

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA
E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA
METALÚRGICA Y MATERIALES

**DETERMINACIÓN DEL DIAGRAMA DE
EQUILIBRIO DEL
SISTEMA $\text{TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$
T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
**MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA
METALÚRGICA**

P R E S E N T A:

JAQUELINE PATRICIA LÓPEZ MARTÍNEZ

DIRECTOR DE TESIS:

DR. JOSÉ ANTONIO ROMERO SERRANO

CODIRECTOR DE TESIS:

DR. AURELIO HERNÁNDEZ RAMÍREZ

MÉXICO D.F. ENERO 2014





INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

SIP-14

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México, D. F., siendo las 12:00 horas del día 02 del mes de Diciembre del 2013 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de ESIQUIE para examinar la tesis titulada:
"Determinación del Diagrama de Equilibrio del Sistema TiO₂-Bi₂O₃"

Presentada por el alumno:

LÓPEZ

Apellido paterno

MARTÍNEZ

Apellido materno

JAQUELINE PATRICIA

Nombre(s)

Con registro:

B	1	1	0	6	3	4
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA METALÚRGICA

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **SU APROBACIÓN DE LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA

Directores de tesis


DR. JOSÉ ANTONIO ROMERO SERRANO


DR. AURELIO HERNÁNDEZ RAMÍREZ


DR. CARLOS GÓMEZ YÁÑEZ


DR. ALEJANDRO CRUZ RAMÍREZ


DRA. LUCÍA TÉLLEZ JURADO


DRA. BEATRIZ ZEIFERT HENRIETA

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES

SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO
INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA
E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS
DIRECCIÓN

ING. MIGUEL ÁNGEL ÁLVAREZ GÓMEZ



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México, D.F. el día 5 del mes de Diciembre del año 2013, la que suscribe **Jaqueline Patricia López Martínez** alumna del Programa de **Maestría en Ciencias en Ingeniería Metalúrgica**, con número de registro B110634, adscrita a la **Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas**, manifiesta que es la autora intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de los profesores; **Dr. José Antonio Romero Serrano y Dr. Aurelio Hernández Ramírez**, cede los derechos del trabajo titulado **“Determinación del diagrama de equilibrio del sistema $TiO_2-Bi_2O_3$ ”**, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del (de la) autor(a) y/o director(es) del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección **jaqueline.lopezmtz@gmail.com** Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Jaqueline Patricia López Martínez
Nombre y firma del alumno(a)

Agradecimientos

El término del presente trabajo no hubiera sido posible sin el apoyo y la motivación constante de quienes citaré a continuación.

Agradezco a Dios, por estar conmigo en cada paso que doy, por fortalecer mi corazón e iluminar mi mente y por haber puesto en mi camino a aquellas personas que han sido mi soporte y compañía durante todo el periodo de estudio.

A mi familia; mi madre y hermanas quienes siempre me han inspirado a salir adelante en el cumplimiento de mis metas, a mis tíos por sus valiosos consejos.

A Laura, Yeraldi y Dany quienes siempre me han dado una valiosa amistad y apoyo incondicional.

A la familia metalúrgica de la maestría por armonizar los días de trabajo y estudio; Merlina, Victor, Angelica's, Laura, Belly, Ricardo, Alfredo, Josué, Cony, Seidy.

A mis profesores Dr. Antonio Romero, Dra. Beatriz Zeifert, Dr. Aurelio Hernández Dr. Alejandro Cruz, Dr. Carlos Gómez por su disposición y brindarme sus conocimientos para la realización de esta tesis.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) y al Programa Institucional de Formación de Investigadores (PIFI) por el apoyo económico brindado.

CONTENIDO

RESUMEN.....	v
ABSTRACT.....	vi
1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. ANTECEDENTES.....	4
2.1 Óxido de Bismuto(Bi_2O_3).....	4
2.2 Óxido de titanio (TiO_2).....	5
2.3 Compuesto Bi_2TiO_7	7
2.4 Compuesto $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	9
2.5 Compuesto $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$	11
2.6 Compuesto $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$	12
2.7 Métodos de Procesamiento.....	13
2.8 Métodos de Obtención de Diagramas de Fase.....	17
2.9 Métodos de obtención de curvas de liquidus en diagramas de fase.....	19
2.10 Método estándar NORMA ASTM E1269-11.....	22
2.11 ANÁLISIS TERMODINÁMICO.....	26
2.11.1 Modelo cuasiquímico de liquidus.....	26
2.11.2 Estimación De Capacidad Calorífica.....	27
3. ESTADO DEL ARTE.....	29
4. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	33
4.1 Materiales y Equipos.....	33
4.2 Secuencia Experimental.....	36
4.2.1 Etapa 1: Determinación de Curva de Liquidus.....	36

4.2.2	Etapa 2: Determinación de las temperaturas de transformación.....	38
4.2.3	Etapa 3: Obtención de compuestos puros de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ y $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$	39
4.3	Diagramas de flujo.....	41
4.4	Método de obtención de la curva de liquidus.....	43
4.5	Programas de cómputo.....	44
5.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	49
5.1	Resultados de la Etapa 1: Formación de Curva de Liquidus.....	49
5.1.1	Análisis medianteDRX.....	49
5.2	Resultados de la Etapa 2: Obtención de temperaturas de transformación.....	56
5.2.1	Análisis mediante DRX.....	56
5.2.2	Análisis mediante calorimetría diferencial de barrido.....	57
5.3	Resultados de la Etapa 3.....	59
5.3.1	Síntesis del compuesto $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$	59
5.3.1.1	Análisis mediante DRX y Xpowder.....	59
5.3.1.2	Análisis de Microscopía Electrónica.....	60
5.3.2	Síntesis del compuesto $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	61
5.3.2.1	Análisis mediante DRX y Xpowder.....	61
5.3.2.2	Análisis de Microscopía Electrónica.....	62
5.4	Cálculos de Capacidad Calorífica.....	64
5.5	Diagrama de equilibrio TiO_2 Bi_2O_3	70
6	CONCLUSIONES.....	72
7.	BIBLIOGRAFÍA.....	73

