

UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE LA MIXTECA

“Obtención de un cerámico varistor a base de $\text{SnO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4\text{-Sb}_2\text{O}_5$ ”

Tesis para obtener el título de

Ingeniero Industrial

Presenta:

Gustavo Ramírez Lucero

Directores de tesis:

M.C. Josué Amilcar Aguilar Martínez

Dr. Alexander B. Glot

Huajuapán de León, Oaxaca.

Noviembre de 2007

A mis padres: Paz y Francisco, por el apoyo de siempre

*A Zuleyma Zarahí Rojas Ortega,
por la alegría que despierta en mí la sonrisa de sus ojos*

*A Paco Soto, porque me enseñó a
apreciar la belleza de las cosas*

A mis abuelos, tíos, primos, hermanos, por el cariño que compartimos

*A los que me acompañaron a lo largo de la carrera,
y a los que finalmente consiguieron terminarla:*

*Nuvia López Méndez,
Rosario López Lam (en especial,
porque hicimos la promesa de terminar
y lo cumplimos),
Verónica Núñez Gutiérrez,
Alejandro Durán Régules,
Enrique Gracida Gracida,
Erwin Ruiz Hernández,
Iván Pacheco Fierro,
por todas las estórias juntos*

A Octavio Alberto Agustín Aquino, por su apoyo moral

A Dios por su poesía, los sábados y los girasoles.

Agradecimientos

Al profesor Daniel Erasto Santos Reyes por todo el apoyo brindado durante la carrera. A la profesora Marla Berenice Hernández Hernández por sus revisiones, sugerencias y su asesoría en el uso de Origin 6.0. Al profesor Heriberto Ildelfonso Hernández Martínez por sus explicaciones acerca del proceso de investigación. A mi hermano Pepe por la elaboración de algunas de las figuras. Al profesor Arturo Pablo Sandoval. Al profesor Evaristo Isaac Velázquez Cruz por su explicación acerca de las barreras de potencial y bandas prohibidas, así como los tipos de semiconducción extrínseca. Al profesor Raúl Juárez por su ayuda en la explicación de la transmisión de presión uniaxial. Al señor Roberto Juan Ramírez Chávez por su apoyo en la utilización de las mallas para la uniformidad del tamaño de grano. Al maestro Rodolfo Palma por la elaboración y mantenimiento de la prensa uniaxial. Al Licenciado Antonio Avendaño Grelle y la Licenciada Ramona González García por el apoyo brindado durante mis primeros días de trabajo. Al profesor Jesús Godofredo Luna y la profesora María Griselda Bravo Villa por proporcionarme el agua desionizada utilizada en la determinación de densidades. A la secretaria María Guadalupe Ortiz Escamilla del Instituto de Minería por sus atenciones. Al profesor Álvaro Jesús Mendoza Jasso por su apoyo en la aplicación del Proceso Analítico Jerarquizado. Y a todos los profesores de Ingeniería Industrial y demás institutos por las clases y los conocimientos impartidos en las aulas durante la realización de la carrera, simplemente inolvidables. A Alejandro Durán Régules y Enrique Baruc Gracida Gracida por acompañarme en la tesis. A mis asesores: el profesor Alexander B. Glot y el profesor Josué Amilcar Aguilar Martínez, base fundamental del presente trabajo, por compartirme sus conocimientos.

gustavo ramírez lucero
zector_zero@hotmail.com

"Conmigo está el consejo y el ser;
yo soy la inteligencia;
mía es la fortaleza".

Proverbios, 8:14

Contenido

1. INTRODUCCIÓN	13
2. ANTECEDENTES	15
2.1. VARISTORES	15
2.1.1. <i>Semiconductores</i>	15
2.1.2. <i>Desarrollo histórico de los varistores</i>	17
2.1.2.1. Dióxido de estaño (SnO ₂).....	19
2.1.2.2. Varistores basados en dióxido de estaño.....	20
2.1.3. <i>Microestructura y fundamentos físicos de los varistores</i>	22
2.1.4. <i>Curva I-V en varistores</i>	24
3. PLANTEAMIENTO Y OBJETIVOS	27
3.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	27
3.2. OBJETIVOS	28
3.3. DELIMITACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN	29
3.4. JUSTIFICACIÓN	30
4. METODOLOGÍA	31
4.1. DISEÑO DEL EXPERIMENTO	32
4.1.1. <i>Elección de los factores</i>	32
4.1.2. <i>Elección de los niveles</i>	35
4.1.3. <i>Elección de la variable de respuesta</i>	37
4.1.4. <i>Elección del diseño experimental</i>	37
4.1.4.1. Aplicación del Proceso Analítico Jerarquizado para la elección de un experimento diseñado	38
4.2. DESARROLLO DEL EXPERIMENTO	44
4.2.1. <i>Aspectos relevantes</i>	44
4.2.1.1. Equipos empleados	48

4.2.2. Descripción del proceso.....	53
4.2.2.1. Mezcla de polvos.....	54
4.2.2.2. Compactación.....	55
4.2.2.3. Sinterización.....	55
4.2.3. Caracterización.....	56
4.2.3.1. Caracterización eléctrica.....	56
4.2.3.2. Determinación de la densidad.....	58
4.3. ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LOS DATOS.....	59
4.3.1. Análisis de Varianza de coeficientes de no-linealidad.....	59
4.3.2. Análisis de Varianza de campos eléctricos específicos.....	65
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	70
5.1. COEFICIENTES DE NO-LINEALIDAD Y CAMPOS ELÉCTRICOS ESPECÍFICOS.....	70
5.2. ANÁLISIS DE LAS DENSIDADES DE CERÁMICOS VARISTORES DE $\text{SnO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4\text{-Sb}_2\text{O}_5$	75
5.3. PAPEL DE LOS DOPANTES.....	78
6. CONCLUSIONES.....	80
7. RECOMENDACIONES.....	82
8. REFERENCIAS.....	84
9. CRÉDITOS DE FIGURAS Y TABLAS.....	94
10. GLOSARIO DE TÉRMINOS.....	96
11. APÉNDICES.....	101
11.1. CÁLCULO DE EIGENVECTORES Y EIGENVALORES, UTILIZANDO MATLAB®, PARA EL PROCESO ANALÍTICO JERARQUIZADO.....	102
11.2. CÁLCULOS DE PESO EN FRACCIÓN MOLAR PARA LA FÓRMULA $(98.95-x) \% \text{SnO}_2 + 1.00 \% \text{Co}_3\text{O}_4 + 0.05$ $\% \text{Sb}_2\text{O}_5 + x \% \text{La}_2\text{O}_3$	108
11.2.1. Composición molar con $x = 0.05$, para un lote de 5 g de mezcla.....	108
11.2.2. Composición molar con $x = 0.08$, para un lote de 5 g de mezcla.....	109
11.2.3. Composición molar con $x = 0.11$, para un lote de 5 g de mezcla.....	110
11.3. DETERMINACIONES DE DENSIDAD DE SÓLIDOS PARA OBJETOS MÁS DENSOS QUE EL AGUA.....	112
12. ÍNDICE ANALÍTICO.....	116

Índice de figuras

Figura 1. a) Red cristalina de un material formado por átomos del grupo IVA, b) Red cristalina de átomos IVA dopada con un átomo del grupo VA, c) Red cristalina de átomos IVA dopada con un átomo del grupo IIIA.....	16
Figura 2. Representación ideal de la celda unitaria para la estructura cristalina del ZnO. Las esferas pequeñas representan los átomos de zinc y las esferas grandes los átomos de oxígeno.	18
Figura 3. Representación ideal de la celda unitaria para la estructura cristalina del SnO ₂ . Las esferas pequeñas representan los átomos de estaño y las grandes los átomos de oxígeno.....	19
Figura 4. MEBs de a) un varistor típico basado en SnO ₂ y b) un varistor típico basado en ZnO.	20
Figura 5. Diagrama esquemático de la microestructura de un varistor de óxido metálico.	22
Figura 6. Curva I-V característica, en parámetros intensivos, de un varistor ideal.....	25
Figura 7. Clasificación de los factores de un diseño.	34
Figura 8. Modelo Jerarquizado para la selección del método más conveniente de diseño experimental.	39
Figura 9. Procesamiento de los cerámicos varistores estudiados.	47
Figura 10. Balanza OHAUS© Voyager® Pro.	48
Figura 11. Molino Retsch® PM100.	49
Figura 12. Prensa uniaxial.	50
Figura 13. Horno Lindberg/Blue® STF55433.	51
Figura 14. Horno de caja Barnstead International© Type 47900®.	52
Figura 15. Unidad de altos voltajes Keithley 237.	53
Figura 16. Recipiente de molienda dentro de un molino Retsch® PM100.	55

Figura 17. Malla Fiic© de 150 mesh.....	55
Figura 18. Pesaje de mezcla para compactación.	55
Figura 19. Prensado de pastillas en verde en un molde de acero.	55
Figura 20. Ciclo térmico para la sinterización de pastillas del experimento.....	56
Figura 21. Izquierda: interior del horno tubular con recipiente de pastillas a pocos minutos de iniciado el calentamiento. Derecha: interior del horno tubular con recipiente de pastillas a 1 350 °C con el cuarto oscuro.....	56
Figura 22. Producto final: cerámico varistor.....	57
Figura 23. Ciclo térmico para la fijación de electrodos.	57
Figura 24. Salida de Design Expert® para el ANOVA de coeficientes de no-linealidad.....	65
Figura 25. Salida de Design Expert® para el ANOVA de campos eléctricos específicos.	69
Figura 26. Variación del factor B y su efecto sobre el coeficiente de no-linealidad cuando los factores A y C se mantienen fijos en sus niveles 0 y -1 (contenido de $\text{La}_2\text{O}_3=0.08\%$ y velocidad de enfriamiento= $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$), respectivamente.	73
Figura 27. Variación del factor A y su efecto sobre el campo eléctrico específico cuando los factores B y C se mantienen fijos en sus niveles -1 y +1 (velocidad de calentamiento = $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ y velocidad de enfriamiento = $9\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$), respectivamente.	74
Figura 28. Efecto del contenido de La_2O_3 sobre las muestras con velocidad de calentamiento y enfriamiento fijas, de $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ y $9\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, respectivamente.	75

Índice de tablas

Tabla 1. Propiedades de cerámicos de ZnO con varios aditivos combinados, presentados por Matzuoka en 1971.	17
Tabla 2. Componentes de diferentes sistemas varistores basados en ZnO empleados en la literatura.	19
Tabla 3. Componentes de diferentes sistemas varistores basados en SnO ₂ empleados en la literatura.....	21
Tabla 4. Propiedades de cerámicos de SnO ₂ con diferentes aditivos combinados, presentados por Pianaro en 1995.	22
Tabla 5. Factores identificados para el experimento.	34
Tabla 6. Factores de diseño del experimento estudiado relacionado con detalles experimentales de trabajos de otros investigadores.	35
Tabla 7. Detalles experimentales en la literatura relacionados con los factores de diseño del experimento estudiado.....	36
Tabla 8. Escala fundamental de T.L. Saaty.....	40
Tabla 9. Matriz de comparación entre criterios con respecto al objetivo de decisión.	40
Tabla 10. Índices de consistencia aleatoria.	41
Tabla 11. Vector de prioridad principal	42
Tabla 12. Matriz de comparación entre alternativas con respecto al criterio A.....	42
Tabla 13. Matriz de comparación entre alternativas con respecto al criterio B.....	43
Tabla 14. Matriz de comparación entre alternativas con respecto al criterio C.....	43
Tabla 15. Matriz de comparación entre alternativas con respecto al criterio D.....	43
Tabla 16. Vector de Prioridad Global para la elección del diseño y análisis de experimentos más conveniente.....	44

Tabla 17. Muestras efectuadas para el diseño de experimentos 3^3 y sus niveles codificados.....	45
Tabla 18. Secuencia de prueba de muestras aleatorizadas.	46
Tabla 19. Especificaciones de la balanza analítica OHAUS© Voyager® Pro.	48
Tabla 20. Especificaciones del molino planetario de bolas Retsch® PM100.	49
Tabla 21. Especificaciones de la prensa uniaxial	50
Tabla 22. Especificaciones del horno tubular Lindberg/Blue® STF55433.	51
Tabla 23. Especificaciones del horno de caja Barnstead International© Type 47900®.....	52
Tabla 24. Especificaciones de la unidad de altos voltajes Keithley 237.....	53
Tabla 25. Materia prima del experimento.	54
Tabla 26. Coeficientes de no-linealidad de las muestras del experimento.....	60
Tabla 27. Totales AxB (coeficientes de no-linealidad).....	60
Tabla 28. Totales AxC (coeficientes de no-linealidad).....	60
Tabla 29. Totales BxC (coeficientes de no-linealidad).....	60
Tabla 30. Formulas para obtener los grados de libertad.....	63
Tabla 31. Análisis de Varianza del modelo de tres factores con efectos fijos para coeficientes de no-linealidad.....	64
Tabla 32. Campos eléctricos específicos de muestras del experimento.....	65
Tabla 33. Totales AxB (campos eléctricos específicos).....	66
Tabla 34. Totales AxC (campos eléctricos específicos).....	66
Tabla 35. Totales BxC (campos eléctricos específicos).....	66
Tabla 36. Análisis de Varianza del modelo de tres factores con efectos fijos para campos eléctricos específicos.	68
Tabla 37. Resultados del experimento mostrando los coeficientes de no-linealidad.....	70
Tabla 38. Resultados del experimento mostrando los campos eléctricos específicos.....	71
Tabla 39. Densidades obtenidas a partir del principio de Arquímedes.	76
Tabla 40. Efecto de la velocidad de calentamiento sobre las densidades (con cont. de La_2O_3 y vel. de enfr. fijos).	77

Índice de símbolos y abreviaturas

CCV	Comportamiento Corriente-Voltaje
E	Campo eléctrico de voltaje
E_R	Campo eléctrico específico
E3	Equipos Eléctricos y Electrónicos
I, I	Corriente Eléctrica
J	Densidad de corriente eléctrica
MEB	Micrografía Electrónica de Barrido
PAJ	Proceso Analítico Jerarquizado
TPG	Tamaño Promedio de Grano
T_s	Temperatura de sinterización
V, V	Voltaje Eléctrico
VOM	Varistor basado en Óxido Metálico
w_f	Peso en fracción molar de la fórmula
α	Coefficiente de no linealidad
%	Contenido de lantano en la formulación según fracción molar

Resumen

En el presente trabajo se realizó el estudio del efecto de tres variables de proceso (contenido de La_2O_3 , velocidad de calentamiento en el proceso de sinterización y velocidad de enfriamiento después del proceso de sinterización) sobre las propiedades no-ohmicas de cerámicos a base de $\text{SnO}_2 \cdot \text{Co}_3\text{O}_4 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$, basándose en un diseño experimental 3^3 . El diseño experimental fue elegido mediante una metodología de toma de decisiones denominada Proceso Analítico Jerarquizado. Los niveles del contenido de La_2O_3 fueron, en fracción molar, 0.05 %, 0.08 % y 0.11 %; las velocidades de calentamiento y enfriamiento se realizaron en los niveles 3 °C/min, 6 °C/min, 9 °C/min. Los cerámicos fueron preparados mediante un método no convencional de mezclado en un molino planetario de alta energía. Los resultados muestran: que el principal influyente en las propiedades no-lineales es la velocidad de calentamiento; el contenido de La_2O_3 incrementa significativamente el campo eléctrico específico de las muestras; se hace la especulación de que las densidades de éstos cerámicos siguen un patrón dentro del rango estudiado, cuando varía la velocidad de calentamiento y se mantienen fijos el contenido de La_2O_3 y la velocidad de enfriamiento.

1. Introducción

En la actualidad el hombre se ha hecho dependiente de los Equipos Eléctricos y Electrónicos (E3) en gran medida y a tal punto que si no contara con ellos la vida en nuestros tiempos no sería concebible [1].

Son varios los sectores donde se ubican los usuarios de E3 que participan de la electricidad, por ejemplo: el doméstico, agrícola, industrial, transporte, así como el educativo [2]. Sin E3 las personas carecerían de muchos de los beneficios que brinda la vida moderna.

El no contar con E3 en el hogar, nos privaría de los aparatos que brindan comunicación, información, entretenimiento, ventilación, calefacción o refrigeración. En la industria no se dispondría de los tableros de control y diversos E3 que forman parte de las líneas de producción. En cuanto al transporte, sería difícil concebir sistemas como los trenes subterráneos que mueven a millones de personas diariamente en las grandes ciudades. Por otra parte, sectores como el educativo también necesitan de la electricidad para brindar los servicios de enseñanza, debido a que en la actualidad (aunque no de forma generalizada) se cuenta con E3 utilizados en diferentes tipos de laboratorios. Tomando como ejemplo los sectores educativo e industrial, resulta imprescindible la protección de equipos que por su valor serían una pérdida considerable para las instituciones y las empresas en caso de verse afectados por variaciones de voltaje en las redes de suministro de energía eléctrica. De igual forma, las redes de suministro eléctrico, las redes del sistema de telefonía y otras redes de datos están expuestas a variaciones de voltaje transitorias que pueden provocar en ellas desde la paralización temporal hasta la destrucción de los mismos sistemas [3]. Por todo lo anterior y debido a la generalización de dispositivos electrónicos, cuyos elementos son altamente sensibles a las variaciones de voltaje, se les ha puesto mayor atención a este tipo de problemas que enfrentan los E3.

Para prevenir los daños causados por variaciones de voltaje, en especial los sobrevoltajes, existen métodos o dispositivos utilizados para controlarlos, entre los cuales los más utilizados son el blindaje de líneas de transmisión, la incorporación de resistencias de preinserción, descargadores, diodos supresores y fundamentalmente el empleo de varistores [3]-[4].

Los varistores son materiales cerámicos semiconductores de resistencia variable, que han llegado a ser muy importantes tecnológicamente debido a sus características altamente no-lineales (es decir, que presentan una desviación de la Ley de Ohm), que les permiten funcionar como interruptores reversibles de estado sólido con capacidad para altas energías; funcionalmente, los varistores son equivalentes a un diodo Zener y se usan de forma paralela con circuitos para protegerlos de sobrecargas de voltaje [5].

2. Antecedentes

2.1. Varistores

Un varistor es un material cerámico resistor de **impedancia**¹ variable que presenta un elevado comportamiento no-lineal² corriente-voltaje. Esta característica los convierte en materiales propicios para la protección frente a **sobrevoltajes transitorios** [3].

Los Varistores de Óxidos Metálicos (VOMs) son dispositivos semiconductores cerámicos similares a los diodos Zener back-to-back pero con mayores capacidades en el manejo de corriente y energía [6]. El estudio y uso de estos materiales ha representado un campo de desarrollo en la tecnología de cerámicos avanzados [7]. Básicamente, cuando un varistor se ve sometido a una variación de sobrevoltaje, éste cambia varios órdenes de magnitud desde un estado de resistencia muy elevada hasta un estado de alta conducción, después la energía potencialmente destructiva de una variación de sobrevoltaje es absorbida por el varistor protegiendo los elementos vulnerables de un circuito eléctrico y al pasar la variación transitoria de voltaje regresa a su valor normal y el varistor recupera su estado de resistencia elevada [3].

2.1.1. Semiconductores

Un semiconductor es un dispositivo cuya resistividad eléctrica es intermedia entre la de un buen conductor y la de un buen aislante [8]. Los semiconductores son un componente de gran importancia para la industria electrónica y en general para la economía global [9].

¹ Las letras resaltadas en negrita hacen mención a conceptos definidos en el glosario de éste documento.

² En el presente trabajo no existe distinción alguna entre los conceptos “no-lineal” y “no-ohmico”. Ambos términos se utilizan de forma indistinta para indicar que los varistores presentan una desviación de la **Ley de Ohm**.

Existen dos tipos de semiconductores los **semiconductores intrínsecos** y los semiconductores extrínsecos [8]. Se les conoce como semiconductores extrínsecos a los semiconductores con impurezas que presentan un exceso de portadores. Como ejemplo, es común introducir en un material del grupo IVA (véase figura 1a) pequeñas cantidades de elementos del grupo VA como átomos de impureza que ocupan sitios en la red del material base del grupo IVA (véase figura 1b). A los elementos del grupo VA se les llama átomos donadores, ya que los elementos del grupo VA tienen cinco electrones de valencia, de los cuales cuatro forman **enlaces covalentes** con el material base del semiconductor y un electrón está enlazado al átomo de impureza por una fuerza electrostática muy débil, lo que proporciona una conducción electrónica adicional. Cuando el electrón se desprende y se mueve por la red, el átomo de impureza se vuelve un ion positivo. A un material del grupo IVA también se le puede agregar átomos del grupo IIIA (véase figura 1c), pero el efecto es distinto: estos átomos tienen tres electrones de valencia que forman tres enlaces covalentes con tres átomos cercanos quedando un cuarto enlace carente de un electrón formándose así un hueco. Este hueco puede moverse fácilmente cuando un electrón del enlace covalente vecino emigra hacia el átomo de impureza y llena el cuarto enlace. Comúnmente los elementos del grupo IIIA reciben el nombre de átomos receptores, ya que cuando se une un electrón al átomo de impureza para formar el enlace covalente el hueco se mueve, entonces el átomo de impureza se vuelve un ion negativo. Si el número de electrones de los átomos de impureza es mayor que el número de electrones de los átomos originales que forman la red, el semiconductor recibe el nombre de semiconductor tipo n. Si por el contrario el número de electrones de los átomos de impureza es menor que el número de electrones de los átomos originales de la red, el semiconductor se llama semiconductor tipo p [10].

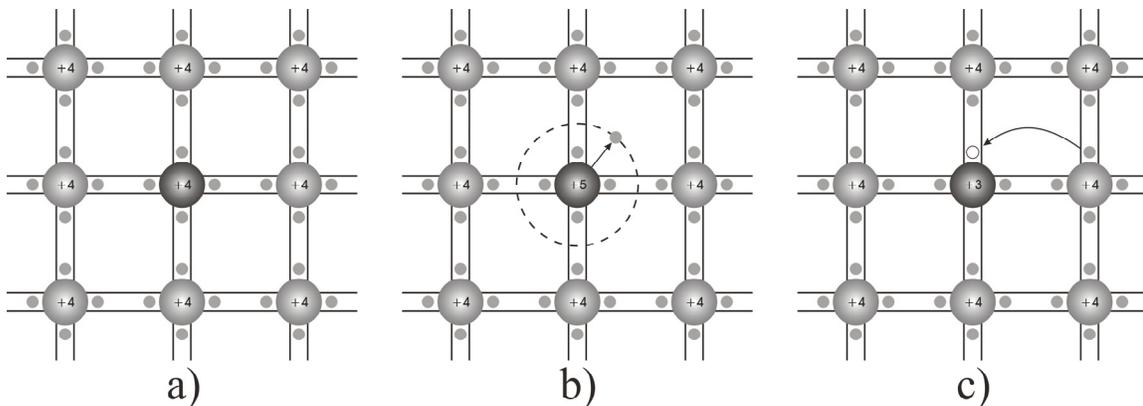


Figura 1. a) Red cristalina de un material formado por átomos del grupo IVA, b) Red cristalina de átomos IVA dopada con un átomo del grupo VA, c) Red cristalina de átomos IVA dopada con un átomo del grupo IIIA.

La semiconducción tipo-p y tipo-n pueden darse en materiales basados en ZnO [11]-[12]. Dentro de los semiconductores extrínsecos tipo-n se tiene a los varistores basados en ZnO [4], así como también los varistores basados en SnO₂ [13].

2.1.2. Desarrollo histórico de los varistores.

Los cerámicos varistores fueron desarrollados a principios de la década de los 30's para reemplazar a los rectificadores de selenio en la protección de los sistemas telefónicos. Estaban formados por partículas compactadas de SiC parcialmente sinterizado [5]. Pero fue hasta 1971 cuando el mundo científico puso mayor interés en los varistores debido al trabajo presentado por Michio Matsuoka, quien elaboró cerámicos a base de ZnO con propiedades altamente no-lineales, y centrando así el interés general en los cerámicos no-ohmicos compuestos de materiales óxidos [14]. El trabajo de Matsuoka describe el efecto de los diversos aditivos que utilizó en el ZnO para su experimento (Bi₂O₃, CoO, MnO, Cr₂O₃, y Sb₂O₃), primero de forma individual y luego de forma combinada, así como el efecto de la temperatura de sinterización, del contenido de aditivo, la dependencia de la respuesta voltaje-corriente respecto a la temperatura, la microestructura de los cerámicos de ZnO y los mecanismos responsables de sus propiedades no-ohmicas. En la tabla 1 se muestran datos presentados por Michio Matsuoka [14]³.

Tabla 1. Propiedades de cerámicos de ZnO con varios aditivos combinados, presentados por Matzuoka en 1971.

w _f (%) / Aditivo					T _s (°C)	E _R (V/cm)	α	TPG (μm)
0.5 / Bi ₂ O ₃					1 150	100	4.0	20
0.5 / Sb ₂ O ₃					1 150	650	3.1	3
0.5 / Bi ₂ O ₃	0.5 / CoO				1 250	300	13.0	25
0.5 / Bi ₂ O ₃	0.5 / MnO				1 350	500	18.0	30
0.5 / Bi ₂ O ₃	0.5 / CoO	0.5 / MnO			1 350	300	22.0	30
0.5 / Bi ₂ O ₃	0.5 / CoO	0.5 / MnO	0.5 / Cr ₂ O ₃		1 250	480	21.0	20
0.5 / Bi ₂ O ₃	0.5 / CoO	0.5 / MnO	0.5 / Cr ₂ O ₃	1.0 / Sb ₂ O ₃	1 350	1 350	50.0	10

³ El presente documento fue revisado conforme al uso del SI y los principios básicos concernientes a las cantidades y unidades. Se utilizaron unidades del SI y unidades aceptadas por el SI [92].

Tomando como referencia el valor numérico del **coeficiente de no-linealidad** (concepto que se explica en el glosario y en la sección 2.1.4) en la tabla 1 los mejores resultados presentados se observan con los cinco aditivos agregados a una temperatura de sinterización $T_s = 1350\text{ }^\circ\text{C}$.

