

SÍNTESIS DE POLVOS CERÁMICOS DE CINC - BISMUTO - ALUMINIO - ANTIMONIO - LANTANO Y SU USO EN LA FABRICACIÓN DE VARISTORES

por

J.J. Muñoz¹ & J.E. Rodríguez-Páez¹

Resumen

Muñoz, J.J. & J.E., Rodríguez-Páez: Síntesis de polvos cerámicos de cinc – bismuto – aluminio – antimonio - lantano y su uso en la fabricación de varistores. Rev. Acad. Colomb. Cienc. **30** (115): 259-269. 2006. ISSN 0370-3908.

Los varistores cambian su resistencia con el voltaje. Estos materiales electrocerámicos suministran una protección fiable y económica contra transitorios de voltaje ocasionados por relámpagos, conmutaciones o ruido eléctrico en las líneas de potencia de corriente continua o alterna. Normalmente se utilizan ZnO, SnO₂ y TiO₂ como compuestos base para la formación de los varistores, adicionándoles otros óxidos para mejorar su comportamiento eléctrico. Acá se indica como sintetizar la materia prima para obtener varistores, con base en el ZnO, utilizando el método de coprecipitación. Los polvos cerámicos obtenidos se caracterizaron con difracción de rayos X (DRX), análisis térmico diferencial ATD Y espectroscopia infrarroja FTIR; a los materiales sinterizados se les determinaron sus características eléctrica y microestructurales a través de las curvas corriente – voltaje y Microscopía Electrónica de barrido (MEB), respectivamente.

Palabras clave: Síntesis, Varistores, Coprecipitación, ZnO, Caracterización.

Abstract

Varistors are devices that change the resistance with the voltage. This electroceramic materials protect equipment against voltage surges produced by lightning, trading or electronic noise into the power lines of direct or alternating current. The principal oxides used to make varistors are ZnO, SnO₂ and TiO₂ but it is important introduce dopants in the crystalline structure of these oxides to obtain the better electrical properties. In this work we synthesized the raw material to varistors. We utilized the co-precipitation method for these. The ceramic

¹ Grupo CYTEMAC. Departamento de Física – Universidad del Cauca. Calle 5 N° 4-70 Popayán – Cauca. Correo electrónico: jajomucha@hotmail.com, jnpaez@unicauca.edu.co

powders were characterized with X-Ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (FTIR) and differential thermal analysis (DTA). The materials sinterized were characterized with scanning electronic microscopy (SEM) and besides we measured the current and voltage curves of these devices.

Key words: Synthesis; varistors; co-precipitation; ZnO; characterization.

1. Introducción

Los varistores, o resistores variables, son dispositivos de estado sólido cuya resistencia es dependiente del voltaje, corriente o polaridad (Levinson L.M. *et al.* 1986, Einzinger R. 1987). Los varistores proporcionan una protección fiable y económica contra transitorios de alto voltaje producidos principalmente por relámpagos, conmutaciones o ruido eléctrico en líneas de potencia de corriente continua o alterna. Las nuevas tecnologías, la nanotecnología y la tecnología plana, requieren de varistores con voltaje de operación muy bajos, de respuesta rápida y alta confiabilidad en servicio. Los varistores tienen la ventaja, sobre los díodos supresores de transitorios, que además de absorber energías transitorias altas permiten suprimir los transitorios positivos y negativos.

Existen diferentes tipos de varistores o resistores variables pero el de naturaleza cerámica es el de mayor importancia tecnológica por sus características eléctricas altamente no lineales; esto permite utilizarlo como interruptor reversible en circuitos de estado sólido con la capacidad adicional de almacenar energía. La característica electrónica de no linealidad le permite sensor y limitar las sobre-tensiones de los transitorios de voltaje; cuando aparece un transitorio éste es absorbido por el varistor protegiendo de esa manera los componentes sensibles del circuito, acción que pueden realizar de manera repetida y sin destruirse (Gupta T.K. 1990). Los varistores de óxido de cinc son los más comunes, por su alto rango de voltaje, pero también se utilizan otros semiconductores como los óxidos de estaño y titanio.

El varistor cerámico original fue desarrollado a principios de 1930 en reemplazo, principalmente, de los rectificadores de selenio utilizados para proteger los sistemas telefónicos (Harnden J.D. *et al.* 1972, Clarke D.R. 1999). Los materiales desarrollados por la "Bell System" consistieron en partículas de carburo de silicio (SiC) sinterizadas y compactadas. Mejoras en el procesamiento de estos dispositivos tuvieron lugar principalmente en Estados Unidos y Japón. En 1969 M. Matsuoka, investigador Japonés quien había realizado solo una publicación previa en varistores de carburo de silicio, desarrolló los varistores basados en compuestos de Óxido de Zinc

(ZnO). Posteriormente, en 1971, publicó un artículo en el cual describe el proceso de fabricación de los varistores de ZnO que se sigue utilizando. (Matsuoka M. 1971). Matsuoka determinó que la presencia de algunos iones, en el sistema es capaz de sustituir al cinc en la red de ZnO, que la sinterización se desarrollaba en presencia de fase líquida debido a la presencia del óxido de bismuto y que los iones de gran tamaño son segregados en el borde de grano. Además, introdujo el uso de manganeso y cobalto como dopantes para mejorar el grado de no linealidad, o coeficiente α , del dispositivo. La extensa literatura publicada desde ese momento ha permitido establecer bases científicas y tecnológicas para el desarrollo de estos dispositivos (Matsuoka M. 1971, Einzinger R. 1987, Gupta T.K. 1990, Clarke D.R. 1999).

Funcionalmente los varistores son equivalentes a un diodo Zener "espalda con espalda" y son típicamente usados en paralelo con los circuitos a proteger de las sobretensiones. En su condición normal, estos dispositivos se encuentran a un voltaje por debajo de su voltaje característico de ruptura y por él pasa una pequeña corriente de fuga. Si el voltaje excede el voltaje de ruptura, al presentarse una sobretensión, el varistor se transforma en un buen conductor y permite el paso de una corriente de alta intensidad que conduce usualmente a tierra; cuando el voltaje retorna a su valor normal, el varistor vuelve a su estado de resistencia alta transformándose en un material aislante (Clarke D.R. 1999, Levinson L.M. 1988). El comportamiento del varistor es reversible con una pequeña histéresis debido a que el dispositivo puede degradarse por la acción de las corrientes eléctricas altas. En la región de pre-ruptura, el varistor es óhmico y la intensidad de corriente de fuga dependerá de la temperatura. Por encima del voltaje de ruptura, campo de conmutación, dos regiones se pueden identificar: una altamente no lineal y otra a altos voltajes, o zona de alza ("up turn"), donde el material es nuevamente óhmico. En la región no lineal, la relación entre la corriente y el voltaje se puede expresar por la ley (Harnden J.D. *et al.* 1972, Clarke D.R. 1999).

$$I = KV^\alpha \quad (1)$$

donde α representa el coeficiente de no linealidad y cuyo valor se determina a partir de la pendiente de la curva

voltaje en función de la corriente que representa el dispositivo (**Matsuoka M.** 1971, **Harnden J.D.** 1972). El comportamiento del varistor se justifica considerando la existencia de barreras tipo Schottky en los bordes de grano. Además, el varistor también presenta una capacitancia que varía en las tres regiones. (**Hower P.L., & Gupta T.K.,** 1979).