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Estructura cristalina del compuesto $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ ^[11]	7
Figura 2 Estructura del compuesto $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	9
Figura 3 Estructura cristalina del compuesto $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ^[21]	11
Figura 4 Fuerza electromotriz de Na/Na ⁺ en una celda de alúmina	21
Figura 5 Curvas de Resistividad eléctrica vs. Temperatura para la solución de Al líquido en Litio	22
Figura 6 Curvas térmicas ASTM E1269-11 ^[47]	25
Figura 7 Diagrama equilibrio del sistema Bi_2O_3 - TiO_2 reportado por Bruton ^[46]	29
Figura 8 Diagrama equilibrio Bi_2O_3 - TiO_2 reportado por Miyasawa ^[47]	30
Figura 9 Diagrama equilibrio Bi_2O_3 - TiO_2 reportado por Masuda ^[48]	31
Figura 10 Reactivos, crisol de platino, y balanza analítica	33
Figura 11 Mufla Thermolyne y horno de tubo Linderbeng Blue	34
Figura 12 Difractómetro de rayos X modelo Bruker D8 FOCUS	34
Figura 13 Microscopio Electrónico de Emisión de Campo JEOL MOD. JSM-6701-F	35
Figura 14 Calorímetro TA Instrument modelo SDT Q600M	35
Figura 15 Ciclo de calentamiento de la experimentación de la curva de liquidus	37
Figura 16 Posición de las zonas de análisis para microscopía	37
Figura 17 Ciclo de calentamiento de para obtener las temperaturas de transformación	38
Figura 18 Ciclos de calentamiento a) compuesto $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, b) compuesto $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{20}$	40
Figura 19 Etapa 1, obtención de curva de liquidus	41
Figura 20 Etapa 2, obtención de temperaturas de transformación	41
Figura 21 Etapa 3, formación de los compuestos intermedios con composición rica en Bi_2O_3	42
Figura 22.a) Diagrama de fases hipotético del sistema A-B	43
Figura 23 Ventana principal de programa Carnoy	44
Figura 24 Ventana del software Xpowder Plus 2004	45
Figura 25 Tabla de Cuantificación de fases, Xpowder Plus 2004	46
Figura 26 Datos cristalográficos, Xpowder Plus 2004	46
Figura 27 Ventana del software SAT-IPN y sus módulos de análisis	47
Figura 28 Módulo OPCT de programa SAT-IPN para calcular capacidad calorífica	47
Figura 29 Ventana del software Factsage ^[54]	48
Figura 30 Difractogramas de la experimentación de curva de liquidus	49
Figura 31 Fotomicrografía de interior de la muestra T=880°C	50
Figura 32 Fotomicrografía obtenida de la superficie pulida de la muestra a T= 900°C	51
Figura 33 Fotomicrografía obtenida de la superficie de la muestra a T= 950°C	52
Figura 34 Fotomicrografía de la muestra a T= 1000°C	53
Figura 35 Fotomicrografía de partícula de la muestra a T= 1000°C	53
Figura 36 Ajuste de datos experimentales de la curva de liquidus	55
Figura 37 Difractogramas de las diferentes composiciones	56
Figura 38 Termogramas de composición 5 a 40% mol TiO_2	58
Figura 39 Difractograma de la muestra con composición de 85.71%mol de Bi_2O_3	59
Figura 40 Fotomicrografía de un cristal a T=1000° y espectro de EDS del compuesto	60
Figura 41 Difractograma del compuesto $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, velocidad de calentamiento 0.1°/min	61

Figura 42 Morfología de placas compuesto $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	62
Figura 43 C_p teórica de los compuestos intermetálicos del sistema $\text{TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$	65
Figura 44 Comportamiento del Flujo de calor.....	67
Figura 45 Capacidad calorífica [J/mol K] experimental de 300 a 750 K del precursor Bi_2O_3	68
Figura 46 Capacidad calorífica [J/mol K] experimental de 300 a 750 K del precursor Bi_2O_3	68
Figura 47 Capacidad calorífica [J/mol K] experimental de 300 a 750 K del compuesto $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	69
Figura 48 Diagrama de fases del Sistema $\text{TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ y los puntos experimentales y los calculados.	71

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 Propiedades de los óxidos de titanio y bismuto, del Handbook de mineralogía.....	6
Tabla 2 Morfología del compuesto $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$	15
Tabla 3 Morfología del compuesto $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	16
Tabla 4 Contribución iónica a 298.15K ^{[44][45]}	27
Tabla 5 Composición experimental de la curva de liquidus entre 880 y 1150 °C.....	54
Tabla 6 Composición de la curva de liquidus	55
Tabla 7 Cuantificación de fases del compuesto $\text{Bi}_{12}\text{Ti}_3\text{O}_{20}$ por Xpowder.....	60
Tabla 8 Composición experimental y estequiométrica del compuesto $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$	61
Tabla 9 Cuantificación de fases del compuesto $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ por Xpowder.....	62
Tabla 10 Composición experimental y estequiométrica del compuesto $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	63
Tabla 12 Condiciones de operación para los experimentos de Capacidad calorífica.	66
Tabla 13 Energía libre de Gibbs estándar de los compuestos del Sistema $\text{TiO}_2\text{Bi}_2\text{O}_3$	70

RESUMEN

En este trabajo se sintetizaron los compuestos del sistema $\text{TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ mediante el método cerámico de fusión y solidificación. También fueron preparadas muestras dentro del rango de composición de 5% a 40% de óxido de titanio. Las muestras se caracterizaron mediante Difracción de rayos X para obtener las fases presentes. Para la determinación de temperaturas de transformación de fases además de la evaluación de la Capacidad Calorífica de los compuestos $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ y $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ se utilizó la técnica de calorimetría diferencial de barrido. La técnica de Microscopía Electrónica de Barrido permitió la identificación de placas característica de la familia Aurivillius a la cual pertenecen este tipo de compuestos con tamaño aproximado de placas de $30\mu\text{m}$ y cristales de $600\mu\text{m}$.

Se utilizó la técnica de enfriamiento rápido a diferentes muestras calentadas y mantenidas en equilibrio en la zona bifásica $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (sólido) más la fase líquida. Este método permitió mantener la composición de la fase líquida a temperatura ambiente y determinar de esta forma la composición de la curva de liquidus en la región rica en Bi_2O_3 del diagrama de equilibrio $\text{TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

Las ecuaciones de capacidad calorífica teórica de los intermetálicos se obtuvieron de datos termodinámicos de los óxidos precursores de TiO_2 y Bi_2O_3 y la capacidad calorífica experimental de los compuestos $\text{Bi}_{12}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ y $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ se obtuvo empleando la norma ASTM E1269-11, empleando las muestras de menor velocidad de calentamiento de $0.1^\circ/\text{min}$, con una pureza de estos compuestos de 98.4% y 94.4% respectivamente.

ABSTRACT

In this study the compounds were synthesized in thermodynamic equilibrium $\text{TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ system, by ceramic method of melting and solidification. Samples were also prepared in the composition range of 5% to 40% titanium oxide. The samples were characterized by X-ray diffraction to obtain the phases present. For the determining phase transformation temperatures and also assessment the heat capacity of the compounds $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ and $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, the technique of differential scanning calorimetric was used. The technique of scanning electron microscopy allowed the identification of characteristic plates Aurivillius family to which they belong such compounds with approximate crystals size of $30\mu\text{m}$ and $600\mu\text{m}$.

Rapid cooling technique was used to quench different samples heated and maintained at equilibrium in the $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ biphasic (solid) plus the liquid phase. This method allowed maintaining the composition of the liquid phase and thereby determining the composition of the liquidus curve in the region rich into the equilibrium diagram $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

Theoretical equations of heat capacity for intermetallics compounds were obtained from precursors of oxides TiO_2 and Bi_2O_3 and heat capacity of experimental compounds $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ and $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ was obtained with the standard ASTM E1269-11 using the samples of smaller heating rate $0.1^\circ / \text{min}$, with compounds purity of 98.4% and 94.4% respectively.