Actualmente, el ZnO, material semiconductor tipo-n con **estructura cristalina** tipo wurtzita (ver figura 2) [15]-[16], ha cobrado un renovado interés debido a sus propiedades electro-ópticas y sus películas epitaxiales que pueden aplicarse como dispositivos emisores de luz cercana a la ultravioleta [17]. Además cuenta con otras propiedades que son aplicadas en celdas solares de alta eficiencia [18], en **piezoeléctricos** y **ferroeléctricos** [19] y en conductores transparentes [20]. En su forma de partículas ultrafinas ha llamado la atención su posible aplicación en el medio ambiente donde podría ser usado fotocatalíticamente como degradador de contaminantes orgánicos e inorgánicos de agua y aire [21]. También es posible que el ZnO llegue a tener aplicaciones en la nanotecnología [22].

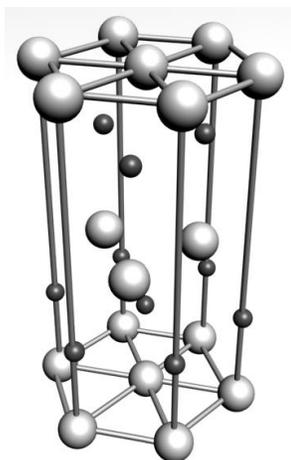


Figura 2. Representación ideal de la celda unitaria para la estructura cristalina del ZnO. Las esferas pequeñas representan los átomos de zinc y las esferas grandes los átomos de oxígeno.

Los varistores basados en ZnO han presentado resultados importantes por lo cual son los varistores que se comercializan [5]. En la tabla 2 se muestran algunos de los componentes presentados en la literatura para varistores basados en ZnO [3]. En ésta tabla puede observarse que, además del material base (ZnO), predomina la utilización de óxidos de bismuto, antimonio, cobalto y manganeso.

Tabla 2. Componentes de diferentes sistemas varistores basados en ZnO empleados en la literatura.

Investigadores / año	Óxidos componentes
Matsuoka, 1971	ZnO, Bi ₂ O ₃ , Sb ₂ O ₃ , CoO, MnO, Cr ₂ O ₃
Mukae <i>et al</i> , 1977	ZnO, Pr ₂ O ₃ , Sb ₂ O ₃ , Co ₃ O ₄ , MnO ₂
Asokan <i>et al</i> , 1987	ZnO, Bi ₂ O ₃ , Sb ₂ O ₃ , Nb ₂ O ₅ , CoO, MnO ₂ , Cr ₂ O ₃ , NiO, Al ₂ O ₃
Kutty <i>et al</i> , 1995	ZnO, Bi ₂ O ₃ , Co ₃ O ₄ , Na ₂ O
Bernik <i>et al</i> , 2001	ZnO, Bi ₂ O ₃ , Sb ₂ O ₃ , SnO ₂ , Co ₃ O ₄ , Mn ₃ O ₄ , Cr ₂ O ₃ , NiO
Peiteado <i>et al</i> , 2004	ZnO, Bi ₂ O ₃ , Sb ₂ O ₃ , SnO ₂ , Co ₃ O ₄ , MnO, NiO

Después del hallazgo de Michio Matsuoka no se había descubierto otro material varistor que pudiera competir con el ZnO hasta que aparecieron los cerámicos basados en SnO₂. Los primeros logros en la obtención de varistores a base de SnO₂ fueron conseguidos en la Ex-URSS por Alexander B. Glot [13]. Sin embargo, fue hasta 1995 con el trabajo de S.A. Pianaro y su equipo de colaboradores cuando los varistores basados en SnO₂ cobraron mayor importancia y la atención de la comunidad científica internacional, debido a que el nuevo varistor presentó un alto comportamiento no-ohmico comparable con los varistores basados en óxido de zinc [23].

2.1.2.1. Dióxido de estaño (SnO₂)

El dióxido de estaño es un material cristalino con una estructura cristalina tetragonal tipo **rutilo**, con celda unitaria formada por seis átomos: dos de estaño y cuatro de oxígeno como lo muestra la figura 3, donde cada átomo de estaño está en el centro de seis átomos de oxígeno colocados aproximadamente en las esquinas de un octaedro regular y cada átomo de oxígeno está rodeado por tres átomos de estaño colocados aproximadamente en las esquinas de un triángulo equilátero y con **parámetros de red** $a = b = 4.737 \times 10^{-10}$ m y $c = 3.185 \times 10^{-10}$ m, con **radios iónicos** para el O²⁻ y el Sn⁴⁺ de 1.40×10^{-10} m y 0.71×10^{-10} m, respectivamente [24].

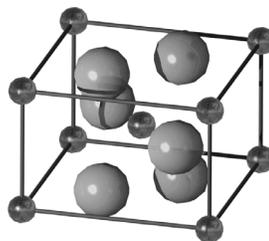


Figura 3. Representación ideal de la celda unitaria para la estructura cristalina del SnO₂. Las esferas pequeñas representan los átomos de estaño y las grandes los átomos de oxígeno.

El SnO_2 es considerado un semiconductor tipo-n con una banda de energía prohibida de aproximadamente 3.6 eV [25]. En cuanto a sus propiedades ópticas el dióxido de estaño es único debido a dos aspectos: 1) es uno de los pocos conductores eléctricos transparentes en el rango visible de luz y 2) es el óxido semiconductor más simple de estructura cristalina no cúbica [26]. Las propiedades únicas de este material lo hacen utilizable para una amplia variedad de aplicaciones tecnológicas especialmente en sensores de gas [27]-[30], esmaltes conductivos para evitar cargas electrostáticas [31], catalizadores [32], celdas solares [33] y varistores [34].

2.1.2.2. Varistores basados en dióxido de estaño.

A pesar de ser los varistores comerciales los basados en ZnO [3],[5], los varistores basados en SnO_2 han sido los candidatos más fuertes para sustituirlos debido a las siguientes ventajas [35]:

- a) Los varistores basados en SnO_2 presentan una estructura simple formada por una sola fase cristalina (la casiterita) en contraste con los basados en ZnO que presentan una estructura más compleja formada por diferentes fases.
- b) Los varistores basados en SnO_2 presentan una microestructura más homogénea que los basados en ZnO, lo que facilita el control microestructural durante la etapa de **sinterización** (ver figura 4). La etapa de sinterización es importante debido a que se ha observado que el tiempo de sinterización influye en el tamaño de grano de los varistores, de tal forma que a mayor tiempo de sinterización mayor tamaño de grano, lo cual implica menos granos, menos límites de grano y una reducción en el número de barreras de potencial formadas en dichos límites de grano; por lo tanto, la etapa de sinterización es fundamental para la optimización de las propiedades eléctricas de los varistores [36].

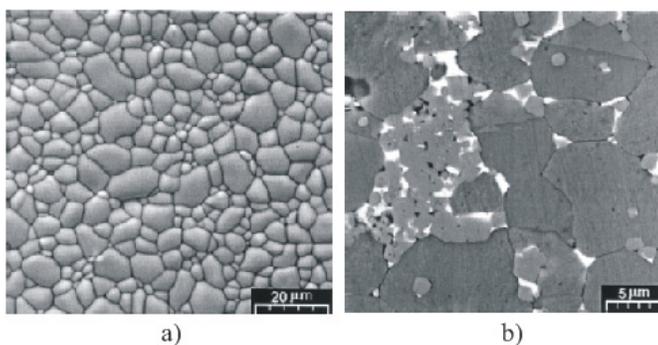


Figura 4. MEBs de a) un varistor típico basado en SnO_2 y b) un varistor típico basado en ZnO.

- c) Los varistores de SnO₂ requieren de una concentración menor de aditivos para la obtención de propiedades eléctricas no-lineales equivalentes a las de varistores de ZnO, lo cual representan un menor costo de producción.
- d) Los ciclos de tratamiento térmico son menores en varistores basados en el SnO₂ que en ZnO.

En la tabla 3 se muestran algunos componentes presentados en la literatura para los varistores basados en SnO₂. En ésta tabla puede observarse que, además del material base (SnO₂), predomina la utilización de óxidos de cobalto, niobio, tantalio y cromo.

Tabla 3. Componentes de diferentes sistemas varistores basados en SnO₂ empleados en la literatura.

Investigadores / año	Óxidos componentes	Referencia
A.B. Glot <i>et al</i> , 1989	SnO ₂ , Bi ₂ O ₃ , Co ₃ O ₄ , BaO, (MoO ₃ , Nb ₂ O ₃ , Sb ₂ O ₅ , Li ₂ O).	[13]
S.A. Pianaro <i>et al</i> , 1995	SnO ₂ , CoO, Nb ₂ O ₅ , Cr ₂ O ₃ .	[23]
A.C. Antunes <i>et al</i> , 1998	SnO ₂ , CoO, Ta ₂ O ₅ .	[37]
C.P. Li <i>et al</i> , 2001	SnO ₂ , Ni ₂ O ₃ , Nb ₂ O ₅ , Co ₂ O ₃ .	[38]
G.F. Menegotto <i>et al</i> , 2002	SnO ₂ , CoO, Ta ₂ O ₅ , Cr ₂ O ₃ .	[39]
Marcelo O. Orlandi <i>et al</i> , 2003	SnO ₂ , MnO ₂ , Nb ₂ O ₅ .	[40]
Sanjay R. Dhage <i>et al</i> , 2003	SnO ₂ , CoO, (Sb ₂ O ₃ ó Ta ₂ O ₅).	[41]
A.B. Glot <i>et al</i> , 2006	SnO ₂ , Bi ₂ O ₃ , Co ₃ O ₄ , Nb ₂ O ₅ , Cr ₂ O ₃	[34]

El trabajo realizado en 1995 por S.A. Pianaro *et al*, describe el efecto que tienen diversos aditivos tales como CoO, Nb₂O₅ y Cr₂O₃ sobre el SnO₂. Éstos aditivos fueron agregados de forma escalonada. El CoO ayudó a la densificación pero apenas permitió una desviación muy ligera de la Ley de Ohm, el Nb₂O₅ mejoró la conductividad electrónica en la red de SnO₂ y el Cr₂O₃ permitió una microestructura más homogénea formada por una sola fase. En la tabla 4 se muestran los valores presentados por S.A. Pianaro *et al*, donde se puede observar que el coeficiente de no-linealidad más alto se consiguió con los tres aditivos agregados a una temperatura de sinterización de 1300 °C, pero con un campo eléctrico de ruptura muy alto.

Tabla 4. Propiedades de cerámicos de SnO₂ con diferentes aditivos combinados, presentados por Pianaro en 1995.

w _F (%) / Aditivo	T _s (°C)	E _R (V/cm)	α
1.00 / CoO	1 300	-	-
1.00 / CoO 0.05 / Nb ₂ O ₅	1 300	1 870	8.0
1.00 / CoO 0.05 / Nb ₂ O ₅ 0.05 / Cr ₂ O ₃	1 300	4 000	41.0

A partir del trabajo de S.A. Pianaro *et al*, diferentes investigadores han utilizado otros materiales base para obtener cerámicos varistores. Tal es el caso de los sistemas basados en SrTiO₃ [42], TiO₂ [43]-[44], y más recientemente los basados en CeO₂ [45]. Sin embargo, los sistemas basados en los compuestos antes mencionados han presentado bajas características no-lineales. De estudios recientes se ha concluido que las propiedades eléctricas de varistores basados en SnO₂ son muy similares a las de los basados en ZnO y que la característica no-lineal de ambos varistores tiene una naturaleza física común relacionada con el transporte de electrones a través de las barreras de potencial en los límites de grano [34].

2.1.3. Microestructura y fundamentos físicos de los varistores.

En la figura 5 se muestra un diagrama de la microestructura idealizada de un VOM típico basado en lo presentado por Lionel M. Levinson y H.R. Philipp [6]. La flecha de la corriente indica la dirección en que se desplazan los electrones; las líneas paralelas de mayor grosor representan los electrodos con los que es posible medir las propiedades eléctricas de los varistores; los círculos grises representan granos del material base (por ejemplo ZnO ó SnO₂); TPG representa el tamaño promedio de grano cuyo rango oscila entre 5 μm y 30 μm, regularmente [35].

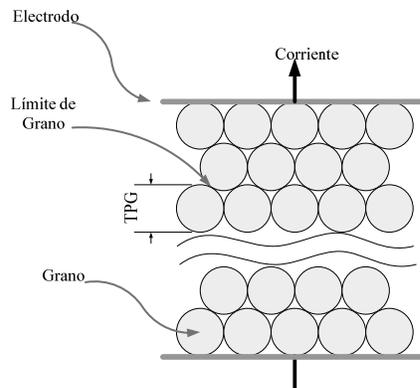


Figura 5. Diagrama esquemático de la microestructura de un varistor de óxido metálico.

Es importante hacer notar que la microestructura de los VOMs es considerablemente más compleja que la representación idealizada en la figura 5. Lo que sí es evidente en la microestructura de los VOMs típicos son sus componentes característicos [6]:

- a) Granos, fase predominante en los VOMs y formados de cristales del material base.
- b) Material intergranular, sólo se da en los varistores basados en ZnO, está formada por fases diferentes al material base y rodea a los granos.
- c) Partículas, cuando existen pequeñas fases diferentes a los granos. No son deseables porque representan un obstáculo para los electrones en la conducción.
- d) Poros, componentes también indeseables ya que disminuyen los contactos grano-grano responsables de la creación de barreras de potencial para el transporte electrónico; por ello se busca hacer más denso un cerámico varistor para que aumenten los contactos grano-grano [46]-[47].

Aunque el mecanismo responsable de las desviaciones de la Ley de Ohm en los semiconductores cerámicos basados en óxidos metálicos no ha sido totalmente elucidada, existe una interpretación compleja del comportamiento de estos materiales por medio de un fundamento físico bien detallado que explica la conductividad, limitada por la interacción de los electrones de conducción y las barreras eléctricas en los límites de grano [48]. De forma resumida, estas interacciones son de tres tipos [49]:

- a) A campos eléctricos bajos, domina la emisión termiónica de electrones sobre la barrera de potencial, dando un comportamiento de la corriente proporcional al voltaje (comportamiento clásico de un resistor que sigue la Ley de Ohm, es decir, totalmente lineal).
- b) Cuando el campo eléctrico se incrementa, hay una disminución de la altura de la barrera de potencial, resultando en una emisión tipo Schottky donde $\log I$ es proporcional a $V^{1/2}$.
- c) A campos eléctricos más altos, donde la no-linealidad es mayor, la mayor parte de la evidencia sostiene un mecanismo de efecto túnel de barrera.

Han sido propuestos muchos otros mecanismos de conducción, pero la controversia, aunque poca, continúa en lo concerniente a la consistencia entre las predicciones teóricas y las mediciones

obtenidas experimentalmente [49]. También ha habido intentos de correlacionar la microestructura de los cerámicos policristalinos con los mecanismos de conducción y las propiedades eléctricas [50], de éstos estudios se observa de manera general, por ejemplo, que la reducción del **campo eléctrico específico**, E_R (concepto que se presenta en el glosario y en la sección 2.1.4), está relacionado con el incremento del tamaño de grano del cerámico por lo que se ha deducido que el número de barreras eléctricas efectivas decrece.

Debido a que la descripción de barreras de potencial eléctrico escapa de los propósitos de la investigación del presente documento, sólo se considerarán las expresiones físicas presentadas en la sección 2.1.4 para el entendimiento del comportamiento corriente-voltaje (CCV) característico de un varistor típico.

2.1.4. Curva I-V en varistores

Para describir las características no-ohmicas de los varistores, es necesario graficar la curva I-V característica, la cual indica las tres regiones que señalan que un cerámico presenta un comportamiento varistor (ver figura 6). Estas tres regiones importantes que muestran las propiedades del varistor son las siguientes [51]:

- a) *Región I*: la región de baja corriente ($<10^{-4}$ A/cm²) o región de prerruptura es una región en la cual el comportamiento voltaje-corriente tiene una relación aproximadamente lineal. El CCV de ésta región está controlada por la resistencia del límite de grano del material cerámico varistor.
- b) *Región II*: la región no lineal intermedia o región de ruptura es el corazón del varistor. En ésta región el cerámico varistor conduce una gran cantidad de corriente con solo un pequeño incremento en el voltaje.
- c) *Región III*: la región de alta corriente ($> 10^3$ A/cm²) o región de posruptura es la región en la cual el comportamiento voltaje-corriente permanece aproximadamente lineal de forma similar a la región de prerruptura de baja corriente pero con incrementos de voltaje y corriente de crecimiento más rápido.

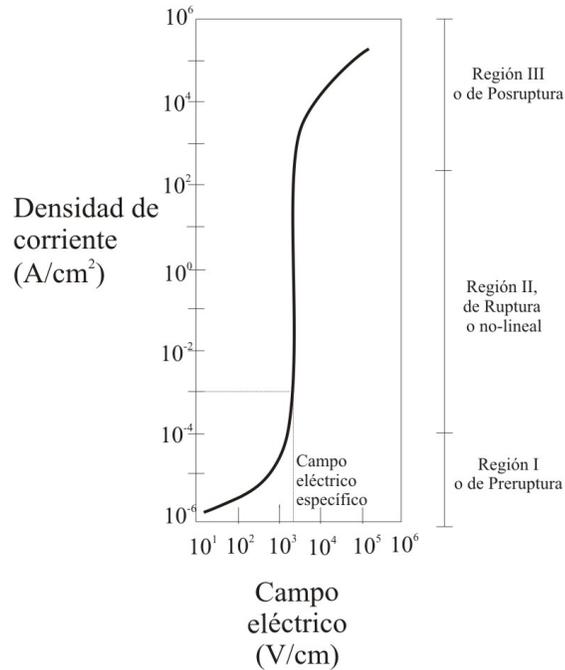


Figura 6. Curva I-V característica, en parámetros intensivos, de un varistor ideal.

Entre las tres regiones mencionadas anteriormente, la región intermedia es la más importante debido a que forma la base del comportamiento no-lineal de los varistores. Este comportamiento no-ohmico es medible, ya que en la práctica existen parámetros que ayudan a diferenciar las características de cada varistor elaborado. Los parámetros más importantes que ayudan a caracterizar a los varistores son el coeficiente de no linealidad (α) y el campo eléctrico específico (E_R) [52]-[54].

A pesar del entendimiento de la acción varistora, no hay una expresión analítica simple del CCV relacionada al mecanismo de conducción no-ohmica de los VOMs, sin embargo, a partir de los parámetros α y E_R puede describirse el comportamiento no-lineal que relaciona la densidad de corriente con el campo eléctrico específico de los varistores por medio de la relación empírica (2.1) [23]:

$$J = KE_R^\alpha \tag{2.1}$$

Donde J es la densidad de corriente, K es una constante que depende de la microestructura del material y está relacionada con la resistividad eléctrica del mismo, E_R es el campo eléctrico específico y α el coeficiente de no-linealidad. Si llevamos a (2.1) a la forma lineal obtenemos la ecuación de una recta en su forma *pendiente-ordenada al origen*:

$$\log J = \alpha \log E_R + \log K \quad (2.2)$$

Observamos que α (expresión numérica que da el grado de no linealidad) está definido por la pendiente⁴ de la ecuación lineal (2.2). De ahí que podamos encontrar el valor de α a partir de dos mediciones de la densidad de corriente y sus respectivos campos eléctricos:

$$\alpha = (\log J_2 - \log J_1) / (\log E_{R2} - \log E_{R1}) \quad (2.3)$$

Convencionalmente, $J_1=1 \text{ mA/cm}^2$, $J_2=10 \text{ mA/cm}^2$, y E_1 y E_2 son los campos eléctricos correspondientes a J_1 y J_2 , respectivamente [55]-[57]. El campo eléctrico específico⁵ se toma del campo eléctrico aplicado cuando la corriente que fluye a través del varistor es de 1 mA/cm^2 [52]-[54].

⁴ Es importante resaltar, para tenerlo presente más adelante, que el coeficiente de no-linealidad, al estar definido por la pendiente de la curva, es ‘bueno’ cuanto más alto es su valor. Se intuye entonces, que si el coeficiente no-lineal es más alto la curva J-E se desvía más rápido de la Ley de Ohm. Se podría decir, para darse una idea de la magnitud del coeficiente no-lineal, que los resistores presentan un coeficiente no-lineal de 1.

⁵ V.V. *Deshpande et al* consideran que sus muestras presentan bajos voltajes y describen que su cerámico con el mejor coeficiente no-lineal tiene un campo eléctrico específico de 400 V/cm [45]. Se busca varistores con campos eléctricos específicos bajos para su posible aplicación en equipos domésticos y de oficina. Un varistor con un $E_R = 1200 \text{ V/cm}$ puede utilizarse a 120 V si su espesor es de 1 mm . Las muestras realizadas para el presente experimento tienen un espesor promedio de 0.98 mm .

3. Planteamiento y objetivos

3.1. Planteamiento del problema

El problema planteado en la presente investigación fue conocer si a partir de un cerámico cuaternario formado por los óxidos SnO_2 , Co_3O_4 , Sb_2O_5 y La_2O_3 es posible obtener un cerámico con propiedades no-ohmicas, con coeficiente de no-linealidad y campo eléctrico específico. Para ello, se tomó como base la literatura y la práctica experimental (en un trabajo previo se observó un comportamiento no-ohmico en un cerámico ternario basado en $\text{SnO}_2 \cdot \text{Co}_3\text{O}_4 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$ [67]); se planteó determinar una composición química con cantidades en **fracción molar**⁶ de cada uno de los óxidos antes mencionados; se identificaron los parámetros de procesamiento apropiados y convenientes, los cuales fueron variados en diferentes niveles para cumplir con los objetivos de ésta investigación.

A partir del planteamiento anterior se formuló la siguiente pregunta que es respondida en la conclusión de ésta investigación:

¿Es posible obtener un cerámico a base de dióxido de estaño utilizando como dopantes los óxidos Co_3O_4 , Sb_2O_5 y La_2O_3 de tal forma que se pueda determinar un coeficiente de no-linealidad, un campo eléctrico específico para el mismo y así obtener un material con propiedades varistoras?

⁶ En adelante el símbolo ‘%’ representará el peso en fracción molar a menos que se indique algo diferente.

3.2. Objetivos

De acuerdo con Jodar los investigadores deben responder a las siguientes preguntas: ¿qué?, ¿quién?, ¿cómo? y ¿dónde?, en función de la finalidad del trabajo [58]. Éste criterio fue aplicado a los siguientes objetivos planteados para el presente trabajo de investigación.

Objetivo primario:

- Procesar un cerámico a base de dióxido de estaño con propiedades no-ohmicas y determinar los mejores parámetros de procesamiento; esto será llevado a cabo por un solo experimentador utilizando los equipos, descritos en la sección 4.2.1.1, que se encuentran en el que se ha denominado Laboratorio de Cerámicos Avanzados de la Universidad Tecnológica de la Mixteca.

Objetivos secundarios:

- Determinar el parámetro de procesamiento con mayor influencia sobre las variables de respuesta, por medio de un desarrollo de análisis estadístico de los datos obtenidos de las variables de respuesta, para encontrar un parámetro estadístico que indique la contribución de cada parámetro de proceso.
- Determinar el coeficiente de no-linealidad y el campo eléctrico específico del cerámico procesado, con apoyo del profesor Alexander Glot para la caracterización eléctrica realizada por medio de una unidad de altos voltajes instalada en uno de los laboratorios de la Unidad de Posgrado de la Universidad Tecnológica de la Mixteca y siguiendo las convenciones propuestas por los investigadores del área [52]-[57].
- **Acotar** las variables de proceso del experimento (contenido de aditivo, velocidad de calentamiento y velocidad de enfriamiento) para la elaboración del cerámico, por medio de la revisión de la literatura efectuada por el autor del presente documento [13], [23], [34], [37]-[41], [65], [69]-[72].
- Determinar la densidad de los cerámicos procesados, por medio de la aplicación del principio de Arquímedes que el autor llevará a cabo apoyándose con el Kit para la determinación de densidades de la balanza Ohaus [82], en el Laboratorio de Cerámicos Avanzados de la Universidad Tecnológica de la Mixteca.

Todos los objetivos secundarios se plantean para cumplir con la finalidad del trabajo expresada en el objetivo primario.

3.3. Delimitación de la investigación

El tema general de interés sobre el que versó el presente proyecto de investigación fue acerca de materiales cerámicos avanzados. Sin embargo, este trabajo se concentró en la elaboración de un cerámico (semiconductor) a base de dióxido de estaño SnO_2 dopado con los óxidos Co_3O_4 , Sb_2O_5 y La_2O_3 para obtener propiedades no-ohmicas, basándose en un diseño de experimentos factorial.

El desarrollo de la investigación se llevó a cabo aunado a una extensa revisión bibliográfica tomada, en su mayoría, de publicaciones de artículos científicos comprendidos entre los años de 1971 y 2006. Parte del proceso de investigación estuvo basada en lo propuesto por Carlos A. Sabino [59]. Se consideró que un diseño de experimentos factorial general era apropiado de acuerdo a la decisión tomada por medio del Proceso Analítico Jerarquizado (sección 4.1.4). Dentro del estudio de los cerámicos procesados se puso mayor atención a su CCV, obteniéndose de ahí el coeficiente de no-linealidad y el campo eléctrico específico.

Las variables de proceso que se estudiaron fueron: el contenido de La_2O_3 , la velocidad de calentamiento y la velocidad de enfriamiento del proceso de sinterización, siendo las variables de respuesta el coeficiente de no-linealidad y el campo eléctrico específico. La densidad no se consideró variable de respuesta porque no participó en el diseño de experimentos, debido a las siguientes consideraciones:

- Las cantidades de reactivos disponibles para el experimento limitó el número de muestras realizables a sólo tres, de las cuales dos fueron réplicas del diseño de experimentos y sólo una se conservó para medir la densidad.
- Para un diseño de experimentos de tres factores (como el utilizado en la presente investigación) es necesario un mínimo de dos réplicas [60], lo cual excluye a las muestras destinadas a la medición de la densidad de un experimento factorial.
- La densidad no pudo ser medida en las muestras destinadas al diseño de experimentos porque se ha encontrado que la humedad (remanente de la aplicación del principio de

Arquímedes utilizado para la determinación de la densidad en el presente experimento) modifica las propiedades eléctricas de los cerámicos basados en SnO₂ [61]-[62].

