de 0.36 cm y en la boca es de 0.15 cm, el valor de k es de 0.21 cm y finalmente su masa con todo y electrodos es de 16.13g. Su densidad está cercana 7.2 g/cm^3 y su impedancia acústica característica toma un valor cercano a $28 \times 10^6 \text{ kg/m}^2\text{s}$. Cabe decir que los parámetros geométricos del casquete tienen una incertidumbre de $\pm 0.05 \text{ cm}$, mientras que a la masa le corresponde una incertidumbre de $\pm 0.05 \text{ g}$. En una primera aproximación puede decirse que la esfericidad del casquete es aceptable, sin embargo debe precisarse que durante la sinterización el casquete se deformó ligeramente, en el esquema de la figura 40 se pretende mostrar que la boca del casquete se deformó con respecto a la forma circular esperada, con línea punteada se muestra el círculo esperado (A) y con línea continua la figura obtenida (B). Por las dimensiones R y r de este casquete se le puede considerar como un transductor pequeño, cabe mencionar que los casquetes que dan forma a la esfera de Erlich y Butler también son pequeños, pues se tiene que R y r toman los valores: 2.31 y 2.08 cm, respectivamente⁸⁰. Por otra parte, la impedancia acústica del material está cercana a los valores típicos para las cerámicas PZT⁵²; a estas cerámicas les corresponden valores alrededor de $30 \times 10^6 \text{ Kg m}^{-2}\text{s}^{-1}$.



Fig. 39 Fotografía del casquete piezocerámico evaluado



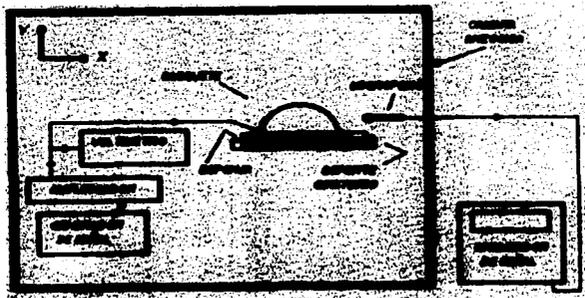


TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

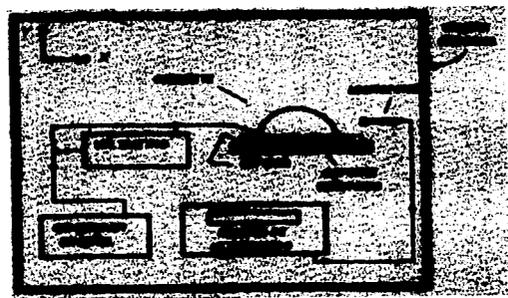
Fig. 40 Esquema que muestra la asfericidad de la boca del casquete evaluado, la línea continua señala el contorno de la figura obtenida y la línea discontinua el contorno circular esperado.

4.2.2 RESPUESTA EN FRECUENCIA DEL CASQUETE PIEZOCERÁMICO

Para la caracterización acústica de los elementos activos de los transductores electroacústicos, frecuentemente se deben cuidar algunos aspectos básicos como el aislamiento eléctrico y el amortiguamiento mecánico. La caracterización acústica de los transductores subacuáticos se realiza en cubas líquidas donde el aislamiento eléctrico es fundamental; frecuentemente este aislamiento eléctrico se logra encapsulando el dispositivo en poliuretano^{73,105-108}. Para el casquete evaluado, la caracterización acústica se desarrolló en aire por lo que no fue necesario utilizar ningún aislamiento eléctrico extra. Dado que el casquete evaluado debió montarse en un soporte giratorio, se procuró interponer un pequeño cojín de hule espuma (espuma de poliuretano), esto con el objeto de reducir el amortiguamiento de la vibración debido a la interacción directa con el soporte giratorio. La evaluación de la respuesta en frecuencia del casquete piezocerámico se realizó en función del equipo disponible, por lo cual el intervalo de observación fue dividido en dos segmentos, a saber: (20Hz–20 kHz) y (20–100) kHz; el primer segmento corresponde a la región audible y el segundo a un segmento dentro de la región ultrasónica. Cabe agregar que la evaluación de la respuesta para frecuencias mayores resulta de interés, pero en este caso no se realizó porque no se contó con un sensor de ultrasonido sensible por arriba de los 100 kHz. Para limitar el ruido de fondo, las mediciones correspondientes se efectuaron en el interior de una cámara anecoica.



a)



b)

Fig. 41 Esquema del arreglo experimental utilizado para evaluar la respuesta acústica del casquete piezocerámico, a) en la región audible y b) en la región ultrasónica.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Para evaluar la respuesta en frecuencia en la región audible, el casquete fue excitado usando un generador de señal HP204D, cuya señal fue magnificada con un amplificador de audio de tal manera que el voltaje pico-pico de salida fue de 6.5 volts. El sonido producido por la vibración del casquete fue sentido con un micrófono ultrasónico BK&4135 conectado a un analizador de señales BK&2034; cabe agregar que el micrófono fue colocado enfrente del casquete, a una distancia de 5 cm (a lo largo del eje X) y a 0.2 cm (a lo largo del eje Y). El movimiento del micrófono fue controlado con un sistema posicionador manual milimétrico. Véase la figura 41a donde se muestra esquemáticamente el arreglo experimental correspondiente, en la misma puede apreciarse que el casquete evaluado se colocó en un soporte giratorio, y que además se utilizó un pequeño cojín de espuma de poliuretano para reducir la interacción directa entre el casquete y el soporte. Por otra parte, el arreglo experimental que se muestra esquemáticamente en la figura 41b se utilizó para evaluar la respuesta en frecuencia del casquete en la región ultrasónica, puede observarse en la figura que este sistema es equivalente al descrito previamente, solo que en este caso la señal del generador excita directamente al casquete, donde el voltaje pico-pico de salida fue de 5.2 volts. El sonido producido por la vibración del casquete fue medido usando el sensor de ultrasonido BK2636. Finalmente cabe agregar que el tamaño del micrófono es menor que la longitud de onda que se pretende sensor.