1. INTRODUCCIÓN

El diseño, síntesis y caracterización de nuevos materiales es uno de los grandes desafíos científicos y técnicos en este siglo. Se pueden hallar muchas aplicaciones importantes de los materiales estructurales, ambientales, energía, aeroespacial, médicas, procesamiento de alimentos y de diseño de nuevos dispositivos electrónicos. Al igual que los materiales desarrollados en el siglo pasado, los nuevos materiales continuarán teniendo un profundo impacto en el desarrollo de la sociedad y por lo tanto en la economía mundial.

La selección de un material que tenga las propiedades necesarias y el potencial para ser fabricado y convertido, de manera económica y con seguridad en un producto útil, es un proceso arduo que involucra el conocimiento de la relación estructura, propiedades y procesamiento.

A mediados del siglo XX los investigadores enfocaron su atención en los materiales semiconductores Silicio y Germanio. Estos materiales son portadores de carga electrón-hueco, así que al aplicar un campo eléctrico, los electrones tienden a llenar los huecos en la dirección de la corriente, esto es característico de los semiconductores intrínsecos. Si se le añade un porcentaje de impurezas a la red cristalina con valencia mayor a 4 se habrán agregado portadores de carga negativos (electrones) y se obtendrá un semiconductor extrínseco tipo N. Lógicamente al adicionar elementos con valencia menor al del semiconductor base, los portadores de carga serán los huecos, obteniendo un semiconductor tipo PÁG. La unión de estos semiconductores permitió la creación de transistores y diodos, como dispositivos fundamentales para el inicio de la industria electrónica.

Años más tarde Gordon Moore ^[1], cofundador de Intel anticipaba que cada 18 meses se duplicaría el número de transistores en un circuito integrado, en tanto su costo tendería a disminuir. Esto permitió la creación del microprocesador de la computadora, el internet, los chips, los celulares, la cámara fotográfica de video y con mejor calidad de imagen, así como también la optimización de combustibles en autos y el diseño de nuevos equipos de medición en las diferentes áreas del conocimiento.

Recientemente el enfoque ha sido hacia la reducción de tamaño de los dispositivos electrónicos, una mejor optimización de su funcionalidad y diseño, además de la eliminación de elementos tóxicos en su procesamiento, esperando a futuro, una producción sustentable.

Para ello ha sido necesario, después de numerosos experimentos, una selección y refinación de materiales altamente puros, obteniendo diversas fases en cada combinación con diferentes propiedades. Es entonces cuando se reconoce la importancia que adquieren los diagramas de equilibrio que son necesarios para obtener información de las fases presentes en numerosos sistemas de materiales útiles para el desarrollo de la tecnología, pues ciertamente el cálculo y predicción de diagramas de equilibrio es más económico y consume menor tiempo experimental en el laboratorio. Los diagramas de equilibrio de gran número de sistemas cerámicos han sido determinados experimentalmente, estos diagramas pueden tener configuraciones similares a los sistemas formados por metales y se interpretan de la misma manera.

Al obtener y caracterizar estos materiales se puede descubrir una gama de propiedades como: ferroelectricidad, ferromagnetismo, transiciones metal-semiconductor, superconductividad, fotoconductividad, propiedades ópticas, entre otras.

De manera conveniente, la Unión Europea publicó en una normativa de restricción en la producción de residuos peligrosos en dispositivos electrónicos^[2], de compuestos base plomo a causa de su toxicidad en la volatilización del óxido de plomo durante el proceso de sinterización a altas temperaturas, ya que esto provoca contaminación ambiental e inestabilidad de la composición química del compuesto^[3], por lo tanto afecta las propiedades del producto final.

En la búsqueda de nuevos materiales se han desarrollado cerámicos libres de plomo, para reemplazar a los cerámicos base PZT (Titanato Zirconato de Plomo) con propiedades similares o superiores a los compuestos base plomo. Se ha demostrado que los compuestos formados del sistema $\text{TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ presentan gran potencial por sus aplicaciones eléctricas pero tienen que ser formados de una manera reproducible para asegurar su mejor desempeño, para lo cual es necesario un diagrama de equilibrio confiable.

OBJETIVOS

Sintetizar los compuestos intermedios del sistema $\text{TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ y determinar su capacidad calorífica a presión constante. Asimismo determinar las temperaturas de transformación del diagrama de equilibrio de este sistema entre las composiciones de 20 a 90 % mol de Bi_2O_3 , incluyendo la curva de liquidus y construir el diagrama de equilibrio $\text{TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ empleando la termodinámica.

Objetivos particulares:

- a) Determinar la curva de liquidus del diagrama $\text{TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ en la región rica en Bi_2O_3 .
- b) Preparar mezclas con composición entre 20 y 90% Bi_2O_3 y emplear la calorimetría para determinar las transformaciones de fase.
- c) Sinterizar los compuestos del sistema $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ y $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ y obtener sus propiedades termodinámicas mediante calorimetría.
- d) Construir el diagrama de equilibrio $\text{TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ empleando los resultados experimentales y la termodinámica.

2. ANTECEDENTES

Los materiales cerámicos son ampliamente usados en la industria electrónica, por sus propiedades magnéticas, ferroeléctricas y catalíticas. Para aprovechar de manera óptima estos materiales y descubrir sus fases alotrópicas con mejores propiedades, es necesaria la construcción de diagramas de equilibrio.

Frecuentemente, en materiales ferroeléctricos los diagramas de fases se conocen solo parcialmente, debido a que se requieren estudios experimentales a altas temperaturas que son difíciles de realizar por las condiciones críticas a las que deben someterse las muestras.

En este trabajo se realizaron experimentos a altas temperaturas utilizando como precursores óxido de titanio (TiO_2) y óxido de bismuto (Bi_2O_3) para la formación de las fases en equilibrio termodinámico; sin embargo, hay otros métodos de obtención, los cuales se mencionarán más adelante, que aportan diferente microestructura y por lo tanto cambian las propiedades de los compuestos, modificando sus propiedades dependiendo de la aplicación específica para la que fueron diseñados.

2.1 Óxido de Bismuto (Bi_2O_3)

El Bi_2O_3 es el compuesto industrial más importante de bismuto, se encuentra naturalmente como mineral bismita (estructura cristalina monoclinica) y esferobismita (tetragonal), es obtenido como subproducto de la refinación de cobre y plomo.

Las fases sólidas del óxido de bismuto se forman dependiendo del tratamiento térmico que sea aplicado^[4],

- a) La fase α (monoclinica) se transforma por encima de 729°C a fase δ (FCC) que se mantiene hasta el punto de fusión 824°C .
- b) Al enfriar la fase δ (FCC) se transforma debajo de 650°C en fase metaestable β (tetragonal). Al continuar el enfriamiento por debajo de 303°C reaparece la fase α (monoclinica).

- c) Con un enfriamiento lento de la fase δ (FCC), se forma la fase meta estable γ (BCC) a 639°C. Continuando el tratamiento térmico a velocidad de enfriamiento lenta reaparece a 500°C la fase α (monoclínica).

Las vacancias son altamente móviles debido a su alta polarización del catión dentro de la subred de $6s^2$. Los enlaces Bi-O son enlaces covalentes, así los iones oxígenos pueden saltar más libremente a las vacancias libres.

