

## Tesis de Posgrado

# Contribución al estudio de la cerámica de titanato de bario

González González, Luis

1957

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias  
Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

**Cita tipo APA:**

González González, Luis. (1957). Contribución al estudio de la cerámica de titanato de bario. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0934\\_GonzalezGonzalez.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0934_GonzalezGonzalez.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

González González, Luis. "Contribución al estudio de la cerámica de titanato de bario". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1957.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0934\\_GonzalezGonzalez.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0934_GonzalezGonzalez.pdf)

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

"Contribución al Estudio de la Cerámica del titanato de bario"

Resumen de la tesis para optar al título de Doctor en Química

Año 1957

*Res. de Tes. : 901*

Luis González. *gonzalez*

Las cerámicas dieléctricas a base de titanato de bario  
han adquirido extraordinaria importancia en los últimos tiempos  
por su elevada constante y su pequeña variación con la temperatura,  
pero además de estas, presenta otras propiedades que hacen de ella  
uno de los cuerpos más estudiados en los últimos tiempos. Así se utiliza  
para medir velocidades de proyectiles por sus propiedades piezoeléctricas  
que posee, para condensadores en televisión, por sus propiedades magnéticas.

Tomando en cuenta esta extraordinaria importancia, nos proponemos  
obtener estas cerámicas a base de materias primas disponibles o de  
próxima fabricación en el país.

En base a nuestra experiencia las siguientes sales: nitrato de bario,  
nitrito de bario, óxido de bario y óxido de titanio.

A lo largo de toda la serie de experiencias tenemos en cuenta  
cuatro variables: tiempo, temperatura, composición de las mezclas y  
variación de estas con distintas sales de bario. Teniendo en cuenta  
estas variables, realizamos una primera serie de experiencias en las  
cuales variamos la temperatura desde 1000 hasta 1300° C. y el tiempo  
desde 1 a 4 horas. La composición de las mezclas la hacemos variar  
en la relación 2-1; 1-1; 1-1. En todas las mezclas de sales de bario  
y óxido de titanio respectivamente, al mismo tiempo que hacemos  
variar las diversas sales.

Además en esta serie de experiencias obtenemos titanatos de bario,  
como probamos disolviendo la mezcla con  $\text{ClH}$ , diluente  $\text{HCl}$  y  
añadiendo  $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , concentrado, no obtenemos masas de aspecto  
de porcelana, por lo que realizamos una segunda serie de experiencias.

---

Segunda serie empleamos temperaturas más elevadas  
1350, hasta los 1400°C. y el tiempo de 12 horas, sien-  
do las iguales a las de la serie anterior.

Los resultados obtenidos en esta serie son francamente  
buenos. pues a medida que la temperatura se va elevando los  
productos resultantes van adquiriendo dureza, hasta lograr una  
composición óptimas.

En las temperaturas comprendidas entre 1350° y 1400°C., la  
relación molar de  $1BaO$  y  $1TiO_2$ , nos da productos  
de porcelana, y sin porosidades.

Entre las mezclas sobre todo las de nitratos al en-  
sayar se ven con formación de abundantes cristales, en los  
cuallos del microscopio, podemos identificar la forma cúbica  
regional, características de esta clase de compuestos.

El único resultado negativo de estos ensayos, está en el  
hecho que el refractario empleado, refractario de baja alú-  
mina. Fue atacado por las mezclas reaccionantes; pero este  
defecto, los subsanamos empleando en otra serie de en-  
sayos, refractarios de alta alúmina y baja po-

En esta serie además de variar el refractario aumentamos  
el tiempo de permanencia en el horno con lo cual los productos  
mejoran en su aspecto.

Entre los resultados de esta serie de ensayos y para  
obtener mejor la composición para obtener cerámicas de al-  
ta dieléctrico realizamos una última experiencia, esta  
vez en el horno industrial.

En estos ensayos hacemos variar la composición % en mo-  
do de obtener productos francamente buenos. Siendo el de

... que corresponde a la composición, 50% de Ba.  
1-1 de Ti O2 en moles.

En esta dejamos apuntado anteriormente, por microscopio,  
... identificar cristales en las variedades en que este  
... titanato de bario, cristaliza, siendo la composición  
... de bario y óxido de titanio, los que más abundan-  
... en la muestra presente.

La curva de la constante dieléctrica nos indica que aque-  
... cuya composición se aproxima a la de la fórmula  
Ba Ti 1/2 son las que la presentan más elevada.

En conclusión. Se puede obtener titanato de bario sin  
... en estado sólido una sal de bario y óxido de  
... .

La reacción se va incrementando a medida que se eleva la  
... .

Esta es una temperatura óptima para la obtención de cerá-  
... titanato de bario para usos industriales.

El tiempo de permanencia en los hornos de reacción es una  
... importante.

Las eselas cuya composición se acerquen a las de la fór-  
... Ti 1/2. (Ba O, Ti O2 en relación 1-1 , en moles) son las  
... mayor constante dieléctrica.

*Handwritten signature*

*Handwritten signature*

FCEN-BA

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

CONTRIBUCION AL ESTUDIO DE LA CERAMICA  
DE TITANATO DE BARIO

TESIS

para optar al título de Doctor en Química

Año 1957

Luis González *GONZALEZ*

TESIS 934

1944

ms. espose

Mi mayor reconocimiento al Doctor Horacio J. Margharities por la dirección y el estímulo que en todo momento me prestó.-



Introducción

Nos proponemos en el presente trabajo, obtener cerámicas de titanato de bario, para usos industriales, a partir de materias primas nacionales o de próxima fabricación en el país.

Aunque el titanato de bario, se conoce desde 1886, según los trabajos de Bougois, quien intentó utilizarlo como pigmento, en realidad ha sido en estos últimos años, donde se le ha encontrado verdadera aplicación, con el desarrollo de la industria electrónica, aplicándose en usos tan diversos como sorprendentes; así se utiliza en condensadores de barrido en Televisión; como modulador de amplitudes y de frecuencias; en termostatos de regulación automática de temperatura; para medir la velocidad de proyectiles; en aparatos memorizadores, etc.

A pesar de la gran cantidad de trabajos realizados sobre estos compuestos de bibliografía de que hemos podido disponer es bastante escasa, no tanto en lo referente a las propiedades como en los procedimientos de obtención.

Siendo los rusos, los alemanes, los japoneses, los norteamericanos e ingleses los que han hecho un estudio más a fondo tanto en la parte teórica como en la utilización práctica de estos compuestos.

Daremos a continuación una pequeña reseña de sus principales propiedades antes de pasar a la descripción de los resultados experimentales obtenidos por nosotros.

COMPONENTES EN EL SISTEMA BaO-TiO<sub>2</sub>

Desde las primeras referencias que hemos podido encontrar, Mellor, hasta las publicaciones más recientes de Kubo y Shirinki, solamente hemos hallado aparte del BaO-TiO<sub>2</sub>, las de cinco compuestos distintos que correspondan a la fórmula general XBaO y TiO<sub>2</sub>.

Así Mellor en su Enciclopedia (1), hace referencia a los trabajos de Bourgois, respecto a un cuerpo obtenida, calentando en exceso de BaCl<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> y BaCO<sub>3</sub>.

A este cuerpo que al cristalizar, le atribuye la forma pseudo-cúbica lo describo como de color amarillo, de grandensidad y de extraordinario índice de refracción, asignándole la fórmula Ba<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>8</sub>.

Trabajos posteriores permiten afirmar que este compuesto corresponde a la fórmula BaTiO<sub>3</sub> (BaO-TiO<sub>2</sub>) en su forma tetragonal.

Pascal (2) cita un trabajo de Billy y Zumber (3), quienes describen un cuerpo como correspondiente a la fórmula BaO-TiO<sub>2</sub>, preparado de la misma forma que Bourgois y que consideran el pigmento más opaco en estado puro.

Además de este compuesto, actualmente bastante estudiado, se conocen el Ba<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> (2BaO-TiO<sub>2</sub>) indentificado por Rooksby (4), el BaTiO<sub>3</sub> (BaO-TiO<sub>2</sub>) por Megaw (5), el BaTi<sub>4</sub>O<sub>8</sub> (BaO<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub>) también por Megaw (6), el Ba<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (2BaO-3TiO<sub>2</sub>) y BaTi<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (BaO-3TiO<sub>2</sub>) por Kubo y Shirinki (7). Aunque algunos de estos compuestos ofrecen dudas sobre su identidad, por no haberse podido aislar y porque las propiedades de los titanatos, como veremos mas adelante, dependen mucho del procedimiento de obtención.

EQUILIBRIO DEL SISTEMA BaO-TiO<sub>2</sub>

Es interesante el estudio del equilibrio en el sistema BaO-TiO<sub>2</sub> que aunque ofrece grandes dificultades, por la elevada temperatura de reacción y la extraordinaria reactividad de los óxidos de Titanio y Bario, sobre todo este último que a esas temperaturas impurifica los productos resultantes, El primero que representó en un diagrama los resultados fué Statton (8) y más tarde lo hacen Kubo y Shirinski.