3.4. Justificación

Los varistores comerciales utilizados en la protección de sistemas están basados principalmente en ZnO [3]-[5]. Sin embargo, se ha encontrado que cerámicos basados en SnO₂ también presentan propiedades varistoras comparables con los basados en ZnO [63]. Cuando el SnO₂ se sinteriza sin aditivos presenta problemas de densificación [23], pero se ha encontrado que adiciones de Co₃O₄ producen una mejora en la densificación [64]. También se ha observado que el Sb₂O₅ incrementa significativamente la conductividad de los cerámicos basados en dióxido de estaño [52]. Además, cerámicos dopados con La₂O₃ han mostrado un comportamiento varistor acompañado del incremento del coeficiente de no-linealidad así como del campo eléctrico específico [65]. Por otra parte los cerámicos varistores basados en ZnO presentan una microestructura compleja formada por diferentes fases cristalinas lo que dificulta el control de su estructura morfológica y caracterización eléctrica; ésta desventaja no la presentan los cerámicos varistores basados en SnO₂, que además requieren de menor concentración de dopantes lo que disminuye los costos de producción [35]. Además de los aditivos, se consideró fundamental la etapa de sinterización debido a que ésta influye en el desarrollo microestructural de los cerámicos basados en SnO₂ y por lo tanto en sus propiedades eléctricas [36].

4. Metodología

Carlos A. Sabino propone que las investigaciones pueden ser diseñadas de acuerdo a dos tipos básicos: diseños bibliográficos y diseños de campo y que la elección entre éstos depende de cómo se han de obtener los datos[59]. Si los datos se van recoger en forma directa de la realidad mediante el trabajo del investigador, éstos serán datos de tipo primario, lo cual significa que son datos originales, resultado del trabajo del investigador. Los datos primarios dan lugar a un diseño de campo. Por otra parte si los datos se obtienen de fuentes bibliográficas u otros trabajos, los datos obtenidos se denominan secundarios y dan lugar a diseños bibliográficos.

Dado que la presente investigación buscó obtener un producto totalmente nuevo, los datos obtenidos fueron del tipo primario, por lo tanto, la investigación requirió un diseño de campo. Los diseños de campo estandarizados de uso más frecuente son: el diseño experimental, el experimento post-facto, el diseño encuesta, el diseño panel, el estudio de casos [59]. El experimento post-facto realmente no es un experimento ya que las condiciones de prueba no las controla ni regula un experimentador, sino que suceden fortuitamente. Las encuestas y los paneles son diseños exclusivos de las ciencias sociales. Y el estudio de casos se encarga de estudiar sólo uno o pocos objetos de investigación para realizar una investigación exhaustiva de las mismas para después iniciar indagaciones más sistémicas; su limitación radica en no poder generalizar los resultados, por lo que su validez se reduce al objeto u objetos estudiados. El diseño experimental resulta el más adecuado para estudiar el efecto de las variables y su respuesta de acuerdo a la modificación de las condiciones de prueba [59]. Éste último diseño resulta ser el más acorde, sin embargo, dentro del diseño experimental existen diferentes enfoques por lo que en la sección 4.1.4 se realiza una elección entre varias alternativas.

4.1. Diseño del experimento

En la mayoría de los campos de estudio los investigadores llevan a cabo **experimentos**. En ingeniería, la experimentación desempeña un papel importante en el diseño de nuevos productos, el desarrollo de procesos y el mejoramiento del desempeño de procesos de manufactura [60]. El diseño estadístico de experimentos se refiere al proceso de planear un experimento de tal forma que se recaben datos adecuados que puedan analizarse con métodos estadísticos que llevarán a conclusiones válidas y objetivas, ya que cuando el problema incluye datos que están sujetos a errores experimentales, la metodología estadística es el único enfoque objetivo; todos los experimentos son experimentos diseñados, pero en algunos casos el diseño del experimento es pobre y como resultado los recursos son utilizados de forma ineficaz [60].

Para el diseño del experimento se siguieron las pautas generales propuestas por Montgomery [60]:

1. Identificación y enunciación del problema.
2. Elección de los factores y los niveles.
3. Selección de la variable de respuesta.
4. Elección del diseño experimental.
5. Realización del experimento.
6. Análisis estadístico de los datos.
7. Conclusiones y recomendaciones.

La identificación y enunciación del problema se realizó en la sección 3. La elección de los factores, los niveles, la variable de respuesta y el diseño experimental se describen en las siguientes secciones. La realización del experimento se describe en la sección 4.2. El análisis estadístico de los datos se lleva a cabo en la sección 4.3 y 5. Las conclusiones y las recomendaciones se muestran en las secciones 6 y 7.

4.1.1. Elección de los factores

En diseño de experimentos, los factores son un grupo específico de **tratamientos** (por ejemplo temperatura, humedad, presión, tipos de suelo, entre otros) y los niveles son las diversas

categorías de dichos factores [66]. Cada factor en sus diferentes niveles tiene un número determinado de observaciones, conocidas como réplicas. La réplica implica una repetición independiente del experimento básico y de manera específica significa que cada tratamiento se aplica de manera independiente a dos o más **unidades experimentales**⁷ [66]. Los factores pueden ser cualitativos o cuantitativos. Un factor cuantitativo es aquel cuyos niveles pueden asociarse con puntos en una escala numérica, como la temperatura, la presión o el tiempo [60]. Por otra parte, los factores cualitativos, son aquellos cuyos niveles no pueden ordenarse por magnitud, como los operarios, los cambios de turno, un método de mezclado, entre otros [60]. La variable de respuesta es la variable que responde a los cambios deliberados de los factores y que nos brinda información del proceso o sistema.

De acuerdo a Montgomery cuando el experimentador considera los factores que pueden influir en el desempeño de un proceso o sistema, éste puede clasificar dichos factores como **factores potenciales del diseño** o como **factores perturbadores** (ver la figura 7) y cada tipo de factor puede definirse de la siguiente manera [60]:

- Factores de diseño, son los que se seleccionan para estudiarlos en el experimento.
- Factores que se mantienen constantes, son variables que pueden tener cierto efecto sobre la variable de respuesta pero que para los fines del experimento no son de interés, por lo que se mantienen fijos en un nivel específico.
- Factores a los que se permite variar, son aquellos factores con los que se trabaja bajo el supuesto de que sus efectos sobre la variable de respuesta son pequeños.
- Factores controlables, es aquel cuyos niveles pueden ser ajustados por el experimentador.
- Factores no controlables, es aquel factor que varía de manera natural.

⁷ En el resto del documento se utilizará la palabra “muestra” para referirse a la unidad experimental.

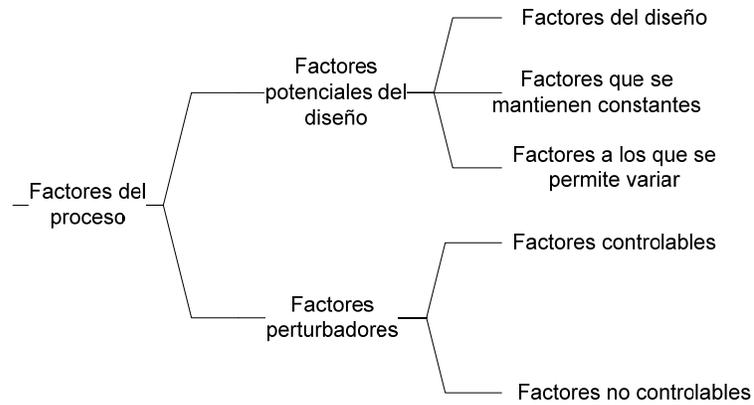


Figura 7. Clasificación de los factores de un diseño.

De acuerdo a la clasificación anterior, en el experimento que se estudió en el presente documento se distinguieron los factores mostrados en la tabla 5.

Tabla 5. Factores identificados para el experimento.

Factores de diseño	Factores constantes	Factores que se permite variar⁸	Factores controlables	Factores no controlables
Contenido de aditivo	Composición base: $\text{SnO}_2 \cdot \text{Co}_3\text{O}_4 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$	Variación natural entre muestras	Destreza para el procesamiento de las muestras	Condiciones ambientales
Velocidad de calentamiento del proceso de sinterización ⁹	Medios de molienda: con diámetro de 10 mm	Condiciones del tratamiento ¹⁰		
Velocidad de enfriamiento del proceso de sinterización ¹¹	Tiempo de molienda : 20 min Velocidad de molienda: 400 revoluciones por minuto			

⁸ Se basó en lo expuesto por Kuehl al describir los distintos orígenes del error experimental [66].

⁹ En adelante se denominará velocidad de calentamiento.

¹⁰ Ya que resulta prácticamente imposible reproducir las condiciones llevadas a cabo entre una réplica y otra.

¹¹ En adelante, se denominará velocidad de enfriamiento.

Factores de diseño	Factores constantes	Factores que se permite variar ⁸	Factores controlables	Factores no controlables
	Tamizado de mezcla a 150 mesh			
	Presión de compactación: 158 MPa			
	Temperatura de sinterización: 1 350 °C			
	Tiempo de sinterización: 1 h			

Para reducir el efecto del factor perturbador controlable de la tabla 5, la elaboración de las muestras fue realizada exclusivamente por un solo experimentador que fue el autor del presente documento. En cuanto al factor no controlable denominado condiciones ambientales, las muestras fueron elaboradas en un solo laboratorio, en diferentes días y horarios similares y se llevó a cabo una aleatorización completa de los tratamientos ya que sólo la aleatorización proporciona estimaciones válidas para los métodos estadísticos [66].

4.1.2. Elección de los niveles

Como sugiere Montgomery, la elección de los niveles se lleva a cabo por medio del conocimiento del proceso que incluye una combinación de la experiencia práctica y conocimientos teóricos [60]. De aquí que hayan sido aprovechados los conocimientos adquiridos en la participación de trabajos previos [67], la observación en el desarrollo de otros trabajos [68] y el conocimiento teórico [65], [69]-[72].

Tabla 6. Factores de diseño del experimento estudiado relacionado con detalles experimentales de trabajos de otros investigadores.

Investigadores	Contenido de aditivo La ₂ O ₃ (%)	Velocidad de calentamiento (°C/min)	Velocidad de enfriamiento (°C/min)	Referencia
Sanjay R. Dhage <i>et al</i>	0.5	No reportada	No reportada	[65]
A.C. Antunes <i>et al</i>	0.05, 0.075	No reportada	3	[69]
M.M. Oliveira <i>et al</i>	0.3	No reportada	2	[70]

Investigadores	Contenido de aditivo La ₂ O ₃ (%)	Velocidad de calentamiento (°C/min)	Velocidad de enfriamiento (°C/min)	Referencia
L.G.P. Simões <i>et al</i>	0.25, 0.50, 0.75, 1.00	10	10	[71]
Chun-Ming Wang <i>et al</i>	0.25, 0.50, 1.00	No reportada	Natural	[72]

La tabla 6 muestra la relación entre los factores de diseño seleccionados para el experimento estudiado e información obtenida de detalles experimentales de los trabajos de varios autores. Se observa que los investigadores no dan demasiados datos sobre sus procedimientos experimentales, quizá con el fin de proteger trabajos aún en desarrollo. Sólo en el contenido de aditivo (La₂O₃) de las formulaciones empleadas se observa que las cantidades oscilan en el rango de 0.05 % a 1.00 % en fracción molar. Sobre las velocidades térmicas en cerámicos dopados con La₂O₃ la tabla 6 proporciona muy poca información, pero se observa una velocidad de calentamiento de 10 °C/min y velocidades de enfriamiento entre 2 °C/min y 10 °C/min.

Para la selección de los niveles también se recabaron los datos reportados sobre varios cerámicos basados en SnO₂ dopados con otros aditivos [13], [23], [34], [37]-[41]. Estos datos se muestran en la tabla 7.

Tabla 7. Detalles experimentales en la literatura relacionados con los factores de diseño del experimento estudiado.

Investigadores, año	w _f en (%), aditivo	Velocidad de Calentamiento (°C/min)	Velocidad de enfriamiento (°C/min)	Ref.
A.B. Glot <i>et al</i> , 1989	(0.5)MoO ₃ , (0.5)Nb ₂ O ₃ , (0.5)Sb ₂ O ₅ , (0.5)Li ₂ O	No reportado	No reportado	[13]
S.A. Pianaro <i>et al</i> , 1995	(0.05)Cr ₂ O ₃ .	No reportado	No reportado	[23]
A.C. Antunes <i>et al</i> , 1998	(0.05)Ta ₂ O ₅ .	No reportado	No reportado	[37]
C.P. Li <i>et al</i> , 2001	(0.25, 0.5, 1.0, 2.0, 4.0, 6.0)Co ₂ O ₃ .	No reportado	5	[38]
G.F. Menegotto <i>et al</i> , 2002	(0.05, 0.10)Cr ₂ O ₃ .	No reportado	No reportado	[39]
Marcelo O. Orlandi <i>et al</i> , 2003	(0.05, 0.10, 0.15, 0.2)Nb ₂ O ₅ .	10	10	[40]
Sanjay R. Dhage <i>et al</i> , 2003	(0.01, 0.05, 0.1, 0.5)Sb ₂ O ₃ , (0.01, 0.05, 0.1, 0.5)Ta ₂ O ₅ .	No reportado	No reportado	[41]
A.B. Glot <i>et al</i> , 2006	(0.05)Cr ₂ O ₃	6.5	6.5	[34]

Como puede observarse en la tabla 7, éstos trabajos tampoco dan muchos detalles, a excepción de las cantidades de aditivos, donde las concentraciones de estos últimos, en su mayoría, son menores que las concentraciones mostradas en la tabla 6. Para el experimento en estudio se decidió utilizar la menor concentración de aditivo reportada en las tablas 6 y 7 (0.05 %) y otros dos niveles a intervalos iguales (0.08 % y 0.11%) con el afán de utilizar la mínima cantidad de dopantes y tener un menor costo de producción.

En cuanto a las velocidades de calentamiento en las tablas 6 y 7 sólo se observan valores de 6.5 °C/min y 10 °C/min. De la misma forma, las velocidades de enfriamiento muestran, sumando ambas tablas, valores entre 2 °C/min y 10 °C/min. Para encontrarse dentro éstos valores, en el experimento estudiado, se emplearon velocidades de 3 °C/min, 6 °C/min y 9 °C/min para ambas velocidades.

4.1.3. Elección de la variable de respuesta

Montgomery sugiere que para seleccionar la variable de respuesta, el experimentador deberá tener la certeza de que la variable proporciona información útil acerca del proceso bajo estudio [60]. De esta forma fueron seleccionadas como variables de respuesta el coeficiente de no-linealidad y el campo eléctrico específico, ya que se tiene la certeza de que proporcionan información útil, y además indispensable, para la identificación del comportamiento no-ohmico en cerámicos VOMs, porque éstas variables son los parámetros más importantes que caracterizan a los varistores. Lo anterior está apoyado por la teoría presentada en la sección 2.1.4.

4.1.4. Elección del diseño experimental

Existe una gran variedad de enfoques, estrategias o métodos para realizar y analizar un experimento, por ello es importante hacer una elección adecuada que permita cumplir con los objetivos de estudio planteados y utilizar eficientemente los recursos.

Para la elección del experimento diseñado de la presente investigación, se tomó la decisión aplicando los pasos planteados por una metodología de decisión multicriterio conocida como Proceso Analítico Jerarquizado (PAJ) [73]:

4.1.4.1. Aplicación del Proceso Analítico Jerarquizado para la elección de un experimento diseñado

I. Establecer la jerarquía. Este paso se refiere a establecer el objetivo, los criterios y las alternativas a considerar. El objetivo es “Elegir el método de Diseño y Análisis de Experimentos más conveniente”. Los criterios de decisión que se plantean a continuación buscan que el diseño experimentado cumpla con los objetivos planteados en la sección 3.2:

- A. Admisión de factores de diseño. Característica del experimento que admita los tres factores de diseño identificados en la tabla 5.
- B. Admisión de niveles. Característica del experimento que permita variar cada factor en diferentes categorías o valores.
- C. Interacción entre factores de diseño. Característica del experimento que tome en cuenta la posibilidad de que un factor no produzca el mismo efecto en la variable de respuesta con diferentes niveles de otro factor.
- D. Influencia de los factores de diseño. Característica del experimento que permita observar en qué grado influyen los factores sobre la variable de respuesta.

Desde el punto de vista estadístico existen tres tipos generales de experimentos: los experimentos comparativos simples, los experimentos de unifactoriales y los experimentos multifactoriales [74]. Para las alternativas del PAJ, se consideró un enfoque por cada uno de los tres tipos generales de experimentos y éstos fueron los siguientes:

- *La prueba de hipótesis.* Es un experimento diseñado, de comparación de medias muestrales, de un solo factor con dos niveles y varias réplicas, donde se aplican hipótesis estadísticas que reflejan una conjetura acerca de la situación del problema (una hipótesis nula y una hipótesis alternativa). Por medio de un procedimiento determinado se toma una muestra poblacional aleatoria para probar una hipótesis, luego se calcula un estadístico de prueba, para estar en posición o no de rechazar la hipótesis nula [60].
- *El método de mínimos cuadrados.* Es un método para estimar los coeficientes de una regresión lineal. El análisis de regresión lineal simple es una técnica estadística para el modelado y la investigación de la relación entre una variable dependiente y una

variable independiente. Éste método puede utilizarse para la optimización de procesos o su control, ya que el análisis de regresión ayuda a construir un modelo que permite predecir el comportamiento de un proceso [74].

- *El diseño factorial general.* Se trata de una estrategia experimental en la que los factores se hacen variar en conjunto. Esta estrategia permite investigar los efectos individuales de cada factor y determinar si existe alguna interacción entre los factores a fin de evitar llegar a conclusiones incorrectas. Ya que este diseño permite estimar los efectos de un factor con varios niveles se producen conclusiones que son válidas para un rango de condiciones experimentales. Se puede aplicar en el diseño de productos robustos [77].

Luego de considerar los enfoques anteriores se decidió no tomar como alternativa la prueba de hipótesis, porque de antemano no se utiliza para experimentos de más de un factor. Por lo anterior se consideró un diseño factorial fraccionado que es una variación del diseño factorial general. El método de mínimos cuadrados sí puede aplicarse a más de un factor cuando se utiliza un enfoque de regresión lineal múltiple.

Después de haber establecido el objetivo, los criterios y las alternativas se construye el modelo jerarquizado para la selección del método más conveniente (ver figura 8).

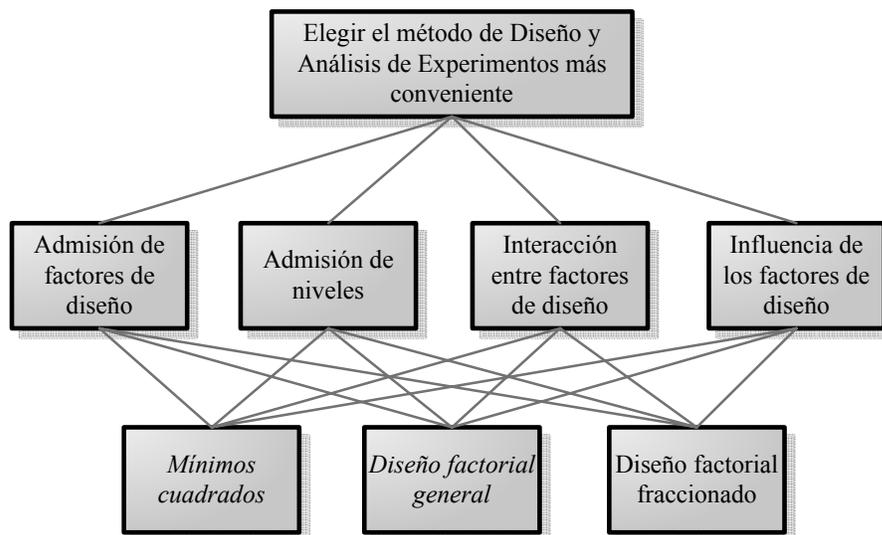


Figura 8. Modelo Jerarquizado para la selección del método más conveniente de diseño experimental.

II. Efectuar las comparaciones. Primero se formula una matriz de comparación entre los criterios de decisión con respecto al objetivo de decisión (ver tabla 9). Esta matriz se obtiene comparando por medio de la pregunta: “¿Qué tanto más se prefiere el criterio 1 (filas) sobre el criterio 2 (columnas)?”, de acuerdo a la escala fundamental de T.L. Saaty [75]:

Tabla 8. Escala fundamental de T.L. Saaty.

Escala absoluta de importancia	Definición	Explicación
1	Importancia igual	Dos actividades contribuyen igualmente al objetivo
3	Importancia moderada de una sobre otra	La experiencia y el juicio favorecen una actividad sobre la otra
5	Importancia esencial o fuerte	La experiencia y el juicio favorecen fuertemente una actividad sobre otra
7	Importancia muy fuerte	Una actividad es fuertemente favorecida y su influencia la demuestra la práctica
9	Importancia extrema	La certeza que favorece a una actividad sobre otra es del valor más alto posible de afirmación.
2, 4, 6, 8	Valores intermedios entre dos juicios	Cuando la medida lo amerita.
Recíprocos	Si la comparación (i, j) tiene un valor de arriba, entonces la comparación (j, i) es el recíproco de la primera.	
Racionales	Los números que se derivan de la escala Si la consistencia necesita forzarse al obtener n valores numéricos para expandir la matriz	

Tabla 9. Matriz de comparación entre criterios con respecto al objetivo de decisión.

Elegir el método de Diseño y Análisis de Experimentos más conveniente	Admisión de factores de diseño (A)	Admisión de niveles (B)	Interacción entre factores de diseño (C)	Influencia de los factores de diseño (D)
Admisión de factores de diseño (A)	1	3	5	1
Admisión de niveles (B)	1/3	1	3	1/5
Interacción entre factores de diseño (C)	1/5	1/3	1	1/5
Influencia de los factores de diseño (D)	1	5	5	1

Se puede comprobar que la matriz de la tabla 9 presenta cierta inconsistencia ya que no se cumple $a_{ij}a_{jk}=a_{ik}$. Por ejemplo $(1,3)=5$. Pero $(1,2)(2,3)=3*3=9$, por lo tanto $(1,2)(2,3) \neq (1,3)$. Para obtener una medida de la inconsistencia se calcula la razón de consistencia C.R. (por sus siglas en inglés) con la siguiente ecuación:

$$C.R. = C.I. / R.I. \quad (4.1)$$

Donde R.I. es el índice de consistencia aleatorio que se obtiene de la tabla mostrada por R.W. Saaty [73]:

Tabla 10. Índices de consistencia aleatoria.

n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Índice de consistencia aleatoria (R.I.)	0	0	0.58	0.90	1.12	1.24	1.32	1.41	1.45	1.49

C.I. es el Índice de Consistencia, que se obtiene con:

$$CI = \frac{\lambda_{max} - n}{n - 1} \quad (4.2)$$

λ_{max} se obtiene de los eigenvalores¹² calculados de la matriz de la tabla 9 (matriz D del apéndice 11.1) y n es igual al número de criterios utilizados para el PAJ. El eigenvalor máximo λ_{max} obtenido de la tabla 9 es igual a 4.1155, y n es igual a 4, por lo tanto el C.I. se obtiene sustituyendo los valores en la ecuación 4.2:

$$CI = \frac{4.1155 - 4}{4 - 1}$$

$$CI = 0.0385$$

¹² Los “eigenvalores” también son conocidos como valores propios. La palabra *eigen* significa “propio” o “apropiado” en alemán. Los valores característicos se llaman también valores propios o autovalores, y los vectores característicos, vectores propios o autovectores [76].

Luego, la razón de consistencia se obtiene con la ecuación 4.1, utilizando el R.I. de 0.90 para n=4 de la tabla 10:

$$C.R. = 0.0385 / 0.90$$

$$C.R. = 0.0428$$

Según R.W. Saaty [73], puede considerarse una inconsistencia de hasta el 10%, por lo tanto, la C.R. está dentro de lo permitido.

III. Derivar la escala de prioridades. Para llevar a cabo éste paso, la escala se toma del eigenvector principal (primera columna de la matriz V del apéndice 11.1) y se normaliza el resultado. Así se obtiene el vector de pesos relativos o vector de prioridad principal (los criterios están simbolizados con las letras asignadas en el paso I):

Tabla 11. Vector de prioridad principal

Criterios	Eigenvector principal	Vector de prioridad principal
A	0.6289	0.3701
B	0.2219	0.1306
C	0.1114	0.0656
D	0.7368	0.4337
$\Sigma=$	1.6990	1.0000

IV. Formar matrices de comparación entre alternativas con respecto a los criterios. Las matrices en este paso se elaboran de modo análogo a la matriz mostrada en la tabla 9 (todas las operaciones realizadas con MatLab® se muestran en el apéndice 11.1).

Tabla 12. Matriz de comparación entre alternativas con respecto al criterio A.

Admisión de factores de diseño (A)	Mínimos cuadrados (1)	Diseño factorial general (2)	Diseño factorial fraccionado (3)	Eigenvector principal	Vector de Prioridad
Mínimos cuadrados (1)	1	1/3	1/3	0.2294	0.1428
Diseño factorial general (2)	3	1	1	0.6882	0.4286
Diseño factorial fraccionado (3)	3	1	1	0.6882	0.4286
$\lambda_{\max}=3.0000$	C.I.=0	C.R.=0	$\Sigma=$	1.6058	1.0000

Tabla 13. Matriz de comparación entre alternativas con respecto al criterio B.

