

Permanencia activa del desequilibrio estructural de los componentes primarios durante la sinterización del BaTiO_3

Ma. Dolores Durruthy Rodríguez, Juan José Prieto Valdés y Alberto Victorero Rodríguez. IMRE Universidad de La Habana

RESUMEN

Las cerámicas de BaTiO_3 elaboradas a partir de polvos de $\text{BaCO}_3 + 50\%$ mol de TiO_2 poseen características que revelan la existencia de un efecto de *memoria* referente al valor de la magnitud de la superficie específica de los polvos de partida, esta magnitud varía alternadamente con máximos y mínimos en dependencia del tiempo de molienda, proceso durante el cual ocurre un notorio incremento de la distorsión de la red cristalina del BaCO_3 , para el TiO_2 no se identificaron procesos semejantes.

ABSTRACT

Influence of the specific initial surface of TiO_2 and BaCO_3 powders on the final density of BaTiO_3 .

BaTiO_3 ceramics obtained from powders of $\text{BaCO}_3^{**} + 50\%$ mol TiO_2 exhibit properties that reveal the presence of a *memory effect* related to the value of the magnitude of the specific surface of the starting powders. This magnitude changes alternatively with maxima and minima depending on the milling time, a process thorough which a noticeable increase of the lattice distortions of the BaCO_3 takes place, no similar effects were detected for TiO_2 .

INTRODUCCIÓN

La molienda permite incrementar la homogeneidad de los polvos coadyuvando a la obtención repetitiva de las estructuras y propiedades de los materiales, desarrolla las superficies de las partículas incrementando la energía libre del sistema. El grado de dispersión que se logra depende de las características específicas del sistema, razón por la cual, en el presente trabajo se utilizaron las recomendaciones existentes (1,2) para moler polvos de BaCO_3 mezclados con el 50 % de TiO_2 , con el objetivo de estudiar la influencia de los procesos de molienda sobre la densificación final del BaTiO_3 durante la sinterización. Motivan este estudio las anomalías observadas durante la elaboración de materiales por el método cerámico: la variedad de propiedades finales de un mismo material cuando el único paso tecnológico que se modifica es la molienda.

PARTE EXPERIMENTAL

Polvos de BaCO_3 (99,8 % pureza) se mezclaron y molieron conjuntamente con el 50 % mol de TiO_2 (99,8 %), en un molino de bolas de 1 litro de capacidad y bolas de porcelana de 6 mm de diámetro, la relación de masa carga/bolas se tomó 1/3 y la de líquido/sólido 1/1, la velocidad de rotación fue de 40 r/min. Se sometieron a molienda 15 cargas de polvos con intervalos de 2h, hasta 30 min, manteniendo idénticos los parámetros restantes. Con estos polvos se elaboraron 15 series de pastillas de cerámicas de BaTiO_3 en condiciones similares: aglomerado, calcinación 1 1/2h a 900 ° y 2h a 1100 °C, molienda (secundaria) en las mismas condiciones que la primaria, pero durante 2h solamente, prensado en pastillas de 11mm de diámetro a 200 MPa y sinterización en dos series: una 2h a 1250 °C y otra 2h a 1300 °, después de la sinterización se determinó la densidad alcanzada por el valor de la superficie específica de los polvos por el método BET; mientras que el grado de deformaciones de la red, dadas por distorsión y cizallamiento que provoca la molienda, se estimó por la variación del ancho medio de las reflexiones DRX de ambos componentes, se registró con $K_{\alpha\text{Cu}}$ en $R=10 \times 10^4$ durante 1 s en una ampliación de 10×2 grad/min de detección.

RESULTADOS

En la Fig. 1 se muestran las magnitudes de las superficies específicas (A_s) alcanzadas por las pastillas en dependencia del tiempo de molienda (t). El curso de la variación de los anchos medios de las líneas características DRX para ambos componentes se muestran en la Fig. 2. Este análisis se realizó en muestras representativas de las 15 cargas de polvos iniciales sometidos a molienda.

Llama la atención la distribución periódica de A_s por t en la Fig. 1,

mientras que en la Fig. 2 se observa una total estabilidad de la estructura del TiO_2 y al mismo tiempo un fuerte incremento por t del ancho $1/2$ de la línea DRX característica del BaCO_3 , con dos *plateau* en las regiones de 10-14 y 20-30 h de molienda.

