



# UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE LA MIXTECA

**Tesis para obtener el título de Ingeniero Industrial:**

“Desarrollo de un cerámico varistor basado en dióxido de estaño para aplicaciones de bajo voltaje”

Presenta:

Alejandro Durán Régules

Directores de tesis:

M. C. Josué Amílcar Aguilar Martínez

Dr. Olexandr Glot

Noviembre de 2007.



*A mis padres, por supuesto:  
Sr. Faustino Durán Cruz  
y Sra. Lidia Régules González.*

*A mis hermanos:  
Faustino, Andrés y Ricardo.*

*A mi Normita, mi amada esposa;  
y a Job, mi hijo: mi mayor fuente de inspiración.*

*Por ser parte de las familia en la que crecí  
y de la familia que he formado.*

*A quiénes más, si no a ellos.*



## Agradecimientos

Por sobre todo, quiero manifestar mi agradecimiento a mis padres y hermanos, no sólo por su apoyo económico sino también por su apoyo moral. Por esperarme en cada una de mis visitas esporádicas a casa.

A Normita, por su apoyo y compañía desde el momento de conocerla. Por todo lo que ha compartido conmigo.

Al M. C. Josué Amílcar Aguilar Martínez, por invitarme a participar en este proyecto, por facilitarme la información para la documentación de este trabajo y por el tiempo dedicado a su revisión. Al Dr. Olexandr Glot, por su tiempo y sus comentarios durante el desarrollo de este trabajo.

A mis sinodales: Dra. Patricia Magaly Gallegos Acevedo, M. C. Miguel Ángel Loubet González y M. C. Alvaro Jesús Mendoza Jasso, por todo su apoyo.

Al Dr. Martín Ignacio Pech Canul, por su colaboración aun a distancia.

A la Jefatura de Ingeniería Industrial, muy especialmente al Dr. Daniel Erasto Santos Reyes y al M. C. Álvaro Jesús Mendoza Jasso.

Al Dr. Heriberto Ildefonso Hernández Martínez por sus consejos para la redacción y estructuración de este documento.

A profesores de diferentes institutos que en su momento contribuyeron a mi formación profesional, entre ellos: Dr. Evaristo Isaac Velásquez Cruz, Dr. José María Arzola Garza, Dr. Manuel Herrera Saldívar, Dr. Raúl Juárez Amaro, M. C. Cutberto Gómez Carrasco, Dr. Mark Delwin Multer y Dr. Pavel Makagonov.

Y un infinito agradecimiento a Dios. No al dios de los templos de piedra, sino al Dios de los gusanos y las mariposas, de las flores y las espinas, de la lluvia y el arco iris...



## Resumen

En 1995, la importancia del óxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ ) como sustituto del óxido de zinc ( $\text{ZnO}$ ) en la elaboración de varistores fue reconocida internacionalmente. A partir de entonces, diversas investigaciones han sido realizadas con el fin de mejorar el desempeño de estos materiales y de explicar los principios de su funcionamiento.

En este trabajo se desarrolló un cerámico varistor basado en  $\text{SnO}_2$ , usando como dopantes óxido de cobalto ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ), óxido de antimonio ( $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ), óxido de niobio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) y carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ). A partir de esos compuestos se estudiaron dos sistemas con las siguientes composiciones en porcentaje molar:  $(98.95\%-x) \text{SnO}_2 + 1.00\% \text{Co}_3\text{O}_4 + 0.05\% \text{Sb}_2\text{O}_5 + x\% \text{CaCO}_3$  y  $(98.95\%-x) \text{SnO}_2 + 1.00\% \text{Co}_3\text{O}_4 + 0.05\% \text{Nb}_2\text{O}_5 + x\% \text{CaCO}_3$ , donde  $x = 0.00, 0.10, 0.50$  y  $1.00$ . Se utilizaron dos temperaturas de sinterización:  $1350\text{ }^\circ\text{C}$  y  $1450\text{ }^\circ\text{C}$ . Los principales parámetros reportados son el coeficiente de no linealidad, el campo eléctrico de conmutación y la densidad de cada material. Se encontró que los coeficientes de no linealidad más altos fueron obtenidos en el sistema que incluye  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  y que al sinterizar a  $1450\text{ }^\circ\text{C}$  el comportamiento varistor es mejor que cuando se sinteriza a  $1350\text{ }^\circ\text{C}$ .

## Abstract

In 1995, the importance of the tin oxide ( $\text{SnO}_2$ ) as replacement of zinc oxide ( $\text{ZnO}$ ) in the manufacture of varistors was internationally recognized. Since that, several researches which purposes have been to explain and to improve the performance of these materials have been carried out.

In this work, a  $\text{SnO}_2$ -based varistor ceramic was developed; cobalt oxide ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ), niobium oxide ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), antimony oxide ( $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ) and carbonate calcium ( $\text{CaCO}_3$ ) were used as dopants. With these compounds, two systems with the next composition in molar percentage were developed and studied:  $(98.95-x)\% \text{SnO}_2 + 1.00\% \text{Co}_3\text{O}_4 + 0.05\% \text{Sb}_2\text{O}_5 + x\% \text{CaCO}_3$  and  $(98.95-x)\% \text{SnO}_2 + 1.00\% \text{Co}_3\text{O}_4 + 0.05\% \text{Nb}_2\text{O}_5 + x\% \text{CaCO}_3$ , where  $x = 0.00, 0.10, 0.50$  y  $1.00$ . Two sintering temperatures were used:  $1350^\circ\text{C}$  and  $1450^\circ\text{C}$ . Nonlinear coefficient, switching electric field and density are the main reported parameters. It was found that highest nonlinear coefficient was obtained with  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ , and that by sintering at  $1450^\circ\text{C}$  the varistor behavior is better than sintering at  $1350^\circ\text{C}$ .



# Prefacio

Actualmente, la mayoría de las actividades económicas, educativas, recreativas, productivas e incluso domésticas se basan en el uso de equipos y dispositivos cuyo funcionamiento depende de la energía eléctrica. En muchos casos, tales equipos son altamente sensibles a las variaciones en su voltaje de alimentación, específicamente a los sobrevoltajes, que pueden ocasionar desde interrupciones en su funcionamiento hasta su pérdida total. El problema es mayor si se consideran aquéllos que incorporan componentes electrónicos miniaturizados que operan a voltajes muy bajos. Aunque para la mayoría de las personas particulares las pérdidas son principalmente materiales (televisores, computadoras, equipo de audio, etcétera), los costos generados por la ocurrencia de sobrevoltajes van más allá de la pérdida del equipo. Considérense, por ejemplo, los costos de detener algún proceso productivo en alguna empresa manufacturera, los clientes no atendidos y con ello las ventas no realizadas en una empresa comercial o la información perdida en equipos de procesamiento y almacenamiento de datos.

Una vez más, la ciencia y la ingeniería han colaborado en la solución de éste problema: la ciencia ha desarrollado materiales y, con ellos, dispositivos que protegen a los equipos; y la ingeniería, a su vez, buscando formas económicas y eficientes para producirlos. El resultado, los varistores: materiales de conductividad eléctrica variable utilizados en la elaboración de dispositivos para la protección de los equipos contra los efectos dañinos de los sobrevoltajes. Compañías como EPCOS, General Electric, Stackpole Electronics, Skyline Technology Electronics Co., Tyco Electronics y United Chemi-Con han producido desde hace ya varios años dispositivos varistores para una amplia gama de aplicaciones. Sin embargo, la creciente demanda de productos electrónicos que operan a bajos voltajes hace necesario el desarrollo de nuevos materiales varistores que cambien su conductividad eléctrica a voltajes más bajos o, más específicamente, a campos eléctricos más bajos.

En este trabajo se reportan los resultados de una serie de experimentos realizados en las instalaciones de la Universidad Tecnológica de la Mixteca con el fin de obtener un material varistor basado en óxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ ). La estructura del documento se describe a continuación. El capítulo 1 corresponde a una revisión de la literatura que comienza con una introducción a los materiales de ingeniería (sección 1.1), donde se menciona su clasificación y sus características generales, y la importancia de la relación estructura-procesamiento-propiedades. En la sección 1.2 se describen conceptos como la conductividad eléctrica y la clasificación de los materiales en función de ésta, haciendo un énfasis en los materiales semiconductores. La sección 1.3 trata sobre los sobrevoltajes transitorios, las causas que los originan y los tipos de dispositivos empleados para proteger a los equipos contra sus efectos. Finalmente, en la sección 1.4 se describe a los varistores: un grupo de materiales cerámicos semiconductores muy utilizados en la elaboración de dispositivos protectores contra sobrevoltajes. En el capítulo 2 se detalla el procedimiento experimental seguido en el desarrollo del material varistor. Los resultados son presentados y discutidos en el capítulo 3. En el capítulo 4 se exponen las conclusiones acerca del trabajo, y el capítulo 5 corresponde a la lista de artículos y obras consultadas. Además se presentan dos anexos con el fin de aclarar ciertas dudas que podrían surgir al lector: el procedimiento para conocer las cantidades en masa de las composiciones a

partir de su fórmula en porcentaje molar (Anexo A), y el desarrollo de la expresión para calcular la densidad de los materiales a partir del principio de Arquímedes (Anexo B).

Finalmente, quiero reiterar mi más sincero agradecimiento a todas las personas que, directa o indirectamente, participaron en el desarrollo de este trabajo. Y también le agradezco al lector que se tome el tiempo de leer estas páginas. Gracias.

Alejandro Durán Régules

# Contenido

Agradecimientos .....	v
Resumen .....	vii
Abstract .....	viii
Prefacio.....	ix
Contenido .....	xi
Índice de figuras .....	xiii
Índice de tablas .....	xv
Símbolos y abreviaturas.....	xvii
Objetivos .....	xviii
<b>1 MARCO TEÓRICO .....</b>	<b>1</b>
1.1 MATERIALES DE INGENIERÍA .....	1
1.1.1 Clasificación de los materiales.....	1
1.1.2 Relación estructura-procesamiento-propiedades.....	3
1.2 MATERIALES SEMICONDUCTORES .....	6
1.2.1 La conductividad eléctrica .....	6
1.2.2 Teoría de las bandas de energía.....	7
1.2.3 Semiconductores intrínsecos .....	8
1.2.4 Semiconductores extrínsecos.....	9
1.3 DISPOSITIVOS PROTECTORES CONTRA SOBREVOLTAJES .....	10
1.3.1 Sobrevoltajes transitorios.....	10
1.3.2 Protección por desviación .....	10
1.4 CERÁMICOS VARISTORES .....	13
1.4.1 Definición de varistor .....	13
1.4.2 Comportamiento eléctrico de los cerámicos varistores.....	14
1.4.3 Materiales varistores.....	15
1.4.4 Procesamiento .....	17
1.4.5 Varistores basados en óxido de estaño.....	18
<b>2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>21</b>
2.1 PESADO Y MEZCLADO DE POLVOS .....	21
2.2 CONFORMADO.....	22
2.3 SINTERIZACIÓN .....	23
2.4 CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS.....	23
2.4.1 Medición de la densidad.....	24
2.4.2 Determinación de la contracción lineal .....	24
2.4.3 Caracterización eléctrica .....	24
2.4.4 Caracterización microestructural .....	26
<b>3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>27</b>
3.1 SISTEMA $\text{SnO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-CaCO}_3$ .....	27
3.2 SISTEMA $\text{SnO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-CaCO}_3$ .....	33
<b>4 CONCLUSIONES .....</b>	<b>36</b>

4.1	RECOMENDACIONES PARA FUTUROS TRABAJOS .....	36
<b>5</b>	<b>REFERENCIAS.....</b>	<b>37</b>
	<b>ANEXO A. CONVERSIÓN DE UNIDADES: PORCENTAJE MOLAR A PORCENTAJE EN MASA .....</b>	<b>41</b>
	<b>ANEXO B. ECUACIÓN PARA MEDIR LA DENSIDAD .....</b>	<b>42</b>

## Índice de figuras

Figura 1-1. Algunas aplicaciones de los metales: a) tubos de cobre, b) rines de aluminio automotrices, y c) varilla de acero corrugada.....	1
Figura 1-2. Algunos productos de materiales cerámicos: a) sanitario, b) capacitor y c) ladrillos refractarios.....	2
Figura 1-3. Aplicación de los tres tipos de polímeros: a) neumáticos (termoplásticos), b) perilla de baquelita (termoestables, de <a href="http://www.merkbak.com.mx">http://www.merkbak.com.mx</a> ), y c) correas para reloj (elastómeros).....	2
Figura 1-4. Combinaciones posibles de un material compuesto con dos componentes [4].....	3
Figura 1-5. Relación entre estructura, propiedades y procesamiento.....	3
Figura 1-6. Cuatro niveles de estructura en un material: a) estructura atómica, b) estructura cristalina cúbica centrada en las caras (FCC, por sus siglas en inglés) típica de los metales, c) estructura granular en un cerámico basado en óxido de titanio [7], d) estructura multifásica en un cerámico basado en óxido de zinc [8].....	4
Figura 1-7. Diagrama general del procesamiento de los materiales cerámicos.....	5
Figura 1-8. Estructuras de bandas para materiales: a) conductores, b) semiconductores y c) aislantes.....	7
Figura 1-9. Comportamiento voltaje-corriente en dispositivos lineal y no lineal.....	11
Figura 1-10. Circuito esquemático que muestra la protección contra picos por desviación de corriente.....	11
Figura 1-11. Comportamiento eléctrico de dos diodos Zener <i>back-to-back</i> : a) circuito eléctrico, y b) curvas corriente-voltaje para cada diodo, la región sombreada indica el comportamiento eléctrico de los diodos combinados.....	13
Figura 1-12. Respuesta E-J característica de un cerámico varistor. Los valores de los ejes están en escala logarítmica.....	14
Figura 1-13. Microestructura característica de un varistor basado en ZnO-Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> [40].....	16
Figura 1-14. Varistores comerciales (de <a href="http://www.alibaba.com">http://www.alibaba.com</a> ).....	18
Figura 1-15. Celda unitaria de la estructura cristalina del SnO <sub>2</sub> . Las esferas grandes representan átomos de oxígeno y las esferas pequeñas representan átomos de estaño.....	19
Figura 1-16. Microestructura granular característica de los varistores de SnO <sub>2</sub> [48].....	19
Figura 2-1. Balanza analítica OHAUS modelo Voyager Pro VP214CN.....	21
Figura 2-2. Equipo de mezclado: a) molino planetario, b) contenedor y c) bolas.....	22
Figura 2-3. Equipo para conformado: a) prensa y b) molde.....	22
Figura 2-4. Muestra en verde colocada en la cama de SnO <sub>2</sub> y horno para sinterizado.....	23
Figura 2-5. Accesorios para medición de la densidad.....	24
Figura 2-6. Equipo para realizar tratamiento térmico para formar electrodos en las pastillas: a) horno y b) ciclo térmico.....	25
Figura 2-7. Equipo utilizado en la caracterización eléctrica: a) unidad de medición de alto voltaje, b) circuito eléctrico esquemático.....	25
Figura 3-1. Respuesta E-J de muestras dopadas con Sb sinterizadas a 1350 °C: a) escala lineal, b) escala logarítmica.....	28
Figura 3-2. Respuesta E-J de muestras dopadas con Sb sinterizadas a 1450 °C: a) escala lineal, b) escala logarítmica.....	28
Figura 3-3. Efecto de la concentración de CaCO <sub>3</sub> y temperatura de sinterización sobre: a) coeficiente de no linealidad, b) campo eléctrico de conmutación, c) densidad relativa, y d) conductividad eléctrica a 1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , para ambos sistemas.....	29
Figura 3-4. Efecto del CaCO <sub>3</sub> y la temperatura de sinterización sobre la contracción lineal del sistema SnO <sub>2</sub> -Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -CaCO <sub>3</sub> .....	30
Figura 3-5. Imágenes obtenidas por MEB que presentan la estructura granular de dos muestras sinterizadas a 1350 °C con: a) 0% CaCO <sub>3</sub> y b) 0.1% CaCO <sub>3</sub> .....	31
Figura 3-6. Imágenes obtenidas por MEB de los sistemas SnO <sub>2</sub> -Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -CaCO <sub>3</sub> sinterizados a 1450 °C para diferentes concentraciones de CaCO <sub>3</sub> : a) 0.0 %, b) 0.1 %, c) 0.5 % y d) 1.0 %.....	31

Figura 3-7. Respuesta $E$ - $J$ de muestras dopadas con Nb sinterizadas a 1350 °C: a) escala lineal, b) escala logarítmica. ....	33
Figura 3-8. Respuesta $E$ - $J$ de muestras dopadas con Nb sinterizadas a 1450 °C: a) escala lineal, b) escala logarítmica. ....	34
Figura 3-9. Micrografías MEB de dos muestras dopadas con Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> sin la adición de CaCO <sub>3</sub> , sinterizado a: a) 1350 °C y b) 1450 °C.....	35
Figura 3-10. Efecto del CaCO <sub>3</sub> y la temperatura de sinterización sobre la contracción lineal del sistema SnO <sub>2</sub> -Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -CaCO <sub>3</sub> . ....	35

## Índice de tablas

Tabla 1-1. Conductividades eléctricas a temperatura ambiente para algunos metales [11].	6
Tabla 1-2. Bandas de energía, conductividades eléctricas a temperatura ambiente y movilidades de electrones y huecos para algunos materiales semiconductores [11].	8
Tabla 1-3. Algunas características de diferentes sistemas varistores de SnO <sub>2</sub> .	20
Tabla 2-1. Cantidades de los reactivos, en gramos, para lotes de 5 gramos.	21
Tabla 3-1. Propiedades del sistema SnO <sub>2</sub> -Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -CaCO <sub>3</sub> .	28
Tabla 3-2. Propiedades del sistema SnO <sub>2</sub> -Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -CaCO <sub>3</sub> .	34





# Símbolos y abreviaturas

A continuación se enlistan los símbolos y abreviaturas usadas en este documento en el orden en que se aparecen.

## Símbolos

$I$	Corriente eléctrica
$V$	Voltaje o diferencia de potencial
$R$	Resistencia eléctrica
$\rho$	Resistividad eléctrica, densidad
$\sigma$	Conductividad eléctrica
$l$	Longitud
$A$	Área
$J$	Densidad de corriente
$E$	Campo eléctrico
$E_g$	Banda de energía prohibida
$E_c$	Campo eléctrico de conmutación
$k$	Constante de proporcionalidad
$\alpha$	Coefficiente de no linealidad
$x$	Contenido de $\text{CaCO}_3$
$T$	Temperatura
$t$	Tiempo
$P$	Potencia
$d$	Espesor o grosor
$D$	Diámetro
$\rho_l$	Densidad de líquido auxiliar
$w$	Peso en el aire
$w_l$	Peso en el líquido auxiliar
$\gamma$	Contracción lineal
$D_0$	Diámetro de pastilla en verde

## Abreviaturas

MEB Microscopía electrónica de barrido

## Objetivos

El objetivo principal fue desarrollar un material cerámico basado en  $\text{SnO}_2$  con propiedades no óhmicas (varistores) para aplicaciones de bajos voltajes.

Del objetivo principal se derivan dos objetivos secundarios:

- Estudiar el efecto del contenido de  $\text{CaCO}_3$  sobre las propiedades eléctricas.
- Estudiar el efecto de la variación de la temperatura de sinterización sobre las propiedades eléctricas.

Las propiedades eléctricas a las que se hace referencia en los objetivos secundarios son el coeficiente de no linealidad y campo eléctrico a una densidad de corriente específica.

Durante el proceso experimental, se consideraron como variables la temperatura de sinterización y el contenido del  $\text{CaCO}_3$ , siendo variables de respuesta el coeficiente de no linealidad, campo eléctrico a una densidad de corriente específica y la densidad de los materiales cerámicos sinterizados.

