



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

CENTRO UNIVERSITARIO UAEM VALLE DE MÉXICO

**ESTUDIO DEL EFECTO EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS Y
ELÉCTRICAS EN LA FABRICACIÓN DE MATERIALES
COMPUESTOS BaTiO_3 DOPADOS CON COBRE Y PLATA**

TESIS

Que para obtener el Título de

INGENIERO INDUSTRIAL

Presentado por

Rosas Mondragón Alexis de Jesús

Asesor: Dr. en Ing. José Guadalupe Miranda Hernández

Co Asesor: Dr. Carlos Omar González Morán



Atizapán de Zaragoza, Edo. de Méx., Noviembre de 2018

Agradecimientos

Le doy gracias a mis padres Alejandro y Patricia por apoyarme en todo momento, por los valores que me han inculcado y por haberme dado la oportunidad de tener una excelente educación. Sobre todo, por ser un excelente ejemplo de vida a seguir.

A mi hermano Ulises y a mi sobrina Fernanda por ser una parte importante de mi vida.

Debo agradecer de manera especial y sincera al Dr. José Guadalupe Miranda Hernández por aceptarme para realizar esta tesis bajo su dirección. Le agradezco también el haberme facilitado siempre los medios suficientes para llevar a cabo todas las actividades propuestas durante el desarrollo de esta tesis.

Quiero agradecer al Dr. Carlos Omar González Morán, Dr. Héctor Herrera Hernández y la Dra. Mayahuel Ortega Avilés, por el apoyo que me brindaron para poder culminar este proyecto y por haber compartido conmigo sus conocimientos.

A mis compañeros y amigos de la carrera por todos los momentos que pasamos juntos, Y quiero agradecer a Erick Monroy, Sergio García, Andrés Gómez y Lucio Alberto por ser mis mejores amigos por todos los consejos que me habéis dado, por todo el apoyo dentro y fuera de la carrera gracias.

Gracias a mis profesores de carrera por el tiempo que dedican a esta extraordinaria profesión, en el cual, por su dedicación, por sus esfuerzos, por su paciencia y compromiso, el cual es mi base fundamental de mi desarrollo como persona, con el cual por sus consejos, enseñanza y sabiduría sé cómo afrontar de la mejor manera los problemas y obstáculos que a diario me voy a enfrentar.

Resumen

En esta investigación se estudia el efecto de la incorporación de partículas metálicas de cobre (Cu) y plata (Ag) en la matriz del cerámico de titanito de bario (BaTiO_3), la selección de estos materiales metálicos es considerando que son materiales mecánicamente maleables y eléctricamente buenos conductores.

La fabricación de estos materiales se realizó mediante la técnica de polvos; a partir de una mezcla, en un molino de giro planetario formando composiciones químicas en polvo de $\text{BaTiO}_3 + 1\% \text{ Cu}$, $\text{BaTiO}_3 + 3\% \text{ Cu}$, $\text{BaTiO}_3 + 1\% \text{ Ag}$, $\text{BaTiO}_3 + 3\% \text{ Ag}$, $\text{BaTiO}_3 + 1\% \text{ Cu \& Ag}$, $\text{BaTiO}_3 + 3\% \text{ Cu \& Ag}$ que posteriormente fueron sometidos a un proceso de prensado para su conformando en muestras de forma cilíndricas y finalmente consolidadas mediante sinterización en un horno eléctrico con protección de atmósfera a una temperatura de 1240°C .

A los materiales sintetizados se les realizaron pruebas de dureza, tenacidad a la fractura, densidad, microscopia óptica y electrónica de barrido, caracterización eléctrica, con el fin de determinar si la adición de los metales Cu y Ag en la base cerámica de BaTiO_3 cambia sus propiedades mecánicas y eléctricas.

Los resultados obtenidos muestran que la incorporación de partículas de Cobre y Plata en una base cerámica de BaTiO_3 modifica las propiedades mecánicas del cerámico como la dureza y la tenacidad a la fractura, así como y sus propiedades eléctricas ferroelectricas y dieléctricas. Se observa que el cambio de estas propiedades en cada una de los materiales de acuerdo a su composición química va en función del porcentaje de metal agregado al sistema.

Abstract

In this research the effect of the addition of the metallic particles as Cu and Ag were studied, the selection of these metallic materials is because of that these materials are malleable materials and it also a good conductor materials.

The fabrication of this materials was carried out by powder technique, the powder mixture by planetary ball milling was mixed forming several chemical compositions, such as BaTiO_3

+ 1% Cu, BaTiO₃ + 3% Cu, BaTiO₃ + 1% Ag, BaTiO₃ + 3% Ag, BaTiO₃ + 1% Cu & Ag, and BaTiO₃ + 3% Cu & Ag. Then the powder mixtures were submitted to a compacted process obtained a cylindrical samples and finally the samples were subjected to a sintering process with an electric furnace with atmosphere protection at temperature of 1240 °C.

The materials synthesized were characterized by optic microscopy and scanning electronic microscopy. Also the electric properties, hardness, fracture toughness and density were determined. The aim is to know the effect of metal addition of Cu and Ag in the ceramic material.

The results show that the incorporation of Cu and Ag particles in BaTiO₃ ceramic matrix change the mechanic and electric properties. These changes can be observed in each composition according to the percent of metal in the system.

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	iv
ÍNDICE DE TABLAS.....	v
1. Introducción.....	1
2. Objetivo general	2
3. Objetivos específicos	2
4. Hipótesis	2
CAPÍTULO I. MARCO TEÓRICO	3
1. Antecedentes y estado del arte	3
2. Titanato de bario.....	4
3. Aplicaciones.....	6
3.1 Condensadores cerámicos multicapa (CCM).....	7
3.2 Termistores.....	7
4. Plata	7
5. Cobre	8
6. Piezoelectricidad.....	9
7. Piroelectricidad.....	9
8. Ferroelétricidad.....	10
9. Materiales cerámicos y sus aplicaciones	12
10. Metalurgia de polvos	14
10.1 Aleado mecánico.....	14
10.2 Mezcla o molienda.....	15
10.3 Prensado o compactación.....	17
10.4 Sinterización	18

10.4.1	Etapas de la sinterización.....	19
10.5	Sinterización en fase líquida	21
11.	Polarización	21
CAPÍTULO II. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL		23
2.1	Síntesis del cerámico.....	23
2.1.1	Preparación de la composición química en polvos	24
2.1.2	Mezcla o Molienda	25
2.1.3	Compactación	26
2.1.4	Sinterización	27
2.2	Determinación de las propiedades físicas y eléctricas de las muestras... 29	
2.2.1	Densidad	29
2.2.2	Caracterización Microestructural.....	31
2.2.3	Microscopía Óptica y Electrónica de Barrido.....	32
2.2.4	Dureza Vickers	33
2.2.5	Tenacidad a la fractura.....	34
CAPÍTULO III. ANÁLISIS DE RESULTADOS		37
3.1	Cerámico BaTiO ₃ puro.....	38
3.1.1	Síntesis	38
3.1.2	Microscopía óptica del cerámico de BaTiO ₃ puro.....	39
3.1.3	Microscopía electrónica de Barrido de BaTiO ₃ puro.....	40
3.1.4	Dureza Vickers del cerámico BaTiO ₃ puro	41
3.2	Cerámico compuesto de BaTiO ₃ con 1% Ag y BaTiO ₃ con 1% Cu.....	43
3.2.1	Síntesis de los materiales BaTiO ₃ con 1% Ag y BaTiO ₃ con 1% Cu... 43	
3.2.2	Microscopía óptica de los sistemas BaTiO ₃ con 1% Ag y BaTiO ₃ con 1% Cu.....	45

3.2.3	Microscopia electrónica de Barrido de las muestras BaTiO ₃ con 1% Ag y BaTiO ₃ con 1% Cu	47
3.2.4	Dureza Vickers y tenacidad a la fractura de las muestras BaTiO ₃ con 1% Ag y BaTiO ₃ con 1% Cu	48
3.2.5	Caracterización eléctrica del cerámico compuesto de BaTiO ₃ con 1% Ag y BaTiO ₃ con 1% Cu	52
3.3	Cerámico compuesto de BaTiO ₃ con 3% Ag y BaTiO ₃ con 3% Cu	53
3.3.1	Síntesis de los materiales BaTiO ₃ con 3% Ag y BaTiO ₃ con 3%	53
3.3.2	Microscopia óptica de los sistemas BaTiO ₃ con 3% Ag y BaTiO ₃ con 3% Cu.....	56
3.3.3	Microscopia electrónica de Barrido de las muestras BaTiO ₃ con 3% Ag y BaTiO ₃ con 3% Cu	58
3.3.4	Dureza Vickers y tenacidad a la fractura de las muestras BaTiO ₃ con 3% Ag y BaTiO ₃ con 3% Cu	60
3.3.5	Caracterización eléctrica del cerámico compuesto de BaTiO ₃ con 3% Ag y BaTiO ₃ con 3% Cu	63
3.4	Cerámico compuesto de BaTiO ₃ con 1% Ag&Cu y BaTiO ₃ con 3% Ag&Cu	65
3.4.1	Síntesis de los materiales BaTiO ₃ con 1% Ag&Cu y BaTiO ₃ con 3% Ag&Cu	66
3.4.2	Microscopia óptica de los sistemas BaTiO ₃ con 1% Ag&Cu y BaTiO ₃ con 3% Ag&Cu	68
3.4.3	Dureza Vickers y tenacidad a la fractura de las muestras BaTiO ₃ con 1% Ag&Cu y BaTiO ₃ con 3% Ag&Cu	70
3.4.4	Caracterización eléctrica del cerámico compuesto de BaTiO ₃ con 1% Ag&Cu y BaTiO ₃ con 3% Ag&Cu	74
CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES		76
REFERENCIAS.....		78

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA. 1. FASE DE CAMBIO QUE SUFRE EL TITANATO DE BARIO (BaTiO_3) (130°C TEMPERATURA DE CURIE) [15].	5
FIGURA. 2. ESTRUCTURA PEROVSKITA FORMULA ABO_3 [18].	6
FIGURA.3. COMPORTAMIENTO DE LOS ELECTRONES BAJO TENSIÓN	10
FIGURA 4. CICLO DE HISTÉRESIS [23]	12
FIGURA 5. MOVIMIENTO DE UN MOLINO PLANETARIO	16
FIGURA 6. COMPACTACIÓN UNIAxIAL	17
FIGURA 7. COMPACTADO ISOSTÁTICO	18
FIGURA 8. MATERIAL SIN SINTERIZAR	19
FIGURA 9. UNIÓN DE LOS GRANOS	20
FIGURA 10. MATERIAL SINTERIZADO	20
FIGURA 11. POLARIZACIÓN	22
FIGURA 12. PUNTOS PARA LA SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES	24
FIGURA.13. BÁSCULA ANALÍTICA DE PRECISIÓN OHAUS	25
FIGURA 14. MOLINO PLANETARIO MARCA FRITSCH, CONTENEDOR DE ÁGATA Y BOLAS DE MOLIENDA DE ZIRCONIA	26
FIGURA 15. DADO DE ACERO INOXIDABLE	26
FIGURA 16. PRENSA HIDRÁULICA	27
FIGURA.17. CICLO DE CALENTAMIENTO O RAMPA DE SINTERIZACIÓN	28
FIGURA 18. BÁSCULA DE PRECISIÓN MARCA OHAUS Y ADITAMENTOS	29
FIGURA 19. MECANISMO DE VACÍO	30
FIGURA 20. PULIDORA LE CUBE	32
FIGURA 21. MICROSCOPIO ÓPTICO DE LA MARCA OLYMPUS	33
FIGURA 22. MICRODUROMETRO EMCO-TEST- DURA SCAN	34
FIGURA 23. GRIETAS PARA DETERMINACIÓN DE LA TENACIDAD A LA FRACTURA	34
FIGURA 24. GENERADOR DE FRECUENCIA Y OSCILOSCOPIO	36
FIGURA 25. GRAFICA OBTENIDA DE LAS PRUEBAS DEL OSCILOSCOPIO GRAFICAS DE BODE	37
FIGURA 26. ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL DE BaTiO_3 PURO A 5X, 10X, 20X Y 50X	40
FIGURA 27. MICROGRAFÍAS MEB DE BaTiO_3 PURO	41
FIGURA 28. MICROGRAFÍA DE DUREZA HV	41
FIGURA 29. GRÁFICA DE DUREZA DEL COMPUESTO BaTiO_3 PURO	42
FIGURA 30. MICROESTRUCTURA DE LA MUESTRA BaTiO_3 CON 1% AG A 5X, 10X, 20X Y 50X	46

FIGURA 31. MICROESTRUCTURA DE LA MUESTRA BaTiO_3 CON 1% Cu A 5X, 10X, 20X Y 50X.....	47
FIGURA 32. MICROGRAFÍAS MEB DE LA MUESTRA BaTiO_3 CON 1% Ag.....	48
FIGURA 33. MICROGRAFÍAS MEB DE LA MUESTRA BaTiO_3 CON 1% Cu	48
FIGURA 34. MICROGRAFÍA DE LA PRUEBA DE DUREZA HV	49
FIGURA 35. GRAFICA DE COMPARACIÓN DE DUREZA DE LAS MUESTRAS $\text{BaTiO}_3 + 1\% \text{ Ag}$ Y $\text{BaTiO}_3 + 1\% \text{ Cu}$ 50	
FIGURA 36. GRÁFICA DE COMPARACIÓN DE TENACIDAD A LA FRACTURA DE LAS MUESTRAS $\text{BaTiO}_3 + 1\% \text{ Ag}$ Y $\text{BaTiO}_3 + 1\% \text{ Cu}$	51
FIGURA 37. GRAFICA COMPARATIVA DEL DIAGRAMA DE BODE PARA LAS MUESTRAS $\text{BaTiO}_3 + 1\% \text{ Ag}$ Y $\text{BaTiO}_3 + 1\% \text{ Cu}$	53
FIGURA 38. MICROESTRUCTURA DE LA MUESTRA BaTiO_3 CON 3% Ag A 5X, 10X, 20X Y 50X	57
FIGURA 39. MICROESTRUCTURA DE LA MUESTRA BaTiO_3 CON 3% Cu A 5X, 10X, 20X Y 50X.....	57
FIGURA 40. MICROGRAFÍAS MEB DE LA MUESTRA BaTiO_3 CON 3% Ag.....	58
FIGURA 41. MICROGRAFÍAS MEB DE LA MUESTRA BaTiO_3 CON 3% Cu	59
FIGURA 43. MICROGRAFÍA DE LA PRUEBA DE DUREZA HV	60
FIGURA 44. COMPARACIÓN DE DUREZA DE LAS MUESTRAS $\text{BaTiO}_3 + 3\% \text{ Ag}$ Y $\text{BaTiO}_3 + 3\% \text{ Cu}$	61
FIGURA 45. GRAFICA DE COMPARACIÓN DE TENACIDAD A LA FRACTURA DE LAS MUESTRAS $\text{BaTiO}_3 + 3\% \text{ Ag}$ Y $\text{BaTiO}_3 + 3\% \text{ Cu}$	63
FIGURA 46. GRAFICA DE COMPARATIVA DEL DIAGRAMA DE BODE PARA LAS MUESTRAS $\text{BaTiO}_3 + 3\% \text{ Ag}$ Y $\text{BaTiO}_3 + 3\% \text{ Cu}$	65
FIGURA 47. MICROESTRUCTURA DE LA MUESTRA BaTiO_3 CON 1% Ag&Cu A 5X, 10X, 20X Y 50X	69
FIGURA 48. MICROESTRUCTURA DE LA MUESTRA BaTiO_3 CON 3% Ag&Cu A 5X, 10X, 20X Y 50X	70
FIGURA 49. MICROGRAFÍA DE LA PRUEBA DE DUREZA HV	71
FIGURA 50. GRAFICA DE COMPARACIÓN DE DUREZA DE LAS MUESTRAS $\text{BaTiO}_3 + 1\% \text{ Ag\&Cu}$ Y $\text{BaTiO}_3 + 3\% \text{ Ag\&Cu}$	72
FIGURA 51. GRAFICA DE COMPARACIÓN DE TENACIDAD A LA FRACTURA DE LAS MUESTRAS $\text{BaTiO}_3 + 1\% \text{ Ag\&Cu}$ Y $\text{BaTiO}_3 + 3\% \text{ Ag\&Cu}$	73
FIGURA 52. GRAFICA DE COMPARATIVA DEL DIAGRAMA DE BODE DE LAS MUESTRAS $\text{BaTiO}_3 + 1\% \text{ Ag\&Cu}$ Y $\text{BaTiO}_3 + 3\% \text{ Ag\&Cu}$	75

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 1. PROPIEDADES QUÍMICAS DE LA PLATA.....	8
TABLA 2. PROPIEDADES QUÍMICAS DEL COBRE.....	9
TABLA 3. APLICACIONES DE LOS MATERIALES CERÁMICOS PIEZOELÉCTRICOS [24].	13
TABLA 4. COMPOSICIÓN EN PESO DE CADA MUESTRA	24
TABLA 5. DIMENSIONES DE LA MUESTRA EN VERDE DE BaTiO_3 PURO	39
TABLA 6. DIMENSIONES DE LA MUESTRA DESPUÉS DEL SINTERIZADO DE BaTiO_3 PURO	39

TABLA 7. DATOS DE DUREZA.....	42
TABLA 8. DIMENSIONES DE LA MUESTRA $\text{BaTiO}_3 + 1\% \text{ Ag}$ EN VERDE	43
TABLA 9. DIMENSIONES DE LA MUESTRA $\text{BaTiO}_3 + 1\% \text{ Cu}$ EN VERDE.....	44
TABLA 10. DIMENSIONES DE LA MUESTRA $\text{BaTiO}_3 + 1\% \text{ Ag}$ DESPUÉS DEL PROCESO DE SINTERIZACIÓN	44
TABLA 11. DIMENSIONES DE LA MUESTRA $\text{BaTiO}_3 + 1\% \text{ Cu}$ DESPUÉS DEL PROCESO DE SINTERIZACIÓN.....	44
TABLA 12. DENSIDAD DE LA MUESTRA $\text{BaTiO}_3 + 1\% \text{ Cu}$	45
TABLA 13. DENSIDAD DE LA MUESTRA $\text{BaTiO}_3 + 1\% \text{ Ag}$	45
TABLA 14. DATOS DE DUREZA DE LA MUESTRA $\text{BaTiO}_3 + 1\% \text{ Ag}$	49
TABLA 15. DATOS DE DUREZA DE LA MUESTRA $\text{BaTiO}_3 + 1\% \text{ Cu}$	50
TABLA 16. DATOS DE TENACIDAD A LA FRACTURA $\text{BaTiO}_3 + 1\% \text{ Ag}$	50
TABLA 17. DATOS DE TENACIDAD A LA FRACTURA $\text{BaTiO}_3 + 1\% \text{ Cu}$	51
TABLA 18. DATOS PARA EL DIAGRAMA DE BODE $\text{BaTiO}_3+1\% \text{ Ag}$ Y $\text{BaTiO}_3+1\% \text{ Cu}$	52
TABLA 19. DIMENSIONES DE LA MUESTRA $\text{BaTiO}_3 + 3\% \text{ Ag}$ EN VERDE	54
TABLA 20. DIMENSIONES DE LA MUESTRA $\text{BaTiO}_3 + 3\% \text{ Cu}$ EN VERDE	54
TABLA 21. DIMENSIONES DE LA MUESTRA $\text{BaTiO}_3 + 3\% \text{ Ag}$ DESPUÉS DEL PROCESO DE SINTERIZACIÓN	55
TABLA 22. DIMENSIONES DE LA MUESTRA $\text{BaTiO}_3 + 3\% \text{ Cu}$ DESPUÉS DEL PROCESO DE SINTERIZACIÓN	55
TABLA 23. DENSIDAD DE LA MUESTRA $\text{BaTiO}_3 + 3\% \text{ Cu}$	56
TABLA 24. DENSIDAD DE LA MUESTRA $\text{BaTiO}_3 + 3\% \text{ Ag}$	56
TABLA 25. RESULTADOS DE DUREZA DE LA MUESTRA $\text{BaTiO}_3 + 3\% \text{ Ag}$	61
TABLA 26. RESULTADOS DE DUREZA DE LA MUESTRA $\text{BaTiO}_3 + 3\% \text{ Cu}$	61
TABLA 27. RESULTADOS DE TENACIDAD A LA FRACTURA $\text{BaTiO}_3 + 3\% \text{ Ag}$	62
TABLA 28. RESULTADOS DE TENACIDAD A LA FRACTURA $\text{BaTiO}_3 + 3\% \text{ Cu}$	62
TABLA 29. RESULTADOS PARA EL DIAGRAMA DE BODE $\text{BaTiO}_3+3\% \text{ Ag}$ Y $\text{BaTiO}_3+3\% \text{ Cu}$	64
TABLA 30. DIMENSIONES DE LA MUESTRA $\text{BaTiO}_3 + 1\% \text{ Ag\&Cu}$ EN VERDE	66
TABLA 31. DIMENSIONES DE LA MUESTRA $\text{BaTiO}_3 + 3\% \text{ Ag\&Cu}$ EN VERDE	66
TABLA 32. DIMENSIONES DE LA $\text{BaTiO}_3 + 1\% \text{ Ag\&Cu}$ DESPUÉS DEL PROCESO DE SINTERIZACIÓN	67
TABLA 33. DIMENSIONES DE LA MUESTRA $\text{BaTiO}_3 + 3\% \text{ Ag\&Cu}$ DESPUÉS DEL PROCESO DE SINTERIZACIÓN .	67
TABLA 34. DENSIDAD DE LA MUESTRA $\text{BaTiO}_3 + 1\% \text{ Ag\&Cu}$	68
TABLA 35. DENSIDAD DE LA MUESTRA $\text{BaTiO}_3 + 3\% \text{ Ag\&Cu}$	68
TABLA 36. DATOS DE DUREZA DE LA MUESTRA BaTiO_3 CON $1\% \text{ Ag\&Cu}$	71
TABLA 37. DATOS DE DUREZA DE LA MUESTRA BaTiO_3 CON $3\% \text{ Ag\&Cu}$	71
TABLA 38. RESULTADOS DE TENACIDAD A LA FRACTURA $\text{BaTiO}_3+1\% \text{ Ag\&Cu}$	72
TABLA 39. RESULTADOS DE TENACIDAD A LA FRACTURA $\text{BaTiO}_3+3\% \text{ Ag\&Cu}$	73
TABLA 40. RESULTADOS PARA EL DIAGRAMA DE BODE $\text{BaTiO}_3+1\% \text{ Ag\&Cu}$ Y $\text{BaTiO}_3+3\% \text{ Ag\&Cu}$	74

1. Introducción

El constante avance tecnológico que se ha venido dando con el paso del tiempo, ha dado paso a nuevos descubrimientos y a la necesidad de crear nuevos materiales que se adecuen a las nuevas tecnologías. Esto ha impulsado el desarrollo material modificando su estructura, sus propiedades mecánicas, o simplemente la creación de nuevos. En este sentido, el titanato de bario (BaTiO_3) es uno de los materiales ferroeléctricos más utilizados por sus propiedades piezoeléctricas como dieléctricas además de su buena estabilidad química como mecánica. Este material ha tenido gran importancia con el paso del tiempo ya que es empleado en, condensadores, sensores y termistores [1]. El BaTiO_3 ha sido uno de los materiales más estudiados a lo largo del tiempo, es extremadamente interesante desde el punto de vista del estado sólido ya que es una de las estructuras más simples en comparación con los demás ferroeléctricos, se han buscado nuevas implementaciones para poder aumentar el uso de este material, y mejorar sus características mecánicas y eléctricas [2].

