

Simulación termodinámica del proceso de sinterización de soluciones sólidas base BaTiO₃ dopadas con Eu³⁺

J. P. Hernández-Lara^{1*}, M. Pérez-Labra¹, F. R. Barrientos-Hernández¹, A. Hernández-Ramírez², J.C. Juárez-Tapia¹, M. Reyes-Pérez¹, V.E. Reyes-Cruz¹, J.A. Cobos-Murcia¹

¹ Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Pachuca- Tulancingo Km 4.5 Mineral de la Reforma código postal 42184, Hidalgo México.

juanp_hernandezlara@hotmail.com, miguelabra@hotmail.com, jcjuarez@uaeh.edu.mx, mreyes@uaeh.edu.mx, reyescruz16@yahoo.com

² Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas (ESIQIE)-IPN. Zacatenco, código postal 07738, México D.F. México.

aurelioh@hotmail.com

* Autor de correspondencia: juanp_hernandezlara@hotmail.com

RESUMEN

El titanato de bario es el primer cerámico ferroeléctrico y un buen candidato para una variedad de aplicaciones debido a sus excelentes propiedades dieléctricas, ferroeléctricas y piezoeléctricas, es miembro de una gran familia de compuestos llamadas perovskitas. En el presente trabajo se realiza una revisión de la sinterización de 4 muestras de BaTiO₃ dopado con Eu³⁺, fueron simuladas en el software termodinámico FactSage 7.2, utilizando los pesos moleculares de BaCO₃, TiO₂ y Eu₂O₃ en el rango de temperaturas de 25 a 1300 °C. Experimentalmente, las muestras fueron sintetizadas mediante la molienda de BaCO₃, TiO₂ y Eu₂O₃ en un mortero de ágata con acetona como medio de control. Los polvos precursores fueron mezclados y calcinados a 800 °C, sinterizados a 1300°C por 5 horas. Los resultados de la simulación termodinámica indicaron que el porcentaje de BaTiO₃ formado durante la sinterización fue: 84 %, 76.8%, 65.5% y 57.7% para x=0.001, x=0.10, x=0.25, x=0.35 respectivamente. Los resultados experimentales obtenidos por difracción de rayos x mostraron la fase BaTiO₃ tetragonal predominante para bajas concentraciones de Eu³⁺ y fases secundarias (Eu₂TiO₅, Eu₂Ti₂O₇) para mezclas con altas concentraciones de Eu³⁺, estas últimas, no fueron mostradas en el estudio de simulación debido a la ausencia de datos termodinámicos de estas especies, sin embargo, la concordancia de los resultados por ambas técnicas en cuanto a la generación de BaTiO₃ fue amplia, ya que en la literatura existe poca información de resultados termodinámicos mediante el software, este trabajo brinda un panorama más amplio para la generación del BaTiO₃.

Palabras Clave: BaTiO₃, FactSage, Fases Secundarias, Eu³⁺, Sinterización.

1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años, se ha observado un rápido progreso en la evaluación de las propiedades termoquímicas de soluciones, por ejemplo, diluidas o concentradas, aleaciones sólidas o líquidas, sales fundidas, óxidos líquidos, fases acuosas no diluidas y gases no ideales. Debido a que es importante la evaluación de estas propiedades se han diseñado programas de computadora que proporcionan datos como energía libre de Gibbs en función de la temperatura, la presión y la composición [1]. Dentro de estos programas podemos encontrar el módulo de funciones termodinámicas que calcula el

calor específico, la entalpía, la entropía y la energía Libre de Gibbs con respecto al estado de referencia elegido para una fase dada y si esta fase es una mezcla [1].

Estos programas tienen bancos de datos integrados que permiten analizar las reacciones químicas y los equilibrios simultáneos para diversas aplicaciones como el diseño de aleaciones, la producción de metales, el desarrollo de materiales electrónicos y cerámicos, la eliminación de desechos tóxicos o nucleares, la deposición de vapores químicos, disolución acuosa y caliente, la corrosión y los fenómenos geoquímicos [1].

Existen varias fuentes sobre la evaluación de propiedades termodinámicas en soluciones comerciales [1,2] dentro de la literatura científica, esto permite facilitar la evaluación de las soluciones para el desarrollo de nuevos materiales y diversas aplicaciones como condensadores y sensores.