Aunque el método convencional utilizado en el conformado de los varistores es la mezcla de óxidos, cada día toma más interés sintetizar, principalmente por rutas químicas, la materia prima que se emplea para su fabricación. Los métodos más empleados son: sol-gel (**Sheng Y, et al.** 2000), hidrotermal, precursor polimérico (**Lessing P. A.,** 1989), precipitación (**Haile S.M. et al.** 1989), entre otros. El objetivo de utilizar los polvos cerámicos obtenidos a través de estos procesos, es el de optimizar la funcionalidad de los varistores y tratar de conformar nanoestructuras con todos los beneficios que ello implica.

En el presente trabajo se sinterizaron polvos cerámicos de cinc – bismuto – aluminio – antimonio y lantano por el método de precipitación controlada, para utilizar en la fabricación de varistores. Se realiza una descripción del proceso de síntesis, a través de las curvas de valoración potenciométrica, y una caracterización adecuada del polvo cerámico obtenido utilizando espectroscopia infrarroja, difracción de rayos x (DRX) y análisis térmico (ATD/TG). Las muestras sinterizadas se caracterizaron eléctrica y microestructuralmente.

2. Procedimiento experimental

2.1. Síntesis de polvos cerámicos de ZnO – Bi₂O₃ – Al₂O₃ - Sb₂O₃ – La₂O₃

Para la obtención de los polvos cerámicos del sistema Zn – Bi – Sb – Al – La, se utilizaron los siguientes precursores: acetato de Cinc (Zn(CH₃COO)₂ Carlo Erba) para obtener el ZnO que constituye la matriz del varistor; acetato de Bismuto (Bi (CH₃COO)₂ - Aldrich Chemical Company) para obtener el Bi₂O₃ que debe segregarse en los bordes de grano y favorecer la formación de las barreras de potencial que requieren los varistores; nitrato de Aluminio (Al (NO₃)₃ - Merck) que permita obtener Al₂O₃ para incrementar el coeficiente de no linealidad y favorecer la formación de corrientes altas de donores en el ZnO; acetato de Antimonio (Sb (CH₃COO)₂ - Aldrich Chemical Company) para obtener el Sb₂O₃ cuya función es incrementar la estabilidad del varistor e inhibir el crecimiento de grano, acetato de Lantano (La (CH₃COO)₂ - Aldrich Chemical Company) que permite obtener el LaO cuya función es favorecer la estabilidad del varistor, inhibir el

crecimiento de grano e incrementar el coeficiente de no linealidad.

Los precursores indicados anteriormente se disolvieron en agua siguiendo la siguiente metodología. La disolución del Zn (CH₃COO)₂ se realizó en 100 ml de una solución 0,1N de HNO₃, agitando continuamente hasta obtener un sistema transparente. Igual se hizo con el Bi (CH₃COO)₂, el cual se disolvió separadamente en 50 ml de una solución 0,4N de HNO₃ la cual fue calentada a 50°C hasta que el sistema se torno totalmente transparente. Similarmente el Al(NO₃)₃ se disolvió en 40 ml de agua destilada mientras que el La (CH₃COO)₂ se disolvió en 40ml de una solución 0,1 N de HNO₃. El Sb(CH₃COO)₂ requirió de un tratamiento especial para su disolución; inicialmente se disolvió en una solución de ácido cítrico y etilenglicol, en una relación 4 a 1 molar, y luego sí se le adicionaron 100 ml de agua al sistema; sólo así se logró una completa disolución de la sal. Se debe mencionar que la cantidad en gramos que se disolvieron, de los precursores utilizados, está relacionada con el porcentaje que de ellos se utiliza en la composición final del producto y con la cantidad de muestra que se desea obtener.

Inmediatamente después de disolver los precursores en soluciones separadas, se procedió a adicionar por goteo NH₄OH agitando continuamente los sistemas a 400 r. p.m, para las soluciones de 100 ml, y a 300 r.p.m. para las soluciones de 50 ml. La adición del NH₄OH se realizó de la siguiente manera. Primero se tomó la solución que contenía el Zn (CH₃COO)₂ y se le adicionó 0,2 ml cada 30 segundos hasta alcanzar un pH de 8.3, valor definido con base en las curvas de valoración potenciométrica obtenidas en trabajos previos (**Cruz A.M.** 2003, **Vidal K.A.** 2003 y **Ávila H.A.** 2004). A la solución que contenía el Bi(CH₃COO)₂ se le adicionó 0,07 ml cada 30 segundos hasta alcanzar un valor de pH determinado de las curvas de valoración potenciométrica y conductimétrica que se indicarán más adelante. A las otras soluciones se les adicionó el NH₄OH con una velocidad diferente, para la solución del Sb(CH₃COO)₂ con etilenglicol y ácido cítrico, se adicionó a 0,06 ml cada 30 segundos a la de Al(NO₃)₃ 0,02 ml cada 30 segundos y para la de la (CH₃COO)₂ 0,025 ml cada 30 segundos. El valor de pH que se alcanzó en cada uno de los sistemas se determinó de las curvas de valoración correspondiente a cada solución. El equipo utilizado para medir el pH fue el pHmetro 744 pH-meter – METROHM y para adicionar NH₄OH un 775 Dosimat – METROHM.

Una vez obtenidas las suspensiones coloidales individuales, se mezclaron ordenadamente partiendo de la que presenta menor valor de pH, la de Zn, y adicionando posteriormente las de mayores valores. Para el mezclado se

utilizó inicialmente un agitador y luego se sometió la mezcla a la acción de un equipo de alta cizalla, ultraturrax (IKA T-50), durante 10 minutos, para garantizar una distribución uniforme de los constituyentes y poca aglomeración de las partículas coloidales. La suspensión se dejó envejecer durante un día y luego se filtró; el sólido húmedo que se obtuvo se volvió a redispersar en agua destilada. Este proceso, denominado de lavado, se repitió tres veces.