En esta investigación se busca estudiar el efecto de la incorporación de materiales metálicos en la matriz del cerámico de BaTiO_3 como cobre y plata considerados mecánicamente maleables y eléctricamente buenos conductores. Se espera que la incorporación de estos materiales modifique las propiedades mecánicas del cerámico como la dureza y la tenacidad a la fractura. Al respecto de las propiedades eléctricas se espera la modificación de su comportamiento ferroeléctrico aumentando su capacidad de almacenamiento de energía. El fin último de este estudio es precisamente estudiar el efecto de estos materiales metálicos en el cerámico ya que no se ha encontrado información suficiente en el estudio de estos sistemas. Como valor agregado se pretende estudiar el efecto en su comportamiento térmico. Por último, el estudio de estos sistemas viene a contribuir a la investigación básica en cuanto a la búsqueda de la mejora de materiales ferroeléctricos a partir de un material ya bastante estudiado.

2. Objetivo general

Fabricar materiales avanzados compuestos base de Titanato de Bario (BaTiO_3) con adición de partículas de plata y cobre para mejorar sus propiedades mecánicas de dureza y tenacidad a la fractura y el efecto en las propiedades eléctricas de ferroelectricidad y dielectricidad respecto al material puro.

3. Objetivos específicos

- Determinar el proceso de fabricación de los cerámicos avanzados $\text{BaTiO}_3\text{-Ag}$ y $\text{BaTiO}_3\text{-Cu}$ mediante la técnica de molienda mecánica.
 - A. Porcentaje de composición química en los sistemas
 - B. Tiempos de molienda, carga de compactación, temperatura térmica y tiempo de sinterizado.
- Determinar sus propiedades físicas de densidad y porosidad.
- Determinar las propiedades mecánicas de dureza y tenacidad a la fractura.
- Caracterizar microestructuralmente los materiales por microscopía óptica.
- Determinar las propiedades eléctricas de ferroelectricidad y dielectricidad.

4. Hipótesis

La incorporación de partículas de metales dúctiles y conductoras eléctricas como plata y cobre en la matriz cerámica de BaTiO_3 da lugar a la formación de materiales compuestos cerámico-metal que tendrá efecto en las propiedades mecánicas de dureza y tenacidad a la fractura y en las propiedades eléctricas de ferroelectricidad y dieléctricas con respecto al material cerámico puro de BaTiO_3 .

CAPÍTULO I. MARCO TEÓRICO

1. Antecedentes y estado del arte

Los cerámicos han contribuido a grandes avances en las industrias, como la aeronáutica, del transporte, espacial y eléctrica [3]. El interés por el comportamiento eléctrico de los materiales y en particular de algunos cerámicos debido a sus propiedades semiconductoras, piezoeléctricas y dieléctricas es la razón del desarrollo de nuevos materiales [2]. Por otro lado, los materiales cerámicos presentan una desventaja al ser materiales muy duros; es decir, son materiales frágiles y susceptibles a la falla mecánica por impacto, tensión y vibración. En este sentido, los materiales cerámicos han sido estudiados en sistemas compuestos cerámico-metal con la doble intención de mejorar tanto sus propiedades mecánicas como eléctricas [4].

Al respecto y en el particular interés del cerámico de titanato de bario se ha encontrado en la literatura que en combinación con distintos porcentajes 0.1%, 0.3%, 0.5% y 1.0% de niobio y manganeso el material tiene cambios en su microestructura, mejorando sus propiedades mecánicas y eléctricas [5-6]. La síntesis de estos materiales ha sido por diferentes métodos, por ejemplo, el método de sol-gel y el método Pechini [7]. En este estudio se encontró que el niobio ayuda al crecimiento del grano a las temperaturas de síntesis a 1310 °C, 1330 °C y 1380 °C. El crecimiento de grano fue significativo pero los granos no crecieron uniformemente, lo que ocasionó que se obtuviera una microestructura no homogénea [5]. En el caso del manganeso este ayudo a mejorar sus propiedades dieléctricas, los porcentajes con los cual se trabajó fueron del 0.1% al 1.0% y se encontró que al 0.5% la constante dieléctrica mejoro significativamente [6].

Actualmente en las industrias se están fabricando dispositivos los cuales son; capacitores cerámicos, detonadores, sensores de gas y sensores infrarrojos [8]. Este caso los materiales ferroeléctricos han contribuido en las aplicaciones como la industria médica, teniendo un gran impacto al facilitar algunas tareas como; medidores de la tensión arterial, frecuencia

cardiaca, bombas cardíacas y también tienen sus aplicaciones más complejas como; nebulizadores y tomografías ultrasónicas [9].

2. Titanato de bario

Durante la segunda guerra mundial, la necesidad de sustituir los condensadores de mica, excesivamente frágiles, propicio el estudio de materiales cerámicos basados en TiO_2 (Óxido de Titanio). Se detectaron anomalías dieléctricas en titanatos y circonatos de iones alcalinotérreos y se descubrió el carácter ferroeléctrico del titanato de bario. Esta investigación se mantuvo en secreto hasta el final de la segunda guerra mundial [10].

El BaTiO_3 es el material más usado como material ferroeléctrico y es el más importante material cerámico dieléctrico, además de que tiene muy buena estabilidad química como mecánica [11]. El BaTiO_3 fue descubierto durante la segunda guerra mundial en 1941 y 1944 en los Estados Unidos, Rusia, Japón, Gran Bretaña [12]. Estructuralmente el BaTiO_3 se encuentra como una estructura cúbica simple de Perovskita, este tipo de material tiene una estructura de empaquetamiento cúbico centrado en las caras (fcc) y además este tipo de material ferroeléctrico sufre una transición de fases al cambiar su temperatura, pasando de tener una fase ferroeléctrica a una fase paraeléctrica, cuando sucede este cambio de fase a una cierta temperatura se le denomina, temperatura de Curie [13]. Se denomina temperatura de Curie a la temperatura por encima de la cual un cuerpo ferromagnético pierde su magnetismo [14]. Los cambios que sufre el Titanato de Bario (BaTiO_3) a distintas temperaturas se muestra en la figura 1, aquí se puede mostrar el cambio que el material sufre al pasar por la temperatura de Curie [15].

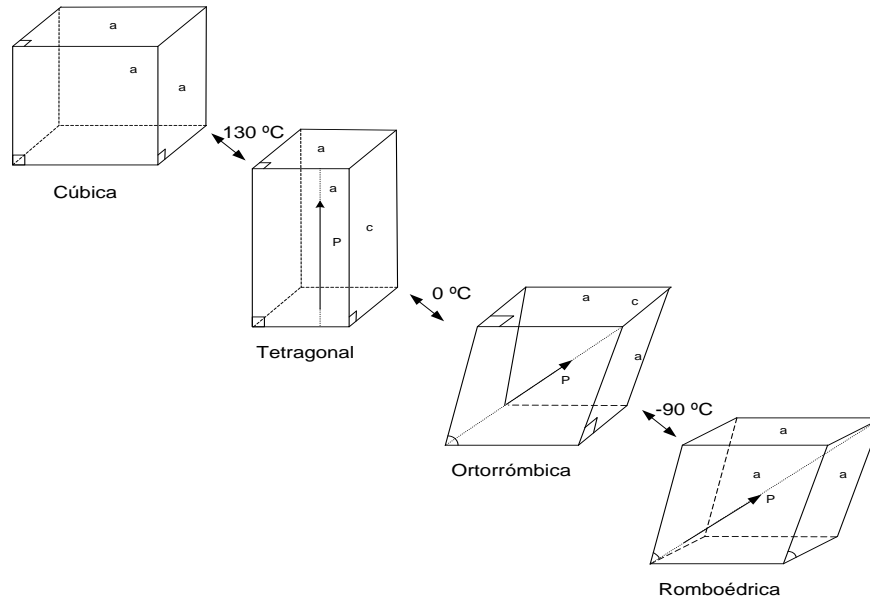


Figura. 1. Fase de cambio que sufre el Titanato de Bario (BaTiO_3) (130°C temperatura de Curie) [15].

Características estructurales del Titanato de Bario:

- Fase Cúbica: Rango: 1460°C (cúbica) – 125°C (tetragonal). Al reducir la temperatura por debajo de los 1460°C , el titanio se deforma pasando a una estructura cúbica. Esta fase del Titanato de Bario (BaTiO_3) se conoce por ser paraeléctrica, no presenta actividad ferroeléctrica ni piezoelectrica, el material se comporta en esta fase como un dieléctrico lineal [15].
- Fase Tetragonal: Rango: 125°C (tetragonal) – 5°C (ortorrómbica). Al enfriar por debajo de la temperatura de 125°C que es la temperatura de Curie, aquí el Titanato de Bario (BaTiO_3) tiene una transición de fase tetragonal. Esta es la fase del Titanato de Bario (BaTiO_3). La cual posee un alta constante dieléctrica y se caracteriza por manifestar una polarización espontanea medible, permanente y re orientable en presencia de un campo eléctrico [15].

- Fase Ortorrónica: Rango: 0°C (tetragonal) - 90°C (romboédrica). Esta fase también podemos encontrar que el BaTiO₃ muestra actividad ferroeléctrica [15].
- Fase Romboédrica: Rango: -90°C. Esta fase se caracteriza por reportar una variación inusual de la permitividad dieléctrica [15].

Los materiales como el BaTiO₃ con una estructura Perovskita tienen una estructura cubica con una formula general de ABO₃ la cual contiene bloques básicos de oxigeno, ver figura 2; la estabilidad que tiene el Titanato de Bario (BaTiO₃) es la misma a la de otros compuestos de la estructura Perovskita y esto es debido a las cargas electroestáticas de los iones que los conforman [16-17].

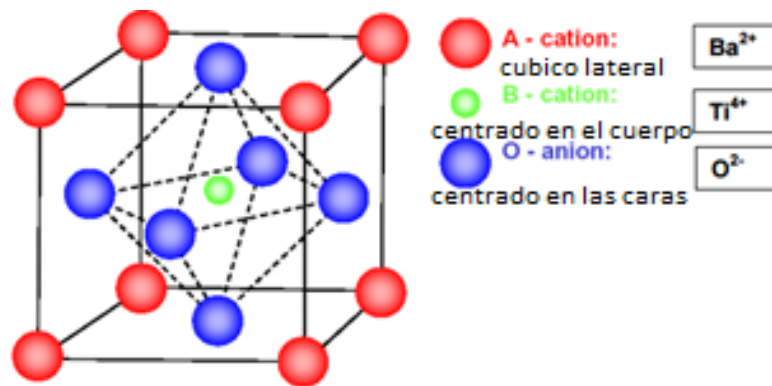


Figura. 2. Estructura Perovskita formula ABO₃ [18].

3. Aplicaciones

La gran variedad de propiedades que aparecen en el Titanato de Bario, tanto dopado como sin dopar, hacen de este material uno de los más utilizados en la actualidad. A continuación, se describen algunas de las aplicaciones más utilizadas [19].

3.1 Condensadores cerámicos multicapa (CCM)

Las cerámicas ferroelectricas, se usan frecuentemente en la fabricación de condensadores especiales por su capacidad de almacenamiento de energía y son una parte imprescindible de todos los circuitos integrados. El uso de los CCM se utiliza hoy en día debido a sus propiedades: elevada capacidad con tamaño pequeño, gran fiabilidad y excelentes características a elevada frecuencia.

3.2 Termistores

Las cerámicas semiconductoras basadas en Titanato de Bario presentan una resistencia con coeficiente de temperatura positivo (PTCR). Estas cerámicas se usan en muchos dispositivos, como protectores de sobrecarga de corriente en pantallas de televisión y en monitores de ordenador, calentadores auto regulable, limitador de corriente, sensores de temperatura e indicadores de nivel

4. Plata

La plata es un elemento químico, del grupo de los metales de transición, que tiene como símbolo químico Ag, el cual proviene de la abreviación de su nombre en latín, argentum, que significa blanco y brillante. Después del oro, la plata es el metal más maleable y dúctil encontrado en la corteza terrestre, además cuenta con la característica de ser el metal con mayor reflexión óptica, la cual da su atractivo brillo y resplandor [20].

Se cree que las primeras extracciones de la plata se dieron en las minas de Asia menor y el uso más antiguo que se ha documentado por una civilización ocurrió en el año 3500 Antes de Cristo en donde el primer faraón egipcio, el cual escribió el código de Menes señalaba que el valor de dos partes y media de plata correspondían al valor de una parte de oro [21].

En los comienzos de la Revolución Industrial, la plata se empezó a utilizar en la industria de la fotografía ya que se encontró que la plata tenía sensibilidad a la luz, durante la segunda parte de la revolución industrial el uso de la plata aumento, al intensificare la producción masiva de compuestos químicos. Asimismo, en las tecnologías recientes se ha utilizado para la identificación por medio de radio frecuencias, que utilizan plata como sensor [21].

Tabla 1. Propiedades químicas de la plata

Nombre	Plata-Ag
Número Atómico	47
Configuración Electrónica	4d ¹⁰ 5s ¹
Masa atómica (g.mol ⁻¹)	107.87
Densidad (g/cm ³ a 20 °C)	10.5
Punto de ebullición (°C)	2212
Punto de fusión (°C)	962
Conductividad eléctrica (S/m)	63 × 10 ⁶

5. Cobre

El cobre es el metal más utilizado por la humanidad desde la antigüedad, cuyos usos pueden remontarse antes del 9000 Antes de Cristo. Se cree que su nombre proviene de las islas de Chipre, que en la antigüedad proporcionaba el metal a las ciudades griegas, el Imperio Romano, y otras civilizaciones que estaban a la orilla del mar Mediterráneo. En Egipto se empezaron a crear armas y utensilios en el año 4000 Antes de Cristo con cobre y se establecieron determinadas aleaciones con otros metales. En el periodo conocido como la edad de bronce se extendió el uso de las aleaciones de Cobre-Estaño (Bronces), y 2000 años más tarde empezaron a aparecer las aleaciones Cobre-Zinc (Cu-Zn) mientras tanto en los antiguos reinos de la China, se empezaron a utilizar aleaciones de Cobre-Níquel-Zinc.

En la época actual el cobre es una pieza clave para la generación y distribución eléctrica ya que gracias a sus propiedades es un excelente conductor de energía. es el caso de las telecomunicaciones ya que es la materia primera más común en la fabricación de cables telefónico, y está inmiscuido en el desarrollo de nuevas tecnologías para poder aumentar la eficiencia en la transmisión de datos.

Tabla 2. Propiedades químicas del Cobre

Nombre	Cobre-Cu
Número Atómico	29
Configuración Electrónica	$3d^{10}4s^1$
Masa atómica (g/mol)	63.54
Densidad (g/cm ³)	8.93
Punto de ebullición (°C)	2595
Punto de fusión (°C)	1083
Conductividad eléctrica (S/m)	$59,6 \times 10^6$

6. Piezoelectricidad

Se le denomina efecto piezoeléctrico al fenómeno físico que presentan algunos cristales debido al cual, aparece una diferencia de potencial eléctrico entre ciertas caras del cristal cuando este se somete a una deformación mecánica, el voltaje que aparece es proporcional a la tensión aplicada, ver figura 3. También se puede observar en reacción contraria, que el material se deforme por la aplicación de un campo eléctrico. Este fenómeno fue observado por primera vez por Pierre y Jacques Curie en 1880 cuando aplicaban tensiones a cristales como el cuarzo, turmalina y sal de Rochelle [21]. Solo los materiales que pertenecen a 20 de las 21 clases cristalinas que carecen de centro de simetría, presentan propiedades piezoeléctricas. Dentro de las 20 clases existen 10 que tienen un eje polar y por tanto una polarización espontánea, estos materiales que pertenecen a esta clase son llamados

piezoeléctricos ya que estos materiales generan una carga al ser calentados y pueden variar su polarización dependiendo de la temperatura [9].

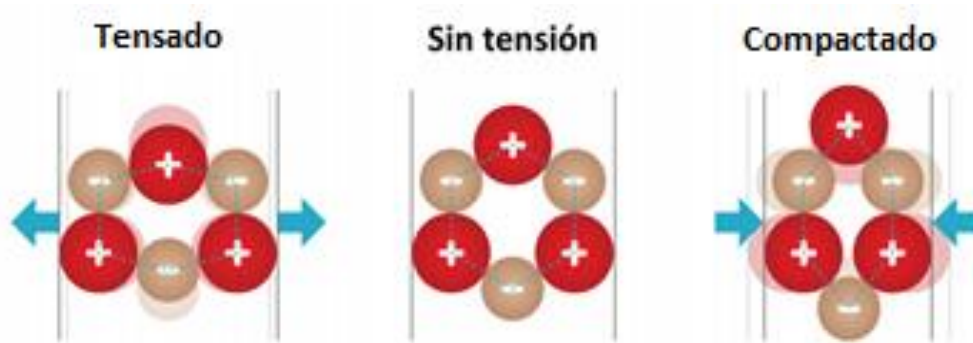


Figura.3. Comportamiento de los electrones bajo tensión

7. Piroelectricidad

La piroelectricidad es la propiedad que tienen algunos materiales de generar una corriente eléctrica provocada por una variación de temperatura en el extremo de sus caras. Si el cambio de temperatura se hace en sentido contrario las cargas eléctricas cambiarían de signo. Para que este fenómeno se pueda verificar en algún material específico, este debe de presentar una polarización espontánea.

8. Ferroeléctricidad

La ferroeléctricidad fue vista por primera vez en la sal de Rochelle en 1920 por Joseph Valasek [22], y se define como aquel material que muestra un momento dipolar, polarización espontánea, en ausencia de un campo eléctrico exterior, y por debajo de una cierta temperatura, además es posible revertir la dirección de polarización aplicando un campo eléctrico, cuando el material es sometido a un campo eléctrico se puede mostrar un ciclo de histéresis, ver figura 4. Fue en la década de los 50, con el descubrimiento del Titanato de

Bario, cuando tuvo lugar el primer salto importante en la investigación de propiedades y desarrollo de los dispositivos basados en este fenómeno.

Para que se pueda manifestar el fenómeno de la ferroelectricidad, los materiales cristalinos deben cumplir con ciertos requisitos de simetría. Los grupos puntuales centro simétricos no muestran polaridad, mientras que los sistemas que no tiene un centro de simetría poseen uno o más ejes direccionales, y por lo tanto pueden presentar efectos de piezoelectricidad a lo largo de los ejes [18]. Las propiedades que hacen a los materiales cerámicos ferroeléctricos útiles en una gran variedad de aplicaciones son:

- Aparición de histéresis eléctrica al actuar sobre el material un campo eléctrico alterno.
- Constante dieléctrica elevada debido a la polarización espontánea
- Pérdidas dieléctricas bajas
- Resistencia eléctrica elevada
- Constantes piezoeléctricas altas

Los materiales ferroeléctricos suelen agruparse en tres grandes grupos de acuerdo con la estructura que presentan:

- Compuestos formados por estructuras que contienen octaedros de oxígeno que se unen por compartición de vértices, como el BaTiO_3
- Compuestos que contienen radical hidrógeno enlazados, como la sal de roche
- Polímeros orgánicos, como el polifluoruro de vinilideno, que tiene aplicaciones como material piezoeléctrico y piroeléctrico

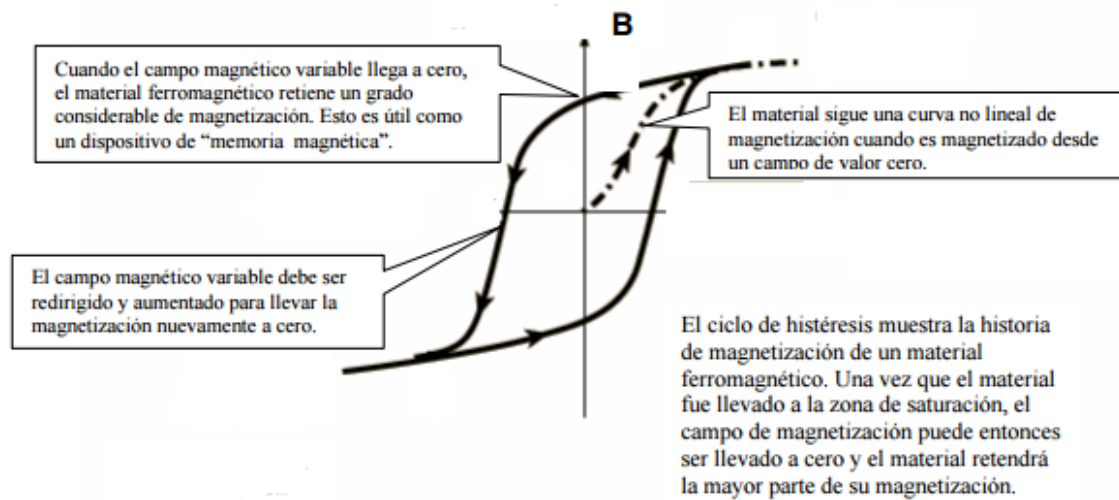


Figura 4. Ciclo de histéresis [23]

9. Materiales cerámicos y sus aplicaciones

A partir del descubrimiento del BaTiO_3 , se han realizado muchas investigaciones y estudios para desarrollar nuevos materiales ferroeléctricos. En la mayoría de los casos son muy parecidas ya que la estructura cristalina tipo perovskita del BaTiO_3 es muy común para para un gran número de composiciones [8]. Un gran número de descubrimientos ha facilitado el conocimiento de nuevos fenómenos o conocer mejor los fenómenos ya conocidos [24]. Como, por ejemplo:

- El descubrimiento del coeficiente positivo de la resistencia eléctrica (PTCR) en el titanato de bario [10].
- El desarrollo de materiales cerámicos piezoeléctricos basados en titanato-circonato de plomo en solución sólida y titanatos de plomo modificados [25].
- El desarrollo de materiales cerámicos electroópticos [24].
- El desarrollo de materiales cerámicos basados en niobato de magnesio y plomo.

De acuerdo con las características de los cerámicos piezoeléctricos pueden ser utilizados en multitud de aplicaciones, las cuales van desde campos de sanidad, defensa, navegación, industrial, electrónica y sonido [24], ver tabla 3.

Tabla 3. Aplicaciones de los materiales cerámicos piezoeléctricos [24].

Tipo de Conversión	Aplicación	Modo de trabajo	Materiales
Efecto directo Transducción mecanoeléctrica	Accelerómetros	No resonante	PZT
	Detonadores	No resonante	Pb(NbO ₃) ₂
	Encendedores	No resonante	PZT, BaTiO ₃
	Hidrófonos	No resonante	PZT
	Micrófonos	Res. / No res.	PZT
	Fonocaptadores	No resonante	PZT
	Medidores de tensión y frecuencia cardíaca	No resonante	PZT
Efecto Inverso Transducción electromecánica	Válvulas electromecánicas	No res/Res	PZT
	Cascos acústicos		PZT
	Bombas cardíacas	No res/Res	PZT
	Zumbadores y altavoces	No res/Res	PZT
	Generadores de sonar	No res/Res	PZT
	Limpiadores ultrasónicos	No res/Res Resonante	PZT, BaTiO ₃ PZT
Efecto Mixto Transducción electromecanoeléctrica	Sensores de flujo ultrasónico	Res. /No es	BaTiO ₃ , PZT
	Filtros de ondas	No res/Res.	PZT
	Líneas de retardo en TV	Resonante	PZT
	Transformadores	Resonante	PZT
	Sistemas ecográficos	Resonante	PZT

10. Metalurgia de polvos

La pulvimetalurgia abarca las etapas comprendidas desde la obtención de polvos metálicos hasta las piezas acabadas, es decir, producción de polvos, mezcla, aglomeración, sinterización y acabados [26]. La pulvimetalurgia como técnica de aplicación industrial aparece, por primera vez, con el científico ruso P. Sobolevsky en 1827, este método se empezó a utilizar al fabricar monedas a partir de polvos de platino. Probablemente el origen de este procedimiento puede remontarse a una época más antigua, pues es posible que con el hicieran objetos de hierro antes de aprender a fundir el metal. Los primeros informes científicos de la pulvimetalurgia se deben al alemán Sauerwald, quien, en 1922, publicó trabajos sobre el sinterizado del hierro [27].