Admisión de niveles (B)	Mínimos cuadrados (1)	Diseño factorial general (2)	Diseño factorial fraccionado (3)	Eigenvector principal	Vector de Prioridad
Mínimos cuadrados (1)	1	1/5	1/5	0.1400	0.0908
Diseño factorial general (2)	5	1	1	0.7001	0.4546
Diseño factorial fraccionado (3)	5	1	1	0.7001	0.4546
$\lambda_{\max}=3.0000$	C.I.=0	C.R.=0	$\Sigma=$	1.5402	1.0000

Tabla 14. Matriz de comparación entre alternativas con respecto al criterio C.

Interacción entre factores de diseño (C)	Mínimos cuadrados (1)	Diseño factorial general (2)	Diseño factorial fraccionado (3)	Eigenvector principal	Vector de Prioridad
Mínimos cuadrados (1)	1	1/7	1/5	-0.1013	0.0719
Diseño factorial general (2)	7	1	3	-0.9140	0.6491
Diseño factorial fraccionado (3)	5	1/3	1	-0.3928	0.2790
$\lambda_{\max}=3.0$	C.I.= 0.0325	C.R.= 0.0559	$\Sigma=$	-1.4081	1.0000

Tabla 15. Matriz de comparación entre alternativas con respecto al criterio D.

Influencia de los factores de diseño (D)	Mínimos cuadrados (1)	Diseño factorial general (2)	Diseño factorial fraccionado (3)	Eigenvector principal	Vector de Prioridad
Mínimos cuadrados (1)	1	1/3	1/3	-0.2039	0.1350
Diseño factorial general (2)	3	1	3	-0.8823	0.5841
Diseño factorial fraccionado (3)	3	1/3	1	-0.4242	0.2809
$\lambda_{\max}=3.1356$	C.I.=0.0678	C.R.=0.1169	$\Sigma=$	-1.5104	1.0000

Como las comparaciones de las tablas 12 a la 15 presentan una razón de consistencia C.R. <0.10, se procede a calcular las prioridades globales. Los vectores de prioridad se toman como las

columnas que forman una matriz de 3x4 y se multiplican por el vector de prioridad principal de 4x1, obtenido en el paso III, de la siguiente forma:

$$\begin{pmatrix} 0.1428 & 0.0908 & 0.0719 & 0.1350 \\ 0.4286 & 0.4546 & 0.6491 & 0.5841 \\ 0.4286 & 0.4546 & 0.2790 & 0.2809 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0.3701 \\ 0.1306 \\ 0.0656 \\ 0.4337 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0.1280 \\ 0.5139 \\ 0.3581 \end{pmatrix}$$

A partir del vector resultante se forma la columna de prioridades Globales:

Tabla 16. Vector de Prioridad Global para la elección del diseño y análisis de experimentos más conveniente

Alternativas	Vector de Prioridad Global
1	0.1280
2	0.5139
3	0.3581
Σ=	1.0000

Como se observa en la tabla 16 la segunda alternativa resulta ser la más conveniente y corresponde al Diseño Factorial General. La opción que le siguió es la alternativa tres, el Diseño Factorial Fraccionado.

4.2. Desarrollo del experimento

4.2.1. Aspectos relevantes

El experimento elegido para el presente trabajo de investigación (como se observó en la sección 4.1.4) fue un diseño factorial general. Éste se llevó a cabo con tres factores en tres niveles cada uno, dando un experimento factorial 3³. Fueron realizadas dos réplicas. Los parámetros de procesamiento seleccionados como factores de diseño fueron: el contenido de aditivo (La₂O₃), con los niveles 0.05 %, 0.08 % y 0.11%; velocidad de calentamiento, con los niveles 3 °C/min, 6 °C/min y 9 °C/min; la velocidad de enfriamiento, con los niveles 3 °C/min, 6 °C/min y 9 °C/min. Las variables de respuesta fueron dos: el coeficiente de no-linealidad y el campo eléctrico

específico. La tabla 17 presenta el número de muestras efectuadas, así como los factores y sus niveles codificados (“-1”, es el nivel menor; “0” es el nivel intermedio y “+1” es el nivel superior).

Tabla 17. Muestras efectuadas para el diseño de experimentos 3^3 y sus niveles codificados

#Muestra	Cont. Lantano	Vel. Calent.	Vel. Enfr.	# Muestra	Cont. Lantano	Vel. Calent.	Vel. Enfr.	# Muestra	Cont. Lantano	Vel. Calent.	Vel. Enfr.
1	-1	-1	-1	19	0	-1	-1	37	+1	-1	-1
2	-1	-1	-1	20	0	-1	-1	38	+1	-1	-1
3	-1	-1	0	21	0	-1	0	39	+1	-1	0
4	-1	-1	0	22	0	-1	0	40	+1	-1	0
5	-1	-1	+1	23	0	-1	+1	41	+1	-1	+1
6	-1	-1	+1	24	0	-1	+1	42	+1	-1	+1
7	-1	0	-1	25	0	0	-1	43	+1	0	-1
8	-1	0	-1	26	0	0	-1	44	+1	0	-1
9	-1	0	0	27	0	0	0	45	+1	0	0
10	-1	0	0	28	0	0	0	46	+1	0	0
11	-1	0	+1	29	0	0	+1	47	+1	0	+1
12	-1	0	+1	30	0	0	+1	48	+1	0	+1
13	-1	+1	-1	31	0	+1	-1	49	+1	+1	-1
14	-1	+1	-1	32	0	+1	-1	50	+1	+1	-1
15	-1	+1	0	33	0	+1	0	51	+1	+1	0
16	-1	+1	0	34	0	+1	0	52	+1	+1	0
17	-1	+1	+1	35	0	+1	+1	53	+1	+1	+1
18	-1	+1	+1	36	0	+1	+1	54	+1	+1	+1

Para aleatorizar el procesamiento de las muestras se utilizó Design-Expert® (versión 6.0.10, 2003) el cual dió la siguiente secuencia de prueba:

Tabla 18. Secuencia de prueba de muestras aleatorizadas.

Secuencia de prueba	# Muestra	Secuencia de prueba	# Muestra
1	4	28	1
2	42	29	21
3	14	30	49
4	41	31	22
5	6	32	33
6	52	33	28
7	11	34	44
8	35	35	37
9	18	36	29
10	16	37	5
11	45	38	3
12	19	39	13
13	39	40	10
14	8	41	15
15	34	42	43
16	54	43	23
17	40	44	36
18	12	45	9
19	50	46	30
20	48	47	53
21	47	48	7
22	51	49	2
23	25	50	26
24	27	51	38
25	32	52	31
26	20	53	17
27	46	54	24

Existen diferentes métodos para elaborar varistores, tales como la fabricación ‘Direct-write’ [78], el Prensado Isostático en Caliente [79] y el método convencional de mezcla de óxidos [80]. Sin embargo, en el presente trabajo de investigación se utilizará la mezcla de óxidos por medio de un método *no convencional*: mezclando a través de un molino planetario de alta energía [81]. En la figura 9 se presenta un diagrama que muestra el procesamiento de los cerámicos varistores estudiados.

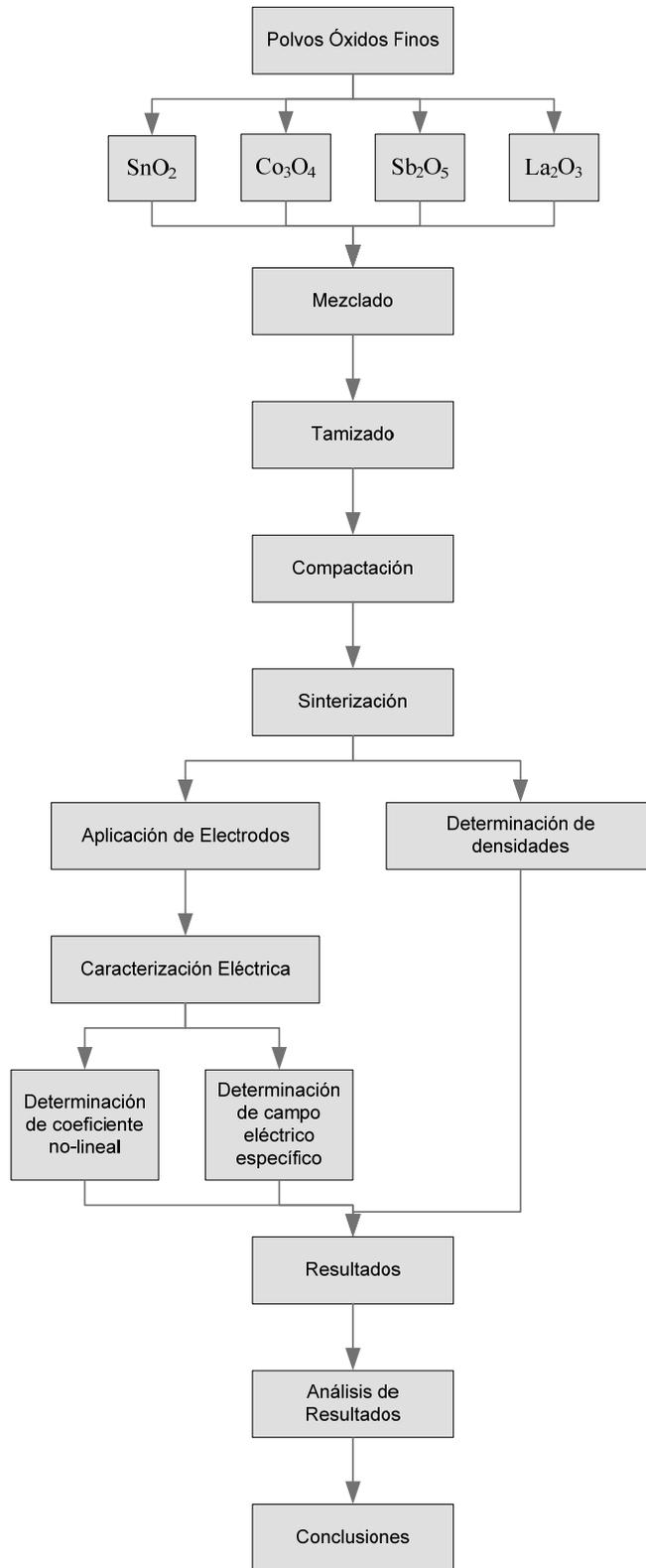


Figura 9. Procesamiento de los cerámicos varistores estudiados.

4.2.1.1. Equipos empleados

Balanza Analítica Ohaus® Voyager® Pro. El equipo utilizado para los pesajes del experimento fue una balanza analítica OHAUS® Voyager Pro® (ver figura 10). Esta balanza cuenta con las siguientes características y especificaciones [82]:



Figura 10. Balanza OHAUS® Voyager® Pro.

Características. Balanza diseñada para pesar sin ajustes complicados, que entre varias aplicaciones cuentan con conteo de partes, peso de animales, pesaje por porcentaje, función de llenado, pesaje diferencial, densidad y control de calidad estadístico. Cuenta con calibración AutoCal®. Las especificaciones pueden observarse en la tabla 19.

Tabla 19. Especificaciones de la balanza analítica OHAUS® Voyager® Pro.

Especificación	Descripción
Capacidad	210 g
Legibilidad	0.1 mg
Repetibilidad (desviación estándar)	0.1 mg
Tiempo de estabilización	4 s
Calibración	Interna
Tipo de lector	Matriz en puntos LCD
Temperatura de operación	10 °C a 40 °C
Requerimientos de corriente	100 V a 120 V AC, 150 mA. 220 V a 240 V AC, 100mA. 50/60 Hz
Tamaño de plataforma	9 cm
Dimensiones	21.5 cm x 35.5 cm x 37 cm
Peso neto	6.7 kg

Molino Retsch® PM100. El equipo utilizado para el mezclado no convencional de los polvos fue un molino planetario de bolas Retsch® PM100 (ver figura 11), que cuenta con las siguientes características y especificaciones [83]:



Figura 11. Molino Retsch® PM100.

Características. El molino planetario de bolas PM100 tritura y mezcla materiales, blandos, semiduros, duros y extremadamente duros, frágiles o fibrosos, pudiendo usarse para todas aquellas aplicaciones en las que se necesiten en tiempo muy corto **granulometrías** que alcancen el rango submicrónico. Es apto para moliendas por vía seca o húmeda. El PM100 es un modelo de sobremesa con dos puestos de molienda para recipientes con un volumen nominal de 12 a 500 mL. Según los fabricantes, los molinos de bolas se emplean con éxito en casi todos los ámbitos de la industria y la investigación, especialmente en aquellos en los que se exige mucha limpieza, rapidez finura y reproducibilidad. Las especificaciones pueden observarse en la tabla 20.

Tabla 20. Especificaciones del molino planetario de bolas Retsch® PM100.

Especificación	Descripción
Carga máxima	300 mL
Potencia de accionamiento	750 W. Consumo de potencia aproximado de 1 250 W
Dimensiones	Alto, 835 mm. Ancho, 630 mm. Profundidad, 505 mm
Peso	86 kg
Temperatura de operación	5 °C a 40 °C
Altura de emplazamiento	Máximo 2 000 m de altitud
Humedad relativa del aire de operación	Máxima de 80 %, con 31 °C
Velocidad	(100 a 650) revoluciones por minuto

Prensa uniaxial. El equipo utilizado para la compactación fue una prensa uniaxial (ver figura 12) fabricada en el Taller de Metal-Mecánica de la Universidad Tecnológica de la Mixteca.



Figura 12. Prensa uniaxial.

Características. La prensa uniaxial está compuesta por una estructura metálica, un manómetro Bourdon, dos discos para la compactación y un gato hidráulico. Las especificaciones se muestran en la tabla 21.

Tabla 21. Especificaciones de la prensa uniaxial

Especificación	Descripción
Manómetro Bourdon	Metron®, 0 a 700 kg/cm ²
Gato hidráulico	Truper®.

Horno tubular Lindberg/Blue® STF55433. El horno utilizado para el proceso de sinterización fue un horno tubular Lindberg/Blue® STF55433 (ver figura 13). Este horno cuenta con las siguientes características y especificaciones [84]:



Figura 13. Horno Lindberg/Blue® STF55433.

Características. Rápidas velocidades de calentamiento y enfriamiento. Cuenta con instrumentación digital para fijar temperaturas de forma precisa. Un microprocesador regula automáticamente los parámetros de control durante el funcionamiento del horno. Las especificaciones se muestran en la tabla 22.

Tabla 22. Especificaciones del horno tubular Lindberg/Blue® STF55433.

Especificación	Descripción
Voltaje	208 V a 240 V AC, 50 a 60 Hz
Dimensión exterior	(58.4 x 48.3 x 43.2) cm
Diámetro del tubo de proceso	5.08 cm
Longitud de calentamiento	30.48 cm
Temperatura máxima de operación	1 500 °C
Consumo de energía	6 000 W

Horno Barnstead International Type 47900. Para llevar a cabo el proceso de fijación de los electrodos sobre las muestras cerámicas varistoras se utilizó un horno de caja Barnstead International Type 47900 (ver figura 14), con las siguientes características y especificaciones [85]:



Figura 14. Horno de caja Barnstead International© Type 47900®.

Características. El horno Type 47900, es un horno de laboratorio de propósito general. La cámara del horno es calentada por medio de resistencias eléctricas en forma de espiral que están aisladas por una fibra cerámica resistiva. Para que el tiempo de vida del horno sea óptimo, Barnstead International recomienda utilizar los siguientes rangos de calentamiento: de 100 °C a 1093 °C para uso continuo o de 1 093 °C a 1 200 °C para uso intermitente (el uso continuo está definido para aquél mayor a 3 h y el uso intermitente para el menor a 3 h de operación). Las especificaciones generales para el horno de caja Type 47900 están dadas en la tabla 23.

Tabla 23. Especificaciones del horno de caja Barnstead International© Type 47900®

Especificación	Descripción
Dimensión de la cámara	(12.7 x 10.2 x 15.2) cm
Dimensión exterior	(28.6 x 45.7 x 39.4) cm
Peso neto	16.8 kg
Rangos eléctricos	
Voltaje	220 V a 240 V, 100 V, 120 V
Corriente	(4.2, 7.5, 8.3) A
Potencia	(1 000, 750, 1000) W
Frecuencia	(50 a 60, 50 a 60, 50 a 60) Hz
Fase	1, 1, 1
Temperatura de operación continua	1 093 °C
Temperatura de operación intermitente	1 200 °C

Unidad de altos voltajes Keithley 237. La unidad de altos voltajes Keithley 237 (ver figura 15) se utilizó para caracterizar las muestras cerámicas varistoras del presente experimento y cuenta con las siguientes características y especificaciones [86]:



Figura 15. Unidad de altos voltajes Keithley 237.

Características. El equipo Keithley 237 puede verse como una unidad de cuatro instrumentos en uno: fuente de voltaje, voltímetro, fuente de corriente y amperímetro. La unidad de altos voltajes Keithley 237 es un instrumento completamente programable capaz de proveer y medir voltaje y corriente. Está recomendado para la investigación y manufactura de elementos electrónicos y caracterización de óxidos. Las especificaciones expresadas por el proveedor se muestran en la tabla 24.

Tabla 24. Especificaciones de la unidad de altos voltajes Keithley 237.

Especificación	Descripción
Sensibilidad en medición de corriente	10 fA
Sensibilidad en medición de voltaje	10 μ V
Pico de la fuente de voltaje	1 100 V
Memoria interna	1 000 lecturas
Temperatura de operación	0 °C a 50 °C
Humedad relativa de operación	70 %
Energía eléctrica	105 V a 125 V, 210 V a 250 V.
Dimensiones	Alto, 8.9 cm. Ancho, 43.5 cm. Profundidad, 44.8 cm
Peso neto	9 kg

4.2.2. Descripción del proceso

En las siguientes secciones se hace una descripción del procesamiento de los cerámicos varistores estudiados utilizando los equipos descritos en la sección anterior.

4.2.2.1. Mezcla de polvos

La materia prima utilizada fue de grado analítico y es presentada en la tabla 25. La composición en fracción molar estudiada en este trabajo fue:



4.3

Con $x = 0.05, 0.08, 0.11$.

Tabla 25. Materia prima del experimento.

Oxido	Laboratorio
SnO ₂	Aldrich ®
Co ₃ O ₄	Aldrich ®
Sb ₂ O ₅	Aldrich ®
La ₂ O ₃	Baker ®

Los reactivos utilizados para el experimento fueron pesados en una balanza analítica Ohaus© Voyager Pro® de acuerdo a la fracción molar correspondiente a la fórmula 4.3 (ver apéndice 11.2). Una vez pesado el sistema cerámico se colocó, en seco, en un recipiente de molienda y medios de molienda con un diámetro de 10 mm, ambos de ágata de alta pureza marca Retsch®. El recipiente de molienda fue colocado en un molino planetario de alta energía Retsch® tipo PM100 programado para una duración de mezclado de 20 min, a una velocidad de 400 revoluciones por minuto (ver figura 16). La mezcla del experimento obtenida del molino planetario fue tamizada en una malla Fiic© No. 150. (ver figura 17).



Figura 16. Recipiente de molienda dentro de un molino Retsch® PM100.



Figura 17. Malla Fiic© de 150 mesh.

4.2.2.2. Compactación

Las pastillas del experimento fueron obtenidas pesando aproximadamente 0.4000 g de la mezcla correspondiente (ver figura 18). Se consiguieron pastillas de corte cilíndrico con un diámetro de 10 mm y un espesor de 1 mm, que fueron compactadas en una prensa uniaxial a una presión de 158 MPa (ver figura 19). Las pastillas *en verde* tuvieron un peso promedio de 0.3891 g (la pérdida promedio de polvo, después de la compactación, fue del 3.1%). Posterior a cada compactación, el molde de acero fue limpiado con Acetona grado reactivo Baker®.



Figura 18. Pesaje de mezcla para compactación.

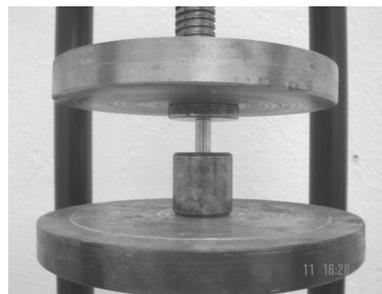


Figura 19. Prensado de pastillas *en verde* en un molde de acero.

4.2.2.3. Sinterización

Después de obtener las pastillas *en verde*, éstas fueron colocadas sobre una cama de óxido de estaño soportada por un recipiente de alúmina que fue introducido en el centro de un horno tubular Lindberg Blue modelo STF55433C-1. El horno realizó el ciclo térmico mostrado en la figura 20 a las velocidades de calentamiento y enfriamiento de prueba (3 °C/min, 6 °C/min y 9

°C/min, para ambas) con una temperatura de sinterización de 1 350 °C y un tiempo de sinterización de 1 h. La figura 21 muestra un ejemplo del calor irradiado por el horno tubular en dos estados diferentes de temperatura.

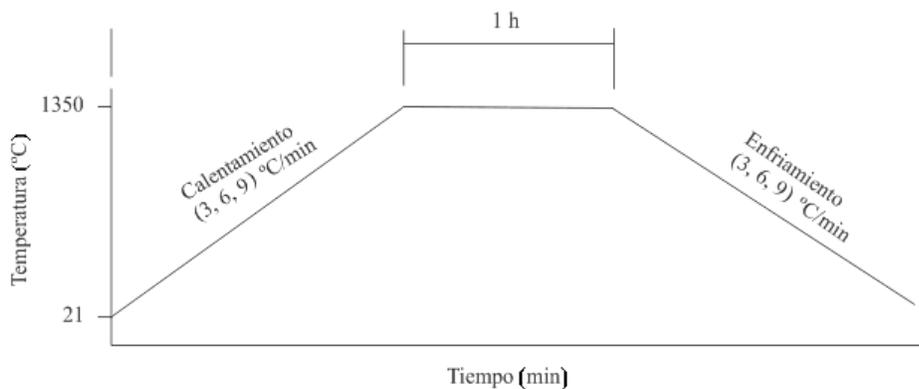


Figura 20. Ciclo térmico para la sinterización de pastillas del experimento.

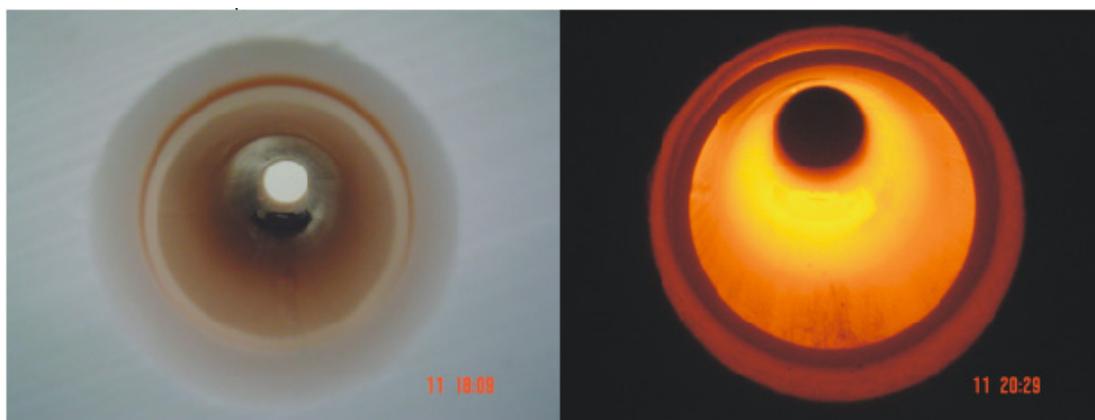


Figura 21. Izquierda: interior del horno tubular con recipiente de pastillas a pocos minutos de iniciado el calentamiento. Derecha: interior del horno tubular con recipiente de pastillas a 1 350 °C con el cuarto oscuro.

4.2.3. Caracterización

4.2.3.1. Caracterización eléctrica

Para poder medir las propiedades eléctricas de las pastillas cerámicas fueron fijados electrodos. Para la fijación de éstos electrodos se aplicó pintura de plata Heraeus© Capacitor Metalization® DT1723, de forma circular, cubriendo las superficies superior e inferior (ver figura 22). Esta pintura, después de aplicada al cerámico, fue sometida al siguiente ciclo térmico en un horno Barnstead International© Type 47900: rampa de 21 °C a 150 °C en 10 min; permanencia a 150 °C durante 10 min; rampa de 150 °C a 800 °C en 10 min; permanencia a 800 °C durante 5.5

min; enfriamiento natural hasta llegar a temperatura ambiente; una descripción gráfica de éste ciclo se muestra en la figura 23. El ciclo térmico anterior fue realizado siguiendo las instrucciones de uso elaboradas por el fabricante de la pintura de plata.

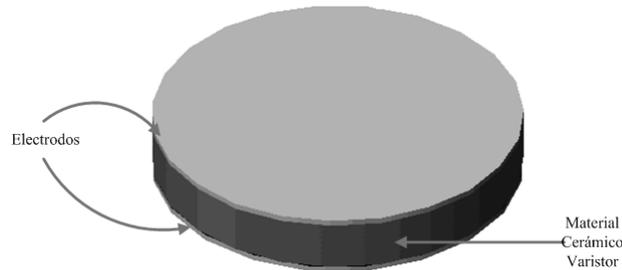


Figura 22. Producto final: cerámico varistor.

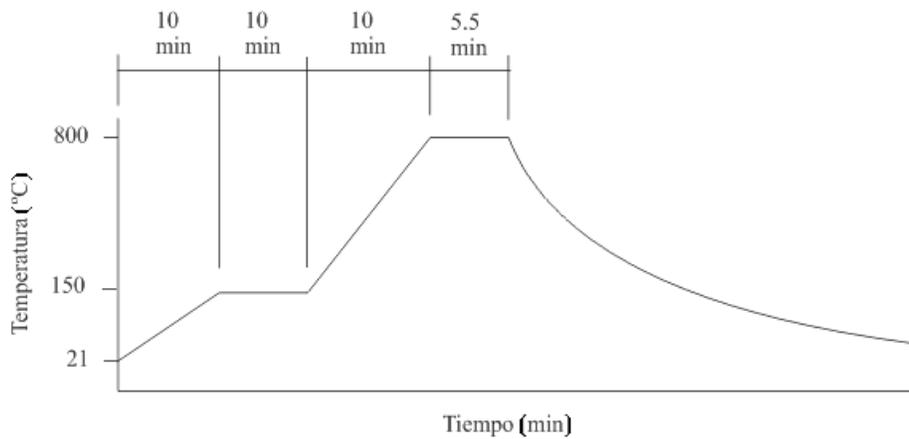


Figura 23. Ciclo térmico para la fijación de electrodos.