Este compuesto ha sido ampliamente estudiado debido a sus propiedades eléctricas: de band gap (2.85 y 2.58 eV para α y β), alto índice de refracción, alta permitividad dieléctrica y alta fotoconductividad. ^[5] El Bi_2O_3 es un semiconductor tipo P utilizado en celdas de combustible sólido, sensores de gas y fotocatalisis. ^[6] Es relativamente amigable al ambiente por lo que ha comenzado a sustituir al óxido de plomo en la producción de vidrios, cerámicos y baterías. Además de la ventaja de disminuir la temperatura de procesamiento de los cerámicos.

2.2 Óxido de titanio (TiO_2)

El TiO_2 está en la naturaleza en varias formas polimórficas tales como rutilo (tetragonal), anatasa (octaédrica) y brookita (ortorrómbica). Para su procesamiento se emplean los métodos del sulfato y cloruro para obtener el óxido de titanio puro.

En la estructura cada octaedro comparte lados con otros octaedros, por lo que su número de coordinación en rutilo es dos, brookita tres y en la anatasa cuatro.

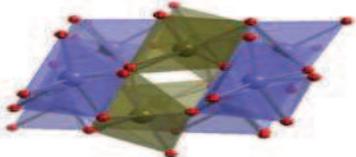
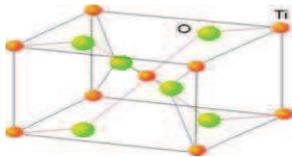
El TiO_2 en forma de rutilo se utiliza industrialmente en grandes cantidades como pigmentos y catalizadores en materiales cerámicos. Es una sustancia blanca que refleja toda la radiación visible, su índice de refracción es muy alto (2.4), es un eficaz fotocatalizador, como un semiconductor es sensible a la luz que absorbe radiación electromagnética cerca de la región UV. Es un compuesto muy estable y no es corrosivo, se disuelve en ácido sulfúrico concentrado y en ácido fluorhídrico, también es empleado en la producción de gemas, electrodos de soldadura y en superficies de corte como protección a la corrosión y en diversos pigmentos. ^[7]

La Tabla 1 resume las propiedades de los óxidos precursores, en forma de bismita y anatasa que se usaron en el presente trabajo.

Dentro del sistema $\text{TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ se han reportado los siguientes compuestos en equilibrio termodinámico:

- a) $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ b) $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ c) $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ d) $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$

Tabla 1 Propiedades de los óxidos de titanio y bismuto, del Handbook de mineralogía. ^[9,10]

Propiedades	Bi_2O_3 (bismita α)	TiO_2 (anatasa)
Propiedades físicas	Dureza mohs= 4.5 Densidad = 8.64–9.22 Punto de fusión=824°C	Dureza mohs=6-5.5 Densidad= 3.89 Punto de fusión=1830°C
Color	Transparente en pequeños fragmentos, color amarillo brillante	Blanco, translucido
Datos cristalinos	Monoclínica, pseudo-ortorrombica, Grupo puntual 2/m	Tetragonal, Grupo puntual 4/m2/m2/m
Datos de celda:	Grupo espacial;P21/c a=5.851 b=8.169 c=7.513 $\beta=112^\circ58'$ 	Grupo espacial; I41/amd a=4.5928 c=9.5143 $\alpha=\gamma= \beta=90^\circ$ 

2.3 Compuesto $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$

El compuesto $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ presenta una estructura tipo silenita nombrado BTO^[8], se caracteriza por la fórmula $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$ donde M representa elementos de la tabla periódica de los grupos II y VIII. Las silenitas tienen la capacidad de expandirse o contraerse sin afectar el arreglo atómico^[9], debido a esta característica se le atribuyen sus propiedades ferroeléctricas. Las silenitas cúbicas tienen un grupo espacial I23 con dos unidades de fórmula por celda unitaria, donde los átomos M están en el centro y en las esquinas de la celda cúbica dentro de tetraedros de oxígeno. La base de la estructura está compuesta de poliedros BiO_5 ^[10].

La estructura cristalina del compuesto $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ es BCC, está constituida por poliedros de enlace Bi-O, donde los iones Bi están coordinados con 5 iones oxígeno que forman un arreglo octaédrico, cada poliedro Bi-O se conecta geoméricamente a un tetraedro TiO_4 . Cada tetraedro está formado por cuatro aniones oxígeno mientras que los cationes Ti ocupan el intersticio tetraédrico formando una estructura cristalina BCC. La Figura 1 representa la estructura cristalina tipo silenita del compuesto $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$. El compuesto $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ se forma mediante la siguiente reacción estequiométrica:

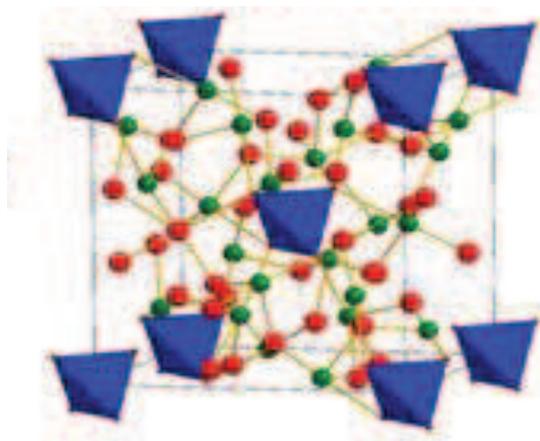


Figura 1 Estructura cristalina del compuesto $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ ^[11]

Sus recientes aplicaciones han sido en el campo del procesamiento de información óptica, debido a la favorable combinación de propiedades electro-óptica, acústico-óptica, y piezoeléctrica, este compuesto está presente en el diseño de dispositivos de optoelectrónica y acústica, tales como sensores o también llamados moduladores espaciales de luz ya que permite la combinación del efecto electroóptico lineal¹, con el de alta fotosensibilidad. En comparación con otras silenitas como $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, presentan alta sensibilidad a la luz roja y baja actividad óptica λ 514nm.^[12]

Los semiconductores fotocatalíticos han atraído la atención de muchos investigadores por su potencial aplicación en la remoción de todo tipo de contaminantes orgánicos en aire y agua debajo del espectro de luz visible con longitud de onda entre $\lambda=400$ -700nm, y con “band gap” comprendido entre 1.23 y 3eV.^[13] Por tal motivo al compuesto $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ se le han estudiado sus propiedades fotocatalíticas²^[14] y fotorrefractivas³, juntas estas propiedades lo hace un material adecuado para su uso tanto en la eliminación de sustancias nocivas y para la generación de energía desde fuentes renovables.

También ha despertado un gran interés en la fabricación de películas fotosensibles en una técnica avanzada de fotografía (holografía) que al recibir la luz de un rayo láser proyecta una imagen en tres dimensiones. Es decir, podría ser útil en las siguientes generaciones de procesadores de imágenes en 3D donde no hay necesidad del uso de lentes, tal como el ojo humano lo ve a simple vista; dentro de la TV u otros dispositivos^[12]. Presenta una pronunciada absorción de luz inducida dentro del espectro visible^[15] es decir es un material con efecto foto cromático que hace oscuros ciertos materiales transparentes cuando perciben la luz directa del sol o de una fuente lumínica, podría tener aplicaciones desde lentes de sol hasta en memorias de gran almacenamiento de información en terabytes; sin embargo, el inconveniente es que la absorción reduce el nivel de luz disponible para la técnica holográfica.