10.1 Aleado mecánico

El aleado mecánico ha sido aplicado a una gran variedad de materiales: metales, cerámicas, polímeros y materiales compuestos. Es una técnica metalúrgica de procesamiento de polvos que involucra soldadura en frío, fractura, deformación plástica y re soldadura de las partículas de polvos en molinos de alta energía [28]. Esta técnica se ha posicionado como una alternativa para la producción de nuevos materiales debido a sus múltiples ventajas las cuales son:

- Induce reacciones químicas a bajas temperaturas
- Síntesis de nuevas fases cristalinas y cuasicristalinas
- Producción de partículas finas dispersas de segunda fase (usualmente óxidos)
- Aumento de los límites de solubilidad
- Refinamiento de tamaño de grano cercanos al rango nanométrico
- Desarrollo de fases amorfas
- Procesos escalables

Este proceso comienza al colocar los polvos en contenedores los cuales pueden variar el material con el cual están hechos. Los polvos son molidos por un cierto periodo de tiempo

que puede variar desde solo unos minutos hasta cientos de horas. En algunos casos se puede llegar a utilizar algún aditivo para prevenir la excesiva soldadura en frío entre las partículas, especialmente cuando los polvos son metales dúctiles. Los equipos utilizados en este proceso son los molinos de alta energía [29].

10.2 Mezcla o molienda

En la mezcla o la molienda de polvos, se busca reducir el tamaño de partícula, cambiar su forma o crear proceso de mezcla y soldadura; obteniendo una microestructura fina y controlada de polvos metálicos, compuestos y cerámicos, todo esto se realiza en un molino de bolas de alta energía [29].

El proceso se basa en la relación que hay entre el tiempo de molienda y la reducción de tamaño de la partícula, donde a medida que se aumenta el tiempo de molienda el tamaño de partícula se ve reducido. En este proceso es muy común que se genere una gran cantidad de calor, que se produce por el tiempo excesivo del proceso de soldadura, debido a los choques con el medio y la recristalización del polvo.

Este proceso consiste en continuos impactos de alta energía que son sometidas las partículas causando repetidas microforjas (las bolas adhieren, unen y fracturan las partículas de polvo) con el objetivo de reducir el tamaño del polvo. El impacto entre partículas modifica la morfología de los polvos, dando lugar a la aparición de uniones frías cuando las partículas del material están siendo aplastadas, y se forman partículas nuevas, ver figura 5.

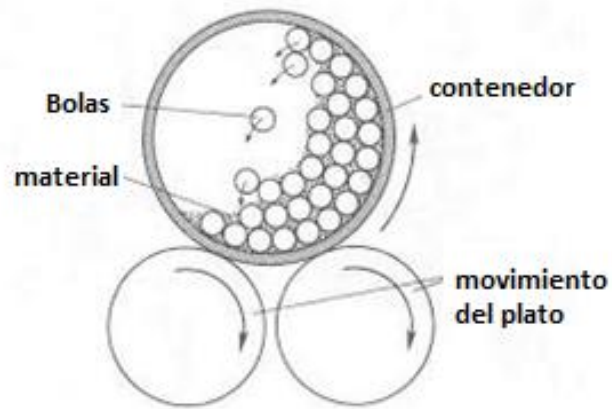


Figura 5. Movimiento de un molino planetario

En este proceso existen variables que influyen en la reducción del tamaño de partícula de los polvos, tales como:

- Tipo de bolas
- Temperatura
- Frecuencia e intensidad de molienda
- Tipo de molino
- Fractura de las partículas
- Atmósfera
- Materia prima
- Agentes controladores del proceso

El equipo de molienda es un sistema que se compone de un contenedor, un molino y de medios de molienda (bolas), que someten al polvo a continuos impactos entre las bolas y la superficie del molino [30].

Existen varios tipos de molinos como:

- Molino vibratorio
- Molino horizontal
- Molino centrífugo
- Molino planetario
- Molino de palas

10.3 Prensado o compactación

El prensado es la compactación y el conformado simultaneo de un polvo y material granular, y se lleva a cabo confinando el material en un molde rígido o flexible y aplicando una presión elevada para lograr la compactación. Existen tres tipos de procesos fundamentales para el prensado; prensado uniaxial, isostático o hidrostático y prensado en caliente [31].

Compactación Uniaxial:

Los polvos son compactados en un dado de metal aplicando presión en una sola dirección, ver figura 6. La pieza toma la forma de la matriz y de las superficies por las cuales se les aplica presión [31].

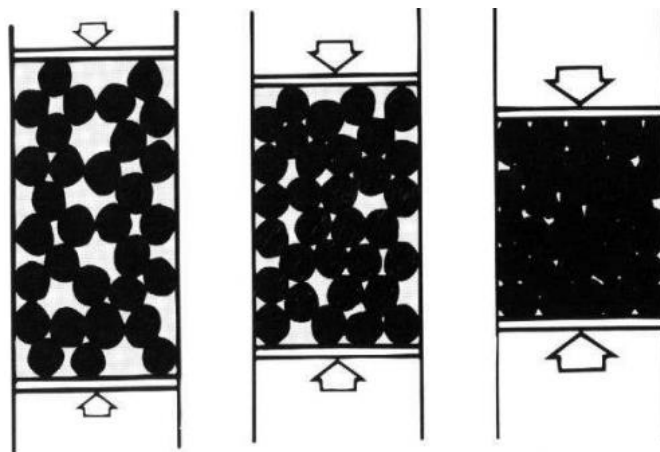


Figura 6. Compactación uniaxial

Compactado Isostático:

El polvo está contenido en un envoltorio de goma y se aplica la presión mediante un fluido, isostáticamente (tiene la misma magnitud en todas las direcciones). Con este proceso se pueden fabricar formas más complicadas que con el prensado uniaxial, ver figura 7.

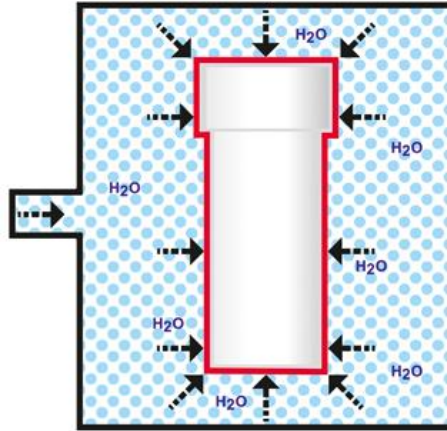


Figura 7. Compactado Isostático

Compactado en caliente:

El prensado del polvo y el tratamiento térmico se realizan simultáneamente: el agregado de polvo es compactado a una temperatura elevada. Este proceso se utiliza en el caso de materiales que no forman una fase líquida excepto a temperaturas muy altas, se utiliza cuando se requiere conseguir densidad muy alta para que exista un crecimiento de grano apreciable.

10.4 Sinterización

La sinterización es un tratamiento térmico de un polvo previamente compactado a una temperatura inferior a la temperatura de fusión de los materiales compactados generalmente entre $\frac{1}{2}$ y $\frac{3}{4}$ de su temperatura de fusión, en la cual sus partículas se unen por fenómenos de difusión en estado sólido. Esta técnica es clave para el proceso de la metalurgia de polvos, es aquí en donde el material adquiere la mayoría de sus propiedades mecánicas [32] y es aquí donde la porosidad es disminuida en el material consolidado.

Un material sinterizado tiene importantes propiedades análogas al material compactado sin porosidades, incluso se pueden conseguir materiales prácticamente exentos de porosidades, evitando el crecimiento del grano demasiado rápido y grueso [32].

10.4.1 Etapas de la sinterización

El proceso de sinterización está dividido en tres etapas:

Primera etapa

Los contactos inter-partícula son transformados a puentes (llamados cuellos). Antes de la sinterización, los contactos existen en la forma de micro planos, en lugar de puntos de contacto, y cuya magnitud depende de la presión de compactación. Durante esta etapa las partículas permanecen en forma discreta. Los límites de grano son normalmente formados entre dos partículas adyacentes en el plano de contacto, ver figura 8.



Figura 8. Material sin sinterizar

Etapa intermedia.

Cuando el crecimiento del cuello excede un valor crítico las partículas individuales comienzan a perder su identidad. Una red coherente de poros es formada y ocurre el crecimiento de grano, que resultan en una nueva microestructura. La porosidad es básicamente abierta, es decir, conectada con la superficie. La mayor proporción de contracción tiene lugar en esta etapa, ver figura 9.

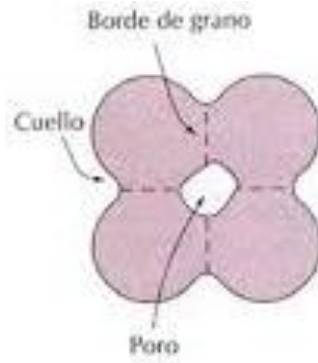


Figura 9. Unión de los granos

Etapas final.

Entre 90% y 95% de la densidad teórica, la porosidad se vuelve cerrada y los poros aislados tienen a ser esféricos. En estos casos, donde los gases creados no se pueden difundir a través del compacto ellos quedarán atrapados en los poros, una densificación posterior será imposible cuando la presión del gas alcance el equilibrio con la presión debida a la tensión superficial. Si los gases atrapados pueden fácilmente difundir por la matriz sólida, una densificación adicional puede ocurrir, aunque más lenta, ver figura 10.



Figura 10. Material sinterizado

10.5 Sinterización en fase líquida

La sinterización en presencia de una fase líquida es una técnica importante para la obtención de componentes cerámicos densos a partir de piezas en verde de polvos compactados. Comúnmente esta sinterización se utiliza para ayudar a la evolución microestructural, la cantidad de fase líquida es entre el 1% y el 20% y se forma al calentar la mezcla de polvos [33].

El propósito de la sinterización en fase líquida es:

1. Aumentar la velocidad de densificación
2. Acelerar el crecimiento de grano
3. Producir propiedades específicas de los límites de grano.

Hay tres requisitos generales para la sinterización en presencia de fase líquida:

1. Debe de estar presente una fase líquida a la temperatura de sinterización.
2. La fase líquida debe mojar adecuadamente al sólido, es decir el ángulo de contacto ha de ser pequeño.
3. La solubilidad del sólido en la fase líquida debe de ser apreciable.

Las principales ventajas de la sinterización en presencia de fase líquida:

1. Mejora de la cinética de sinterización

11. Polarización

La polarización se entiende como el campo vectorial que expresa la densidad de los momentos eléctricos dipolares, la polarización se realiza cuando se acerca un cuerpo cargado a un dieléctrico, las moléculas del dieléctrico están distribuidas de manera aleatoria, las cargas del cuerpo al acercarlo al dieléctrico harán que sus moléculas se alineen quedando el

dieléctrico polarizado. A pesar de que la carga de un dieléctrico es nula al realizar esto aparecen cargas negativas de un extremo y cargas positivas en el otro extremo, ver figura 11.



Figura 11. Polarización

CAPÍTULO II. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este capítulo se describirá el proceso para la fabricación de los materiales, así como la caracterización de los mismos. Se establece la metodología experimental planteada considerando las variables y los parámetros determinados para el proceso de fabricación de le Titanato de Bario (BaTiO_3) y los compuestos del sistema de refuerzo con los metales del sistema ($\text{BaTiO}_3 - 3\%$ en peso Ag y Cu y $\text{BaTiO}_3 - 1\%$ en peso de Ag y Cu). El objetivo es determinar las propiedades físicas, propiedades mecánicas como son dureza, tenacidad a la fractura y sus propiedades eléctricas, así como ferroeléctricas y dieléctricas; a su vez también se realiza el estudio del análisis microestructural en ambos materiales.

2.1 Síntesis del cerámico

La fabricación del material se hace a través del proceso de molienda mecánica. La fabricación de las muestras puras se realizó con el objeto de tener un comparativo con los materiales compuestos a fabricar, esto se hace para tener evidencia de los cambios físicos, eléctricos y microestructurales que puedan ocurrir en el transcurso la síntesis del material, mediante el análisis e interpretación de los resultados en comparación con el cerámico puro.

La materia prima utilizada para el proceso de fabricación son los polvos de BaTiO_3 comercial al 99% de pureza $< 3 \mu\text{m}$ de la marca ALDRICH, Plata comercial al 95.5% de pureza $< 100 \text{ nm}$ de la marca ALDRICH y Cobre comercial al 99% de pureza $< 75 \mu\text{m}$ de la marca ALDRICH.

La composición química de los sistemas es $\text{BaTiO}_3-1\% \text{ Ag}$, $\text{BaTiO}_3-3\% \text{ Ag}$, $\text{BaTiO}_3-1\% \text{ Cu}$, $\text{BaTiO}_3-3\% \text{ Cu}$, $\text{BaTiO}_3-1\% \text{ Ag}-1\% \text{ Cu}$ y $\text{BaTiO}_3-3\% \text{ Ag}-3\% \text{ Cu}$.

A continuación, se presenta una lista que muestra los puntos para la síntesis de los materiales, ver figura 12.

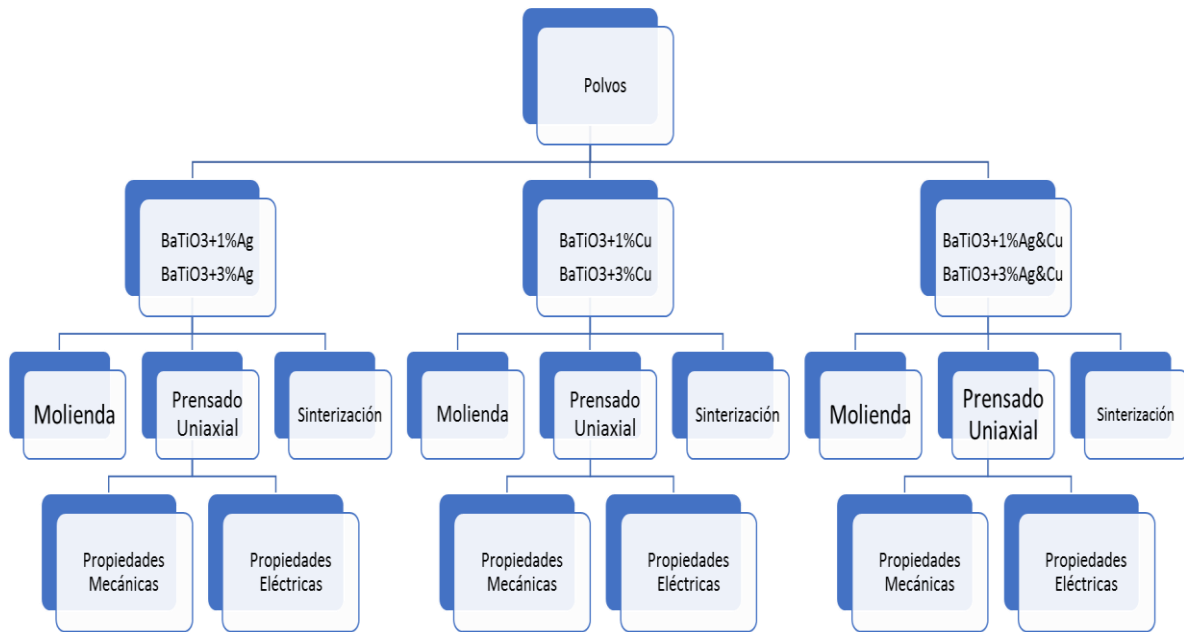


Figura 12. Puntos para la síntesis y caracterización de los materiales

2.1.1 Preparación de la composición química en polvos

Los polvos son pesados de acuerdo a la composición acordada a un total 12gr por sistema. En la tabla 4 se muestra la composición en peso de cada uno de los porcentajes que se ocupó.

Tabla 4. Composición en peso de cada muestra

SISTEMA SIMPLE	BaTiO ₃ / g	Metal / g
BaTiO ₃ + 1% Cu	11.88	0.12 Cu
BaTiO ₃ + 3%Cu	11.64	0.36 Cu
BaTiO ₃ + 1% Ag	11.88	0.12 Ag
BaTiO ₃ + 3% Ag	11.64	0.36 Ag
BaTiO ₃ + 1% Cu & Ag	11.88	0.06 Cu 0.06 Ag
BaTiO ₃ + 3% Cu & Ag	11.64	0.18 Cu 0.18 Ag

Los polvos fueron pesados en una báscula analítica de precisión de la marca OHAUS, Modelo Explorer Pro que se muestra en la figura 13.



Figura.13. Báscula analítica de precisión OHAUS

2.1.2 Mezcla o Molienda

La mezcla-molienda de los polvos se realizó con el fin de obtener una mezcla homogénea de los polvos metálicos con los polvos cerámicos, además de reducir el tamaño de partícula del material; los polvos fueron colocados dentro de un contenedor cilíndrico de ágata sellado para posteriormente ser sometidas a un proceso de molienda de bolas, para la molienda se utilizaron bolas de zirconia (ZrO_2).

Este proceso se realizó en condiciones de 200rpm, durante 1 hora en un molino de giro planetario Pulverisette 6 Classic line de la marca FRITSCH, el ciclo de tiempo de la mezcla-molienda es programado con 15 minutos de descanso y repeticiones de 30 minutos. En la figura 14 se muestra el molino, el contenedor y las bolas, las cuales fueron utilizadas en el proceso de molienda.



Figura 14. Molino planetario marca FRITSCH, contenedor de ágata y bolas de molienda de zirconia

2.1.3 Compactación

Después del proceso de molienda los polvos son recuperados y son pesados para que cada muestra tenga un peso de 3gr, esto se realiza con el fin de que todas las muestras tengan el mismo peso, diámetro y espesor. El dado utilizado en este proceso es de acero inoxidable a 4 piezas, como se muestra en la figura 15.



Figura 15. Dado de acero inoxidable

El proceso de prensado se realizó de forma uniaxial en frío en una prensa hidráulica de 3 toneladas de la marca (FIICS) en la figura 16 se muestra la prensa. La compactación de las muestras en verde se realiza aplicando una presión de 175 MPa con un tiempo de carga de 3 min.



Figura 16. Prensa hidráulica

Después del proceso de compactado las muestras en verde son manipuladas para determinar la densidad volumétrica o en verde de las muestras midiendo su diámetro, masa y espesor, estos datos sirven para tener un comparativo del % de contracción que se tiene en las muestras después del sinterizado.

2.1.4 Sinterización

En el proceso de sinterización las muestras adquieren su resistencia mediante la consolidación del material debido al fenómeno de difusión de masa por el efecto de la temperatura de sinterización, en este proceso, el material tomar ciertas características ya que disminuye la porosidad y aumenta la densificación de este mismo.

El proceso de sinterización se realizó a todas las muestras que se obtuvieron del compactado, la temperatura de sinterización fue de 1240 °C con un tiempo de 1 hora, se utilizó un horno de alta temperatura de la marca Naberthem con una capacidad de calentamiento de 30 °C - 1800 °C, el horno cuenta con un sistema de programación de temperatura para realizar efectos de ciclo, además cuenta con control de atmósfera de gas nitrógeno para evitar la oxidación de los materiales durante este proceso. Para este proceso se utilizó un ciclo o una rampa de calentamiento (ver figura 17) programada para lograr la consolidación de los materiales. De acuerdo a la rampa de sinterización las muestras fueron sometidas a un ciclo que realiza una escala: comienza a la temperatura ambiente hasta alcanzar los 600 °C en 2 horas y se mantiene 30 minutos, una vez transcurridos los 30 minutos aumenta nuevamente la temperatura hasta llegar a 1240 °C en 1 hora en llegar a esta temperatura y se mantiene 1 hora, cabe mencionar que el proceso de sinterización se realiza de esta forma porque al mantener la temperatura un tiempo determinado ayuda a provocar el fenómeno de difusión en estado sólido más constante y tener un mejor control de la pieza, finalmente terminado el ciclo de calentamiento del horno cuenta con un sistema de enfriamiento programado el cual es lento para que las muestras no sufran un cambio brusco de temperatura y pueda afectar las propiedades que obtuvo en este proceso, durante este proceso sucede un efecto de contracción de las muestras a las cuales terminando el proceso de sinterización se les realiza mediciones de diámetro y espesor, se les realiza una comparación con las muestras antes de sinterizar para saber en porcentaje cuanto se contrajo la muestra.



Figura.17. Ciclo de calentamiento o Rampa de sinterización

2.2 Determinación de las propiedades físicas y eléctricas de las muestras

Una vez obtenidas las muestras se determina propiedades físicas (densidad), propiedades mecánicas (dureza y tenacidad a la fractura), análisis microestructural y se determinan propiedades eléctricas, polarización eléctrica, óptica y térmica. El análisis que se les realiza con las pruebas ya mencionadas nos ayuda a entender el efecto que tuvo el proceso y tiempo de sinterizado, los cambios de temperatura y la adición de mentales a una base cerámica con respecto al material cerámico puro.

2.2.1 Densidad

La densidad de las muestras está influenciada por el tamaño, forma, número y distribución de los poros, y la porosidad está influenciada por el método de sinterización. La densidad y la porosidad pueden ser medidas por el método de Arquímedes [34].

Para determinar el valor de la densidad se hace con la ayuda de una báscula analítica de la marca Ohaus de alta sensibilidad (ver figura 18) y unos aditamentos especiales para poder realizar la prueba de densidad con el principio de Arquímedes.



Figura 18. Báscula de precisión marca OHAUS y aditamentos

La densidad experimental de los materiales fabricados se determina con la ayuda de la ecuación (1) que es la ecuación que se necesita para realizar el principio de Arquímedes. Para realizar esta prueba es necesario que la muestra se someta a un proceso de vacío para que el material quede libre de cualquier residuo de aire que pueda contener alguno de los poros, las muestras son puestas en un vaso de precipitado y son colocadas dentro de una campana de que hace vacío durante un tiempo mínimo de 30 minutos, después de este tiempo se vierte agua en el vaso de precipitado desde un kitosato, el agua tiene que tapar la pieza por completo, ver figura 19.

$$\rho = \frac{A}{A-B} (\rho_0 - \rho_L) + \rho_L \quad (1)$$

ρ = Densidad de la muestra

A = Peso de la muestra en aire

B = Densidad de la muestra sumergida en el liquido

ρ_0 = Densidad del liquido

ρ_L = Densidad del aire (0.0012g/cm³)



Figura 19. Mecanismo de Vacío

2.2.2 Caracterización Microestructural

El objetivo de realizar un análisis microestructura a las muestras es para conocer la distribución de las fases, poros y como es la morfología del material, para poder realizar este tipo de análisis se requiere que las muestras tengan una preparación anterior.

La preparación de las muestras para el análisis microestructural en los microscopios se divide en dos fases:

- 1) Desbaste
- 2) Pulido

1.- **Desbaste:** Para realizar el proceso se empieza desbastando la superficie del material con una lija. Este proceso comienza con un desbaste con una lija de tamaño de grano grueso 240 y se sigue con las lijas de un tamaño de grano más medio 320, 600, 800. Este paso se recomienda hacerlo manualmente poniendo la lija sobre una paca plana y dura, se le aplica presión al material sobre el papel lija con movimientos en una sola dirección para que las rayas que se le van a generar estén en una sola dirección, mientras dure este proceso se le tiene que estar vertiendo agua para que limpie la superficie de la lija y retire los desprendimientos que va generando el material al estar siendo desbastado, al final de cada operación se retira la lija y se cambia por una de menor tamaño de grano, la pieza se gira en 90° para eliminar las rayas hechas por la lija anterior y que las nuevas rayas tengan una profundidad menor, este proceso se realiza varias veces reduciendo el tamaño de las lijas hasta llegar a la lija más, fina y poder comenzar con el pulido.