4.2.3 PATRONES DE RADIACIÓN DEL CASQUETE PIEZOCERÁMICO

Una vez que se conocieron las frecuencias de resonancia del casquete piezocerámico, se procedió a determinar los patrones de radiación correspondientes a estas frecuencias. El estudio se restringió a los primeros tres máximos más intensos. Para determinar los patrones mencionados se utilizó el arreglo experimental de la figura 41a, donde la frecuencia de excitación del casquete tomó el valor del primer máximo de mayor intensidad, y luego con el micrófono alineado con respecto a un punto fijo del casquete, se registró la presión sonora P_1 ; tomando como cero el ángulo que corresponde a esta posición, el resultado obtenido se expresó como el par ordenado $(0, P_1)$. Una vez hecho lo anterior se procedió a girar manualmente el casquete un ángulo de 15° y se registró la presión sonora P_2 correspondiente, de tal manera que se obtuvo el par $(15^\circ, P_2)$; este proceso se repitió cada 15° hasta completar una vuelta, con lo cual se pudo dibujar el patrón de radiación correspondiente.

Conseguido lo anterior, el proceso se repitió para el siguiente máximo (el que sigue en intensidad) con lo cual se pudo dibujar el patrón de radiación correspondiente. Finalmente como el tercer máximo evaluado rebasó la frecuencia audible fue necesario utilizar el arreglo experimental de la figura 41b, procediendo de manera análoga a lo descrito previamente.

4.2.4 FACTOR DE ENFOQUE DEL CASQUETE PIEZOCERÁMICO

Para evaluar el factor de enfoque del casquete se utilizó el arreglo experimental de la figura 42; cabe aclarar que el eje coordenado de referencia a partir del cual se describen los desplazamientos correspondientes, está centrado y alineado con la boca del casquete de manera análoga a como se utilizó en el apartado 3.3.2. En la figura 42 puede notarse que la superficie cóncava del casquete apunta hacia arriba, mientras que el micrófono está alineado con el centro del casquete y está colocado a una distancia fija con respecto al fondo del mismo, su posición quedó descrita con las coordenadas $(0, -Y_1)$. La frecuencia de excitación utilizada fue igual a la del primer máximo relativo más intenso. Cuando se tomó el valor de la presión sonora P_1 correspondiente se registró anotándolo de la siguiente manera: $(0, -Y_1, P_1)$.

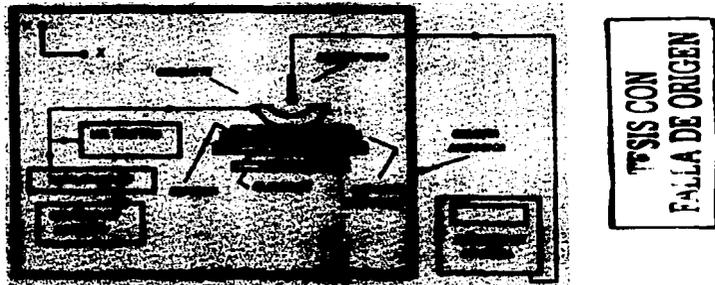


Fig. 42 Esquema del arreglo experimental utilizado para evaluar el factor de enfoque del casquete.

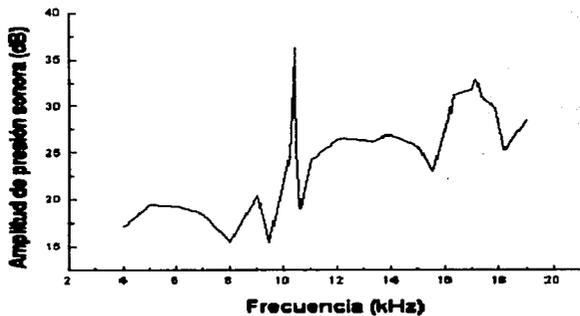
Posteriormente se midió la presión sonora P , a lo largo del eje X dejando el micrófono a la misma altura (es decir con el mismo valor de la Y_1); de esta forma se identificó el perfil de radiación sonora correspondiente. Repitiendo este proceso para diferentes valores de Y (es decir alejando el micrófono del fondo del casquete) se consiguió mapear el cambio en la presión sonora que ocurre en el plano XY . Con los resultados obtenidos se pudo reconocer la variación de la presión sonora a lo largo del eje Y , y a lo largo del eje X que corresponden respectivamente al eje de simetría principal y al eje lateral. Cabe agregar que el movimiento del micrófono se logró con un sistema posicionador manual milimétrico.

4.3 RESULTADOS EXPERIMENTALES

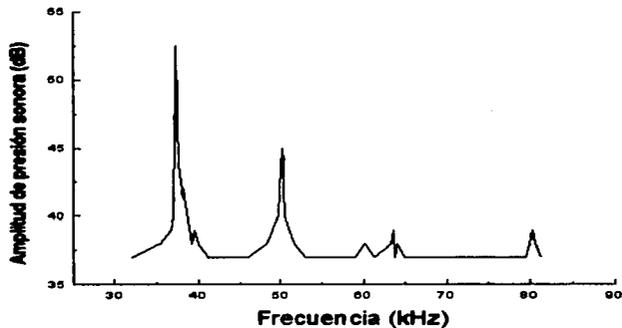
4.3.1 RESPUESTA EN FRECUENCIA DEL CASQUETE PIEZOCERÁMICO

La respuesta en frecuencia del casquete piezocerámico en la región audible se muestra en la figura 43a como una gráfica de amplitud de presión sonora (en dB) contra la frecuencia (en kHz). En esta gráfica pueden observarse seis máximos relativos los cuales ocurren a las frecuencias de: 5 , 9, 10.4 , 12 , 14 y 17.1 kHz; donde resaltan por su intensidad el tercero y el sexto. Para relacionar los valores asociados a la frecuencias anteriores se puede construir una progresión, para esto dividimos todos los valores observados entre 10.4 kHz, el cual corresponde al tercer máximo. Así la progresión buscada tomó los siguientes valores es: 0.48, 0.86, 1 , 1.15 , 1.34 , 1.64,

Complementariamente la respuesta en frecuencia en la región ultrasónica se muestra en la figura 43b. En este caso gráficamente pueden observarse seis máximos relativos los cuales ocurren a las frecuencias: 37.2, 39.5, 50.2, 60.1, 63.3 y 80.3 kHz; donde resaltan por su intensidad el primero y el tercero. Procediendo de manera análoga al caso anterior podemos continuar la progresión, considerando que el intervalo ahora observado es la continuación del anterior, así la posición que les corresponde a los máximos ahora observados en la progresión se expresa como sigue: ... , 3.5, 3.7, 4.8, 5.7, 6.1, 7.7,.....