Posteriormente, el sólido húmedo obtenido al finalizar el lavado se secó a 60°C, durante 24 horas, y se maceró hasta obtener un polvo muy fino. En la tabla 1 se indican las composiciones de los polvos cerámicos obtenidos.

Para distinguir adecuadamente las muestras que se estudiaron se utilizó la siguiente notación: P#LN°TN°, donde # indica las concentraciones molares utilizadas, tabla 1, y LN° y TN° las condiciones señaladas en las siguientes tablas:

Referencia para lavados

LN°	Lavados
L0	0 Lavados
L1	1 Lavado
L2	2 Lavados
L3	3 Lavados

Referencia para tratamientos térmicos

TN°	Temperatura
T2	200°C
T2.5	250°C
T3	300°C
T3.5	350°C
T4	400°C
T4.5	450°C
T5	500°C
T5.5	550°C

2.2. Caracterización de los polvos cerámicos obtenidos

Para determinar lo que ocurre con los grupos funcionales presentes en los sistemas, en cada una de las diferentes etapas del proceso de síntesis de los polvos cerámicos de Zn – Bi- Sb – La – Al, se utilizó espectroscopia infrarroja. Para ello se empleó el espectrómetro IR 2000 – Termo Electron Corporation.

Para conocer cómo evolucionan las fases cristalinas de los sólidos, al someterlos a los diferentes procesos que conducen a la síntesis de la materia prima, para conformar

los varistores, se utilizó DRX. El equipo empleado fue un difractor SIEMENS D-5000.

Para determinar a que temperatura ocurren las principales reacciones exotérmicas y endotérmicas de los polvos cerámicos a los que no se les ha realizado ningún proceso de lavado ni tratamiento térmico especial, salvo el secado a 60°C, se utilizó análisis térmico diferencial.

2.3. Procesamiento cerámico y caracterización de los varistores

El conformado de las pastillas se realizó utilizando prensado uniaxial e isostático; con uniaxial se prensó a 20 Mpa y en prensado isostático a 230 MPa. Obtenidas las pastillas en verde se sinterizaron a 1200°C durante 2 horas a una velocidad de 5°C por minuto. Una vez conformadas la pastillas, estas se caracterizaron utilizando un equipo KEITHLEY-237 para obtener las curvas corriente-voltaje correspondientes.

3. Resultados y discusión

3.1. Valoración potenciométrica

Las curvas de valoración del acetato de cinc y del nitrato de aluminio no se muestran ya que ellas están ampliamente discutidas en la literatura (Ávila H.A., 2004 y Cobo J., 2005).

Las curvas de valoración potenciométrica del acetato de bismuto, para concentraciones de 0.5%, 1.0% y 1.5% en moles de Bi, se muestran en la figura 1.

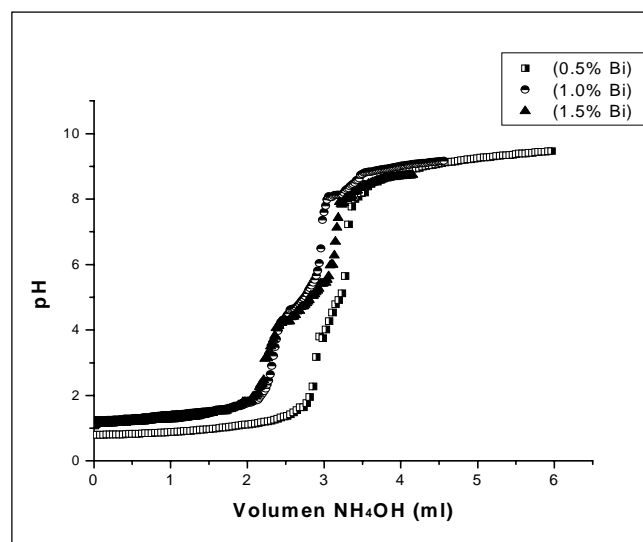


Figura 1. Curvas de valoración potenciométrica obtenidas para soluciones acuosas con diferentes concentraciones de bismuto.

Tabla 1. Porcentajes molares de los precursores, presentes en los sistemas a estudiar.

REF.	% ZnO	% Al ₂ O ₃	% Bi ₂ O ₃	% Sb ₂ O ₃	% LaO
P1	98,3	0,2	0,5	1,0	0
P2	97,3	0,2	0,5	2,0	0
P3	97,8	0,2	1,0	1,0	0
P4	96,8	0,2	1,0	2,0	0
P5	99,25	0,2	0,5	0	0,05
P6	99,1	0,2	0,5	0	0,2
P7	98,75	0,2	1,0	0	0,05
P8	98,6	0,2	1,0	0	0,2
P9	98,25	0,2	0,5	1,0	0,05
P10	98,1	0,2	0,5	1,0	0,2
P11	97,25	0,2	0,5	2,0	0,05
P12	97,1	0,2	0,5	2,0	0,2
P13	97,75	0,2	1,0	1,0	0,05
P14	97,6	0,2	1,0	1,0	0,2
P15	96,75	0,2	1,0	2,0	0,05
P16	96,6	0,2	1,0	2,0	0,2

En la figura 2 se indican las curvas de valoración potenciométrica obtenidas para soluciones acuosas que contenían diferentes concentraciones de lantano, 0.05 % y 0.2 % en moles de La.

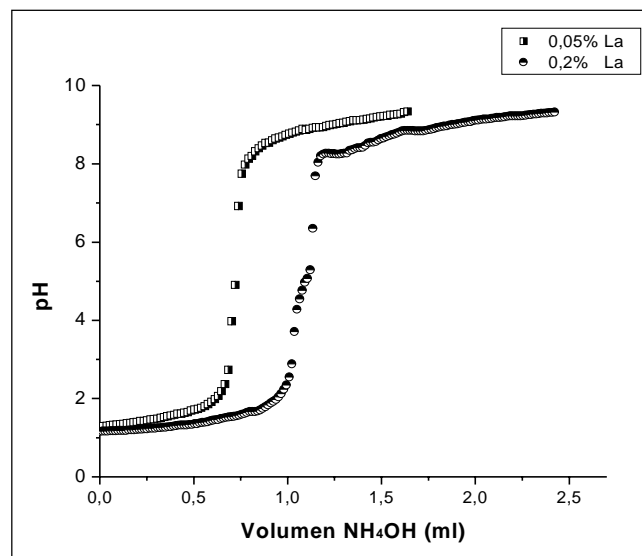
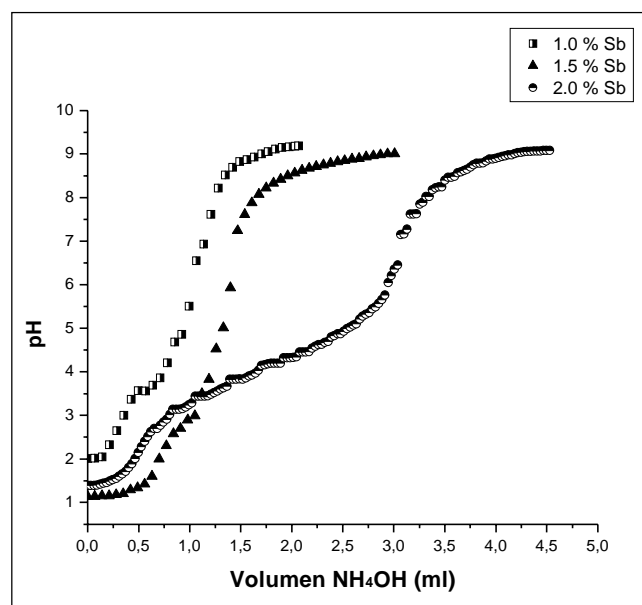
En la figura 3 se muestran las curvas de valoración potenciométrica obtenidas para soluciones con diferentes concentraciones de acetato de antimonio: 0.5%, 1.5% y 2.0% en moles de Sb.