La caracterización eléctrica se llevó a cabo en una unidad de medición de altos voltajes Keithley® 237. La variable independiente en la caracterización eléctrica fue el voltaje aplicado V y la variable de respuesta fue la corriente eléctrica I . El voltaje aplicado a las muestras osciló entre 1 V y 222 V.

Para tener un marco de referencia adecuado, las mediciones eléctricas fueron transformadas a sus parámetros intensivos considerando las dimensiones físicas de las muestras. Así, se tuvo que la corriente eléctrica se transformó en densidad de corriente J y el voltaje aplicado en campo eléctrico E aplicado, de acuerdo a las siguientes ecuaciones:

$$J = \frac{I}{S} \quad (4.4)$$

Donde S es el área transversal de las muestras cerámicas que de acuerdo a su forma cilíndrica es igual al área de un círculo:

$$S = \pi \left(\frac{D}{2} \right)^2 \quad (4.5)$$

El campo eléctrico E de las muestras fue obtenido utilizando el espesor de las mismas de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$E = \frac{V}{d} \quad (4.6)$$

Donde d , es el espesor de las pastillas cerámicas.

La medición del coeficiente de no-linealidad se llevó a cabo empleando la ecuación 2.3:

$$\alpha = (\log J_2 - \log J_1) / (\log E_{R2} - \log E_{R1})$$

Para obtener ésta pendiente, el α se calculó a partir de dos campos eléctricos a dos densidades de corriente correspondientes: 1 mA/cm² y 10 mA/cm² [55]-[57]. Los campos eléctricos específicos se tomaron a una densidad de corriente de 1 mA/cm² [52]-[54].

4.2.3.2. Determinación de la densidad

Las pastillas fueron medidas en sus dimensiones físicas de diámetro y espesor. El diámetro fue medido con un Vernier *Scala*® con precisión de 0.05 mm y una longitud de 19 cm. El espesor fue medido con un p almer Mitutoyo® con precisión de 0.01 mm. La determinación de la densidad de las muestras se realizó aplicando el principio de Arquímedes y con apoyo del Kit para la determinación de densidades de la balanza Ohaus  Voyager Pro® (para más detalles ver el apéndice 11.3) [82].

El principio de Arquímedes establece que todo cuerpo sólido inmerso en un fluido pierde peso en una cantidad igual al peso del fluido que desplaza. La densidad de un sólido es determinada con la ayuda de un líquido con densidad conocida ρ_0 a una temperatura dada. El agua

desionizada se utiliza como líquido auxiliar en el presente trabajo. El sólido se pesa al aire (P_A) y luego se pesa dentro del líquido auxiliar (P_B). La densidad específica ρ del sólido se determina entonces a partir de los dos pesos:

$$\rho = \frac{P_A}{P_A - P_B} \cdot \rho_0 \quad (4.7)$$

El software integral de la balanza Ohaus© Voyager Pro® cuenta con una tabla de referencia de densidades del agua a temperaturas entre los 10 °C y los 30 °C. De dicha tabla se verificó la densidad del agua a 20 °C con la densidad $\rho_0 = 0.9982 \text{ g/cm}^3$ a 20 °C reportada por Henning Wolf *et al* [87].

4.3. Análisis estadístico de los datos

4.3.1. Análisis de Varianza de coeficientes de no-linealidad

Diseño de experimentos 3^3 (tres niveles para cada uno de tres factores), con $n = 2$ replicas. Factor A: Contenido de La_2O_3 , con $a = 3$ niveles. Factor B: Velocidad de Calentamiento, con $b = 3$ niveles. Factor C: Velocidad de Enfriamiento, con $c = 3$ niveles. Variable de respuesta: coeficiente de no-linealidad. El experimento se lleva a cabo de acuerdo a un experimento factorial general [60].

En la tabla 26 se muestran los datos de los coeficientes de no-linealidad de pastillas cerámicas varistoras basadas en SnO_2 obtenidas del experimento:

Tabla 26. Coeficientes de no-linealidad de las muestras del experimento.

Contenido La, A (%)		Velocidad de Calentamiento, B (°C/min)									y _i ...
		3			6			9			
		Velocidad de Enfriamiento, C (°C/min)									
		3	6	9	3	6	9	3	6	9	
0.05%		10.32	9.55	9.72	10.02	9.61	9.63	7.30	7.98	8.61	
		10.02	9.30	9.79	9.57	8.56	9.37	8.97	8.15	8.30	
		20.34	18.85	19.51	19.59	18.17	19.00	16.27	16.13	16.91	164.77
0.08%		11.34	8.39	8.75	9.98	8.88	6.65	8.84	6.80	9.02	
		10.48	8.41	8.97	9.69	8.89	9.48	9.36	7.61	9.53	
		21.82	16.80	17.72	19.67	17.77	16.13	18.20	14.41	18.55	161.07
0.11%		9.64	8.21	7.07	9.33	8.72	6.40	7.62	8.12	8.25	
		9.05	9.44	7.76	9.08	9.51	9.29	8.39	8.34	8.75	
		18.69	17.65	14.83	18.41	18.23	15.69	16.01	16.46	17.00	152.97
		60.85	53.30	52.06	57.67	54.17	50.82	50.48	47.00	52.46	
y _j ...		166.21			162.66			149.94			478.81 = y _{...}

Los totales de los factores AxB, AxC y BxC se muestran en las tablas 27-29:

Tabla 27. Totales AxB (coeficientes de no-linealidad)

A	B		
	3	6	9
0.05%	58.70	56.76	49.31
0.08%	56.34	53.57	51.16
0.11%	51.17	52.33	49.47

Tabla 28. Totales AxC (coeficientes de no-linealidad)

A	C		
	3	6	9
0.05%	56.20	53.15	55.42
0.08%	59.69	48.98	52.40
0.11%	53.11	52.34	47.52

Tabla 29. Totales BxC (coeficientes de no-linealidad)

B	C		
	3	6	9
3	60.85	53.30	52.06
6	57.67	54.17	50.82
9	50.48	47.00	52.46

La suma de cuadrados total se encuentra de la manera acostumbrada con la ecuación 4.8:

$$SS_T = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^c \sum_{l=1}^n y_{ijkl}^2 - \frac{y_{\dots}^2}{abcn} \quad (4.8)$$

$$SS_T = 4\,297.43 - \frac{(478.81)^2}{54}$$

$$SS_T = 51.89$$

Las sumas de cuadrados de los efectos principales se encuentran a partir de los totales de los factores A($y_{i\dots}$), B($y_{j\dots}$) y C($y_{\cdot k}$) de la siguiente manera:

$$SS_A = \frac{1}{bcn} \sum_{i=1}^a y_{i\dots}^2 - \frac{y_{\dots}^2}{abcn} \quad (4.9)$$

$$SS_A = \frac{1}{18} (164.77^2 + 161.07^2 + 152.97^2) - \frac{(478.81)^2}{54}$$

$$SS_A = 4.05$$

$$SS_B = \frac{1}{acn} \sum_{j=1}^b y_{j\dots}^2 - \frac{y_{\dots}^2}{abcn} \quad (4.10)$$

$$SS_B = \frac{1}{18} (166.21^2 + 162.66^2 + 149.94^2) - \frac{(478.81)^2}{54}$$

$$SS_B = 8.13$$

$$SS_C = \frac{1}{abn} \sum_{k=1}^c y_{.k}^2 - \frac{y_{....}^2}{abcn} \quad (4.11)$$

$$SS_C = \frac{1}{18} (169.00^2 + 154.47^2 + 155.34^2) - \frac{(478.81)^2}{54}$$

$$SS_C = 7.38$$

Para calcular la suma de cuadrados de las interacciones entre dos factores se necesitan los totales de las celdas AxB, AxC y BxC :

$$SS_{AB} = \frac{1}{cn} \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b y_{ij.}^2 - \frac{y_{....}^2}{abcn} - SS_A - SS_B \quad (4.12)$$

$$SS_{AB} = \frac{1}{6} (58.70^2 + 56.76^2 + 49.31^2 + 56.34^2 + 53.57^2 + 51.16^2 + 51.17^2 + 52.33^2 + 49.47^2) - \frac{(478.81)^2}{54} - 4.0470 - 8.1317$$

$$SS_{AB} = 2.99$$

$$SS_{AC} = \frac{1}{bn} \sum_{i=1}^a \sum_{k=1}^c y_{i.k.}^2 - \frac{y_{....}^2}{abcn} - SS_A - SS_C \quad (4.13)$$

$$SS_{AC} = \frac{1}{6} (56.20^2 + 53.15^2 + 55.42^2 + 59.69^2 + 48.98^2 + 52.40^2 + 53.11^2 + 52.34^2 + 47.52^2) - \frac{(478.81)^2}{54} - 4.0470 - 7.3791$$

$$SS_{AC} = 6.49$$

$$SS_{BC} = \frac{1}{an} \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^c y_{jk.}^2 - \frac{y_{....}^2}{abcn} - SS_B - SS_C \quad (4.14)$$

$$SS_{BC} = \frac{1}{6} (60.85^2 + 53.30^2 + 52.06^2 + 57.67^2 + 54.17^2 + 50.82^2 + 50.48^2 + 47.00^2 + 52.46^2) - \frac{(478.81)^2}{54} - 8.1317 - 7.3791$$

$$SS_{BC} = 6.62$$

La suma de cuadrados de la interacción de los tres factores se calcula a partir de los totales de las celdas $\{y_{ijk}\}$ de tres vías como:

$$SS_{ABC} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^c y_{ijk}^2 - \frac{y^2}{abcn} - SS_A - SS_B - SS_C - SS_{AB} - SS_{AC} - SS_{BC} \quad (4.15)$$

$$SS_{ABC} = \frac{1}{2} (8568.09) - \frac{478.81^2}{54} - 4.0470 - 8.1317 - 7.3791 - 2.9886 - 6.4921 - 6.6232$$

$$SS_{ABC} = 2.85$$

La suma de cuadrados del error puede encontrarse restando la suma de cuadrados de cada efecto principal e interacción de la suma de cuadrados total o con:

$$SS_E = SS_T - SS_{Subtotales(ABC)} \quad (4.16)$$

$$SS_E = 51.8970 - 38.5074$$

$$SS_E = 13.39$$

El número de grados de libertad se obtiene de acuerdo a la siguiente tabla.

Tabla 30. Formulas para obtener los grados de libertad.

Fuente de variación	Grados de libertad
A	(a-1)
B	(b-1)
C	(c-1)
AB	(a-1)(b-1)
AC	(a-1)(c-1)
BC	(b-1)(c-1)
ABC	(a-1)(b-1)(c-1)

Fuente de variación	Grados de libertad
Error	abc(n-1)
Total	abcn-1

Los cuadrados medios pueden obtenerse dividiendo la suma de cuadrados de la fuente de variación entre los grados de libertad correspondiente de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$MS_{Fuente\ de\ variación} = \frac{SS_{Fuente\ de\ variación}}{Grados\ de\ libertad_{Fuente\ de\ variación}} \quad (4.17)$$

Y las pruebas F para los efectos principales y las interacciones se obtienen dividiendo los cuadrados medios entre el cuadrado medio del error:

$$F_0 = \frac{MS_{Fuente\ de\ variación}}{MS_E} \quad (4.18)$$

De acuerdo al diseño factorial general, en la tabla 31 se presenta el análisis de varianza del modelo de tres factores con efectos fijos (el porcentaje de contribución se obtiene en base a la suma de cuadrados).

Tabla 31. Análisis de Varianza del modelo de tres factores con efectos fijos para coeficientes de no-linealidad.

Fuente de Variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	F_0	% Contribución
A	4.05	2	2.02	4.08	7.80
B	8.13	2	4.06	8.20	15.67
C	7.38	2	3.69	7.44	14.22
AB	2.99	4	0.75	1.51	5.76
AC	6.49	4	1.62	3.27	12.51
BC	6.62	4	1.65	3.34	12.76
ABC	2.85	8	0.35	0.72	5.48
Error	13.39	27	0.49		25.80
Total	51.90	53	14.63		100.00

Los datos obtenidos fueron corroborados con Design-Expert® (versión 6.0.10, 2003), y se muestran a continuación:

Term	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob > F	% Contribution
Intercept						
A	2	4.05	2.02	4.08	0.0283	7.80
B	2	8.13	4.07	8.20	0.0017	15.67
C	2	7.38	3.69	7.44	0.0027	14.22
AB	4	2.99	0.75	1.51	0.2282	5.76
AC	4	6.49	1.62	3.27	0.0260	12.51
BC	4	6.62	1.66	3.34	0.0241	12.76
ABC	8	2.85	0.36	0.72	0.6746	5.48
Lack Of Fit	0	0.000				0.000
Pure Error	27	13.39	0.50			25.80
Residuals	27	13.39	0.50			

Figura 24. Salida de Design Expert® para el ANOVA de coeficientes de no-linealidad.

4.3.2. Análisis de Varianza de campos eléctricos específicos

Diseño de experimentos 3^3 (tres niveles para cada uno de tres factores), con $n = 2$ replicas. Factor A: Contenido de La_2O_3 , con $a = 3$ niveles. Factor B: Velocidad de Calentamiento, con $b = 3$ niveles. Factor C: Velocidad de Enfriamiento, con $c = 3$ niveles. Variable de respuesta: campos eléctricos específicos. El experimento se lleva a cabo de acuerdo a un experimento factorial general [60]. En la tabla 32 se muestran los datos de los campos eléctricos específicos de pastillas cerámicas varistoras basadas en SnO_2 obtenidas del experimento:

Tabla 32. Campos eléctricos específicos de muestras del experimento.

Contenido La, A (%)	Velocidad de Calentamiento, B (°C/min)									$y_i...$
	3			6			9			
	Velocidad de Enfriamiento, C (°C/min)									
	3	6	9	3	6	9	3	6	9	
0.05%	1036.29	1095.21	925.51	1210.63	1160.79	1096.37	938.60	735.44	1029.95	18490.23
	960.49	926.21	958.27	1068.50	1129.93	1197.54	1081.87	951.72	986.91	
	1996.78	2021.42	1883.78	2279.13	2290.72	2293.91	2020.47	1687.16	2016.86	
0.08%	1404.45	1329.29	1372.01	1550.55	1200.98	1187.18	1378.89	1189.87	1368.78	23843.93
	1511.42	1323.30	1284.33	1465.77	1213.92	1179.94	1368.30	1248.17	1266.78	
	2915.87	2652.59	2656.34	3016.32	2414.90	2367.12	2747.19	2438.04	2635.56	
0.11%	1715.65	1460.00	1358.55	1518.37	1425.91	1138.08	1268.14	1504.93	1371.17	25520.35
	1438.80	1441.58	1355.35	1504.61	1331.20	1463.32	1572.50	1329.09	1323.10	
	3154.45	2901.58	2713.90	3022.98	2757.11	2601.40	2840.64	2834.02	2694.27	
	8067.10	7575.59	7254.02	8318.43	7462.73	7262.43	7608.30	6959.22	7346.69	
$y_i...$	22896.71			23043.59			21914.21			67854.51 = $y_{i...}$

Los totales de los factores AxB, AxC y BxC se muestran en las tablas 33-35:

Tabla 33. Totales AxB (campos eléctricos específicos).

A	B		
	3	6	9
0.05%	5901.98	6863.76	5724.49
0.08%	8224.80	7798.34	7820.79
0.11%	8769.93	8381.49	8368.93

Tabla 34. Totales AxC (campos eléctricos específicos)

A	C		
	3	6	9
0.05%	6296.38	5999.30	6194.55
0.08%	8679.38	7505.53	7659.02
0.11%	9018.07	8492.71	8009.57

Tabla 35. Totales BxC (campos eléctricos específicos)

B	C		
	3	6	9
3	8067.10	7575.59	7254.02
6	8318.43	7462.73	7262.43
9	7608.30	6959.22	7346.69

La suma de cuadrados total se encuentra por medio de la ecuación 4.8, teniendo como resultado:

$$SS_T = 87\,491\,970.55 - \frac{(67\,854.51)^2}{54}$$

$$SS_T = 2\,228\,368.19$$

Las sumas de cuadrados de los efectos principales se encuentran a partir de los totales de los factores A($y_{i..}$), B($y_{.j.}$) y C($y_{.k.}$) utilizando las ecuaciones 4.9, 4.10 y 4.11, dando los resultados:

$$SS_A = \frac{1}{18} (18490.23^2 + 23843.93^2 + 25520.35^2) - \frac{(67854.51)^2}{54}$$

$$SS_A = 1\,498\,056.94$$

$$SS_B = \frac{1}{18} (22896.71^2 + 23043.59^2 + 21914.21^2) - \frac{(67854.51)^2}{54}$$

$$SS_B = 41\,895.91$$

$$SS_C = \frac{1}{18} (23993.83^2 + 21997.54^2 + 21863.14^2) - \frac{(67854.51)^2}{54}$$

$$SS_C = 158\,205.13$$

Para calcular la suma de cuadrados de las interacciones entre dos factores se necesitan los totales de las celdas AxB, AxC y BxC y aplicando la ecuación 4.12, 4.13 y 4.14 se tiene:

$$SS_{AB} = \frac{1}{6} (5901.98^2 + 6863.76^2 + 5724.49^2 + 8224.80^2 + 7798.34^2 + 7820.79^2 + 8769.93^2 + 8381.49^2 + 8368.93^2) - \frac{(67854.51)^2}{54} - 1498056.94 - 41895.91$$

$$SS_{AB} = 119\,876.32$$

$$SS_{AC} = \frac{1}{6} (6296.38^2 + 5999.30^2 + 6194.55^2 + 8679.38^2 + 7505.53^2 + 7659.02^2 + 9018.07^2 + 8492.71^2 + 8009.57^2) - \frac{(67854.51)^2}{54} - 1498056.94 - 158205.13$$

$$SS_{AC} = 69\,898.52$$

$$SS_{BC} = \frac{1}{6} (8067.10^2 + 7575.59^2 + 7254.02^2 + 8318.43^2 + 7462.73^2 + 7262.43^2 + 7608.30^2 + 6959.22^2 + 7346.69^2) - \frac{(67854.51)^2}{54} - 41895.91 - 158205.13$$

$$SS_{BC} = 38\,097.35$$

La suma de cuadrados de la interacción de los tres factores se calcula a partir de los totales de las celdas $\{y_{ijk}\}$ de tres vías con la ecuación 4.15:

$$SS_{ABC} = \frac{1}{2} (174489726.7) - \frac{67854.51^2}{54} - 1498056.94 - 41895.91 - 158205.13 - 119876.32 - 69898.51 - 38097.35$$

$$SS_{ABC} = 55\,230.83$$

La suma de cuadrados del error se encuentra con la ecuación 4.16:

$$SS_E = 2228368.19 - 1981261.01$$

$$SS_E = 247\,107.18$$

El número de grados de libertad se obtiene de acuerdo a la tabla 32. Los cuadrados medios se obtienen dividiendo la suma de cuadrados de la fuente de variación entre los grados de libertad correspondiente de acuerdo a la ecuación 4.17. Y las pruebas F para los efectos principales y las interacciones se obtienen con la ecuación 4.18.

De acuerdo al diseño factorial general en la tabla 36 se presenta el análisis de varianza del modelo de tres factores con efectos fijos.

Tabla 36. Análisis de Varianza del modelo de tres factores con efectos fijos para campos eléctricos específicos.

Fuente de Variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	F_0	% Contribución
A	1 498 056.94	2	749 028.47	81.84	67.22
B	41 895.91	2	20 947.95	2.29	1.88
C	158 205.13	2	79 102.56	8.64	7.10
AB	119 876.32	4	29 969.08	3.27	5.38
AC	69 898.52	4	17 474.63	1.91	3.14
BC	38 097.35	4	9 524.34	1.04	1.71
ABC	55 230.83	8	6 903.85	0.75	2.48
Error	247 107.18	27	9 152.12		11.09
Total	2 228 368.19	53	42 044.68		100

Los datos obtenidos fueron corroborados con Design-Expert® , Versión 6.0.10, (2003), y se muestran a continuación:

Term	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob > F	% Contribution
Intercept						
A	2	1.498E+006	7.490E+005	81.84	< 0.0001	67.23
B	2	41895.91	20947.96	2.29	0.1207	1.88
C	2	1.582E+005	79102.56	8.64	0.0013	7.10
AB	4	1.199E+005	29969.08	3.27	0.0260	5.38
AC	4	69898.52	17474.63	1.91	0.1377	3.14
BC	4	38097.35	9524.34	1.04	0.4046	1.71
ABC	8	55230.84	6903.86	0.75	0.6445	2.48
Lack Of Fit	0	0.000				0.000
Pure Error	27	2.471E+005	9152.12			11.09
Residuals	27	2.471E+005	9152.12			

Figura 25. Salida de Design Expert® para el ANOVA de campos eléctricos específicos.

5. Resultados y discusión

5.1. Coeficientes de no-linealidad y campos eléctricos específicos

Los coeficientes de no-linealidad α (según la ecuación 2.3) y los campos eléctricos específicos E_R (a una densidad de corriente de 1 mA/cm^3) obtenidos del experimento realizado para la presente investigación se observan en las tablas 37 y 38.

Tabla 37. Resultados del experimento mostrando los coeficientes de no-linealidad.

#Muestra	Cont. Lantano %	Vel. Calent. (°C/min)	Vel. Enfr. (°C/min)	Coef. no-lineal.	# Muestra	Cont. Lantano %	Vel. Calent. (°C/min)	Vel. Enfr. (°C/min)	Coef. no-lineal.
1	-1	-1	-1	10.32 ± 0.15	28	0	0	0	8.89 ± 0.00
2	-1	-1	-1	10.02 ± 0.15	29	0	0	+1	6.65 ± 1.41
3	-1	-1	0	9.55 ± 0.13	30	0	0	+1	9.48 ± 1.41
4	-1	-1	0	9.30 ± 0.13	31	0	+1	-1	8.84 ± 0.26
5	-1	-1	+1	9.72 ± 0.03	32	0	+1	-1	9.36 ± 0.26
6	-1	-1	+1	9.79 ± 0.03	33	0	+1	0	6.80 ± 0.40
7	-1	0	-1	10.02 ± 0.22	34	0	+1	0	7.61 ± 0.40
8	-1	0	-1	9.57 ± 0.22	35	0	+1	+1	9.02 ± 0.26
9	-1	0	0	9.61 ± 0.52	36	0	+1	+1	9.53 ± 0.26
10	-1	0	0	8.56 ± 0.52	37	+1	-1	-1	9.64 ± 0.29
11	-1	0	+1	9.63 ± 0.13	38	+1	-1	-1	9.05 ± 0.29
12	-1	0	+1	9.37 ± 0.13	39	+1	-1	0	8.21 ± 0.62
13	-1	+1	-1	7.30 ± 0.84	40	+1	-1	0	9.44 ± 0.62
14	-1	+1	-1	8.97 ± 0.84	41	+1	-1	+1	7.07 ± 0.35
15	-1	+1	0	7.98 ± 0.09	42	+1	-1	+1	7.76 ± 0.35
16	-1	+1	0	8.15 ± 0.09	43	+1	0	-1	9.33 ± 0.12
17	-1	+1	+1	8.61 ± 0.16	44	+1	0	-1	9.08 ± 0.12
18	-1	+1	+1	8.30 ± 0.16	45	+1	0	0	8.72 ± 0.40
19	0	-1	-1	11.34 ± 0.43	46	+1	0	0	9.51 ± 0.40
20	0	-1	-1	10.48 ± 0.43	47	+1	0	+1	6.40 ± 1.45
21	0	-1	0	8.39 ± 0.01	48	+1	0	+1	9.29 ± 1.45
22	0	-1	0	8.41 ± 0.01	49	+1	+1	-1	7.62 ± 0.38
23	0	-1	+1	8.75 ± 0.11	50	+1	+1	-1	8.39 ± 0.38
24	0	-1	+1	8.97 ± 0.11	51	+1	+1	0	8.12 ± 0.11
25	0	0	-1	9.98 ± 0.14	52	+1	+1	0	8.34 ± 0.11
26	0	0	-1	9.69 ± 0.14	53	+1	+1	+1	8.25 ± 0.25
27	0	0	0	8.88 ± 0.00	54	+1	+1	+1	8.75 ± 0.25

Tabla 38. Resultados del experimento mostrando los campos eléctricos específicos.