Este trabajo es parte del proyecto SEP-2003-C02-42821 “Obtención y estudio de nueva cerámica en base de dióxido de estaño con límites de grano eléctricamente activos”.

# 1 Marco teórico

## 1.1 Materiales de ingeniería

### 1.1.1 Clasificación de los materiales

Desde el punto de vista de la ingeniería, los materiales se clasifican en cuatro grupos con propiedades y estructura distintas: metales, cerámicos, polímeros y materiales compuestos.

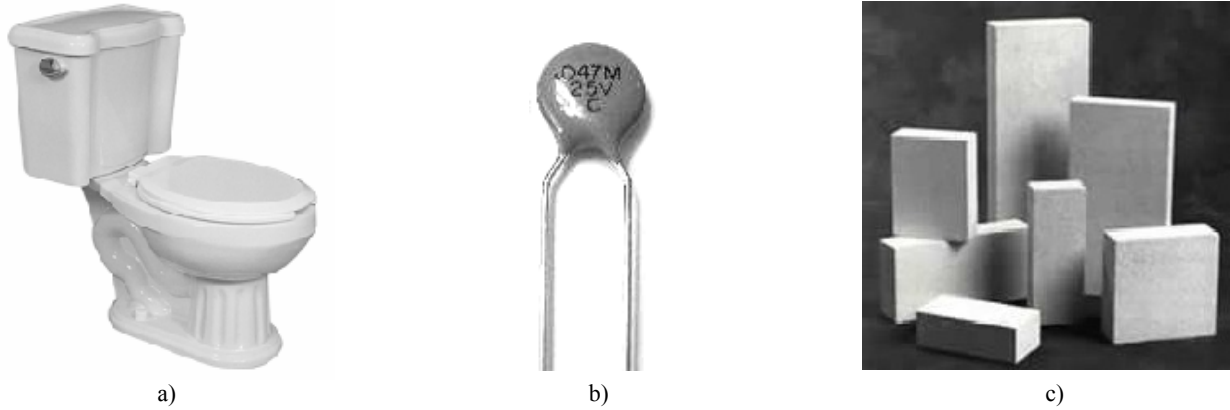
Los materiales metálicos incluyen elementos puros como aluminio, oro, cobre, magnesio, zinc y hierro, y aleaciones como aceros, latones y el bronce. Una aleación es una solución sólida de dos o más elementos, de los cuales al menos uno es metálico [1]. Las aleaciones proporcionan mejoría en alguna propiedad particularmente deseable o permiten una mejor combinación de propiedades [2]. Las principales características de los materiales metálicos son: buena conductividad eléctrica y térmica, ductilidad, tenacidad, alta rigidez y resistencia mecánica relativamente alta. Sus aplicaciones van desde alambres conductores hasta elementos estructurales (Figura 1-1).

Los materiales cerámicos son compuestos químicos que contienen elementos metálicos y no metálicos. Los materiales cerámicos pueden ser cristalinos, amorfos o mezclas de ellos. Estos materiales tienen una gran variedad de propiedades físicas y mecánicas. Debido a sus enlaces iónicos y covalentes, los materiales cerámicos generalmente son duros, frágiles y altamente resistentes a la compresión, tienen elevados puntos de fusión, baja conductividad térmica y eléctrica, buena estabilidad química y térmica. Aunque por lo general son buenos aislantes térmicos y eléctricos, existen cerámicos con conductividades térmicas similares a las de los metales, otros cerámicos son semiconductores, y otros que presentan superconducción [2]. La mayoría de los materiales cerámicos tienen estructuras más complejas si se compara con las de los metales. Sus aplicaciones son muy diversas, como puede verse en la Figura 1-2.

Los polímeros son moléculas orgánicas gigantes en cadena, formadas de unidades básicas llamadas monómeros. El proceso por el que dos moléculas o monómeros se unen para formar un polímero se



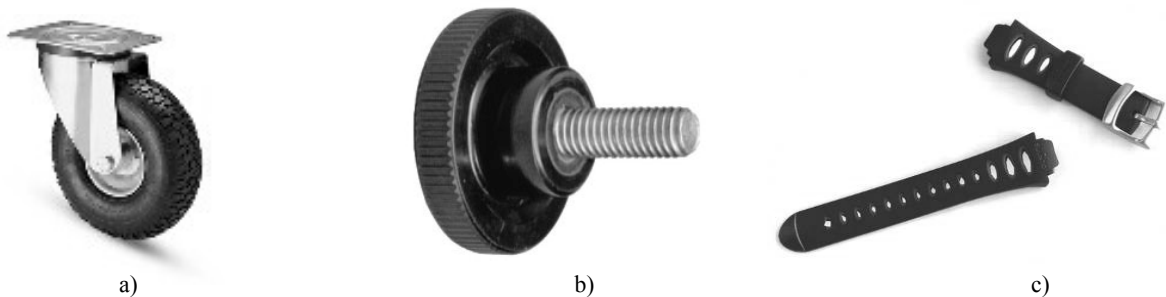
**Figura 1-1. Algunas aplicaciones de los metales: a) tubos de cobre, b) rines de aluminio automotrices, y c) varilla de acero corrugada.**



**Figura 1-2. Algunos productos de materiales cerámicos: a) sanitario, b) capacitor y c) ladrillos refractarios.**

denomina polimerización. Las propiedades físicas de un polímero son determinadas por la configuración de los átomos constitutivos, y hasta cierto punto por su peso molecular [3]. Actualmente los polímeros son usados en productos como adhesivos, recubrimientos, plásticos y pinturas. Los polímeros comerciales son aislantes eléctricos y resistentes a la corrosión, tienen baja resistencia y rigidez, y generalmente no son adecuados para aplicaciones a elevadas temperaturas. Los polímeros para aplicaciones de ingeniería están diseñados para presentar una mayor resistencia y mejor rendimiento a temperaturas elevadas. Algunos son transparentes, propiedad que puede ser útil para reemplazar a los vidrios cerámicos. Comúnmente, los polímeros se clasifican según su comportamiento mecánico y térmico en termoplásticos, termoestables y elastómeros (Figura 1-3).

Los materiales compuestos se obtienen al unir dos o más materiales para conseguir una combinación de propiedades diferentes a las de los materiales originales. Con estos materiales pueden lograrse combinaciones poco comunes de dureza, resistencia, rigidez, tenacidad o resistencia a la corrosión, por citar algunos ejemplos. Estas características permiten la aplicación de los materiales compuestos en industrias como la automotriz, la aeronáutica y la construcción. En un material compuesto pueden distinguirse dos fases: una primaria y una secundaria. La fase primaria forma la matriz en la cual se incorpora la segunda fase también llamada reforzamiento, que puede tener forma de partículas, fibras o láminas. Tanto la matriz como el reforzamiento pueden ser de cualquiera de los materiales básicos: metálico, cerámicos o poliméricos (Figura 1-4). Los materiales compuestos se clasifican según el tipo de material que forma la matriz, de esta manera se tienen compuestos de matriz metálica, compuestos de matriz cerámica y compuestos de matriz polimérica.



**Figura 1-3. Aplicación de los tres tipos de polímeros: a) neumáticos (termoplásticos), b) perilla de baquelita (termoestables, de <http://www.merkbak.com.mx>), y c) correas para reloj (elastómeros).**

		Fase primaria o matriz		
		Metal	Cerámico	Polímero
Fase secundaria o refuerzo	Metal	Superaleaciones reforzadas con fibras de metales refractarios	<i>Cermets</i>	Balatas
	Cerámico	Carburos cementados	Alúmina reforzada con <i>bigotillos</i> de carburo de silicio	Plástico reforzado con fibra de vidrio
	Polímero	No disponible actualmente	No disponible actualmente	Epóxicos reforzados con Kevlar

Figura 1-4. Combinaciones posibles de un material compuesto con dos componentes [4].

### 1.1.2 Relación estructura-procesamiento-propiedades

Existe una relación compleja entre la estructura interna del material, su procesamiento y sus propiedades finales. Al modificarse alguno de estos tres aspectos cualquiera de los restantes, o ambos, también se modifica (Figura 1-5).

#### 1.1.2.1 Propiedades

Las propiedades de un material pueden clasificarse en dos categorías: propiedades físicas y propiedades mecánicas. Las propiedades físicas incluyen el comportamiento eléctrico, óptico, elástico y magnético, y otras características como densidad, calor específico y punto de fusión.

Las propiedades mecánicas describen la forma en que el material responde a una carga aplicada. Las cargas aplicadas a los materiales incluyen tensión, flexión, compresión, corte, impacto, etc.

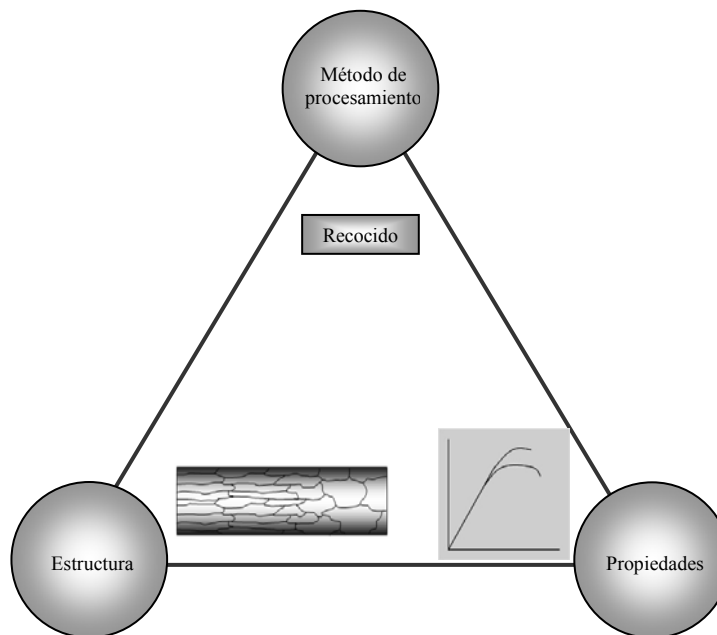


Figura 1-5. Relación entre estructura, propiedades y procesamiento.

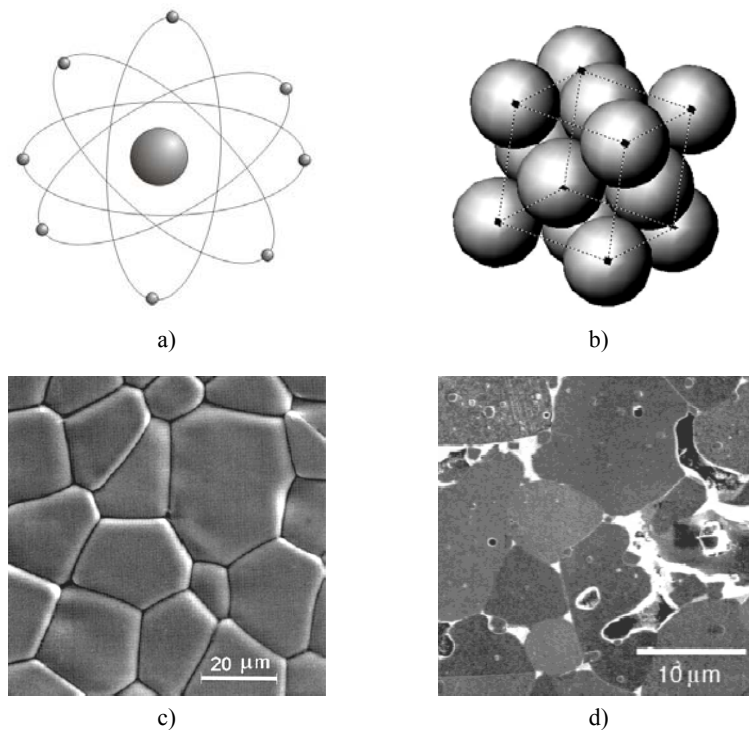
Algunas propiedades mecánicas son rigidez, ductilidad, resistencia al impacto, resistencia a la fatiga y resistencia al desgaste. Estas propiedades permiten determinar la dificultad o facilidad con la que se puede deformar un material para llegar a una forma útil.

Tanto las propiedades físicas como las mecánicas de un material dependen de su estructura así como del procesamiento que se le aplique.

Existe otra clasificación de propiedades que conviene mencionar: propiedades intensivas y propiedades extensivas. Las propiedades intensivas son independientes de la cantidad de materia que forma un cuerpo o sistema; ejemplos de éstas son la temperatura y la densidad. Las propiedades extensivas son aquéllas que dependen de la cantidad de materia que hay en un cuerpo, por ejemplo volumen, energía y peso. Las propiedades intensivas describen a un material, mientras que las extensivas describen a un sistema [5].

### 1.1.2.2 Estructura

Los materiales tienen cuatro niveles de estructura bien definidos: atómica, cristalina, granular y multifásica (Figura 1-6). En el primer nivel se encuentra la estructura atómica. Los átomos tienen una estructura interna, están formados por partículas más pequeñas llamadas partículas subatómicas: electrones, protones y neutrones. Los electrones giran alrededor de un núcleo formado por protones y neutrones. La configuración electrónica de los átomos determina las propiedades ópticas, eléctricas, magnéticas y térmicas, e influye en los mecanismos por los que se unen entre sí para formar compuestos. De esta manera se tienen cuatro tipos de enlaces atómicos: iónico, covalente, metálico y de Van der Waals.



**Figura 1-6. Cuatro niveles de estructura en un material: a) estructura atómica, b) estructura cristalina cúbica centrada en las caras (FCC, por sus siglas en inglés) típica de los metales, c) estructura granular en un cerámico basado en óxido de titanio [7], d) estructura multifásica en un cerámico basado en óxido de zinc [8].**

El segundo nivel considera el arreglo o disposición de los átomos. Un material tiene estructura cristalina cuando sus unidades estructurales constituyentes (átomos) disponen de una configuración geométrica definida. Por el contrario, los materiales amorfos no presentan un agrupamiento atómico definido [6]. La naturaleza cristalina o amorfa de los materiales influye en sus propiedades; por ejemplo, materiales cristalinos como el aluminio y cobre tienen puntos de fusión bien definidos, mientras que materiales amorfos como el vidrio o el asfalto lo hacen de un modo gradual y en un amplio rango de temperatura.

El tercer nivel se refiere a la estructura granular, presente en la mayor parte de los metales y cerámicos. Se le llama grano a una porción del material en la que el arreglo atómico y su orientación son idénticos. La forma y el tamaño de los granos influyen en las propiedades del material.

En el último nivel se consideran las fases, generalmente más de una, presentes en la mayoría de los materiales. Una fase es una porción de material que tiene la misma estructura, una misma composición y aproximadamente las mismas propiedades; además, es físicamente diferenciable y separable mecánicamente [2, 6]. Nuevamente, la cantidad, tipo, tamaño y distribución de las fases influyen en las propiedades del material.

### 1.1.2.3 Procesamiento

Mediante el procesamiento se le da a los materiales una forma final deseada, o se modifican sus propiedades mediante el cambio de su estructura. En la Figura 1-7 se muestra un diagrama general del procesamiento de los materiales cerámicos [9].

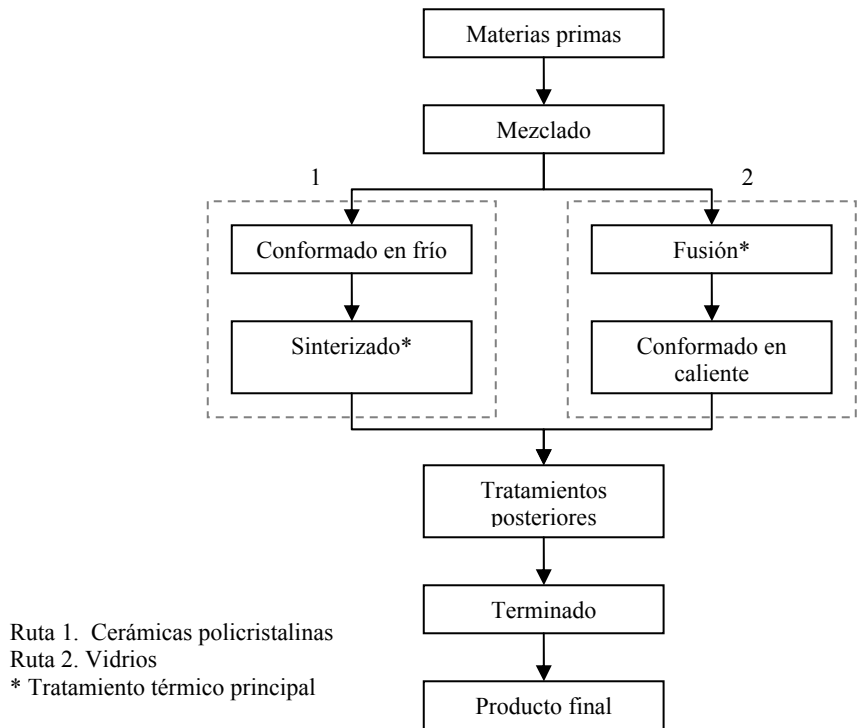


Figura 1-7. Diagrama general del procesamiento de los materiales cerámicos.

## 1.2 Materiales semiconductores

### 1.2.1 La conductividad eléctrica

Una de las características más importantes de los materiales sólidos es la facilidad con la que transmiten una corriente eléctrica. La ley de Ohm relaciona la corriente eléctrica  $I$  con la diferencia de potencial o voltaje  $V$  en un dispositivo conductor mediante la siguiente expresión:

$$I = \frac{1}{R}V \quad (1.1)$$

donde  $R$  es la resistencia eléctrica, en ohms ( $\Omega$ ), del material. Las unidades de  $I$  y  $V$  son amperes (A) y volts (V), respectivamente. El valor de  $R$  depende de la geometría del conductor y se determina mediante la siguiente ecuación

$$R = \frac{l}{A}\rho = \frac{l}{A\sigma} \quad (1.2)$$

donde  $l$  es la longitud o distancia entre los puntos en que el voltaje es medido,  $A$  es el área perpendicular a la dirección de la corriente,  $\rho$  es la resistividad eléctrica del material y  $\sigma$  es la conductividad eléctrica. Las unidades para  $l$ ,  $A$  y  $\rho$  son metros (m), metros cuadrados ( $m^2$ ) y ohm por metro ( $\Omega\cdot m$ ), respectivamente; la conductividad eléctrica es el recíproco de la resistividad, sus unidades son  $(\Omega\cdot m)^{-1}$ . Para que un material cumpla con la ley de Ohm su resistencia eléctrica debe ser independiente de la magnitud y polaridad del voltaje aplicado. A un material o dispositivo eléctrico que se comporte de esta manera se le llama *óhmico* [10].

Al combinar las ecuaciones 1.1 y 1.2 se obtiene la ecuación equivalente de la ley de Ohm para parámetros intensivos.

$$J = \sigma E \quad (1.3)$$

donde  $J$  es la densidad de corriente del material y  $E$  es el campo eléctrico a través de él.

La conductividad eléctrica indica la facilidad con la que un material es capaz de conducir una corriente eléctrica. Los materiales sólidos exhiben un amplio rango de conductividades eléctricas, extendiéndose sobre 27 órdenes de magnitud. De acuerdo a la facilidad con que conducen una corriente eléctrica, los materiales pueden clasificarse en tres categorías: conductores, semiconductores y aislantes. En el grupo de los conductores se encuentran los metales, con conductividades en el orden de  $10^7$   $(\Omega\cdot m)^{-1}$ . En el otro extremo se encuentran los aislantes, con valores de conductividad en un rango de  $10^{-10}$  a  $10^{-20}$   $(\Omega\cdot m)^{-1}$ . Los semiconductores tienen conductividades intermedias, generalmente de  $10^{-6}$  a  $10^4$   $(\Omega\cdot m)^{-1}$  [11]. En la Tabla 1-1 se presentan las conductividades eléctricas de algunos materiales.