2.- **Pulido:** El pulido tiene como objetivo eliminar las rayas que dejó la última lija que se usó en el proceso de Desbaste, este proceso se realiza con la ayuda de una pulidora de la marca Le Cube que tiene una velocidad de rotación de giro variable de 150 y 300 rpm, el equipo que se utilizó se muestra en la figura 20. Este proceso se realiza con un plato giratorio en el cual se colocan las lijas con el grano más fino en este caso fueron las lijas 800/1200 y 1200/4000 o también se pueden utilizar un pedazo de tela o paño, se tiene que tener la

precaución de que el paño o la lija siempre estén humectadas y que la velocidad con la cual se esté puliendo sea la misma, esto se hace para no dañar la superficie de la muestra, este proceso termina cuando se tiene la superficie libre de rallas y brillante para poder ser observada con el microscopio.



Figura 20. Pulidora Le Cube

2.2.3 Microscopía Óptica y Electrónica de Barrido

La microscopía óptica nos permite analizar los cambios microestructurales de nuestras muestras, así como conocer la distribución de los poros, la distribución del metal y las faces que se forman dentro de la matriz del cerámico. El análisis de los materiales se realiza en diferentes puntos o zonas de la muestra previamente fabricadas. Esta prueba se realiza con la ayuda de un microscopio óptico invertido de la marca Olympus-GX51 como se muestra en la figura 21.



Figura 21. Microscopio óptico de la marca Olympus

2.2.4 Dureza Vickers

La dureza se puede considerar como la resistencia que tiene un material al ser penetrado. Esta prueba se mide por medio de un Microdurometro que nos permite realizar pruebas por medio de una penetración, en la cual a esta se le aplica una carga en la superficie de las muestras con un indentador Vickers de punta diamante.

Esta prueba consiste en medir las diagonales o los ángulos que deja la huella después de que el indentador deja una huella después de que ejercer una carga, esta carga se selecciona una de varias cargas que ya trae predeterminado el equipo, el cálculo es realizado automáticamente por el equipo. Esta prueba se lleva a cabo en un Microdurometro de la marca Emco-Test (Dura Scan 200), cuenta con una torre manual con 2 lentes con aumentos de 10X y 40X y un indentador de punta diamante como se muestra en la figura 22.



Figura 22. Microdurometro Emco-Test- Dura Scan

2.2.5 Tenacidad a la fractura

La tenacidad a la fractura describe la facilidad con la cual se propaga una grieta en un material cuando este se somete a un esfuerzo mecánico [35]. Se conoce que los cerámicos son materiales con una dureza elevada y una tenacidad a la fractura baja. Esta prueba se puede medir por el método de fractura por indentación, esta prueba es un derivado de las pruebas de dureza y esta se mide en relación a las grietas generadas después de aplicar la carga, las cuales son generadas en los vértices de la indentación como se aprecia en el ejemplo de la figura 23.

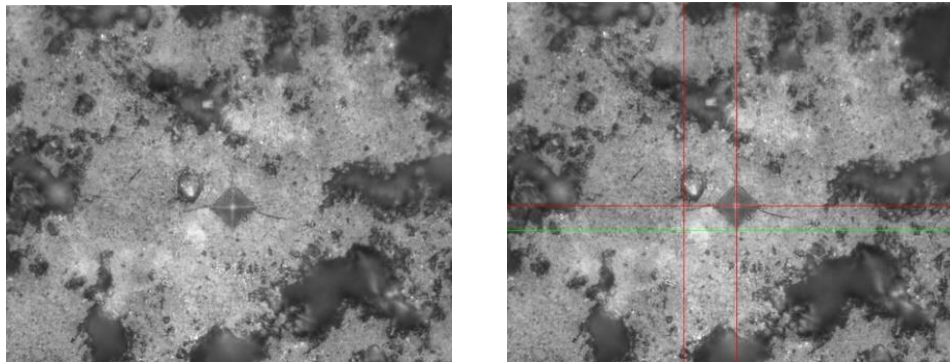


Figura 23. Grietas para determinación de la tenacidad a la fractura

Se utilizaron 5 ecuaciones distintas para obtener los resultados [36], las ecuaciones son las siguientes:

$$\text{Lawn} \quad Kc = 0.0726 \frac{P}{c^{3/2}} \quad (2)$$

$$\text{Evans-Charles} \quad Kc = 0.0752 \frac{P}{c^{3/2}} \quad (3)$$

$$\text{Niihara} \quad Kc = 0.129 \left[\frac{c}{a} \right]^{-3/2} \left[\frac{Hv}{E\phi} \right]^{-2/5} \left[\frac{Hv a^{1/2}}{\phi} \right] \quad (4)$$

$$\text{Lawn-Evans} \quad Kc = 0.014 \left[\frac{E}{Hv} \right]^{1/2} \left[\frac{P}{c^{3/2}} \right] \quad (5)$$

$$\text{Antis-Lawn} \quad Kc = 0.016 \left[\frac{E}{Hv} \right]^{1/2} \left[\frac{P}{c^{3/2}} \right] \quad (6)$$

2.3 Polarización

El objetivo de la polarización es colocar las cargas de un dieléctrico (negativo en un extremo y positivo en otro extremo), esto se realiza de la siguiente manera:

En la prueba de polarización se utilizó una resina de poliéster, la cual sirve para evitar que se creara un arco eléctrico ya que se trabajó con un voltaje alto, el voltaje se utilizó de acuerdo a una fórmula que decía que el voltaje tenía que ser de 3kv por milímetro de espesor, en promedio se trabajó con un promedio de 6294 volts y a una temperatura cercana a la de Curie, en este caso se trabajó a una temperatura de entre 110 °C a 115 °C.

2.4 Caracterización eléctrica

La caracterización eléctrica se realizará con un osciloscopio y un generador de frecuencias ver figura 25. En la cual se obtendrán 10 medidas desde 1Hz hasta 15 MHz pasando por las siguientes frecuencias: 1Hz, 10Hz, 100Hz, 300Hz, 600Hz, 900Hz, 1KHz, 10 KHz, 100KHz,

300KHz, 600KHz, 900KHz, 1MHz, 10MHz, 15MHz, estas mediciones se realizan con el fin de tener una gráfica con mayor precisión.



Figura 24. Generador de Frecuencia y Osciloscopio

Para poder graficar los datos que se obtienen del osciloscopio se utiliza la siguiente formula:

$$Amplitud = \frac{Vo Salida}{Vo Entrada} \quad (7)$$

Lo que se grafica para poder obtener los resultados que deseamos se utiliza el diagrama de bode ya que este nos permite mostrar la respuesta en frecuencia del sistema y se obtiene con la siguiente formula:

$$Bode = 20 * LOG(Amplitud) \quad (8)$$

CAPÍTULO III. ANÁLISIS DE RESULTADOS

En este capítulo se analizaron los resultados obtenidos de las pruebas tanto físicas de densidad, las pruebas mecánicas (dureza y tenacidad a la fractura) y las pruebas eléctricas (polarización), así como el análisis microestructural.

La composición química determinada fue seleccionada después de haber fabricado varias muestras modificando el tiempo de molienda y el tiempo de sinterización, esto se realizó con el material BaTiO₃ sin dopar, las muestras fueron las siguientes: la sinterización fue a 1240 °C con tiempos de molienda de 0hrs, 1hrs, 2hrs y 5hrs y a 1380 °C con tiempos de molienda de 0hrs, 1hrs, 2hrs y 5hrs.

Se les realizó una prueba con un osciloscopio con el fin de conocer cuál de ellas tenía el mejor comportamiento eléctrico como se muestra en la siguiente grafica ver figura 25.

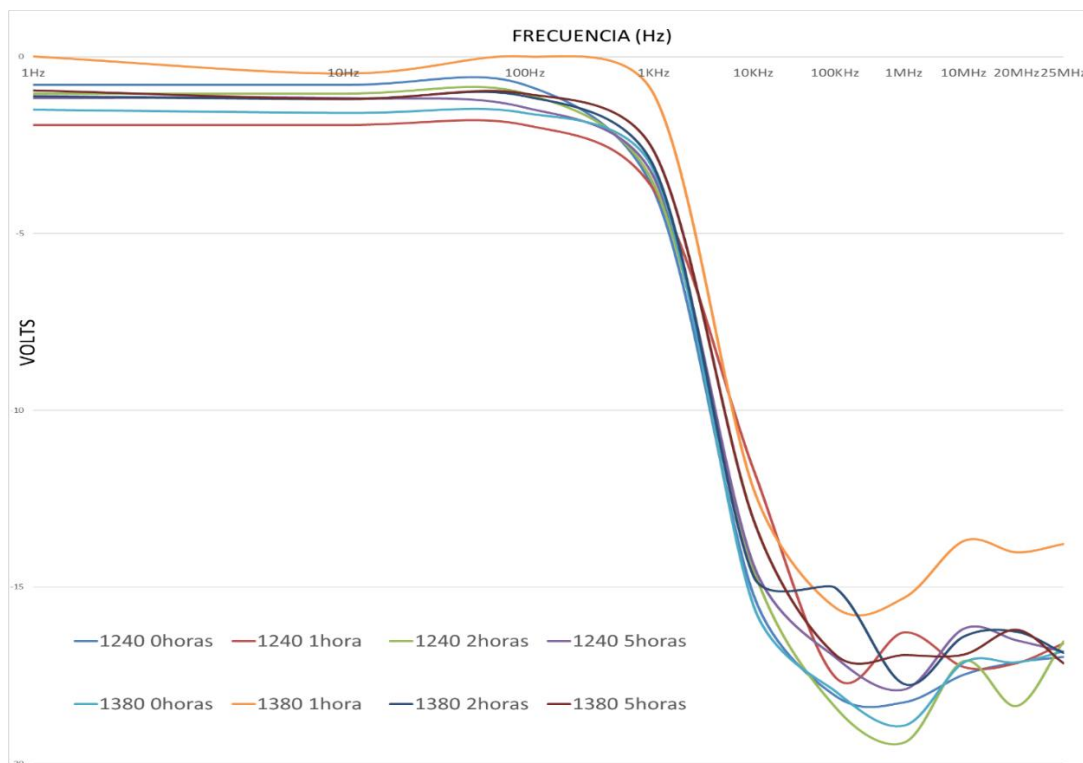


Figura 25. Gráfica obtenida de las pruebas del osciloscopio Graficas de Bode

En la figura 25 se observa las gráficas de cada uno de las muestras a las cuales se les realizo la prueba en el osciloscopio, al analizar estos resultados se determinó que la mejor muestra que presentaba un comportamiento eléctrico más favorable, era la que se sinterizo a 1240 °C y con un tiempo de molienda de 1 hora, es la que muestra un comportamiento lineal a comparación de las otras muestras ya que al ser mas lineal la información es mas completa, de esta manera se decide que los materiales con agregados de partículas metálicas serán sintetizadas bajo estas condiciones.

3.1 Cerámico BaTiO₃ puro

A continuación, se analizan los datos que se obtuvieron de los materiales fabricados de BaTiO₃ sin refuerzo a partir de la metodología que se propuso, que abarca desde la síntesis del material hasta las pruebas de las propiedades mecánicas y eléctricas.

3.1.1 Síntesis

Como se mencionó en el desarrollo experimental, la fabricación de los materiales base BaTiO₃ puro y con adición Ag y Cu se describen paso a paso el cómo fueron fabricados con sus respectivas condiciones, utilizando la técnica de polvos.

De acuerdo a lo anteriormente se le realizan mediciones de densidad, diámetro y espesor de cada una de las muestras, esto se le realiza a la muestra en verde (se le llama muestra en verde cuando la muestra no se ha sinterizado) y también se le realizan las mismas mediciones después del sinterizado, esto se realiza para tener una comparación del cambio de dimensiones que sufren las muestras en el proceso de sinterizado.

En la tabla 5 se muestran los valores promedio de las muestras de BaTiO₃ puro medidas 5 veces, estas medidas que se muestran a continuación son diámetro, espesor, masa, área y volumen, estas medidas son necesarias para poder realizar el cálculo de densidad en verde.

Tabla 5. Dimensiones de la muestra en verde de BaTiO₃ puro

BaTiO ₃ puro	Diámetro (cm)	Espesor (cm)	Peso (gr)	Volumen (cm ³)
Magnitudes	2.002	0.29	2.905	0.9183

Durante el proceso de sinterización las muestras se consolidan por el fenómeno de difusión. Al terminar este proceso las muestras son medidas y se observa un menor un diámetro, espesor, peso y volumen en comparación con las muestras en verde, como se muestran en la tabla 6.

Tabla 6. Dimensiones de la muestra después del sinterizado de BaTiO₃ puro

BaTiO ₃ puro	Diámetro (cm)	Espesor (cm)	Peso (gr)	Volumen (cm ³)
Magnitudes	1.765	0.256	2.87	0.626

3.1.2 Microscopia óptica del cerámico de BaTiO₃ puro

En el siguiente apartado se realizará el análisis microestructural del cerámico de BaTiO₃ puro a través de microscopia óptica. Esto se realiza con la intención de tener una referencia comparativa con el análisis microestructural de los compuestos que se realizaron de BaTiO₃ + plata, BaTiO₃ + cobre y BaTiO₃ + plata & cobre. En la figura 26 se muestran las imágenes correspondientes a el BaTiO₃ puro a diferentes magnificaciones y se puede notar la presencia de la porosidad como puntos oscuros y la unica fase de color gris claro es la matriz ceramica del material.

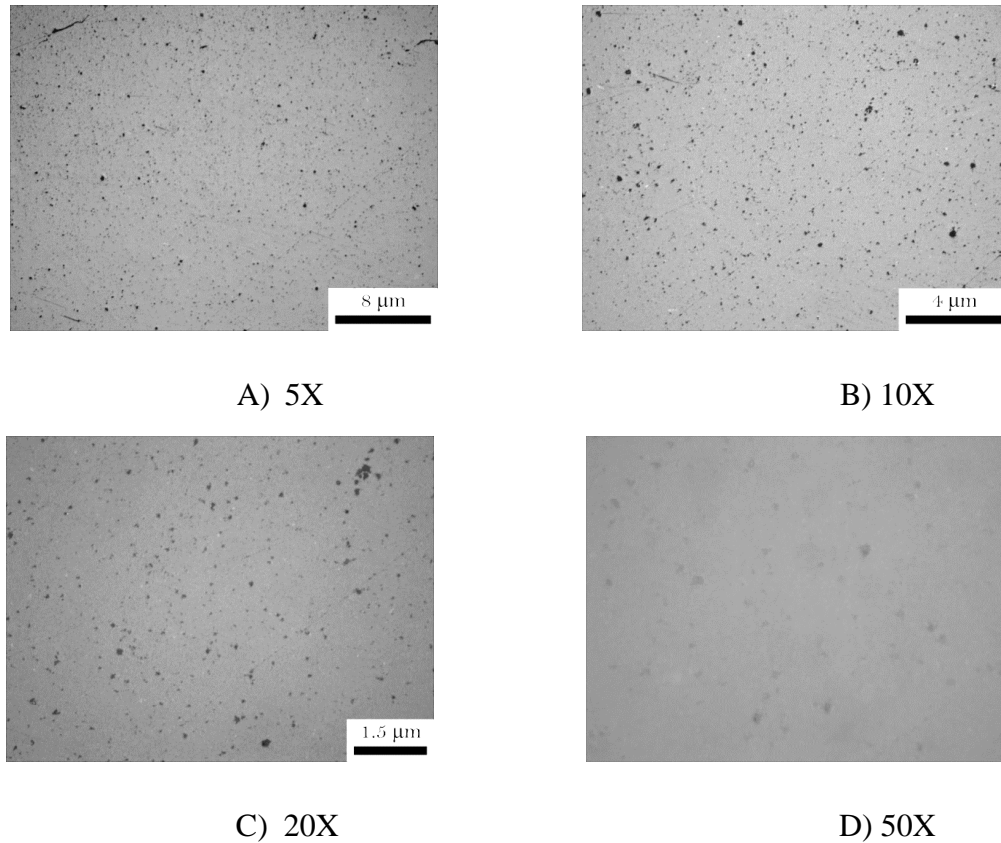


Figura 26. Análisis microestructural de BaTiO₃ puro a 5x, 10x, 20x y 50x

3.1.3 Microscopia electrónica de Barrido de BaTiO₃ puro

El análisis microestructural también fue realizado por microscopia electrónica de barrido (MEB), en la figura 27 se muestran las micrografías del cerámico BaTiO₃, en estas micrografías se puede apreciar la morfología de los granos dentro de los poros, y se puede apreciar la consolidación del material que se obtiene durante el proceso de sinterización, estas micrografías fueron tomadas a altas magnificaciones 5000X por MEB.

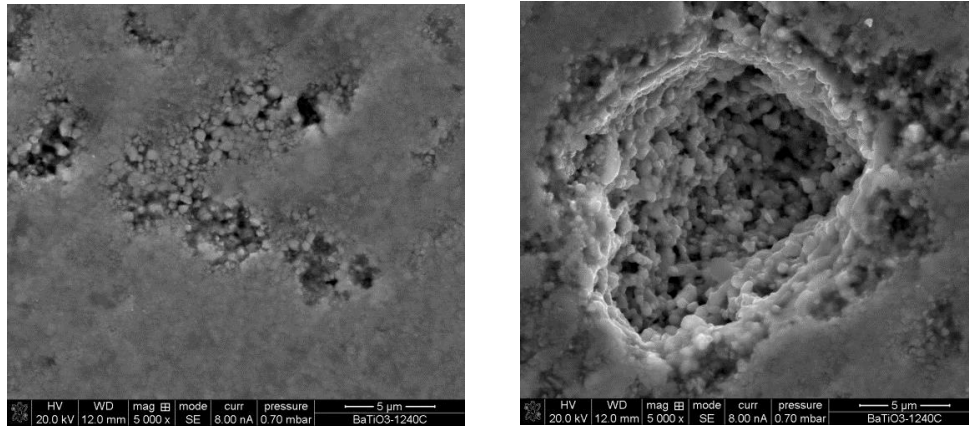


Figura 27. Micrografías MEB de BaTiO₃ puro

3.1.4 Dureza Vickers del cerámico BaTiO₃ puro

La prueba de dureza Vickers (HV) como se comentó se realizó mediante un durómetro de la marca Emco-Test, en la figura 28 se observa la huella del indentador Vickers que permite determinar la dureza del material.

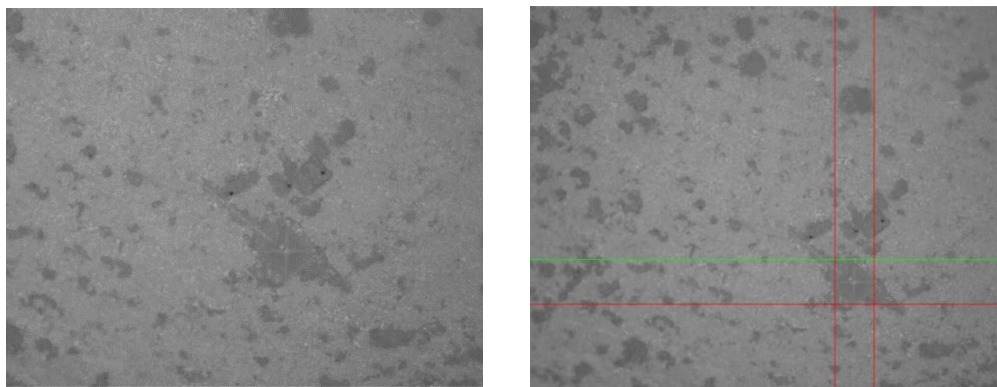


Figura 28. Micrografía de dureza HV

En la siguiente tabla 7 se muestran los resultados obtenidos de los valores de dureza, se realizaron 5 indentación en diferentes lugares de la muestra con una carga de 0.49 N, estos resultados se utilizarán como forma de referencia para tener una comparativa con las demás

muestras y poder analizar el posible cambio en esta propiedad los materiales con la adición de los metales.

Tabla 7. Datos de Dureza

BaTiO ₃ puro	Medición 1	Medición 2	Medición 3	Medición 4	Medición 5	Promedio
	373	268	460	444	364	301.8

En la figura 29 se muestra una gráfica con el comportamiento que tienen las 5 mediciones que se tomaron para esta muestra, cada indentación muestra un resultado distinto ya que al haber poros internos y externos esto hace que la dureza no sea la misma en toda la superficie de nuestro material haciendo que la dureza pueda variar, por esta razón se determina el promedio de la dureza.

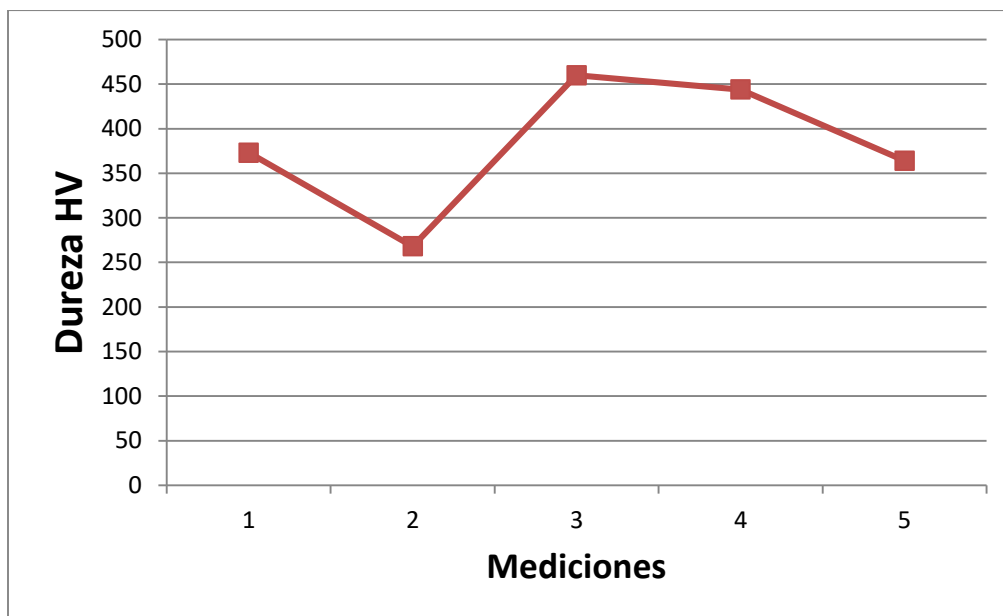


Figura 29. Gráfica de Dureza del compuesto BaTiO₃ puro

3.2 Cerámico compuesto de BaTiO₃ con 1% Ag y BaTiO₃ con 1% Cu

Aquí se discute y analizan los resultados obtenidos los resultados de los materiales fabricados con el refuerzo metálico del 1% en peso de los metales a partir de la metodología que se propuso que abarca desde la síntesis del material hasta las pruebas de las propiedades mecánicas y eléctricas.

3.2.1 Síntesis de los materiales BaTiO₃ con 1% Ag y BaTiO₃ con 1% Cu

Se tiene dos tipos de mediciones dimensionales, una en la muestra en verde que es cuando la muestra se ha compactado y la segunda es después del proceso de sinterización. Los primeros cambios que se pueden observar, son cambios en dimensiones y en el color de los materiales. En las tablas 8 y 9 se muestran el promedio de 5 medidas que fueron tomadas por muestra después del compactado y antes del proceso de sinterización, se tiene en cuenta que las condiciones del compactado son las mismas para ambas muestras. La información que se expone en la tabla sirve para determinar la densidad en verde y nos ayuda a tener una comparativa con las muestras después de sinterizar ya que estas cambian reduciendo sus dimensiones. De acuerdo a la información de las tablas se observa que los promedios en general en ambos materiales no cambian, mateniendo el mismo comportamiento.