¹ Efecto electroóptico lineal: es la variación que sufre el índice de refracción de un medio al aplicarle un campo eléctrico.

² Fotocatalizador: se refiere a un material que pueda tener una reacción catalítica que involucra la absorción de luz por parte de un catalizador o sustrato.

³ El efecto foto-refractivo se manifiesta como una variación del índice de refracción de un medio material fotoconductor y electroóptico inducida por una distribución no uniforme de intensidad luminosa.

2.4 Compuesto $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

El compuesto $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, en la literatura normalmente llamado BIT, pertenece a los compuestos tipo Aurivillius^[16], que se pueden describir por la fórmula $\text{M}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$, la cual es una estructura laminar, donde M puede ser un ion tri o bivalente tales como; Bi^{3+} , Pb^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} y B iones tri, tetra o pentavalente como; Fe^{3+} , Ti^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , en la formula, n indica el número de capas de $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ intercaladas con capas de perovskita, por lo que a la estructura completa también ha sido nombrada pseudoperovskita.

En el compuesto $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ las capas de $(\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10})^{2-}$ están entre dos capas de $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ a lo largo del eje cristalográfico c. Su estructura cristalina ortorrómbica centrada en la base a temperatura ambiente, cambia a tetragonal al llegar a la temperatura de Curie 675°C .^[17] El ion Ti está dentro de los sitios octaédricos enlazados en las esquinas formando cadenas de O-Ti-O. El ion Bi ocupa el espacio octaédrico en la estructura del TiO_6 , esquemáticamente representado en la Figura 2.

A partir de la siguiente reacción estequiométrica, varios investigadores han preparado diferentes muestras para el análisis de sus propiedades.

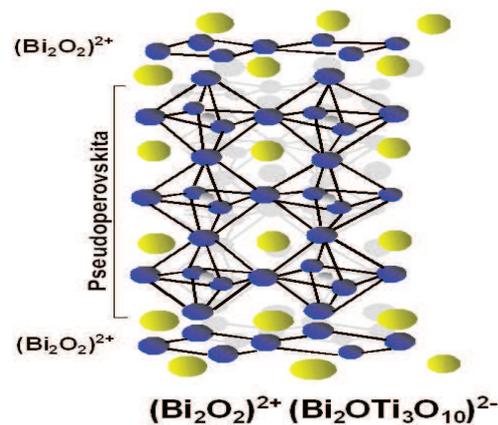


Figura 2 Estructura del compuesto $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

El compuesto $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ es un material ferroeléctrico, esta propiedad es medida mediante su polarización eléctrica. El posible origen de la polarización eléctrica de este compuesto es la superposición de las capas en un desplazamiento de los cationes de Bi^{3+} alrededor de los sitios octaédricos de TiO_6 ; sin embargo, tiene la desventaja de una baja polarización remanente y polarización espontánea $50\text{-}4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ a lo largo de los ejes $a\text{-}c$, aun así posee una buena resistencia a la polarización y despolarización repetitiva, esto significa que presenta una alta resistencia a la fatiga por encima de 10^{10} ciclos de operación^[18]. Esta resistencia se puede incrementar con la sustitución de iones $3+$ especialmente con tierras raras, como lantano que al entrar en las vacancias de oxígeno, estabiliza las capas de pseudoperovskita, e incrementa la polarización remanente de aproximadamente $90 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Esto se puede atribuir al mejoramiento de la estabilidad del oxígeno en la relación Ti-O por la sustitución de tierras raras cercano a los sitios octaédricos. Esta es una propiedad a la que se debe que sea ampliamente estudiado en forma de películas delgadas para su uso en memorias RAM y de alta temperatura (NV-FeRAM)^[19].

En componentes piezoeléctricos, como los transductores piezoeléctricos, el comportamiento ferroeléctrico y ferromagnético se pierden. Puede ser un buen sustituto de los PZT que son empleados para convertir una forma de energía a otra (por ejemplo, los micrófonos, altavoces, termómetros, sensores de presión y posición). Tiene un “band gap” de 3.21 eV .^[20]

La pérdida de constante dieléctrica es de 0.07 a temperatura ambiente y se incrementa a 14 al incrementar la temperatura en el cambio de ferroeléctrico a paraeléctrico lo que hace que haya mayor pérdida de constante dieléctrica.

Como resultado del favorecimiento de la conductividad eléctrica de los iones de las capas de $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ en la fase Aurivillius da una pauta para emplear este compuesto piezoeléctrico a altas temperaturas.

2.5 Compuesto $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

La estructura pirocloro del compuesto $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ se caracteriza por la fórmula $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ frecuentemente expresada como $\text{A}_2\text{O} * \text{B}_2\text{O}_6$, producida por la unión tetraédrica (Bi_2O) con la octaédrica (Ti_2O_6). La Figura 3 muestra la estructura pirocloro del compuesto $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Su densidad relativa ha sido reportada de 7.55g/cm^3 ^[21] y su ancho de banda de 2.79 eV .^[22] Es un compuesto que tiene alta constante dieléctrica con baja pérdida dieléctrica al incrementar la temperatura. Esta propiedad se le atribuye al salto de los iones Bi ,^[23] y buenas propiedades aislantes; sin embargo, este compuesto no presenta ferroelectricidad ni piezoelectricidad, por lo que ha sido usado formando capas amortiguadoras entre la película de material ferroeléctrico y el sustrato de Silicio^[24]. De esta manera mejora la ferroelectricidad de otras películas como la de los compuestos $\text{Pb}_{0.85}\text{Sm}_{0.1}\text{TiO}_3$, $\text{Bi}_{3.5}\text{Nd}_{0.5}\text{-Ti}_3\text{O}_{12}$ y BiFeO_3 ; además, este compuesto ha sido dopado con iones de samario, lantano, ytrio, cerio.

Debido a las grandes diferencias en la literatura no es posible reportar con certeza las propiedades químicas y física de este material, su existencia, estabilidad, estructura cristalina y densificación bulk de sinterizado, además de las propiedades dieléctricas con frecuencia han sido reportadas erróneamente como ferroeléctricas.

Los investigadores han preparado diferentes muestras con la siguiente estequiometría.