Las pastillas de BaTiO_3 sinterizadas a partir de las 15 cargas iniciales, después del prensado poseían una densidad de $3,0 - 3,1 \text{ g/cm}^3$, sin embargo, después de cada etapa de sinterización (Fig. 3) la variación de sus densidades resulta diferente en dependencia del tiempo de molienda de los polvos iniciales; se observan incrementos y decrementos de la densidad por el tiempo de molienda inicial.

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN

Para interpretar las anomalías observadas experimentalmente, recurrimos a los criterios clásicos^(1,2) desarrollados durante el estudio de los procesos de molienda seca, proponiendo el siguiente modelo que consta de tres procesos:

Primero: los procesos de trituración son una consecuencia de la golpeadura continua a que se someten las partículas del polvo, cada golpe *lastima* la red cristalina incorporando defectos a esta. Una vez alcanzada la concentración crítica de defectos ocurre la fractura de las partículas, de esta manera el exceso de la energía libre acumulada en la defectuosidad cristalina se libera, pasa a energía superficial. Para algunos materiales la energía mecánica del golpe puede pasar directamente a energía superficial mediante el cizallamiento de la red cristalina.

Segundo: Las partículas más finas, inestables por el exceso de la energía libre superficial que contienen, en dependencia de la tensoactividad del medio y de la relación líquido/sólido, se aglomeran, para formar los enlaces entre ellas aprovechan la energía de los golpes con las bolas. De esta manera se libera el exceso de la energía superficial mediante la formación de agregados estables. Cuando los agregados crecen hasta una dimensión crítica se rompen por el mecanismo anterior.

Tercero: cuando se muelen conjuntamente dos polvos que se diferencian por la resistencia mecánica, los procesos de fractura prevalecen en el menos resistente, puede ocurrir que dos compuestos se muelan conjuntamente con mayor dificultad que por separado, de esta manera resulta que un elemento asimila el máximo de la energía mecánica entregada durante la molienda.

La suma de estos procesos provocan el aumento y la disminución alternativamente de A_s , debido a lo cual en la Fig. 1 se observa una distribución con máximos y mínimos. La aparición de dos *plateau* en la curva de la variación del ancho medio de las líneas DRX del BaCO_3 (Fig. 2) puede explicarse tomando como base que en los intervalos de tiempo de 8 a 12 y de 18 a 30 h

prevalecen los procesos de formación de agregados, en esos intervalos no se observa incremento de la deformación de la red cristalina, sin embargo, en los intervalos que preceden los dos *plateau*, de 6 a 8 h y de 12 a 16 h, prevalecen los procesos de distorsión y rotura de la red cristalina, esto se corrobora con la aparición de los dos máximos mayores del valor de A_s en esos intervalos de tiempo según la Fig. 1.

La estabilidad de la estructura del TiO_2 (Fig. 2) puede explicarse como una consecuencia de que el TiO_2 en presencia del $BaCO_3$ no se dispersa, dadas las demás condiciones de los presentes regímenes de molienda, o en caso contrario, la dispersión ocurre por cizallamiento, sin engendrar distorsiones en la red cristalina, detectables por DRX en la sensibilidad utilizada. Recordamos que SUWA⁽³⁾ en 1984, estudiando los procesos de molienda y dispersión del TiO_2 , no reportó deformaciones paulatinas de la red, si no la aparición discreta de las modificaciones estructurales: Anatasa/Rutilo/Brookita, en la medida que aumentaba el grado de dispersión de los polvos.

Un aspecto importante es la distribución de densidades (Fig. 3) alcanzadas después de cada etapa de sinterización de las pastillas de $BaTiO_3$ en dependencia del tiempo de molienda de los polvos iniciales; esto significa que el grado de desequilibrio estructural engendrado por la molienda primaria, se hace notar durante la sinterización, aún después de la calcinación, de la molienda secundaria y del prensado, cuestión de suma importancia para la optimización de tecnologías de elaboración de cerámicas. Consideramos que semejantes variaciones de la densidad muestran la influencia de la magnitud de la superficie específica de los polvos iniciales, respondiendo a un efecto de *Memoria* o permanencia activa del desequilibrio estructural engendrado durante la molienda primaria de los polvos materias primas.

CONCLUSIONES

Durante la molienda conjunta de polvos de $BaCO_3 + TiO_2$ se observa un notable incremento de la distorsión de la red cristalina del $BaCO_3$, semejantes procesos para el TiO_2 no se identificaron por los métodos de DRX.

El valor de la superficie específica de los polvos durante el tiempo que perdura la molienda, varía alternamente con máximos y mínimos.