Tabla 1-1. Conductividades eléctricas a temperatura ambiente para algunos metales [11].

Metal	Conductividad eléctrica $(\Omega\cdot m)^{-1}$
Plata	$6.8 \times 10^7$
Cobre	$6.0 \times 10^7$
Oro	$4.3 \times 10^7$
Aluminio	$3.8 \times 10^7$
Hierro	$1.0 \times 10^7$



## 1.2.2 Teoría de las bandas de energía

Una corriente eléctrica resulta del movimiento de partículas eléctricamente cargadas, o portadores de carga, en respuesta a un campo eléctrico externamente aplicado. Los portadores de carga pueden ser electrones o iones. El tipo de conducción que se logra por un flujo de electrones se denomina conducción electrónica, mientras que la conducción iónica se presenta en los materiales iónicos ya que requieren del movimiento de iones para producir una corriente eléctrica.

En la mayoría de los materiales, sólo existe conducción electrónica. Por lo tanto, el valor de su conductividad es muy dependiente de los electrones disponibles para participar en los procesos de conducción, aunque no todos los electrones de los átomos se aceleran en presencia de un campo eléctrico. La cantidad de electrones disponibles para la conducción eléctrica en un determinado material está muy relacionada con su estructura atómica.

La conductividad en los materiales es consecuencia de la estructura de sus bandas de energía y de la forma en que son ocupadas por los electrones [12, 13, 14, 15]. La Figura 1-8 presenta un esquema de las bandas de energía de materiales conductores, semiconductores y aislantes. Las bandas representadas corresponden a la banda de valencia (la de menor energía) y la banda de conducción (la de mayor energía), separadas por una banda de energía prohibida de valor  $E_g$ . A temperaturas cercanas a 0 K los electrones ocupan los niveles más bajos de la banda de valencia, formando parte del enlace entre los átomos. Conforme aumenta la temperatura, una parte de los electrones, llamados electrones libres, son excitados y pasan a niveles de energía superior, siempre que éstos se encuentren vacantes, dejando huecos en los niveles previamente ocupados. La existencia de niveles vacantes permite que los electrones se desplacen dentro del material bajo la aplicación de un campo eléctrico. La conducción eléctrica depende entonces de la cantidad de electrones libres y de huecos.

Los materiales conductores presentan una superposición de las bandas de valencia y de conducción de manera que no existe una banda de energía prohibida. De esta manera, se requiere poca energía para generar el movimiento de electrones. Generalmente, la energía proveída por un campo eléctrico es suficiente para excitar una gran cantidad de electrones libres.

En el caso de los aislantes, las bandas de valencia y de conducción están separadas por la banda de energía prohibida. En estos materiales, con enlaces covalentes e iónicos, los electrones requieren de una energía bastante elevada, aproximadamente igual a  $E_g$ , para pasar a la banda de conducción. A temperatura ambiente, la banda de conducción se encuentra vacía y, debido a la naturaleza de sus enlaces, no es posible que los electrones de la banda de valencia puedan ser arrastrados por la acción de un campo eléctrico externo

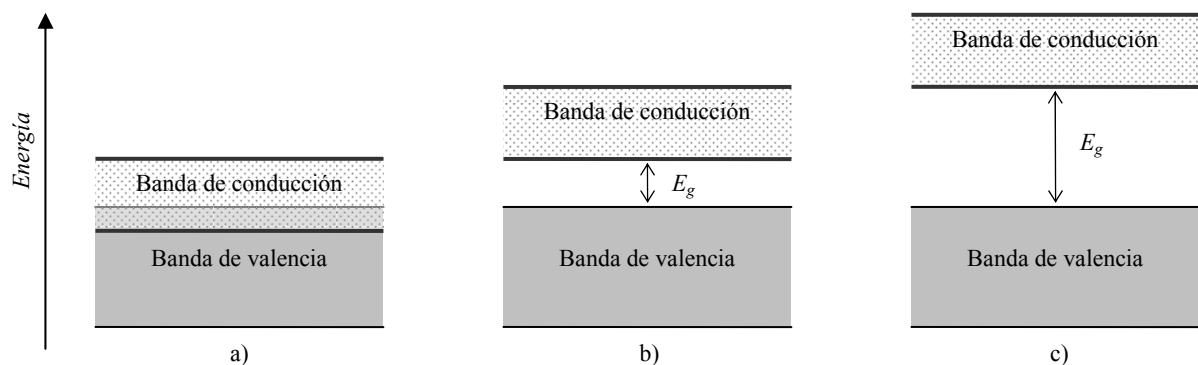


Figura 1-8. Estructuras de bandas para materiales: a) conductores, b) semiconductores y c) aislantes.

Los materiales semiconductores tienen una estructura de bandas de energía similar a la de los aislantes, sin embargo se diferencian de éstos por la anchura de su banda de energía prohibida, para los semiconductores es pequeña mientras que para los aislantes es relativamente grande. A temperaturas cercanas a 0 K, todos los electrones se encuentran en la banda de valencia, formando parte de los enlaces, y la banda de conducción se encuentra completamente vacía. Sin embargo, la energía de enlace de estos electrones es muy pequeña por lo que a temperatura ambiente una fracción considerable de electrones rompe el enlace y pasan a la banda de conducción, dejando huecos en la banda de valencia. A bajas temperaturas los semiconductores se comportan más bien como aislantes, mientras que a temperatura ambiente o mayor su comportamiento se asemeja más al de los conductores.

En resumen, en los metales siempre existe una concentración finita de electrones en la banda de conducción. En los semiconductores la concentración de electrones en la banda de conducción depende de la temperatura y composición; en los aislantes, la banda de energía prohibida es suficientemente grande de modo que no hay electrones libres para moverse a través del material, por lo que la conducción sólo puede resultar del movimiento de iones [16].

Aunque los semiconductores tienen conductividades eléctricas menores que las de los conductores, poseen características eléctricas únicas que les dan aplicaciones especiales. A pesar de que la conductividad es una función de la temperatura, la conductividad a una temperatura determinada puede mejorarse mediante la adición de cantidades controladas de impurezas. La presencia de impurezas permite clasificar a los semiconductores en intrínsecos y extrínsecos, discutidos en la siguiente sección.

### 1.2.3 Semiconductores intrínsecos

Los semiconductores intrínsecos basan su comportamiento eléctrico en la estructura electrónica del material puro. El silicio y el germanio son elementos semiconductores intrínsecos; ambos pertenecen al grupo IV-A de la tabla periódica y están unidos por enlaces covalentes. Además, existen compuestos que presentan semiconducción intrínseca como los formados por la combinación de elementos de los grupos III-A y V-A de la tabla periódica, entre ellos arseniuro de galio (GaAs), antimonio de indio (InSb) y fosforo de galio (GaP), o bien por la combinación de elementos de los grupos II-B y VI-A, por ejemplo sulfuro de zinc (ZnS) y telururo de cadmio (CdTe) [11, 12].

Los semiconductores intrínsecos tienen una estructura de bandas como la que se muestra en la Figura 1-8b, con una banda de energía prohibida relativamente estrecha generalmente menor a 2 eV. A 0 K la banda de valencia se encuentra completamente llena; sin embargo, conforme aumenta la

**Tabla 1-2. Bandas de energía, conductividades eléctricas a temperatura ambiente y movilidades de electrones y huecos para algunos materiales semiconductores [11].**

Material	Banda de energía prohibida eV	Conductividad eléctrica ( $\Omega \cdot m$ ) <sup>-1</sup>	Movilidad de electrones m <sup>2</sup> / V·s	Movilidad de huecos m <sup>2</sup> / V·s
Si	1.11	$4 \times 10^{-4}$	0.14	0.05
Ge	0.67	2.2	0.38	0.18
GaP	2.25	-	0.05	0.002
GaAs	1.42	$10^{-6}$	0.85	0.45
InSb	0.17	$2 \times 10^4$	7.7	0.07
CdS	2.40	-	0.03	-
ZnTe	2.26	-	0.03	0.01

temperatura algunos electrones ganan energía suficiente para romper el enlace y pasar a la banda de conducción. Cada electrón que pasa a la banda de conducción deja un estado vacante en la banda de valencia. Estos estados vacantes son llamados huecos y son considerados como partículas con carga eléctrica de magnitud igual a la de un electrón, pero de signo opuesto ( $1.6 \times 10^{-19}$  C). En presencia de un campo eléctrico, los electrones y los huecos participan en la conducción eléctrica moviéndose en direcciones opuestas.

La conductividad eléctrica de un semiconductor intrínseco es muy sensible a los cambios de temperatura.

#### **1.2.4 Semiconductores extrínsecos**

La disponibilidad de portadores de carga en las bandas de valencia y de conducción es afectada por la presencia de impurezas introducidas en la estructura cristalina del material semiconductor. La introducción intencional de impurezas, o dopaje, se realiza con la finalidad de obtener ciertas propiedades deseadas. Los materiales semiconductores así obtenidos son llamados extrínsecos. Las impurezas o dopantes que contribuyen con electrones a la banda de conducción son llamados donadores; los que proporcionan huecos en la banda de valencia son llamados aceptores [17].

Los donantes son impurezas sustitucionales que tienen una valencia mayor que los átomos del material a dopar. Al incorporarse a la red, dicho dopante dona un electrón a la banda de conducción generando un exceso de electrones móviles que participan en la conducción, y el material es llamado semiconductor tipo *n*.

Los aceptores son impurezas con valencia menor que la del material a dopar, lo que genera enlaces incompletos en la red. El material así dopado es llamado semiconductor tipo *p*.

A diferencia de los semiconductores intrínsecos, cuya conductividad eléctrica depende de la temperatura, el comportamiento eléctrico de los semiconductores extrínsecos está determinado por la concentración y naturaleza de los dopante añadidos.

## 1.3 Dispositivos protectores contra sobrevoltajes

### 1.3.1 Sobrevoltajes transitorios

Se denomina sobrevoltaje transitorio (o pico de voltaje) a un aumento temporal del voltaje o potencial eléctrico por encima del nivel de tolerancia del voltaje nominal de trabajo de un determinado sistema; su tiempo de acción es del orden de millonésimas de segundo. Los efectos de los sobrevoltajes en los equipos varían desde efectos no detectables hasta la completa destrucción [18].

Los dispositivos protectores contra sobrevoltajes son componentes usados en sistemas de potencia y sistemas de datos para proteger los equipos y, de ser posible, el funcionamiento de estos sistemas contra daños y perturbaciones causadas por sobrevoltajes transitorios o sobrecorrientes transitorias [19]. El voltaje de alimentación de estos equipos difiere según su uso, desde 120V para equipos domésticos, hasta cientos o miles de voltios para equipos industriales. Sin importar la magnitud de su voltaje de alimentación, el funcionamiento de los equipos depende de que dicho voltaje se mantenga dentro de los valores normales de operación, en virtud de su limitada capacidad para soportar voltajes que excedan los niveles normales.

Los sistemas de telecomunicaciones y los sistemas de procesamiento de datos operan a voltajes muchos más bajos, y el aumento en el uso de componentes electrónicos y dispositivos miniaturizados en estado sólido los hace más sensibles a los sobrevoltajes transitorios. Los sistemas de potencia están expuestos a influencias externas que pueden inyectar energía a los circuitos ocasionando un sobrevoltaje o sobre corriente momentáneos. El encendido o apagado de componentes internos en estos sistemas puede generar estos sobrevoltajes. La ocurrencia de tormentas eléctricas es otra causa muy común de sobrecargas. Por otra parte, las descargas electrostáticas pueden inyectar voltajes o corrientes no deseadas a los circuitos.

Estas fuentes de sobrevoltajes representan una amenaza para la integridad del equipo. Debido a esto, es importante definir para cada equipo el nivel más allá del cual un sobrevoltaje transitorio se convierte en una amenaza. El carácter impredecible de la ocurrencia y magnitud de los sobrevoltajes convierte en un gran reto el diseño de dispositivos que brinden un grado de protección deseado.

### 1.3.2 Protección por desviación

La supervivencia o la operación ininterrumpida de un equipo determinado puede ser lograda de tres formas: erradicando la causa del sobrevoltaje, construyendo al equipo inmune a cualquier nivel de sobrevoltajes, o encontrado la manera más económica de adicionar al equipo la capacidad de soportar sobrevoltajes moderados y que la ocurrencia del peor sobrevoltaje en el entorno sea reducida por la aplicación de un dispositivo de protección adecuado a un nivel que el equipo pueda tolerar. En el caso de picos de corriente, es más probable lograr una protección efectiva al desviar esta corriente que al intentar bloquearla, ya que un intento de bloquearla sólo producirá voltajes más altos hasta que ocurra la avería del elemento a proteger, permitiendo a la corriente fluir de una manera no controlada, generalmente por caminos no deseados. Por el contrario, un dispositivo protector, al desviar la corriente, ofrece a ésta un camino predecible y no dañino.

Un dispositivo desviador ideal debe ofrecer una impedancia muy baja frente a los picos de voltaje o de corriente, y una impedancia muy alta en condiciones normales de operación. Los dispositivos no lineales o no óhmicos tienen esta característica: presentan impedancia alta a voltajes bajos e impedancia baja a altos voltajes (Figura 1-9).

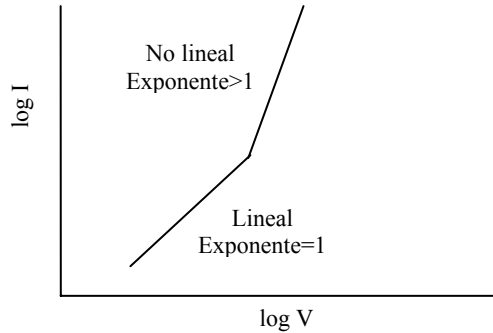


Figura 1-9. Comportamiento voltaje-corriente en dispositivos lineal y no lineal.

La mejor forma de proteger un equipo es desviando la corriente a una ruta alternativa, así los dispositivos más sensibles no requerirán pasar esta corriente y no se desarrollarán grandes voltajes a través del camino de alta impedancia impuesto contra las altas corrientes. Existen dos tipos de dispositivos que pueden realizar esta función: los dispositivos de arco o palanca (*crowbar*) y los conocidos como limitadores de voltaje o sujetadores (*clamp*).

### 1.3.2.1 Dispositivos de arco

Los dispositivos de arco al activarse por acción del pico de voltaje o corriente establecen una ruta de impedancia cercana a cero. El voltaje entre sus terminales durante la conducción del pico es muy pequeño; así, la potencia disipada por el dispositivo es muy baja, permitiendo la conducción de grandes corrientes. Dos tecnologías se han desarrollado para realizar la función de arco: huecos con gas entre dos electrodos e interruptores en estado sólido. Sin embargo, después de que el pico hubo causado la conducción, ninguno de los dos puede interrumpir la corriente resultante del voltaje de operación normal del equipo. Aunque la protección por desviación puede ser obtenida, el dispositivo necesita desactivarse antes de que el sistema retorne a su estado normal, lo que puede lograrse mediante dispositivos auxiliares complejos.

### 1.3.2.2 Dispositivos limitadores de voltaje

A diferencia de los dispositivos de arco, los dispositivos limitadores de voltaje no permiten una corriente considerable desde el sistema una vez que el pico ha decaído. Su no linealidad le permita conducir hasta miles de amperes durante el pico, pero sólo miliamperes o menos durante el voltaje de operación normal. La Figura 1-10 muestra un esquema de un circuito sujeto a la ocurrencia de picos, donde el dispositivo protector se conecta en paralelo al equipo que se espera proteger. La fuente del pico puede considerarse como un pico de corriente o como un pico de voltaje.

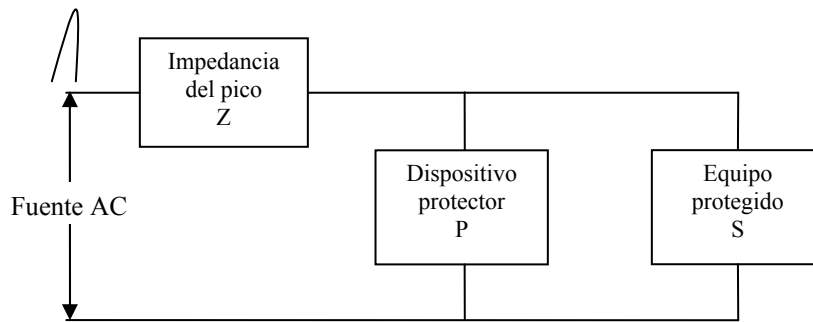


Figura 1-10. Circuito esquemático que muestra la protección contra picos por desviación de corriente.

En el primer caso, el pico de corriente fuerza el flujo de corriente a través de  $Z$  hacia la combinación paralela de  $P$  y  $S$ . Debido a la no linealidad de  $P$ , su impedancia dinámica es mucho menor que la de  $S$ , de esta manera, toda la corriente dañina pasa a través de  $P$ . Además, la baja impedancia de  $P$  origina que a través de  $S$  se desarrolle un voltaje relativamente bajo.

En el caso de que la fuente del pico se considere como un sobrevoltaje, la impedancia  $Z$  y la impedancia dinámica  $P$  pueden considerarse como un divisor de voltaje. La impedancia  $Z$  es lineal y constante, pero la impedancia  $P$  es cada vez más pequeña conforme la corriente tiende a incrementarse. Así, el divisor de voltaje es cada vez más efectivo conforme el voltaje aumenta.

Los materiales varistores, discutidos en la siguiente sección, son utilizados en la elaboración de dispositivos limitadores de voltaje.

## 1.4 Cerámicos varistores

### 1.4.1 Definición de varistor

Los varistores, también llamados resistores variables o resistores dependientes de voltaje, son materiales cerámicos policristalinos de resistividad variable que presentan un comportamiento no lineal campo eléctrico-densidad de corriente,  $E$ - $J$  (o voltaje-corriente,  $V$ - $I$ , en parámetros extensivos) [18, 20, 21]. Estos materiales son usados para la fabricación de dispositivos electrónicos protectores contra sobrevoltajes transitorios para aplicaciones que van desde circuitos electrónicos y redes de distribución de energía hasta circuitos integrados [20, 22].

Un dispositivo varistor tiene como funciones principales sensar y limitar los sobrevoltajes transitorios de manera repetida sin ser destruidos [23]. Su comportamiento eléctrico es similar a la de un diodo *Zener*, sin embargo, a diferencia de un diodo, los varistores pueden limitar el voltaje en ambas polaridades, dando lugar a un comportamiento  $V$ - $I$  análogo a dos diodos *back-to-back*, como se muestra en la Figura 1-11 [8, 21].

La aplicación de un voltaje a un dispositivo varistor genera un campo eléctrico en el material que lo constituye. La respuesta eléctrica de un material varistor depende de la magnitud del campo eléctrico aplicado. Cuando el dispositivo varistor se somete a sobrevoltajes transitorios la resistividad del material cambia varios órdenes de magnitud, desde un estado casi aislante hasta uno altamente conductor. Así, la energía destructiva de la sobrecarga es absorbida por el varistor [18].