#Muestra	Cont. Lantano %	Vel. Calent. (°C/min)	Vel. Enfr. (°C/min)	Camp Eléct. Esp. (V/cm)	# Muestra	Cont. Lantano %	Vel. Calent. (°C/min)	Vel. Enfr. (°C/min)	Camp Eléct. Esp. (V/cm)
1	-1	-1	-1	1036.29 ± 37.90	28	0	0	0	1213.92 ± 6.47
2	-1	-1	-1	960.49 ± 37.90	29	0	0	+1	1187.18 ± 3.62
3	-1	-1	0	1095.21 ± 84.50	30	0	0	+1	1179.94 ± 3.62
4	-1	-1	0	926.21 ± 84.50	31	0	+1	-1	1378.89 ± 5.29
5	-1	-1	+1	925.51 ± 16.38	32	0	+1	-1	1368.3 ± 5.29
6	-1	-1	+1	958.27 ± 16.38	33	0	+1	0	1189.87 ± 29.15
7	-1	0	-1	1210.63 ± 71.07	34	0	+1	0	1248.17 ± 29.15
8	-1	0	-1	1068.5 ± 71.07	35	0	+1	+1	1368.78 ± 51.00
9	-1	0	0	1160.79 ± 15.43	36	0	+1	+1	1266.78 ± 51.00
10	-1	0	0	1129.93 ± 15.43	37	+1	-1	-1	1715.65 ± 138.43
11	-1	0	+1	1096.37 ± 50.59	38	+1	-1	-1	1438.80 ± 138.43
12	-1	0	+1	1197.54 ± 50.59	39	+1	-1	0	1460.00 ± 9.21
13	-1	+1	-1	938.60 ± 71.64	40	+1	-1	0	1441.58 ± 9.21
14	-1	+1	-1	1081.87 ± 71.64	41	+1	-1	+1	1358.55 ± 1.60
15	-1	+1	0	735.44 ± 108.14	42	+1	-1	+1	1355.35 ± 1.60
16	-1	+1	0	951.72 ± 108.14	43	+1	0	-1	1518.37 ± 6.88
17	-1	+1	+1	1029.95 ± 21.52	44	+1	0	-1	1504.61 ± 6.88
18	-1	+1	+1	986.91 ± 21.52	45	+1	0	0	1425.91 ± 47.36
19	0	-1	-1	1404.45 ± 53.49	46	+1	0	0	1331.20 ± 47.36
20	0	-1	-1	1511.42 ± 53.49	47	+1	0	+1	1138.08 ± 162.62
21	0	-1	0	1329.29 ± 2.99	48	+1	0	+1	1463.32 ± 162.62
22	0	-1	0	1323.30 ± 2.99	49	+1	+1	-1	1268.14 ± 152.18
23	0	-1	+1	1372.01 ± 43.84	50	+1	+1	-1	1572.5 ± 152.18
24	0	-1	+1	1284.33 ± 43.84	51	+1	+1	0	1504.93 ± 87.92
25	0	0	-1	1550.55 ± 42.39	52	+1	+1	0	1329.09 ± 87.92
26	0	0	-1	1465.77 ± 42.39	53	+1	+1	+1	1371.17 ± 24.04
27	0	0	0	1200.98 ± 6.47	54	+1	+1	+1	1323.10 ± 24.04

La incertidumbre en las tablas 37 y 38 fue obtenida de acuerdo a la Guía para la Evaluación y Expresión de la Incertidumbre en Resultados de Medición del Instituto Nacional de Estándares y Tecnología de Estados Unidos (NIST, por sus siglas en inglés) y de acuerdo a las siguientes ecuaciones [88]:

$$u(x_i) = s(\bar{X}_i) = \left(\frac{1}{n(n-1)} \sum_{k=1}^n (X_{i,k} - \bar{X}_i)^2 \right)^{1/2} \quad (5.1)$$

Donde x_i está definida de la siguiente manera:

$$x_i = \bar{X}_i = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n X_{i,k} \quad (5.2)$$

La n es igual a 2 observaciones independientes $X_{i,k}$ obtenidas bajo las mismas condiciones de prueba.

Para hacer una breve discusión de los resultados se presentan a continuación, nuevamente, las tablas 31 y 36.

Análisis de Varianza del modelo de tres factores con efectos fijos para coeficientes de no-linealidad.

Fuente de Variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	F_0	% Contribución
A	4.05	2	2.02	4.08	7.80
B	8.13	2	4.06	8.20	15.67
C	7.38	2	3.69	7.44	14.22
AB	2.99	4	0.75	1.51	5.76
AC	6.49	4	1.62	3.27	12.51
BC	6.62	4	1.65	3.34	12.76
ABC	2.85	8	0.35	0.72	5.48
Error	13.39	27	0.49		25.80
Total	51.90	53	14.63		100.00

Análisis de Varianza del modelo de tres factores con efectos fijos para coeficientes eléctricos específicos.

Fuente de Variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	F_0	% Contribución
A	1498056.94	2	749028.47	81.84	67.22
B	41895.91	2	20947.95	2.29	1.88
C	158205.13	2	79102.56	8.64	7.10
AB	119876.32	4	29969.08	3.27	5.38
AC	69898.52	4	17474.63	1.91	3.14
BC	38097.35	4	9524.34	1.04	1.71
ABC	55230.83	8	6903.85	0.75	2.48
Error	247107.18	27	9152.12		11.09
Total	2228368.19	53	42044.68		100.00

De la tabla 37 se puede observar que el coeficiente de no-linealidad más alto lo presenta la muestra 19, con un valor de 11.34 y una incertidumbre de ± 0.43 . Las condiciones de prueba para la muestra 19 fueron: contenido de $\text{La}_2\text{O}_3 = 0.08\%$, velocidad de calentamiento = $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ y velocidad de enfriamiento = $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. De acuerdo a la tabla 31, las fuentes de variación que más contribuyen al coeficiente de no-linealidad son cuatro: las fuentes B y C y las interacciones AC y BC con contribuciones del 15.67 %, 14.22 %, 12.51 % y 12.76 %, respectivamente. Esto quiere decir, que las fuentes B y C contribuyen individual y conjuntamente al coeficiente de no-linealidad y el factor A contribuye sólo hasta que interactúa con el factor C. Cuando el factor A se mantiene en el nivel medio (0) a 0.08% y el factor C se mantiene en su nivel bajo (-1) con velocidad de enfriamiento = $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, el comportamiento del coeficiente de no-linealidad con respecto a los diferentes niveles del factor B se muestra en la figura 26 (se utilizaron las medias de las observaciones).

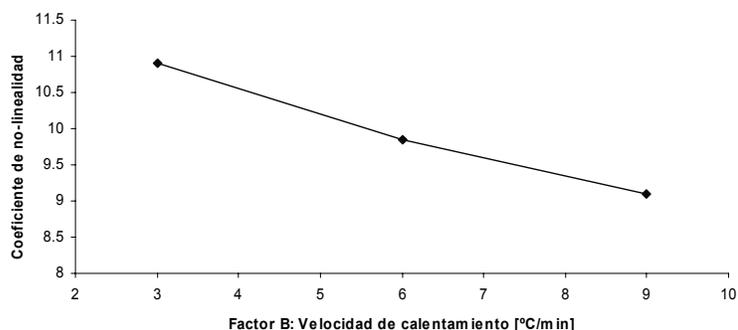


Figura 26. Variación del factor B y su efecto sobre el coeficiente de no-linealidad cuando los factores A y C se mantienen fijos en sus niveles 0 y -1 (contenido de $\text{La}_2\text{O}_3=0.08\%$ y velocidad de enfriamiento= $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$), respectivamente.

Debido a las interacciones, conforme la velocidad de calentamiento aumenta el coeficiente de no-linealidad disminuye.

También es importante notar que las muestras 27 y 28 de la tabla 37 presentan una incertidumbre casi nula (de ± 0.00) y se puede interpretar que las condiciones de prueba son buenas para la repetibilidad con respecto a la respuesta del coeficiente no-lineal.

En la tabla 38, se puede observar que el campo eléctrico específico más bajo lo presenta la muestra número 5 con un valor de $925.51\text{ V}/\text{cm}$. Las condiciones de prueba para ésta muestra fueron: contenido de $\text{La}_2\text{O}_3 = 0.05\%$, velocidad de calentamiento = $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ y velocidad de enfriamiento = $9\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. De acuerdo a la tabla 36, la fuente de variación que más contribuye al

campo eléctrico específico es el factor A (contenido de La_2O_3) con una contribución del 67.22 %. Frente a éste porcentaje de contribución las aportaciones de las demás fuentes son mínimas. Cuando el factor B se mantiene en el nivel bajo (-1) a 3 °C/min y el factor C se mantiene en su nivel alto (+1) a 9 °C/min, el comportamiento del campo eléctrico específico con respecto a los diferentes niveles del factor A se muestra en la figura 27 (se utilizaron las medias de las observaciones).

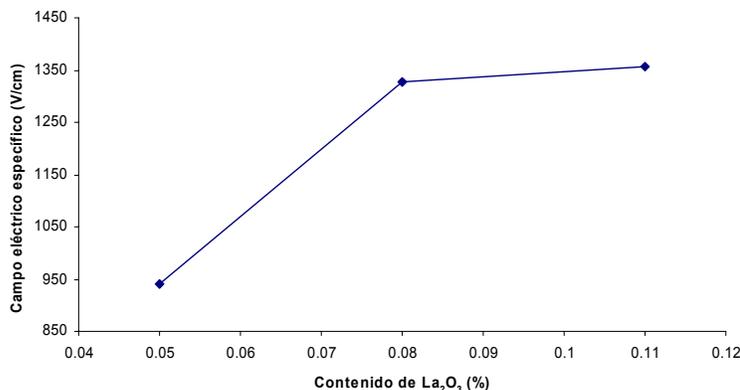


Figura 27. Variación del factor A y su efecto sobre el campo eléctrico específico cuando los factores B y C se mantienen fijos en sus niveles -1 y +1 (velocidad de calentamiento = 3 °C/min y velocidad de enfriamiento = 9 °C/min), respectivamente.

Como se observa en la tabla 36 y la figura 27, la aportación del contenido de La_2O_3 es significativa; si se deseara obtener campos eléctricos bajos, se preferiría utilizar el mínimo contenido de La_2O_3 . Las curvas J-E características que muestran el efecto del contenido de La_2O_3 se muestran a continuación en la figura 28.

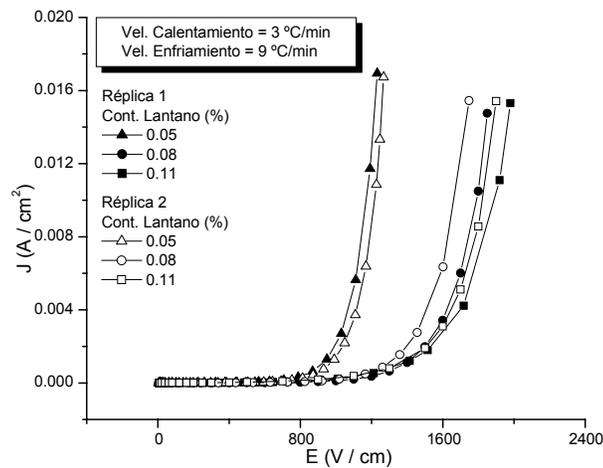


Figura 28. Efecto del contenido de La_2O_3 sobre las muestras con velocidad de calentamiento y enfriamiento fijas, de $3\text{ }^\circ\text{C/min}$ y $9\text{ }^\circ\text{C/min}$, respectivamente.

En la Figura 28 se puede observar que las réplicas 1 y 2 siguen comportamientos similares. Los símbolos rellenos representan puntos sobre las curvas de las réplicas 1 y los símbolos sin relleno representan puntos sobre las curvas de las réplicas 2. Es claro, que conforme aumenta el contenido de La_2O_3 aumenta el campo eléctrico específico, es decir, las curvas se desvían de la Ley de Ohm cada vez más hacia la derecha, a campos eléctricos más altos.

De acuerdo a las contribuciones mostradas en las tablas 31 y 36, si se desea realizar investigaciones futuras existe la posibilidad de no considerar algunos factores. En el caso de que interesase realizar una nueva investigación con respecto a coeficientes no-lineales, quizá sería factible manejar como constante el contenido de La_2O_3 . Si por otra parte interesara el efecto de los factores sobre los campos eléctricos específicos, sería preferible sólo manejar niveles de contenido de La_2O_3 ó manejar como niveles a diferentes tipos de aditivos.

5.2. Análisis de las densidades de cerámicos varistores de $\text{SnO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4\text{-Sb}_2\text{O}_5$

Las densidades obtenidas para las muestras de la presente investigación fueron obtenidas de una tercera muestra realizada que no participó en el experimento diseñado. Los resultados de la determinación de las densidades se muestran en la tabla 39 (no se presenta la incertidumbre de la densidad debido a que sólo se contó con una sola réplica y por lo tanto la varianza es *inestimable* [60]).

Tabla 39. Densidades obtenidas a partir del principio de Arquímedes.

Número de la muestra ¹³	Parámetros de procesamiento de la muestra			Densidad (g/cm ³)
	Contenido de La ₂ O ₃ (%)	Velocidad de Calentamiento (°C/min)	Velocidad de enfriamiento (°C/min)	
1	0.05	3	3	6.7351
2	0.05	3	6	6.7566
3	0.05	3	9	6.7104
4	0.05	6	3	6.6408
5	0.05	6	6	6.6086
6	0.05	6	9	6.6384
7	0.05	9	3	6.7139
8	0.05	9	6	6.6313
9	0.05	9	9	6.7498
10	0.08	3	3	6.6906
11	0.08	3	6	6.6347
12	0.08	3	9	6.6658
13	0.08	6	3	6.6030
14	0.08	6	6	6.6344
15	0.08	6	9	6.6292
16	0.08	9	3	6.7652
17	0.08	9	6	6.7273
18	0.08	9	9	6.7144
19	0.11	3	3	6.6229
20	0.11	3	6	6.7208
21	0.11	3	9	6.6325
22	0.11	6	3	6.6174
23	0.11	6	6	6.6172
24	0.11	6	9	6.6250
25	0.11	9	3	6.6837
26	0.11	9	6	6.6266
27	0.11	9	9	6.6825

En la tabla 39 se puede observar que las densidades mínima y máxima fueron de 6.6030 g/cm³ y 6.7652 g/cm³ correspondientes a las muestras 13 y 16, respectivamente. Ambas muestras coinciden en dos condiciones de prueba: un contenido de lantano de 0.08% y una velocidad de enfriamiento de 3 °C/min. Entre estas dos muestras difiere solo la velocidad de calentamiento. Luego de hacer un examen detenido a las densidades determinadas de la tabla 39 se puede observar

¹³ Este número de muestra es independiente del número de muestra utilizado para los coeficientes de no-linealidad y los campos eléctricos específicos del diseño de experimentos factorial general.

que si agrupamos las muestras de tres en tres se observa un cierto comportamiento similar cuando mantenemos fijos el contenido de La_2O_3 y la velocidad de enfriamiento (ver tabla 40).

Tabla 40. Efecto de la velocidad de calentamiento sobre las densidades (con cont. de La_2O_3 y vel. de enfr. fijos).

Número de muestra	Parámetros de procesamiento de la muestra			Densidad (g/cm^3)	Valores de mínimos y máximos locales
	Cont. de La_2O_3 (%)	Velocidad de Calentamiento ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	Velocidad de enfriamiento ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)		
1	0.05	3	3	6.7351	Máx.
4	0.05	6	3	6.6408	Mín.
7	0.05	9	3	6.7139	Máx.
2	0.05	3	6	6.7566	Máx.
5	0.05	6	6	6.6086	Mín.
8	0.05	9	6	6.6313	Máx.
3	0.05	3	9	6.7104	Máx.
6	0.05	6	9	6.6384	Mín.
9	0.05	9	9	6.7498	Máx.
10	0.08	3	3	6.6906	Máx.
13	0.08	6	3	6.6030	Mín.
16	0.08	9	3	6.7652	Máx.
11	0.08	3	6	6.6347	Máx.
14	0.08	6	6	6.6344	Mín.
17	0.08	9	6	6.7273	Máx.
12	0.08	3	9	6.6658	Máx.
15	0.08	6	9	6.6292	Mín.
18	0.08	9	9	6.7144	Máx.
19	0.11	3	3	6.6229	Máx.
22	0.11	6	3	6.6174	Mín.
25	0.11	9	3	6.6837	Máx.
20	0.11	3	6	6.7208	Máx.
23	0.11	6	6	6.6172	Mín.
26	0.11	9	6	6.6266	Máx.
21	0.11	3	9	6.6325	Máx.
24	0.11	6	9	6.6250	Mín.
27	0.11	9	9	6.6825	Máx.

Es necesario dejar en claro, que el comportamiento aparente (“máxima-mínima-máxima”) de las densidades no puede afirmarse, debido a que no se halló la incertidumbre. Por ejemplo, una diferencia pequeña, como entre las muestras 11 y 14, podría deberse a la incertidumbre. El

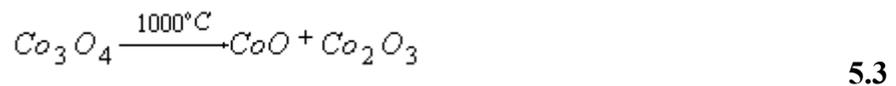
comportamiento encontrado al agrupar las muestras como en la tabla 40 no sé encontró al fijar otros dos factores cualesquiera. Sin embargo, lo mostrado representa sólo una especulación.

La densidad máxima obtenida en el experimento (6.7652 g/cm³) comparada con la densidad teórica utilizada por Toshio Kimura *et al* para el SnO₂ puro (6.9930 g/cm³) [89], dió una densidad relativa del 96.74 por ciento¹⁴.

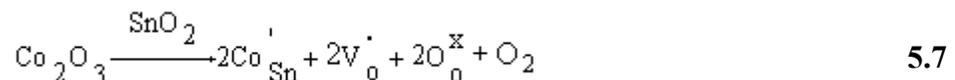
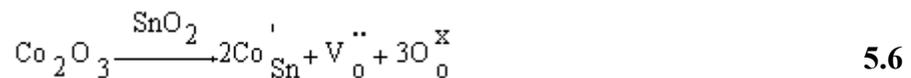
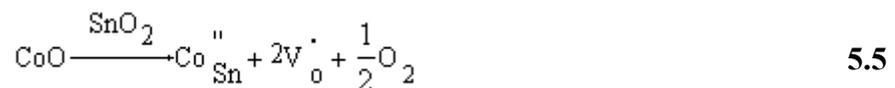
5.3. Papel de los dopantes

El papel que tomaron los aditivos en el experimento puede explicarse teóricamente mediante ecuaciones de reemplazamiento siguiendo la notación propuesta por Kröger y Vink [90].

Antes de proceder a la descripción del papel desempeñado por el Co₃O₄ es necesario mencionar que a altas temperaturas existe una descomposición de éste compuesto en óxidos de cobalto más estables como se observa en la reacción 5.3 [91]:



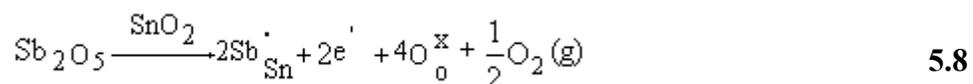
Ahora entonces, la aportación densificadora del Co₃O₄ puede explicarse para cualquiera de las dos posibilidades por las ecuaciones de reemplazamiento 5.4 a la 5.7 [67]:



¹⁴ Cabe mencionar que el SnO₂ sin aditivos alcanza una densidad relativa entre 39.1 % y 49.8 % cuando se sinteriza a una temperatura de sinterización de entre 1 000 °C y 1 300 °C [89].

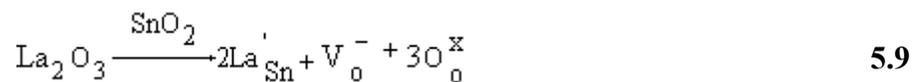
En todas las ecuaciones de la 5.4 a la 5.7 se observan vacancias de oxígeno (representadas por las V), esto deforma la red cristalina del SnO₂, contrayéndola y haciendo así más denso el material.

La aportación del Sb₂O₅ al ingresar a la red cristalina del SnO₂ se describe por la ecuación 5.8 [67]:



Se puede ver que para equilibrar la ecuación de reemplazamiento 5.8 se requiere considerar 2 electrones, lo que puede generar una conducción adicional en la red del SnO₂.

Al participar en la modificación de la microestructura el La₂O₃ también afecta las propiedades eléctricas de acuerdo a la siguiente ecuación de reemplazamiento [69]:



Según expone A.C. Antunes, la modificación del tamaño de las barreras de potencial puede deberse a la creación de defectos negativos ($2\text{La}_{\text{Sn}}^{\cdot}$) provocados por la segregación de La₂O₃ [69].

6. Conclusiones

→ Sí es posible obtener un cerámico a base de dióxido de estaño dopado con los aditivos empleados y con una densidad relativa alta, ya que las muestras cerámicas fueron caracterizadas y se observa que cuentan con coeficientes de no-linealidad y campos eléctricos específicos determinables y una alta densidad relativa.

→ La velocidad de calentamiento fue el parámetro de procesamiento que más influyó en el coeficiente de no-linealidad, según la tabla de análisis de varianza para los coeficientes de no-linealidad, aunque con sólo una pequeña diferencia sobre la velocidad de enfriamiento, la interacción ‘contenido de La_2O_3 - velocidad de enfriamiento’ y la interacción ‘velocidad de calentamiento - velocidad de enfriamiento’.

→ Los parámetros óptimos para el procesamiento de cerámicos varistores con un alto coeficiente no-lineal son: contenido de La_2O_3 igual a 0.08 %, calentamiento en la etapa de sinterización de 3 °C/min y enfriamiento después de sinterización de 3 °C/min.

→ El parámetro que más influyó en el campo eléctrico específico, sin lugar a dudas, fue el contenido de La_2O_3 . Esta conclusión se basa en el alto porcentaje de contribución que alcanzó dicho factor en la tabla de análisis de varianza para los campos eléctricos específicos.

→ Los parámetros óptimos para el procesamiento de cerámicos varistores con un campo eléctrico específico bajo son: contenido de La_2O_3 igual a 0.05 %, calentamiento en la etapa de sinterización de 3 °C/min y enfriamiento después de la sinterización de 9 °C/min.

→ Se encontró un patrón de comportamiento en las densidades debido a uno de los parámetros de procesamiento. Éste parámetro fue la velocidad de calentamiento, ya que en el rango en que se ubicaron las tasas de calentamiento, cuando se fijan los otros dos parámetros de proceso,

se observa el patrón: densidad arriba de la mínima, densidad mínima y otra densidad arriba de la mínima. No se pudo verificar la incertidumbre de éste patrón, por lo que dicha conclusión quedó sólo en una especulación.

7. Recomendaciones

→ Las velocidades de calentamiento y enfriamiento no resultaron ser factores de alto impacto y tampoco sus interacciones, sobre la respuesta de campos eléctricos específicos. La fuente que más contribuye a la respuesta de campos eléctricos específicos es el contenido de La_2O_3 . En cuanto al efecto de los factores sobre la respuesta no-lineal, cuatro fuentes de variación contribuyen en buen porcentaje: la velocidad de calentamiento, la velocidad de enfriamiento, la interacción entre el contenido de aditivo y la velocidad de enfriamiento, la interacción entre la velocidad de calentamiento y la velocidad de enfriamiento. De acuerdo a las contribuciones obtenidas del análisis de varianza, si se desea realizar investigaciones futuras existe la posibilidad de no considerar algunos factores. En el caso de que interesase realizar una nueva investigación con respecto a coeficientes no-lineales, quizá sería factible manejar como constante el contenido de La_2O_3 . Si por otra parte interesara el efecto de los factores sobre los campos eléctricos específicos, sería preferible sólo manejar niveles de contenido de La_2O_3 ó manejar como niveles a diferentes tipos de aditivos.

→ Existen todavía muchos aspectos que estudiar de los varistores, como nuevos sistemas con diferentes aditivos no empleados aún en la literatura, diferentes concentraciones en los aditivos, estudio del efecto de ligantes en las mezclas, diferentes velocidades y tiempos de mezclado, o el estudio del efecto de diferentes tamices.

→ Debido a las características físicas del horno tubular Lindberg, éste puede utilizarse para sinterizar bajo diferentes atmósferas, por lo que existe la posibilidad de que un estudiante de licenciatura de la Universidad Tecnológica de la Mixteca pueda realizar un proyecto de tesis para el diseño de un dispositivo que permita la circulación de gases a través del horno tubular.

→ Un segundo tema para ser utilizado como proyecto de tesis sería la determinación de los costos de producción, así como el estudio de los tiempos y movimientos en la elaboración de las pastillas cerámicas varistoras, ya que es difícil estimar el tiempo de procesamiento de unidades experimentales como las utilizadas para la presente investigación; cada experimentador tiene diferentes habilidades significativas que repercuten en el tiempo de procesamiento.

→ Un tercer tema recomendable como proyecto de tesis, sería el diseño de un dispositivo para el control de la presión en la compactación de polvos cerámicos, ya que sería preferible compactar a una velocidad constante y con una mayor precisión (lo que no se logra haciéndolo manualmente).

8. Referencias

- [1] Aarón Puc Badillo: “La importancia de la electricidad. La corriente eléctrica y la energía del mundo moderno”, Instalaciones. Revista de Ingeniería, Año 1 No. 1, Febrero (1996), pp. 35-36.
- [2] Secretaria de Energía & Universidad Autónoma Metropolitana, *Prospectiva tecnológica del sector energía para el siglo XXI. Visión al 2003*, Secretaria de Energía, México, Septiembre (2005), pp. 1-64.
- [3] M. Peiteado: "Varistores cerámicos basados en óxido de cinc", Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, Vol. 44 [2], (2005), pp. 77-87.
- [4] Tapan K. Gupta: “Application of Zinc Oxide Varistors”, Journal of the American Ceramic Society, 73 [7], (1990), pp. 1817-1840.
- [5] David R. Clarke: "Varistor ceramics", Journal of the American Ceramic Society, 82 [3], (1999), pp. 485-502.
- [6] Lionel M. Levinson and H.R. Philipp: “The physics of metal oxide varistors”, Journal of Applied Physics, Vol. 46, No. 3, March (1975), pp. 1332-1341.
- [7] M.M. Oliveira, J.H.G. Rangel, V.C. de Sousa, E.R. Leite, E. Longo, P.R. Bueno, J.A. Varela: “Desenvolvimento de varistores à base de SnO₂ para aplicação em redes de alta tensão”, Cerâmica 52, (2006), pp. 149-154.
- [8] S.P. Wilks: “Engineering and investigating the control of semiconductor surfaces and interfaces”, Journal of Physics D: Applied Physics 35, (2002), pp. R77-R90.