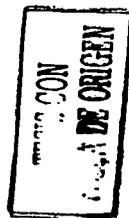


a)



b)

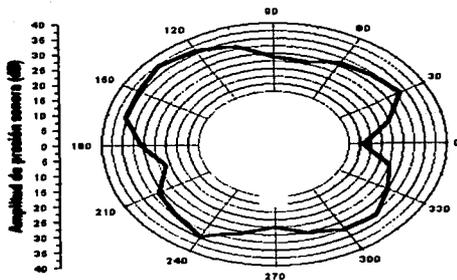
Fig. 43 Respuesta en frecuencia del casquete piezoeléctrico, a) región audible, b) región ultrasónica.



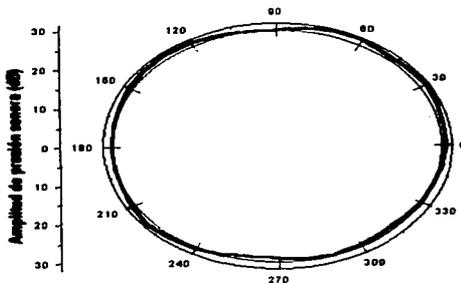
4.3.2 PATRONES DE RADIACIÓN ACÚSTICA DEL CASQUETE PIEZOCERÁMICO+

En las figuras 44 y 45 se muestran los patrones de radiación acústica del casquete piezocerámico para los tres primeros máximos relativos más intensos. Observando el patrón de radiación acústica del casquete cerámico para la frecuencia de 10.4 kHz (véase la figura 44a) se puede reconocer que la presión de radiación acústica varía progresivamente tomando cuatro máximos y mínimos, los cuales ocurren respectivamente para $\theta = 30, 135, 240$ y 315° y para $\theta = 0, 75, 195$ y 270° . Tales máximos reciben el nombre de lóbulos. El segundo lóbulo que ocurre a 135° destaca sobre los restantes por su mayor. Cabe agregar que los lóbulos observados no están repartidos uniformemente y no son simétricos, en el patrón se observa que solo los tres primeros lóbulos guardan una separación constante entre sí (de 105°), mientras que el último guarda una separación de 75° (con respecto al primero). Otro aspecto por destacar en términos de la presión de radiación acústica es que el primer mínimo (con $P \approx 20$ dB) toma valores cercanos al valor más pequeño que se puede observar con el arreglo experimental utilizado, en contraste el segundo y cuarto mínimo (con $P \approx 27.5$ dB) asumen valores superiores al valor más pequeño observable.

Cuando el casquete operó en las frecuencias de 17.1 y 37.2 kHz (véanse las figuras 44b y 45) es difícil distinguir los lóbulos, ya que la variación entre los valores extremos es pequeña (inferior a 5 dB). El estudio de la variación del patrón de radiación con la altura (coordenada Y) para la frecuencia de 17.1 kHz mostró que ésta no es significativa, al menos para esta frecuencia, pues en la figura 46 donde se muestran los patrones correspondientes (superpuestos) se observa que los lóbulos conservan su posición angular, y la presión sonora correspondiente varía muy poco (del orden de 2.5 dB). Aquí, cabe aclarar que para tener una idea definitiva al respecto sería necesario extender el estudio a los máximos restantes y de ser preciso utilizar una prueba más fina por ejemplo una prueba de anemometría laser.



a)



b)

Fig.44 Patrones de radiación acústica del casquete piezocerámico que oscila en la frecuencia de a) 10.4 kHz y b) 17.1 kHz.

NEGRO DE ATRÁS
 NOO SISI
 CON SISI

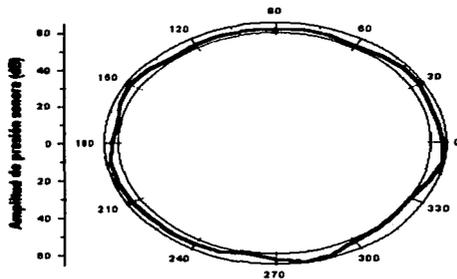


Fig.45 Patrón de radiación acústica del casquete piezocerámico que oscila a la frecuencia de 37.2 kHz.

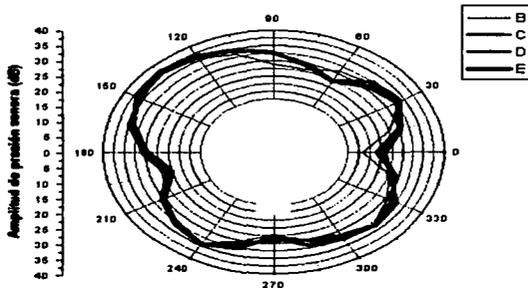


Fig.46 Patrones de radiación acústica del elemento piezocerámico operando en la frecuencia de 10.4 kHz , cuando $y = 0.2, 0.4, 0.6$ y 0.8 cm.