Tabla 8. Dimensiones de la muestra BaTiO₃ + 1% Ag en verde

BaTiO ₃ +1%Ag	Diámetro (cm)	Espesor (cm)	Peso (gr)	Volumen (cm ³)
Pastilla 1	2.065	0.343	3.006	1.079
Pastilla 2	2.068	0.350	3.004	1.124
Pastilla 3	2.070	0.353	3.005	1.136
Pastilla 4	2.046	0.338	2.877	1.017
Promedio	2.0575	0.346	2.973	1.0892

Tabla 9. Dimensiones de la muestra BaTiO₃ + 1% Cu en verde

BaTiO ₃ +1%Cu	Diámetro (cm)	Espesor (cm)	Peso (gr)	Volumen (cm ³)
Pastilla 1	2.033	0.342	3.006	1.062
Pastilla 2	2.078	0.374	3.007	1.214
Pastilla 3	2.046	0.354	3.004	1.112
Pastilla 4	2.030	0.326	2.875	0.965
Promedio	2.046	0.349	2.973	1.088

Después del proceso de sinterización, las muestras en verde sufren cambios físicos por el efecto de la temperatura y el tiempo a la que estuvieron expuestas en el proceso de sinterización. Se mide su diámetro, espesor y masa para poder determinar la densidad y el porcentaje de contracción que tuvieron las muestras. En la tabla 10 y tabla 11 se muestran las medidas realizadas para cada uno de los sistemas con el respectivo tiempo de una hora de sinterización a 1240 °C para ambos sistemas.

Tabla 10. Dimensiones de la muestra BaTiO₃ + 1% Ag después del proceso de sinterización

BaTiO ₃ +1%Ag	Diámetro (cm)	Espesor (cm)	Peso (gr)	Volumen (cm ³)
Pastilla 1	1.7528	0.2684	2.923	0.647
Pastilla 2	1.7596	0.2684	2.925	0.652
Pastilla 3	1.7554	0.2704	2.907	0.654
Pastilla 4	1.7618	0.262	2.808	0.638
Promedio	1.7574	0.2673	2.890	0.647

Tabla 11. Dimensiones de la muestra BaTiO₃ + 1% Cu después del proceso de sinterización

BaTiO ₃ +1%Cu	Diámetro (cm)	Espesor (cm)	Peso (gr)	Volumen (cm ³)
Pastilla 1	1.703	0.284	2.960	0.648
Pastilla 2	1.705	0.295	2.958	0.674
Pastilla 3	1.638	0.274	2.961	0.577
Pastilla 4	1.671	0.276	2.839	0.605
Promedio	1.679	0.282	2.929	0.626

La densidad de cada una de las muestras se obtuvo mediante la densidad de Arquímedes, a continuación, se muestra en la tabla 12 y tabla 13 los resultados obtenidos de las muestras $\text{BaTiO}_3 + 1\% \text{ Cu}$ y $\text{BaTiO}_3 + 1\% \text{ Ag}$.

Tabla 12. Densidad de la muestra $\text{BaTiO}_3 + 1\% \text{ Cu}$

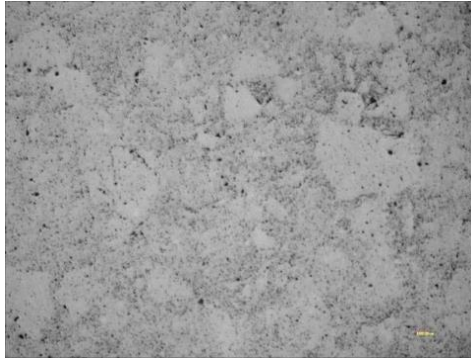
$\text{BaTiO}_3+1\%\text{Cu}$	Peso seco	Peso Suspendido	Peso Saturado	Temperatura Agua	Densidad
Pastilla 1	2.96	2.457	3.004	22 °C	5.8658839
Pastilla 2	2.961	2.458	3.002	22 °C	5.86786521

Tabla 13. Densidad de la muestra $\text{BaTiO}_3 + 1\% \text{ Ag}$

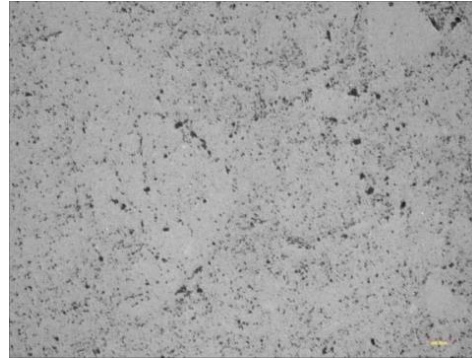
$\text{BaTiO}_3+1\%\text{Ag}$	Peso seco	Peso Suspendido	Peso Saturado	Temperatura Agua	Densidad
Pastilla 1	2.925	2.426	3.041	19 °C	5.84668647
Pastilla 2	2.907	2.412	3.018	19 °C	5.85765982

3.2.2 Microscopia óptica de los sistemas BaTiO_3 con 1% Ag y BaTiO_3 con 1% Cu

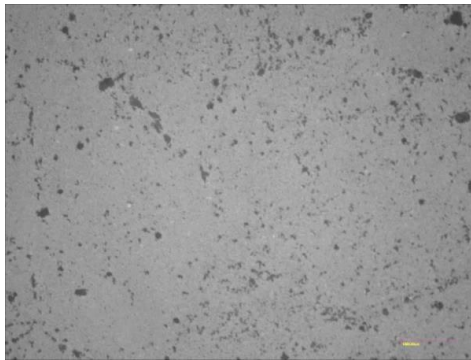
El análisis microestructural de los compuestos $\text{BaTiO}_3 - 1\% \text{ Ag}$ y $\text{BaTiO}_3 - 1\% \text{ Cu}$. En este apartado se pretende analizar la distribución de las fases de las partículas metálicas y de la matriz cerámica y también se analizará la porosidad del material de los compuestos ya sinterizados. En la figura 30 se muestra las imágenes del material BaTiO_3 con 1% Ag a magnificaciones de 5X, 10X, 20X y 50X y en la figura 31 se muestran las microfotografías del material BaTiO_3 con 1% Cu tomadas a los mismos aumentos que la muestra anterior.



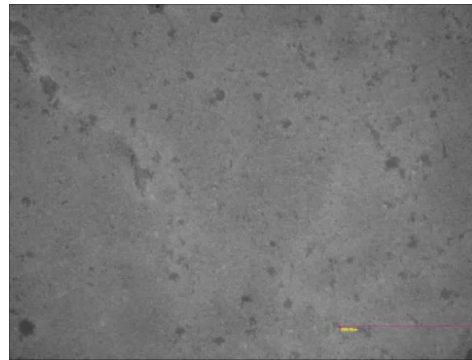
B) 5X



B) 10X

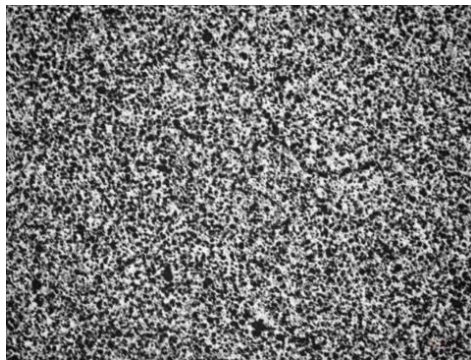


D) 20X

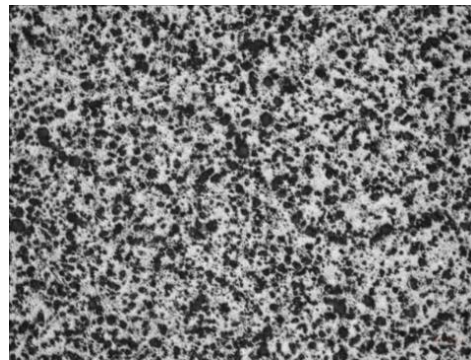


D) 50X

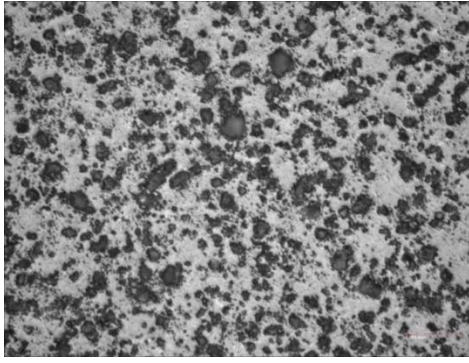
Figura 30. Microestructura de la muestra BaTiO₃ con 1% Ag a 5X, 10X, 20X y 50X



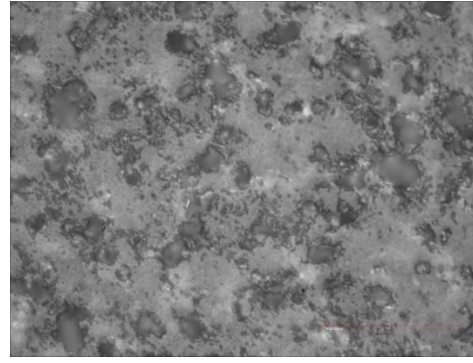
A) 5X



B) 10X



C) 20X



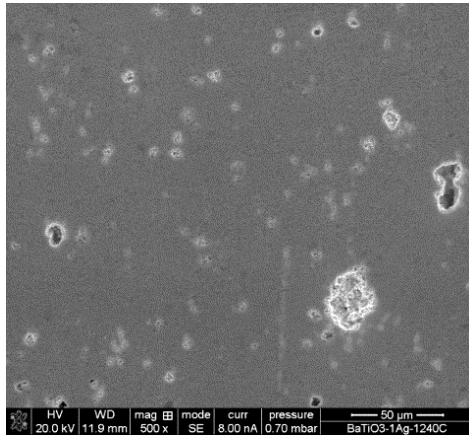
D) 50X

Figura 31. Microestructura de la muestra BaTiO_3 con 1% Cu a 5X, 10X, 20X y 50X

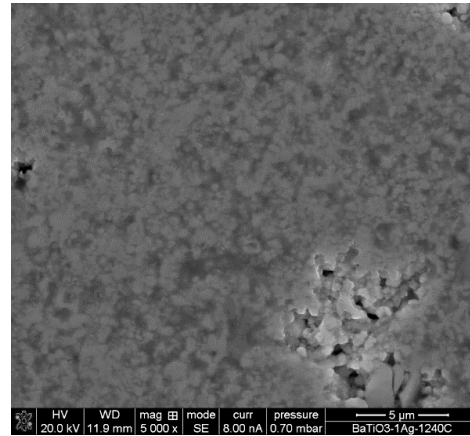
La diferencia más notoria que hay entre las dos muestras es la cantidad de poros y la forma de los poros, en las dos muestras se nota a un aumento de 50X, al revisar las muestras se puede notar cuenta que las dos muestras poseen dos fases, una clara que es la base cerámica de BaTiO_3 y la otra fase oscura que son los poros. Se puede notar que en la muestra de BaTiO_3 con 1% Cu con el aumento 50X la fase clara está en los límites de los poros.

3.2.3 Microscopia electrónica de Barrido de las muestras BaTiO_3 con 1% Ag y BaTiO_3 con 1% Cu

En la figura 32 y figura 33, se muestra la microestructura del material de BaTiO_3 con 1% Ag y BaTiO_3 con 1% Cu. En las imágenes se puede observar a más detalle la diferencia de la microestructura. Una de las diferencias más notorias que hay en estas imágenes se observa en los poros el tamaño y la distribución de ellos, hay más poros y con un mayor tamaño en la muestra de Cu, a la vez se puede observar que en la muestra de Cu hubo una cristalización en el material.

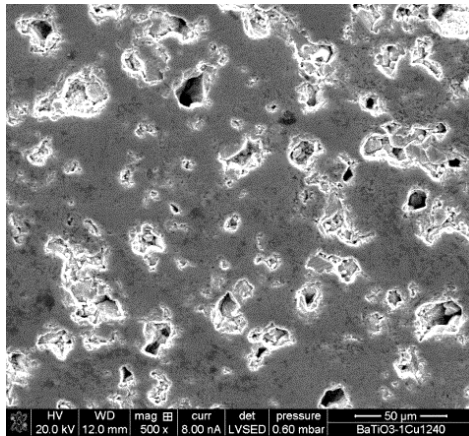


A) Micrografía a 500X

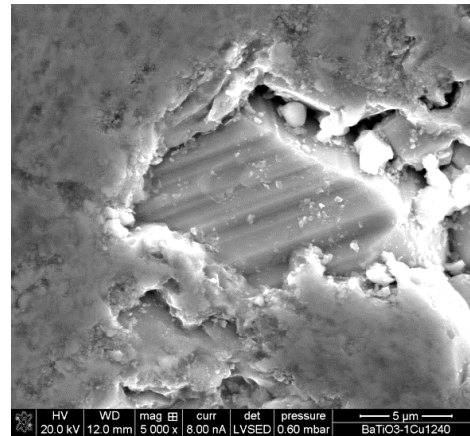


B) Micrografía a 5000X

Figura 32. Micrografías MEB de la muestra BaTiO₃ con 1% Ag



A) Micrografía a 500x

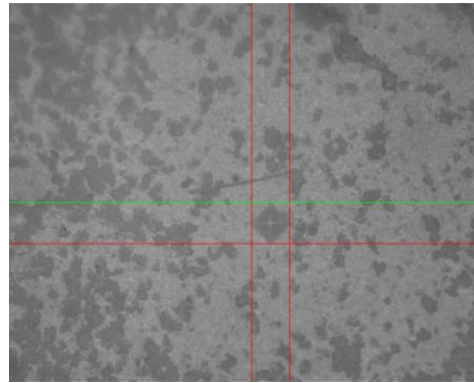
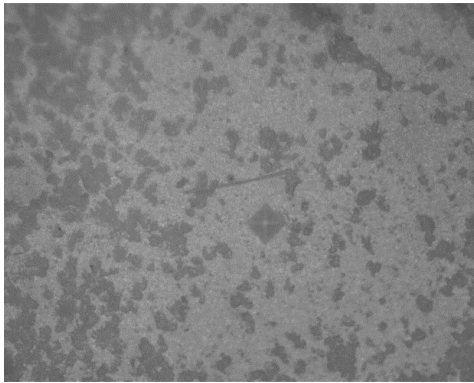


B) Micrografía a 5000X

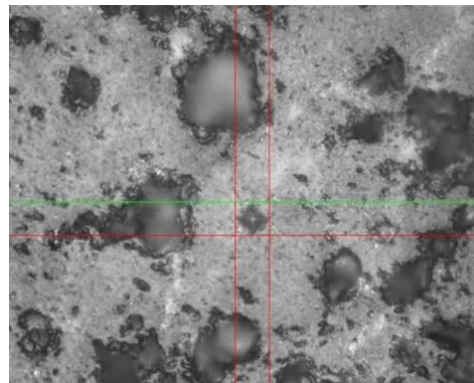
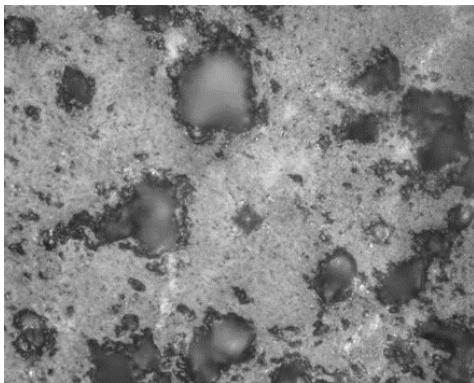
Figura 33. Micrografías MEB de la muestra BaTiO₃ con 1% Cu

3.2.4 Dureza Vickers y tenacidad a la fractura de las muestras BaTiO₃ con 1% Ag y BaTiO₃ con 1% Cu

En la figura 34 se muestra la huella dejada por el indentador en ambas muestras para posteriormente medir dicha huella. Se les realizó 5 medidas por muestra para obtener un promedio de cada una de ellas.



BaTiO₃ con 1% Ag



BaTiO₃ con 1% Cu

Figura 34. Micrografía de la prueba de dureza HV

En la tabla 14 y tabla 15 se muestran los resultados de la prueba de dureza de las muestras sinterizadas 1% Ag y 1% Cu.

Tabla 14. Datos de Dureza de la muestra BaTiO₃ + 1% Ag

BaTiO ₃ +1%Ag	Medición 1	Medición 2	Medición 3	Medición 4	Medición 5	Promedio
	531	491	482	510	499	502.6

Tabla 15. Datos de Dureza de la muestra BaTiO₃ + 1% Cu

BaTiO ₃ +1%Cu	Medición 1	Medición 2	Medición 3	Medición 4	Medición 5	Promedio
	600	626	600	684	531	608.2

En la figura 35 se muestra una gráfica con el comportamiento de los valores de la dureza que se reportan en las tablas anteriores. De acuerdo a este comportamiento podemos observar que el valor más alto de dureza en estos dos sistemas es para la composición de BaTiO₃ + 1% Cu y el material con el que cuenta los valores más bajos es sistema BaTiO₃ + 1% Ag.

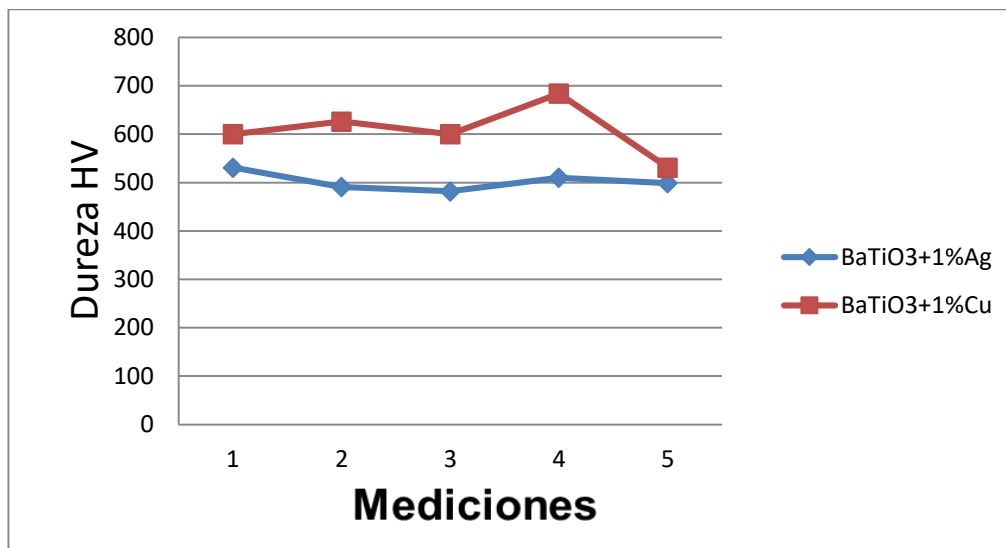


Figura 35. Grafica de comparación de dureza de las muestras BaTiO₃ + 1% Ag y BaTiO₃ + 1% Cu

En la tabla 16 y tabla 17 se muestran los resultados obtenidos de la tenacidad a la fractura de los sistemas que se estudian BaTiO₃ + 1% Ag y BaTiO₃ + 1% Cu, con el respectivo resultado con cada una de las ecuaciones mencionadas en el desarrollo experimental.

Tabla 16. Datos de Tenacidad a la fractura BaTiO₃ + 1% Ag

BaTiO ₃ +1%Ag	LAWN-EVANS	LAWN	EVANS CHARLES	ANTIS-LAWN	JIS	NIHARA	Promedio
	0.83	0.86	0.89	0.94	1.32	1.06	0.97

Tabla 17. Datos de Tenacidad a la fractura BaTiO₃ + 1% Cu

BaTiO ₃ +1%Cu	LAWN- EVANS	LAWN	EVANS CHARLES	ANTIS- LAWN	JIS	NIHARA	Promedio
	0.75	0.78	0.81	0.86	1.20	0.97	0.895

A continuación, se muestra una gráfica comparativa de las tablas anteriores, en la cual se puede observar que la muestra de BaTiO₃ + 1% Ag cuenta con mejores propiedades para resistir fallas mecánicas esto puede darse ya que la plata es más maleable y el cobre al ser más duro que la plata puede ser más susceptible a las rupturas en su superficie.

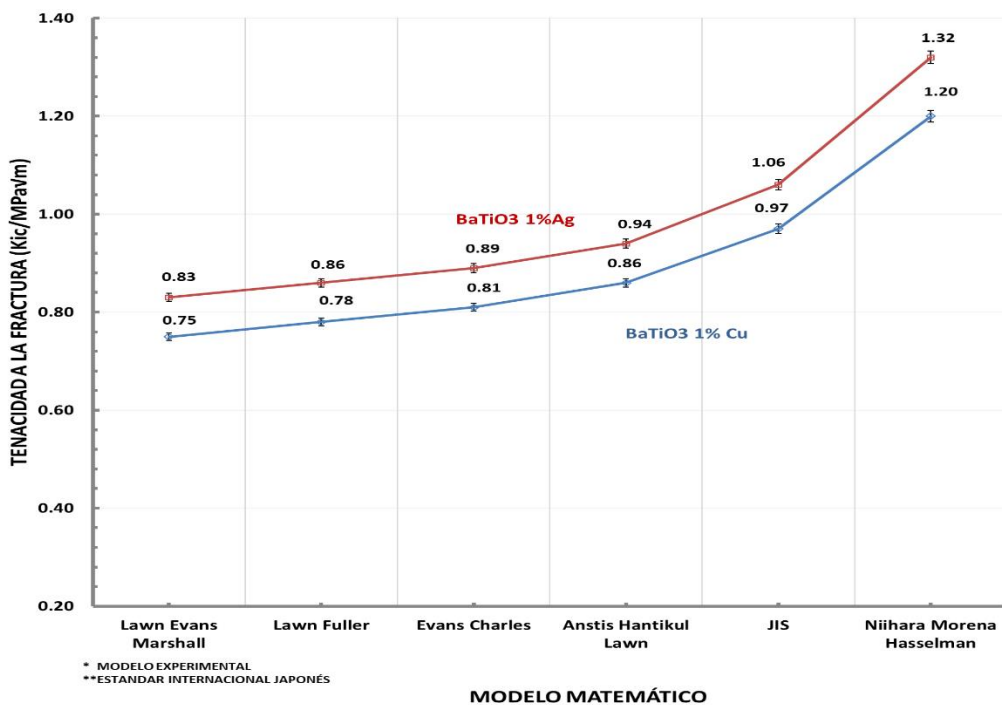


Figura 36. Gráfica de comparación de tenacidad a la fractura de las muestras BaTiO₃ + 1% Ag y BaTiO₃ + 1% Cu.

3.2.5 Caracterización eléctrica del cerámico compuesto de BaTiO₃ con 1% Ag y BaTiO₃ con 1% Cu

Se realizaron medidas con las siguientes frecuencias que van desde 1 Hz hasta 15 MHz, se realizaron 10 medidas para poder tener una gráfica completa. A continuación, se muestran en la tabla 18 los resultados obtenidos para realizar el diagrama de bode.

Tabla 18. Datos para el diagrama de bode BaTiO₃+1%Ag y BaTiO₃+1%Cu

BaTiO ₃ +1%Ag	Amplitud	Bode	BaTiO ₃ +1%Cu	Amplitud	Bode
1Hz	1.06097561	0.514108	1KHz	1.01142857	0.09870435
10Hz	1.06748466	0.56723288	10KHz	1.01142857	0.09870435
100Hz	1.06748466	0.56723288	100KHz	1.01142857	0.09870435
300Hz	1.04294479	0.36522364	300KHz	0.97142857	-0.025178255
600Hz	0.97546012	-0.2158096	600KHz	0.90285714	-0.88761923
900Hz	0.88957055	-1.01639204	900KHz	0.81142857	-1.81499409
1KHz	0.86503067	-1.25936983	1KHz	0.8571429	-1.87637872
10KHz	0.2392638	-12.4224599	10KHz	0.23563218	-12.5553078
100KHz	0.19018405	-14.4165182	100KHz	0.17816092	-14.9837511
300KHz	0.16564417	-15.6164768	300KHz	0.16091954	-15.8678243
600KHz	0.16564417	-15.6164768	600KHz	0.14534884	-16.7517688
900KHz	0.16564417	-15.6164768	900KHz	0.1627907	-15.7674083
1MHz	0.16564417	-15.6164768	1MHz	0.1627907	-15.7674083
10MHz	0.22352941	-13.0133065	10MHz	0.19672131	-14.1229718
15MHz	0.21025641	-13.5450151	15MHz	0.21153846	-13.4922132

A continuación, se muestra una gráfica comparativa de la tabla 18, en la cual podemos observar que las dos muestras se comportan de una manera muy similar, con los datos obtenidos podemos observar que la muestra de Ag es 3.09% mayor que la de Cu en amplitud. ver figura 37. Esto sucede gracias a que la plata tiene una conductividad eléctrica más alta que la del cobre y al tener un porcentaje pequeño no se nota mucha variación en su amplitud.