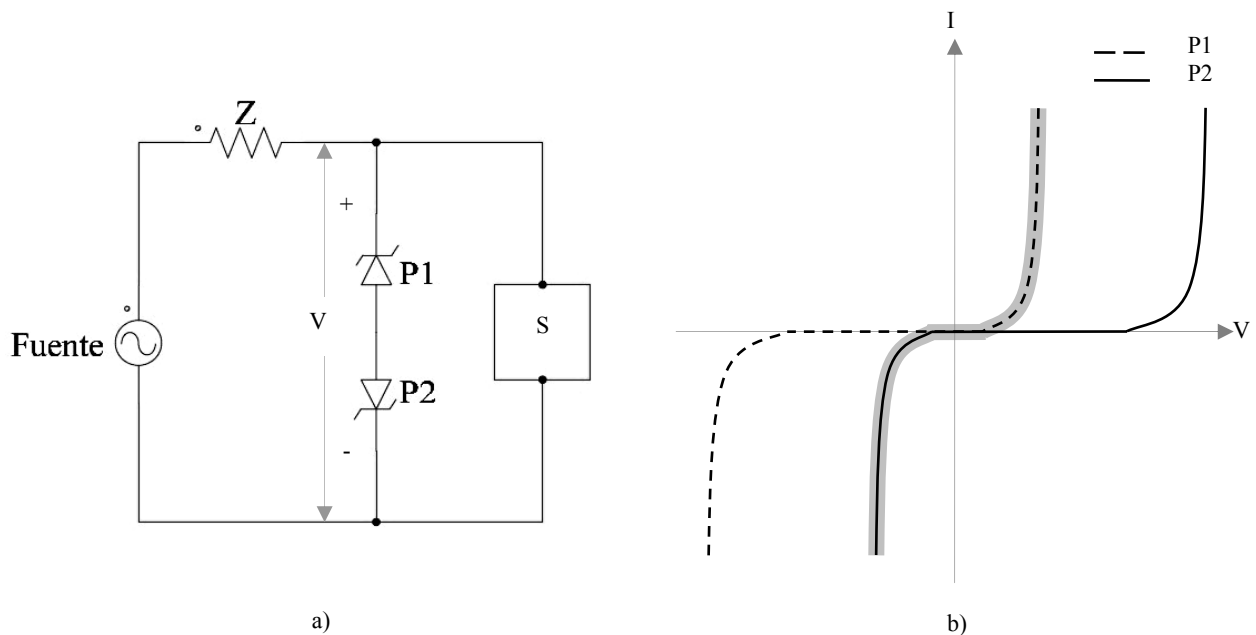


Figura 1-11. Comportamiento eléctrico de dos diodos *Zener back-to-back*: a) circuito eléctrico, y b) curvas corriente-voltaje para cada diodo, la región sombreada indica el comportamiento eléctrico de los diodos combinados.

### 1.4.2 Comportamiento eléctrico de los cerámicos varistores

La característica más importante de un material varistor es su comportamiento no lineal campo eléctrico-densidad de corriente, como se ilustra en la Figura 1-12 [8, 18, 24, 25]. Pueden distinguirse tres regiones en la curva del varistor:

1. La región lineal, en la que la respuesta  $E$ - $J$  sigue la ley de Ohm. A un campo eléctrico determinado, la densidad de corriente es función de la temperatura. La corriente a través del material es llamada corriente de fuga.
2. La región no lineal. El comportamiento  $E$ - $J$  es altamente no lineal y prácticamente independiente de la temperatura. Pequeñas variaciones del campo eléctrico provocan grandes variaciones en la densidad de corriente que fluye a través del material.
3. La región de altas corrientes, en la que el varistor vuelve a tener un comportamiento lineal.

La transición entre los estados altamente resistivo y altamente conductor se da en un determinado valor de campo eléctrico, denominado campo eléctrico de conmutación ( $E_c$ ). Es este parámetro el que determina el campo de aplicación. Numéricamente,  $E_c$  se define como el campo eléctrico que genera una densidad de corriente de  $1 \text{ mA/cm}^2$  [26, 27, 28, 29, 30].

A un campo eléctrico de operación normal, inferior a  $E_c$ , el varistor tiene un comportamiento cercano al de un aislante. Si el campo eléctrico excede a  $E_c$ , por ejemplo durante un sobrevoltaje transitorio, el varistor se vuelve altamente conductor. Cuando el campo eléctrico vuelve a su valor normal el varistor retorna a su estado altamente resistivo [8, 21].

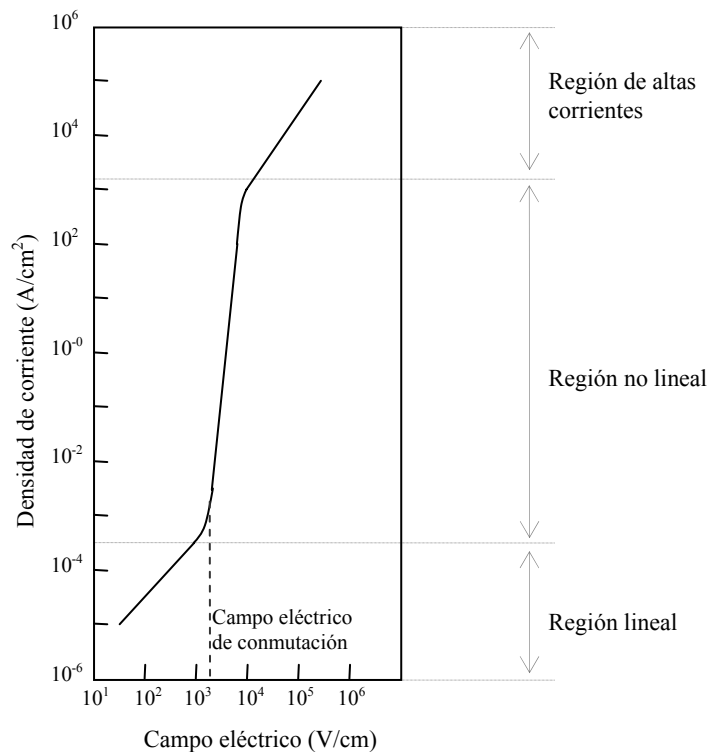


Figura 1-12. Respuesta E-J característica de un cerámico varistor. Los valores de los ejes están en escala logarítmica.



En el régimen de no linealidad, la relación entre el campo eléctrico y la densidad de corriente está dada por

$$J = kE^\alpha \quad (1.4)$$

donde  $k$  es una constante que depende de la microestructura del material y está relacionada con la resistividad eléctrica del material, y  $\alpha$  es el coeficiente de no linealidad [26].

El coeficiente de no linealidad es el parámetro más importante de un varistor, entre mayor sea su valor mejor es el material. El valor de  $\alpha$  es igual a la pendiente de la curva  $E$ - $J$  en la región no lineal, y está definido por

$$\alpha = \frac{d(\log J)}{d(\log E)} \quad (1.5)$$

Sin embargo, debido a que el coeficiente de no linealidad aumenta con el campo eléctrico, en la práctica el valor de  $\alpha$  se calcula entre dos magnitudes de densidades de corriente y sus campos eléctricos correspondientes por

$$\alpha = \frac{\log(J_2/J_1)}{\log(E_2/E_1)} \quad (1.6)$$

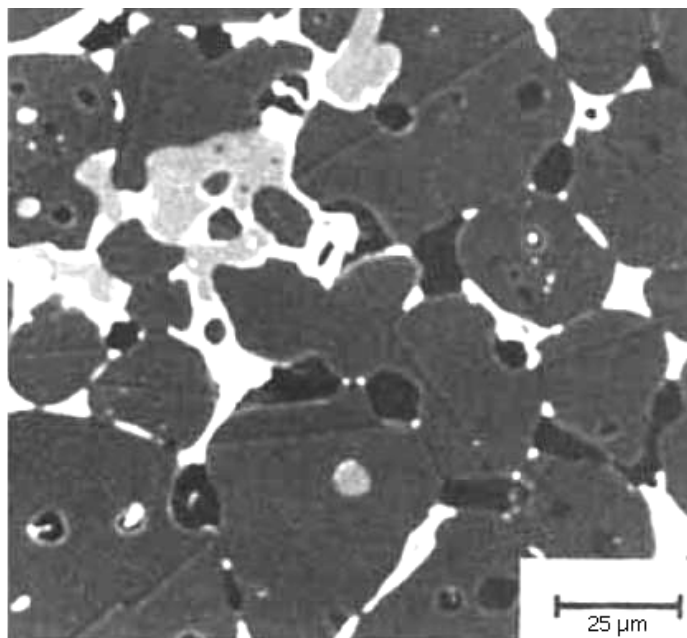
donde  $E_1$  y  $E_2$  son los campos eléctricos correspondientes a las densidades de corrientes  $J_1$  y  $J_2$ , respectivamente. Los valores de densidad de corriente usados en la ecuación 1.6 generalmente son 1 mA/cm<sup>2</sup> y 10 mA/cm<sup>2</sup> [21, 28, 29, 31]. Otro método encontrado en la literatura se basa en la aplicación de una regresión lineal en una escala logarítmica alrededor de 1 mA/cm<sup>2</sup> [30, 32, 33].

Otras propiedades eléctricas no discutidas en este trabajo son la corriente de fuga, la altura de barrera de potencial, constante dieléctrica, capacitancia y permisividad.

### 1.4.3 Materiales varistores

#### 1.4.3.1 Varistores de óxido de zinc

Los primeros varistores consistían en materiales compactos parcialmente sinterizados formados por partículas de carburo de silicio (SiC). Fueron desarrollados alrededor de 1930 con el objetivo de reemplazar a los rectificadores de selenio que protegían las líneas telefónicas [34, 35]. Sucesivas mejoras, principalmente en el procesamiento, dieron lugar al desarrollo de los varistores basados en óxido de zinc (ZnO) en 1969 [36]. Sin embargo, fue hasta 1971 en que, debido al trabajo de M. Matsuoka [37], la investigación sobre protección contra sobrevoltaje comenzó a centrarse en los varistores basados en ZnO. En dicho trabajo se describe un material cerámico constituido por una matriz de granos de ZnO semiconductor dopado con óxido de bismuto (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), separados por bordes de grano responsables de la respuesta no lineal E-J [18]. Investigaciones realizadas por K.O. Magnusson y S. Wiklund muestran que el Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es el mejor formador del comportamiento varistor [38], es decir, la incorporación de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> genera el comportamiento no óhmico en el material, aunque con un grado de no linealidad muy bajo, con valores de  $\alpha$  entre 2 y 4 [39]. El uso del cobalto y el manganeso mejoran la no linealidad de los varistores basados en ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [37]. Otros dopantes usados en los varistores de ZnO para mejorar la no linealidad son níquel, cromo, itrio y niobio. Por otra



**Figura 1-13. Microestructura característica de un varistor basado en ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [40].**

parte, también se requieren dopantes que ejerzan un control sobre la microestructura del material durante la sinterización, ya que el tamaño de los granos también controla la respuesta no lineal en los varistores basados en ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Para controlar el crecimiento de los granos, el dopante más eficaz es el óxido de antimonio (Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) [40].

Los varistores basados en ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> están compuestos por granos de ZnO, fases de espinela (Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub>) y fases intergranulares ricas en Bi, como se muestra en la Figura 1-13. Varios tipos de estructuras cristalinas se han encontrado en las fases intergranulares, dependiendo de la composición química, temperatura de sinterización y velocidad de enfriamiento [41, 42].

En general, los varistores de ZnO tienen valores de  $\alpha$  de alrededor de 50 [43]. Pueden proteger circuitos en un amplio rango de voltajes, desde pocos volts hasta decenas de kilovolts. Además, pueden disipar enormes rangos de energía, desde pocos volts a hasta varios megavolts. Su tiempo de respuesta, es decir, el cambio de su estado resistivo a su estado altamente conductor, es de nanosegundos.

#### **1.4.3.2 Materiales alternativos**

Desde el descubrimiento de los varistores de ZnO ha habido una constante búsqueda de materiales alternativos con mejores propiedades en general. Ya que el principal requisito es que el material sea un semiconductor cristalino dopado, hay una gran variedad de opciones, entre las que destacan compuestos como silicio (Si), germanio (Ge), arseniuro de galio (GaAs), antimoniuro de galio (GaSb), carburo de silicio (SiC), óxido de titanio (TiO<sub>2</sub>), titanato de bario (BaTiO<sub>3</sub>), titanato de estroncio (SrTiO<sub>3</sub>) y óxido de estaño (SnO<sub>2</sub>).

Al igual que en los varistores de ZnO, dos tipos de dopantes son necesarios: uno que sea soluble en los granos para afectar su resistividad, y otro que se segregue en los bordes de grano [8]. Por ejemplo, en 1982 se desarrollaron varistores con TiO<sub>2</sub> usando iones de tántalo y niobio para controlar la resistividad del grano, e iones calcio y bario para ser segregados al borde de grano [44]. En otro trabajo, se usa TiO<sub>2</sub> dopado sólo con óxido de tántalo (Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), obteniéndose valores de  $\alpha$  entre

4.1 y 8.8, con  $E_c$  de 75 a 139 V/cm [23]. También se han procesado varistores de  $\text{SrTiO}_3$  en forma de películas delgadas, con valores de  $\alpha$  alrededor de 3 y  $E_c$  entre 120 y 140 kV/cm [22]. Por otra parte, se han encontrado valores de  $\alpha$  y  $E_c$  de 20 y 1000 V/cm, respectivamente, en varistores de  $\text{SrTiO}_3$  dopado con Nb, Na y Si [45]. También se ha reportado el uso de  $\text{BaTiO}_3$  y óxido de tungsteno ( $\text{WO}_3$ ) en la elaboración de varistores [46].

Sin embargo, los mejores resultados se han obtenido con el  $\text{SnO}_2$ , que es en el que se centra el presente estudio. Los detalles sobre los varistores de  $\text{SnO}_2$  se dan en la sección 1.4.5.

#### 1.4.4 Procesamiento

El procesamiento de cerámicos es un conjunto de operaciones en las que se parte de uno o varios polvos para llegar a una pieza con la forma, estructura y propiedades deseadas [47]. En general, la preparación de los materiales varistores sigue los mismos pasos que los de cualquier otro material cerámico (Figura 1-7). La formulación del varistor implica un complejo sistema constituido por un conjunto de compuestos con propiedades muy diferentes. Debido a que la fórmula del sistema se expresa en porcentaje molar, es necesario realizar la conversión de unidades de porcentaje molar a porcentaje en masa. En el Anexo A se presenta el procedimiento para realizar esta conversión.

La primera etapa del procesamiento, los dopantes son incorporados al compuesto base ya sea por métodos mecánicos, mezcla convencional, o por métodos más complejos que involucran reacciones químicas. Los métodos de mezclado convencionales buscan reducir el tamaño de las partículas que forman los polvos y obtener una mezcla lo más homogénea posible. Incluyen desde los manuales, como es el uso de mortero con pistilo, hasta los mecanizados como son el uso de molinos de bolas y molinos planetarios. Para alcanzar los niveles deseados de homogeneidad pueden usarse medios líquidos como son agua destilada [28, 48], agua desionizada [23], alcohol [26] y acetona. En estos métodos, parámetros como las revoluciones por minuto y tiempo de mezclado de los molinos tienen efecto directo en la homogeneidad y tamaño de partícula de la mezcla final. Por otra parte, los métodos químicos ofrecen como ventaja un mayor grado de homogeneidad sobre el mezclado convencional; entre ellos se encuentran los métodos *sol-gel* y el de precipitación controlada [49, 50].

Una vez obtenida la mezcla, el procesamiento del material tiene como siguiente etapa al conformado, en la que se da al material la forma deseada. Sin embargo, si la mezcla fue realizada en un medio líquido, éste debe ser retirado de los polvos. El mecanismo de eliminación del medio líquido depende de la naturaleza del mismo. La granulometría del polvo puede controlarse mediante una operación opcional llamada tamizado. La técnica básica empleada para el conformado de varistores es el prensado, en la que un polvo granulado contenido en el interior de un molde rígido o flexible es compactado por la aplicación de presión [51]. Específicamente, en la elaboración de varistores se usa el prensado axial, que es el tipo de prensado en el que se emplean moldes rígidos. La microestructura de la pieza prensada, llamada pieza en verde, depende de variables como la presión máxima aplicada, la velocidad con que se aplica la presión, el tiempo de permanencia en la presión máxima y el uso de aditivos como ligantes, lubricantes y plastificantes [52].

El tercer paso corresponde a la sinterización, que es un tratamiento térmico en el que las partículas del material se unen por calentamiento a una temperatura inferior a la de fusión del compuesto base [53]. Durante la sinterización, ocurre una contracción en la pieza cerámica, y puede presentar deformaciones o agrietamientos. Las variables que deben controlarse en esta etapa del procesamiento son la velocidad de calentamiento, la temperatura máxima de sinterización, tiempo en que la pieza

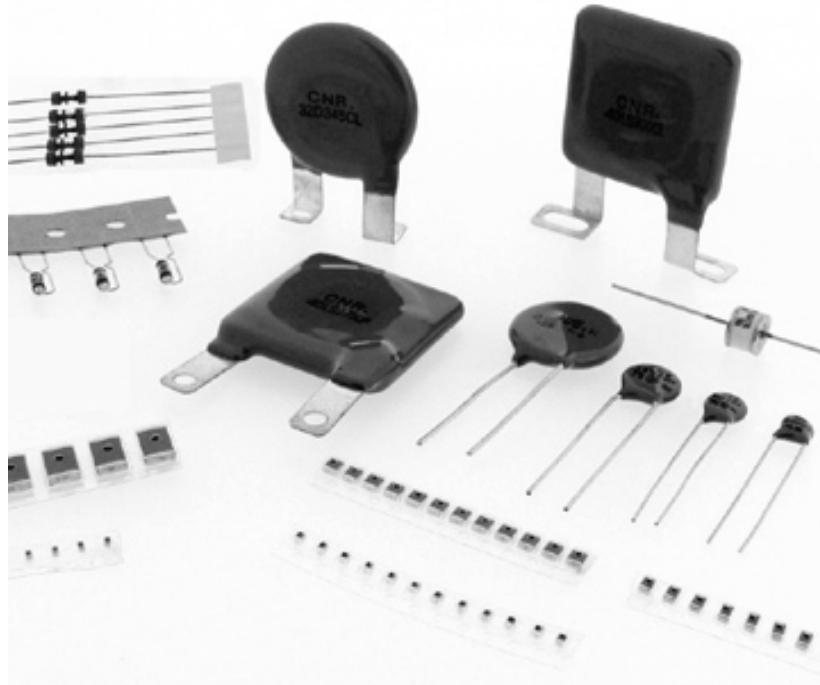


Figura 1-14. Varistores comerciales (de <http://www.alibaba.com>).

estará a esta temperatura, velocidad de enfriamiento y la atmósfera de sinterización, debido a su efecto en la microestructura del material y, por ende, en sus propiedades eléctricas.

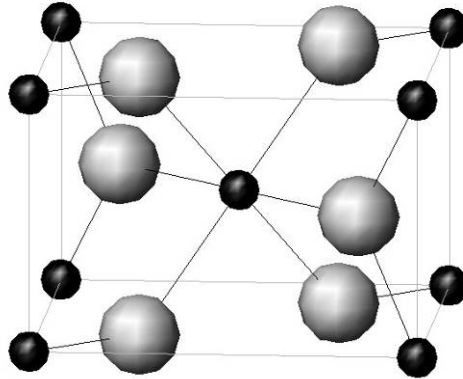
Finalmente, se realiza la colocación de electrodos en los extremos de la pieza sinterizada, lo que, dependiendo del material usado, puede o no ser mediante un tratamiento térmico. Los varistores comerciales tienen terminales unidas a los electrodos, además de que están encapsuladas en material polimérico (Figura 1-14).

El resultado final es un dispositivo varistor, que debe ser probado eléctricamente para conocer sus parámetros eléctricos y de proceso. Una vez conocidos éstos, las dimensiones del dispositivo pueden manipularse para adecuarlo a alguna aplicación específica.