SOLGASMIX [3,4] es uno de los programas de computadora más extendidos para los cálculos de equilibrio y uno con el que se han comparado programas similares [1]. Sin embargo, a pesar de su uso, SOLGASMIX tiene varias deficiencias, principalmente porque un usuario tiene que implementar las relaciones de composición de actividad parametrizadas adecuadas por sí mismo si desea considerar las fases de mezcla no ideal.

Durante la década de 1990, FACT migró a computadoras personales que se ejecutan en un entorno Windows. En 2001 hubo una fusión entre FACT / FACT-Win y ChemSage (anteriormente SOLGASMIX [1]), lo que resultó en FactSages. Desde entonces, FactSage se ha expandido a un software totalmente integrado y un paquete de base de datos que se utiliza en todo el mundo en más de 800 sitios en universidades, laboratorios gubernamentales y no gubernamentales de investigación e industria [5]. Si bien la comprensión de la termodinámica es útil para ejecutar los módulos, no es esencial que un usuario sea un experto en el campo. Con la práctica y la asistencia de una extensa documentación, se puede adquirir una comprensión práctica de los principios, especialmente en lo que se refiere a equilibrios de fase complejos. Los artículos sobre Software y bases de datos termoquímicos FactSage (2002) y Software y bases de datos termoquímicos FactSage - Desarrollos recientes (2009) se han publicado en el Calphad Journal [6,7].

En esta investigación se reporta la simulación termodinámica mediante el software FactSage 7.2 de 4 muestras de BaTiO_3 dopadas con Eu^{3+} utilizando los pesos moleculares de los precursores BaCO_3 , TiO_2 y Eu_2O_3 . Estas muestras fueron sintetizadas por reacción en estado sólido, los resultados experimentales obtenidos por difracción de rayos x mostraron la fase BaTiO_3 tetragonal predominante para bajas concentraciones de Eu^{3+} y fases secundarias (Eu_2TiO_5 , $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$) para mezclas con altas concentraciones de Eu^{3+} .

Estas últimas, no fueron mostradas en el estudio de simulación debido a la ausencia de datos termodinámicos de estas especies, sin embargo, la concordancia de los resultados por ambas técnicas en cuanto a la generación de BaTiO_3 fue amplia.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Los electrocerámicos base BaTiO_3 dopado con Eu^{3+} mediante el mecanismo $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$ fueron sintetizadas utilizando el método de reacción en estado sólido o también conocida como mezcla de óxidos; La molienda, BaCO_3 (Sigma-Aldrich N° CAS 513-77-9, 99.9%), TiO_2 (Sigma-Aldrich, CAS No.13463-67-7 99.9%), y Eu_2O_3 (Sigma-Aldrich, 99.9%) se realizó en un mortero de ágata con acetona como medio de control durante 25

minutos y composiciones de $x = 0.001, 0.10, 0.25, 0.35$ % en peso de Eu^{3+} . Los polvos precursores (BaCO_3 , TiO_2 y Eu_2O_3) se secaron a 300 °C en una Mufla LINDBERG. La mezcla de los polvos se coloca en un crisol de alúmina y se calcinaron a 800 °C durante 12 hrs. Posteriormente se sinterizaron en un crisol de alumina a 1300 °C durante 5 horas en un horno FURNACE THERMOLYNE modelo 46200. Los polvos obtenidos se simularon en el software comercial FactSage 7.2, la simulación indico que efectivamente se forma BaTiO_3 y la caracterización se realizó por Difracción de Rayos X en un difractómetro marca BRUKER modelo D8 FOCUS. Los resultados obtenidos mediante DRX revelaron la fase BaTiO_3 tetragonal predominante para bajas composiciones y fases secundarias (Eu_2TiO_5 , $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$) fue determinada para mezclas con altas concentraciones de Eu^{3+} .

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Simulación Termodinámica. Software FactSage 7.2 de polvos sinterizados a 1300 °C de BaTiO_3 dopado con Eu^{3+} .

La simulación termodinámica usando el software FactSage 6.7 desarrollado por Thompson et al. [8] consistió en el análisis virtual de la reacción en las composiciones $x = 0.001, 0.10, 0.25, 0.35$ % en peso de Eu^{3+} .