La distribución de las densidades de las cerámicas sinterizadas de $BaTiO_3$ en dependencia del tiempo de molienda inicial de los polvos (materias primas) revela la permanencia activa del desequilibrio estructural adquirido durante la molienda primaria.

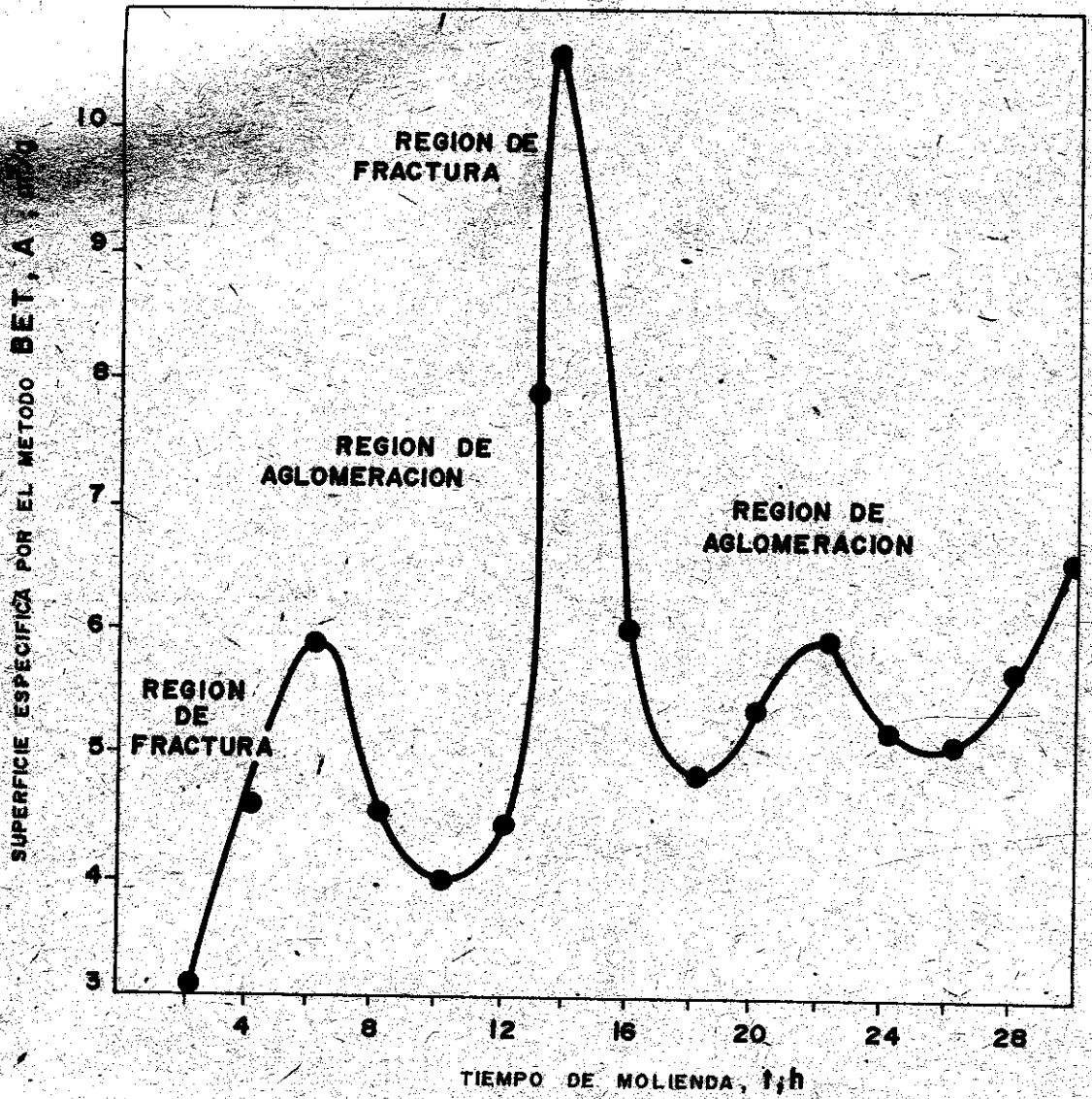


FIG. 1 - DISTRIBUCION DE LOS VALORES DE LA SUPERFICIE ESPECIFICA QUE ALCANZAN LOS POLVOS DE $BaCO_3 + TiO_2$ DURANTE LA MOLIENDA:

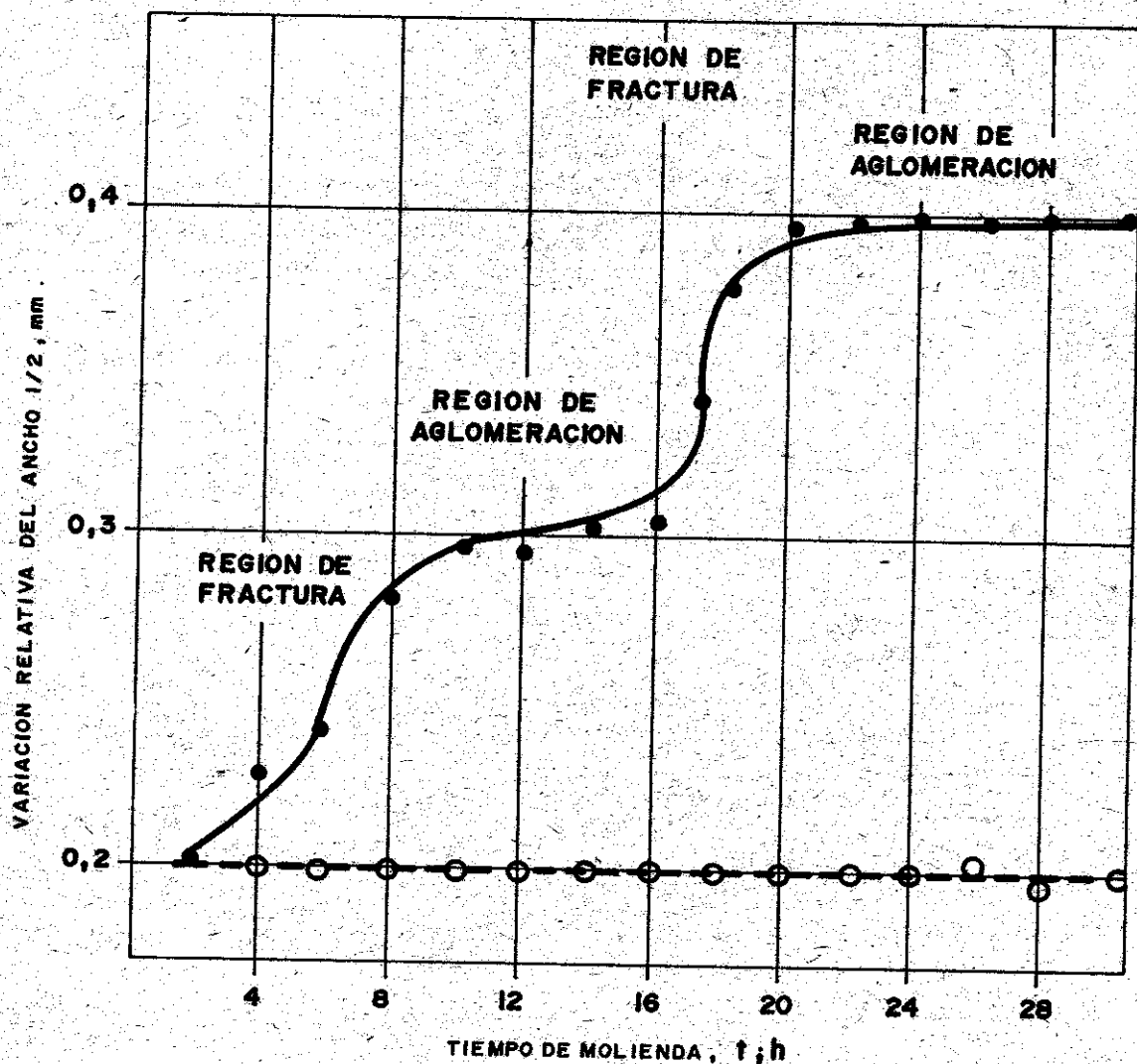


FIG. 2 - VARIACION DEL ANCHO 1/2 DE LAS LINEAS CARACTERISTICAS DRX (III) CORRESPONDIENTES AL BaCO₃ (—) Y AL TiO₂ (---), DURANTE EL PROCESO DE MOLIENDA A DIFERENTES TIEMPOS. -