#### 1.4.5 Varistores basados en óxido de estaño

En estado puro, el óxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ ) es un semiconductor tipo  $n$  con una estructura cristalina tetragonal tipo rutilo, cuya celda unitaria está compuesta por dos átomos de estaño y cuatro de oxígeno, como se muestra en la Figura 1-15. Cada átomo de estaño se encuentra en el centro de seis átomos ubicados aproximadamente en las esquinas de un octaedro regular, y cada átomo de oxígeno está rodeado por tres átomos de estaños que forman aproximadamente un triángulo equilátero. Sus parámetros de red son  $a = b = 4.737 \text{ \AA}$  y  $c = 3.185 \text{ \AA}$  ( $1\text{\AA} = 10^{-10} \text{ m}$ ) [54]. Tiene una densidad de  $6.95 \text{ kg/cm}^3$  a  $300 \text{ K}$  y punto de fusión de  $1630 \text{ }^\circ\text{C}$ .

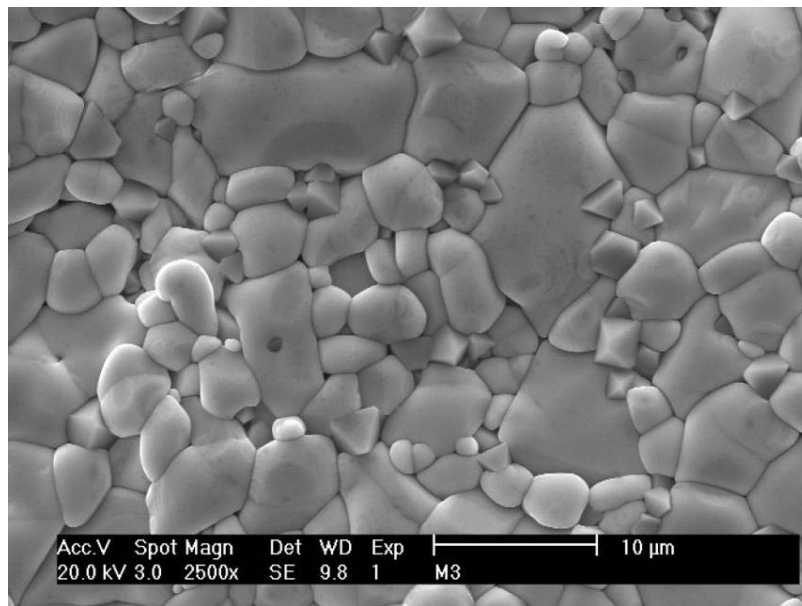
El  $\text{SnO}_2$  ha sido utilizado en diferentes aplicaciones como sensores de gas, catalizadores, celdas solares, resistores, electrodos en hornos para fundición de vidrio y pantallas de cristal [55, 56]. Este material no densifica cuando se sinteriza sin aditivos, propiedad que ha sido explotada en la fabricación de sensores de gas, donde su conductividad varía según el tipo de atmósfera. Su comportamiento eléctrico no óhmico comenzó a estudiarse en Rusia en la década de 1980 [57, 58].



**Figura 1-15. Celda unitaria de la estructura cristalina del SnO<sub>2</sub>. Las esferas grandes representan átomos de oxígeno y las esferas pequeñas representan átomos de estaño.**

Sin embargo, fue hasta 1995 cuando, debido al trabajo de un equipo de investigadores brasileños, la importancia SnO<sub>2</sub> en la elaboración de varistores fue reconocida a nivel internacional [59]. En este trabajo, se estudió su comportamiento eléctrico usando óxido de cobalto (CoO) como agente densificador. La adición de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> al sistema binario SnO<sub>2</sub>-CoO genera la respuesta eléctrica no óhmica, obteniéndose valores de  $\alpha$  y  $E_c$  de 8 y 1870 V/cm, respectivamente. Un cuarto dopante, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, fue agregado para mejorar la no linealidad, logrando valores de  $\alpha$  y  $E_c$  de 41 y 4000 V/cm, respectivamente, similares a los de los varistores de ZnO.

A diferencia de los varistores de ZnO, cuya microestructura está compuesta por granos de ZnO, fases de espinela y fases intergranulares que dificultan el control de su estructura morfológica y de sus propiedades eléctricas (ver Figura 1-13), los varistores de SnO<sub>2</sub> presentan una fase única, como se ilustra en la Figura 1-16. Además, requieren menores concentraciones de dopantes, en relación a los varistores de ZnO, para obtener valores de  $\alpha$  y  $E_c$  equivalentes, aspecto que resulta importante si se considera el costo de los dopantes.



**Figura 1-16. Microestructura granular característica de los varistores de SnO<sub>2</sub> [48].**

**Tabla 1-3. Algunas características de diferentes sistemas varistores de SnO<sub>2</sub>.**

Sistema	$\alpha$	$E_c$ (V/cm)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )
SnO <sub>2</sub> ·CoO·Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [32]	81	11849	No reportado
SnO <sub>2</sub> ·CoO·Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> [61]	13	2940	No reportado
SnO <sub>2</sub> ·Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> [62]	14.9	1910	6.87
SnO <sub>2</sub> ·Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·CuO [63]	25.6	9460	6.68

Además del CoO, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se ha estudiado el efecto de diferentes compuestos sobre la microestructura y propiedades de los varistores de SnO<sub>2</sub>. Por ejemplo, se ha encontrado que el MnO<sub>2</sub> tiene el mismo efecto sobre la densidad que el CoO [60], y que puede ser sustituido por éste en el sistema ternario SnO<sub>2</sub>-CoO-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, obteniéndose valores de  $\alpha$  equivalentes al sistema original, aunque con un valor de  $E_c$  de poco más del doble [30]. En otro estudio se sustituyó al CoO del sistema cuaternario SnO<sub>2</sub>-CoO-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, con lo que se obtiene valor máximo de  $\alpha$  de 52, con un aumento de  $E_c$  de alrededor del 25% [28]. Sobre este último sistema cuaternario también se ha sustituido al Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; sin embargo, el valor máximo de  $\alpha$  obtenido es 20.4 con  $E_c$  igual a 3690 V/cm [29]. Otros compuestos que han sido estudiados en la elaboración de varistores de SnO<sub>2</sub>, los sistemas en que aparecen y sus valores de  $\alpha$  y  $E_c$ , se presentan en la Tabla 1-3.

Además de los dopantes, también se han estudiado el efecto sobre las propiedades de los varistores de diversas variables de procesamiento, entre las que destacan temperatura y tiempo de sinterización, la velocidad de enfriamiento y la atmósfera de sinterización. La temperatura y el tiempo de sinterización afectan el tamaño de grano del material, ya que mayores temperaturas y tiempos de sinterización favorecen el crecimiento del tamaño de grano, lo que genera menores valores del campo eléctrico de conmutación [64]. El comportamiento eléctrico no lineal se ve favorecido por velocidades de enfriamiento bajas y por atmósferas oxidantes [33, 65].

En resumen, la elaboración de un material varistor es necesario considerar la relación existente entre su estructura, sus propiedades y su procesamiento. Durante su diseño deben considerarse, además de los compuestos que lo forman, diferentes aspectos de procesamiento. A pesar de que desde su descubrimiento se han desarrollado muchos trabajos de investigación, los varistores siguen siendo tema de investigación debido a la gran cantidad de fenómenos físicos, químicos y estructurales y de procesamiento que presentan.

## 2 Procedimiento Experimental

Para cumplir los objetivos planteados, se estudiaron dos sistemas varistores, cuyas fórmulas expresadas en porcentaje molar son:  $(98.95\%-x) \text{ SnO}_2 + 1.00\% \text{ Co}_3\text{O}_4 + 0.05\% \text{ Sb}_2\text{O}_5 + x\% \text{ CaCO}_3$  y  $(98.95\%-x) \text{ SnO}_2 + 1.00\% \text{ Co}_3\text{O}_4 + 0.05\% \text{ Nb}_2\text{O}_5 + x\% \text{ CaCO}_3$ , donde  $x = 0.00, 0.10, 0.50$  y  $1.00$ .

### 2.1 Pesado y mezclado de polvos

Los reactivos utilizados fueron grados analíticos de  $\text{SnO}_2$  (Aldrich),  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (Aldrich),  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  (Aldrich),  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (Aldrich),  $\text{CaCO}_3$  (Baker). Los equivalentes en masa de los porcentajes molares se calcularon siguiendo el procedimiento descrito en el Anexo A para un lote de 5 gramos, usando datos de la *Tabla Periódica de los Elementos* de Mosqueira [66]. Las cantidades pesadas de reactivos para cada sistema se presentan en la Tabla 2-1. Una vez conocidas las cantidades de cada compuesto se realizó su pesado mediante una balanza analítica OHAUS Voyager Pro modelo VP214CN (Figura 2-1).

Tabla 2-1. Cantidades de los reactivos, en gramos, para lotes de 5 gramos.

Sistema % $\text{CaCO}_3$	$\text{SnO}_2 \cdot \text{Co}_3\text{O}_4 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot \text{CaCO}_3$				$\text{SnO}_2 \cdot \text{Co}_3\text{O}_4 \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{CaCO}_3$			
	0.0	0.1	0.5	1.0	0.0	0.1	0.5	1.0
Reactivo								
$\text{SnO}_2$	4.9153	4.9120	4.8987	4.8819	4.9163	4.9129	4.8996	4.8829
$\text{Co}_3\text{O}_4$	0.0794	0.0794	0.0795	0.0797	0.0794	0.0794	0.0795	0.0797
$\text{Sb}_2\text{O}_5$	0.0054	0.0054	0.0054	0.0054	--	--	--	--
$\text{Nb}_2\text{O}_5$	--	--	--	--	0.0044	0.0044	0.0044	0.0044
$\text{CaCO}_3$	0.0000	0.0033	0.0165	0.0331	0.0000	0.0033	0.0166	0.0331



Figura 2-1. Balanza analítica OHAUS modelo Voyager Pro VP214CN.

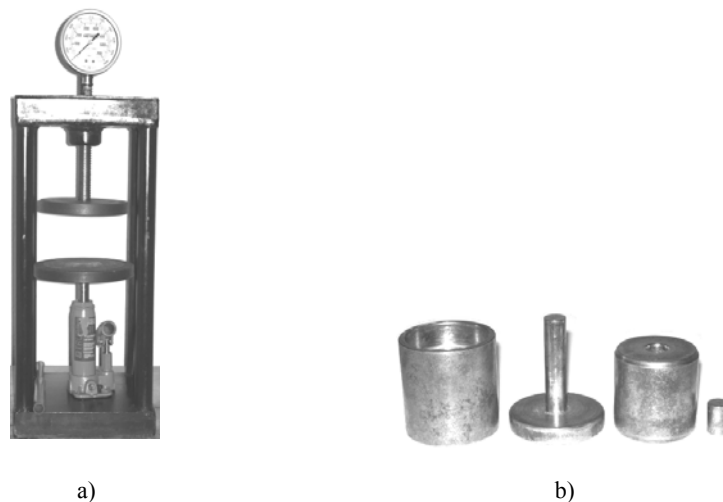


**Figura 2-2. Equipo de mezclado: a) molino planetario, b) contenedor y c) bolas.**

A continuación, los polvos de cada sistema fueron mezclados en seco en un molino planetario RETSCH modelo PM100, usando un contenedor de ágata de 50 ml con 10 bolas del mismo material, de 10 mm de diámetro cada una, durante 20 minutos a 400 revoluciones por minuto (Figura 2-2). Las mezclas resultantes fueron depositadas en recipientes esterilizados.

## 2.2 Conformado

Los polvos mezclados fueron pesados en cantidades de 0.4 gramos, que luego fueron conformadas por prensado axial en un molde cilíndrico (Figura 2-3) a 158 MPa para formar pastillas en verde de 10 mm de diámetro y aproximadamente 1 mm de espesor. Tras el conformado, las pastillas en verde fueron desvastadas en sus caras planas para eliminar las crestas generadas por los bordes del molde. En seguida fueron pesadas nuevamente para conocer la pérdida de masa por conformado.



**Figura 2-3. Equipo para conformado: a) prensa y b) molde.**



## 2.3 Sinterización

Posteriormente, las muestras fueron sinterizadas en atmósfera oxidante a 1350 °C y 1450 °C durante 1 hora, y enfriadas a razón de 5 °C/min, en un horno tubular Linberg Blue M modelo STF55433C-1 (Figura 2-4). Para introducirlas en el horno, las pastillas se colocaron sobre una placa de alúmina. Con el fin de evitar que las muestras se contaminasen, una capa de polvo de SnO<sub>2</sub> separaba cada pastilla de la placa. Después del sinterizado, las muestras fueron pulidas para eliminar las partículas de SnO<sub>2</sub> adheridas durante la sinterización. También se realizaron mediciones de su diámetro y espesor.



Figura 2-4. Muestra en verde colocada en la cama de SnO<sub>2</sub> y horno para sinterizado.

Ya que los hornos usados en la sinterización y en la formación de electrodos, lo que se describe más adelante, son eléctricos, la energía térmica es generada por el flujo de una corriente eléctrica a través de un resistor. La energía generada por unidad de tiempo (o potencia,  $P$ ) se calcula mediante la siguiente expresión:

$$P = IV \quad (2.1)$$

donde  $I$  es la corriente eléctrica que fluye por el resistor y  $V$  la diferencia de potencial eléctrico entre sus terminales. Las unidades de  $P$  son los watts (W). Al combinar la ecuación 2.1 con la ecuación 1.1 se obtienen las siguientes expresiones equivalentes.

$$P = I^2 R \quad (2.1a)$$

$$P = \frac{V^2}{R} \quad (2.1b)$$

## 2.4 Caracterización de las muestras

Después de la sinterización, las muestras fueron sometidas a diferentes ensayos: medición de la densidad, determinación de la contracción lineal, caracterización eléctrica y caracterización microestructural.

### 2.4.1 Medición de la densidad

La densidad de las muestras sinterizadas se determinó de acuerdo al principio de Arquímedes, mediante el uso de la balanza analítica y un juego de accesorios para medición de densidad (Figura 2-5). Para la medición de la densidad se requiere de un líquido auxiliar de densidad conocida; el líquido auxiliar usado fue agua destilada. Las pastillas fueron medidas en el aire y después en el líquido auxiliar. La densidad de las pastillas se calcula entonces a partir de la siguiente ecuación:

$$\rho = \frac{w}{w - w_l} \rho_l \quad (2.2)$$

donde  $\rho$  es la densidad de la pastilla,  $w$  su peso en el aire,  $w_l$  su peso en el líquido auxiliar y  $\rho_l$  la densidad del líquido auxiliar [67]. El desarrollo de esta expresión se encuentra en el Anexo B.

Para tener un valor más preciso de la densidad, las mediciones fueron hechas a tres pastillas para cada composición. Los valores de densidad reportados corresponden a los promedios de estas mediciones.

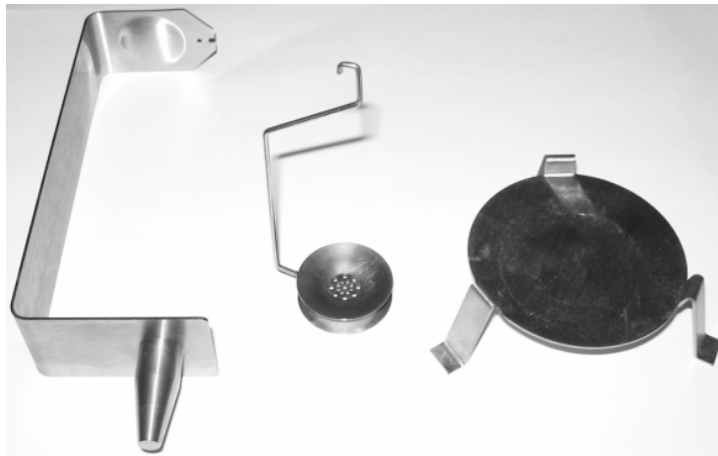


Figura 2-5. Accesorios para medición de la densidad.

### 2.4.2 Determinación de la contracción lineal

La contracción lineal  $\gamma$  fue calculada a partir de la siguiente ecuación:

$$\gamma = \frac{D - D_0}{D_0} \quad (2.3)$$

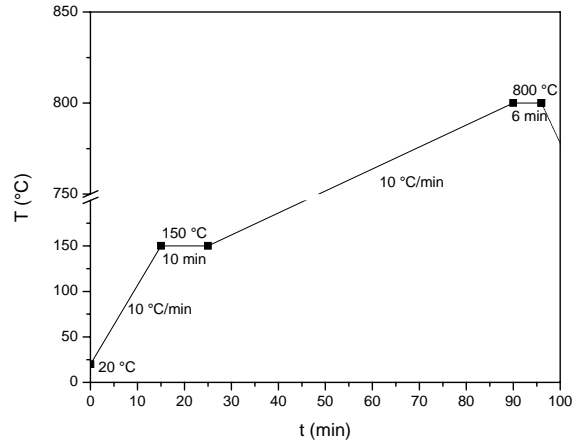
donde  $D$  el diámetro de la pastilla sinterizada y  $D_0$  es el diámetro de la pastilla en verde. Para todas las muestras,  $D_0$  tiene un valor de 10 mm.

### 2.4.3 Caracterización eléctrica

La caracterización eléctrica de las muestras requiere que éstas tengan electrodos en sus extremos. Para formar los electrodos se aplicó una capa de pintura de plata (Heraeus DT1723) en las superficies planas de las pastillas sinterizadas, seguida de un tratamiento térmico a 800 °C en un horno Thermolyne modelo 47900 (Figura 2-6). Después, con ayuda de una lija, se removieron los residuos de pintura de la superficie lateral de las pastillas.



a)

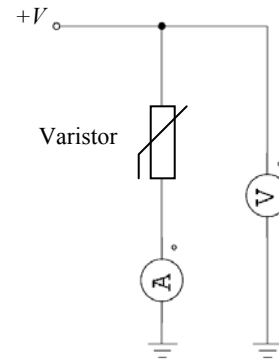


b)

Figura 2-6. Equipo para realizar tratamiento térmico para formar electrodos en las pastillas: a) horno y b) ciclo térmico.



a)



b)

Figura 2-7. Equipo utilizado en la caracterización eléctrica: a) unidad de medición de alto voltaje, b) circuito eléctrico esquemático.

Para conocer la respuesta eléctrica  $V-I$  de las pastillas fue usada una unidad de medición de alto voltaje Keithley 237 (Figura 2-7), mediante la cual se aplicó una serie de voltajes de valores conocidos en los electrodos de las pastillas para conocer los respectivos valores de corriente eléctrica generada. La respuesta eléctrica  $V-I$  fue convertida a  $E-J$  mediante las siguientes ecuaciones.

$$E = \frac{V}{d} \quad (2.4)$$

$$J = \frac{I}{\frac{1}{4}\pi D^2} \quad (2.5)$$

donde  $E$  es el campo eléctrico,  $V$  es el voltaje,  $d$  es el espesor de la pastilla,  $J$  la densidad de corriente,  $I$  la corriente eléctrica y  $D$  el diámetro de la pastilla.

El coeficiente de no linealidad fue calculado de acuerdo a la ecuación 1.6 usando los valores de densidad de corriente más cercanos a  $10 \text{ mA/cm}^2$ .

#### **2.4.4 Caracterización microestructural**

La microestructura de las pastillas sinterizadas fue analizada mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), técnica en la que los electrones de una fuente son acelerados a altas energías y enfocados hacia la muestra mediante un sistema de lentes electromagnéticas. Al incidir sobre la superficie de la muestra, el haz de electrones genera diferentes tipos de señales, aunque las más usadas para las obtener imágenes son los electrones secundarios y los electrones retrodispersados.

Las imágenes MEB presentadas en este trabajo fueron obtenidas con un microscopio electrónico de barrido Philips XL30 ESEM en las instalaciones del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados (Cinvestav), Unidad Saltillo.