Considerando de manera generalizada el comportamiento de los sistemas, representados en sus curvas de valoración potenciométrica correspondientes (figuras 1, 2 y 3), la primera zona donde la pendiente de la curva es pequeña, y presenta muy poca variación, representa reacciones que implican alto consumo de los OH⁻ suministrados por la base, por ejemplo en la neutralización de los iones H⁺ producidos por el ácido previamente disuelto o por las reacciones de hidrólisis de los complejos del catión que existen en el sistema. A medida que los OH⁻ suministrados por la base se consumen, se avanza en la formación de especies mononucleares y en el favorecimiento de la interacción de las mismas para conformar especies polinucleares a través de reacciones de policondensación: olación (formación de puentes OH) y/o oxolación (formación de puentes O) (Jolivet J., 2000).

Por otro lado, estas especies polinucleares comienzan a unirse para formar embriones que al alcanzar un tamaño crítico permiten consolidar los núcleos de la fase sólida. Estos procesos están indicados en las curvas de valoración potenciométrica por un cambio drástico de la pendiente. Cuando el pH empieza a aumentar, la existencia de núcleos en la suspensión se manifiesta visualmente a través del cambio que experimenta el sistema pasando de una solución transparente a una solución turbia y final-

mente a una suspensión viscosa, debido al aumento de la cantidad de núcleos. Al avanzar en la adición de la base, los núcleos crecen y en algunos sistemas se llega a formar un sedimento en el fondo del recipiente.

Una vez que la pendiente de la curva potenciométrica disminuye, a altos valores de pH, este parámetro varía


Figura 2. Curvas de valoración potenciométrica de las soluciones que contienen diferentes concentraciones de lantano.

Figura 3. Curvas de valoración potenciométricas correspondientes a soluciones acuosas con diferente concentración de antimonio.

muy poco permaneciendo prácticamente constante, el sistema se satura de OH^- y las partículas, o núcleos crecidos, comienzan a re-disolverse. En el caso concreto del sistema de Zn, si el sistema se lleva por encima de un pH de 8.2 se presenta la redisolución completa de la suspensión obteniéndose una solución totalmente transparente que estaría constituida por cincazos; lo anterior no ocurre en las suspensiones de los otros cationes empleados.

Es necesario aclarar que cada curva de valoración potenciométrica presenta características especiales, zonas donde ocurren cambios bruscos de pH o donde el pH permanece constante, que reflejan procesos fisicoquímicos propios y que están relacionados con la naturaleza de los cationes y aniones involucrados. Los valores de pH a los que se realizó la precipitación de cada uno de los cationes fueron: 8,3 para el Zn, 8,8 el Bi, el Sb a 9,0, el Al a 9,2 y el La a 9,0.

3.2. Espectroscopia Infrarroja (FTIR)

En la figura 4 se muestran los espectros FTIR de los sólidos obtenidos después de adicionar NH_4OH a los sistemas con diferentes concentraciones de antimonio (Sb), sin lantano (La), y que no fueron sometidos al proceso de lavado con agua.

Como se puede observar, los espectros correspondientes a las muestras P1L0 y P2L0 no presentan grandes variaciones. Son evidentes las bandas correspondientes al grupo carboxilo COO^- , alrededor de los 1500 cm^{-1} , y a los OH^- , banda centrada en 3430 cm^{-1} . Algo similar ocurre con las muestras que contienen diferentes concentraciones de bismuto, (figura 5). Estos espectros presentan sutiles diferencias en el rango de los 1000 a 400 cm^{-1} con relación a la figura 4. En la tabla 2 se resume la asignación de bandas correspondientes a los espectros de las figuras 4 y 5.

En la figura 6 se ilustran los espectros FTIR correspondientes a muestras con diferente concentración de lantano (La), sin antimonio (Sb), y que no fueron sometidas al proceso de lavado con agua. No se presentan grandes cambios entre estos espectros y los que se muestran en las figuras anteriores por lo que la asignación de bandas, que se resume en la tabla 2, es válida para el espectro de la figura 6.

Otro parámetro importante durante el proceso de síntesis de la materia prima es la temperatura. En las figuras 7 y 8 se muestran los espectros FTIR de sólidos con diferentes concentraciones de antimonio que fueron sometidos a diferentes tratamientos térmicos. Las variaciones más notorias se presentan en el intervalo entre 1000 y 400 cm^{-1} donde es evidente el fortalecimiento del enlace Zn - O

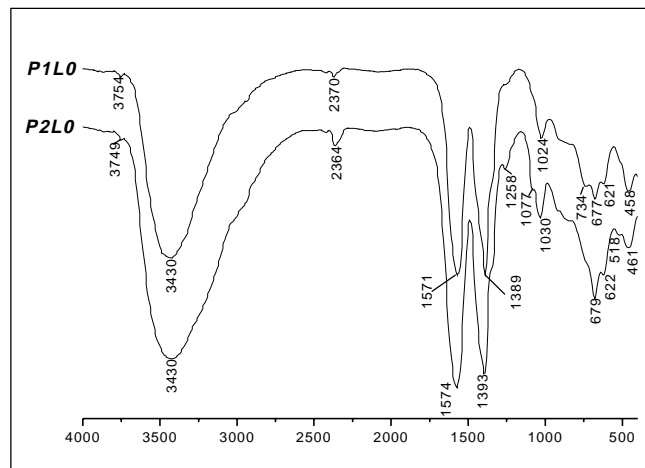


Figura 4. Espectros de FTIR de muestras del sistema Zn-Bi-Al-Sb-La que contienen diferentes concentraciones de Sb, sin La, y que no se sometieron al proceso de lavado.