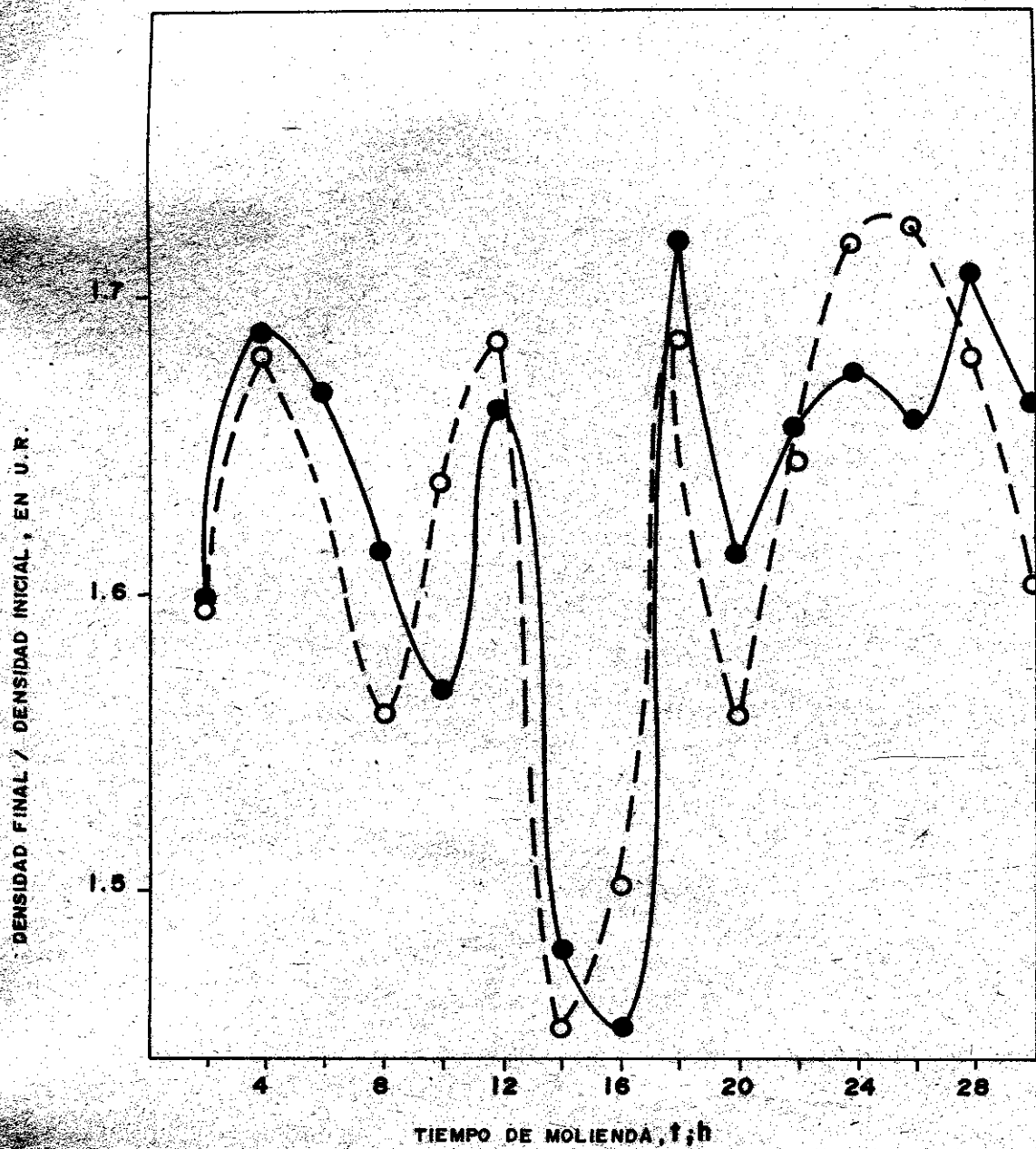


FIG. 3. DISTRIBUCION DE LAS DENSIDADES DE LAS CERAMICAS SINTERIZADAS A 1250 (---) Y 1300 °C (—) EN DEPENDENCIA DEL TIEMPO DE MOLIENDA DE LAS MATERIAS PRIMAS INICIALES.

BIBLIOGRAFIA

1. Tucker, P.
The influence of pulp density on the selective of ores. International Journal of Mineral Processing, V. 12, N. 4, April 1984.
2. Levin, B., Ju. Yzetiakov, L. Letiuk
Fiziko Khimicheskie Osnovi Polucheniya, Svolstva y Primeneniya Ferritov. Ed. Metallurgia, Moscu, 1979.
3. Suwa, Y., M. Inagaki, S. Riaka
Polimorphic transformation of titanium dioxide by mechanic grinding. J. Mater Sci. (G.B.), V. 19, N. 5, p. 1397-1405, May 1984.