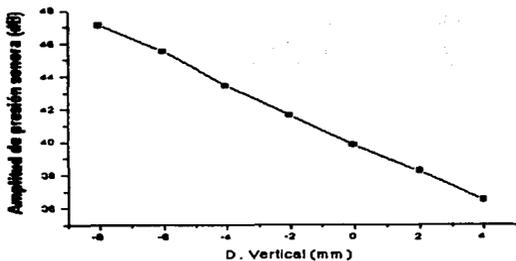
TIENE CON
 FALLA DE ORIGEN

4.3.3 FACTOR DE ENFOQUE DEL CASQUETE PIEZOCERÁMICO

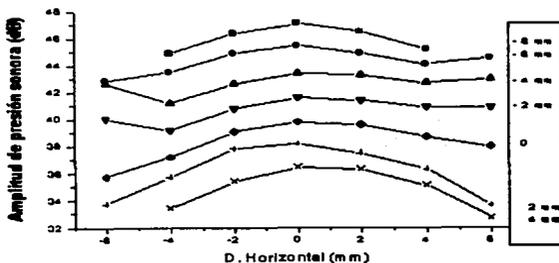
En las figuras 47a y 47b, se muestra gráficamente la conducta de la presión acústica en el interior del casquete y también en la vecindad inmediata, mientras el casquete opera a una frecuencia de 10.4 kHz. En la figura 47a se muestra la variación de la presión acústica a lo largo del eje de simetría principal (supuesto eje focal), mientras que en la figura 47b se muestra la variación correspondiente al eje lateral. Si observamos la figura 47a podemos darnos cuenta que la presión acústica disminuye monótonamente al alejarse de la superficie vibrante, lo cual implica la ausencia del factor de enfoque en esta dirección; este resultado parece difícil de explicar a primera vista, considerando que en principio cabría esperar que toda superficie cóncava debería de exhibir un factor de enfoque. Para aclarar esta suposición apresurada y para avanzar en una explicación del hecho observado se requiere consultar la literatura técnica apropiada y luego discutirla comparativamente; los comentarios al respecto se presentan más adelante. Por otra parte la figura 47b permite observar que la presión acústica decrece monótonamente de manera casi simétrica al alejarse lateralmente del eje de simetría y el valor máximo se localiza precisamente en el eje de simetría. Esta conducta se repite al alejarse de la superficie radiante (para diferentes valores de la Y), también puede destacarse el hecho de que los máximos observados son amplios lateralmente. Este hecho puede asociarse con las dimensiones del micrófono sensor, sobre todo con su diámetro (es de ¼ plg) ya que es comparable con el del casquete evaluado, el problema radica en que el micrófono sensa la vibración de todo el elemento de superficie que tiene enfrente lo cual incrementa, la intensidad de la vibración observada. Cabe decir que para disminuir este efecto se podría utilizar un micrófono más pequeño, por ejemplo un micrófono del tipo aguja⁹⁶.

4.4 COMENTARIOS ACERCA DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS :

La respuesta acústica del casquete piezocerámico evaluado reveló una conducta que guarda cierta similitud con la respuesta acústica de algunas formas conocidas, particularmente con la asociada a los casquetes esféricos y con los aros cilíndricos. De los resultados expuestos en los apartados 4.3.1, 4.3.2 y 4.3.3 se puede establecer lo siguiente:



a)



b)

Fig. 47 Presión sonora en el interior del casquete mientras opera a una frecuencia de 10.4 kHz, a) a lo largo del eje de simetría (distancia axial); b) a lo largo del eje lateral (distancia lateral).

TRIPIS CON
FALLA DE ORIGEN

1. Para entender la vibración del casquete de manera simplificada, se puede suponer que de manera análoga a los discos piezoelectricos, éste puede vibrar en el modo planar y en el modo grosor cuando es excitado con una señal periódica. En la figura 48 se muestra esquemáticamente como ocurren estas vibraciones. Puede suponerse que el casquete se deforma cíclicamente desde su forma original (dibujado con línea continua) hasta una forma subsecuente ilustrada con línea punteada, y viceversa.

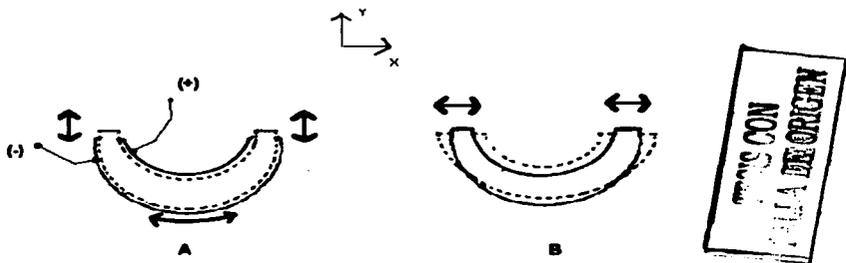


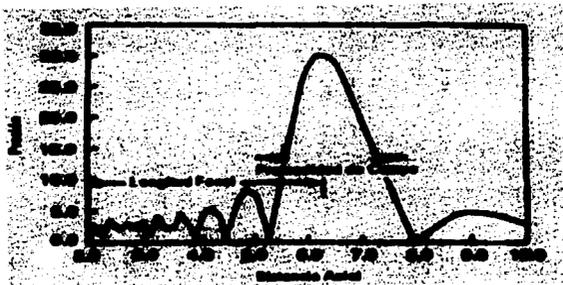
Fig. 48 Modos de oscilación en un casquete excitado con una señal eléctrica periódica ; A) modo planar y B) modo grosor.

Dicho lo anterior, puede suponerse que los primeros máximos relativos observados en la respuesta en frecuencia del casquete estarían asociados con una oscilación en el modo planar (todos ellos ocurren en la región audible). Y luego los máximos subsecuentes (que ocurren en la región ultrasónica) podrían asociarse con la vibración en el modo grosor. De esta forma el primer máximo relativo intenso que ocurrió a 10.4 kHz correspondería a la primera frecuencia de resonancia en el modo planar y las siguientes frecuencias de resonancia ocurrirían sucesivamente en: 5, 9, 12, 14 y 17.1 kHz; sin embargo no se descarta que alguna de las frecuencias mencionadas correspondan a modos secundarios de vibración. Complementariamente las vibraciones en el intervalo ultrasónico

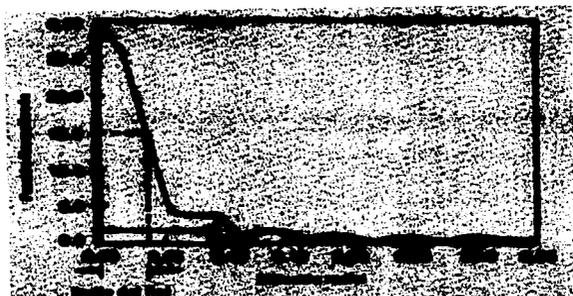
evaluado corresponderían al modo grosor (predominantemente), así el máximo que ocurrió a 37.2 kHz podría atribuirse a la primera frecuencia de resonancia en este modo, y el resto de los máximos a las frecuencias subsecuentes en este modo. Debe señalarse que se queda pendiente la evaluación del casquete para las frecuencias mayores que 100 kHz. En este trabajo no fue posible realizar lo anterior por razones operativas, lo cual resulta un problema práctico ya que sería importante descartar que por arriba de esa frecuencia ocurren otros máximos relativos más intensos que los utilizados para caracterizar la respuesta del casquete.