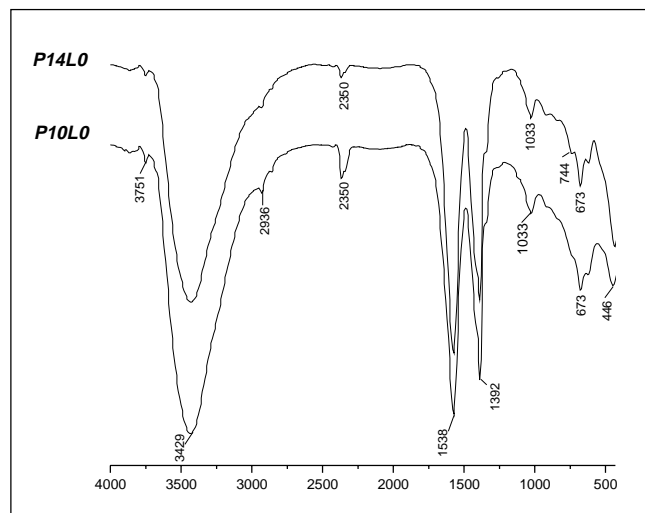


Figura 5. Espectros de FTIR de muestras del sistema Zn-Bi-Al-Sb-La que contienen diferentes concentraciones de Bi en presencia de La y Sb y que no se sometieron a procesos de lavado.

indicado por el incremento de la intensidad de la banda a 478 cm^{-1} , representativa de este enlace. Aún a la temperatura de 250°C sigue presente el grupo COO^- ; pareja de bandas alrededor de 1500 cm^{-1} con una diferencia de $\Delta\nu = 182$ indicando que el grupo carboxilo está formando un complejo bidentado, muy probablemente, tipo puente. A la temperatura de 450°C se observan principalmente las bandas correspondientes al ZnO.

Cuando el sólido se somete al proceso de lavado, y luego a tratamientos térmicos, los espectros presentan

Tabla 2. Asignación de grupos funcionales a las bandas correspondientes a muestras donde varía la concentración de antimonio o bismuto (muestras sin lavado).

P1LO (Zn-Bi-Al-Sb) Sin lavado				P2LO (Zn-Bi-Al-Sb) Sin lavado				P3LO (Zn-Bi-Al-Sb) Sin lavado				Grupos funcionales (modos vibracionales)
ZnO 98,3%	Al ₂ O ₃ 0,2%	Bi ₂ O ₃ 0,5%	Sb ₂ O ₃ 1,0%	ZnO 97,3%	Al ₂ O ₃ 0,2%	Bi ₂ O ₃ 0,5%	Sb ₂ O ₃ 2,0%	ZnO 97,8%	Al ₂ O ₃ 0,2%	Bi ₂ O ₃ 1,0%	Sb ₂ O ₃ 1,0%	
3754				3750				3749				
3431				3429				3432				v (OH) y H-O-H
Hombro "3050"				Hombro "3050"				-----				H-O-H v _a (CH ₂)
2941				-----				-----				(-CH ₂ OH) ₂ tensión grupo CH2 v _s (CH) y v (CH)
-----				-----				Hombro "2420"				v (OH)
-----				-----				Hombro "2380"				??
2370				-----				-----				??
-----				2364				-----				??
1571				1574				1573				v _{as} (COO)
1389				1393				1387				NO ₃ y Bending del OH y v _s (COO)
-----				Hombro "1350"				-----				δ _t (CH3)
1259				1258				-----				
-----				1077				-----				CH2-CH2 sim. N=O
-----				1030				-----				CH2-CH2 antis. Modo tensión simétrico O-C-C-O N=O
1024				-----				1023				p (CH3)
-----				Hombro "910"				912				v (CC)
Hombro "900"				-----				-----				Rocking CH2-CH2 y tensión C-O
-----				847				-----				Vib. Hib. del C-C y C-O
836				-----				833				NO ₃
-----				Hombro "760"				-----				Al - OH
734				-----				-----				??
-----				-----				Hombro "700"				??
677				679				677				δ (COO)
621				622				622				Π (COO)/ Π (CH) δ (COO) Al-O
Hombro "520"				518				-----				Defor. Esqueletal etilenglicol v (Zn-O)
458				461				-----				δ (C-C)
-----				-----				446				??

bandas muy parecidas a las anteriores y el comportamiento es similar tal como se puede observar en la figura 9.

3.3. Análisis térmico

En la figura 10 se muestran las curvas de ATD correspondientes a muestras sin lantano, P1L0, sin antimonio,

P6L0, y a una que contenía tanto lantano como antimonio, P10L0.

El pico endotérmico entre 100 y 200°C debe corresponder a la pérdida de agua por parte de la muestra tanto adsorbida como de cristalización. Los sólidos que contienen lantano presentan un pico exotérmico a ~ 300°C que

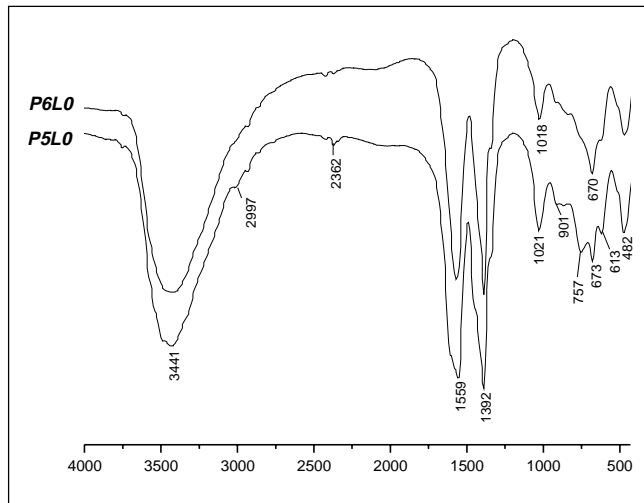


Figura 6. Espectros de FTIR de muestras que contienen diferentes concentraciones de La, sin Sb, y que no se sometieron al proceso de lavado.