La **Figura 1** muestra los resultados obtenidos para la composición $x = 0.001$. La línea naranja corresponde a la cantidad de BaTiO_3 formado (84%), es importante mencionar que para este estudio es referido a la especie de BaTiO_3 dopado con Eu^{3+} , la línea negra corresponde a la cantidad de BaCO_3 lo cual esta disminuye de (71.12%) a (15.86%) debido a que hay una reacción entre BaCO_3 y TiO_2 para formar BaTiO_3 , la línea roja corresponde a la cantidad de TiO_2 y este también disminuye de (28.8%) a (0%) por la reacción con BaCO_3 para formar BaTiO_3 y la línea azul corresponde a Eu_2O_3 lo cual en la simulación de esta composición no se pudo identificar debido a que la cantidad de Eu_2O_3 es muy baja. Por otra parte, puede observarse que termodinámicamente la fase Titanato de Bario (BaTiO_3) se forma a partir de los 475 °C aproximadamente manteniéndose constante hasta 1300 °C.

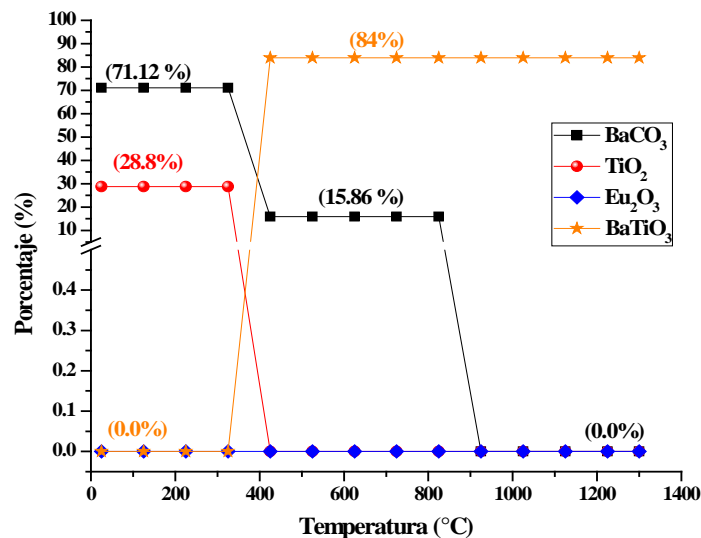


Figura 1. Simulación Termodinámica del Software FactSage 7.2 para $x = 0.001$ de BaTiO_3 dopado con Eu^{3+} .

La **Figura 2** muestra los resultados obtenidos para la composición $x=0.10$. La línea naranja corresponde a la cantidad de $*BaTiO_3$ formado (76%) termodinámicamente la fase se forma a partir de los 475 °C aproximadamente manteniéndose constante hasta 1300 °C, la línea negra corresponde a la cantidad de $BaCO_3$ lo cual esta disminuye de (65.03%) a (14.50%) debido a que hay una reacción entre $BaCO_3$ y TiO_2 para formar $*BaTiO_3$, la línea roja corresponde a la cantidad de TiO_2 y este también disminuye de (28.52%) a (2.205%) por la reacción con $BaCO_3$ para formar $*BaTiO_3$ y la línea azul corresponde a Eu_2O_3 (6.44%) y este se mantiene de 0°C a 1300 °C. Cabe hacer mención que el $BaCO_3$ disminuye hasta (0%) debido a que se ha completó la formación de $*BaTiO_3$ y se liberó CO_2 durante el proceso.