### 3 Resultados y discusión

Con el fin de facilitar la lectura, en adelante los sistemas  $\text{SnO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-CaCO}_3$  y  $\text{SnO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-CaCO}_3$  también serán llamados sistemas Sb y Nb, respectivamente.

#### 3.1 Sistema $\text{SnO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-CaCO}_3$

La adición de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  al  $\text{SnO}_2$  induce modificaciones en la concentración de vacancias de oxígeno ( $V_O$ ), las cuales son responsables de la densificación del  $\text{SnO}_2$ . Para explicar cómo se modifica la estructura del  $\text{SnO}_2$  al agregar  $\text{CaCO}_3$  es necesario considerar la descomposición térmica de éste, de acuerdo a las siguientes reacciones.

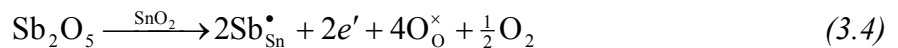


Dado que las muestras fueron sinterizadas a temperaturas mayores a  $950^\circ\text{C}$ , puede afirmarse que a dichas temperaturas sólo existe CoO. La siguiente reacción ha sido propuesta para explicar el efecto del CoO en la estructura del  $\text{SnO}_2$  [60, 68, 69].



De acuerdo con la ecuación anterior, los iones de cobalto provocan un incremento en la concentración de vacancias de oxígeno, lo que permite la difusión en estado sólido y la densificación del material.

Respecto al  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ , la siguiente reacción ha sido propuesta para explicar su efecto en la estructura del  $\text{SnO}_2$  [70, 71].



Debido a que la adición de  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  no genera nuevas vacancias, no se espera que mejore la densidad del material. No obstante, el  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  actúa como donador de electrones incrementando la conductividad eléctrica del  $\text{SnO}_2$ ; en otras palabras, la sustitución de  $\text{Sn}^{+4}$  por  $\text{Sb}^{+5}$ , crea un nivel aceptor en la estructura de bandas del  $\text{SnO}_2$ .

Por otra parte, los resultados obtenidos muestran que la adición de  $\text{CaCO}_3$  también afecta la densidad de las muestras sinterizadas. Sin embargo, al igual que el  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , el  $\text{CaCO}_3$  sufre una descomposición térmica expresada por la siguiente reacción [16].



Lo anterior indica que a las temperaturas de sinterización empleadas se lleva a cabo una solución sólida sustitucional entre  $\text{SnO}_2$  y  $\text{CaO}$ . De esta manera, una posible reacción es:



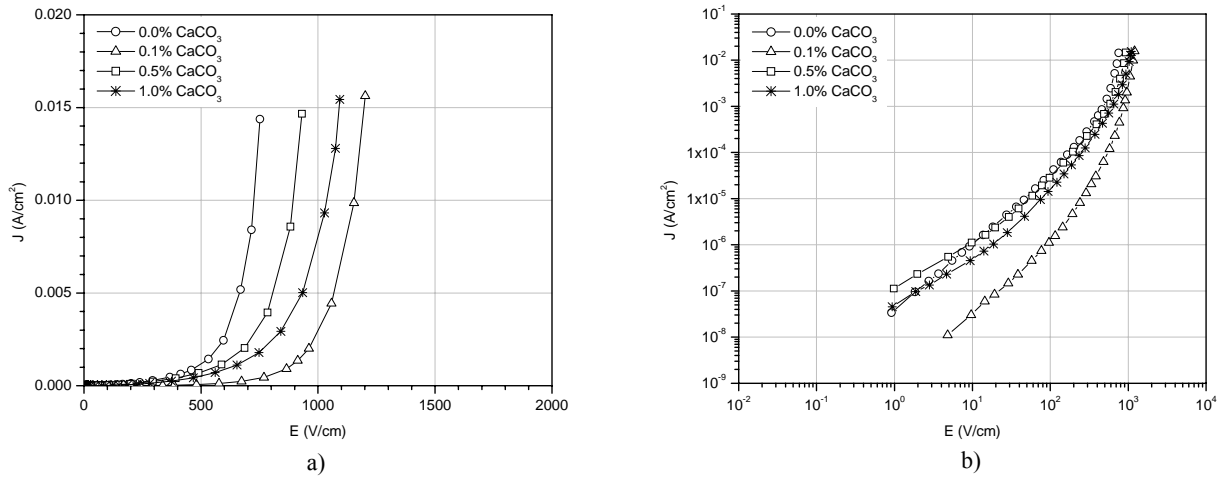


Figura 3-1. Respuesta  $E$ - $J$  de muestras dopadas con Sb sinterizadas a 1350 °C: a) escala lineal, b) escala logarítmica.

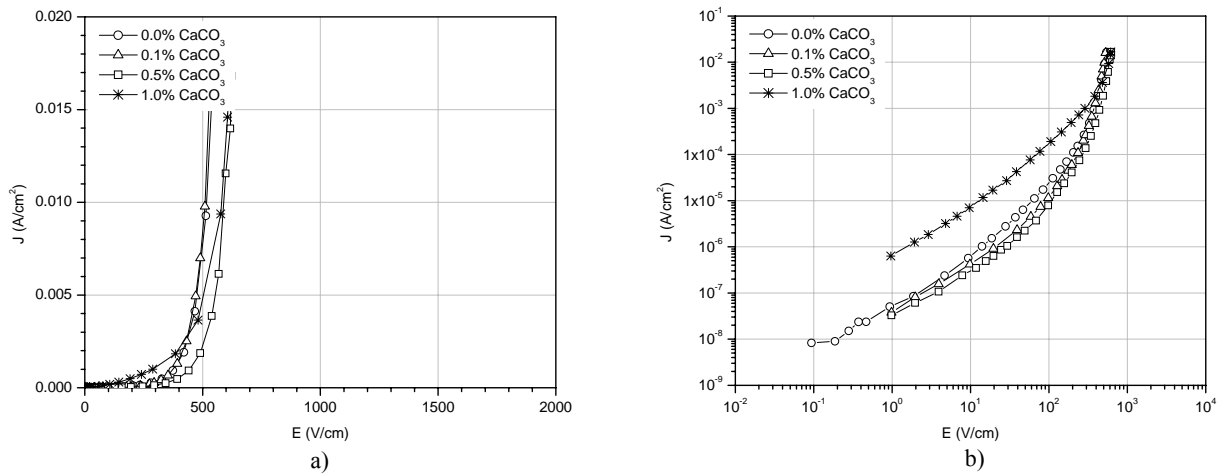


Figura 3-2. Respuesta  $E$ - $J$  de muestras dopadas con Sb sinterizadas a 1450 °C: a) escala lineal, b) escala logarítmica.

Tabla 3-1. Propiedades del sistema  $\text{SnO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-CaCO}_3$ .

% $\text{CaCO}_3$	1350 °C				1450 °C			
	$\alpha$	$E_c$ (V/cm)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\sigma$ ( $\Omega\cdot\text{m}$ ) <sup>-1</sup>	$\alpha$	$E_c$ (V/cm)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\sigma$ ( $\Omega\cdot\text{m}$ ) <sup>-1</sup>
0.0	10.7	481	6.64	$1.03\times 10^{-8}$	10.6	378	6.71	$7.23\times 10^{-9}$
0.1	11.3	876	6.61	$0.11\times 10^{-8}$	12.9	376	6.68	$4.77\times 10^{-9}$
0.5	9.9	561	6.66	$1.13\times 10^{-8}$	12.5	446	6.73	$3.56\times 10^{-9}$
1.0	7.1	629	6.52	$0.55\times 10^{-8}$	9.1	288	6.59	$6.59\times 10^{-8}$

$\alpha$ : Coeficiente de no linealidad  
 $E_c$ : Campo eléctrico de conmutación  
 $\rho$ : Densidad  
 $\sigma$ : Conductividad eléctrica a 1  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$

Al igual que los iones de cobalto, los iones de calcio incrementan la concentración de vacancias de oxígeno, con los mismos efectos sobre la difusión en estado sólido y la densificación del SnO<sub>2</sub>.

La respuesta eléctrica  $E$ - $J$  a temperatura ambiente de los sistemas dopados con Sb para diferentes concentraciones de CaCO<sub>3</sub> se presentan en la Figura 3-1 y en la Figura 3-2 sinterizados a 1350 °C y 1450 °C, respectivamente. Los valores de coeficiente de no linealidad y campo eléctrico de conmutación se presentan numéricamente en la Tabla 3-1 y gráficamente en la Figura 3-3. Los resultados muestran que, para ambas temperaturas de sinterización, la adición de 0.1% CaCO<sub>3</sub> mejora el comportamiento varistor del material, aumentando el valor de  $\alpha$  de 10.7 a 11.3, para una temperatura de sinterización de 1350 °C, y de 10.6 a 12.9, para 1450 °C. Sin embargo, concentraciones mayores a 0.1 % CaCO<sub>3</sub> degradan la no linealidad del material. Incluso los valores de  $\alpha$  generados por las concentraciones de 0.5 % y 1.0 % de CaCO<sub>3</sub> son inferiores a los presentados cuando no se agrega CaCO<sub>3</sub>. Es evidente que las muestras sinterizadas a 1450 °C presentan un mejor comportamiento varistor que las que fueron sinterizadas a 1350 °C. Respecto al campo eléctrico de conmutación, la Figura 3-3b muestra que la adición de CaCO<sub>3</sub> aumenta, en general, el valor de  $E_c$ . Al contrario del coeficiente de no linealidad, los valores del campo eléctrico de conmutación disminuyen al

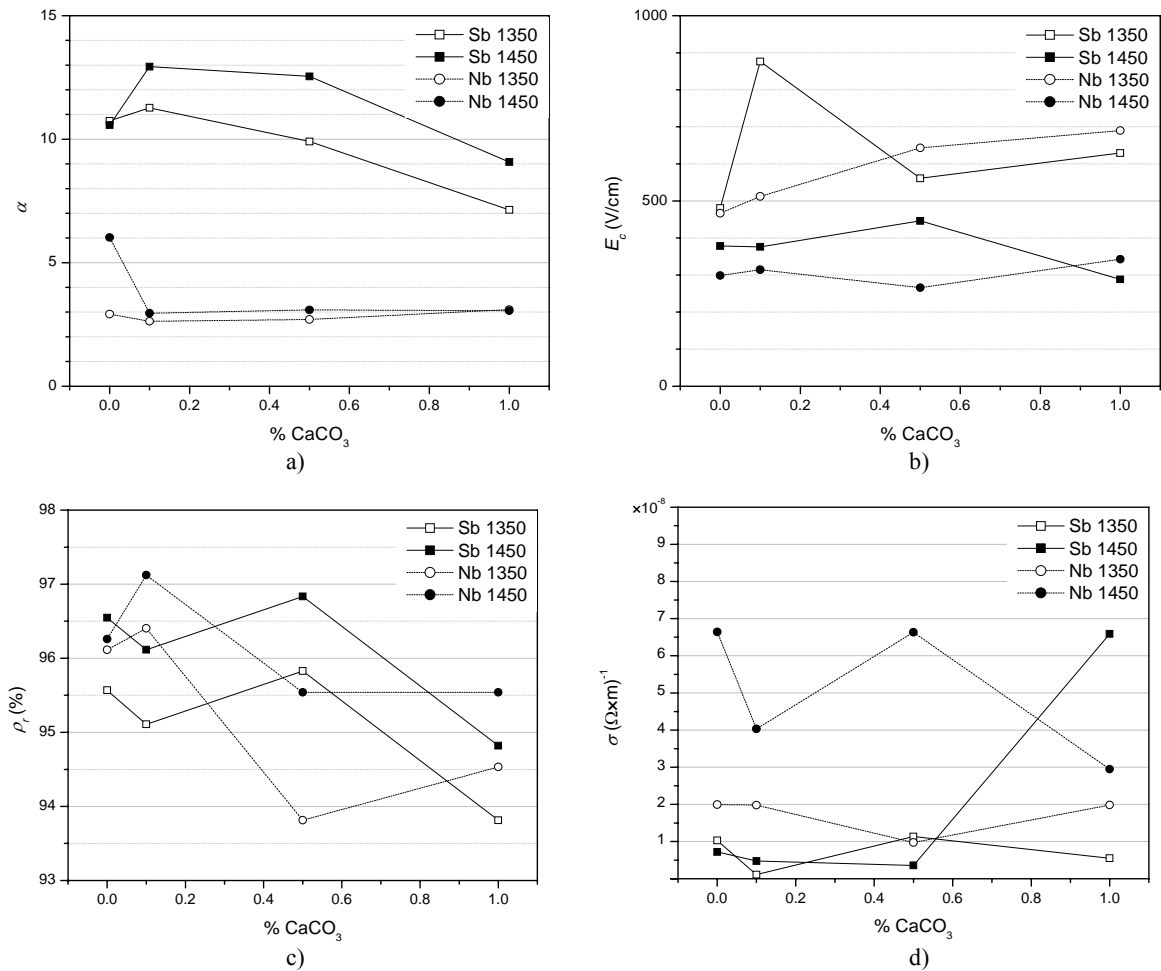
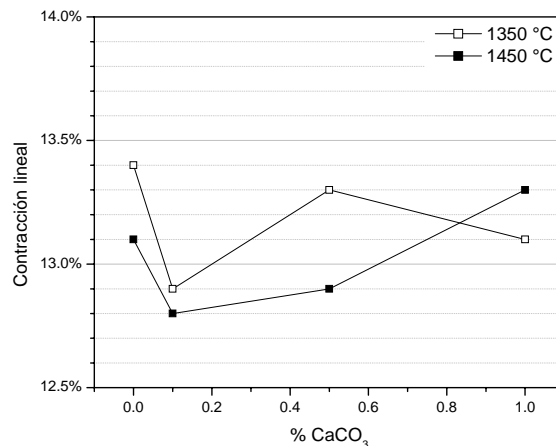


Figura 3-3. Efecto de la concentración de CaCO<sub>3</sub> y temperatura de sinterización sobre: a) coeficiente de no linealidad, b) campo eléctrico de conmutación, c) densidad relativa, y d) conductividad eléctrica a 1  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , para ambos sistemas.



**Figura 3-4. Efecto del CaCO<sub>3</sub> y la temperatura de sinterización sobre la contracción lineal del sistema SnO<sub>2</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CaCO<sub>3</sub>.**

aumentar la temperatura de sinterización, lo cual se atribuye a un mayor crecimiento en la estructura granular del material.

Los materiales varistores, como tales, varían su conductividad eléctrica  $\sigma$  al variar el campo eléctrico aplicado. Para mostrar tal variación, se calcularon las conductividades eléctricas de los sistemas estudiados a partir de la ecuación 1.3. Los sistemas de Sb presentan valores medios de  $\sigma$ , calculados a  $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , de  $7.07 \times 10^{-9} (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$  cuando son sinterizados a  $1350 \text{ }^\circ\text{C}$ , y  $2.04 \times 10^{-9} (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$  cuando se sinterizan a  $1450 \text{ }^\circ\text{C}$ . Sus conductividades medias respectivas calculadas a  $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$  son  $1.08 \times 10^{-6} (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$  y  $1.83 \times 10^{-6} (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$ , es decir, tuvieron una variación de 3 y 2 órdenes de magnitud, respectivamente. Las conductividades calculadas a  $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  se presentan en la Tabla 3-1 y en la Figura 3-3d.

Los valores de densidad se presentan numéricamente en la Tabla 3-1. En la Figura 3-3c se presentan gráficamente los valores de densidad relativa para diferentes concentraciones de CaCO<sub>3</sub> y temperaturas de sinterización. Puede verse que para ambas temperaturas la densidad máxima se alcanza con 0.5% CaCO<sub>3</sub> y que 1.0% CaCO<sub>3</sub> genera la menor densidad. La variación de los valores de densidad sigue la misma tendencia para ambas temperaturas de sinterización. Sin embargo, las densidades más altas fueron obtenidas a  $1450 \text{ }^\circ\text{C}$  ya que la temperatura favorece la difusión de las partículas que forman los materiales.

Al igual que la densidad, la contracción se debe a la formación de vacancias de oxígeno en la estructura cristalina del material. La variación de la contracción lineal en función de la concentración de CaCO<sub>3</sub> y de la temperatura de sinterización se muestra gráficamente en la Figura 3-4.

En la Figura 3-5 se presenta la microestructura de dos muestra sinterizada a  $1350 \text{ }^\circ\text{C}$  dopadas sin CaCO<sub>3</sub> y con 0.1% CaCO<sub>3</sub>, respectivamente. Puede observarse que ambas muestras presentan poros (zonas oscuras) en regiones intergranulares, siendo mayor la porosidad en la muestra que contiene 0.1 % CaCO<sub>3</sub>, lo que es consistente con una menor densidad como se aprecia en la Figura 3-3c. Nótese también el efecto de la adición de CaCO<sub>3</sub> sobre la granulometría del material: la muestra a la que se le añadió 0.1% CaCO<sub>3</sub> presenta granos de menor tamaño que los de la muestra sin CaCO<sub>3</sub>. La menor granulometría se refleja en un aumento del campo eléctrico de conmutación (ver Figura 3-3b y Tabla 3-1).



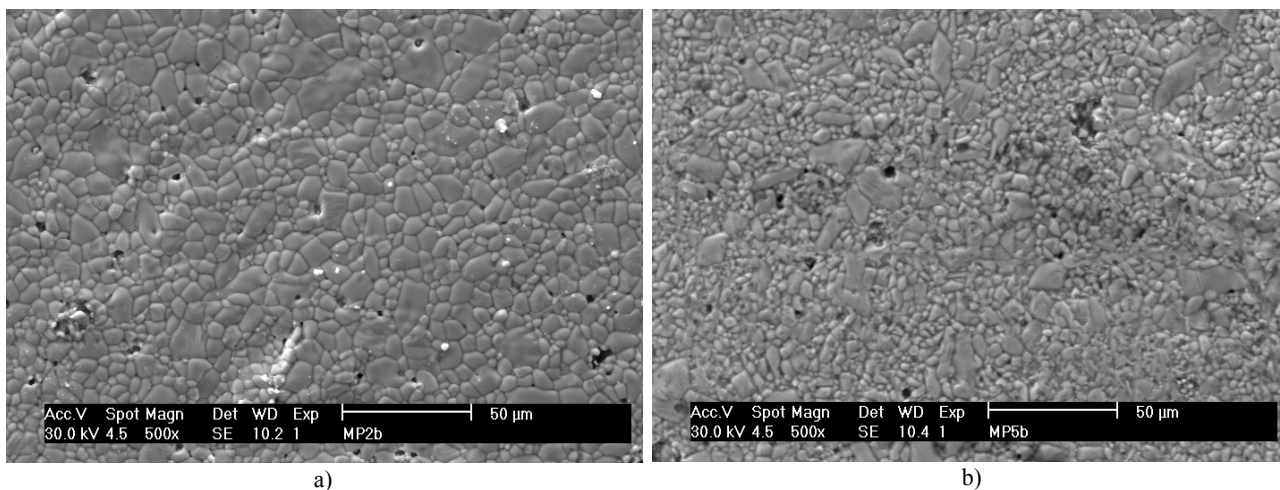


Figura 3-5. Imágenes obtenidas por MEB que presentan la estructura granular de dos muestras sinterizadas a 1350 °C con: a) 0%  $\text{CaCO}_3$  y b) 0.1%  $\text{CaCO}_3$ .