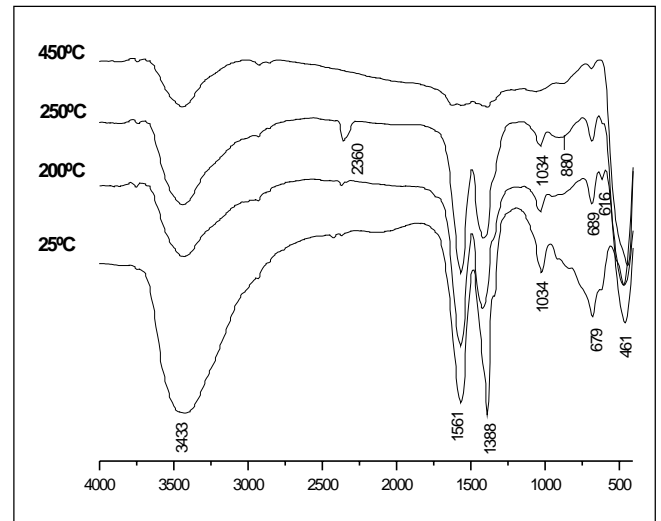


Figura 8. Espectros correspondientes a una muestra del sistema Zn-Bi-Al-Sb-La que contiene 1% en moles de Sb_2O_3 (P10L0), con una composición similar a la muestra anterior, y que se sometió a diferentes tratamientos térmicos.

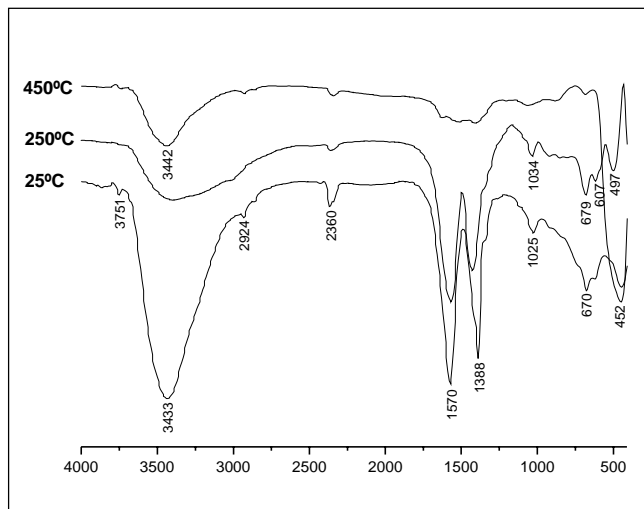


Figura 7. Espectros correspondientes a una muestra del sistema Zn-Bi-Al-Sb-La sin Sb_2O_3 (P6L0) y que fue sometida a diferentes tratamientos térmicos.

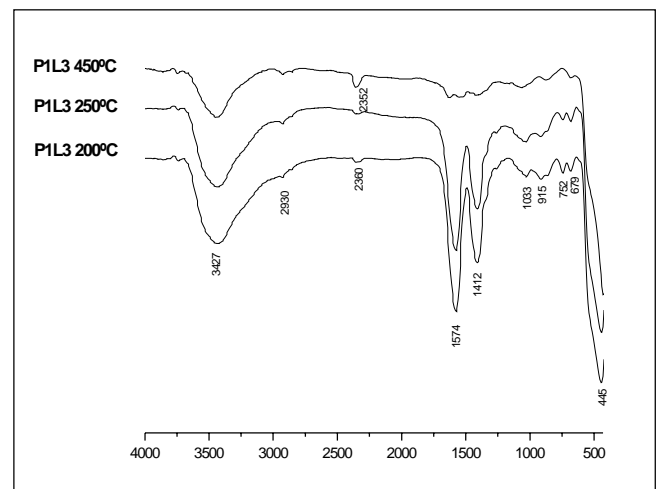


Figura 9. Espectros de FTIR de una muestra del sistema Zn-Bi-Al-Sb-La que contenía 1% en moles de Sb_2O_3 (P1L3), sin La, lavadas tres veces con agua, y sometidas a diferentes tratamientos térmicos.

se puede asociar a la descomposición de la parte orgánica de los complejos de este catión, con desprendimiento de CO_2 , y a la cristalización del óxido de lantano. El otro pico exotérmico, que ocurre cerca a los 350°C , debe representar la oxidación de la parte orgánica de los compuestos de los otros cationes, Zn – Bi y Sb, así como a la conformación de sus óxidos. Para precisar más lo enunciado habría que realizar un estudio de rayos X a muestras tratadas térmicamente a ciertas temperaturas entre 150 y 400°C , antes y después de que ocurran los picos.

Otra variación importante en las curvas de ATD es el cambio de pendiente de la línea de base, bastante apreciable por encima de los $\sim 750^\circ\text{C}$, y que pone en evidencia la sinterización de las partículas favorecida por la formación de una fase líquida por parte del bismuto; el diagrama de fases del $\text{ZnO} - \text{Bi}_2\text{O}_3$ presenta un eutéctico aproximadamente a esta temperatura (Guha J.P. *et al.* 2004).

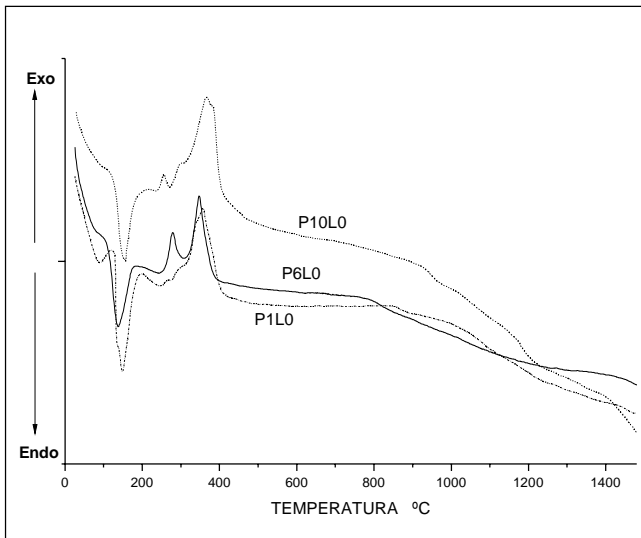


Figura 10. Curvas de ATD correspondientes a muestras que contienen Sb pero no La, P1L0, La pero no Sb, P6L0, y tanto La como Sb, P10L0.

3.4. Difracción de Rayos X (DRX)

La figura 11 muestra los difractogramas de rayos x de una muestra P1 lavada tres veces con agua, P1L3, y luego sometida a un tratamiento térmico a 300°C durante 5 minutos, P1L3T3. La fase cristalina más importante en la muestra P1L3 es la cincita, ZnO y aparecen algunos compuestos de Bi, Sb y/o La. Estas fases cristalinas no están bien cristalizadas como lo indican los picos anchos, y el gran ruido de fondo, que aparecen en el difractograma.