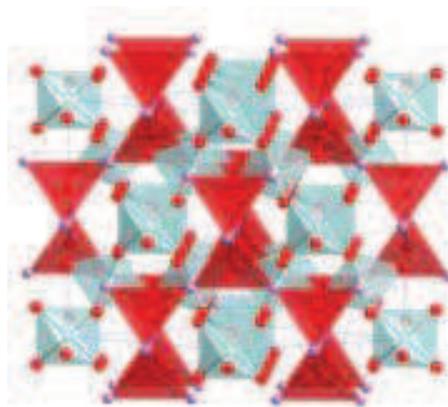


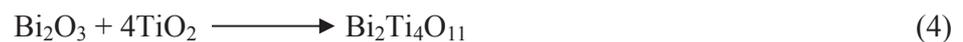
Figura 3 Estructura cristalina del compuesto $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ^[21]

2.6 Compuesto $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$

Varios investigadores se han esforzado en preparar este compuesto cerámico e investigar sus propiedades, pero han coincidido en que la fase pura es un tipo de fase metaestable y es difícil de sinterizar por métodos convencionales donde involucren reacción de óxidos. Algunos investigadores proponen que presenta polimorfismo; α $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ a temperatura ambiente y β $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ arriba de 900°C ; ^[25] sin embargo, otros investigadores suponen que comienza su formación a 900°C seguido de un mecanismo de difusión. Su estructura cristalina no ha sido reportada dentro del archivo JCPD2 de difracción de rayos X.

La estabilidad del compuesto ha sido poco investigada, se ha reportado que hay transiciones de fase entre $700\text{-}750^\circ\text{C}$ del compuesto Bi_2O_3 , además se ha encontrado que al incrementar la densidad de la muestra, las pérdidas dieléctricas disminuyen considerablemente. La transición ferroeléctrica (temperatura de Curie) es de 230°C . En forma de pastillas su parámetro de red se ve disminuido ocasionando el desplazamiento de los iones Bi al incrementar la presión y la densidad esto ha sido tratado como una de las razones por las que la temperatura de Curie disminuya de 230°C a 218°C . ^[26]

La estequiometría del compuesto es la siguiente:



2.7 Métodos de Procesamiento

Los métodos empleados para la obtención de los compuestos cerámicos de titanatos de bismuto son los siguientes:

Método de CSD (Chemical Solution Decomposition) ó descomposición de solución química: permite un mejor control de la textura de los materiales resultantes y asegura una buena uniformidad del producto, no necesita altas temperaturas de sinterización como las que requiere el estado sólido, es favorable en la producción de películas delgadas.

Método de coprecipitación: permite obtener polvos cerámicos con propiedades reproducibles para su uso como producto industrial, considera soluciones acuosas en una sal disuelta, formando un precipitado a través de nucleación homogénea ó heterogénea y su crecimiento por difusión. Este método es útil cuando se requiere medir propiedades fotocatalíticas. ^[27]

Método de sales fundidas: solubiliza los reactivos para obtener mejor difusión y una reducción de la temperatura de la reacción. El intervalo de operación es entre 200-600°C. Es ampliamente usado para sinterizar óxidos, especialmente ferritas.

Método Hidrotérmico: la química hidrotérmica es el proceso natural de formación de una gran variedad de minerales en los que su estructura se puede descomponer dentro de bloques, comúnmente llamado estructura tipo jerárquica donde a partir de ramificaciones se forman partículas micrométricas de alta cristalinidad. Este método es el más utilizado para preparar sólidos microporosos. Típicamente se prepara bajo condiciones solvotérmicas (temperaturas entre 80-200°C, presión autógena entre 30-900 bar) esto es en autoclaves de acero inoxidable recubiertas con teflón y con un tiempo de calentamiento desde 2h a varios días. ^[28]

La activación mecánica: se ha reconocido como una adecuada técnica para la síntesis de materiales avanzados que podrían ser difíciles de sinterizar con tratamientos convencionales a altas temperaturas; esta técnica es útil para la preparación de nanocristales y materiales amorfos. ^[29]

Método Sol-Gel se prepara un sol de los reactivos y se deja que se forme el gel, que se calienta para eliminar el solvente, puede descomponer los aniones precursores ó permitir el

reordenamiento de la estructura del sólido y favorecer la cristalización. Este proceso tiene muchas ventajas para la producción de fases metaestables, favorece un mejor control de la pureza de los reactivos y la homogeneidad de la microestructura (uniformidad y tamaño de partícula) y una baja temperatura de operación.^[30]

Método cerámico: se conoce como síntesis en estado sólido, es la técnica tradicional de procesamiento de cerámicos que produce compuestos estables termodinámicamente. El método tiene la ventaja de extremada simplicidad, y su uso es esencial para preparar óxidos mixtos como es el caso de las perovskitas con morfologías especiales tales como monocristales o capas delgadas. Las reacciones al estado sólido entre los óxidos precursores ocurren con muy baja velocidad y se requieren temperaturas muy elevadas ocasionando un gran consumo de energía.^[28]

En el presente estudio se empleó el método cerámico para producir compuestos estables en la zona rica en óxido de bismuto del sistema $\text{TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

Las Tablas 2 y 3 presentan fotomicrografías de los compuestos $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ y $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ que han sido reportados en investigaciones recientes, la morfología de cada compuesto dependerán en gran medida de la utilidad que tengan y del tipo de método empleado.

Tabla 2 Morfología del compuesto $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$

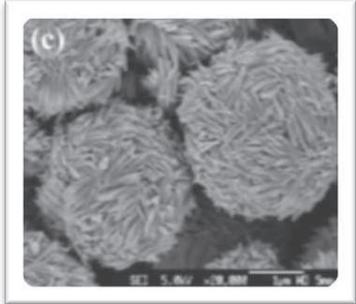
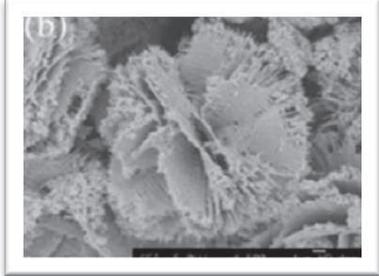
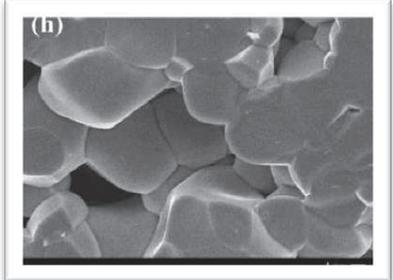
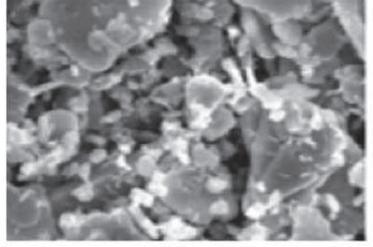
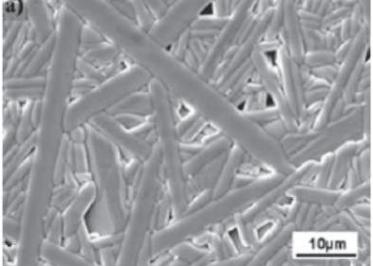
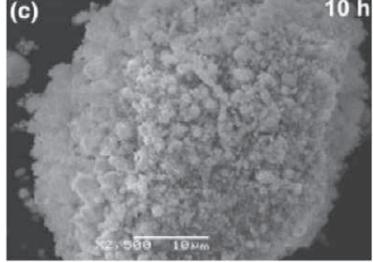
$\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$	
<p>Proceso hidrotérmico de síntesis controlada ^[31]</p>	
<p>La síntesis fue realizada a una temperatura entre 150 y 200°C durante 12h y un segundo paso a 500°C por 4h enfriando a temperatura ambiente, obtuvieron morfología de microflores de ~2µm formadas a partir de nanoagujas.</p>	
<p>Proceso hidrotérmico sin temple ^[32]</p>	
<p>Síntesis a 180°C durante 24h, obtuvieron esferas de diámetro 50-100nm, formadas a partir de nanovarillas con un diámetro entre 10-15nm.</p>	
<p>Método cerámico ^[33]</p>	
<p>Realizaron una homogeneización durante 1 día de los óxidos precursores, después a una temperatura de sinterizado de 850°C durante 2h, observaron un tamaño de grano de 1.8 a 6.5 µm.</p>	