2. Los patrones de radiación acústica obtenidos revelaron que el casquete evaluado se comporta como una fuente multidireccional para las frecuencias cercanas y mayores que 10.4 kHz. La falta de simetría en los patrones de radiación acústica se atribuye a la deformación geométrica del casquete evaluado.

3. El factor de enfoque cuando el casquete vibra en el modo planar tiene una conducta singular. Para entender esta conducta primero se debe recordar que típicamente los transductores acústicos cóncavos (esféricos, parabólicos, y elipsoidales) pueden enfocar ondas acústicas⁹¹. Sin embargo aunque el casquete evaluado es cóncavo no presenta un factor de enfoque equivalente. De acuerdo a Sung⁹¹ la capacidad de enfoque de las formas esféricas puede caracterizarse estudiando la curva de presión de radiación acústica versus la distancia axial y la curva de presión de radiación acústica versus la distancia radial; para tomar como referencia a estas curvas se les reproduce en la figura 49. Si comparamos la figura 49a con la figura correspondiente asociada al casquete evaluado (figura 47a), se puede reconocer que mientras la figura de referencia revela que la presión acústica sonora se incrementa paulatinamente con la distancia axial y logra un máximo central (el cual ocurre a la distancia focal), la respuesta del casquete es diferente ya que en este caso la presión de radiación acústica decrece monótonamente al aumentar la distancia axial (medida con respecto a la superficie). La diferencia observada entre el casquete evaluado y los casquetes esféricos en lo relativo a la variación de la presión acústica como función de la distancia axial, llevó a considerar la respuesta de los aros piezoeléctricos como punto de comparación.



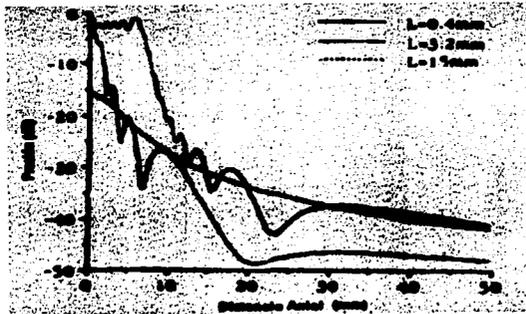
a)



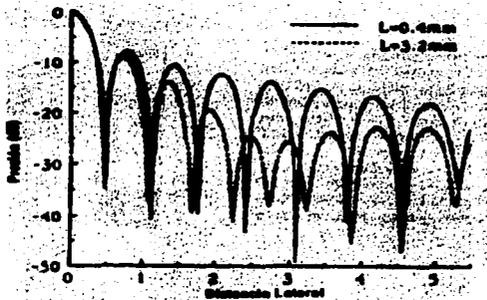
b)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Fig. 49 Presión acústica de un transductor esférico a) a lo largo de la distancia axial;
b) a lo largo de la distancia radial (figura tomada de la referencia 91) .



a)



b)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Fig. 50 Presión acústica de un transductor cilíndrico a) a lo largo de la distancia axial;
b) a lo largo de la distancia radial (figura tomada de la referencia 91) .

Recuérdese que el casquete evaluado se puede ver como la superposición de un aro con una semiesfera (cuyo grosor de pared es variable). Theumann⁹⁴ estudió el cambio en la presión de la radiación acústica en el interior de los aros piezoeléctricos como función de la distancia axial y lateral (véase la figura 50). Si comparamos la figura 47a con la figura 50a puede observarse de inmediato una similitud explícita, sobre todo con el aro de 0.4 mm de altura; cabe recordar que el aro del casquete evaluado tiene una altura de 2.1 mm. Esta comparación en cuanto a la conducta de la presión acústica en el interior del casquete a lo largo de la dirección axial sugiere una analogía entre el casquete evaluado y los aros piezoeléctricos. Sin embargo esta semejanza no se repite al comparar el cambio en la presión acústica como función del desplazamiento lateral (véase las figuras 47b y 50b). En este caso puede agregarse que la respuesta correspondiente guarda mayor semejanza si se le compara con la de una cavidad esférica (véase la figura 49b), aunque no debe dejarse de notar que el máximo asociado a la cavidad evaluada no está tan aguzado como en el caso de la señal de referencia (cavidad esférica). Esta observación nos permite identificar que existe cierta semejanza en la conducta de la presión acústica en el interior del casquete evaluado a lo largo de la dirección lateral con la respectiva respuesta de un casquete esférico.

Lo expresado anteriormente permite reconocer que para explicar la conducta en el factor de enfoque del casquete evaluado se debe tomar en cuenta la geometría del mismo, los resultados previamente examinados sugieren una relación con los aros y con las esferas piezoeléctricas. Se piensa que para detallar experimentalmente esta relación se podría preparar y luego caracterizar el factor de enfoque de un casquete casiesférico con un grosor de pared variable y luego comparar lo obtenido contra la respuesta correspondiente a una familia de casquetes equivalentes al evaluado en este capítulo, se trataría de variar la altura del aro superior para así de esta manera identificar cuanto afecta su presencia a la respuesta de enfoque; por supuesto otra manera de abordar este problema sería a través del modelado y simulación de la respuesta del casquete. Una vez decidido que camino de los dos es el más viable el trabajo correspondiente quedaría para una fase posterior de este trabajo.

4. Aún cuando no se tiene una explicación completa de la respuesta acústica del casquete evaluado su singularidad lo vuelve potencialmente útil para aplicaciones novedosas. A partir de lo mencionado

previamente se puede reconocer que el casquete podría utilizarse primariamente como una fuente acústica en el intervalo estudiado [0, 100] kHz. Y por la variación característica en la presión de radiación acústica del casquete a lo largo de la dirección axial y radial resultaría interesante evaluar su participación en un sistema equivalente al que se utiliza en las pinzas acústicas de Kim¹²⁶.