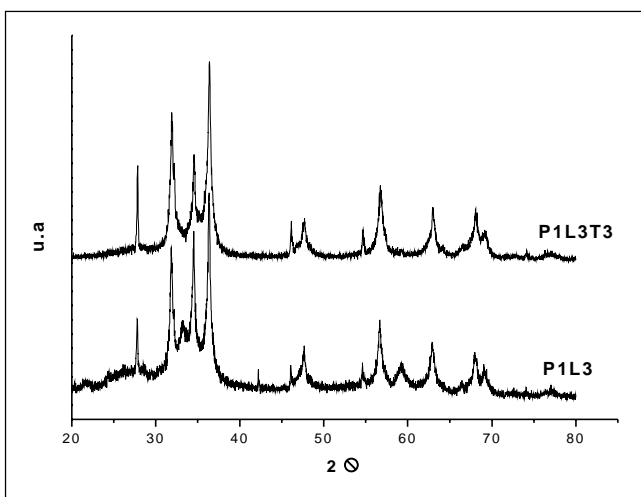


Figura 11. Difractogramas de rayos x de muestras que contienen Sb, y no La, sometida a tres (3) lavados (P1L3) y luego tratada térmicamente a 300°C durante 5 minutos (P1L3T3).

Después de someter la muestra al tratamiento térmico (P1L3T3) sigue la cincita siendo la fase cristalina más importante, desaparecen algunos compuestos como Bi_2O_3 (PDF 41-1449) y Al_2O_3 (PDF 02-0921) pero no aumenta el grado de cristalización de la muestra.

Los difractogramas correspondientes a las otras muestras estudiadas son similares al de la figura 11. Para las muestras tratadas a 500°C, (figura 12), la única fase cristalina presente es el ZnO corroborando los resultados de espectroscopía, (figuras 7 y 8), donde aparecen principalmente las bandas del ZnO, y de ATD, (figura 10) donde el último pico exotérmico ocurre a 400°C.

Tabla 3. Fases cristalinas presentes en los difractogramas P1L3, P1L3T3 y P1L3T5.

Muestra	Fases presentes	PDF
P1L3 Y P1L3T3	Sb_2O_3	(PDF 42-1466)
	Bi_2O_3	(PDF 41-1449)
	Al_2O_3	(PDF 02-0921)
P1L3T5	Al_2O_3	(PDF 46-1215)
	Sb_2O_3	(PDF 42-1466)
	Al_2O_3	(PDF 46-1215)

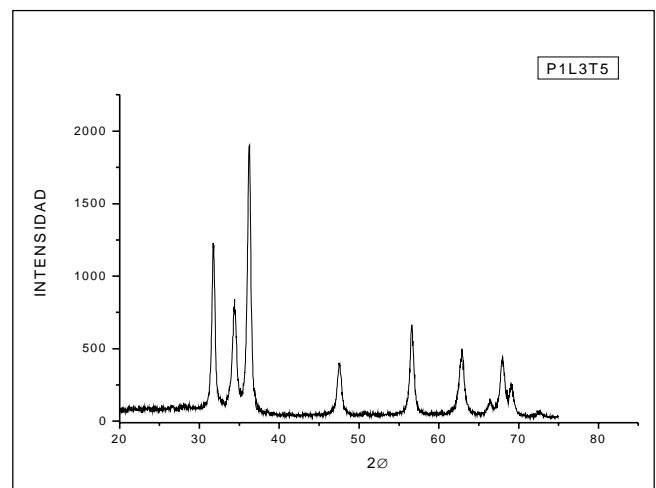


Figura 12. Difractograma de rayos X que corresponde a la muestra P1L3 tratada a 500°C.

3.5. Caracterización Eléctrica y Microestructural del Varistor

En la figura 13 se muestran las curvas I-V correspondientes a la muestra P1L3T3 sinterizada a 1200°C durante-

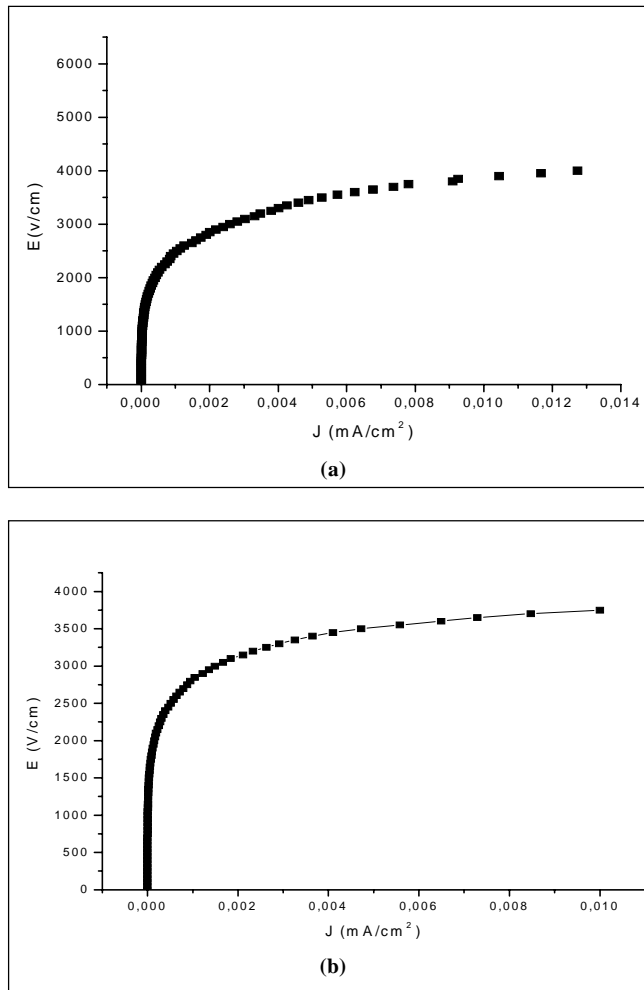


Figura 13. Curvas I-V correspondientes a la muestra P1L3T3 sinterizada a 1200°C durante 2 horas y que fue prensada (a) uniaxialmente y (b) isostáticamente.

2 horas a una velocidad de 5° por minuto y prensadas uniaxial, a 20MPa, e isostáticamente a 210 MPa. En la tabla 4 se resumen las características eléctricas más importantes de este dispositivo.

De acuerdo con los resultados, el mejor comportamiento se obtiene para el material prensado isostáticamente ya

Tabla 4. Características eléctricas de la muestra P1L3T3 sinterizada a 1200°C y prensada de manera diferente: uniaxial e isostáticamente.

Muestra	α	E_r (V/cm)	I (mA)
P1L3T3 (uniaxial)	5,0	4.000	$6,78 \times 10^{-3}$
P1L3T3 (isostática)	7,5	3.750	$7,14 \times 10^{-3}$

que ello permite una mayor densidad de la muestra en verde y mejor disposición de las partículas, lo que favorece la densificación de la muestra sinterizada y por lo tanto mejores propiedades. En la figura 14 se muestra la microestructura de la muestra P1L3T3 sinterizada a 1200°C y prensada isostáticamente. En ellas es evidente una alta porosidad que justifica el bajo valor medido de la densidad de la muestra sinterizada, un ~ 90% de la densidad teórica, y el crecimiento anormal de algunos de los granos.