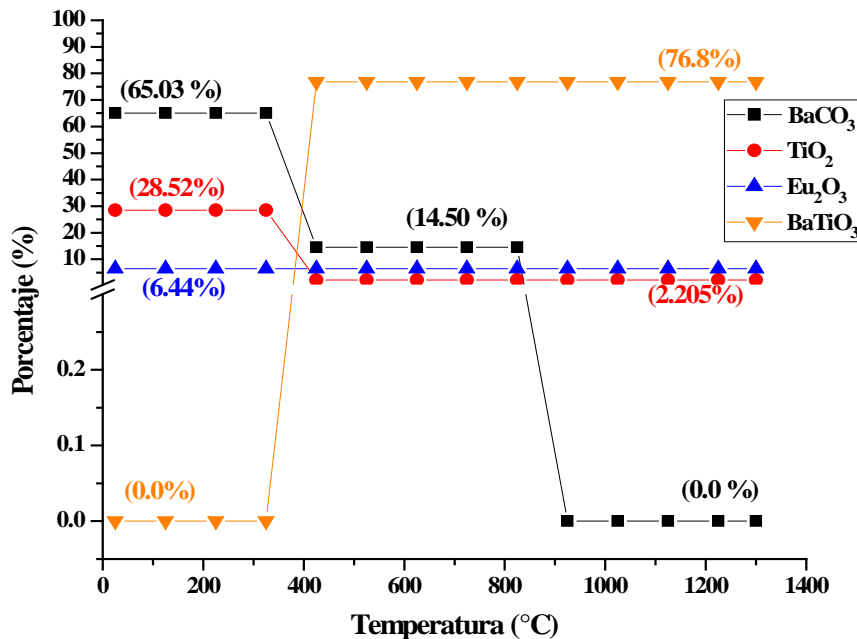


Figura 2. Simulación Termodinámica del Software FactSage 7.2 para $x=0.10$ de $BaTiO_3$ dopado con Eu^{3+} .

La **Figura 3** muestra los resultados obtenidos para la composición $x=0.25$. La línea naranja corresponde a la cantidad de $*BaTiO_3$ formado (65.5%) termodinámicamente la fase se forma a partir de los 475 °C aproximadamente manteniéndose constante hasta 1300 °C, la línea negra corresponde a la cantidad de $BaCO_3$ lo cual esta disminuye de (55.45%) a (12.36%) debido a que hay una reacción entre $BaCO_3$ y TiO_2 para formar $*BaTiO_3$, la línea roja corresponde a la cantidad de TiO_2 y este también disminuye de (28.06%) a (5.62%) por la reacción con $BaCO_3$ para formar $*BaTiO_3$ y la línea azul corresponde a Eu_2O_3 (16.48%) y este se mantiene de 0°C a 1300 °C como se puede observar la cantidad de este aumenta comparado a las composiciones $x=0.001$ (0%), 0.10 (2.205%). En esta composición también disminuye el $BaCO_3$ hasta (0%) debido a que se completó la formación de $*BaTiO_3$ y se liberó CO_2 durante el proceso.

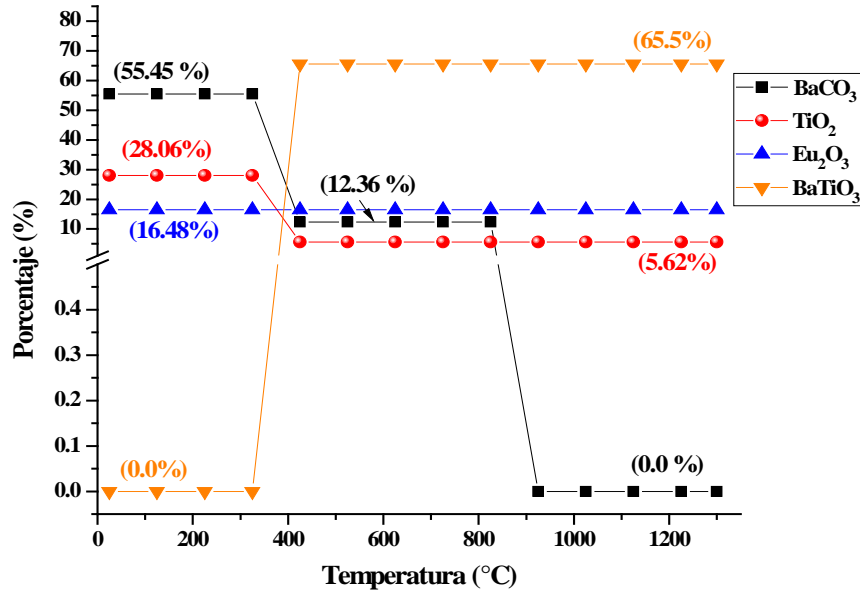


Figura 3. Simulación Termodinámica del Software FactSage 7.2 para $x=0.25$ de $BaTiO_3$ dopado con Eu^{3+} .