4.5 CONCLUSIONES

Se evaluó la respuesta acústica de un casquete piezocerámico casiesférico elaborado con un proceso específico previamente descrito. Por sus dimensiones geométricas se le puede considerar un transductor electroacústico no planar pequeño. Este casquete vibra en los modos planar y grosor en el intervalo de frecuencias estudiado (0-100 kHz), estos modos se observan nen en el intervalo observado de la manera usual para los cerámicos con la fase PZT; primero aparece el modo planar ubicándose su primera frecuencia de resonancia a 10.4 kHz; posteriormente a este máximo le suceden consecutivamente otros de menor intensidad. Después, alrededor de 37.2 kHz ocurre la primera frecuencia de resonancia en el modo grosor cuya amplitud de vibración supera significativamente la correspondiente del modo planar. No se descarta que el casquete evaluado tenga una respuesta acústica global resultado de la combinación de los modos de vibración mencionados y de otros difíciles de interpretar.

Cuando el casquete evaluado vibra en el modo planar, en su primer frecuencia de resonancia a 10.4 kHz, puede comportarse como una fuente que radia con mayor intensidad en ciertas direcciones preferenciales (en las direcciones señaladas por los lóbulos de radiación). Cuando el casquete vibra en el modo planar (a la frecuencia de 10.4 kHz) presenta un factor de enfoque singular. Aunque no se tiene un explicación completa, la conducta observada se vinculó con la geometría del casquete. En efecto, la presión acústica decrece monótonamente con la distancia axial (de manera análoga a como sucede con los aros piezocerámicos) mientras que la presión acústica alcanza un máximo a lo largo de su eje de simetría, decreciendo monótonamente al alejarse de este punto (lo cual refleja la conducta de los casquetes semiesféricos piezocerámicos).

Finalmente a partir de los resultados de la caracterización acústica del casquete, en este momento se pueden sugerir al menos dos usos inmediatos: a) su uso como fuente o sensor acústico; y b) su uso como cavidad acústica en un sistema equivalente a las pinzas acústicas de Kim¹²⁸. Complementariamente, cabe agregar que el número de aplicaciones puede incrementarse sensiblemente si se usan dos casquetes superpuestos de la misma forma que los casquetes semiesféricos de Erlich y Butler; con lo cual se obtendría una casiesfera (véase la figura 51). Finalmente, realizando algunos cambios menores en el casquete se ampliarían aún más las posibilidades operativas.

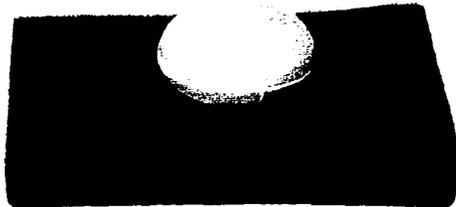


Fig 51. Fotografía de una casiesfera conformada por dos casquetes precursores (aún no sinterizados).

TESIS CON
PALTA DE ORIGEN

CONCLUSIONES GENERALES

CONCLUSIONES GENERALES:

En este trabajo se mostró que es posible obtener casquetes casiesféricos piezocerámicos de buena calidad que pueden ser utilizados posteriormente como transductores electroacústicos. Moldeando pasta precursora dentro de un molde rígido (con una presión uniaxial) se obtienen casquetes precursores que pueden sinterizarse utilizando el método de reacción de óxidos en estado sólido. Para obtener casquetes aceptables se debe procurar algunos cuidados especiales en el diseño del molde de compactación, en el control de algunas propiedades físico-químicas de la pasta precursora y de las condiciones de compactación. Procediendo de esa manera es posible conformar dos tipos de casquetes: 1) casquetes cercanamente esféricos con un grosor de pared prácticamente constante, y 2) casquetes casiesféricos con un grosor de pared variable cuya boca tenga una terminación cilíndrica.

El material cerámico que dio forma a los casquetes presentó una fase ferroeléctrica mayoritaria dominante designada como PZT* (con una razón Zr/Ti de 0.512/ 0.488) y una segunda fase minoritaria no ferroeléctrica de ZrO₂. La fase ferroeléctrica tiene dos estructuras cristalinas, una tetragonal y otra romboedra, que coexisten en una proporción definida. Cabe agregar que el comportamiento piezoeléctrico de la fase PZT* resulta equivalente a las fases PZT estequiométricas que se ubican en los alrededores de la frontera MPB . Debe mencionarse que por la evaporación de PbO durante la sinterización, el material obtenido disminuyó su respuesta piezoeléctrica, sin embargo, aun así fue posible obtener un grado de polarización suficiente para utilizarlo como elemento activo de un transductor electroacústico no planar.

El casquete piezocerámico casiesférico evaluado acústicamente se comporta como un transductor electroacústico no planar pequeño. Puede vibrar en los modos planar y grosor en el intervalo de frecuencias estudiado (0-100) kHz, donde estos modos se superponen en el intervalo observado de la manera usual para los cerámicos con la fase PZT. La primera frecuencia de resonancia en el modo planar ocurre a 10.4 kHz, y la correspondiente en el modo grosor ocurre alrededor de 37.2 kHz. No se descarta que el casquete evaluado tenga una respuesta acústica global resultado de la combinación de los modos de vibración mencionados y de otros difíciles de interpretar.

Cuando el casquete evaluado vibra en el modo planar, en su primer frecuencia de resonancia, puede comportarse como una fuente que radia con mayor intensidad en ciertas direcciones preferenciales (en las direcciones señaladas por los lóbulos de radiación multidireccional). El factor de enfoque cuando el casquete vibra en el modo planar en la primer frecuencia de resonancia tiene una conducta singular difícil de interpretar. Aunque no se tiene un explicación completa para la conducta observada, ésta se vinculó con la geometría del casquete; ya que la presión acústica decrece monótonamente con la distancia axial de manera análoga a como sucede con los aros piezocerámicos, mientras que la misma alcanza un máximo a lo largo del eje de simetría del casquete decreciendo monótonamente al alejarse de este punto, lo cual lo acerca a la conducta de los casquetes semiesféricos piezocerámicos.

Desde este momento se puede sugerir al menos dos aplicaciones inmediatas para el casquete elaborado: a) su uso como fuente o sensor acústico, y b) su uso como cavidad acústica en un sistema equivalente a las pinzas acústicas de Kim. Para incrementar el número de aplicaciones posibles, se podría intentar utilizar dos casquetes superpuestos de la misma forma que los casquetes semiesféricos de Erlich y Butler; con lo cual se obtendría una casiesfera. Finalmente, conviene destacar que al agregar algunas modificaciones simples (como la abrasión de la boca del casquete) se ampliarían aún más sus posibilidades operativas.