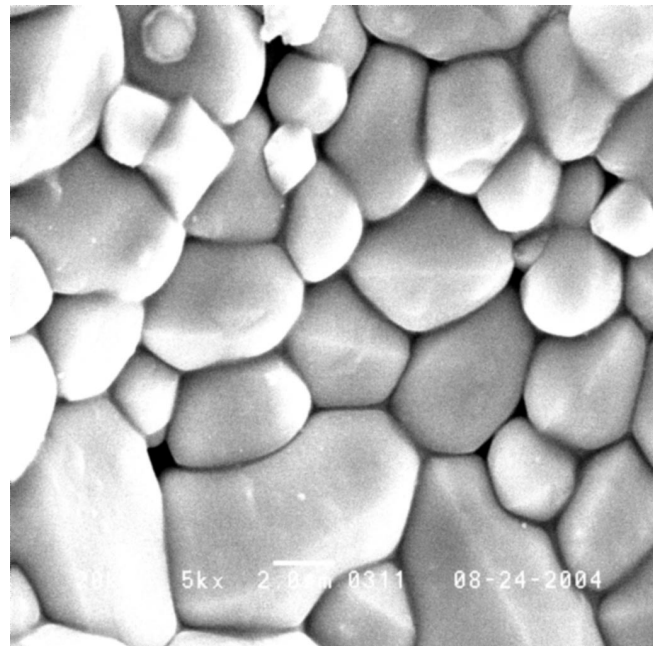


Figura 14. fotografía obtenida con MEB de la microestructura de la muestra P1L3T3, sinterizada a 1200°C y prensada a 210 MPa.

4. Conclusiones

Con base en los resultados obtenidos en este trabajo se puede concluir lo siguiente:

- El método de síntesis desarrollado permitió la obtención de polvos cerámicos que al conformarlos, prensarlos y sinterizarlos, dieron dispositivos que presentaron características varistoras. El método utilizado es sencillo y permite garantizar su reproducibilidad por el control que se tiene sobre el mismo a través de las curvas de valoración potenciométrica.
- El ion acetato que se encuentra en los precursores de varios de los cationes, utilizados para conformar el sistema Zn-Bi-Al-Sb-La, está presente en las mues-

tras hasta temperaturas de $\sim 400^\circ\text{C}$. A temperaturas mayores se elimina el acetato que existe en las muestras y quedan los óxidos como fases únicas en la muestra, predominando el ZnO.

- Durante el tratamiento térmico de las muestras sólidas, obtenidas de la mezcla de las suspensiones de los diferentes cationes, se presentan fenómenos de pérdida de agua, oxidación de parte orgánica, conformación de los óxidos y a partir de los $\sim 750^\circ\text{C}$, la sinterización en presencia de fase líquida de las partículas del polvo cerámico.
- Aunque los sistemas estudiados presentaron comportamiento varistor, es necesario mejorar sus propiedades eléctricas reduciendo la porosidad, controlando el crecimiento de grano y las fases secundarias presentes en las muestras sinterizadas.

5. Agradecimientos

Este trabajo fue financiado por el proyecto COLCIENCIAS código 1103-05-11507.

Agradecimientos especiales al Sr. A. Mosquera, por la toma de los datos de las curvas I-V y las fotografías de M.E.B. y a la V.R.I. de la Unicauca por su apoyo administrativo.

6. Bibliografía

- Ávila, H.A.** 2004, "Síntesis y caracterización de polvos cerámicos del sistema Zn-Pr-Co obtenidos a través de los métodos co-precipitación y precursor polimérico" Trabajo de grado, Univesidad del Cauca.
- Clarke D.R.** 1999, "Varistors Ceramics", J. Am. Ceram. Soc., **82** [3], 485-502.
- Cobo J.** 2005, estudio de la síntesis de alúmina por el método de precipitación controlada (MPC), Trabajo de Grado, Universidad del Cauca.

- Cruz, A.M.** 2003, "Obtención de varistores del sistema cinc praseodimio cobalto" Trabajo de grado, Universidad del Cauca.
- Guha J.P. , Kunaj S. Suvorov D.** 2004, "Phase equilibrium relations in the binary system. $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{ZnO}$ ", J. Mater. Sci. **39** [3], 911-918.
- Gupta T. K.** 1990, "Application of Zinc Oxide Varistors". J. Am. Ceram. Soc., **73** [7], 1817 – 1840.
- Haile S.M. , Johnson D.W. , Wiseman G.H. , Bowen H.K.** 1989, "Aqueous precipitation of spherical zinc oxide powders for varistor applications", J.Am. Ceram. Soc., **72** [10], 2004 – 2008.
- Harnden J.D., F.D. Martzloff, W.G. Morris, F.G. Golden,**1972, "Metal-oxide varistor: a new way to suppress transients", Electronics-Technical articles.
- Hower P.L. , Gupta T.K. ,** 1979, "A barrie model for ZnO varistors", J. Appl. Phys. **50**, 4547-4855.
- Jolivet J.** 2000, Metal oxide chemistry and synthesis, Jhon Wiley R. Sons, LTD.
- Lessing P.A.,** 1989, "Mixed-Cation Oxide Powders viapolymeric precursors", Am. Ceram. Soc. Bull. **68** [5], 1002-1007.
- Levinson L.M., Philipp H.R.,** 1986, "Zinc Oxide Varistors" - A Review, Ceramic Bulletin, **65** [4], 639-646.
- Lionel M. Levinson** 1988, "Electronic Ceramics: Propierties, Devices, and Applications", General Electric Company. Schenectady, New York.
- Matsuoka M.,** 1971, "Nonohmic Properties of Zinc Oxide Ceramics", Jpn. J. Appl. Phys. **10** [6] 736-746.
- Richard Einzinger,** 1987, "Metal Oxide Varistors" Mater. Sci.,**17**, 299-32.
- Sheng Y., Yan T., Chen L.** 2000, Analysis of ZnO prepared by sol-gel method, ceram. Int. **26**, 733-737.
- Vidal, K.A.** 2003, "Determinación de complejos intermedios cinc en el sistema Zn $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{-NH}_4\text{OH-H}_2\text{O}$ durante la síntesis de ZnO", Trabajo de grado, Universidad del Cauca.

Recibido el 24 de octubre de 2005.

Aceptado para su publicación el 10 de abril de 2006.