La **Figura 4** muestra los resultados obtenidos para la composición $x=0.35$. La línea naranja corresponde al porcentaje de $*BaTiO_3$ formado termodinámicamente (57.7%), también se forma como en las composiciones $x=0.001$, 0.10 y 0.25 , a partir de los 475 °C aproximadamente manteniéndose constante hasta 1300 °C , la línea negra corresponde a la cantidad de $BaCO_3$ lo cual esta disminuye de (48.82%) a (10.89%) debido a que hay una reacción entre $BaCO_3$ y TiO_2 para formar $*BaTiO_3$, la línea roja corresponde a la cantidad de TiO_2 y este también disminuye de (27.7%) a (8%) por la reacción con $BaCO_3$ para formar $*BaTiO_3$ y la línea azul corresponde a Eu_2O_3 (23.44%) y este se mantiene de 0 °C a 1300 °C .

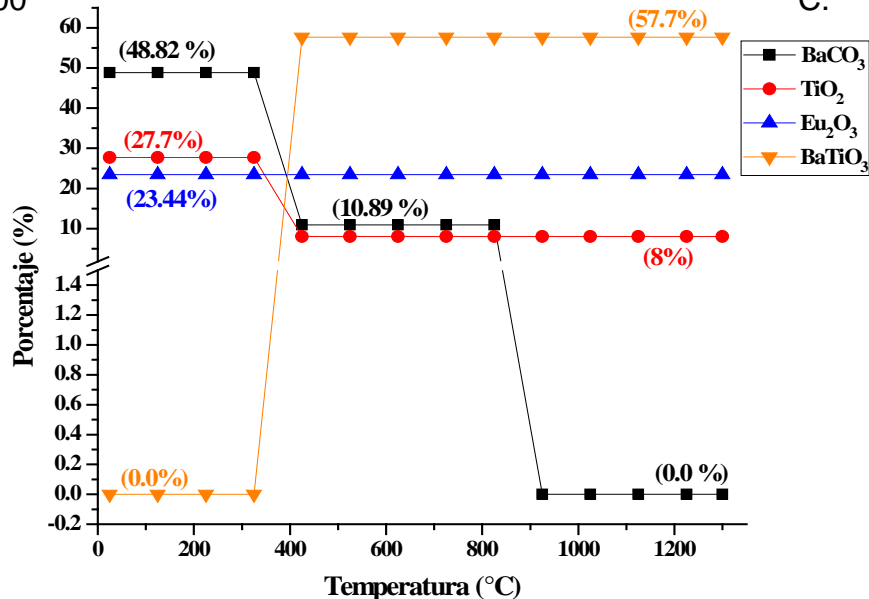


Figura 4. Simulación Termodinámica del Software FactSage 7.2 para $x=0.35$ de $BaTiO_3$ dopado con Eu^{3+} .

Como se puede observar la cantidad aumentó (6.96%) comparado a la composición $x=0.25$ y (17%) comparado con la composición $x=0.10$. En esta composición el BaCO_3 es menor comparado con las composiciones $x=0.001$, 0.10 y 0.25 y disminuye hasta (0%) debido a que se completa la formación de BaTiO_3 y el CO_2 se libera durante el proceso.

3.2 Resultados Experimentales.

Con el fin de corroborar los resultados de simulación, se sinterizaron experimentalmente las soluciones mediante el mecanismo $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$ con $x=0.001$, 0.10 , 0.25 , 0.35 % en peso de Eu^{3+} , los productos se caracterizaron por Difracción de Rayos.

En la **Figura 5** muestra los espectros correspondientes a los polvos sinterizados a 1300°C , una imagen general de la microestructura obtenida se muestra en la **Figura 6**. Se puede observar que a esta temperatura no existe la presencia de las especies correspondientes a polvos precursores. Por el contrario, existe una consolidación de BaTiO_3 tetragonal (JCPDS 05-0626) en las posiciones $2\theta \approx 21.94^\circ$, 31.49° , 38.81° , 45.20° , 50.93° , 56.17° , 65.83° , 70.42° , 75.16° , 79.43° , 83.68° el cual destaca el pico de mayor intensidad en $2\theta \approx 31.49^\circ$, así como la identificación de las fases secundarias Eu_2TiO_5 (JCPDS 22-1100) en las posiciones $2\theta \approx 28.98^\circ$ para las composiciones $x=0.10$, 0.25 , 0.35 y en las composiciones $x=0.25, 0.35$ en las posiciones $2\theta \approx 32.91^\circ$, 48.30° y $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (JCPDS 23-1072) en las posiciones $2\theta \approx 30.31^\circ$ para las composiciones $x=0.10$, 0.25 , 0.35 y en las composiciones $x=0.25, 0.35$ en las posiciones $2\theta \approx 35.04^\circ$, 60.10° . J. Mrazek et al y T. Orihashi et al encontraron que los óxidos de titanio lantánidos que cristalizan en una estructura tipo pirocloro con fórmula general Re_2TiO_5 y $\text{Re}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Re= Tierras Raras) han sido ampliamente investigados en los últimos años por sus interesantes propiedades de fotoluminiscencia. [9,10].