La representación hecha por Statton (fig.1) es más sencilla, aunque como es lógico debido a errores, por los motivos expuestos (productos impurificados y por no estar tabulados los resultados obtenidos por otros

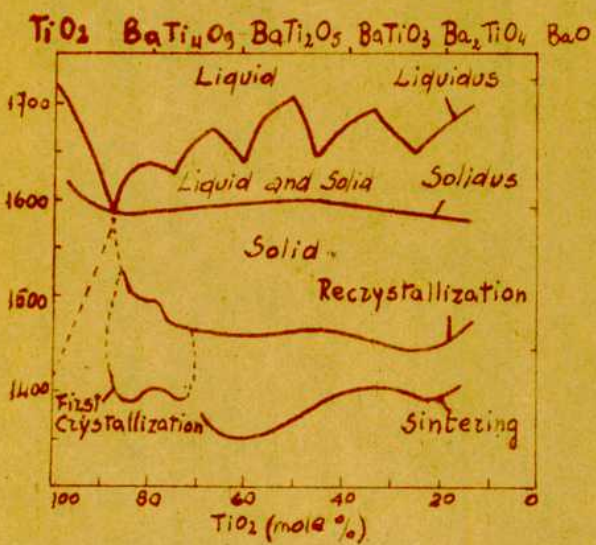


Fig. 1

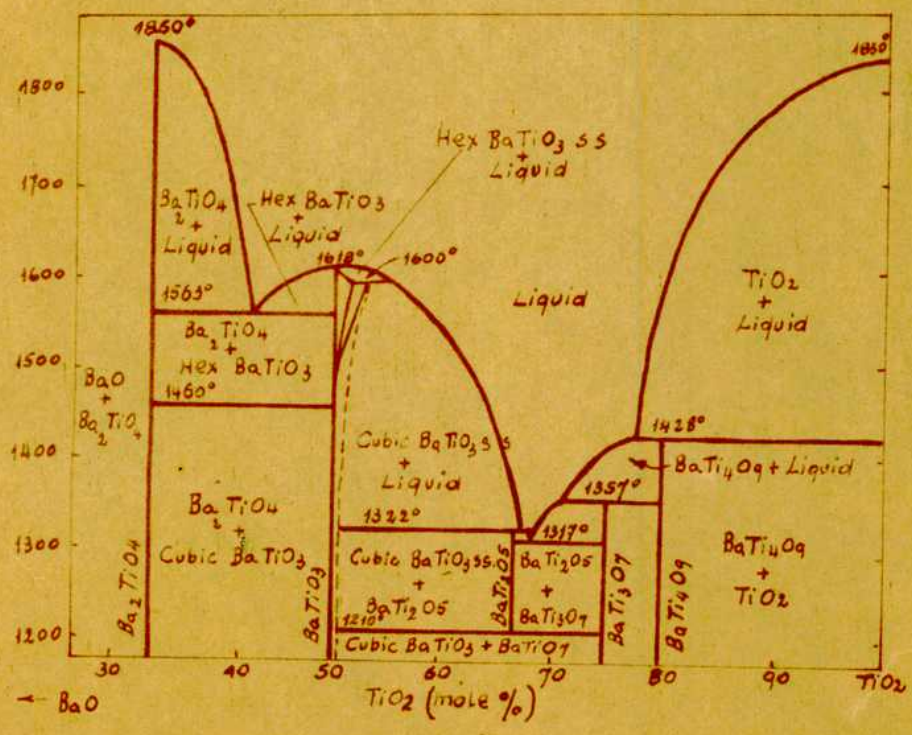


Fig. 2

investigadores), lo que no permitió a éste, un trabajo más preciso.

También es interesante el resultado obtenido del estudio con Rayos X en el equilibrio del sistema; pues con ellos se destacan dos de las más sorprendentes anomalías en esta clase de compuestos: 1) Mezclas cuya composición se supone intermedia entre dos compuestos en estado de fusión, a su vez poseen las propiedades de estas, y 2) los mismos compuestos obtenidos con diferentes métodos dan diferente diagrama con los Rayos X.

#### DIAGRAMA DE FASE

D.E. Rase y Rustun Roy (8), partiendo de datos obtenidos por ellos mismos en más de 800 muestras confeccionaron los diagramas reproducidos por nosotros en las figuras 2 y 3 que corresponden a la relación de fase en el sistema de  $\text{BaO-TiO}_2$ .

En esta diagrama se representa la temperatura en grados centígrados y el  $\text{TiO}_2$  en moles por %.

Nos encontramos con 5 compuestos en el diagrama,  $2\text{BaO-TiO}_2$ ,  $\text{BaO-TiO}_3$ ,  $\text{BaO}_2\text{-TiO}_2$  (Composición no comprobada),  $\text{BaO-3TiO}_2$  y  $\text{BaO-4TiO}_2$ .

De estos compuestos se conoce el punto de fusión del metatitanato de Bario ( $\text{BaO-TiO}_2$ ) que es de  $1618 \pm 5$  grados cent.

El ortotitanato de Bario ( $2\text{BaO-TiO}_2$ ) se ha estimado que tiene un punto de fusión de  $1700^\circ \text{C}$ . Este valor es como consignamos, una estimación, pues debido al gran poder reactivo del  $\text{BaO}$ , en la fase rica en Ba. que ataca al platino y al Rh. empleados como crisoles, no se puede asegurar que este valor,  $1700^\circ \text{C}$ ., no sea el punto de fusión de un eutéctico formado por  $\text{Ba-Pt-Rh}$ .

Por razones similares, (reactividad del  $\text{BaO}$ ), no se pueden obtener datos en compuestos más rico en  $\text{BaO}$  que el  $2\text{BaO-TiO}_2$ .

Si una muestra conteniendo 25% en moles de  $\text{TiO}_2$  se calienta desde los  $1000^\circ \text{C}$ . a los  $1400^\circ \text{C}$  y se enfría rápidamente a la temperatura ordinaria, luego, por medio de los Rayos X, la presencia de dos componentes, el ortotitanato de Bario ( $2\text{BaO-TiO}_2$ ) y el peróxido de Ba. hidratado ( $\text{BaO}_2\text{-H}_2\text{O}$ ). Esto indica que a esta temperatura el ortotitanato de Ba, está en equilibrio con el  $\text{BaO}$ .

La presencia del peróxido de Ba. hidratado se explica por la oxidación a esta temp. del óxido de Ba y su ulterior hidratación al enfriarse.

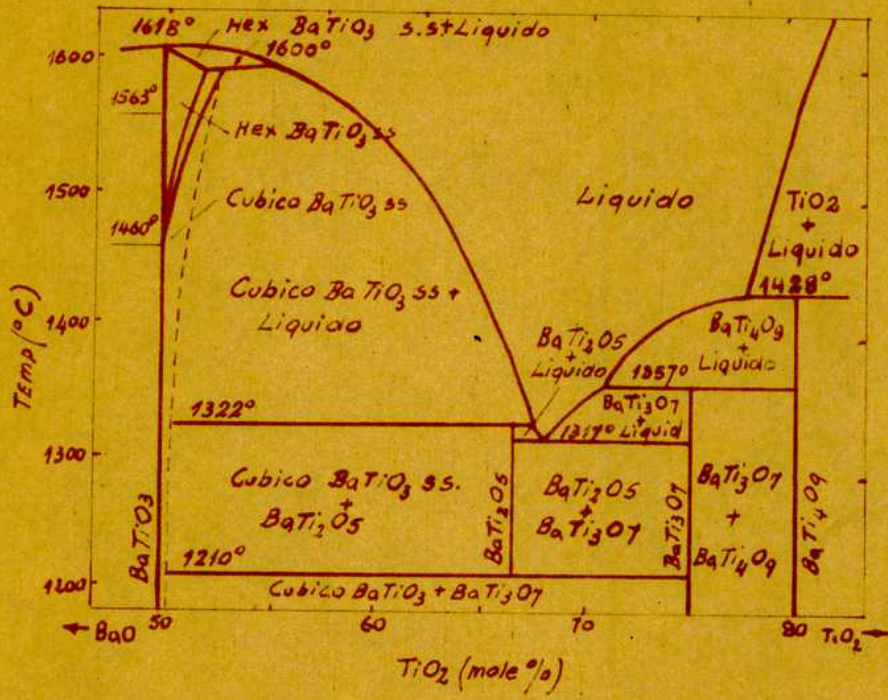


Fig. 3

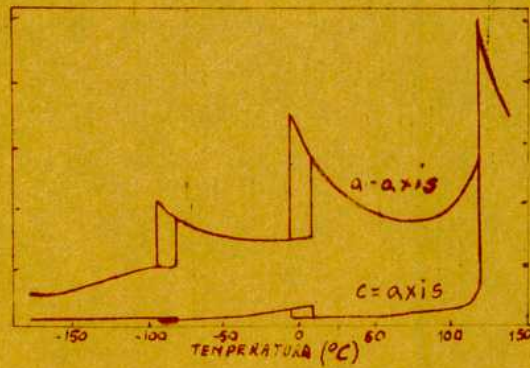


Fig. 4

No hemos encontrado referencias de que otros investigadores hayan obtenido compuestos más ricos en BaO que los aquí mencionados.

En el sistema BaO-TiO<sub>2</sub> existen dos autónticos: uno entre el 2BaO-TiO y el BaO-TiO<sub>2</sub> a 1563 grados, cuando existe una composición de 42% en moles de TiO<sub>2</sub>. El otro entre los compuestos BaO-TiO<sub>2</sub> y el BaO-TiO<sub>2</sub> de punto de fusión inesperadamente bajo 1317 C. cuando existe 67% en moles de TiO<sub>2</sub>.

La composición de estos autónticos no ha podido determinarse con exactitud.

También este diagrama presenta varios invariantes, que están dados con respecto a la temperatura por los puntos de fusión congruentes entre diferentes compuestos. Por ejemplo el compuesto BaO-4TiO<sub>2</sub> funde a 1420 C., el punto invariante se presenta cuando existe una concentración de 75% en moles de TiO<sub>2</sub> con la mezcla TiO<sub>2</sub>+ líquido, a la misma temperatura.

El compuesto BaO-3TiO<sub>2</sub> funde a 1357 °C. Esta temperatura define el punto invariante cuando el BaO-3TiO<sub>2</sub>, el BaO-4TiO<sub>2</sub> y líquido, conteniendo 71% en moles de TiO<sub>2</sub> se encuentra en equilibrio.

Otra invariante se encuentra a 1322 C. cuando están en equilibrio los compuestos BaO-TiO<sub>2</sub>, 2BaO-TiO<sub>2</sub> y líquido, conteniendo 67,5% en moles de TiO<sub>2</sub>.

Polimorfismo de Ba TiO<sub>3</sub>

De los compuestos citados, tenemos como el más estudiado por sus sorprendentes propiedades el metatitanato de Bario.

Este cuerpo posee tres variedades cristalográficas presentes a la temperatura ordinaria: la tetragonal, la cúbica y la exagonal. Existiendo además otras dos variedades estables a bajo temperaturas.

Aunque las tres primeras formas cristalográficas se pueden encontrar a la temperatura ordinaria, solamente la tetragonal, es estable a esta temperatura siendo su rango de estabilidad entre los 0° y los 120° centígrados.

De los 120° centígrados a los 1400° centígrados, es la forma cúbica la estable y desde esta temperatura en adelante la forma exagonal.

La forma tetragonal se considera como una modificación de la cúbica, en la cual uno de los ejes (eje-a) se transforma, por desplazamientos de los iones Ba.: en un eje un 1% mayor y que ahora recibe el nombre de eje-

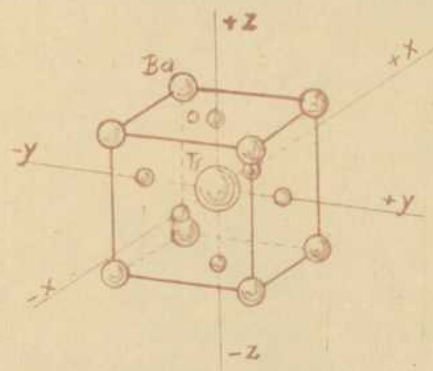


Fig. 3 bis

Cristal tipo perovskita de titanato de bario.