- [9] Sameer Kumar and Nicole Krenner: "Review of the Semiconductor Industry and Technology Roadmap", *Journal of Science Education and Technology*, Vol. 11, No. 3, September (2002), pp. 229-236.
- [10] J. P. McKelvey: *Física del estado sólido y de semiconductores*, 6ª reimpresión, Ed. LIMUSA, México, (1993), pp. 284-288.
- [11] M. Joseph, H. Tabata, H. Saeki, K. Veda, T. Kawai: "Fabrication of the low-resistive p-type ZnO by codoping method", *Physica B* 302-303, (2001), pp. 140-148.
- [12] M. Oshikiri, Y. Imanaka, F. Aryasetiawan, G. Kido: "Comparison of the electron effective mass of the n-type ZnO in the wurtzite structure measured by cyclotron resonance and calculated from first principle theory", *Physica B* 298, (2001), pp. 472-476.
- [13] A.B. Glot, A.P. Zlobin: "Nonohmic conductivity of tin dioxide ceramics", *Neorganicheskie Materialy*, Vol. 25, No.2, (1989), pp. 274-276.
- [14] Michio Matsuoka: "Nonohmic Properties of Zinc Oxide Ceramics", *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 10, No. 6, June 1971, pp. 736-746.
- [15] W.E. Carlos, E.R. Glaser, D.C. Look: "Magnetic resonance studies of ZnO", *Physica B* 308-310, (2001), pp. 976-979.
- [16] C. Boemare, T. Monteiro, M.J. Soares, J.G. Guilherme, E. Alves: "Photoluminescence studies in ZnO samples", *Physica B* 308-310, (2001), pp. 985-988.
- [17] Kouji Omichi, Kazuhiko Kaiya, Naoyuki Takahashi, Takato Nakamura, Shinji Okamoto and Hajime Yamamoto: "Growth of ZnO thin films exhibiting room temperature ultraviolet emission by means of atmospheric pressure vapor-phase epitaxy", *Journal of Materials Chemistry* 11, (2001), pp. 262-263.
- [18] Zhong-Sheng Wang, Chun-Hui Huang, Yan-Yi Huang, Yuan-Jun Hou, Pu-Hui Xie, Bao-Wen Zhang, and Hu-Min Cheng: "A Highly Efficient Solar Cell Made from a Dye-Modified ZnO Covered TiO₂ Nanoporous Electrode", *Chem. Mater.* 13, (2001), 678-682.
- [19] H.Q. Ni, Y.F. Lu, Z.Y. Liu, H. Qiu, W.J. Wang, Z.M. Ren, S.K. Chow and Y.X. Jie: "Investigation of Li-doped ferroelectric and piezoelectric ZnO films by electric force

- microscopy and Raman spectroscopy”, *Applied Physics Letters*, Vol. 79, No. 6, 6 August (2001), pp. 812-814.
- [20] D. Shimono, S. Tanaka, T. Torikai, T. Watari, and M. Murano: “Preparation of transparent and conductive ZnO films using a chemical solution deposition process”, *Journal of Ceramic Processing Research*, Vol. 2, No. 4, (2001), pp. 184-188.
- [21] Liqiang Jing, Zili Xu, Xiaojun Sun, Jing Shang, Weimin Cai: “The surface properties and photocatalytic activities of ZnO ultrafine particles”, *Applied Surface Science* 180, (2001), pp. 308-314.
- [22] Zheng Wei Pan, Zu Rong Dai, Zhong Lin Wang: “Nanobelts of semiconducting oxides”, *Science*, Vol. 291, 9 March (2001), pp. 1947-1949.
- [23] S.A. Pianaro, P.R. Bueno, E. Longo, J.A. Varela: "A new SnO₂-based varistor system", *Journal of Materials Science Letters* 14, (1995), pp. 692-694.
- [24] Z.M. Jarzebski and J.P. Marton: “Physical Properties of SnO₂ Materials: I. Preparation and Defect Structure”, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 123, No. 7, July (1976), pp. 199C-205C.
- [25] Z.M. Jarzebski and J.P. Marton: “Physical Properties of SnO₂ Materials: II. Electrical Properties”, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 123, No. 9, September (1976), pp. 299C-310C.
- [26] Z.M. Jarzebski and J.P. Marton: “Physical Properties of SnO₂ Materials: III. Optical Properties”, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 123, No. 10, October (1976), pp. 333C-346C.
- [27] I.T. Weber, E.R. Leite, E. Longo, J.A. Varela: “Desenvolvimento de sensores para gás à base de SnO₂ nanoestruturado: influência da microestrutura no desempenho do sensor”, *Cerâmica* 46 (299), (2000), pp. 156-159.
- [28] Sang Hyun Park, Young-Chan Son, Brenda R. Shaw, Kenneth E. Creasy and Steven L. Suib: “Detection of chlorinated methanes by tin oxide gas sensors”, *The Analyst* 126, (2001), pp. 1382-1386.

- [29] A.P. Maciel, F. Paro, E.R. Leite, E. Longo: “Dióxido de estanho nanoestruturado como sensor de NO_x”, *Cerâmica* 49, (2003), pp. 163-167.
- [30] A. Fort, N. Machetti, S. Rocchi, B. Serrano, L. Tondi, N. Ulivieri, V. Vignoli and G. Sberveglieri: “Tin Oxide Gas Sensing: Comparison Among Different Measurement Techniques for Gas Mixture Classification”, *IEEE, Instrumentation and Measurement Technology Conference*, Budapest, Hungary, May 21-23, (2001).
- [31] R. Aguiar, C.A. Paskocimas, E.R. Leite, E. Longo, M.R.D. Maurício: “Desenvolvimento do pigmento condutor SnO₂-Sb₂O₃ e sua aplicação em vidrados semicondutores”, *Cerâmica* 50, (2004), pp. 134-137.
- [32] Neftalí L.V Carreño, Humberto V. Fajardo, Adeilton P. Maciel, Antoninho Valentini, Fenelon M. Pontes, Luiz F.D. Probst, Edson R. Leite, Elson Longo: “Selective synthesis of vinyl ketone over SnO₂ nanoparticle catalysts doped with rare earths”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 207, (2004), pp. 89-94.
- [33] J.A. Varela, L.A. Perazolli, J.A. Cerri, E.R. Leite, E. Longo: “Sintering of tin oxide and its applications in electronics and processing of high purity optical glasses”, *Cerâmica*, Vol. 47, No. 302, Apr./May/June (2001).
- [34] A.B. Glot, I.A. Skuratovsky: “Non-Ohmic conduction in tin dioxide based varistor ceramics”, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 99 [2-3], (2006), pp. 487-493.
- [35] P.R. Bueno, M.M. Oliveira, M.R. Cássia-Santos, E. Longo, S.M. Tebcherani, J.A. Varela: “Varistores à base de SnO₂: estado da arte e perspectivas”, *Cerâmica* 46 (299), (2000), pp. 124-130.
- [36] P.A. Santos, S. Maruchin, G.F. Menegoto, A.J. Zara, S.A. Pianaro: “The sintering time influence on the electrical and microstructural characteristics of SnO₂ varistor”, *Materials Letters* 60, (2006), pp. 1554-1557.
- [37] A.C. Antunes, S.R.M. Antunes, S.A. Pianaro, M.R. Rocha, E. Longo, J.A. Varela: “Nonlinear electrical behaviour of the SnO₂·CoO·Ta₂O₅ system”, *Journal of Materials Science Letters* 17, (1998), pp. 577-579.

- [38] C.P. Li, J.F. Wang, W.B. Su, H.C. Chen, W.X. Wang, D.X. Zhuang and L. Xu: “Nonlinear electrical properties of cobalt doped $\text{SnO}_2\cdot\text{Ni}_2\text{O}_3\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5$ varistors”, *The European Physical Journal Applied Physics* 16, (2001), pp. 3-9.
- [39] G.F. Menegotto, S.A. Pianaro, A.J. Zara, S.R.M. Antunes, A.C. Antunes: “Varistor behavior of the system $\text{SnO}_2\cdot\text{CoO}\cdot\text{Ta}_2\text{O}_5\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ ”, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 13, (2002), pp. 253-256.
- [40] Marcelo O. Orlandi, Paulo Roberto Bueno, Edson Roberto Leite, Elson Longo: “Nonohmic Behavior of $\text{SnO}_2\cdot\text{MnO}_2$ -Based Ceramics”, *Materials Research*, Vol. 6, No. 2, (2003), pp. 279-283.
- [41] Sanjay R. Dhage, Violet Samuel and V. Ravi: “Varistors Based on Doped SnO_2 ”, *Journal of Electroceramics* 11, (2003), pp. 81-87.
- [42] Kengo Ueno, Wataru Sakamoto, Toshinobu Yogo and Shin-ichi Hirano: “Processing of Novel Strontium Titanate-Based Thin Film Varistors by Chemical Solution Deposition”, *J. Am. Ceram. Soc.* 86 [1], (2003), pp. 99-104.
- [43] Changpeng Li, Jinfeng Wang, Xiaosu Wang, Hongcun Chen, Wenbin Su: “Nonlinear electrical properties of Ta-doped titania capacitor-varistor ceramics”, *Materials Chemistry and Physics* 74, (2002), pp. 187-191.
- [44] Paulo R. Bueno, Maria R. Cassia-Santos, Luis G.P. Simões, José W. Gomes, and Elson Longo: “Low-Voltage Varistor Based on $(\text{Sn,Ti})\text{O}_2$ Ceramics”, *J. Am. Ceram. Soc.* 85 [1], (2002), pp. 282-284.
- [45] V.V. Deshpande, M.M. Patil, V. Ravi: “Low voltage varistors based on CeO_2 ”, *Ceramics International* 32, (2006), pp. 85-87.
- [46] Bueno P.R., Leite E.R., Oliveira M.M., Orlandi M.O., Longo: “Role of oxygen at the grain boundary of metal oxide varistors: A potential barrier formation mechanism”, *Appl. Phys. Lett.* Vol. 79, No. 1, 2 July (2001), pp. 48-50.
- [47] Jung-Hae Choi, Nong-Moon Hwang, and Doh-Yeon Kim: “Pore-Boundary Separation Behavior during Sintering of Pure and Bi_2O_3 -Doped ZnO Ceramics”, *J. Am. Ceram. Soc.* 84 [6], (2001), pp. 1398-1400.

- [48] Fernández Hevia, A.C. Caballero, J. de Frutos, J.F. Fernández: “Espectroscopia de admitancias de banda ancha aplicada al control microestructural de propiedades eléctricas en varistores cerámicos”, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 43 [3], (2004), pp. 674-678.
- [49] William G. Morris: “Physical properties of the electrical barriers in varistors”, *J. Vac. Sci. Technol.*, Vol. 13, No. 4, July/Aug. (1976), pp. 926-931.
- [50] S.A. Pianaro, P.R. Bueno, E. Longo, J.A. Varela: “Microstructure and electrical properties of a SnO₂ based varistor”, *Ceramics International* 25, (1999), pp. 1-6.
- [51] A.S. Kale, S. Seal, S.K. Date, P.N. Santhosh, R.N. Barve: “Synthesis and current-voltage characterization of tin dioxide varistors”, *J. Vac. Sci. Technol A* 17(4), Jul/Aug (1999), pp. 1196-1200.
- [52] S.R. Dhage, V. Ravi and S.K. Date: “Nonlinear I-V characteristics study of doped SnO₂”, *Bull. Mater. Sci.*, Vol. 27, No. 1, February (2004), pp. 43-45.
- [53] V. Ravi and S.K. Date: “Non-linear I-V characteristics of doped Sn_{1-x}Ti_xO₂ (0.0<x<0.25) system”, *Bull. Mater. Sci.*, Vol. 24, No. 5, October (2001), pp. 483-485.
- [54] S.R. Dhage and V. Ravi: “Influence of various donors on nonlinear I-V characteristics of tin dioxide ceramics”, *Applied Physics Letters*, Vol. 83, No. 22, 1 December (2003), pp. 4539-4541.
- [55] Chun-Ming Wang, Jin-Feng Wang, Hong-Cun Chen, Wen-Bin Su, Guo-Zhong Zang, Peng Qi, Ming-Lei Zhao: “Effects of CuO on the grain size and electrical properties of SnO₂-based varistors”, *Materials Science and Engineering B* 116, (2005), pp. 54-58.
- [56] Wen-Xin Wang, Jin-Feng Wang, Hong-Cun Chen, Wen-Bin Su, Guo-Zhong Zang: “Effects of Cr₂O₃ on the properties of (Co, Nb)-doped SnO₂ varistors”, *Materials Science and Engineering B* 99, (2003), pp. 470-474.
- [57] Y.J. Wang, J.F. Wang, C.P. Li, H.C. Chen, W.B. Su, W.L. Zhong, P.L. Zhang, L.Y. Zhao: “Effects of niobium dopant on the electrical properties of SnO₂-based varistor system”, *Journal of Materials Science Letters* 20, (2001), pp. 19-21.

- [58] Bartolomé Jodar: “Análisis estadístico de experimentos: principios básicos”, Ed. Alhambra, España, (1981).
- [59] Sabino, Carlos A.: *El proceso de investigación*, 2a. edición, Ed. Lumen/Hvmanitas, Argentina, (1996).
- [60] Douglas C. Montgomery: *Diseño y análisis de experimentos*, 2ª. edición, Ed. LIMUSA, México, (2006).
- [61] I. Skuratovsky, A. Glot, E. Di Bartolomeo, E. Traversa, R. Polini: “The effect of humidity on the voltage-current characteristic of SnO₂ based ceramic varistor”, *Journal of the European Ceramic Society* 24, (2004), pp. 2597-2604.
- [62] I. Skuratovsky, A. Glot, E. Traversa: “Modelling of the humidity effect on the barrier height in SnO₂ varistors”, *Materials Science and Engineering B* 128, (2006), pp. 130-137.
- [63] A. M. R. Cássia-Santos, V.C. Sousa, M.M. Oliveira, F.R. Sensato, W.K. Bacelar, J.W. Gomes, E. Longo, E.R. Leite, J.A. Varela: "Recent research developments in SnO₂-based varistors", *Materials Chemistry and Physics* 90, (2005), pp. 1-9.
- [64] A. Dibb, S.M. Tebcherani, W. Lacerda Jr., M.R.C. Santos, M. Cilense, J.A. Varela, E. Longo: “Influence of simultaneous addition of MnO₂ and CoO on properties of SnO₂-based ceramics”, *Materials Letters* 46, (2000), pp. 39-43.
- [65] Sanjay R. Dhage, V. Ravi, S.K. Date: “Influence of lanthanum on the nonlinear *I-V* characteristics of SnO₂: Co, Nb”, *Materials Letters* 57, (2002), pp. 727-729.
- [66] Robert O. Kuehl: “Diseño de experimentos: principios estadísticos de diseño y análisis de investigación”, Ed. Thomson/Learning, México, (2003).
- [67] J.A. Aguilar-Martínez, M.B. Hernández, A.B. Glot, G. Ramírez-Lucero and M.I. Pech-Canul: “Effect of Sb₂O₅ doping and sintering temperature on varistor properties of SnO₂-Co₃O₄-based ceramics”, 28 Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales, Instituto Tecnológico de Saltillo, Noviembre (2006), pp. 126-135.
- [68] J.A. Aguilar-Martínez, M.B. Hernández, A.B. Glot, A. Durán-Régules and M.I. Pech-Canul: “Effect of CaO, SrO and BaO addition on the microstructure and varistor properties of

- SnO₂-Co₃O₄-Sb₂O₅ ceramics”, 28 Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales, Instituto Tecnológico de Saltillo, Noviembre (2006), pp. 118-125.
- [69] A.C. Antunes, S.R.M. Antunes, S.A. Pianaro, E. Longo, E.R. Leite, J.A. Varela: “Effect of La₂O₃ doping on the microstructure and electrical properties of a SnO₂-based varistor”, Journal of Materials Science: Materials in Electronics 12, (2001), pp. 69-74.
- [70] M.M. Oliveira, P.C. Soares Jr, P.R. Bueno, E.R. Leite, E. Longo, J.A. Varela: “Grain-Boundary segregation and precipitates in La₂O₃ and Pr₂O₃ doped SnO₂·CoO-based varistors”, Journal of the European Ceramic Society 23, (2003), pp. 1875-1880.
- [71] L.G.P. Simões, M.R. Cássia-Santos, M.M. Oliveira, E. Longo, J.A. Varela: “Effect of La₂O₃ addition and O₂ atmosphere on the electric properties of SnO₂TiO₂”, Materials Chemistry and Physics 90, (2005), pp. 234-238.
- [72] Chun-Ming Wang, Jin-Feng Wang, Hong-Cun Chen, Wen-Bin Su, Guo-Zhong Zang, Peng Qi: “Improvement in the non-linear electrical characteristics of the SnO₂·CoO·Ta₂O₅ varistor material with La₂O₃ additive”, Materials Chemistry and Physics 92, (2005), pp. 118-122.
- [73] R.W. Saaty: “The Analytic Hierarchy Process – What it is and How it is used”, Mathl Modelling, Vol. 9, No. 3-5, (1987), pp. 161-176.
- [74] Douglas C. Montgomery, George C. Runger: *Probabilidad y estadística aplicadas a la ingeniería*, McGraw-Hill, México, (2002).
- [75] Thomas L. Saaty: “How to make a decision: The Analytic Hierarchy Process”, European Journal of Operational Research 48, (1990), pp. 9-26.
- [76] Stanley I. Grossman: “Álgebra lineal”, 2a. edición, Grupo Editorial Iberoamérica, México, (1996).
- [77] Josué Amilcar Aguilar Martínez: “Optimización de los Parámetros de Procesamiento de Compósitos Al/SiC_p Monolíticos y Bicapa por Infiltración no Asistida”, Tesis (Maestría en Ciencias), Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, Unidad Saltillo, (2002), pp. 1-86.
- [78] Valeria Tohver, Sherry L. Morissette and Jennifer A. Lewis: “Direct-Write Fabrication of Zinc Oxide Varistors”, Journal of the American Ceramic Society 85[1], (2002), pp. 123-128.

- [79] Masaru Yoshinaka, Ken Hirota, Masayuki Ito, Hiroshi Takano and Osamu Yamaguchi: “Hot Isostatic Pressing of Reactive SnO₂ Powder”, *Journal of the American Ceramic Society* 82[1], (1999), pp. 216-218.
- [80] W.C. Johnson: “Grain Boundary Segregation in Ceramics”, *Metallurgical Transactions A*, Vol. 8A, September (1977), pp. 1413-1422.
- [81] D.L. Zhang: “Processing of advanced materials using high-energy mechanical milling”, *Progress in Materials Science* 49, (2004), pp. 537-560.
- [82] Ohaus© Corporation: *Manual de instrucciones*, Voyager® Pro, (2003).
- [83] ©Retsch GmbH: *Instrucciones de servicio para molino de bolas Modelo PM100 / PM200*, 08.12.(2005).
- [84] Lindberg/Blue®: *Installation and Operation Manual*, STF55433 Series, Laboratory Tube Furnace, (2000).
- [85] Barnstead International®: *Operation manual*, Series 1284 & 1285, Type 47900 & 48000 Furnaces, 10/8/(2004).
- [86] Keithley Instruments®: *Operator’s manual*, Model 236/237/238 Source Measure Units, (1989).
- [87] Henning Wolf, Horst Bettin and Alexander Gluschko: “Water density measurement by a magnetic flotation apparatus”, *Measurement Science and Technology* 17, (2006), pp. 2581-2587.
- [88] Barry N. Taylor and Chris E. Kuyatt: “Guidelines for Evaluating and Expressing the Uncertainty of NIST Measurement Results”, NIST Technical Note 1297, 1994 Edition, United States Department of Commerce, Technology Administration, National Institute of Standards and Technology, pp. i-iv + 1-20.
- [89] Toshio Kimura, Shusuke Inada, Takashi Yamaguchi: “Microstructure development in SnO₂ with and without additives”, *Journal of Materials Science* 24, (1989), pp. 220-226.
- [90] Laboratório de Química do Estado Sólido: “Notação de Kröger-Vink para Defeitos Pontuais em Sólidos Iônicos”, Instituto de Química, UNICAMP, pp. 1-8.

- [91] Chen-Bin Wang, Hung-Kuan Lin and Chih-Wei Tang: “Thermal characterization and microstructure change of cobalt oxides”, *Catalysis Letters*, vol. 94, Nos. 1-2, April (2004), pp. 69-74.
- [92] Barry N. Taylor: “Guide for the Use of the International System of Units (SI)”, NIST Special Publication 811, 1995 Edition, United States Department of Commerce, National Institute of Standards and Technology, April (1995), pp. i-x + 1-74.

9. Créditos de figuras y tablas

Figura 1: José Francisco Ramírez Lucero¹⁵, 2007, tomado de: Halliday, Resnick, Walker: “Fundamentos de Física Volumen 2”, 3a. edición, CECSA, México, (2001).

Figura 2: José Francisco Ramírez Lucero¹⁶, 2007, basado en [4].

Figura 3: José Francisco Ramírez Lucero¹⁷, 2006, basado en [24].

Figura 4: Tomado de [35].

Figura 5: Gustavo Ramírez Lucero¹⁸, 2007, basado en [6].

Figura 6: Gustavo Ramírez Lucero¹⁵, 2006, tomado de [51].

Figura 10: Tomado de [82]

Figura 11: Tomado de [83].

Figura 15: Tomado de [86].

Figura 24: Salida de Design Expert®.

Figura 25: Salida de Design Expert®.

¹⁵ Con Corel Draw 12 ®, Versión 12.0.0.458, (2003).

¹⁶ Con 3ds max 5 ®, Versión 5.0, (2002).

¹⁷ Con AutoCad 2004 ®, Versión 2004.0.0, (2002).

¹⁸ Con Visio 2003 ©, Versión 11.3216.5606, (2003).

Tabla 1: Tomado de [14].

Tabla 2: Tomado de [3].

Tabla 4: Tomado de [23].

Tabla 8: Tomada de [75].

Tabla 10: Tomada de [73].

Tabla 30: Basada en [60].

Las demás figuras, fotografías y tablas por Gustavo Ramírez Lucero, 2007.

10. Glosario de términos

Acotar. En matemáticas, condicionar la extensión de un conjunto [Encarta, 2006].

Campo eléctrico específico. Es un valor determinado de voltaje al cual tiene lugar la transición entre el estado altamente resistivo y el estado conductor que marca la entrada en el régimen de no-linealidad en un varistor [Peiteado, 2005].

Coefficiente de no-linealidad. Expresión numérica que determina el grado en que un varistor se desvía de la ley de Ohm, entre mayor es éste valor mayor es la respuesta no- óhmica [Clarke, 1999].

Degradación. Por el fenómeno de degradación o envejecimiento se entiende el deterioro de las propiedades eléctricas del varistor en la zona de pre-ruptura, resultante de someter el material a series de pulsos o a un voltaje constante [Peiteado, 2005].

Dominios. Pequeñas regiones dentro de un material en las cuales todos los dipolos están alineados [Askeland, 2000].

Dopado. Adición de cantidades controladas de impureza para incrementar el número de portadores de carga en un semiconductor [Askeland, 2000].

Enlace covalente. Enlace formado entre dos átomos cuando dicho átomos comparten sus electrones de valencia [Askeland, 2000].

Estequiometría. Estudio cuantitativo de reactivos y productos en una reacción química [Chang, 2003].

Estructura cristalina. Arreglo regular repetible de los átomos en un material [Askeland, 2000].

Experimento. Prueba o serie de pruebas en las que se hacen cambios deliberados en las variables de entrada de un proceso o sistema para observar e identificar las razones de los cambios que pudieran observarse en la respuesta de salida [Montgomery, 2006].

Ferroeléctrico. Material en cuyo cuerpo se muestra una alineación de **dominios**, de manera tal que queda como remanente una polarización neta, después de eliminar el campo eléctrico [Askeland, 2000].

Factores perturbadores. Factores que pueden influir en la respuesta experimental pero en los que no hay un interés específico [Montgomery, 2006].

Factores potenciales de diseño. Son aquellos que el experimentador posiblemente quiera hacer variar en el experimento [Montgomery, 2006].

Fracción Molar. Es una cantidad adimensional que expresa la relación del número de moles de un componente con el número de moles de todos los componentes presentes [Chang, 2003].

Granulometría. Parte de la petrografía que trata de la medida del tamaño de las partículas, granos y rocas de los suelos. **2.** Tamaño de las piedras, granos, arenas, etc., que constituyen un árido o polvo [Real, 1992].

Impedancia. Resistencia que opone la autoinducción de un circuito al flujo de una corriente alterna, debida a la formación de contracorrientes; es la resultante de la resistencia total y la *capacitancia e inductancia* del circuito; se mide por ohmios [GDEI, 1982].

Interacción. Situación dada cuando uno de los factores no produce el mismo efecto en la respuesta con niveles diferentes de otro factor [Montgomery, 2006]. Acción que se ejerce recíprocamente entre dos o más objetos, agentes, fuerzas, funciones, etc. [Real, 1992].

Ley de Ohm. Afirmación de que la corriente que pasa por un dispositivo es *siempre* directamente proporcional a la diferencia de potencial aplicada al dispositivo [Halliday, 2002].

Material. Porción de materia a la que se le da un uso particular para desarrollar una actividad específica [Rangel, 2003].

Parámetros de red. Longitudes de los lados de las celdas unitarias y los ángulos entre estos lados. Los parámetros de red describen el tamaño y forma de la celda unitaria [Askeland, 2000].

Piezoeléctrico. Se llaman así algunos materiales que tienen la capacidad para modificar sus dimensiones ante un cambio en el campo eléctrico; al mismo tiempo, el cambio de dimensiones producirá otro campo eléctrico [Askeland, 2000].

Propiedad extensiva. Propiedad que depende de la cantidad de materia considerada [Chang, 2003].

Propiedad física. Cualquier propiedad de una sustancia que se puede observar sin transformarla en otra sustancia [Chang, 2003].

Propiedad intensiva. Propiedad que no depende de la cantidad de materia considerada [Chang, 2003].

Propiedad química. Cualquier propiedad de una sustancia que no puede estudiarse sin la conversión de dicha sustancia en otra [Chang, 2003].

Propiedades macroscópicas. Propiedades que se pueden medir directamente [Chang, 2003].

Propiedades microscópicas. Propiedades que no se pueden medir directamente sin la ayuda de un microscopio u otro instrumento especial [Chang, 2003].

Radios iónicos. Las estructuras cristalinas de los compuestos iónicamente enlazados, a menudo pueden describirse colocando los cationes en los puntos normales de red de una celda unitaria, con los aniones colocados en uno o más de los sitios intersticiales. La relación de tamaño de los radios iónicos de anión y catión influye la forma de empaquetamiento y el número de coordinación [Askeland, 2000].