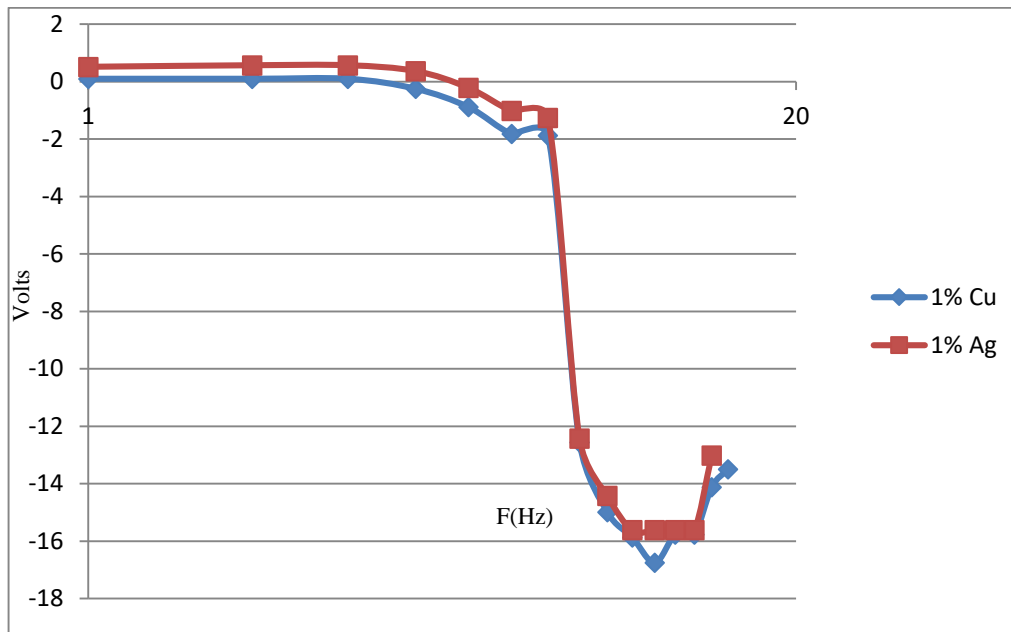


Figura 37. Grafica comparativa del diagrama de bode para las muestras BaTiO₃ + 1% Ag y BaTiO₃ + 1% Cu

3.3 Cerámico compuesto de BaTiO₃ con 3% Ag y BaTiO₃ con 3% Cu

En esta sección se discuten y analizan los resultados que se han obtenido de la adición de metales de plata y cobre a una base cerámica de BaTiO₃, el porcentaje de metal que sirve como refuerzo en estas muestras fue del 3% Ag y 3% Cu en peso. La metodología que se utilizó para la fabricación de las muestras fue la propuesta en los capítulos anteriores y la cual se ha usado en las anteriores muestras que va desde la síntesis del material hasta la determinación de las propiedades mecánicas.

3.3.1 Síntesis de los materiales BaTiO₃ con 3% Ag y BaTiO₃ con 3%

Estos dos sistemas al igual que el cerámico puro se fabricó a partir del mismo proceso descrito en el capítulo 3, la intención es comparar el cambio que resulto entre el cerámico puro y los dos sistemas que contiene metal al igual que hacer una comparativa entre los dos sistemas con refuerzo metálico.

Se tiene dos tipos de mediciones, una que es en la muestra en verde que es cuando la muestra se a compactado, pero aún no entra al proceso de sinterización y la segunda es después del proceso de sinterización. Los primeros cambios que se pueden observar son cambios en dimensiones y en el color de los materiales. En las siguientes tablas 19 y 20 se muestran el promedio de 5 medidas que fueron tomadas por pieza después del compactado y antes del proceso de sinterización, se tiene en cuenta que las condiciones del compactado son las mismas para ambas muestras. La información que se expone en la tabla sirve para determinar la densidad en verde y ayuda a tener una comparativa con la densidad que se alcanza después de que las muestras son sinterizadas.

Tabla 19. Dimensiones de la muestra BaTiO₃ + 3% Ag en verde

BaTiO ₃ +3%Ag	Diámetro (cm)	Espesor (cm)	Peso (gr)	Volumen (cm ³)
Pastilla 1	2.067	0.350	3.008	1.1744
Pastilla 2	2.062	0.347	3.003	1.1587
Pastilla 3	2.052	0.340	3.006	1.1244
Pastilla 4	2.043	0.327	2.893	1.0719
Promedio	2.056	0.34	2.977	1.1323

Tabla 20. Dimensiones de la muestra BaTiO₃ + 3% Cu en verde

BaTiO ₃ +3%Cu	Diámetro (cm)	Espesor (cm)	Peso (gr)	Volumen (cm ³)
Pastilla 1	2.002	0.394	3.007	1.2402
Pastilla 2	2.071	0.348	3.008	1.1722
Pastilla 3	2.025	0.367	3.006	1.1819
Pastilla 4	2.070	0.335	2.884	1.1273
Promedio	2.042	0.361	2.976	1.1804

Después del proceso de sinterización, las muestras en verde sufren cambios físicos por el efecto de la temperatura y el tiempo a la que estuvieron expuestas en el proceso de sinterización. Se mide su diámetro, espesor y masa para poder determinar la densidad y el porcentaje de contracción que tuvieron las muestras. En la tabla 21 y tabla 22 se muestran las medidas realizadas para cada una de los sistemas con el respectivo tiempo de sinterización de 1240 °C para ambos sistemas esto para tener la comparativa de los cambios de las muestras que se presentaron en el proceso de sinterización.

Tabla 21. Dimensiones de la muestra BaTiO₃ + 3% Ag después del proceso de sinterización

BaTiO ₃ +3%Ag	Diámetro (cm)	Espesor (cm)	Peso (gr)	Volumen (cm ³)
Pastilla 1	1.7646	0.274	2.865	0.670
Pastilla 2	1.748	0.223	2.389	0.535
Pastilla 3	1.749	0.256	2.758	0.615
Pastilla 4	1.742	0.217	2.293	0.517
Promedio	1.750	0.242	2.576	0.584

Tabla 22. Dimensiones de la muestra BaTiO₃ + 3% Cu después del proceso de sinterización

BaTiO ₃ +3%Cu	Diámetro (cm)	Espesor (cm)	Peso (gr)	Volumen (cm ³)
Pastilla 1	1.7048	0.283	2.865	0.647
Pastilla 2	1.6904	0.262	2.863	0.589
Pastilla 3	1.6652	0.272	2.871	0.592
Pastilla 4	1.6962	0.262	2.757	0.593
Promedio	1.68915	0.26975	2.839	0.60525

La densidad de cada una de las muestras se obtuvo mediante la densidad de Arquímedes, a continuación, se muestra en la tabla 23 y tabla 24 los resultados obtenidos de las muestras BaTiO₃ + 3% Cu y BaTiO₃ + 3% Ag, en este proceso se tomaron las dos mejores pastillas de cada muestra.

Tabla 23. Densidad de la muestra BaTiO₃ + 3% Cu

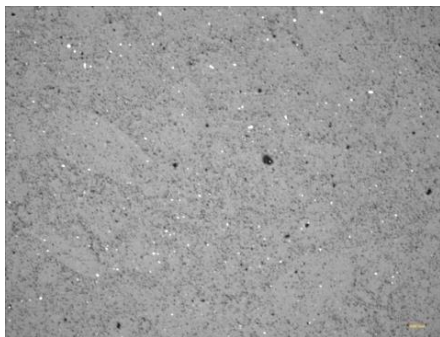
BaTiO ₃ +3%Cu	Peso seco	Peso Suspendido	Peso Saturado	Temperatura Agua	Densidad
Pastilla 2	2.863	2.342	2.876	20 °C	5.48008079
Pastilla 3	2.871	2.344	2.888	20 °C	5.43283782

Tabla 24. Densidad de la muestra BaTiO₃ + 3% Ag

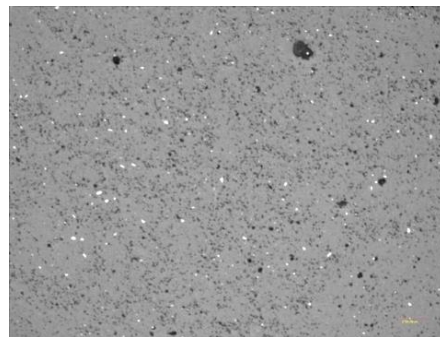
BaTiO ₃ +3%Ag	Peso seco	Peso Suspendido	Peso Saturado	Temperatura Agua	Densidad
Pastilla 1	2.865	2.367	2.958	24 °C	5.73189036
Pastilla 4	2.295	1.899	2.364	24 °C	5.77416818

3.3.2 Microscopia óptica de los sistemas BaTiO₃ con 3% Ag y BaTiO₃ con 3% Cu

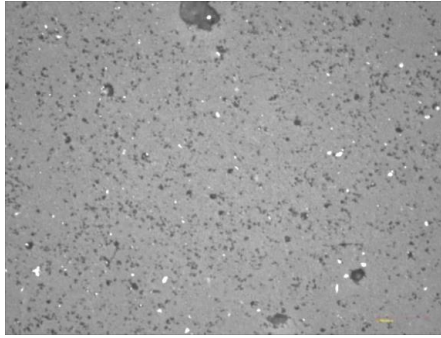
En la figura 38 y figura 39 se muestra las fotografías del material BaTiO₃ con 3% Ag tomadas con los aumentos 5X, 10X, 20X y 50X respectivamente y en la figura 39 se muestran las fotografías del material BaTiO₃ con 3% Cu tomadas con los mismos aumentos que la muestra anterior.



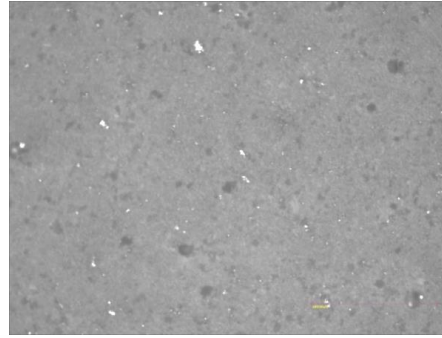
A) 5X



B) 10X

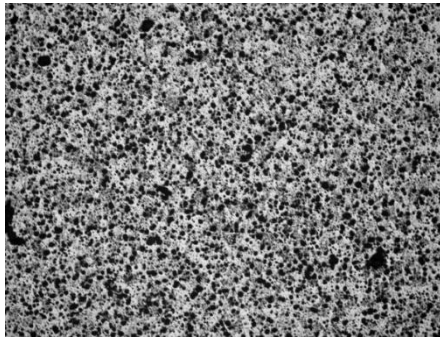


E) 20X

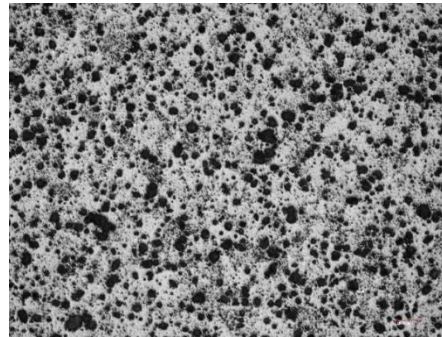


D) 50X

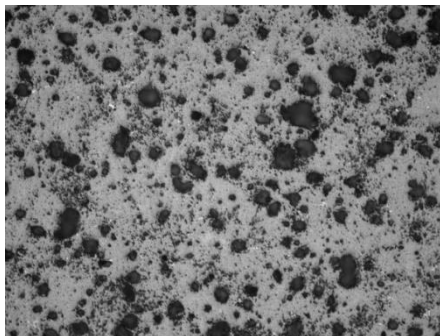
Figura 38. Microestructura de la muestra BaTiO_3 con 3% Ag a 5X, 10X, 20X y 50X



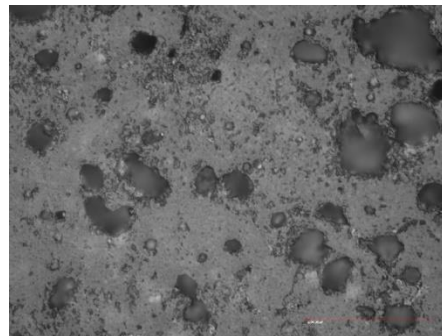
A) 5X



B) 10X



C) 20X



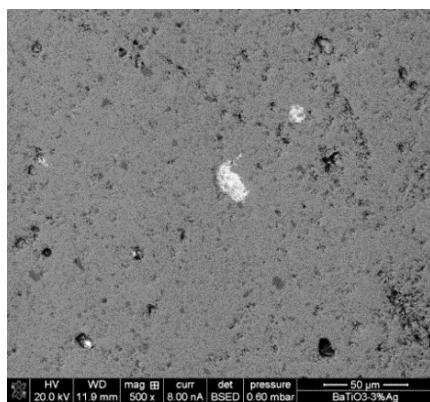
D) 50X

Figura 39. Microestructura de la muestra BaTiO_3 con 3% Cu a 5X, 10X, 20X y 50X

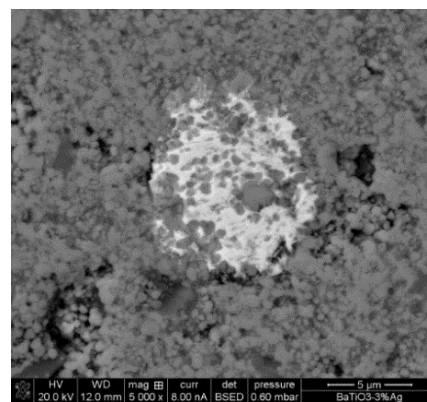
La diferencia que hay entre esas dos muestras aún sigue siendo la porosidad el tamaño y la distribución de los poros que es mayor en las muestras de cobre que en la muestra de plata.

3.3.3 Microscopia electrónica de Barrido de las muestras BaTiO₃ con 3% Ag y BaTiO₃ con 3% Cu

En la figura 40 y 41, se muestra la microestructura del material de BaTiO₃ con 3% Ag y BaTiO₃ con 3% Cu. En las fotografías se puede observar que se tiene inclusiones de plata, estas son las zonas blancas, esto solo se puede observar en un porcentaje de 3% ya que a un porcentaje menor es más difícil o no se puede observar este tipo de inclusiones de plata, en la figura 41 se puede observar en las partes oscuras una fase del cobre que se conoce como Cuprita, en la figura 42 se muestra un difractograma en la cual se identifica la fase de cuprita que se presentan en esta muestra, se observa que los picos resaltados en azul son de material de BaTiO₃ y los picos resaltados en verde es la cuprita, esto se pudo observar en el porcentaje de 3% ya que en un porcentaje menor no lo presenta.

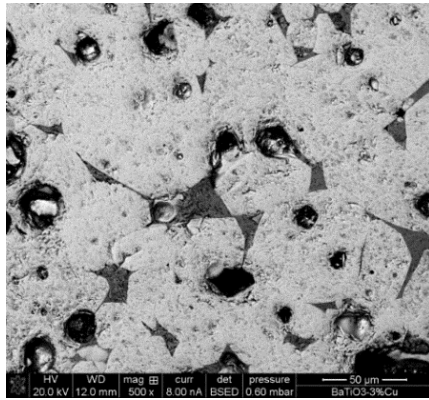


A) Micrografía a 500X

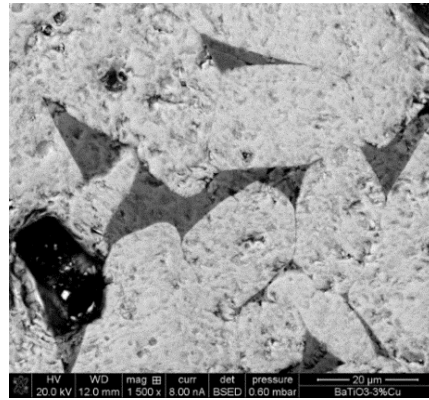


B) Micrografía a 5000X

Figura 40. Micrografías MEB de la muestra BaTiO₃ con 3% Ag



A) Micrografía a 500x



B) Micrografía a 1500X

Figura 41. Micrografías MEB de la muestra BaTiO₃ con 3% Cu

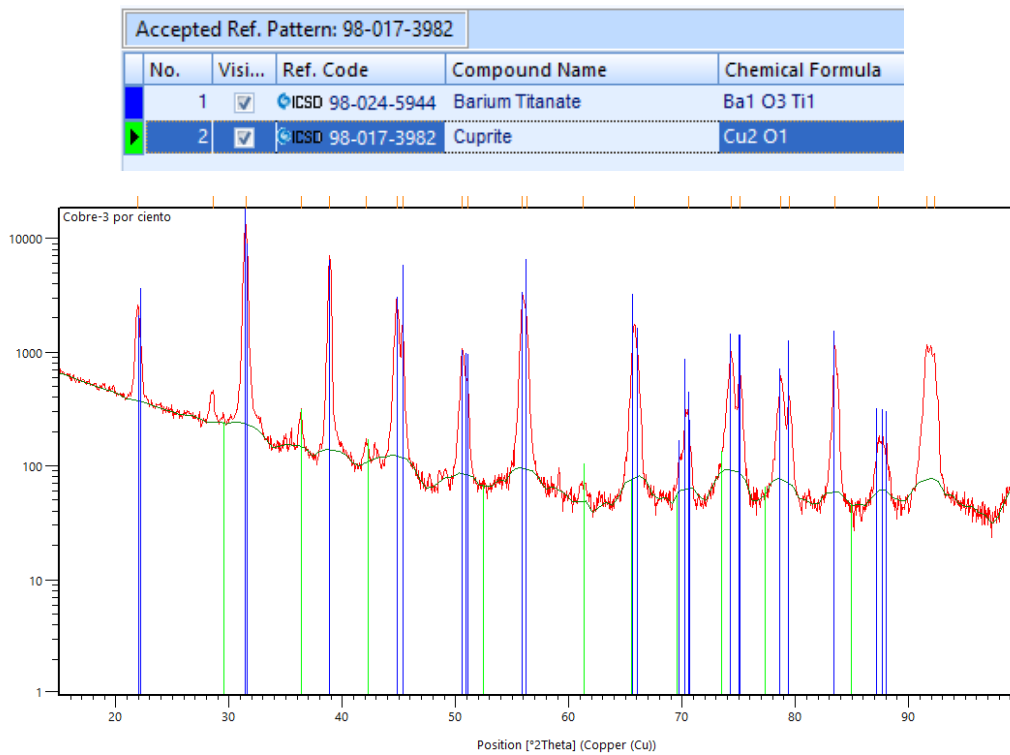
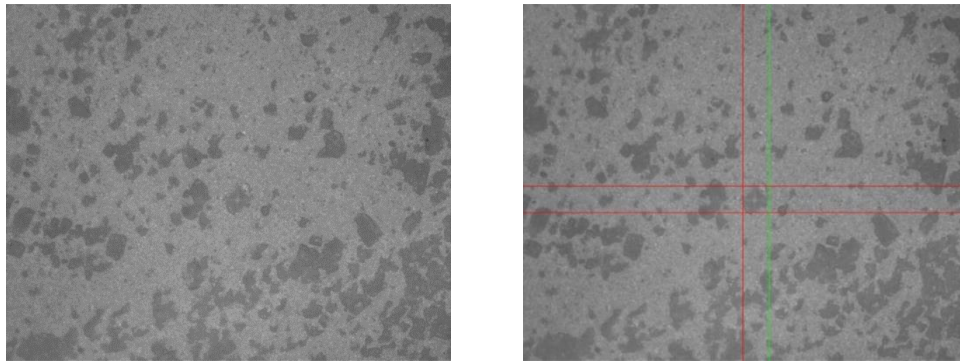


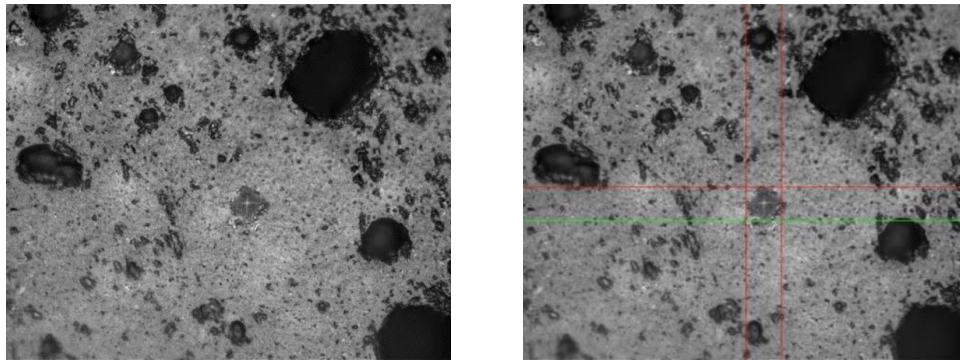
Figura 42. Difractograma de la muestra BaTiO₃-3% Cu

3.3.4 Dureza Vickers y tenacidad a la fractura de las muestras BaTiO₃ con 3% Ag y BaTiO₃ con 3% Cu

En la figura 43 se muestra la indentación en ambas muestras para posteriormente medir dicha huella. Se les realizó 5 medidas por muestra para obtener un promedio de cada una de ellas.



BaTiO₃ con 3% Ag



BaTiO₃ con 3% Cu

Figura 43. Micrografía de la prueba de dureza HV

En la tabla 25 y tabla 26 se muestran los resultados de la prueba de dureza de las muestras sinterizadas que se obtuvieron por medio de la prueba con el microdurómetro.

Tabla 25. Resultados de Dureza de la muestra BaTiO₃ + 3% Ag

BaTiO ₃ +3%Ag	Medición 1	Medición 2	Medición 3	Medición 4	Medición 5	Promedio
	469	429	683	508	495	516.8

Tabla 26. Resultados de Dureza de la muestra BaTiO₃ + 3% Cu

BaTiO ₃ +3%Cu	Medición 1	Medición 2	Medición 3	Medición 4	Medición 5	Promedio
	700	553	669	768	570	652

En la figura 44 se muestra el gráfico con la tendencia de los valores de la dureza que se reportan en las tablas anteriores. De acuerdo a este comportamiento es posible observar que los valores más altos de dureza en estos dos sistemas es la composición de BaTiO₃ + 3% Cu y el material con el que cuenta los valores más bajos es el sistema BaTiO₃ + 3% Ag.

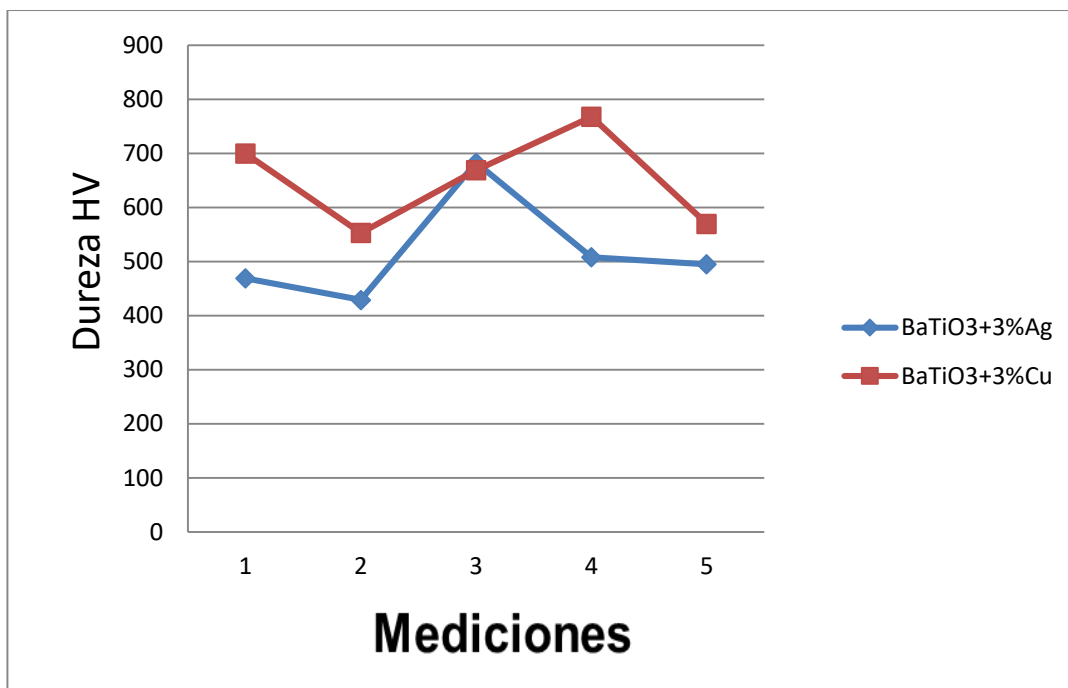


Figura 44. Comparación de dureza de las muestras BaTiO₃ + 3% Ag y BaTiO₃ + 3% Cu

En las tablas 27 y 28 se muestran los resultados obtenidos de la tenacidad a la fractura de los sistemas que se estudiaron ($\text{BaTiO}_3 + 3\% \text{ Ag}$ y $\text{BaTiO}_3 + 3\% \text{ Cu}$).