La estructura cúbica es del tipo de la perovskita, es decir, una red sencilla, con una fórmula peso por unidad y que tiene por parámetro (10) para el 2-valencia catión (0,0,0) y para el Oxígeno  $O_{\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2},0}$ ;  $\frac{1}{2},\frac{1}{2},0$ ). En la figura N°3, representamos el esquema de una molécula de titanato de bario.

Varios investigadores han comprobado que esta fórmula permanece invariable entre las temperaturas de 120 y 1400 cent. Así H.D, Megaw (11) investigó la estructura reticular del titanato de Bario a la temperatura de 200° centgr. Edwards (12) la investigó a 1327° y Rhodes (13) lo hizo a bajas temperaturas. Todos los valores encontrados por estos investigadores coinciden y dan como resultado una red sencilla de 4.071° A.

La forma tetragonal tiene dimensiones, medidas a 20° centgr. (14) de  $a = 3,9860 \pm 0,0005 \text{K}\mu$ ,  $c = 4,0263 \pm 0,0005 \text{K}\mu$  y la relación  $c/a = 1,0101 \pm 0,0002$ . siendo la forma cúbica de acuerdo a estas medidas, la de la forma ideal.

Como vemos esto coincide con lo expuesto anteriormente de que la forma tetragonal deriva de la cúbica por crecimiento de uno de sus ejes.

Según Von Hippel (15) la transición de la forma tetragonal a la cúbica, se puede observar por mediciones eléctricas y ver gráficamente observando la variación experimentada por la curva representando en un eje la temperatura y en el otro la constante dieléctrica o la pérdida de dicha constante.

El gráfico de la figura 4 hecho por Merz (16) se observa perfectamente este punto a lo largo de los dos ejes, eje-a y eje-c.

El estudio de la variedad exagonal es el que ha dado lugar a mayores confusiones: Megaw (17) y Mathias (18) prepararon cristales exagonales en sus intentos de obtener matatitanato de Bario puro; pero fueron Burban y Evans (19) los que determinaron la estructura de los cristales exagonales.

Sawson y Andrew (20) han realizado experiencias para demostrar la estabilidad de la fórmula a altas temperaturas.

Estos investigadores pusieron muestras tetragonal-cúbica y exagonal en un horno haciendo variar solamente el tiempo de permanencia en él, sin variar la temperatura observando que cuando la temperatura llega a



1460° C. La forma tetragonal cúbica se transforma total o parcialmente en exagonal. Dependiendo esta transformación del tiempo de permanencia en el horno.

La forma exagonal permanece inalterada en estas condiciones.

Si bajamos la temperatura de los 1460° cent. la forma exagonal se transforma en tetragonal-cúbica; mientras que la tetragonal-cúbica permanece inalterable con la única condición que este descenso de temperatura se haga lentamente.

Ahora bien, si enfriamos estas muestras rápidamente hasta la temperatura ordinaria también la forma exagonal permanece estable.

Esto se puede explicar suponiendo que en el titanato de Bario las transiciones son del tipo rápido, mientras que las inversiones son de lento perzoso. A esta lentitud de las inversiones se le puede atribuir la metaestabilidad de las formas exagonal y cúbica a la temperatura ordinaria.

Estos investigadores, Sawson y Andrews, también determinaron el punto de fusión del  $BaO-TiO_2$  en su forma exagonal, estimándola en 1618° Cnt. que coincide con el determinado por Rase y Rustum (21).

Para su determinación tomaron muestras de cristales de la forma tetragonal-cúbica y calentaron a 1550° Cnt. durante 10 min. con lo que toda la muestra se transformó en exagonal.

La determinación de la posición exacta de los iones en el retículo cristalino (22) ("Lattice parameter"), ha presentado grandes dificultades en contraposición a la forma de este retículo ("Lattice constants").

Hace relativamente poco tiempo, que ha sido determinado por Kaezin (23) quien midió la distancia entre iones como una función de la temperatura.

De las otras variedades cristalinas establece a bajas temp. a los 0 Cnt. hay una inversión y la forma tetragonal se convierte en ortorómbica por transformación del eje-c y uno de los ejes-a, que toman la misma longitud, formando un ángulo ligeramente inferior a los 90°.

En las cercanías de los 90° C. tiene lugar una nueva inversión a que los tres ejes se hacen aproximadamente iguales entre sí, originándose de esta forma la estructura trigonal.

Esta estructura trigonal, es estable hasta las más bajas temperaturas estudiadas - 100 C.

Del ortotitanato de Ba. ( $2BaO-TiO_2$ ), no han podido ser aislados macrocristales y sólo se conoce su existencia por la difracción que produ-

de en los Rayos X una mezcla del 57,3% al 5% en moles del  $TiO_2$ , los que en fase sólida reacciona entre  $1200^\circ$  y  $1600^\circ$ .-Tampoco es posible determinar el punto de fusión de este compuesto por la reactividad de la fase rica en Bario a elevada temperatura.

El  $BaO-2TiO_2$  fué dado a conocer por Statton (24), quien presentó el diagrama dado por los Rayos X y calculó su punto de fusión en  $1678^\circ$ ; sin embargo otros investigadores, Rouse y Rustum (25), encontraron como anomalía que su punto de fusión era de  $1322^\circ$  C. y su temperatura mínima de estabilidad  $1210^\circ$  C.

Todos los investigadores que han estudiado este compuesto, están de acuerdo que su elevado índice de refracción dificulta su identificación.

El  $BaO-3TiO_2$  fué descrito por Kubo y Shirinki (26), quienes ponen como prueba de su existencia la resistencia al ataque por vía química y una inflexión en la curva, peso específico-composición. La única identificación posible es con Rayos X. Su punto de fusión es de alrededor de  $1357^\circ$  C.

El  $BaO-4TiO_2$  lo menciona Statton (27) como componente de la fase rica en  $TiO_2$  pero fueron Kubo y Shirinki (28), quienes hicieron un estudio más completo de sus propiedades.

En el diagrama de Rase y Rustum aparece como en equilibrio, por sobre los  $1400^\circ$  con el  $TiO_2$  cuando existe un 80% en moles de  $TiO_2$  y con el  $BaO-3TiO_2$  en mezclas conteniendo 75.80% en moles de  $TiO_2$ .

Propiedades ópticas.- Cuando un cristal de titanato de Bario se enfría rápidamente por debajo de los  $1200^\circ$  C. punto de transición, no aparece como era de esperar un eje. para transformar el cristal de cúbico a tetragonal, sino que se verifica una cristalización fraccionada. El cristal se divide en sectores, apareciendo ejes-c orientados perpendicularmente que realmente debió aparecer. Este fenómeno ("Domain effect"), por extraordinaria importancia en los titanatos, ha sido estudiado extensamente, pues se ha encontrado que es sensible a los efectos producidos por campos eléctricos y presiones mecánicas.

Trataremos más adelante un resumen de las propiedades más importantes derivadas de este fenómeno.

El índice de refracción del titanato de Bario medido a  $120^\circ$  C. es de  $n_D$  y a la temperatura ordinaria de 2,40.

birefringencia medida por Kay y Vausden (29) como una función de la temperatura es de 0,06 a la temperatura ordinaria.

Uno de los fenómenos que también ha llamado poderosamente la atención es la propiedad de los titanatos de colorearse fuertemente cuando se expone a la luz, ya que ellos son normalmente de color crema. Este fenómeno es reversible.

Mac.-Nevin y Ogle (30) estudiaron esta propiedad llegaron a la conclusión de que este fototropismo es característico de los titanatos alcalinos con estructura del tipo de la Perovskita cuando contienen impurezas.

### Efecto "Domain"

El fenómeno explicado, en el párrafo anterior acerca de la cristalización fraccionada ("Domain effect") ha sido estudiado en el titanato de Bario por W. J. Merz (31) y por J.E. Drougard y D. R. Young (32), resumiendo a continuación algunas de las conclusiones a que estos investigadores llegaron,

Existe dos tipos de barreras dominantes comprobadas experimentalmente. En unas la dirección de polarización cambia en  $90^\circ$  su dirección y en las otras la dirección de polarización cambia  $180^\circ$ . El primer tipo de barreras se denomina barrera de  $90^\circ$  y se caracteriza porque ambos lados de ella existe una distribución homogénea y total de carga eléctrica, mientras en el segundo caso, barrera  $180^\circ$  no existen sino cargas en agrupaciones aisladas.

Se puede explicar gráficamente la diferencia entre ambos fenómenos. Consideremos una partícula de titanato de bario tal como la representaba en A en la figura 6.

En primer término supondremos que se verifica una transformación "Domain" y aparece una simple barrera. Al ocurrir esto la partícula sufre un ligero alargamiento (B) de alrededor de un 1% en la dirección de polarización apareciendo el llamado eje -c-.

Si se forma una barrera de  $180^\circ$  la partícula (c) no sufre modificación ni de tamaño ni de forma con respecto a la B. Ahora bien en caso de formarse una barrera de  $90^\circ$  dos de las aristas sufren un pequeño alargamiento, mientras que las otras dos se contraen (D) cambiando totalmente tamaño y la forma de la partícula.

retículo cristalino, generalmente es visible al microscopio, pero sucede a veces que este esfuerzo es normal a la barrera y en este caso no se hace visible sino, cuando se induce por medio de campos electricos perpendiculares.

En primera aproximación puede deducirse que la formación de barreras de  $180^\circ$  no afectan la forma de la partícula mientras que la formación de barreras de  $90^\circ$  hacen que aparezcan cambios profundos en su forma.

Como consecuencia de los cambios ejercidos en la estructura de la partículas por la formación de barreras de  $90^\circ$  estos están íntimamente ligados por la presión ejercida sobre el material y como también hemos indicado a la inducción ejercida por campos electricos.

### Constante dielectrica

Una de las propiedades más importantes de estos compuestos, los titanatos de bario, es su elevada constante dielectrica.

Hasta ahora no ha sido dada una explicación concluyente acerca del mecanismo que rige la gran polarización para esa elevada constante. Investigaciones cuidadosas (33) han demostrado que bajo la acción de elevados campos electricos se verifican intensos movimientos "Domain" que como hemos indicado pueden ser observados al microscopio.

No obstante es de más interés práctico la constante dielectrica inicial o sea la que aparece por la acción de campos electricos débiles.