REFERENCIAS

1. Mason, W. P., *J. Acoust. Soc. Am.*, **50**(1971) 1281.
2. Jaffe, B., et al, *Piezoelectric ceramics*, Academic Press, India (1971).
3. Xu, Y., *Ferroelectric materials and their applications*, North Holland, Netherlands (1991).
4. L. E. Cross, et al, *Ferroelectrics, Encycl. Chem. Technol.*, 1980.
5. Lang, S. *IEEE Trans., Dielect. Electr. Insul.*, **7-4** (2000) 466.
6. Rodríguez, R., et al, *Rev. Mex. de Fis.*, **41-6** (1995) 865.
7. Tanaka, T. *Ferroelectrics*, **40**(1982) 167.
8. Uchino, K., *Piezoelectric Actuators & U. Motors*, Kluwer Academic, Boston, U.S.A. (1997)
9. *IEEE Standards on Piezoelectricity* –1987.
10. Landolt & Bornstein, *Numerical data and functional relationships in science and technology – ferroelectric oxides-*, Springer- Verlag Berlin (1981).
11. Shirane, G et al., *J. Phys. Soc. Japan*, **6** (1951) 265.
12. Sawaguchi, E., *J. Phys. Soc. Japan*, **8** (1953) 615.
13. Jaffe, B., et al, *J. Appl. Phys.*, **25** (1954) 809.
14. Jaffe, B., et al, *J. Res. Nat. Bur. Stds.*, **55** (1955) 239.
15. Berlincourt, D., et al, *Proc. Ire.*, **48** (1960) ****
16. Soares. M. R., et al, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **20**(2000) 321.
17. Soares. M.R., et al, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **19**(1999) 1865.
18. Berlincourt D., *J. Acoust. Soc. Am.*, **91**(1992) 3034
19. Hiremath, B. V., et al, *J. Am. Ceram. Soc.*, **66** - 11, (1983) 790.
20. Lee, S.E., et al, *Acta Mater.*, **47-9** (1999) 2633.
21. Kong, L.B., et al, *Mater. Lett.*, **42** (2000) 232.
22. Lucuta, P. Gr., et al, *J. Am. Ceram. Soc.*, **68** – 10 (1985) 53
23. Reed, J. S., *Principles of ceramics processing*, John Wiley & Sons, N.Y. , U.S.A (1988)
24. Kong, L.B., et al, *Mater. Lett.*, **46** (2000) 274.
25. Corker, D.L., et al, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **20**(2000) 2039.
26. Dunn, M.L., et al, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76** -7(1993) 1697.

27. Craciun, F., et al, *Ultrasonics*, **36**(1998)427.
28. Roncari, E., et al, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21**(2001) 409.
29. Budd, K.D., et al, *Brit. Ceram. Soc. Proc.*, **36** (1985) 107.
30. Schwartz, R. W., et al, *J. Mater. Res.*, **12** - 2(1997) 444.
31. Zhou, Q.F., et al, *J. Mater. Process. Tech.*, **63** (1997) 281.
32. Liu, D., et al, *Mater. Chem. & Phys.*, **51**(1997)186.
33. Chakrabarti, N., et al, *Mater. Lett.*, **30** (1997) 169.
34. Das, R. N., et al, *Mater. Res. Bull.*, **36** (2001) 1539.
35. Kwon, Y.T., et al, *Mater. Res. Bull.*, **34** - 5(1999) 749.
36. Wu, A., et al, *Mater. Res. Bull.*, **33** - 1(1998) 59.
37. Kwok, C.K., et al, *J. Mater. Res.*, **8** (1993) 339.
38. Higuchi, K., et al, *J. Mater. Sci.*, **29** (1994) 436.
39. Susuki, H., et al, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **19**(1999) 1397.
40. Ha, S.-M., et al, *Thin Solids Films*, (1999) 525.
41. Masuda, T., et al, *Appl. Surf. Sci.*, (2001) 539.
42. Kidoh, H., et al, *Appl. Phys. Lett.* **58** - 25 (1991) 2910.
43. Su, B., et al, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21**(2001) 1539.
44. Sarkar, P., et al, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**- 8(1996) 1987.
45. Dren, S.L., et al, *Mater. Res. Bull.*, **35** (2000) 2037.
46. Simon, L., et al, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21**(2001) 1441.
47. Song, J. - K., et al, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **20**(2000) 685.
48. Feng, J.-H., et al, *J. Mater. Proc. Tecn.*, **110** (2001) 47.
49. Fernández, J. F., et al, *Sensors & Actuators A*, **51**(1996)183
50. Sigmund, O., et al, *J. Mater. Res.* , **13**-4(1998)1038.
51. Bowen, C.R., et al, *J. Euro. Cer. Soc.*, **21**(2001)1463.
52. Wang, S., et al, *Adv. Mater.*, **11**-10 (1999)873.
53. Higashihata, Y., et al, *Ferroelectrics*, **68**(1986) 63.
54. Furukawa, T. et al, *Ferroelectrics*, **68**(1986) 33.
55. Chan, H.L.W., et al, *Sensors & Actuators A*, **75**(1999)252
56. Newnham, R.E., et al, *Mater. Res. Bull.* **13**(1978) 525.