Los resultados mostrados anteriormente indicaron una coherencia con la simulación termodinámica. Las fases identificadas para las concentraciones $x=0.10$, 0.25 , 0.35 no fueron identificadas por la simulación termodinámica debido a la ausencia de datos termodinámicos de estas especies, sin embargo como se pudo observar por balance de materia entre reactivos y productos que la suma de los productos para las composiciones $x=0.001$, 0.10 , 0.25 , 0.35 fueron (99.86%), (85.4%), (87.6%), (89.14%) respectivamente por lo que se asume que el programa considera el resto como una fase desconocida para él.

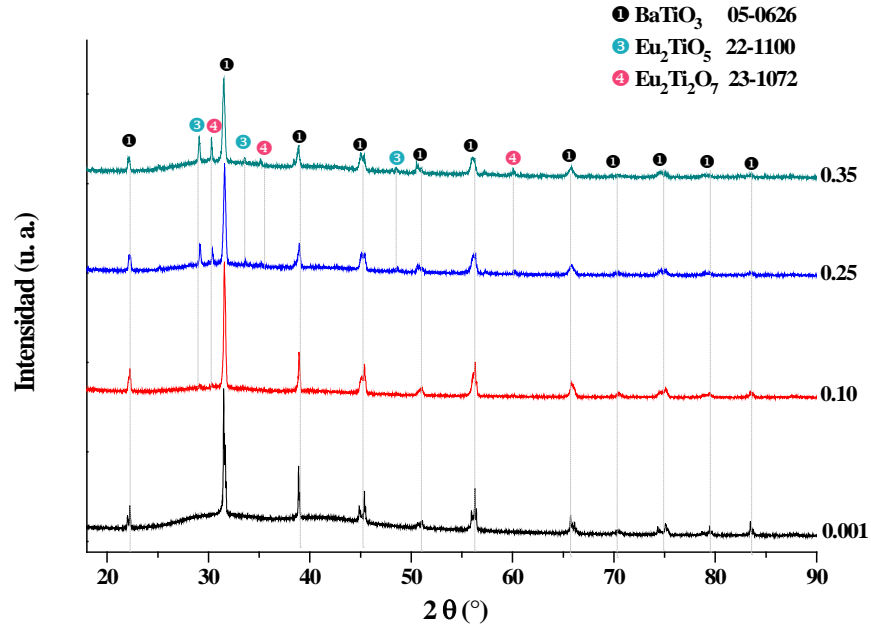


Figura 5. Difractograma de polvos sinterizados a 1300 °C (0.001, 0.10, 0.25, 0.35), BaTiO_3 dopado con Eu^{3+} .

En la **Figura 6** se pueden observar las imágenes obtenidas por MEB de BaTiO_3 dopado con Eu^{3+} sinterizado a 1300 °C durante 5 hrs con una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 7 °C/min. En esta figura Puede observar partículas de gama circular de forma aleatoria las cuales presentan los cuellos característicos de un proceso de sinterización, así como una distribución homogénea de las partículas sinterizadas.

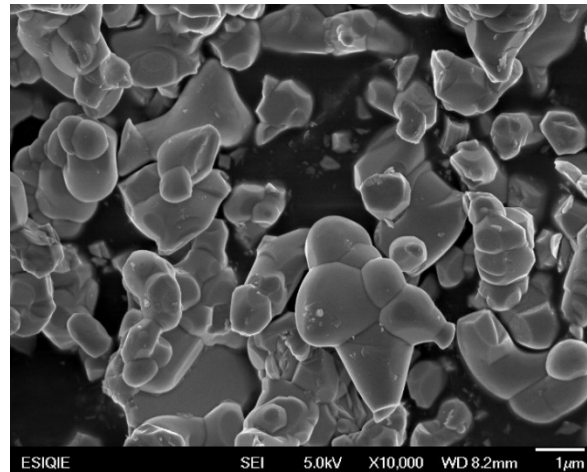


Figura 6. Microestructura general de los polvos sinterizados a 1300 °C de BaTiO_3 dopado con Eu^{3+} .