En los titanatos de bario o policristalino (cerámica) es del orden de los 1500) Merz (34) realizó medidas de esta constante en un cristal puro obteniendo para el eje C una constante dielectrica de 200 y para la dirección perpendicular a este eje de 4.000.

Posiblemente no existían movimientos "Domain" y entonces esta alta constante dielectrica fué motiva por la inducción por la polarización.

Con esta explicación la gran diferencia entre la constante dielectrica de ambos ejes, no es de extrañar que la cerámica cuerpos policristalinos tenga una constante de 1500.

### Propiedades térmicas

La expansión térmica del "Domain" está determinado por la carga en el retículo cristalino (35)

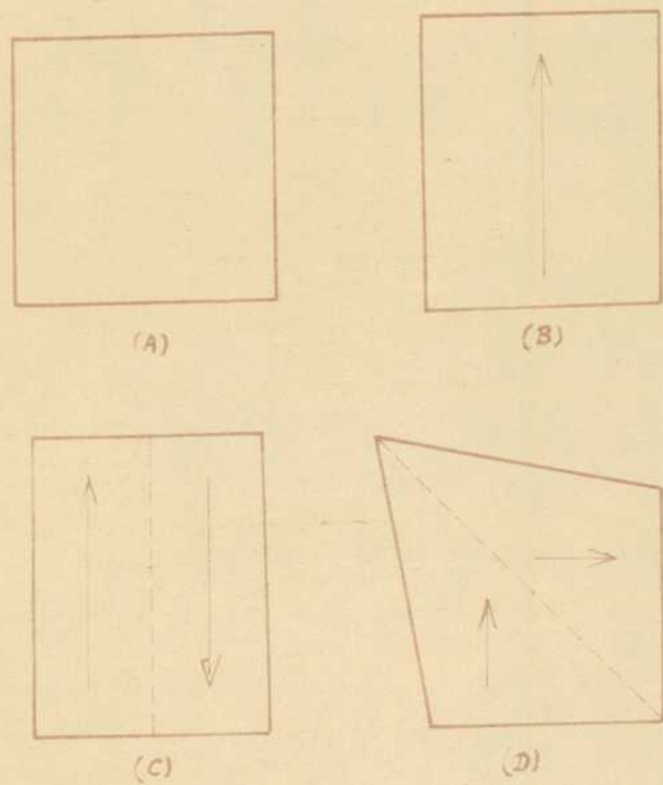


Fig. 6

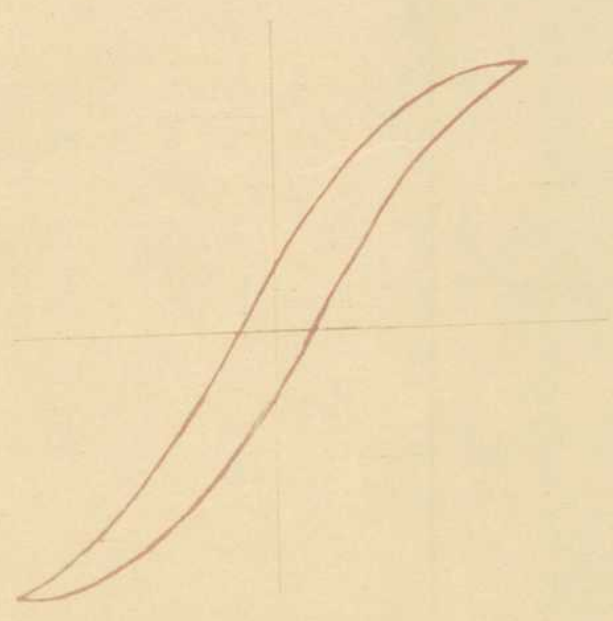


Fig. 5

La energía interna, que es una propiedad fundamental en muchos cuerpos, nos permite observando sus anomalías, precisar cambios fundamentales en su estructura. Así a la temperatura ordinaria la capacidad calorífica del titanato de bario es de 24 Cal/mol.grados centígrados (0,10 cal/gr.grados centígrados), sin embargo tenemos tres valores anómalos que nos definen otros tantos puntos de transición: 47 Cal/mol.grados centígrados para los 120, 24 Cal/mol.grados centígrados para los 0° y, 12 Cal/mol. grados centígrados para los -70° C.

Ballard y Mac Carthy (36) en recientes estudios han medido la conductividad térmica del titanato de bario, encontrando que esta es de  $3,2 \cdot 10^{-3}$  Cal/segundo grados centígrados.

### Histéresis

Si representamos en uno de los ejes de un sistema de coordenadas, la carga instantánea de un osciloscopio de rayos catódicos con un capacitor de titanato de bario, y en otro el voltaje suministrado, obtenemos una gaza de histéresis como la presentada en la figura 5 (37)

Esta gaza es análoga a la obtenida con materiales magnéticos.

Con un campo de baja intensidad la polarización obtenida es reversible y su proporcionalidad con el campo aplicado es casi lineal. Por el contrario, con un campo de alta intensidad la polarización se incrementa más allá de lo normal ante el estímulo recibido. Esto puede ser causado por el cambio en la dirección de polarización, cambio de 90° a 180°.- El efecto conseguido por segunda vez con un campo de alta intensidad es mucho menor, es decir, que el incremento de polarización para un incremento de campo es más pequeño que en caso anterior, o sea, que todo "domain" está orientado en la dirección del campo.

Cuando el campo eléctrico decrece hasta cero, la polarización también decrece; pero no hasta cero, queda un remanente, conocido como remanente de polarización.

Esto se supone motivado a que el "domain", fué desviado por una barrera de energía y para volver al estado inicial debe aplicarse un campo directamente opuesto. El campo necesario para el retorno de la polarización a cero, se conoce como campo coercitivo.

A bajas temperaturas, la gaza de histéresis, es mucho más pequeña y el campo coercitivo más grande, siendo el incremento de crecimiento

de campo más marcado por debajo de los 100 K. Las causas de este fenómeno, se han atribuido a una "congelación" en el efecto "domain" (38).

Se ha intentado aplicar la polarización remanente de la cerámica de titanato de bario en aparatos memorizadores.

Propiedades Piezoeléctricas.

Los cristales aislados de titanato de bario, cuando poseen un eje polar muestran propiedades piezoeléctricas, que en este caso, del titanato de bario, son particularmente grandes. Sin embargo las cerámicas, de este compuesto formado por microcristales orientados al azar, no siempre muestran estas propiedades piezoeléctricas, no obstante, se ha descubierto que si se aplica un campo D.C. aparecen los ejes-c alineados en la dirección de este campo y en tal caso la cerámica puede considerarse como mostrando un eje polar.

Se ha comprobado que mientras la cerámica está sometida a la acción de la corriente continua presenta las propiedades piezoeléctricas, pero, después de que esta acción cesa queda una polarización remanente en las cerámicas de tal manera que el material continua presentando dicha propiedad.

Wainer (31) fué el primero en notar el fenómeno de la polarización permanente en las cerámicas de titanato de bario; pero no explica las causas. Roberts (40) estudió este mismo fenómeno y lo explica como causado por la acción del campo D.C.-

Existen dos valores piezoeléctrico, para un "domain" sencillo de un cristal de titanato de bario, que son de fundamental importancia: el primero, es el coeficiente de proporcionalidad entre la carga desarrollada en las dos caras del cristal perpendicular al eje-c y a fuerza aplicada a lo largo de este eje y, el segundo el coeficiente de proporcionalidad entre la carga desarrollada por las mismas caras y la fuerza aplicada en dirección perpendicular al eje-c.

Las medidas de estos valores han presentado grandes dificultades por lo difícil de aislar un cristal con un "domain" sencillo, sin la aplicación de campos eléctricos para la polarización.

Una determinación reciente da como valor para el primer coeficiente  $250 \cdot 10^{-8}$  stat.culombio/dina ( ) y para el segundo coeficiente  $310 \cdot 10^{-8}$  stat.culombio/dina ( ) (41).

## 1a. Serie

En la literatura que hemos podido consultar, existen pocas referencias concretas sobre métodos de obtención de cerámicas de titanatos de Bario.

Basándonos en las referencias que hace Mellor en su Enciclopedia (43) sobre un trabajo de Bourgois (44), y Pascal (45) a uno de Billy y Zumber (46), emplearemos el siguiente método de trabajo:

Trataremos de hacer reaccionar en fase sólida diversas sales de bario con óxido de titanato, haciendo variar la composición, el tiempo de calcinación y la temperatura.

Como materias primas emplearemos sales de bario,  $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ :  $BaCO_3$  y  $Ba(NO_2)_3$ , marca Merk, con certificado de pureza.

Como óxido de titanato, óxido A.MO, americano, tipo Anastaza de la Fábrica Titanit de Bella Vista. Sometido a un análisis nos dió el siguiente resultado:  $TiO_2$ -98%;  $Al_2O_3$  - 0,8%.

En todos los experimentos a realizar en el presente trabajo, el bario lo calculamos como óxido de bario ( $BaO$ ), y con respecto al  $TiO_2$ , tendremos en cuenta en los cálculos que no tiene sino 98% de pureza.

Como primer paso las sales de bario las pulverizamos, hasta polvo impalpable (300 mallas), en un mortero de porcelana para su mezcla posterior con óxido de titanio.

Con objeto de que las sustancias tengan un mayor contacto entre ellas, las moldeamos en cilindros de 5 cm. de diámetro, sometiéndolas a una presión de  $5000 \text{ Kg/cm}^2$  (1).

La primera serie de experiencias las realizamos con una mufla de laboratorio.

Las condiciones de temperatura, tiempo y composición de la primera serie de ensayos las resumimos en el cuadro N° 1.

Haciendo notar que, en distintas experiencias vamos variando la temperatura de 100 en  $100^\circ \text{ C.}$ , igualmente los tiempos los hacemos variar en intervalos de una hora, también en experiencias distintas.

En la primera serie de experiencias llegamos a los siguientes resultados:

A partir de los  $200^\circ \text{ C.}$ , empieza la reacción, lo que comprobamos de la siguiente manera:



Travamos la mezcla calcinada con ácido clorhídrico diluido y en frío y filtramos. Al líquido filtrado le añadimos  $H_2S O_3$  concentrado y  $H_2O_2$ , apareciendo una coloración roja. Reacción colorimétrica del titanio.