Tabla 27. Resultados de Tenacidad a la fractura $\text{BaTiO}_3 + 3\% \text{ Ag}$

$\text{BaTiO}_3+3\%\text{Ag}$	LAWN- EVANS	LAWN	EVANS CHARLES	ANTIS- LAWN	JIS	NIHARA	Promedio
	0.79	0.82	0.85	0.90	1.02	1.27	0.941

Tabla 28. Resultados de Tenacidad a la fractura $\text{BaTiO}_3 + 3\% \text{ Cu}$

$\text{BaTiO}_3+3\%\text{Cu}$	LAWN- EVANS	LAWN	EVANS CHARLES	ANTIS- LAWN	JIS	NIHARA	Promedio
	0.86	0.89	0.92	0.98	1.11	1.38	1.023

A continuación, se muestra una gráfica comparativa en la cual se puede observar los resultados de las tablas 27 y 28, en donde se muestra que el $\text{BaTiO}_3 + 3\% \text{ Cu}$ tiene mejores propiedades para resistir fallas mecánicas es gracias a la cantidad de poros que se encuentran en la muestra de $\text{BaTiO}_3 + 3\% \text{ Cu}$ ya que al contar con una mayor porosidad la fractura no puede transmitirse con mucha facilidad en la superficie. Si no que la fractura sería muy pequeña gracias a que los poros no dejan que la fractura se propague demasiado.

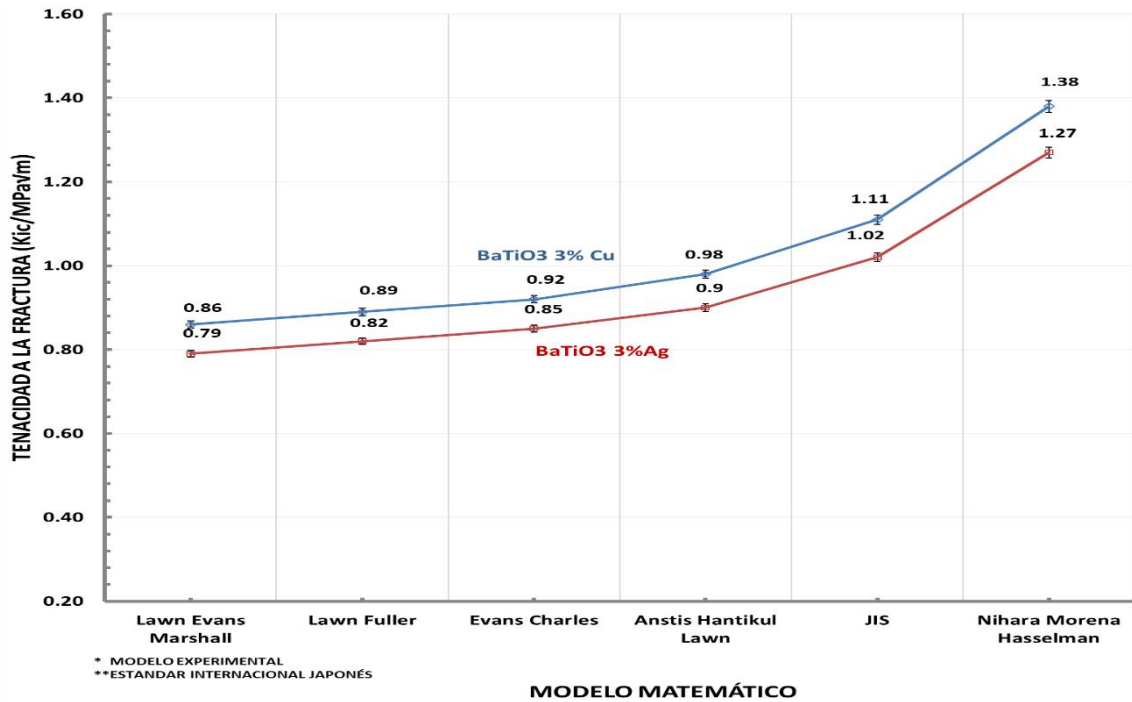


Figura 45. Grafica de comparación de tenacidad a la fractura de las muestras BaTiO₃ + 3% Ag y BaTiO₃ + 3% Cu

3.3.5 Caracterización eléctrica del cerámico compuesto de BaTiO₃ con 3% Ag y BaTiO₃ con 3% Cu

Se realizaron las medidas con las siguientes frecuencias que van desde 1Hz hasta 15Mz, se realizaron 10 medidas para poder tener una gráfica completa. A continuación, se muestran la tabla 29 con los resultados obtenidos para realizar el diagrama de bode.

Tabla 29. Resultados para el diagrama de bode BaTiO₃+3%Ag y BaTiO₃+3%Cu

BaTiO ₃ +3%Ag	Amplitud	Bode	BaTiO ₃ +3%Cu	Amplitud	Bode
1Hz	0.81920904	-1.73210528	1KHz	0.98870056	-0.09870435
10Hz	0.73446328	-2.68059828	10KHz	0.98305085	-0.14848035
100Hz	0.51977401	-5.68370878	100KHz	0.98870056	-0.09870435
300Hz	0.39548023	-8.05750453	300KHz	0.96045198	-0.3504869
600Hz	0.30734463	-10.2474873	600KHz	0.90960452	-0.82294781
900Hz	0.25423729	-11.8952151	900KHz	0.82857143	-1.63340093
1KHz	0.25423729	-11.8952121	1KHz	0.80571429	-1.87637872
10KHz	0.11299435	-18.9388654	10KHz	0.24	-12.3957752
100KHz	0.12241379	-18.2433929	100KHz	0.17816092	-14.9837511
300KHz	0.12586207	-18.0021027	300KHz	0.16091954	-15.8678243
600KHz	0.13333333	-17.5012253	600KHz	0.15517241	-16.1837097
900KHz	0.13678161	-17.2794458	900KHz	0.16091954	-15.8678243
1MHz	0.14022989	-17.0631884	1MHz	0.16091954	-15.8678243
10MHz	0.18324607	-14.7393065	10MHz	0.20765027	-13.6533499
15MHz	0.19466667	-14.2141682	15MHz	0.17180617	-15.299225

A continuación, se muestra en la gráfica 46, una comparación de la tabla 29, en la cual se puede observar que la muestra con 3% Cu cuenta con un 23.10% de aumento en la amplitud de frecuencia con respecto a la muestra con 3% Ag; es decir, el material con 3% Cu tiene una mejor magnitud de la señal que la muestra que contiene plata. Esto se puede deberse a que la muestra que contiene cobre, además forma la fase cuprita, esto posiblemente pudo aumentar su capacidad eléctrica.

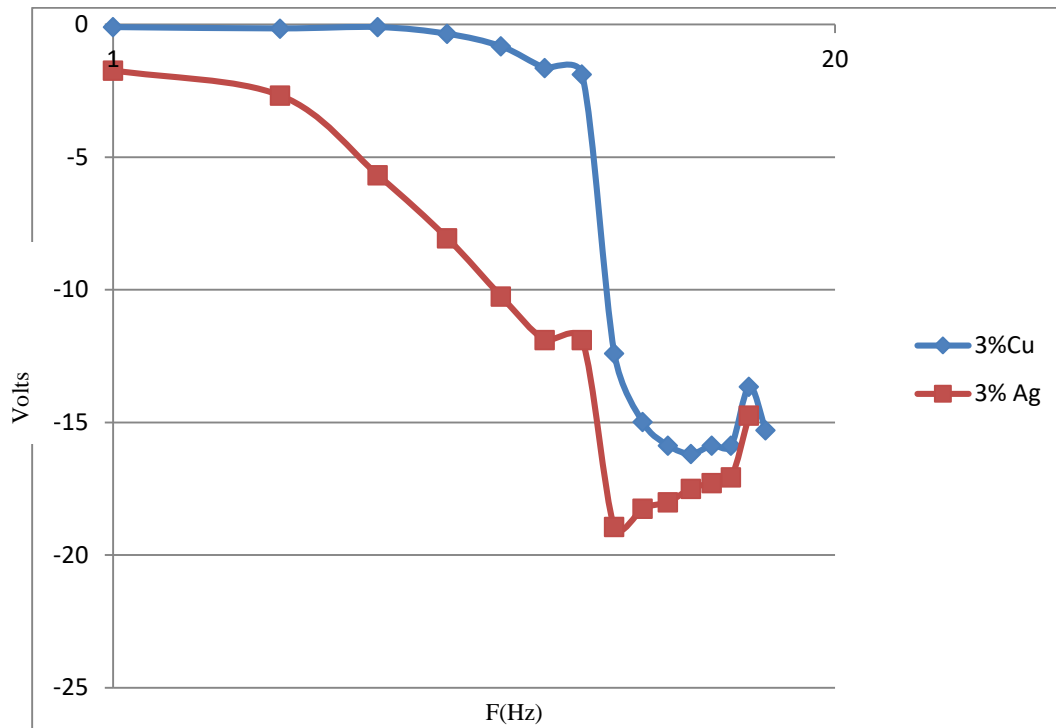


Figura 46. Grafica de comparativa del diagrama de bode para las muestras BaTiO₃ + 3% Ag y BaTiO₃ + 3% Cu

3.4 Cerámico compuesto de BaTiO₃ con 1% Ag&Cu y BaTiO₃ con 3% Ag&Cu

Al igual que en los casos anteriores en este apartado se discuten y analizan los resultados que se han obtenido de la adición de metales de plata y cobre a una base cerámica de BaTiO₃, el porcentaje de metal que sirve como refuerzo en estas muestras fue del 1% Ag&Cu (0.5% de Ag y 0.5% de Cu) y 3% Ag&Cu (1.5% de Ag y 1.5% de Cu) en peso. La metodología que se utilizó para la obtención de las muestras fue la propuesta en los capítulos anteriores y la cual se ha usado en las anteriores muestras que va desde la síntesis del material hasta la determinación de las propiedades mecánicas.

3.4.1 Síntesis de los materiales BaTiO₃ con 1% Ag&Cu y BaTiO₃ con 3% Ag&Cu

La intención es comparar el cambio que resulto entre el cerámico puro y los dos sistemas que contiene metal al igual que hacer una comparativa entre los dos sistemas con refuerzo metálico.

Se tiene dos tipos de mediciones, una que es en la muestra en verde que es cuando la muestra se ha compactado, y la segunda es después del proceso de sinterización. Los primeros cambios que se pueden observar son las dimensiones y en el color de los materiales. En la tabla 30 y tabla 31 se muestran el promedio de 5 medidas que fueron tomadas por pieza después del compactado y antes del proceso de sinterización, se tiene en cuenta que las condiciones del compactado son las mismas para ambas muestras. La información que se expone en la tabla 30 y tabla 31 nos sirve para determinar la densidad en verde y ayuda a tener una comparativa con la densidad que se alcanza después de que las muestras son sinterizadas.

Tabla 30. Dimensiones de la muestra BaTiO₃ + 1% Ag&Cu en verde

BaTiO ₃ +1%AgCu	Diámetro (cm)	Espesor (cm)	Peso (gr)	Volumen (cm ³)
Pastilla 1	2.029	0.349	3.004	1.5843
Pastilla 2	2.069	0.320	3.003	1.0758
Pastilla 3	2.024	0.315	3.005	1.0134
Pastilla 4	2.013	0.336	2.850	1.0693
Promedio	2.033	0.330	2.965	1.1857

Tabla 31. Dimensiones de la muestra BaTiO₃ + 3% Ag&Cu en verde

BaTiO ₃ +3%AgCu	Diámetro (cm)	Espesor (cm)	Peso (gr)	Volumen (cm ³)
Pastilla 1	2.046	0.357	3.001	1.1737
Pastilla 2	2.012	0.365	3.002	1.1604
Pastilla 3	2.021	0.312	3.111	1.0008
Pastilla 4	2.031	0.307	2.727	0.9946
Promedio	2.075	0.335	2.960	1.0841

Después del proceso de sinterización, las muestras en verde sufren cambios físicos por el efecto de la temperatura y el tiempo a la que estuvieron expuestas en el proceso de sinterización. Se mide su diámetro, espesor y masa para poder determinar la densidad y el porcentaje de contracción que tuvieron las muestras. En la tabla 32 y tabla 33 se muestran las medidas realizadas para cada una de los sistemas con el respectivo tiempo de sinterización de 1240°C para ambos sistemas.

Tabla 32. Dimensiones de la BaTiO₃ + 1% Ag&Cu después del proceso de sinterización

BaTiO ₃ +1%AgCu	Diámetro (cm)	Espesor (cm)	Peso (gr)	Volumen (cm ³)
Pastilla 1	1.666	0.271	2.882	0.590
Pastilla 2	1.662	0.265	2.970	0.574
Pastilla 3	1.678	0.274	2.980	0.605
Pastilla 4	1.677	0.262	2.882	0.578
Promedio	1.670	0.268	2.928	0.586

Tabla 33. Dimensiones de la muestra BaTiO₃ + 3% Ag&Cu después del proceso de sinterización

BaTiO ₃ +3%AgCu	Diámetro (cm)	Espesor (cm)	Peso (gr)	Volumen (cm ³)
Pastilla 1	1.678	0.275	2.899	0.608
Pastilla 2	1.685	0.263	2.962	0.586
Pastilla 3	1.668	0.273	2.919	0.596
Pastilla 4	1.677	0.234	2.614	0.510
Promedio	1.677	0.261	2.848	0.575

La densidad de cada una de las muestras se obtuvo mediante la densidad de Arquímedes, a continuación, se muestra en la tabla 34 y tabla 35 los resultados obtenidos de las muestras BaTiO₃ + 1%Ag&Cu y BaTiO₃ + 3% Ag&Cu, en este proceso se tomaron las dos mejores pastillas de cada muestra.

Tabla 34. Densidad de la muestra BaTiO₃ + 1% Ag&Cu

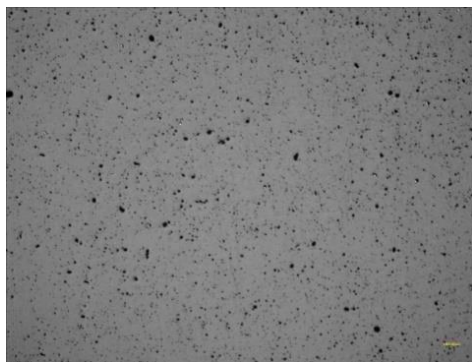
BaTiO ₃ +1%Ag&Cu	Peso seco	Peso Suspendido	Peso Saturado	Temperatura Agua	Densidad
Pastilla 1	2.935	2.426	2.945	21 °C	5.74907171
Pastilla 4	2.807	2.312	2.812	21 °C	5.55.313535

Tabla 35. Densidad de la muestra BaTiO₃ + 3% Ag&Cu

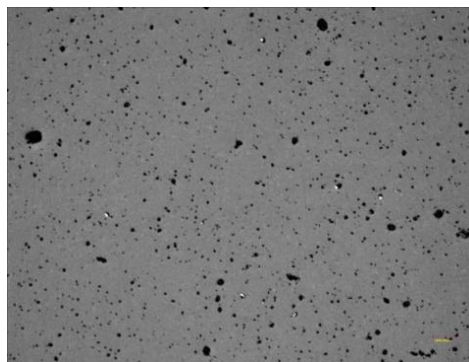
BaTiO ₃ +3%Ag&Cu	Peso seco	Peso Suspendido	Peso Saturado	Temperatura Agua	Densidad
Pastilla 2	2.969	2.43	2.969	24 °C	5.54726662
Pastilla 4	2.614	2.145	2.628	24 °C	5.55313535

3.4.2 Microscopía óptica de los sistemas BaTiO₃ con 1% Ag&Cu y BaTiO₃ con 3% Ag&Cu

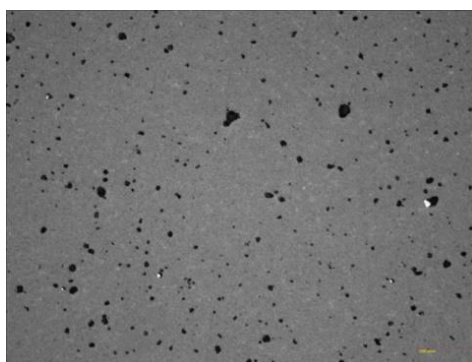
El análisis microestructural de los compuestos BaTiO₃ con 1% Ag&Cu y BaTiO₃ con 3% Ag&Cu en peso se realiza con la ayuda de un microscopio óptico. En este apartado se pretende analizar la distribución de las fases de las partículas metálicas y de la matriz cerámica y también se analizará la porosidad del material de los compuestos ya sinterizados. En la figura 47 se muestra las fotografías del material BaTiO₃ con 1% Ag&Cu fueron tomadas con los aumentos 5X, 10X, 20X y 50X respectivamente y en la figura 48 se muestran las fotografías del material BaTiO₃ con 3% Ag&Cu fueron tomadas con los mismos aumentos que la muestra anterior.



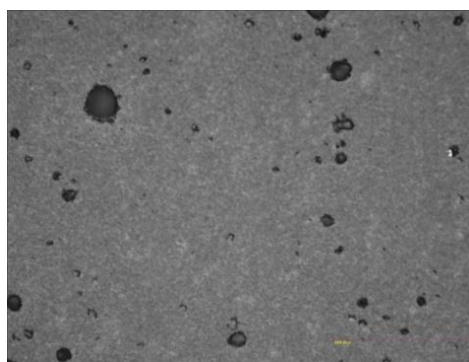
A) 5X



B) 10X

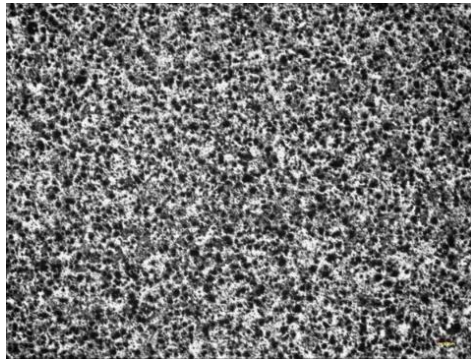


C) 20X

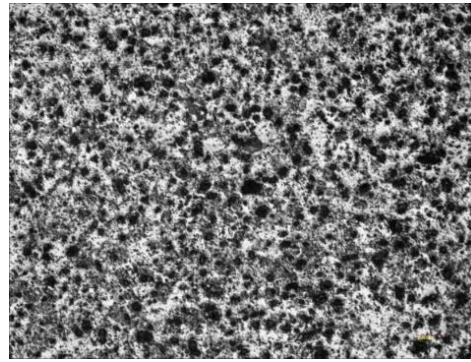


D) 50X

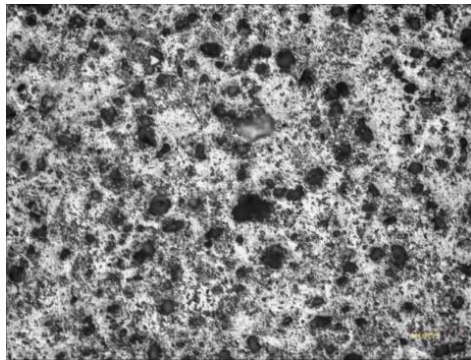
Figura 47. Microestructura de la muestra BaTiO_3 con 1% Ag&Cu a 5X, 10X, 20X y 50X



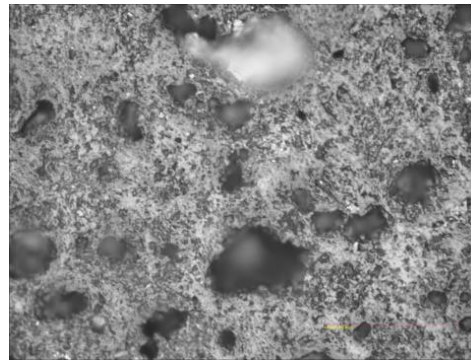
A) 5X



B) 10X



C) 20X

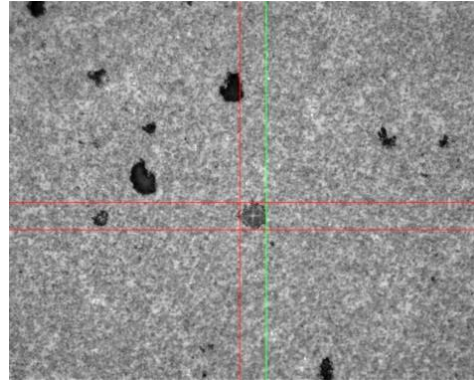
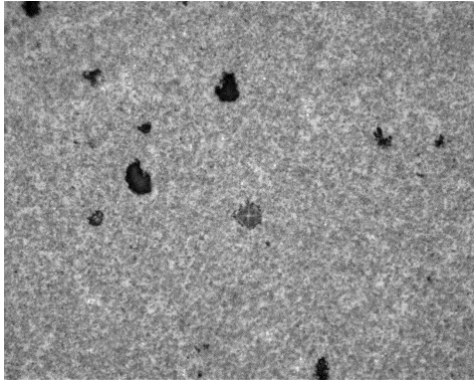


D) 50X

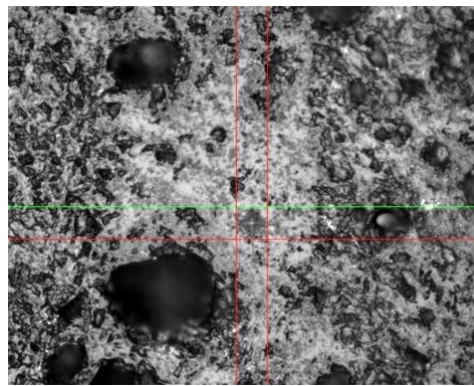
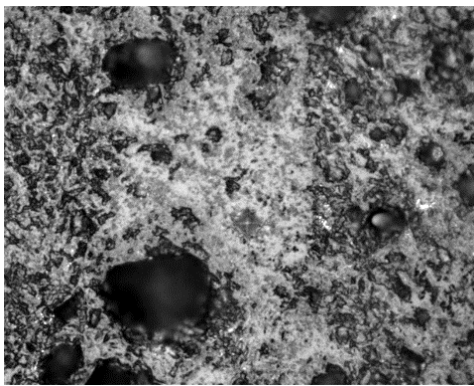
Figura 48. Microestructura de la muestra BaTiO_3 con 3% Ag&Cu a 5X, 10X, 20X y 50X

3.4.3 Dureza Vickers y tenacidad a la fractura de las muestras BaTiO_3 con 1% Ag&Cu y BaTiO_3 con 3% Ag&Cu

La micro dureza del material mediante la aplicación de una carga con un indentador de punta de diamante Vickers y que por medio del software. En la figura 49 se muestra la huella dejada por el indentador en ambas muestras para posteriormente medir dicha huella. Se les realizó 5 medidas por muestra para obtener un promedio de cada una de ellas.