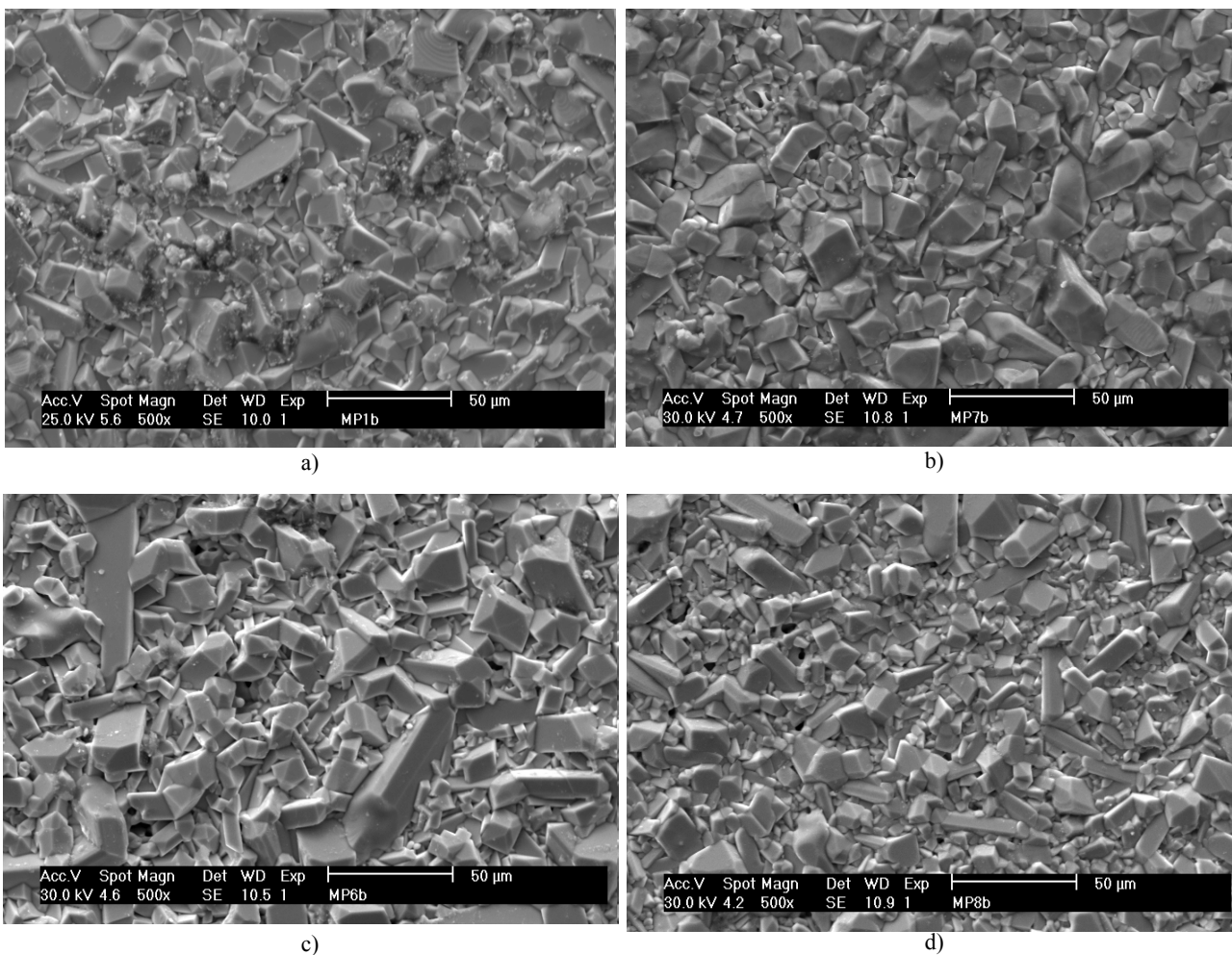


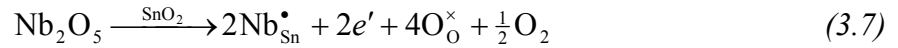
Figura 3-6. Imágenes obtenidas por MEB de los sistemas  $\text{SnO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-CaCO}_3$  sinterizados a 1450 °C para diferentes concentraciones de  $\text{CaCO}_3$ : a) 0.0 %, b) 0.1 %, c) 0.5 % y d) 1.0 %.

Por otra parte, en la Figura 3-6 se presenta las microestructuras de los sistemas  $\text{SnO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-CaCO}_3$ , sinterizados a  $1450\text{ }^\circ\text{C}$ , para diferentes concentraciones de  $\text{CaCO}_3$ . Se observa que las muestras presentan la misma morfología, aunque la muestra dopada con  $0.5\%$   $\text{CaCO}_3$  presentan granos de tamaño ligeramente mayor, lo que puede deberse a aglomerados de polvo generados durante el mezclado o a que la superficie ampliada no era representativa del material. También puede apreciarse que la muestra dopada con  $1.0\%$   $\text{CaCO}_3$  presenta granos de menor tamaño, lo cual es consistente con su alto campo eléctrico de conmutación, respecto a las demás muestras sinterizadas a la misma temperatura. Es importante notar el efecto de la temperatura sobre la granulometría del material, ya que las muestras sinterizadas a  $1350\text{ }^\circ\text{C}$  presentan granos de menor tamaño que las que fueron sinterizadas a  $1450\text{ }^\circ\text{C}$ . Asimismo, los poros disminuyeron con el aumento de la temperatura de sinterización.

### 3.2 Sistema SnO<sub>2</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CaCO<sub>3</sub>

Al igual que en los sistemas dopados con Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, la densificación de los sistemas SnO<sub>2</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CaCO<sub>3</sub> se atribuye al aumento en la concentración de vacancias inducido por la adición de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> al SnO<sub>2</sub> de acuerdo a las ecuaciones 3.1, 3.2 y 3.3.

El efecto de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en la estructura cristalina del SnO<sub>2</sub> ha sido explicado mediante la siguiente reacción [69].



De acuerdo a la ecuación anterior, la adición de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> no genera nuevas vacancias, por lo que no se espera que mejore la densidad del material. Sin embargo, el Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> actúa como donador de electrones incrementando la conductividad eléctrica del SnO<sub>2</sub>; es decir, la sustitución de Sn<sup>+4</sup> por Nb<sup>+5</sup>, crea un nivel aceptor en la estructura de bandas del SnO<sub>2</sub>.

Al igual que en los sistemas dopados con Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, los resultados obtenidos muestran que la adición de CaCO<sub>3</sub> afecta la densidad de las muestras sinterizadas. Como ambos sistemas fueron sinterizados a la misma temperatura, la descomposición térmica del CaCO<sub>3</sub> en CaO y CO<sub>2</sub> se efectúa de acuerdo a la reacción 3.5. El efecto del CaO en la concentración de vacancias de oxígeno en estructura del SnO<sub>2</sub> fue explicado en la ecuación 3.6.

La respuesta eléctrica *E-J* a temperatura ambiente de los sistemas SnO<sub>2</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CaCO<sub>3</sub> para diferentes concentraciones de CaCO<sub>3</sub> se presenta en la Figura 3-7 y en la Figura 3-8 sinterizados a 1350 °C y 1450 °C, respectivamente. Los valores de coeficiente de no linealidad y campo eléctrico de conmutación se presentan numéricamente en la Tabla 3-2 y gráficamente en la Figura 3-3. Los resultados muestran que, para ambas temperaturas de sinterización, la adición de 0.1% CaCO<sub>3</sub> degrada el comportamiento eléctrico no óhmico del material, disminuyendo el valor de  $\alpha$  de 2.9 a 2.6, para una temperatura de sinterización de 1350 °C, y de 6.0 a 3.0, para 1450 °C. No obstante, concentraciones mayores a 0.1 % CaCO<sub>3</sub> mejoran ligeramente la no linealidad de las muestras sinterizadas a 1350 °C, mientras que los valores de  $\alpha$  de las muestras sinterizadas a 1450 °C se mantienen prácticamente constantes. A pesar de esto, las muestras que no fueron dopadas con CaCO<sub>3</sub> presentan mayores coeficientes de no linealidad que aquellas a las que se le agregó este dopante.

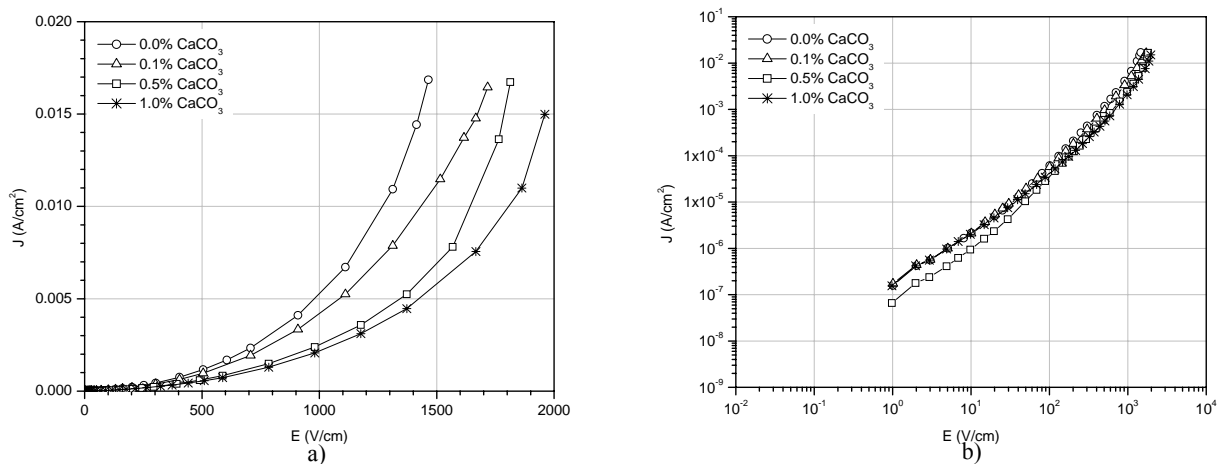


Figura 3-7. Respuesta *E-J* de muestras dopadas con Nb sinterizadas a 1350 °C: a) escala lineal, b) escala logarítmica.

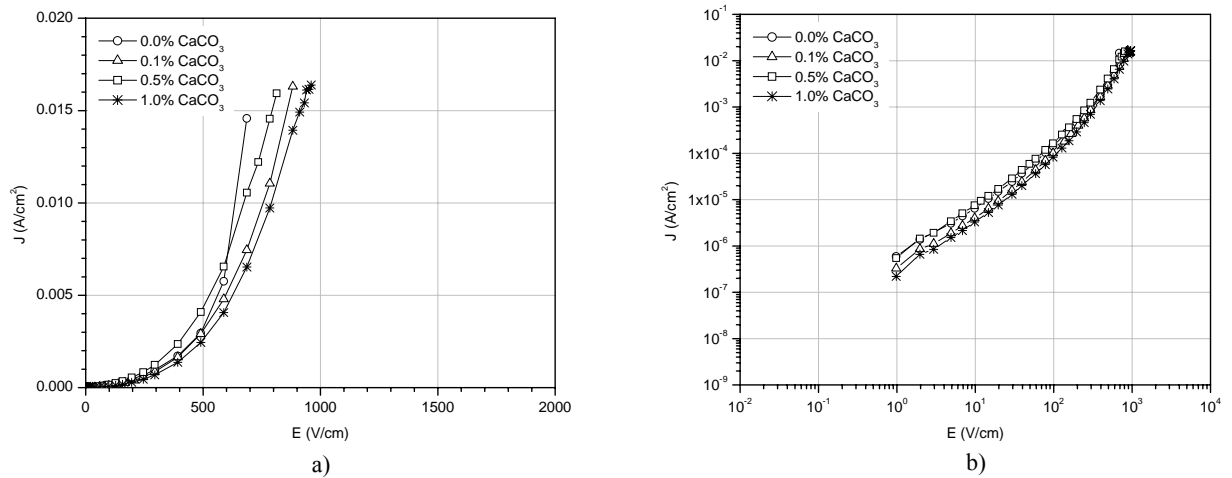


Figura 3-8. Respuesta  $E$ - $J$  de muestras dopadas con Nb sinterizadas a 1450 °C: a) escala lineal, b) escala logarítmica.

Tabla 3-2. Propiedades del sistema  $\text{SnO}_2$ - $\text{Co}_3\text{O}_4$ - $\text{Nb}_2\text{O}_5$ - $\text{CaCO}_3$ .

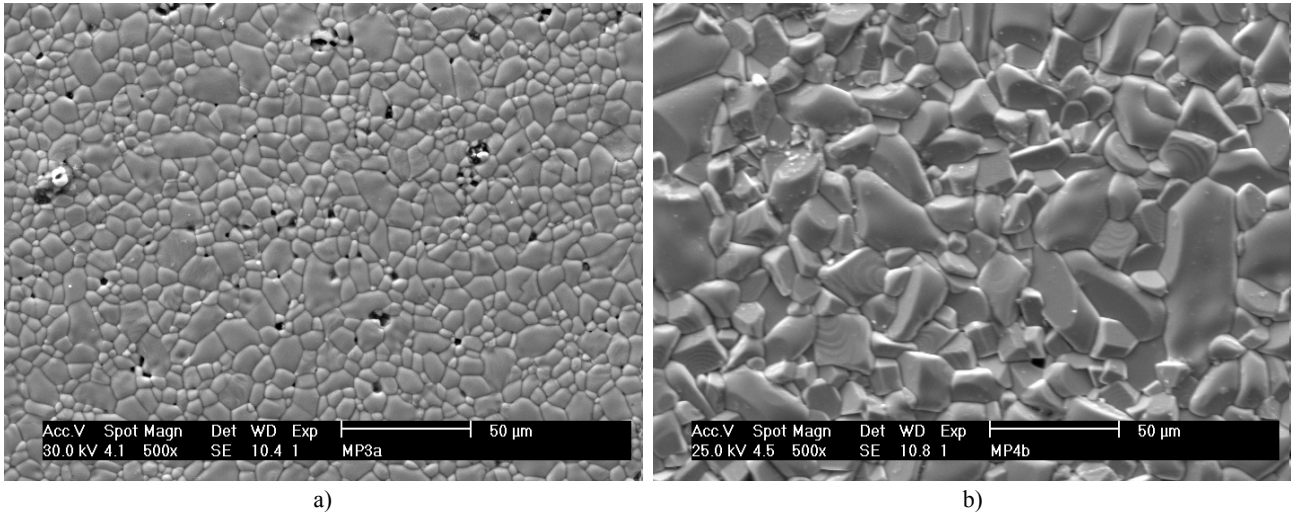
% $\text{CaCO}_3$	1350 °C				1450 °C			
	$\alpha$	$E_c$ (V/cm)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\sigma$ ( $\Omega\cdot\text{m}$ ) <sup>-1</sup>	$\alpha$	$E_c$ (V/cm)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\sigma$ ( $\Omega\cdot\text{m}$ ) <sup>-1</sup>
0.0	2.9	467	6.68	$1.99\times 10^{-8}$	6.0	299	6.69	$6.64\times 10^{-8}$
0.1	2.6	512	6.70	$1.98\times 10^{-8}$	3.0	314	6.75	$4.03\times 10^{-8}$
0.5	2.7	643	6.52	$9.74\times 10^{-9}$	3.1	266	6.64	$6.63\times 10^{-8}$
1.0	3.1	690	6.57	$1.98\times 10^{-8}$	3.1	343	6.64	$2.95\times 10^{-8}$

$\alpha$ : Coeficiente de no linealidad  
 $E_c$ : Campo eléctrico de conmutación  
 $\rho$ : Densidad  
 $\sigma$ : Conductividad eléctrica a 1  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$

También resulta evidente que las muestras sinterizadas a 1450 °C presentaron un mejor comportamiento varistor que las sinterizadas a 1350 °C.

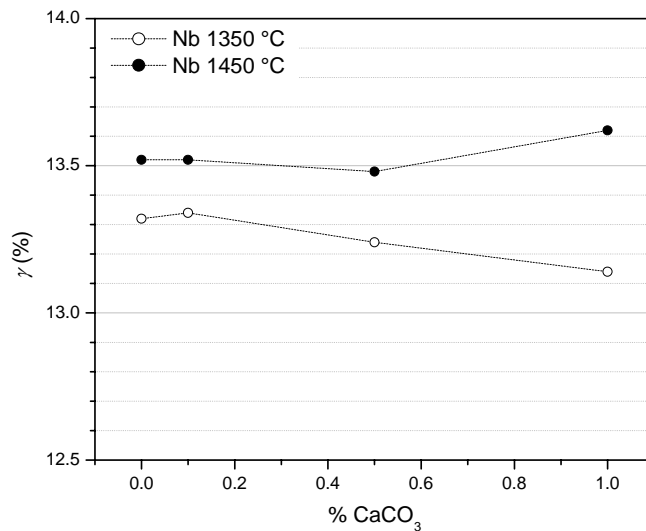
Al igual que en los sistemas de Sb, la adición de  $\text{CaCO}_3$  a los sistemas de Nb aumenta el campo eléctrico de conmutación cuando son sinterizados a 1350 °C, mientras que cuando se sinteriza a 1450 °C los valores de  $E_c$  son relativamente constantes. Nuevamente, las muestras sinterizadas a 1450 °C presentan los valores de  $E_c$  más bajos debido a un mayor crecimiento de grano promovido por una mayor temperatura. En la Figura 3-9 se muestra este crecimiento para dos muestras sin  $\text{CaCO}_3$  sinterizadas a 1350 °C y 1450 °C. También se observa una disminución en los poros de las muestras sinterizadas a 1450 °C, lo que está relacionado con su mayor densidad.

Las conductividades eléctricas de los sistemas de Nb también fueron medidas a 1  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  y a 10  $\text{mA}/\text{cm}^2$ . Estos valores se presentan en la Tabla 3-2 y en la Figura 3-3d. Para las muestras sinterizadas a 1350 °C la conductividad media a 1  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  fue de  $1.73\times 10^{-8}$  ( $\Omega\cdot\text{m}$ )<sup>-1</sup> y de  $6.59\times 10^{-7}$  ( $\Omega\cdot\text{m}$ )<sup>-1</sup> a 10  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , es decir, la conductividad eléctrica tuvo una variación de 1 orden de magnitud. A 1450 °C, la conductividades eléctricas medias de las pastillas fueron de  $5.06\times 10^{-8}$  ( $\Omega\cdot\text{m}$ )<sup>-1</sup> a 1  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , y  $1.40\times 10^{-6}$  ( $\Omega\cdot\text{m}$ )<sup>-1</sup> a 10  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , es decir, presentaron una variación de 2 órdenes de magnitud en promedio.



**Figura 3-9. Micrografías MEB de dos muestras dopadas con Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sin la adición de CaCO<sub>3</sub>, sinterizado a: a) 1350 °C y b) 1450 °C.**

Los valores de densidad se presentan numéricamente en la Tabla 3-2, mientras que en la Figura 3-3c se presentan gráficamente los valores de densidad relativa para diferentes concentraciones de CaCO<sub>3</sub> y temperaturas de sinterización. Independientemente de la temperatura de sinterización, la densidad de los sistemas dopados con Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> aumenta al agregar 0.1% CaCO<sub>3</sub>, disminuyendo cuando se agregan concentraciones mayores a ésta. Nuevamente, las densidades más altas fueron obtenidas a 1450 °C. La contracción de las muestras se presentan en la Figura 3-10.