Esta coloración, es signo evidente de que los dos cuerpos han reaccionado; puesto que el oxido de titanio empleado, ni aún hirviéndolo con ácido clorhídrico concentrado nos da coloración. Por otra parte si hervimos la mezcla calcinada con agua y filtramos, al añadirle  $H_2S O_4$ , nos da abundante precipitado blanco de  $Ba S O_4$ ; pero al añadirle  $H_2O_2$  no aparece coloración.

Esto está de acuerdo con J.A.Hedwall (49), quien señala al titanato de bario, como un cuerpo insoluble en  $H_2O$ ; pero soluble en  $H Cl$  diluido en frío.

La coloración, se hace más intensa, a medida que se aumenta la temperatura de calcinación.

Las muestras conteniendo  $Ba C O_3$  son las que al parecer reaccionan con más dificultad. Esto se puede atribuir a que la temperatura de descomposición de  $Ba C O_3$ , es de  $1450^{\circ} C.$  (48), mientras que el  $Ba(N O_2)_2$ , tiene una temperatura de descomposición de  $592^{\circ} C.$  (48) y el  $Ba(O H)_2 \cdot 8 H_2O$  de  $330^{\circ} C.$  (48).

En ninguno de los ensayos realizados, obtuvimos masas de aspecto de porcelana, sino masa porosas y fácilmente pulverizables. El tiempo de permanencias a estas temperaturas, no influye aparentemente sobre la contextura del producto obtenido.

El hecho de que a partir de  $200^{\circ} C.$  nos da una reacción coloreada con la mezcla de  $H_2S O_4$  concentrado y  $H_2O_2$  está de acuerdo con lo reseñado por T.Kubo y K. Shirinki, quienes por medio de los rayos X, demostraron la existencia de titanatos, cuando se calientan mezclas de sales de bario óxidos de titanato.

# Cuadro No 1.

Muestra No	Substancias	Relacion Molal. BaO. TiO <sub>2</sub>	Temperatura	Tiempo Horas	Observaciones.
1	BaCO <sub>3</sub> TiO <sub>2</sub>	2	100 - 900	1-4	
2	BaCO <sub>3</sub> TiO <sub>2</sub>	1	100 - 900	1-4	
3	BaCO <sub>3</sub> TiO <sub>2</sub>	1	100 - 900	1-4	
4	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> TiO <sub>2</sub>	2	100 - 900	1-4	
5	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> TiO <sub>2</sub>	1	100 - 900	1-4	
6	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> TiO <sub>2</sub>	1	100 - 900	1-4	
7	Ba(OH) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	2	100 - 900	1-4	
8	Ba(OH) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	1	100 - 900	1-4	
9	Ba(OH) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	1	100 - 900	1-4	

Vistos los resultados de la primera serie de experiencias, realizamos otra y en la que van a regir las siguientes condiciones generales.

Las sales de bario y óxido de titanio, pulverizada, homogeneizadas en las relaciones estiquemétricas previstas para cada experiencia, se moldean en cilindros de 5 cm. de diámetro, sometiendo la mezcla a una presión de  $500 \text{ Kg/cm}^2$ .

Estas pastillas las sometemos a una primera calcinación en las condiciones de tiempo y temperatura indicados en párrafos posteriores.

Aún en caliente, se pulverizan nuevamente hasta polvo impalpable (300 mallas) y volvemos a moldearlas en las mismas condiciones anteriores quedando así listas las muestras, para la calcinación definitiva cuyo resultado resumimos en el cuadro correspondiente.

El objetivo perseguido en la primera calcinación, es como consecuencias de los resultados observados en la primera serie, el evitar la formación de oclusiones gaseosas en el interior de la masa reaccionante y de esta manera obtener productos más compactos y uniformes.

Cuando empleemos hidróxido de Bario hidratado o Nitrato de Bario, la temperatura de calcinación será de 800 grados centígrados. En estas condiciones de temperatura toda la sal de bario se ha descompuesto de óxido de bario.

En el caso del carbonato de bario, aunque su temperatura de descomposición es de 1450 grados centígrados, tomamos también 800 grados centígrados, como temperatura de primera calcinación para darle uniformidad a las experiencias.

El tiempo empleado será de una hora, pues como indicamos, en la primera serie de experiencias, a esta temperatura el tiempo no influye.

Para la segunda calcinación los cilindros los colocamos sobre un refractario cuyas características indicaremos en cada caso.

El horno lo cargamos en frío y vamos levantando la temperatura lentamente, hasta alcanzar la deseada.

El tiempo lo contamos desde el momento en que empiezan los aparatos de medida a acusar aumento de temperatura.

Las muestras calcinadas las sacamos del horno a la temperatura indicada en cada caso, y las dejamos enfriar al aire, tardando en adquirir la temperatura ambiente de 15 a 20 minutos.

La temperatura la controlamos con termocuplas acopladas al horno. Estas termocuplas son de Pt-Pt-Rh de un 12%

La veracidad de esta temperaturas las ratificamos con un pirómetro óptico, marca Chauvin Aimoux.

Estos dos aparatos en todo momento indicaron la misma temperatura.

El horno es de tipo semi-industrial, de llama invertida con un quemador de kerosene cuyas dimensiones son: 1x0,60 x 0.70 metros.

Ensayo N° 2.

Las condiciones de temperatura, tiempo de calcinación, relación de óxidos en la muestra, así como también la sal de bario empleada son los indicados en los cuadros 1, 2, 3 y 4.

Empleamos, como soporte de las muestras, refractario aislante con una porosidad aproximada de un 65%, con un porcentaje de alúmina de un 37% y un punto de fusión de 1720 grados centígrados, fabricados por cerámica Hnedo.

Este ensayo se caracteriza porque las muestras calcinadas a partir de los 1250 grados centígrados, dan masas sumamente porosas y ninguna de estas muestras, ni aún las que fundieron a 1400 grados centígrados, la número 11, tienen la dureza y el aspecto de porcelana.

Se observa además un fuerte ataque al refractario, que soporta estas muestras en el horno, ataque que se va incrementando con la temperatura, siendo tanto más intenso cuanto más rica es la mezcla en bario.

Algunos, como la mezcla N°11, que toma coloración gris-acero, se colorean, lo que está de acuerdo con lo expuesto anteriormente de que algunos titanatos se tiñen al contener impurezas. En este caso del mismo refractario.

Todas las muestras dan una intensa coloración roja con el reactivo colorimétrico del titanio.

En esta serie de ensayos realizamos también las mismas pruebas de solubilidad del titanato que las realizadas en la primera serie, dando los mismos resultados, es decir, la insolubilidad en agua y la solubilidad en H Cl diluido.

Los resultados, desde el punto de vista de obtención de cerámica son totalmente negativos.

Ensayo No 2

Cuadro No 1

Muestra No	Substancia	Relacion H <sub>2</sub> O-TiO <sub>2</sub>	Temperat. Calc. D.C.	Tiempo Horas	Temp. 2º Calcinat.	Tiempo Horas	Observaciones.
1	BaCO <sub>3</sub> T.O <sub>2</sub>	2-1	800	1	1250	12	No fundió. Masa pulverulenta muy porosa.
2	BaCO <sub>3</sub> T.O <sub>2</sub>	1-1	800	1	1250	12	No fundió. Masa algo dura, muy porosa.
3	BaCO <sub>3</sub> T.O <sub>2</sub>	1-2	800	1	1250	12	No fundió. Masa porosa facilmente pulverizable.

Cuadro N°2

Ensayo N°2

Huestra N°	Substancias	Relación Hoja. BaO-TiO <sub>2</sub>	Temperat. 1 <sup>a</sup> Cál. 1 <sup>a</sup> Cál.	Tiempo Horas	Temp. 2 <sup>a</sup> Cál. 2 <sup>a</sup> Cál.	Tiempo Horas	Observaciones.
4	BaCO <sub>3</sub> TiO <sub>2</sub>	2-1	800	1	1300	12	No fundió: Masa pulverulenta. Muy porosa.
5	BaCO <sub>3</sub> TiO <sub>2</sub>	1-1	800	1	1300	12	No fundió: Masa muy porosa. Algo dura.
6	BaCO <sub>3</sub> TiO <sub>2</sub>	1-2	800	1	1300	12	No fundió: Masa porosa fácilmente pulverizable.

Ensayo No 2

Cuadro No 3

Muestra No	Substancia	Relacion Molaz BaO-TiO <sub>2</sub>	Bombas 1 <sup>o</sup> Calc. O. C.	Tiempo Horas	Temper. 2 <sup>o</sup> Calc. O. C.	Tiempo Horas	Observaciones
7	BaCO <sub>3</sub> TiO <sub>2</sub>	2-1	800	1	1350	12	Se observan principios de fusion. Masa muy porosa. Algo dura.
8	BaCO <sub>3</sub> TiO <sub>2</sub>	1-1	800	1	1350	12	No fundio. Masa muy porosa. Pastilla desformada.
9	BaCO <sub>3</sub> TiO <sub>2</sub>	1-2	800	1	1350	12	Masa sumamente porosa, sin deformar. Se observan formaciones cristalinias.

Ensayo N° 2

Cuadro N° 4

Muestra N°	Substancia	Relación molar BaO.TiO <sub>2</sub>	Temperat. 1 <sup>o</sup> Calcín. O.C.	Tiempo Horas	Temperat. 2 <sup>o</sup> Calcín. O.C.	Tiempo Horas	Observaciones
10	BaCO <sub>3</sub> TiO <sub>2</sub>	2-1	800	1	1400	12	Se observan principios de fusiones. Masa algo dura, muy porosa.
11	BaCO <sub>3</sub> TiO <sub>2</sub>	1-1	800	1	1400	12	No fundió. Masa porosa pastilla deformada
12	BaCO <sub>3</sub> TiO <sub>2</sub>	1-2	800	1	1400	12	Se observan formaciones de cristales, masa no muy dura bastante porosa.



Los cuadros Nos. 5, 6 7 y 8 nos indican como en el ensayo anterior las condiciones en las cuales se verificó este.

Empleamos como soporte el mismo tipo de refractario del ensayo No. 2.

Así como el caso anterior se caracterizó por la uniformidad de resultados éste se caracteriza por la variedad de los mismos.

A 1250 grados centígrados funde la muestra No. 14 dando una masa amorfa, muy porosa, de escasa dureza.

A 1300 grados centígrados las muestras que no fundieron en el ensayo anterior Nos. 16 y 18, conservan el mismo aspecto, sin porosidades pero fácilmente pulverizables.

A 1350 grados centígrados funden todas las muestras, la número 19 lo hace completamente atacando al refractario y dando una masa amorfa.