57. Newnham, R.E., et al, *Ferroelectrics*, 68(1986) 1.
58. Newnham, R.E., *Mater. Res. Bull.*, **May** (1997) 20.
59. Janas, V. F., et al, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78** – 11 (1995)2945.
60. Haun, M. J., et al, *Ferroelectrics*, 68(1986) 123
61. Wang, S., et al, *Adv. Mater.*, **11-10** (1999) 873.
62. Schönholzer, U. P., et al, *Adv. Mater.*, **11- 8** (1999) 630.
63. Cui, C., et al, *Synt. Met.*, **85** (1997) 1391.
64. Chen, X. D., et al, *Sensors & Actuators A*, **65**(1998)194
65. Ploss, B, et al, *Comp. Sci.& Tecn.*, **61** (2001) 957.
66. Tanaka, T., *Ferroelectrics*, **40** (1982)167.
67. Nava, S., *J. Euro. Cer. Soc.*, **21**(2001)1279.
68. Halmshaw, R. *Non- Destructive Testing*, Edward Arnold, (1991).
69. Wade, G., *Ultrasonics*, **38** (2000)1.
70. Han, K., et al, *Sensors & Actuators A*, **71**(1998)127.
71. www.panametrics.com
72. Woodcock, J. P., *Ultrasonics*, Adam Hilger Ltd, Bristol, England (1979)
73. Ko, S.-H., et al, *J. Acoust. Soc. Am.*, **56** – 6 (1974)1890.
74. Proctor, T. M., *J. Acoust. Soc. Am.*, **71** – 5 (1982)1163.
75. Wise, S., *Sensors & Actuators A*, **69**(1998)33.
76. Su, B., et al, *J. Euro. Cer. Soc.*, **21**(2001)2005.
77. Miller, H.B., *J. Acoust. Soc. Am.*, **86** – 4 (1989)1602.
78. Rasmussen, G., *J. Acoust. Soc. Am.*, **68** – 1 (1980)70.
79. **B& K**, *Catalogo de productos*, Denmark 1986.
80. Lewin, P. A., et al, *Ultrasonics*, **38** (2000) 135.
81. Marselli, S., et al, *J. Acoust. Soc. Am.*, **106** – 2 (1999)733.
82. Necsoiu, T., et al, *Sensors & Actuators A*, **60**(1997)139.
83. Foster, F. S.; et al, *J. Acoust. Soc. Am.*, **68** – 1 (1980)85.
84. Theumann, J.F., et al, *J. Acoust. Soc. Am.*, **88** – 2 (1990)1160.
85. Bahr, D.F., et al, *J. Mat. Res. Soc.*, **13** – 4 (1998) 1065
86. Hutchins, D.A., et al, *J. Acoust. Soc. Am.*, **85** – 6 (1989)2417.

87. Greenspan, M., et al, J. Acoust. Soc. Am., **81** – 6 (1987)173.
88. Holmes, J.E., et al, J. Euro. Cer. Soc., **20**(2000)2701.
89. Butler, J.L., et al, J. Acoust. Soc. Am., **61** - 6 (1977) 1427.
90. Uchino, K., et al, Acta Mater., **46** – 11 (1998)3745.
91. Sung, S. H.,et al, J. Acoust. Soc. Am., **86** – 4 (1989)1595.
92. Wu, J.,et al, J. Acoust. Soc. Am., **89** – 5 (1991)2140.
93. Wan, J.G. , et al, Mat & Design **21** (2001) 533.
94. Fernández, J. F., et al, Sensors & Actuators A, **51**(1996)183
95. Sigmund, O., et al, J. Mater. Res. , **13**-4(1998) 1038.
96. Gómez, T.E.,et al,Ultrasonics, **36** (1998) 907.
97. Bowen, C.R., et al, J. Euro. Cer. Soc., **21**(2001)1463.
98. Chan,H.L.W., et al, Sensors & Actuators A, **75**(1999)252
99. www.imasonic.com
100. Nyborg, W. L., Ultrasound Med. & Biol., **27**-3 (2001) 301
101. Chapelon, J.Y., et al, Ultrasound Med. & Biol., **26** - 1 (2000) 153.
102. Sferuzza, J. –P.et al, Sensors & Actuators A, **88**(2001)146.
103. Rolt, K.D., J. Acoust. Soc. Am., **87** – 3 (1990)1340.
104. Brigham, G., J. Acoust. Soc. Am., **68** – 4 (1980)1046.
105. Fernández, J. F., et al, Sensors & Actuators A, **65** (1998)228.
106. Zhang, J., et al, Ultrasonics, **37** (1999) 387.
107. Zhang, J., et al, Ultrasonics, **37** (2000) 523.
108. Zhang, J., et al, Ultrasonics, **39** (2001) 91.
109. Meyer, R. J. et al, Sensors & Actuators A, **87** (2001)157.
110. Benson, C., Ultrasonica, Urmo, Bilbao, España (1972)
111. Somiya, S. Advanced Technical Ceramics, Academic Press, San Diego, U.S.A (1989).
112. Geiger, G. J. Am. Ceram. Soc. Bull., **74**- 8(1995) 62.
113. Tesis de licenciatura en física – UNAM, Montoya, D. , 1997.
114. Unterweiser, P., Heat Treater's Guide standard steel, Am. Soc. Metal, Ohio, U.S.A, (1982)
115. Manual del equipo panametrics de pruebas ultrasónicas
116. Hoja técnica pasta de plata Conductrox 3347, elaborada por Thick films systems.

117. Hoja técnica y catalogo de piezosystems
118. Glass, S. J., et al, MRS Bulletin, December 1997.
119. Blumenthal, W. R., et al, MRS Bulletin, December 1997.
120. Lannutti, J.J., MRS Bulletin, December 1997.
121. Aydin, I., et al, MRS Bulletin, December 1997.
122. Ikegami, S., et al, J. Phys. Soc. Japan, **22-3** (1967) 725.
123. Garg, A., et al, Mater.Sci.& Eng. B, **56** (1999) 46.
124. Cathignol, D., et al, J.Acoust.Soc.Am., **101**– 3 (1997) 1286.
125. Cathignol, D., et al, J.Acoust.Soc.Am., **105** – 5 (1997) 2612.
126. Kim, B. G., et al, Ultrasonics, **36** (1998)825.
127. Megrìche, A., et al, MRS Bulletin,**33** – 4 (1998)569.
128. Tajima, K., et al, J. Euro. Cer. Soc., **19**(1999)1779.
129. Takeuchi, H., et al, J.Acoust.Soc.Am., **72** – 4 (1982) 1114.
130. Madsen, E., et al, J.Acoust.Soc.Am., **70** – 5 (1981) 1508.
131. Baboux, et al, J.Acoust.Soc.Am., **75** – 6 (1984) 1722.
132. Cullity, B. D. Elements of X Ray Diffraction, Adisson Wesley (1978).
133. Moreno, G. A., et al, Scripta mater. **43** (2000) 259.