4. CONCLUSIONES

Los resultados de la simulación termodinámica indicaron que el porcentaje de BaTiO_3 formado durante la sinterización fue: 84% para $x = 0.001$, 76.8% para $x = 0.10$, 65.5% para $x = 0.25$ y 57.7% para $x = 0.35$, por lo que se puede apreciar la presencia de

remanentes de los precursores en la simulación, lo cual indica la formación de fases secundarias, no fueron mostradas en el estudio de simulación debido a la ausencia de datos termodinámicos de estas especies. La simulación Termodinámica mediante el software FactSage 7.2 son coherentes con los resultados de Difracción de Rayos X ya que mediante estas técnicas podemos observar que efectivamente la formación de BaTiO₃ Tetragonal es una fase consolidada y hay incorporación del dopante. Los espectros de Difracción de Rayos X muestran la formación de fases secundarias Eu₂Ti₂O₇ y Eu₂TiO₅ y estos resultados son coherentes con la simulación termodinámica del FactSage 7.2. Las imágenes obtenidas de la microestructura se puede observar partículas de gama circular de forma aleatoria las cuales presentan los cuellos característicos de un proceso de sinterización, así como una distribución homogénea de las partículas sinterizadas.

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Aurelio Hernández Ramírez por su apoyo en la simulación Termodinámica el software FACTSAGE 7.2 y al IPN-ESIQIE.

REFERENCIAS

- [1] G. Eriksson and Klaus Hack, Chemsage- A computer program for the calculation of complex chemical equilibria, *Metallurgical Transactions B*, vol. 21B, (1990) 1013-1023
- [2] Axel van de Walle, Chiraag Nataraj, Zi-Kui Liu, The Thermodynamic Database Database, *Calphad* 61, (2018) 173–178.
- [3]. G. Eriksson and E. Rosen, Thermodynamic Studies of High Temperature Equilibria *Chemica Scripta*, vol. 4, pp. (1973) 193-194.
- [4]. G. Eriksson, Thermodynamic studies of high temperature equilibria. XII. SOLGASMIX, a computer program for calculation of equilibrium compositions in multiphase systems, *Chemica Scripta*, vol. 8, (1975) 100-103.
- [5] C. Bale, E. Blisle, P. Chartrand, S. Decterov, G. Eriksson, A. Gheribi, K. Hack, I.- H. Jung, Y.-B. Kang, J. Melancon, A. Pelton, S. Petersen, C. Robelin, J. Sangster, P. Spencer, M.-A.V. Ende, FactSage thermochemical software and databases, 2010–2016, *Calphad*, 54, (2016) 35-53.
- [6] C. W. Bale, P. Chartrand, S. Decterov, G. Eriksson, K. Hack, R. B. Mahfoud, J. Melancon, A. D. Pelton, S. Petersen, FactSage Thermochemical Software and Databases, *Calphad* 26, (2002) 189–228.
- [7] C. W. Bale, E. Belisle, P. Chartrand, S. A. Decterov, G. Eriksson, K. Hack, I.-H. Jung, Y.-B. Kang, J. Melancon, A. D. Pelton, C. Robelin, S. Petersen, FactSage thermochemical software and databases — recent developments *Calphad*, 33, (2009) 295–311.
- [8] Thompson W. T., Bale C. W. Pelton A. D., «Facility for the analysis of chemical thermodynamics (FACTSage), » Montreal: Ecole Polytechnique, (2016).
- [9] J. Mrazek, J. Surynek, S. Bakardjieva, J. Bursık, and I. Karsık, “Synthesis and Crystallization Mechanism of Europium-Titanate Eu₂Ti₂O₇,” *J. Cryst. Growth*, 391, 1, (2014) 25–32.
- [10] T. Orihashi, T. Nakamura, S. Adachi, “Synthesis and Unique Photoluminescence Properties of Eu₂Ti₂O₇ and Eu₂TiO₅” *J. Am. Ceram. Soc.* (2016) 1–8.