La No. 21 no funde totalmente, pues la pastilla no se deforma aunque ataca fuertemente al refractario. La masa resultante es sumamente porosa.

Con una lupa de pequeño aumento (x-10), se observan deformaciones cristalinas.

Muestran como las que fundieron a 1350 grados centígrados, llevadas hasta 1400 grados centígrados, al enfriar forman conglomerados de cristales visibles a simple vista.

Observamos en este ensayo los resultados siguientes: variedad en los puntos de fusión, coloración más o menos intensa de las muestras, abundantes formaciones cristalinas, ataques profundos al refractario y poca dureza de las masas resultantes.

Todas las muestras al enfriarse toman color ligeramente amarillo.

Ninguna de las muestras ensayadas adquirió el aspecto de porcelana ni por su contextura ni por su dureza, siendo este ensayo negativo para los fines propuestos.

Ensayo N° 3Cuadro N° 5

Muestra N°	Substancias	Relación Molar BaO-TiO <sub>2</sub>	Temp. 1 <sup>a</sup> Calc. O. C.	Tiempo Horas	Temp. 2 <sup>o</sup> Calcinao O. C.	Tiempo Horas	Observaciones.-
13	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> TiO <sub>2</sub>	2-1	800	1	1250	12	No fundio. Pastilla sin deformar pulverulenta.
14	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> TiO <sub>2</sub>	1-1	800	1	1250	12	Fundio. No formó cristales, ni porcelana.
15	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> TiO <sub>2</sub>	1-2	800	1	1250	12	No fundio. Masa pesada sin deformarse la pastilla, fácilmente disgregable.

Ensayo N:3

Cuadro N:6

Muestra N°	Substancias	Relación Molat. BaO.TiO <sub>2</sub>	Temperatura 19 Calc. O.C.	Tiempo Horas	Temperat. 2° Calc. O.C.	Tiempo Horas	Observaciones.
16	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> TiO <sub>2</sub>	2-1	800	1	1300	12	No fundió! Masa fácilmente disgregable.
17	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> TiO <sub>2</sub>	1-1	800	1	1300	12	Fundió.
18	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> TiO <sub>2</sub>	1-2	800	1	1300	12	No fundió! Masa pasada. No se desforma la pastilla.

Cuadro N° 7

Ensayo N° 3

Muestra N°	Substancias	Relación Molar BaO-TiO <sub>2</sub>	Temp. 1ª Calcin O.C.	Tiempo Horas	Temper. 2ª Calcin O.C.	Tiempo Horas	Observaciones.	
19	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	2-1	800	1	1350	12	Fundió. Ataca el refractario. Masas cristalinas.
20	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	1-1	800	1	1350	12	Fundió.
21	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	1-2	800	1	1350	12	Fundió. Pastilla sin desformar. Masa de aspecto fitoso, se observan masas cristalinas.

Ensayo N° 3

Cuadro N° 8

Muestra N°	Substancias	Relación Molac BaO-TiO <sub>2</sub>	Temper. 1ª Calcin. O. C.	Tiempo Horas	Temper. 2ª Calcin O. C.	Tiempo Horas	Observaciones.
22	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	800	1	1400	12	Fundio. Abundantes cristales. Color amarillo. Masa dura, muy porosa.
23	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	800	1	1400	12	Fundio.
24	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	800	1	1400	12	Fundio. Gran cantidad de cristales. Masa dura y con abundantes poras.

#### Ensayo No. 4

Los cuadros Nos. 9, 10, 11 y 12 indican las características del ensayo.

También empleamos un refractario del mismo tipo que en los ensayos anteriores.

En este ensayo las muestras van adquiriendo dureza a medida que la temperatura se va elevando. Así, a 1250 grados centígrados se endurecen algo sin que se observen porosidades ni deformaciones en la pastilla.

A 1300 grados centígrados se acentúa la dureza, siendo la muestra más dura a esa temperatura la No. 29, es decir, aquella que posee una relación molar de óxidos de X/1 1-1, mientras que la número 30, sin tener tanta dureza como la anterior también presenta un incremento, con respecto a su similar del cuadro No. 9. Esta muestra va adquiriendo un ligero tinte amarillo.

A 1350 grados centígrados las muestras ya presentan un franco aspecto de porcelana, aunque se observa falta de temperatura o de tiempo de permanencia en el horno. Así, la No. 31 presenta homogeneidad en su estructura, bastante dureza aunque se pulveriza fácilmente en un mortero de porcelana, no posee porosidades y la pastilla no presenta deformaciones.

La No. 32 presenta una gran dureza y aparente homogeneidad, difícil pulverización con un mortero de porcelana, no tiene porosidades, la pastilla no se ha deformado, y no se observan formaciones cristalinas.

La No. 33 aunque es más blanda posee las mismas características que la 32.

A 1400 grados centígrados las muestras entran más o menos en estado de fusión. Así la No. 34 presenta síntomas de fusión sin llegar a deformar la pastilla, no presenta porosidades y su dureza se ha incrementado con respecto a su similar la No. 31.

La No. 36 tiene aspecto de porcelana por su dureza, homogeneidad y ausencia de porosidades.

Las muestras cuya relación molar de BaO-TiO<sub>2</sub> es de 2-1 conservan su coloración blanca.

Las que tienen relación molar 1-1 toman coloración crema que se va incrementando con la temperatura, y aquellas que tienen relación molar 1-2 se colorean ligeramente de amarillo, color que también se va incrementando.

En este ensayo, como en los anteriores fué atacado el refractario que servía de soporte a las muestras, siendo más intenso el ataque por las muestras más ricas en Bario.

Este ensayo dió un resultado francamente positivo para los fines propuestos, pues, como hemos indicado se obtienen cerámicas de gran dureza y exentas de porosidades.

Cuadro N° 9

Ensayo N° 4

Muestra N°	Substancia	Relación Molaz BaO-TiO <sub>2</sub>	Temperat 1 <sup>a</sup> Calcin. O. C.	Tiempo Horas	Temperat 2 <sup>a</sup> Calcin. O. C.	Tiempo Horas	Observaciones.
25	BaO	TiO <sub>2</sub> 2-1	800	1	1250	12	No fundió. Pastilla no porosa y no desformada.
26	BaO	TiO <sub>2</sub> 1-1	800	1	1250	12	No fundió. Pastilla algo dura.
27	BaO	TiO <sub>2</sub> 1-2	800	1	1250	12	No fundió. Pastilla algo más dura. Sin desformar.



Ensayo N° 4

Cuadro N° 10

Muestra N°	Substancias	Relacion. Molar BaO-TiO <sub>2</sub>	Temperat. Calc. O. C.	Tiempo Horas	Temperat. Calc. O. C.	Tiempo Horas	Observaciones.
28	BaO TiO <sub>2</sub>	2-1	800	1	1300	12	No fundió. Masa no porosa algo dura y sin deformarse la pastilla.
29	BaO TiO <sub>2</sub>	1-1	800	1	1300	12	No fundió. Masa bastante dura, sin deformarse la pastilla.
30	BaO TiO <sub>2</sub>	1-2	800	1	1300	12	No fundió. Masa ligeramente amarilla, algo más blanda que la anterior.

Ensayo N° 4

Cuadro N° 11

Muestra N°	Substancias	Relación Molaz BaO-TiO <sub>2</sub>	Temper. 1 <sup>a</sup> Calen OC.	Tiempo horas	Temper. 2 <sup>a</sup> Calc.	Tiempo Horas	Observaciones.
31	BaO TiO <sub>2</sub>	2-1	800	1	1350	12	No fundió. Masa dura. Color blanco. No porosa.
32	BaO TiO <sub>2</sub>	1-1	800	1	1350	12	No fundió. Masa muy dura, aspecto de porcelana pero no homogénea. Falta tiempo sin poros. Color crema.
33	BaO TiO <sub>2</sub>	1-2	800	1	1350	12	No fundió. Masa similar a la anterior. Mas blanda, color amarillo.

Ensayo N°4

Cuadro N°12

Muestra N°	Substancias	Relación Molaz BaO-TiO <sub>2</sub>	Temper. 1ª Calcin O.C.	Tiempo Horas	Temper. 2ª Calcin O.C.	Tiempo Horas	Observaciones. —
34	BaO TiO <sub>2</sub>	2-1	800	1	1400	12	Fundio. Atacó el refractario. Masa cristalina.
35	BaO TiO <sub>2</sub>	1-1	800	1	1400	12	Fundio. Masa muy cristalizada. Atacó el refractario.
36	BaO TiO <sub>2</sub>	1-2	800	1	1400	12	No fundio. Masa sin transformarse. Muy dura y homogénea. Aspecto de porcelana, calor ligeramente amarillo. Ataca el refractario.

### Tercera serie de ensayos:

Esta serie la realizamos con la finalidad de encontrar un refractario que no sea atacado por las mezclas al calcinarlas a altas temperaturas.

Empleamos las mismas mezclas preparadas para el ensayo anterior y en esta registrarán las mismas condiciones que en aquellas, variando, desde luego, el refractario soporte y algo del tiempo de permanencia en el horno.

#### Ensayo No. 5.

Los cuadros 13 y 14, nos indicarán en forma esquematizada las condiciones del ensayo.

Utilizamos como soporte de la mezcla en el horno, refractario marca Agra-D de la Fábrica de Cerámicas Refracterias de Haedo. Las características de este refractario son las siguientes: porosidad 14 a 16%, alúmina 40%, punto de fusión 1740 grados centígrados.

A 1350 grados centígrados funden todas las muestras como en el caso similar del ensayo No. 2, cuadro No. 7, y a 1400 grados centígrados también como allí, cuadro No. 8, la cristalización es abundante.

Este ensayo se diferencia del anterior en que: los cristales son más abundantes y de mayor tamaño y que el refractario empleado no ha sido atacado.

Esto último hace que este ensayo sea positivo puesto que lo realizamos con el objeto de encontrar un refractario no atacable.

#### Ensayo No. 6.

Los cuadros 15 y 16 son los que nos indican las condiciones en las cuales se realizó el ensayo.

Empleamos como soporte de las muestras, refractario del tipo empleado en el ensayo anterior.