**Figura 3-10. Efecto del CaCO<sub>3</sub> y la temperatura de sinterización sobre la contracción lineal del sistema SnO<sub>2</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CaCO<sub>3</sub>.**

## 4 Conclusiones

En general, el procesamiento ofrece muchas oportunidades de mejora. El mezclado puede mejorarse optimizando las variables velocidad y tiempo de molienda. El empleo de alguna sustancia líquida como medio de mezclado podría evitar la adhesión de pérdida de polvo con la pérdida que conlleva. Sin embargo, el empleo de un medio líquido hace necesaria una operación más: la eliminación de dicho líquido. La pérdida de polvo durante el conformado puede reducirse mejorando las tolerancias del molde. La calidad de la pieza en verde puede mejorarse mediante la optimización de la presión de conformado y la adición de alguna sustancia ligante, lo que al mismo tiempo puede reducir o eliminar los agrietamientos presentados después del sinterizado; incluso el control de la granulometría de los polvos puede ser benéfico no sólo al conformado, sino también a sus propiedades físicas. El sinterizado es otra operación que en muchos aspectos puede ser mejorada. Algunos parámetros que pueden optimizarse son la temperatura y tiempo de sinterización, velocidades de enfriamiento y calentamiento, y las atmósferas de sinterizado.

Respecto al comportamiento eléctrico, al comparar los valores de los parámetros para ambos sistemas, y tomando en cuenta que el coeficiente de no linealidad es el parámetro que mide el desempeño de un material varistor, es evidente que el sistema varistor  $\text{SnO}_2 \cdot \text{Co}_3\text{O}_4 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot \text{CaCO}_3$  es mejor que el sistema  $\text{SnO}_2 \cdot \text{Co}_3\text{O}_4 \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{CaCO}_3$ , según la formulación y el procesamiento empleado. Esta afirmación se confirma con al analizar la variación de sus conductividades eléctricas, ya que los materiales dopados con Nb presentan una variación máxima de 2 órdenes de magnitud, mientras que los dopados con Sb tuvieron una variación máxima de 3 órdenes de magnitud para el mismo rango de densidades de corriente. También se observó que para ambos sistemas, los menores campos eléctricos de conmutación se obtienen al sinterizar a 1450 °C.

### 4.1 Recomendaciones para futuros trabajos

El diseño de un material varistor, así como de cualquier otro material, resulta muy complejo debido a la cantidad de variables que intervienen. No es posible, o tal vez no es tan fácil, estudiar los efectos de todas las variables en un solo trabajo de investigación, sino solamente de algunas, fijando como constantes a otras. Gran parte de los artículos consultados se enfocan principalmente al estudio de los efectos de variables como la temperatura, velocidad, tiempo y atmósfera de sinterización, sobre los parámetros eléctricos de los varistores. Sin embargo, existen otras cuyo efecto es recomendable estudiar; por ejemplo la granulometría de los polvos, el uso ligantes y la presión de conformado. En cualquier caso, cada investigación ayudará a obtener el mejor material al menor costo.

## 5 Referencias

1. R. Chang, W. College, "Química", 7ª Edición, p. 812, McGraw-Hill, 2002.
2. D. R. Askeland, "Ciencia e ingeniería de los materiales", 3ª Edición, Internacional Thomson Editores, 1998.
3. H. Warson, C. A. Finch, "Applications of Synthetic Resin Latices", Vol.1, Wiley, 2001.
4. M. P. Groover, "Fundamentos de manufactura moderna. Materiales, procesos y sistemas" Prentice-Hall, México, 1997.
5. J. M. Smith, H. C. Van Ness, M. M. Abbott, "Introducción a la termodinámica en Ingeniería Química", 5ª Edición, McGraw-Hill, México, 1997.
6. S. H. Maron, C. F. Prutton, "Fundamentos de Físicoquímica", Limusa, México, 1980.
7. M. R. Cassia-Santos, V. C. Sousa, M. M. Oliveira, P. R. Bueno, W. K. Bacelar, M. O. Orlandi, C. M. Barrado, J. W. Gomes, E. Longo, E. R. Leite, J. A. Varela, "Cerâmicas eletrônicas a base de SnO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>", CERÂMICA **47** [303] (2001).
8. D. R. Clarke, "Varistor Ceramics", J. Am. Ceram. Soc., **82** [3] 485–502 (1999).
9. E. A. Mari, "Los materiales cerámicos", 1ª Edición, Ed. Alsina, 1998.
10. D. Halliday, R. Resnick, K. S., "Física", 4ª Edición, CECOSA, México, 1994.
11. W. D. Callister, Jr., "Fundamentals of Materials Science and Engineering: An Integrated Approach", 2ª Edición, Wiley-VCH, 2004.
12. J. M. Albella, J. M. Martínez-Duart, "Fundamentos de electrónica física y microelectrónica", Addison-Wesley/Universidad Autónoma de Madrid 1996.
13. J. Singh, "Dispositivos semiconductores", McGraw-Hill, México 1997.
14. B. G. Streetman, "Solid state electronic devices", Prentice-Hall, U.S.A. 1990.
15. A. Bar-Lev, "Semiconductors and electronic devices", Prentice-Hall International, USA 1984.
16. W. D. Kingery, H. K. Bowen, D. R. Uhlmann, "Introduction to ceramics", 2ª Edición, Wiley, 1976.
17. B. G. Yacobi, "Semiconductors materials. An introduction to basic principles", Kluwer Academic Publishers, New York, 2003.
18. M. Peiteado, "Varistores cerámicos basados en óxido de cinc", Artículo de revisión, Bol. Soc. Esp. Ceram. V., **44** [2] 77-87 (2005).
19. F. D. Martzloff, L. M. Levinson, "Surge-Protective Devices", pp. 275-305 en "Electronic ceramics: Properties, devices and Applications", editado por L. M. Levinson, Marcel Dekker. New Cork, 1988.
20. P. R. Bueno, M. M. Oliveira, M. R. Cassia-Santos, E. Longo, S. M. Tebcherani, J. A. Varela, "Varistores à base de SnO<sub>2</sub> estado da arte e perspectivas", CERÂMICA **46** [299] (2000).
21. T. K. Gupta, "Application of zinc oxide varistors", J. Am. Ceram. Soc. **73** [7] 1817-1840 (1990).
22. K. Ueno, W. Sakamoto, T. Yogo, S. Hirano, "Processing of novel strontium titanate-based thin-film varistors by chemical solution deposition", J. Am. Ceram. Soc. **86** [1] 99-104 (2003).
23. C. Li, J. Wang, X. Wang, H. Chen, W. Su, "Nonlinear electrical properties of Ta-doped titania capacitor-varistor ceramics", Materials Chemistry and Physics **74** 187-191 (2002).
24. H. R. Philipp, L. M. Levinson, "High-temperature behavior of ZnO-based ceramic varistor", J. Appl. Phys. **50** [1] (1979).
25. M. Houabes, S. Bernik, C. Talhi, A. Bui, "The effect of aluminium oxide on the residual voltage of ZnO varistors", Ceramics International **31** 783-789 (2005).
26. V. Tohver, S. L. Morissette, J. A. Lewis, "Direct-write fabrication of zinc oxide varistors", J. Am. Ceram. Soc. **85** [1] 123-128 (2002).
27. V. Ravi, S. K. Date, "Non-linear I-V characteristics of doped Sn<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (0.0 < x < 0.25) system", Bull. Mater. Sci. **24** [5] 483-485 (2001).
28. W. X. Wang, J. F. Wang, H. C. Chen, W. B. Su, G. Z. Zang, "Effects of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the properties of (Co, Nb)-doped SnO<sub>2</sub> varistors", Mater. Sci. and Eng. B99 470-474 (2003).
29. W. X. Wang, J. F. Wang, H. C. Chen, W. B. Su, B. Jiang, G. Z. Zang, C. M. Wang, P. Qi, "Effects of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the properties of (Co, Nb)-doped SnO<sub>2</sub> varistors", J. Phys. D: Appl. Phys. **36** 1040-1043 (2003).
30. M. O. Orlandi, P. R. Bueno, E. R. Leite, E. Longo, "Nonohmic behavior of SnO<sub>2</sub>·MnO<sub>2</sub>-based ceramics", Materials Research **6** [2] 279-283 (2003).

31. Y. Wang, J. Wang, H. Chen, W. Zhong, P. Zhang, H. Dong, L. Zhao, "Electrical properties of SnO<sub>2</sub>-ZnO-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> varistor system", *J. Phys. D: Appl. Phys.* **33** 96-99 [2000].
32. M. M. Oliveira, P. R. Bueno, E. Longo, J. A. Varela, "Influence of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CeO<sub>2</sub> on the nonlinear properties of SnO<sub>2</sub> multicomponent varistor", *Materials Chemistry and Physics* **74** 150-153 (2002).
33. M. R. C. Santos, P. R. Bueno, E. Longo, J. A. Varela, "Effect of oxidizing and reducing atmospheres on the electrical properties of dense SnO<sub>2</sub>-based varistors", *J. Eu. Ceram. Soc.* **21** 161-167 (2001).
34. C. J. Frosch, "Improved Silicon Carbide Varistors", *Bell Lab. Rec.*, **32**, 336-40 (1954).
35. H. F. Diemel, "Silicon Carbide Varistors: Properties and Construction", *Bell Lab. Rec.*, **34**, 407-11 (1956).
36. M. Matsuoka, T. Masuyama, Y. Iida, "Voltage Nonlinearity of Zinc Oxide Ceramics Doped with Alkali-Earth Metal Oxide", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **8**, 1275-76 (1969).
37. M. Matsuoka, "Nonohmic Properties of Zinc Oxide Ceramics", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **10** [6] 736-46 (1971).
38. K. O. Magnusson, W. Wiklund, "Interface formation of Bi on ceramic ZnO: a simple model varistor grain boundary", *J. Appl. Phys.* **76** [11] 7405-7409 (1994).
39. S. Tanaka, C. Akita, N. Ohashi, J. Hawaii, H. Haneda y J. Tanaka, "Chemical state analysis of grain boundaries in ZnO varistors", *J. Solid State Chem.* **105** [1] 36-43 (1993).
40. J. Kim, T. Kimura, T. Yamaguchi, "Sintering of zinc oxide doped with antimony oxide and bismuth oxide", *J. Am. Ceram. Soc.* **72** [8] 1390-1395 (1989).
41. R. Einzinger, "Metal Oxide Varistors," *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **17**, 299-321 (1987).
42. M. Inada, "Crystal Phases of Nonohmic Zinc Oxide Ceramics," *Jpn. J. Appl. Phys.* **17** [1] 1-10 (1978).
43. K. Mukae, "Zinc oxide varistors with praseodymium oxide", *Am. Ceram. Soc. Bull.* **66** [9] 1329-1331 (1987).
44. M. F. Yan, W. W. Rhodes, "Preparation and properties of TiO<sub>2</sub> varistor", *Appl. Phys. Lett.* **40** [6] 536-537 (1982).
45. M. Fujimoto, Y. M. Chiang, A. Roshko, W. D. Kingery, "Microstructure and Electrical Properties of Sodium-Diffused and Potassium-Diffused SrTiO<sub>3</sub> Barrier-Layer Capacitors Exhibiting Varistor Behavior", *J. Am. Ceram. Soc.* **68** [1] C300 1985.
46. T. R. N. Kutty, V. Ravi, "Varistor property of n-BaTiO<sub>3</sub> based current limiters" *Appl. Phys. Lett.* **59** (21), 18 Nov. 1991.
47. R. Moreno, "Tendencias en el conformado de suspensiones cerámicas", *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio* **39** [5] 601-608 (2000).
48. J. A. Aguilar-Martínez, M. B. Hernández, A. B. Glot, A. Durán-Régules, M. I. Pech-Canul, "Effect of CaO, SrO and BaO addition on the microstructure and varistor properties of SnO<sub>2</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ceramics", *Memorias del 28 Cong. Int. de Metalurgia y Materiales, Inst. Tecn. de Saltillo*, 2006.
49. S. Y. Chu, T. M. Yan, S. L. Chen, "Analysis of ZnO varistors prepared by the sol-gel method", *Ceram. Int.* **26** 733-737 (2000).
50. J. E. Rodríguez-Páez, C. Moure, P. Durán, J. F. Fernández, "Método de precipitación controlada de ZnO: Estudio de las diferentes etapas", *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.* **37** [2-3] 187-192 (1998).
51. J. L. Almorós Alberó, "A operação de prensagem: técnicas e sua aplicação industrial. Parte I: O preencimento das cavidades do molde", *Cerâmica Industrial*, **5** [5] (2000).
52. J. L. Almorós Alberó, "A operação de prensagem: técnicas e sua aplicação industrial. Parte III: Variáveis do processo de compactação", *Cerâmica Industrial*, **6** [1] (2001).
53. A. Odriozola, I. Ochoa, M. Gutiérrez, "Moldeo por inyección de cerámicas", *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio* **33** [5] 267-271 (1994).
54. Z. M. Jarzebski, J. P. Marton, "Physical properties of SnO<sub>2</sub> materials. I. Preparation and defect structure", *J. Electrochem. Soc.* **123** [7] (1976).
55. S. C. Tsang, C. D. A. Bulpitt, P. C. H. Mitchell, A. J. Ramírez-Cuesta, "Some New Insights into the Sensing Mechanism of Palladium Promoted Tin (IV) Oxide Sensor", *J. Phys. Chem. B*, **105** [24] (2001).
56. J. A. Cerri, E. R. Leite, E. Longo, J. A. Varela, "Sinterização do SnO<sub>2</sub> ativada por MnO<sub>2</sub>", *CERÂMICA* **43** [281-282] (1997).
57. A. B. Glot, "The conduction of SnO<sub>2</sub> based ceramics", *Inorganic Mater.*, **20**, pp. 1522-1523, (1984).
58. A. B. Glot, A.P. Zlobin, "The non-Ohmic conduction of tin dioxide based ceramics", *Inorganic Mater.*, **25**, pp. 274-276, (1989).
59. S. A. Piarano, P. R. Bueno, E. Longo, J. A. Varela, "A new SnO<sub>2</sub>-based varistor system", *J. Mater. Sci. Lett.*, **14** 692-694 (1995).
60. J.A. Cerri, E.R. Leite, D. Guovea, E. Longo, J.A. Varela, "Effect of cobalt(II) oxide and manganese(IV) oxide on sintering of tin(IV) oxide", *J. Am. Ceram. Soc.* **79** [3] 799-804 (1996).
61. A. C. Antunes, S. R. M. Antunes, S. A. Piarano, M. R. Rocha, E. Longo, J. A. Varela, "Nonlinear electrical behaviour of the SnO<sub>2</sub>-CoO-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> system", *J. Mater. Sci. Lett.* **17** 577-579 (1998).



62. C. P. Li, J. F. Wang, W. B. Su, H. C. Chen, W. X. Wang, D. X. Zhuang, L. Xu, "Non linear electrical properties of cobalt doped  $\text{SnO}_2 \cdot \text{Ni}_2\text{O}_3 \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$  varistors", *Eur. Phys. J. AP* **16**, 3-9 (2001).
63. W. X. Wang, J. F. Wang, H. C. Chen, W. B. Su, G. Z. Zang, "Electrical nonlinearity of (Cu, Ni, Nb)-doped  $\text{SnO}_2$  varistors system", *Mater. Sci. and Eng. B* **99** 457-460 (2003).
64. 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  $\text{SnO}_2$  varistor", *Materials Letters* **60** 1554-1557 (2006).
65. 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  $\text{SnO}_2$ -based varistors", *Mater. Chem. And Physics* **90** 1-9 (2005).
66. S. Mosqueira R., S. Mosqueira P. R., "Tabla periódica de los elementos", Editorial Patria, México 2000.
67. "Voyager<sup>®</sup> Pro. Manual de instrucciones", Ohaus Corporation.
68. M. S. Castro, C. M. Aldao, "Characterization of  $\text{SnO}_2$ -varistors with different additives", *J. Eur. Ceram. Soc.* **18** 2233-2239 (1998).
69. R. Parra, C. M. Aldao, J. A. Varela, M. S. Castro, "The Role of Oxygen Vacancies on the Microstructure Development and on the Electrical Properties of  $\text{SnO}_2$ -Based Varistors", *Journal of Electroceramics* **14**, 149-156, (2005).
70. J. A. Aguilar-Martínez, M. B. Hernández, A. B. Glot, G. Ramírez-Lucero, M. I. Pech-Canul, "Effect of  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  doping and sintering temperature on varistor properties of  $\text{SnO}_2$ - $\text{Co}_3\text{O}_4$ -based ceramics", *Memorias del 28 Cong. Int. de Metalurgia y Materiales, Inst. Tecn. de Saltillo*, 2006.
71. S. R. Dhage, V. Choube, V. Ravi, "Nonlinear I-V characteristics of doped  $\text{SnO}_2$ " *Materials Science and Engineering B* **110** 168-171 (2004).



## Anexo A. Conversión de unidades: porcentaje molar a porcentaje en masa

La formulación de un sistema varistor se presenta en porcentaje molar; sin embargo, para realizarlos físicamente es necesario conocer el equivalente en masa de la fórmula para un tamaño de lote específico. En este anexo se describe el procedimiento para realizar tal conversión.

Considere un sistema de  $n$  compuestos con la siguiente fórmula:

$$x_1C_1 + x_2C_2 + \dots + x_nC_n \quad (A1)$$

donde  $C_i$  denota los compuestos constituyentes y  $x_i$  sus respectivos porcentajes molares.

Las masas moleculares,  $m_i$ , de cada compuesto,  $C_i$ , se calcula de la siguiente manera:

$$m_i = a_{i1}M_{i1} + a_{i2}M_{i2} + \dots \quad (A2)$$

donde  $a_{ij}$  y  $M_{ij}$  representan a los subíndices y masas atómicas, respectivamente, de los elementos que forman el compuesto  $C_i$ .

Los porcentajes en masa, denotados por  $n_i$ , se calculan con la siguiente ecuación.

$$n_i = \frac{x_i m_i}{\sum x_i m_i} \quad (A3)$$

Para un tamaño de lote denotado por  $L$ , la cantidad de cada compuesto que debe usarse es  $n_i L$ .

## Anexo B. Ecuación para medir la densidad

La densidad  $\rho$  es una propiedad intensiva de la materia definida como el cociente entre la masa  $m$  y el volumen  $V$  de un cuerpo (ecuación B1).

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (B1)$$

De acuerdo con el principio de Arquímedes, un cuerpo sumergido en un líquido pierde una cantidad de peso igual al peso del líquido que desplaza. Para determinar la densidad del cuerpo sólido se requiere conocer la densidad del líquido auxiliar ( $\rho_l$ ) y los pesos del cuerpo en el aire ( $w$ ) y en el agua ( $w_l$ ). La pérdida de peso  $E$  del cuerpo se calcula por la ecuación B2.

$$E = w - w_l \quad (B2)$$

Por otra parte, el peso  $w$  de un cuerpo es el producto de su masa por la aceleración de la gravedad  $g$  (ecuación B3).

$$w = mg \quad (B3)$$

Al sumergir un cuerpo de masa  $m$  en un líquido de densidad  $\rho_l$ , el volumen de agua que desplaza es igual al volumen  $V$  del cuerpo. En términos de la densidad y masa  $m_l$  del líquido auxiliar, el volumen del cuerpo se expresa por la ecuación B4.

$$V = \frac{m_l}{\rho_l} \quad (B4)$$

Al despejar  $m$  de la ecuación B3 y sustituirlo en la ecuación B1 se obtiene la siguiente expresión:

$$\rho = \frac{w/g}{V} = \frac{w/g}{m_l/\rho_l} = \frac{w\rho_l}{m_l g} \quad (B5)$$

El término del denominador en la ecuación B5 es igual al peso del líquido desplazado, que es igual a la pérdida de peso del cuerpo cuando está sumergido en el líquido. Esto es,

$$E = m_l g = w - w_l. \quad (B6)$$

Al sustituir la ecuación B6 en la ecuación B5 se tiene la siguiente expresión.

$$\rho = \frac{w}{w - w_l} \rho_l \quad (B7)$$

La ecuación B7 permite determinar la densidad de un cuerpo sólido conociendo la densidad del líquido auxiliar y los pesos del cuerpo en el aire y en el líquido auxiliar.