Tabla 3 Morfología del compuesto $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	
<p>Método de sales fundidas ^[34] Sinterización a 650°C durante 5h, el tamaño de las plaquetas fue determinado entre $\sim 3\text{-}10\mu\text{m}$.</p>	
<p>Método cerámico ^[35] Fusión a 600°C durante 4h a 850°C, seguido de una compactación en caliente a 1100°C. Morfología de granos orientados al azar de tamaño mayor a $10\mu\text{m}$.</p>	
<p>Molienda reactiva ^[19] Molienda durante 10 h en molino planetario seguido de una sinterización a 800°C 5h y un segundo paso a 1140°C 5h, observaron clústeres de partículas $\sim 0.5\mu\text{m}$ de diámetro</p>	

2.8 Métodos de Obtención de Diagramas de Fase

Los datos usados en la construcción de diagramas de fase son obtenidos de una amplia variedad de mediciones; sin embargo, ningún método producirá información tan precisa para producir diagramas, y ningún diagrama puede ser considerado completamente confiable sin antes corroborar los resultados obtenidos por diversos métodos experimentales.

El Análisis Químico es usado para la medición de porcentaje de fases de muestras en equilibrio a cierta temperatura. Este método implica técnicas como la del par difusor (diffusion-couple technique).^[36] La composición de cada fase puede ser medida mediante química húmeda, microanálisis de electrones, entre otros.

Las Curvas de Enfriamiento son frecuentemente empleadas para la determinación de límites de fase en análisis térmicos. La temperatura de la muestra es monitoreada del enfriamiento natural desde elevada temperatura hasta temperatura ambiente en la zona de liquidus. Sin embargo, las temperaturas de fusión son difíciles de obtener debido a condiciones de no equilibrio en la prueba.

El Análisis Térmico Diferencial es útil para incrementar la sensibilidad de las pruebas midiendo la diferencia de temperatura de la muestra y del material de referencia que no debe tener transformaciones de fase en el intervalo de la temperatura de medición.

Propiedades de la Estructura Cristalina: se emplean métodos de análisis de difracción de rayos X para determinar la estructura cristalina y obtener los parámetros de red de las fases presentes en el sistema a varias temperaturas. El análisis de parámetro de red a través de un campo de fase es útil en la determinación del límite y homogeneidad de la fase, ya sea que los parámetros cambien con la composición o la temperatura dentro del rango de medición, este cambio del parámetro de red es lineal si no hay cambio de fase.

Propiedades Físicas: las transformaciones de fase dentro de una muestra están generalmente acompañadas de cambios en las propiedades físicas (dimensiones lineales, volumen

específico, propiedades eléctricas, propiedades magnéticas, dureza, etc. Las gráficas de los cambios de propiedades físicas con la temperatura ó composición pueden ser usadas para establecer los límites de fase.

Métodos de Metalografía: las metalografías se realizan con diversos objetivos en la determinación de diagramas de fase para identificación y distribución de fases presentes. Aunque tiene cierta limitación porque se basan en temple para preservar la microestructura a elevada temperatura para su observación a temperatura ambiente, aun así hay metalografías que se pueden realizar a alta temperatura con ayuda de microscopios de platina caliente pero es una técnica muy lenta.

Modelo Termodinámico:

Un diagrama de fase es la representación de la relación entre la termodinámica y las fases presentes en un sistema determinado, por lo tanto es teóricamente posible la determinación de un diagrama de fases termodinámico mediante el comportamiento de las funciones termodinámicas como la energía de Gibbs para cada fase presente en el sistema. Esto se logra demostrando la miscibilidad de las fases sólidas. El modelo requerirá el cálculo de los límites de fase posibles usualmente encontrados en la experimentación que involucra el uso de ecuaciones de soluciones desarrolladas en físico-química. Sin embargo, el modelo termodinámico por sí sólo, no puede producir un diagrama de fases confiable. Es una técnica valiosa para la validación de las porciones de fases ya derivadas de un diagrama con datos experimentales. Además el modelado puede ser usado para estimar la relación de las áreas del diagrama, donde aún no existen datos experimentales, permitiendo un eficiente diseño de experimentos subsecuentes.

2.9 Métodos de obtención de curvas de liquidus en diagramas de fase

La curva de liquidus en un diagrama de equilibrio representa la disolución final del sólido en líquido y es la zona final de fusión. Al comienzo de la fusión se nombra curva de sólidos. La curva de liquidus involucra la supersaturación y la precipitación de una fase sólida por debajo de su punto de fusión.

Pérdida de peso del sólido. En este método una muestra sólida es introducida en un contenedor inerte en un baño metálico, evitando la recristalización del soluto sobre las paredes más frías del contenedor. Sin embargo, esta técnica tiene algunas limitaciones, la muestra sólida no debe ser desintegrada en fragmentos durante la experimentación, se debe alcanzar el equilibrio entre el sólido y líquido, esto es que la aparente solubilidad no debe incrementarse con el tiempo. El soluto no debe de formar ningún compuesto con el solvente y la solubilidad del solvente en el soluto debe ser despreciable. Este método fue aplicado para la determinación de solubilidad de InSb, InAs, InP en Indio líquido y GaSb, GaAs y GaP en Galio líquido de 470-1670K. La precisión de la experimentación es aproximadamente de $\pm 0.5\%$. Tiene un intervalo de medición entre 0.01 a 10% atómico de la composición. [37]

Análisis Químico. El equilibrio entre sólido y un metal líquido se obtienen mediante un temple rápido. El sistema mantiene el equilibrio calentado gradualmente a alta temperatura constante con atmósfera inerte. El temple rápido no le permite al sistema segregarse y cristalizar el exceso de soluto. Si se corta una parte interna del líquido solidificado y se obtiene de ella un análisis químico del contenido del soluto, se obtiene como resultado su solubilidad. No se recomienda analizar el líquido congelado, o en las partes superiores o inferiores donde los cristales de soluto pueden eventualmente acumularse en función de su densidad.

Bichkov y colaboradores [38] analizaron la solubilidad de Be, U y varios metales de transición en Li líquido. En su experimentación, las muestras fueron llevadas al equilibrio con Li de 973-1473K, y después enfriadas a temperatura ambiente en menos de un minuto. Los componentes del soluto fueron determinados mediante un espectrómetro de absorción atómica, después de una disolución química. El límite de detección fue de 10^{-4} % atómico y la precisión del análisis $\pm 10\%$.