En este ensayo los productos resultantes de las calcinaciones, muestran las características indicadas en los cuadros Nos. 11 y 12 del ensayo No. 4 notablemente incrementadas. Así la muestra número 43 nos da una pastilla extraordinariamente dura sin deformar y sin

Ensayo N°5

Cuadro N°13

Muestra N°	Substancia	Relación Molal $BaO-TiO_2$	Temp. $1^{\circ}C$	Tiempo Horas	Temp. $2^{\circ}C$	Tiempo Horas	Observaciones.
37	$Ba(NO_3)_2$ $TiO_2$	2-1	800	1	1350	20	Fundió. Masa porosa dura. Amarilla.
38	$Ba(NO_3)_2$ $TiO_2$	1-1	800	1	1350	20	Fundió. Masa dura y porosa. Abundancias cristales.
39	$Ba(NO_3)_2$ $TiO_2$	1-2	800	1	1350	20	Fundió. Masa porosa.

Ensayo N° 5

Cuadro N° 14

Muestra N°	Substancias	Relación Molar BaO-TiO <sub>2</sub>	Temperat. 1ª Calc. °C.	Tiempo Horas	Temperat. 2ª Calc. °C.	Tiempo Horas	Observaciones.
40	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	800	1	1400	20	Fundió. Maco el refractario. Masa cristalina.
41	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	800	1	1400	20	Fundió. Masa con abundantes cristales.
42	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	800	1	1400	20	No fundió. Masa dura, abundantes cristales. Color amarillo.

Ensayo N°6

Cuadro N°15

Muestra N°	Substancia	Relación Molar BaO-TiO <sub>2</sub>	Temper. 1ª Cal. °C.	Tiempo Horas	Temper. 2ª Cal. °C.	Tiempo Horas	Observaciones.	
43	BaO	TiO <sub>2</sub>	2-1	800	1	1350	20	No fundió. Masa dura sin desformar. Color blanco
44	BaO	TiO <sub>2</sub>	1-1	800	1	1350	20	No fundió. Masa muy dura y homogénea. Aspecto de porcelana. Color crema.
45	BaO	TiO <sub>2</sub>	1-2	800	1	1350	20	No fundió. Masa dura. Aspecto de porcelana. No porosa. Color amarillo.

Ensayo No 6

Cuadro No 16

Muestra No	Substancia	Relación Molaz BaO - TiO <sub>2</sub>	Temper. 1 <sup>a</sup> Calcin °C.	Tiempo Horas	Temperat. 2 <sup>a</sup> Calcin °C.	Tiempo Horas	Observaciones
46	BaO	TiO <sub>2</sub> 2-1	800	1	1400	20	Fundió. Masa muy cristalizada.
47	BaO	TiO <sub>2</sub> 1-1	800	1	1400	20	Fundió. Masa con abundantes cristales.
48	BaO	TiO <sub>2</sub> 1-2	800	1	1400	20	No fundió. Masa dura abundantes cristales. Color amarillo.



porosidades.

La muestra 44 también nos da un producto extraordinariamente duro lo que confirma lo indicado allí (Ensayo No.4) de que algunas de las muestras por su aspecto acusaban la falta de temperatura o de permanencia en el horno.

La muestra No. 45 presenta características similares a la anterior, si bien su color es ligeramente amarillo.

A 1400 grados centígrados las muestras se comportan de igual forma que en el cuadro No. 12 del ensayo No. 4.

No obstante esta aparente igualdad en el comportamiento de ambos ensayos, observamos dos puntos de singular importancia: 1) Después de cierta temperatura, todas las muestras se comportan de igual forma y, 2) Existe una temperatura óptima para la obtención de cerámica de titanato de Bario, siendo mejorada la calidad de estas por el tiempo de permanencia en el horno.

Otro aspecto también muy interesante es que el refractario no fué atacado.

#### Ensayo No. 7.

Este ensayo, lo realizamos en un horno industrial de la Fábrica de Cerámicas Refractarias de Maedo.

La composición de las diferentes muestras la calculamos a base de variar el % en moles de BaO y TiO<sub>2</sub>, en la relación que se indica en el cuadro correspondiente a este ensayo.

Las características generales del horno son las siguientes: tipo horno túnel de 94 metros de long.; tiempo del ciclo completo 84 horas; curva de calentamiento de 1110 a 1350 grados centígrados 14 horas, y de 1350 a 1110 también 14 horas; calefacción con 16 quemadores de petróleo en el centro del horno; control de temperatura con termocupla p Pt, Pt-Rh de un 13% marca Micromax de la casa Leeds and Northrup Co. de Filadelfia.

Las muestras las colocamos sobre un refractario del tipo Agra-D y las ponemos en el centro de una carretilla cargada con el mismo tipo de refractario, con la finalidad de protegerlas de la llama

Ensayo N° 7

Horno Industrial

Muestra N°	Substancia	Relacion en molar % BaO / % TiO <sub>2</sub>	Temp. 1 <sup>a</sup> Calcinas.	Tiempo Horas	Temper 2 <sup>a</sup> Calc.	Tiempo Total Horas	Tiempo Zona de Calcinas	Observaciones.
49	BaO TiO <sub>2</sub>	20 80	800	1	1350	84	28	No fundio. Gran dureza.
50	BaO TiO <sub>2</sub>	30 70	800	1	1350	84	28	No porosa. sin desformacion.
51	BaO TiO <sub>2</sub>	40 60	800	1	1350	84	28	No fundio. Masa homogenea aspecto porcelana.
52	BaO TiO <sub>2</sub>	50 50	800	1	1350	84	28	Fundio. Gran cantidad de cristales.
53	BaO TiO <sub>2</sub>	60 40	800	1	1350	84	28	Sintomas de fusion. Gran cantidad de cristales.
54	BaO TiO <sub>2</sub>	70 30	800	1	1350	84	28	Masa blanda. Se raya con la uña.
55	BaO TiO <sub>2</sub>	80 20	800	1	1350	84	28	Igual a la anterior.

directa de los quemadores y de que en esta forma el calentamiento sea más uniforme.

Los resultados obtenidos los podemos resumir en la siguiente forma:

Muestra No. 49. Masa sumamente dura, no homogénea, ni porosa y sin deformar.

Muestra No. 50. Masa con síntomas de fusión, muy dura, homogénea, no porosa y con abundantes cristales que se distinguen a simple vista.

En esta muestra se observa en la superficie manchas intensamente coloreadas posiblemente debidas al fenómeno indicado del fototropismo.

Muestra No. 51. Completamente fundida, cristalizada y de gran dureza.

Muestra No. 52. Síntomas de fusión, gran cantidad de cristales, masa sin deformar y homogénea.

Muestra No. 53. Masa blanda, se raya con la uña.

Muestras 54 y 55, similares a la anterior.

Es decir, que el contenido en Titanio afecta la dureza de las muestras.

El hecho de que la muestra No. 51 haya fundido se puede atribuir a la formación de un eutéctico de los mencionados en el diagrama de fase.

Las muestras obtenidas en este ensayo, por su homogeneidad, dureza, y poca deformación son las mejores obtenidas. Esto se puede explicar por la lentitud en el calentamiento y en el enfriamiento.

Para comprobar por medios ópticos la formación de titanatos, en los ensayos precedentes, realizamos un pequeño estudio microscópico de las muestras.

Sacamos así varias microfotografías tanto de superficies de cristalización libre como de fractura.

Para esto empleamos un Microscopio Calcográfico marca "LEITZ" de la dirección de Minería. Utilizando placas ortocromáticas marca SANIFA y revelador D. 19 con un tiempo de exposición variable en cada caso.

Microfotografía N° 1.- Corresponde a la muestra número 50 y se tomó con 50 aumentos y una exposición de 1' 45". Puesto que esta muestra se calcinó en el horno túnel tuvo un enfriamiento de 28 horas, es decir, un enfriamiento lento lo que permitió una cristalización reposada, así se observa la orientación de las agujas formadas hacia el centro de la muestra. (Fig.1)

Estas agujas pueden originarse por la formación de macles de los cristales cúbicos o tetragonales, pues según Deriberó (49) estos se agrupan de esta manera dando el aspecto de agujas de apariencia hexagonal.

Microfotografía N° 2.- Tomada sobre la misma muestra de la N° 1 pero con 290 aumentos. (Fig.2)

La finalidad de esta microfotografía es la de poner de manifiesto las manchas coloreadas que aparecen en la superficie de la misma y que se observan al microscopio como irizaciones concéntricas de distinta tonalidad (Fototropismo).

Microfotografía N° 3.- Tomada con 125 aumentos y en las mismas condiciones de tiempo que las dos anteriores sobre la muestra N° 41 (Fig.3)

En esta microfotografía se observan perfectamente los cristales hexagonales de titanato de bario; descritos por muchos autores como estables a 1400 grados centígrados.

Microfotografía N° 4.- Pertenece a la muestra N° 41 pero tomada con 290 aumentos. (Fig.4)

Se tomó esta microfotografía con objeto de aislar un cristal hexagonal y se observa perfectamente en ella un ángulo

del mismo.

Microfotografía Nº 5.- Tomada sobre la muestra Nº 47 con un tiempo de exposición de 2' y 125 aumentos. Fig. 5

Aquí también se destaca perfectamente la forma exagonal de un cristal de titanato de bario.

Microfotografía Nº 6.- Esta microfotografía se tomó sobre la muestra Nº 23 con un exposición de 2' y 190 aumentos. Fig. 6

Como puede observarse se destaca nítidamente un cristal exagonal de titanato de bario.