BaTiO₃ con 1% Ag&Cu



BaTiO₃ con 3% Ag&Cu

Figura 49. Micrografía de la prueba de dureza HV

En la tabla 36 y tabla 37 se mostrarán los valores que se obtuvieron de la prueba de micro dureza que se realizó con la ayuda de un Micro durómetro.

Tabla 36. Datos de Dureza de la muestra BaTiO₃ con 1% Ag&Cu

BaTiO ₃ +1%AgCu	Medición 1	Medición 2	Medición 3	Medición 4	Medición 5	Promedio
	724	879	951	750	1017	864.2

Tabla 37. Datos de Dureza de la muestra BaTiO₃ con 3% Ag&Cu

BaTiO ₃ +3%AgCu	Medición 1	Medición 2	Medición 3	Medición 4	Medición 5	Promedio
	741	733	777	835	857	788.6

En la figura 50 se muestra una gráfica con el comportamiento de los valores de la dureza que se reportan en la tabla 36 y tabla 37. De acuerdo a este comportamiento se puede observar que los valores más altos de dureza en estos dos sistemas es la composición de BaTiO₃+1%Ag&Cu y el material con el que cuenta los valores más bajos es sistema BaTiO₃+3%Ag&Cu, pero la dureza en este material es más estable.

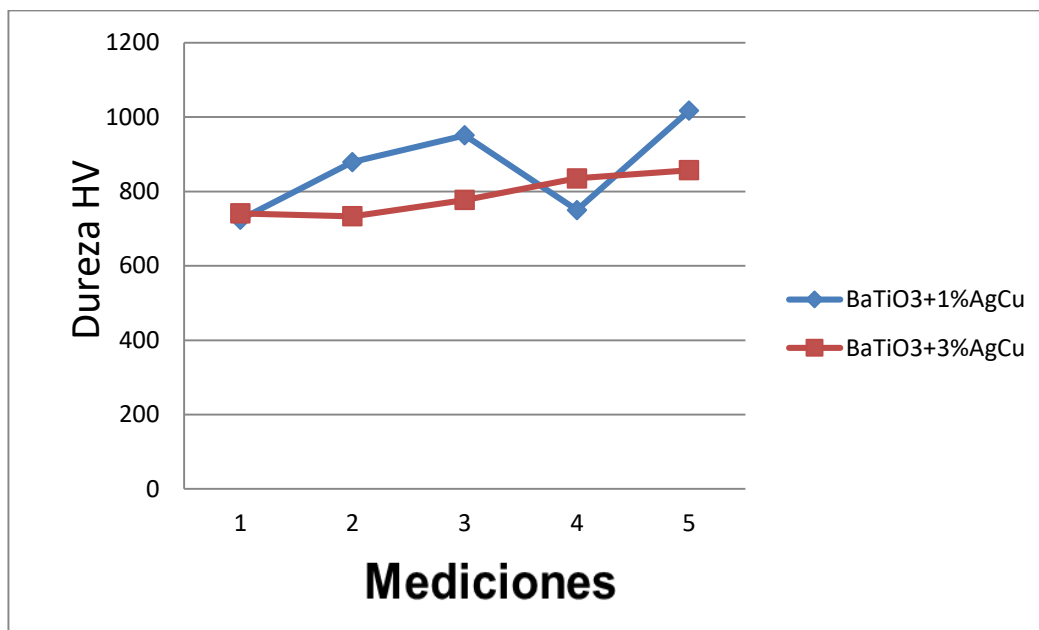


Figura 50. Grafica de comparación de dureza de las muestras BaTiO₃+1% Ag&Cu y BaTiO₃+3% Ag&Cu.

En las tablas se muestran los resultados obtenidos de la tenacidad a la fractura de los sistemas que se estudiaron (BaTiO₃ + 1% Ag &Cu y BaTiO₃ + 3% Ag&Cu).

Tabla 38. Resultados de Tenacidad a la fractura BaTiO₃+1%Ag&Cu

BaTiO ₃ +1%AgCu	LAWN-EVANS	LAWN	EVANS CHARLES	ANTIS-LAWN	JIS	NIHARA	Promedio
	0.26	0.27	0.28	0.29	0.41	0.33	0.308

Tabla 39. Resultados de Tenacidad a la fractura BaTiO₃+3%Ag&Cu

BaTiO ₃ +3%AgCu	LAWN- EVANS	LAWN	EVANS CHARLES	ANTIS- LAWN	JIS	NIHARA	Promedio
	0.22	0.23	0.24	0.25	0.36	0.29	0.265

A continuación, se muestra una gráfica comparativa en la cual se observa los resultados de la tabla 38 y tabla 39, en la cual podemos observar que la muestra de BaTiO₃+1%AgCu cuenta con mejores propiedades para resistir fallas mecánicas esto se debe a que la muestra de BaTiO₃+3%AgCu tiene una fase del cobre (cuprita) haciendo que sea más susceptible a fracturarse el material.

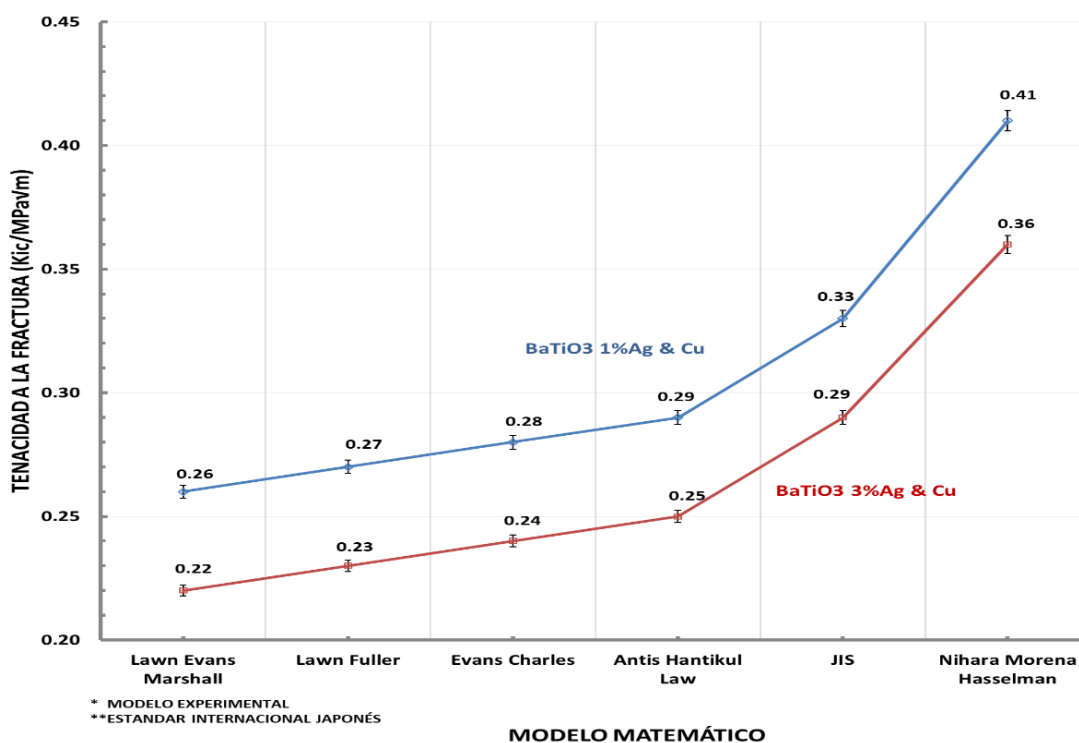


Figura 51. Grafica de comparación de tenacidad a la fractura de las muestras BaTiO₃+1%Ag&Cu y BaTiO₃+3%Ag&Cu.

3.4.4 Caracterización eléctrica del cerámico compuesto de BaTiO₃ con 1% Ag&Cu y BaTiO₃ con 3% Ag&Cu

Se realizaron las medidas con las siguientes frecuencias que van dese 1Hz hasta 15Mz, se realizaron 10 medidas para poder tener una gráfica completa. A continuación, se muestran las tablas con los resultados obtenidos para realizar el diagrama de bode

Tabla 40. Resultados para el diagrama de bode BaTiO₃+1%Ag&Cu y BaTiO₃+3%Ag&Cu

BaTiO ₃ +3%Ag&Cu	Amplitud	Bode	BaTiO ₃ +1%Ag&Cu	Amplitud	Bode
1Hz	0.97142857	-0.25178255	1KHz	1	0
10Hz	0.97142857	-0.25178255	10KHz	0.99428571	-0.04977601
100Hz	0.97142857	-0.25178255	100KHz	0.99428571	-0.04977601
300Hz	0.95428571	-0.40643155	300KHz	0.97142857	-0.25178255
600Hz	0.89142857	-0.99826901	600KHz	0.90285714	-0.88761923
900Hz	0.81142857	-1.81499409	900KHz	0.82285714	-1.6935113
1KHz	0.78857143	-2.06317925	1KHz	0.85071429	-1.40432548
10KHz	0.20571429	-13.734711	10KHz	0.21714286	-13.265089
100KHz	0.16	-15.9176003	100KHz	0.17142857	-15.3183359
300KHz	0.15517241	-16.1837097	300KHz	0.16	-15.9176003
600KHz	0.14534884	-16.7517688	600KHz	0.01609195	-35.8678244
900KHz	0.24418605	-12.2455831	900KHz	0.01609195	-35.8678224
1MHz	0.25581395	-11.8415154	1MHz	0.01609195	-35.8678224
10MHz	0.30687831	-10.2606762	10MHz	0.01914894	-34.357107
15MHz	0.26694915	-11.4714291	15MHz	0.01875	-34.5399746

A continuación, se muestra en la figura 52 un grafico que hace referencia a la tabla 40.

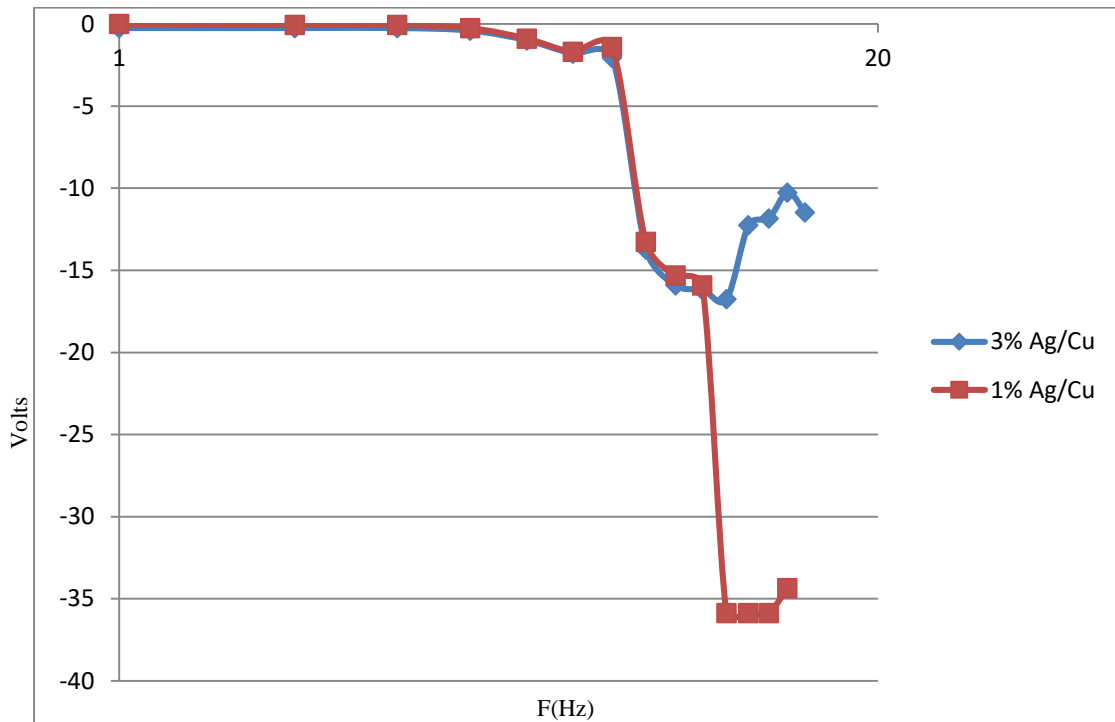


Figura 52. Grafica de comparativa del diagrama de bode de las muestras BaTiO₃ + 1% Ag&Cu y BaTiO₃ + 3% Ag&Cu

En el grafico se observa que la muestra con 1% Ag&Cu muestra un 6.19% de mejor amplitud de frecuencia y con un mayor rango por lo cual tiene una mayor magnitud de la señal que la muestra 3% Ag&Cu. Al contar con mayor cantidad de material de Ag y Cu esto puede facilitar la transferencia de electricidad para aumentar la capacidad eléctrica de la muestra.

CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES

A través de la metodología con la que se realizó este proceso la cual fue de molienda mecánica es posible fabricar materiales compuestos con base de BaTiO₃ dopados con partículas de Plata 1% y 3%, Cobre 1% y 3% y Plata-Cobre 1% y 3%. Se puede decir también que uno de los factores más importantes dentro de este proceso es el tiempo y la temperatura de sinterización ya que presentaron un aumento en la densidad de las muestras. Aunque la densidad generalmente crece por el proceso que se lleva a cabo durante la sinterización, aunque se puede decir que la densidad de la muestra del cerámico sin refuerzo siempre va a ser menor que la densidad de los materiales con las partículas metálicas incluidas.

La dureza de los materiales fabricados tuvo cambios importantes en los cuales cada uno fue analizado y comparado con el mismo porcentaje utilizado en cada uno de los materiales, en esta etapa la dureza se da por el proceso de sinterización siendo el tiempo y la temperatura un punto importante. La dureza de cada uno de los materiales cambia en función del porcentaje de metal y el material con el que se trabajó. De acuerdo a los resultados indican que los valores de dureza cambian dependiendo el metal y el porcentaje de este teniendo una mejor dureza a mayor porcentaje de metal y dependiendo el metal utilizado, en este caso la mayor dureza que encontramos es 3% Cu. El cambio que se observa dependiendo del porcentaje de metal es que un porcentaje menor la dureza de los materiales disminuye, es también la tenacidad a la fractura en este apartado la muestra con mejor susceptibilidad por falla mecánica es la muestra que tiene 1% Plata ya que este metal es más maleable.

Con respecto al análisis microestructural se puede observar la presencia de una fase metálica en los porcentajes de 3%, en la muestra de plata se pudo observar en algunas partes del cerámico algunas incrustaciones de plata que en un porcentaje menor no se puede apreciar, y en la muestra de cobre se puede observar un cambio en la porosidad también se puede observar una fase del cobre conocida como cuprita. Se observan cambios en la porosidad de todas las muestras esto está relacionado a la cantidad y el metal con el que se está trabajando, en las muestras con plata podemos notar una disminución de porosidad a comparación de las muestras que tiene cobre ya que la porosidad con la que cuenta esta muestra es un porcentaje alto de porosidad.

En las pruebas eléctricas observamos un aumento con la adición de los metales en comparación con el cerámico puro, las respuestas eléctricas que se obtuvieron de los materiales son muy parecidas entre sí. La muestra que se obtuvo con una mejor respuesta eléctrica en este caso fue la que contenía 3% Ag&Cu ya que al graficarla contaba con una mejor respuesta y con una mayor amplitud de frecuencia. Esto se debe a la adición de metales que cuentan con una buena respuesta eléctrica ya que son buenos conductores de electricidad.

Se puede decir en general que es factible la fabricación de estos materiales con una base cerámica dopados con Cobre y Plata, en donde los diferentes porcentajes de metal generan cambios en las propiedades físicas de densidad, mecánicas de tenacidad a la fractura y dureza y en las eléctricas aumentando su capacidad eléctrica ocasionados para los efectos de las partículas de refuerzo.

REFERENCIAS

- [1]. Hernández Mireles, H. & Sorano Mena, K. (2010). Caracterización de materiales ferroeléctricos para dispositivos electrónicos (Licenciatura). Universidad Autónoma de Zacatecas.
- [2]. Fernández Perdomo, C. Rivera Figueroa, E. Rodríguez Paez, J. (2008) BaTiO₃ Obtenido por el método de coprecipitación.
- [3]. Montero Escribano, C. (2012). *Nuevos materiales nanocompuestos de PVDF y nanopartículas de titanato de bario* (Licenciatura). Universidad Carlos III de Madrid Escuela Politécnica Superior.
- [4]. Miranda-Hernández, J., Rocha-Rangel, E., & Díaz de la Torre, S. (2010). Synthesis, microstructural analysis and mechanical properties of alumina-matrix cermets. *Epitoanyag - Journal Of Silicate Based And Composite Materials*, 62(1), 2-5. <http://dx.doi.org/10.14382/epitoanyag-jsbcm.2010.1>
- [5]. Stojanovic, B., Foschini, C., Zaghete, M., cilense, M., Varela, J. Microstructure of doped barium titanate prepared from polymeric precursors.
- [6]. Chu, J., Mahalingam, T., Liu, C., & Wang, S. (2016). Preparation and characterization of Mn-doped BaTiO₃ thin films by magnetron sputtering. *Spring Science + Business Media*.
- [7]. Universidad de Oviedo. (s.f). Recuperado el 08 de marzo del 2016 de [http://www6.uniovi.es/usr/fblanco/Materiales.CERAMICOS.ProblemasEstructuraCristalina\(Resueltos\).2011.2012.pdf](http://www6.uniovi.es/usr/fblanco/Materiales.CERAMICOS.ProblemasEstructuraCristalina(Resueltos).2011.2012.pdf)
- [8]. E. Suaste Gómez, J.J.A. Flores Cuautle and C. O. Gonzáles Morán (2011). Development a -cernuc-Controlled Piezoelectric of Single Disc for Biomedical Application, Biomedical Engineering. Trends in Materials Science, Anthony N. Laskoviski.(Ed.) ISBN: 978-956-307-513-6.
- [9]. Sánchez Hernández, M. (2017). *Fabricación y estudio de Cerámicas Ferroeléctricas de PLZT para la obtención de sensores con propiedades Piezoeléctricas y Piroeléctricas*. (Licenciatura). Universidad Autónoma del Estado de México Centro Universitario Valle de México.

- [10]. A. C. CABALLERO, J. F. FERNANDEZ, P. DURAN, C. M. (1994). Titanato de bario cerámico. 25/09/2018, de Departamento de Electrocerámica, Instituto de Cerámica y Vidrio, Sitio web: https://www.researchgate.net/profile/Jose_Fernandez22/publication/267964654_Titanato_de_bario_ceramico/links/54b507e20cf28ebe92e4b097/Titanato-de-bario-ceramico.pdf
- [11]. SHIRANE, J. Ferroelectric Crystals. Dover Edition, 1993
- [12]. KÄNZIG, W.: History of Ferroelectricity 1938-1955. Ferroelectrics, 74,285-291, (1987)
- [13]. Jaffee B., Cook R. W., Jaffee H.; Piezoelectric Ceramics; Academic Press, N. Y. 1971
- [14]. Temperatura de Curie. Recuperado 25 septiembre 2018, de http://www.wikiwand.com/es/Temperatura_de_Curie
- [15]. Alvarez, D T (2012). *Sensores de gases basados en cerámicas ferroelectricas porosas* (tesis de maestría). Centro de investigación y de estudios avanzados del Instituto Politécnico Nacional, México D.F
- [16]. Briseño, R (2015). Síntesis solvotermal y caracterización de polvos nanoestructurales de Titanato de Bario. Universidad de Guadalajara centro universitario de ciencias exactas e ingeniería, Guadalajara Jalisco.
- [17]. Fraser B.C., Danner H. R., Pepinsky R., Phys. Rev. 55, 1955, 745.
- [18]. Ernesto Suaste Gómez y Carlos Omar González Morán, "Materiales Inteligentes Piezocerámicos y Piezopolímeros" por Innovación Editorial Lagares de México, S.A. de C.V. ISBN: 978-607-410-285-7 Primera edición agosto, 2013
- [19]. Morones Ramírez, R. (2010). Historia de la plata: Su impacto en las antiguas civilizaciones y la sociedad moderna. Revisit Digital Universitaria, 11(7).
- [20]. Prades Tena, M. (2011). *Materiales Ferroeléctricos basados en BaTiO₃ y Ba₂(Nd,Sm)Ti₂Nb₃O₁₅. Caracterización eléctrica por espectroscopia de impedancia* (Doctorado). Universidad Jaime I.
- [21]. Hampel, C.A.(1968). The Encyclopedia of the Chemical Elements. 1 ed., Skokie, Illinois: Reinhold Book Corporation.

- [22]. Morones Ramírez, R. (2010). Historia de la plata: Su impacto en las antiguas civilizaciones y la sociedad moderna. *Revisit Digital Universitaria*, 11(7).
- [23]. Gonzales C.O. (2013) *Preparación de cerámicos con implantes de Pt, polímeros de Polyvinil Difloruro con implante de Cu, del tipo ferroeléctrico para el desarrollo de sensores aplicados en el área biomédica*. Tesis doctorado, Centro de investigación y de estudios avanzados del Instituto Politécnico Nacional, México D.F.
- [24]. Georg Busch (1987): Early history of ferroelectricity, *Ferroelectrics*, 74:1, 267-284
- [25]. Carballo, L., Gómez, R. (Curso 2007) Medición del ciclo de histéresis de un material ferromagnético. Facultad de Ingeniería y Ciencias Naturales, Universidad Favaloro, Buenos Aires Argentina.
- [26]. Fernandez, J., Duran, P., & Moure, C. (1993). Materiales cerámicos ferroelectricos y sus aplicaciones. *Departamento De Electrocerámica, Instituto De Cerámica Y Vidrio*.
- [27]. LAND, C. E.: Ferroelectric ceramic electrooptic storage and display device. Presented at the IEEE Electron Device Meeting, Whashington D. C. Oct. 19-20 (1976). Sandia National Laboratories Rep. SC-R-67-1219, Oct. 1967.
- [28]. Morral, F., Jimeno, E., & Molera, P. (1985). *Metalurgia general* (2nd ed.). Barcelona: Reverté.
- [29]. Aguilar Ramírez, C. (2014). ALEADO MECÁNICO: Una nueva alternativa para la obtención de materiales avanzados. *Remetallica*, (10).
- [30]. Campos Vaquero, B. (2011). *Síntesis y caracterización de los sistemas Eu_2O_3 y Gd_2O_3 por molienda mecánica* (Licenciatura). Universidad Carlos III de Madrid Departamento de Ciencias e Ingeniería de Materiales.
- [31]. *Materials Science and Technology: Processing of Metals and Alloys*. Vol. 15. Ed. By R.W. Cahn, P. Haasen, E.J. Kramer. VCH, 199
- [32]. Callister, W. (1995). *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales* (1st ed., p. 449.). Barcelona: Reverté.
- [33]. Thümmeler, Fritz. (1994). *An introduction to powder metallurgy*. London Institute of Materials: Maney Publishing.
- [34]. Dr. José Guadalupe Miranda Hernández “Síntesis y caracterización mecánica de materiales funcionales oxido-meta-nitruro” Proyecto de investigación para el programa de doctorado, Universidad Autónoma Metropolitana (2007)

- [35]. Arriaga Perez, M. (2015). Fabricación de Materiales Compuestos Avanzados Cermets Base Mullita (Al_2SiO_5) Reforzadas con Partículas Metálicas de Plata (Ag) por Aleado Mecánico (Licenciatura). Universidad Autónoma del Estado de México Centro Universitario UAEM Valle de México.
- [36]. Miranda-Hernández, José & Ortega, Mayahuel. (2018). REFRACTORY CERAMICS SYNTHESIS BY SOLID-STATE REACTION BETWEEN CaCO_3 (MOLLUSK SHELL) AND Al_2O_3 POWDERS. *Ceramics Silikaty*. 62. 355-363. 10.13168/cs.2018.0031.