Rutilo. Mineral brillante, rojo o negro, con brillo adamantino, compuesto por óxido de titanio, TiO_2 . Cristaliza en el sistema tetragonal, por lo general en cristales prismáticos de opacos a transparentes o, con menor frecuencia, en formaciones compactas masivas. A veces, puede estar presente algo de mineral de hierro, pudiendo llegar a constituir un 10% del contenido total. El rutilo forma bandas de color castaño claro; su dureza se sitúa entre 6 y 6,5 y su densidad relativa varía entre 4,18 y 4,25.

El rutilo se utiliza como fuente de titanio, y algunos especímenes con colores intensos se tallan como gemas brillantes. Este mineral se encuentra formando parte de muchas rocas, como granito, dolomita, caliza metamórfica y esquistos micáceos. Muchas veces tiene la forma de cristales

delgados que penetran en cuarzo. Hay yacimientos importantes en Estados Unidos, Noruega, Francia y Suiza [Encarta, 2006].

Semiconductores intrínsecos. Semiconductores hechos de materiales puros que presentan un exceso de portadores (huecos o electrones) creados exclusivamente mediante excitación térmica. Comúnmente los huecos o electrones creados de ésta manera se conocen con el nombre de portadores intrínsecos de carga. El silicio y el germanio en estado puro poseen un comportamiento como semiconductores intrínsecos [McKelvey, 1993].

Sinterización. Tratamiento a temperatura elevada, que se utiliza para unir partículas pequeñas. La difusión de los átomos hacia los puntos de contacto genera puentes entre partículas. Una difusión adicional finalmente llenará los huecos restantes [Askeland, 2000].

Sobrevoltaje transitorio. Aumento no permanente del potencial eléctrico por encima del umbral de tolerancia del voltaje nominal de trabajo de un determinado sistema [Peiteado, 2005].

Tratamientos. Conjunto de circunstancias creados para el experimento, en respuesta a la hipótesis de investigación; son el centro de la misma [Kuehl, 2003].

Unidad Experimental. Es la entidad física o el sujeto expuesto al tratamiento independiente de otras unidades. La unidad experimental, una vez expuesta al tratamiento, constituye una sola réplica del experimento [Kuehl, 2003].

Bibliografía del glosario

[Askeland, 2000]: Askeland, Donald R.: *Ciencia e ingeniería de los materiales*, 3a. edición, International Thomson Editores, México, (2000).

[Chang, 2003]: Raymond Chang: *Química*, Séptima Edición, McGraw-Hill Interamericana Editores, México, (2003).

[Clarke, 1999]: David R. Clarke: "Varistor ceramics", *Journal of the American Ceramic Society*, 82 [3], (1999).

[Encarta, 2006]: *Microsoft Encarta 2006 Biblioteca Premium*, Microsoft Corporation, Versión 15.0.0.0603, (2005).

[GDEI, 1982]: *Gran Diccionario Enciclopédico Ilustrado*, Readear's Digest México, 18a. edición, México, (1982).

[Halliday, 2002]: David Halliday, Robert Resnick, Jearl Walker: *Fundamentos de física*, Volumen 2, Grupo Patria Cultural, México, (2002).

[Kuehl, 2003]: Robert O. Kuehl: "Diseño de experimentos: principios estadísticos de diseño y análisis de investigación", Ed. Thomson/Learning, México, (2003).

[McKelvey, 1993]: J. P. McKelvey: *Física del estado sólido y de semiconductores*, 6ª reimpresión, Ed. LIMUSA, México, (1993).

[Montgomery, 2006]: Douglas C. Montgomery: "Diseño y análisis de experimentos", 2ª. edición, Ed. LIMUSA, México, (2006).

[Peiteado, 2005]: M. Peiteado: "Varistores cerámicos basados en óxido de cinc", Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, Vol. 44 [2], (2005).

[Rangel, 2003]: Rangel Nafaile, Carlos E.: *Los materiales de la civilización*, Colección La ciencia para todos No. 29, 3a. edición, Fondo de Cultura Económica, México, (2003).

[Real, 1992]: Real Academia Española: *Diccionario de la Lengua Española*, Editorial Espasa Calpe, Vigésima Primera Edición, España, (1992).

11. Apéndices

11.1. Cálculo de eigenvectores y eigenvalores, utilizando MatLab®, para el Proceso Analítico Jerarquizado.

A continuación se presenta la notación que fue utilizada para obtener los eigenvectores y eigenvalores por medio de MatLab® (Versión 5.2.3084, 1998). 'A' representa la matriz de comparaciones entre criterios con respecto al objetivo de decisión mostrada en la tabla 9. 'V' es la matriz de eigenvectores y 'D' es la matriz de eigenvalores.

$$\gg A=[1,3,5,1;1/3,1,3,1/5;1/5,1/3,1,1/5;1,5,5,1]$$

A=

1.0000	3.0000	5.0000	1.0000
0.3333	1.0000	3.0000	0.2000
0.2000	0.3333	1.0000	0.2000
1.0000	5.0000	5.0000	1.0000

$$\gg [V,D]=\text{eig}(A)$$

V =

0.6289	-0.8308	-0.1359 + 0.2560i	-0.1359 - 0.2560i
0.2219	0.0000	0.1634 - 0.2462i	0.1634 + 0.2462i
0.1114	0.0554	0.0730 + 0.1062i	0.0730 - 0.1062i
0.7368	0.5538	-0.8874 - 0.1566i	-0.8874 + 0.1566i

D =

4.1155	0	0	0
0	-0.0000	0	0
0	0	-0.0577 + 0.6869i	0
0	0	0	-0.0577 - 0.6869i

Eliminando los números imaginarios de la matriz D se observa que 4.1155 es el eigenvalor máximo (λ_{\max}).

B1 representa la matriz de comparaciones entre alternativas con respecto al criterio A mostrada en la tabla 12. V1 es la matriz de eigenvectores y D1 es la matriz de eigenvalores.

$$\gg B1=[1,1/3,1/3;3,1,1;3,1,1]$$

B1 =

$$\begin{array}{ccc} 1.0000 & 0.3333 & 0.3333 \\ 3.0000 & 1.0000 & 1.0000 \\ 3.0000 & 1.0000 & 1.0000 \end{array}$$

$$\gg [V1,D1]=\text{eig}(B1)$$

V1 =

$$\begin{array}{ccc} -0.4264 & 0.2294 & 0 \\ 0.6396 & 0.6882 & -0.7071 \\ 0.6396 & 0.6882 & 0.7071 \end{array}$$

D1 =

$$\begin{array}{ccc} -0.0000 & 0 & 0 \\ 0 & 3.0000 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{array}$$

De la matriz D1 se observa que 3.0000 es el eigenvalor máximo (λ_{\max}).

B2 representa la matriz de comparaciones entre alternativas con respecto al criterio **B** mostrada en la tabla 13. V2 es la matriz de eigenvectores y D2 es la matriz de eigenvalores.

$$\gg B2=[1,1/5,1/5;5,1,1;5,1,1]$$

B2 =

$$\begin{array}{ccc} 1.0000 & 0.2000 & 0.2000 \\ 5.0000 & 1.0000 & 1.0000 \\ 5.0000 & 1.0000 & 1.0000 \end{array}$$

$$\gg [V2,D2]=\text{eig}(B2)$$

V2 =

$$\begin{array}{ccc} -0.2722 & 0.1400 & 0 \\ 0.6804 & 0.7001 & -0.7071 \\ 0.6804 & 0.7001 & 0.7071 \end{array}$$

D2 =

$$\begin{array}{ccc} -0.0000 & 0 & 0 \\ 0 & 3.0000 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{array}$$

De la matriz D2 se observa que 3.0000 es el eigenvalor máximo (λ_{\max}).

B3 representa la matriz de comparaciones entre alternativas con respecto al criterio C mostrada en la tabla 14. V3 es la matriz de eigenvectores y D3 es la matriz de eigenvalores.

$$\gg B3=[1,1/7,1/5;7,1,3;5,1/3,1]$$

B3 =

$$\begin{matrix} 1.0000 & 0.1429 & 0.2000 \\ 7.0000 & 1.0000 & 3.0000 \\ 5.0000 & 0.3333 & 1.0000 \end{matrix}$$

$$\gg [V3,D3]=\text{eig}(B3)$$

V3 =

$$\begin{matrix} -0.1013 & 0.0987 + 0.0226i & 0.0987 - 0.0226i \\ -0.9140 & -0.6222 + 0.6695i & -0.6222 - 0.6695i \\ -0.3928 & -0.1155 - 0.3754i & -0.1155 + 0.3754i \end{matrix}$$

D3 =

$$\begin{matrix} 3.0649 & 0 & 0 \\ 0 & -0.0324 + 0.4448i & 0 \\ 0 & 0 & -0.0324 - 0.4448i \end{matrix}$$

De la matriz D3 se observa que 3.0649 es el eigenvalor máximo (λ_{\max}).

B4 representa la matriz de comparaciones entre alternativas con respecto al criterio **D** mostrada en la tabla 15. V4 es la matriz de eigenvectores y D4 es la matriz de eigenvalores.

$$\gg B4=[1,1/3,1/3;3,1,3;3,1/3,1]$$

B4 =

$$\begin{matrix} 1.0000 & 0.3333 & 0.3333 \\ 3.0000 & 1.0000 & 3.0000 \\ 3.0000 & 0.3333 & 1.0000 \end{matrix}$$

$$\gg [V4,D4]=\text{eig}(B4)$$

V4 =

$$\begin{matrix} -0.2039 & -0.0888 - 0.1836i & -0.0888 + 0.1836i \\ -0.8823 & 0.8800 + 0.0643i & 0.8800 - 0.0643i \\ -0.4242 & -0.2383 + 0.3509i & -0.2383 - 0.3509i \end{matrix}$$

D4 =

$$\begin{matrix} 3.1356 & 0 & 0 \\ 0 & -0.0678 + 0.6486i & 0 \\ 0 & 0 & -0.0678 - 0.6486i \end{matrix}$$

De la matriz D4 se observa que 3.1356 es el eigenvalor máximo (λ_{\max}).

VP representa la matriz formada por los Vectores de Prioridad. VPP representa el Vector de Prioridad Principal y VPG es el Vector de Prioridad Global.

» VP=[0.1428,0.0908,0.0719,0.1350;0.4286,0.4546,0.6491,0.5841;0.4286,0.4546,0.2790,0.2809]

VP =

0.1428 0.0908 0.0719 0.1350

0.4286 0.4546 0.6491 0.5841

0.4286 0.4546 0.2790 0.2809

» VPP=[0.3701;0.1306;0.0656;0.4337]

VPP =

0.3701

0.1306

0.0656

0.4337

» VPG=VP*VPP

VPG =

0.1280

0.5139

0.3581

11.2. Cálculos de Peso en fracción molar para la fórmula (98.95-x) % SnO₂ + 1.00 % Co₃O₄ + 0.05 % Sb₂O₅ + x % La₂O₃

11.2.1. Composición molar con x = 0.05, para un lote de 5 g de mezcla.

Paso I. Se obtienen las masas molares de cada compuesto¹⁹, esto se hace multiplicando la masa atómica del primer elemento por el número de átomos de este elemento, luego se hace lo mismo para el segundo elemento y se suman ambas:

$$\text{[Componente A] SnO}_2: \quad \mathbf{M_A} = (118.7)(1) + (16)(2) = 150.70$$

$$\text{[Componente B] Co}_3\text{O}_4: \quad \mathbf{M_B} = (58.93)(3) + (16)(4) = 240.79$$

$$\text{[Componente C] Sb}_2\text{O}_5: \quad \mathbf{M_C} = (121.8)(2) + (16)(5) = 323.60$$

$$\text{[Componente D] La}_2\text{O}_3: \quad \mathbf{M_D} = (138.9)(2) + (16)(3) = 325.80$$

Paso II. Se multiplica cada masa molar por el porcentaje requerido en la formulación, para obtener $X_{\text{componente}}$ y se obtiene el total (en este ejemplo $x=0.05$, que es el porcentaje deseado para el La₂O₃; el porcentaje para el Sb₂O₅ y el Co₃O₄ se mantiene constante para todas las formulaciones y es de 0.05 y 1.00, respectivamente):

$$X_A = (M_A)(98.95 \% - x \%) = (150.70)(98.95 \% - 0.05 \%) = 149.04$$

$$X_B = (M_B)(1.00 \%) = (240.79)(1.00 \%) = 2.40$$

$$X_C = (M_C)(0.05 \%) = (323.60)(0.05 \%) = 0.16$$

$$X_D = (M_D)(x) = (325.80)(0.05 \%) = 0.16$$

$$X_T = X_A + X_B + X_C + X_D = 151.76$$

Paso III. Después se obtiene el factor $n_{\text{componente}}$. Esto se lleva a cabo dividiendo cada $X_{\text{componente}}$ entre el X_T (se puede observar que sumando los factores $n_{\text{componente}}$ se puede obtener 1.0000 ó 100 %):

¹⁹ Los pesos atómicos fueron tomados de: Raymond Chang: *Química*, Séptima Edición, McGraw Hill Interamericana Editores, México, (2003), p. 472.

$$n_A = \frac{X_A}{X_T} = \frac{149.04}{151.76} = 0.98207$$

$$n_B = \frac{X_B}{X_T} = \frac{2.40}{151.76} = 0.01581$$

$$n_C = \frac{X_c}{X_T} = \frac{0.16}{151.76} = 0.00105$$

$$n_D = \frac{X_D}{X_T} = \frac{0.16}{151.76} = 0.00105$$

Paso IV. Luego, para un lote de 5 g, se multiplican los factores ‘n’ por 5 g, lo que dará las cantidades a pesar, por cada óxido, para una fórmula correspondiente a (98.95-x) % SnO₂ + 1.00 % Co₃O₄ + 0.05 % Sb₂O₅ + x % La₂O₃, con x = 0.05:

$$(n_A)(5 \text{ g}) = (0.98207)(5 \text{ g}) = 4.9103 \text{ g} \quad \text{de SnO}_2$$

$$(n_B)(5 \text{ g}) = (0.01581)(5 \text{ g}) = 0.0790 \text{ g} \quad \text{de Co}_3\text{O}_4$$

$$(n_C)(5 \text{ g}) = (0.00105)(5 \text{ g}) = 0.0052 \text{ g} \quad \text{de Sb}_2\text{O}_5$$

$$(n_D)(5 \text{ g}) = (0.00105)(5 \text{ g}) = 0.0052 \text{ g} \quad \text{de La}_2\text{O}_3$$

A continuación se presentan las composiciones de peso en fracción molar, tomando los mismos valores de M_A, M_B, M_C y M_D.

11.2.2. Composición molar con x = 0.08, para un lote de 5 g de mezcla.

Paso I.

$$[\text{Componente A}] \text{ SnO}_2: \quad \mathbf{M_A} = 150.70$$

$$[\text{Componente B}] \text{ Co}_3\text{O}_4: \quad \mathbf{M_B} = 240.79$$

$$[\text{Componente C}] \text{ Sb}_2\text{O}_5: \quad \mathbf{M_C} = 323.60$$

$$[\text{Componente D}] \text{ La}_2\text{O}_3: \quad \mathbf{M_D} = 325.80$$

Paso II.

$$X_A = (M_A)(98.95\% - x\%) = (150.70)(98.95\% - 0.08\%) = 148.99$$

$$X_B = (M_B)(1.00\%) = (240.79)(1.00\%) = 2.40$$

$$X_C = (M_C)(0.05\%) = (323.60)(0.05\%) = 0.16$$

$$X_D = (M_D)(x) = (325.80)(0.08\%) = 0.26$$

$$X_T = X_A + X_B + X_C + X_D = 151.81$$

Paso III.

$$n_A = \frac{X_A}{X_T} = \frac{148.99}{151.81} = 0.98142$$

$$n_B = \frac{X_B}{X_T} = \frac{2.40}{151.81} = 0.01581$$

$$n_C = \frac{X_C}{X_T} = \frac{0.16}{151.81} = 0.00105$$

$$n_D = \frac{X_D}{X_T} = \frac{0.26}{151.81} = 0.00171$$

Paso IV.

$$(n_A)(5 \text{ g}) = (0.98142)(5 \text{ g}) = 4.9071 \text{ g} \quad \text{de SnO}_2$$

$$(n_B)(5 \text{ g}) = (0.01581)(5 \text{ g}) = 0.0790 \text{ g} \quad \text{de Co}_3\text{O}_4$$

$$(n_C)(5 \text{ g}) = (0.00105)(5 \text{ g}) = 0.0052 \text{ g} \quad \text{de Sb}_2\text{O}_5$$

$$(n_D)(5 \text{ g}) = (0.00171)(5 \text{ g}) = 0.0085 \text{ g} \quad \text{de La}_2\text{O}_3$$

11.2.3. Composición molar con $x = 0.11$, para un lote de 5 g de mezcla.

Paso I.

$$[\text{Componente A}] \text{ SnO}_2: \quad \mathbf{M_A} = 150.70$$

$$[\text{Componente B}] \text{ Co}_3\text{O}_4: \quad \mathbf{M_B} = 240.79$$

$$[\text{Componente C}] \text{ Sb}_2\text{O}_5: \quad \mathbf{M_C} = 323.60$$

$$[\text{Componente D}] \text{ La}_2\text{O}_3: \quad \mathbf{M_D} = 325.80$$

Paso II.

$$X_A = (M_A)(98.95\% - x\%) = (150.70)(98.95\% - 0.11\%) = 148.95$$

$$X_B = (M_B)(1.00\%) = (240.79)(1.00\%) = 2.40$$

$$X_C = (M_C)(0.05\%) = (323.60)(0.05\%) = 0.16$$

$$X_D = (M_D)(x) = (325.80)(0.11\%) = 0.36$$

$$X_T = X_A + X_B + X_C + X_D = 151.87$$

Paso III.

$$n_A = \frac{X_A}{X_T} = \frac{148.95}{151.87} = 0.98077$$

$$n_B = \frac{X_B}{X_T} = \frac{2.40}{151.87} = 0.01580$$

$$n_C = \frac{X_C}{X_T} = \frac{0.16}{151.87} = 0.00105$$

$$n_D = \frac{X_D}{X_T} = \frac{0.36}{151.87} = 0.00237$$

Paso IV.

$$(n_A)(5 \text{ g}) = (0.98077)(5 \text{ g}) = 4.9038 \text{ g} \quad \text{de SnO}_2$$

$$(n_B)(5 \text{ g}) = (0.01580)(5 \text{ g}) = 0.0790 \text{ g} \quad \text{de Co}_3\text{O}_4$$

$$(n_C)(5 \text{ g}) = (0.00105)(5 \text{ g}) = 0.0052 \text{ g} \quad \text{de Sb}_2\text{O}_5$$

$$(n_D)(5 \text{ g}) = (0.00237)(5 \text{ g}) = 0.0118 \text{ g} \quad \text{de La}_2\text{O}_3$$

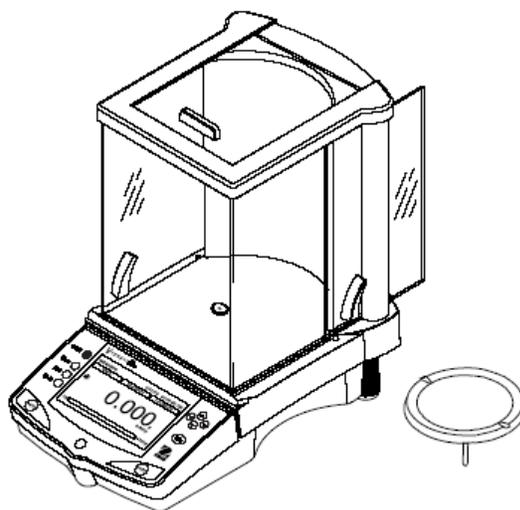
11.3. Determinaciones de densidad de sólidos para objetos más densos que el agua.

El Kit para la determinación de las densidades de la balanza analítica Voyager® Pro esta compuesto por el juego mostrado a continuación.



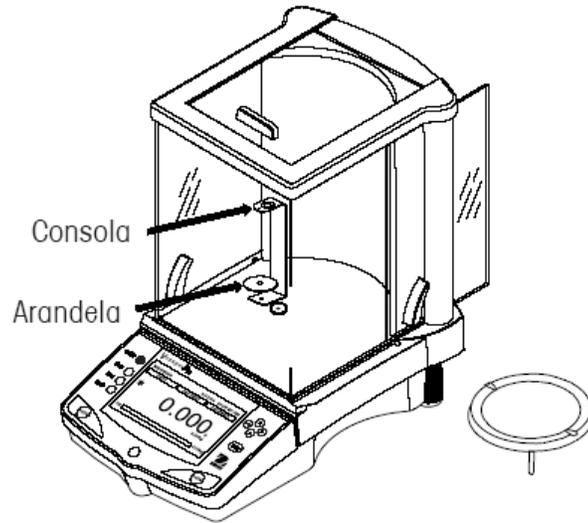
Componentes del Kit para densidades.

Éste Kit debe complementarse con un vaso de precipitados y un termómetro. Para preparar la balanza se retira la bandeja como se muestra en la siguiente ilustración.



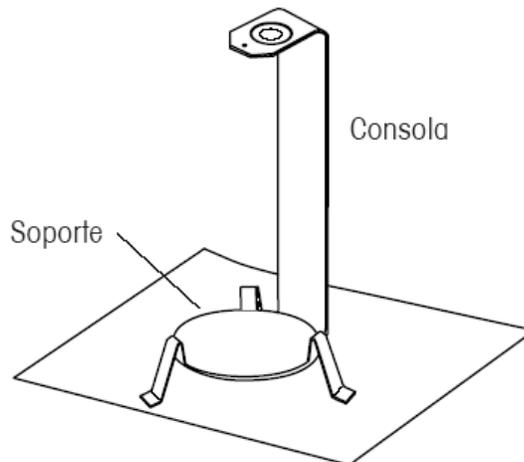
Preparación de la balanza, paso 1: retirar la bandeja.

Luego se introduce la consola dentro de la balanza, en el lugar de donde se retiró la bandeja como se muestra a continuación.



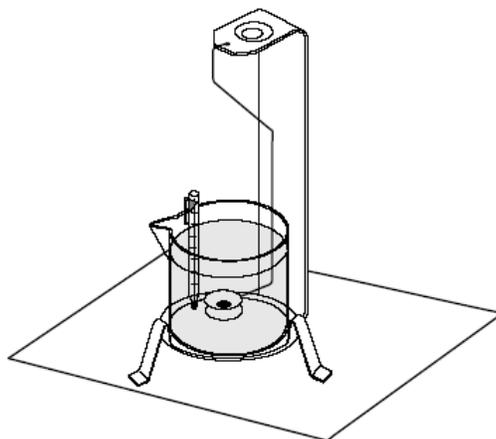
Preparación de la balanza, paso 2: colocación de la consola y la arandela.

Después, se coloca el soporte sobre la consola, asegurándose que no haya contacto entre ellos.



Preparación de la balanza, paso 3: colocación del soporte.

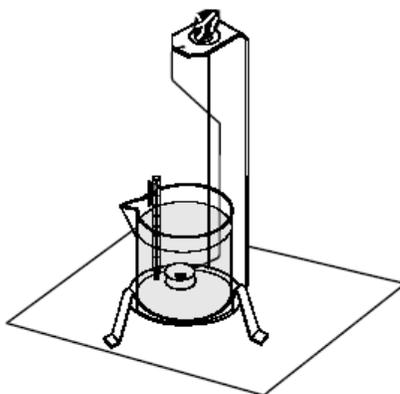
En seguida, se instala el vaso de precipitados (con agua desionizada) como se indica a continuación.



Preparación de la balanza, paso 4: instalación del vaso de precipitados.

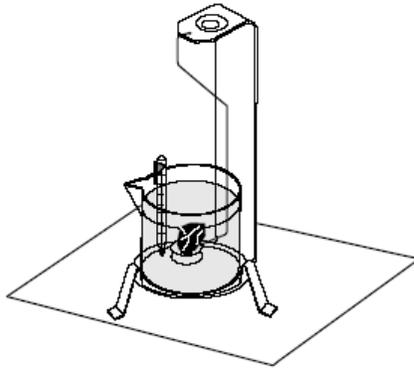
Ya preparada la balanza, se deben seguir los siguientes pasos:

1. Medir la temperatura del agua.
2. Seleccionar de la tabla de referencia de la balanza, la densidad del agua correspondiente a la temperatura medida (ρ_0).
3. Tarar la balanza.
4. Colocar el sólido sobre la consola. Cerrar las puertas de protección contra corrientes.



5. La balanza solicitará “Colocar peso en aire, presionar Enter”. Pesar el sólido (peso P_A) y presionar Enter.
6. La balanza solicitará “Colocar peso en líquido, presionar Enter”. Colocar el sólido en la bandeja de pesaje, con el peso colgando del gancho y en el

líquido como se indica. Asegurarse que no haya burbujas de aire en el sólido que se va a pesar.



7. Cerrar las puertas de protección contra corrientes, pesar el sólido (peso P_B) y presionar Enter.
8. De acuerdo con el ρ_0 seleccionado y la ecuación 4.4:

$$\rho = \frac{P_A}{P_A - P_B} \cdot \rho_0$$

la balanza indicará la densidad en g/cm^3 .

12. Índice analítico

Átomos	variable de respuesta.....	33
donadores.....	Diseño factorial general.....	39
receptores.....	Michio Matsuoka.....	17
Campo eléctrico específico E_R	Mínimos cuadrados.....	38
Coefficiente de no-linealidad α	Óxido de Zinc	18
Curva I-V.....	Prueba de hipótesis	38
región de posruptura.....	S.A. Pianaro.....	19, 21
región de prerruptura.....	Semiconductor.....	15
región de ruptura	tipo n.....	16
Dióxido de Estaño	tipo p.....	16
Diseño de experimentos	Semiconductores	
factores	extrínsecos	16
factores cualitativos.....	Varistor	14, 15, 17
factores cuantitativos.....	basado en SnO ₂	20
niveles.....	basado en ZnO.....	18
réplicas.....	de Óxidos Metálicos	15