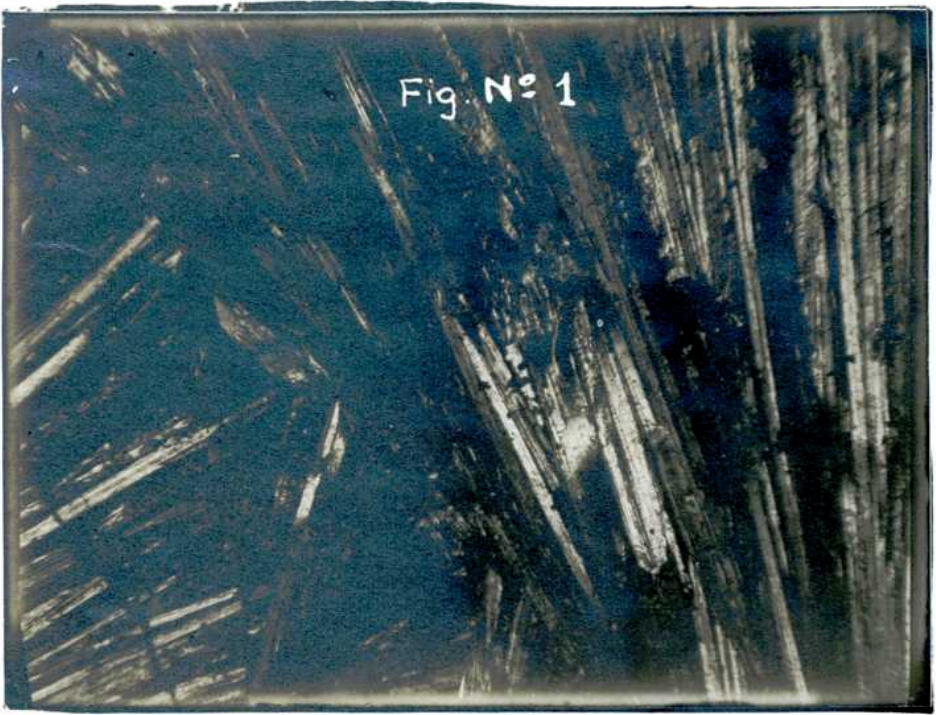






Fig. No. 5

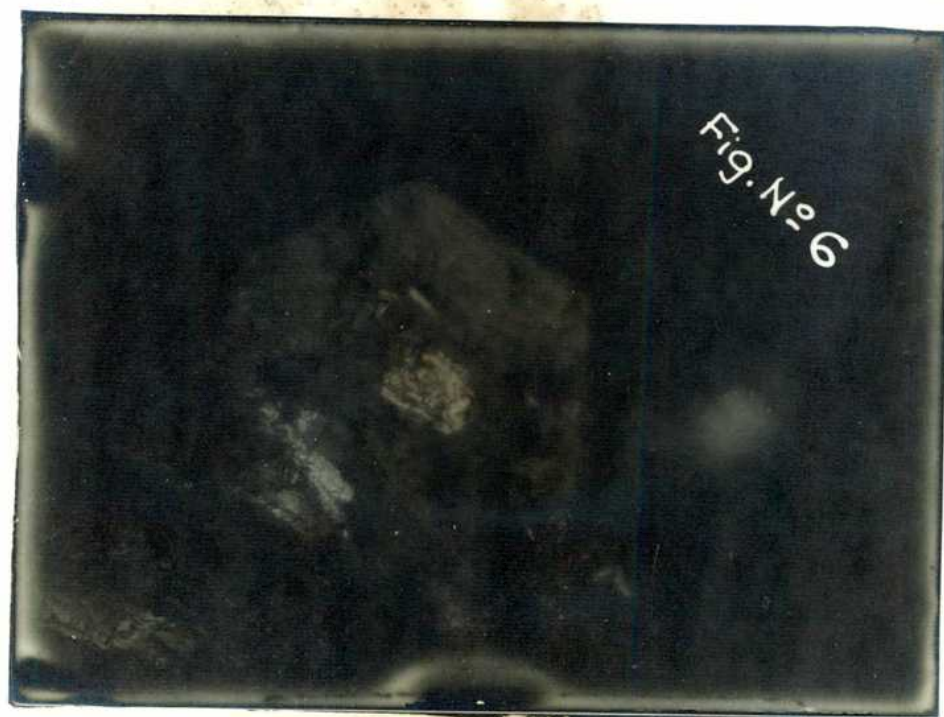


Fig. No. 6



Para la medida de la constante dieléctrica elegimos las muestras No. 44, 50, 51 y 52, por ser las de mejor aspecto y de grano más fino.

Las muestras las preparamos tornéándolas a baja velocidad en un torno común y pulimentándolas posteriormente en una piedra de carburo de silicio de grano fino. De esta forma obtuvimos cilindros de 25 milímetros de altura y tres centímetros de diámetro.

A los cilindros ya pulidos les plateamos sus caras, para eliminar toda posible capa de aire entre los electrodos del aparato de medida y la cerámica dieléctrica.

Las mediciones las realizamos en un medidor de factor Q, marca Doonton y un puente de la Compañía General de Radio, en la fábrica L.I.F.L. de Ramos Mejía.

Obtuvimos los resultados siguientes:

Muestra No.	K
44	1110
50.A	416
50.B	370
51.A	408
51.B	370
52	6600

En el cuadro precedente designamos con la letra A, a las muestras tomadas del extremo de la pestilla y con la letra B, las del centro.

Como puede observarse hay un ligero aumento en el valor de la constante K, en las muestras A, debido posiblemente a la mayor formación de titanato, por estar más en contacto con la llama del horno que las muestras B.

La muestra No. 52 presenta un valor extremadamente alto de su constante K, lo único que puede explicar este valor, es que al platear la muestra se haya introducido algo de plata por alguna pequeña porosidad.

En conclusión, tanto la muestra No. 44, como la 52, que son las que corresponden a la fórmula  $BaTiO_3$ , presentan la constante dieléctrica más alta lo que está de acuerdo con lo expuesto en la

De los ensayos que hemos realizado sacamos las siguientes conclusiones:

- 1) Es posible obtener titanato de Bario a partir de diversas sales.
- 2) De las sales de Bario empleadas: Nitrato, Carbonato y Oxido, el que mejor cerámica da es este último.
- 3) Los mejores cristales se obtienen a partir del Nitrato, pero la porcelana proporcionada es sumamente porosa.
- 4) De los derivados de titanio el empleado es siempre el Oxido debido a su facilidad de obtención y a su mayor pureza.
- 5) La formación de titanato empieza a partir de los 100 grados centígrados. A los 200 grados centígrados se hace bien definida; pero ni aún subiendo hasta los 800 grados centígrados los productos obtenidos son industrialmente útiles, porque son masas porosas fácilmente desintegrables. A partir de los 1300 grados centígrados empiezan a obtenerse productos industrialmente útiles siendo la temperatura óptima para obtención de cerámicas ligeramente superior a los 1350 grados centígrados.
- 6) El tiempo es una variable importante, porque favorece la reacción dando mayor resistencia al producto.
- 7) Una forma de mejorar el producto final se obtiene calentando a 1200 grados centígrados, pulverizándola nuevamente y llevándola moldeada en su forma definitiva a la temperatura de 1350 grados centígrados.
- 8) A las temperaturas mencionadas hemos podido obtener cristales exagonales de titanato bien identificadas por microfotografía.
- 9) De todas las variaciones ensayadas la que corresponde a la relación molecular 1-1 es la que mejor productos da. Esta relación 1-1 corresponde a la fórmula  $BaTiO_3$ .
- 10) También la determinación de la constante dieléctrica muestra que con la relación molecular 1-1 (  $1BaO-1TiO_2$  en moles) es con la que se obtiene mejores resultados.

35

Bibliografía

- 1) Mellor-Enciclopedia. Tomo VII, pg., 54
- 2) Pascal-Enciclopedia. Tomo V, pg., 586
- 3) Billy-Zumber-Pascal-Enciclopedia
- 4) Rookby-Nature-159-609-10-1947
- 5) H. D. Megaw-Trans-Farady Soc-42 A-224-31-1946
- 6) Kubo y Shiuriki-J. Chem.Soc.Japan
- 7) Ind.Chem.Sect-54-268-70 (1951)
- 8) Sttaton J.Chem.phys. 19,33.40 (1951)
- 9) D.F.Rase y Rustum Roy. The American Ceramic Society 5371.  
April 1953.
- 10) H.P.Rooksby, Nature 155-448. Abril 1945.
- 11) H.D.Megaw Trans-Faraday Soc.42 A-224(16) (1946)
- 12) J.W.Edwards.J.Am.Chm.Soc. 73 (6) 2934-(1951)
- 13) R.G.Rhodes-Ceramic Abstract 1951 sep.p.168 a.
- 14) H.P.Rooksby-Nature, 159-609, 10-1947
- 15) A. Von Hippel-Revs.Mad.R-Phys 22(3) 221-1950
- 16) V.J. Mers-Phys. Revs 76,1221-5 (1949)
- 17) H.D.Megaw Proc.Phys Soc. (London) 58,133-53 (1946)
- 18) B.Metthias Helv.phy., acta.20,225-28(1947)
- 19) R.D.Burbank y H.T.Dvans. Ceramic abstr.1950, January,P.13 g.
- 20) Sow and Andrews.J. Am. Ceram. Soc. 34(10)298.(1951)
- 21) Rase y Rustum - The American Ceramic Soc. April 1953
- 22) Kaenzing - The American Ceramic Soc. April 1953
- 23) . Kaenzing - Phys.Rev. 8;94-95 (1950)
- 24) Sttaton-J.Chem.Phys.I (.33-40 (1950)
- 25) Rase y Rustum - The American Ceramic Soc. April 1953
- 26) Kubo y Shiuriki.J.Chem.Soc.Japan  
Ind.Chem.Phys.Sect.54,268-70 (1951)
- 27) Sttaton-J.Chem.Phys. 19,33-40 (1951)
- 28) Kubo y Shiuriki.J.Chem.Soc.Japan  
Ind.Chem.Sect.54-268-70 (1951)
- 29) Kay y Varsden-Phil.Mg. 40.1019-40 (1949)
- 30) Mac-nevinu y Ogler.J. Am.Ceram.Soc. 76,3846-8 (1954)
- 31) M.L.Drauger y P.B.Young. Phys.Rev. 94,1561-64 (1954)

- 30) W.J.Merz. Phys. Rev. 94, 813-17 (1954)
- 33) E.A.Little. Phys. Rev. 98, 978-84 (1955)
- 34) W.J.Merz. Ceramic. Abstr. 1950 Mark. p.49 c.
- 35) A. van Hippel. Rev. Mod. Phys. 22, 3637 (1950)
- 36) Billard and Mc Carthy. Phys. Rev. 90, 375 (1953)
- 37) A.P. de Breteville. J. Am. Ceram. Soc. 20, 303 (1946)
- 38) J.K.Hulm. Ceram. Abstrat. 1951. February P. 32 C.
- 39) L. Lainer. Ceram. Abstrat. 1947. November p. 227 c.
- 40) S. Roberts Ceram. Abstrat. 1949 October, p. 242. a.
- 41) W.L. Band Phys. Rev. 82, 442-43 (1951)
- 42) Mellor. Enciclopedia. Tomo VII pag. 54
- 43) Bourgois-Mellor. Tomo VII - pag. 54
- 44) Pascal Enciclopedia. Tomo 586
- 45) Billy and Zumber - Pascal Enciclopedia. Tomo 586
- 46) Kubo y Shiriuki. Journal Chem.Soc.Japan
- 47) Perry. Pag. 119. 3o. Edición.
- 48) J.A.Hedwall-Mellor. Tomo VII pag. 54
- 49) Deriberé - Le Titane - pag. 231 y siguientes  
Obra de consulta. Gmelins Handbuch.- Titan.

*José J. Jarama*

*H. H. Manske*