Análisis Térmico. El análisis térmico (AT) se ha usado para la determinación de una curva de liquidus. A altas presiones, requiere contenedores cerrados herméticamente, que pueden soportar elevadas presiones y alta temperatura. Una ventaja de un AT es su capacidad para determinar con precisión puntos de fusión y transformaciones de fase hasta temperaturas menores a 25K ó -248°C. ^[39] Los errores en las estimaciones de temperatura de liquidus son generalmente mayores en reacciones eutécticas. La técnica de DTA es efectiva en el rango de concentración de 1-99% atómico. Las técnicas de análisis térmico DTA-TGA son ampliamente usadas para estudiar las transiciones de fases y reacciones en sistemas cerámicos. En DTA, hay dos pequeños contenedores uno de la muestra y un material de referencia estable que se calienta o enfría, mientras se registra la diferencia de temperatura entre los dos. Las mediciones de diferencia de temperatura entre la muestra y el material de referencia determinarán si el proceso absorbe o libera calor. Además proporciona información acerca de puntos de fusión, cristalización, reacciones químicas y transición de fases polimórficas. Cuando se realizan calentamientos con velocidades de enfriamiento lento, el experimento se acerca a condiciones de equilibrio, por lo que los estudios de determinación de fases en equilibrio deben estar bajo esta condición.

La contaminación de la muestra con el crisol se minimiza con crisoles de platino por su alto punto de fusión (1768°C). Se pueden emplear contenedores abiertos o sellados, cuando se usan crisoles sellados, se debe considerar el efecto que la presión tiene sobre la temperatura de transición. Las características de la muestra tal como tamaño de partícula y empaquetamiento tienen influencia en los resultados de DTA.

La termogravimetría ha sido ampliamente usada para investigaciones de diagrama de equilibrio en sistemas metal-oxígeno. El incremento o decremento en masa es responsable de cambios en temperatura o presión parcial de oxígeno, también proporciona la evidencia para oxidación y reducción, reacciones de descomposición y de productos gaseosos.

Fuerza Electromotriz: este método es frecuentemente empleado porque es relativamente simple y preciso. Por otra parte, puede aplicarse sobre un amplio rango de concentración de 10-5% atómico a casi un soluto puro. La experimentación puede ser llevada a cabo a temperatura ó composición constante.

La Figura 4 presenta los resultados de experimentos de fuerza electromotriz obtenidos por Sun y Cao [40] en la celda: Na/ β -alúmina/Na-Hg donde el sólido β -alúmina es un conductor específico para iones Na⁺.

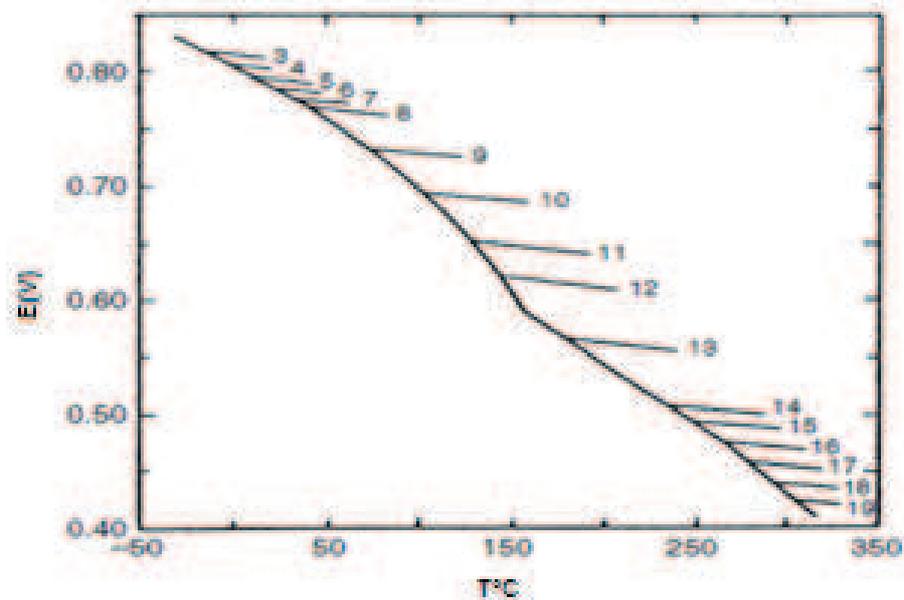


Figura 4 Fuerza electromotriz de Na/Na⁺ en una celda de alúmina β /Hg-Na vs. Temperatura entre las composiciones de $0.0350 < X_{Na} < 0.25$ [40]

Resistividad Eléctrica: ha sido usado para la determinación de curva de liquidus de metales alcalinos con solubilidad moderada y elementos no metálicos. La resistividad del metal líquido se mide mediante condiciones isotérmicas, manteniendo la temperatura constante (resistividad vs. composición), ó manteniendo la misma composición (resistividad vs. temperatura). Este método es aplicable cuando el soluto y solvente tienen diferente coeficiente de resistividad.

La Figura 5 muestra esta técnica, las curvas de resistividad contra composición de Aluminio líquido en litio. A partir de este método se ha investigado el sistema Al-Li [41] y tiene una precisión de $\pm 0.5\%$.

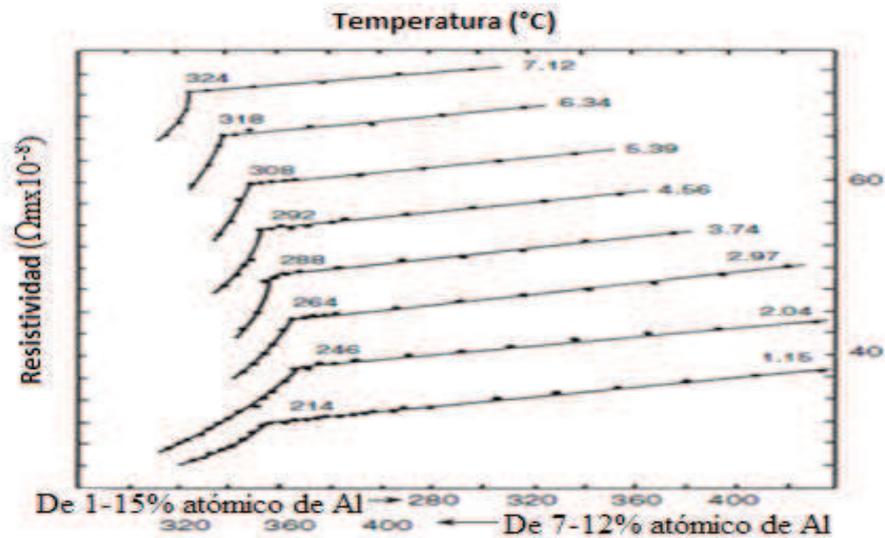


Figura 5 Curvas de Resistividad eléctrica vs. Temperatura para la solución de Al líquido en Litio ^[41]

2.10 Método estándar para la determinación de la capacidad calorífica mediante calorimetría diferencial de barrido NORMA ASTM E1269-11 ^[42]

Este método es usado para la determinación de capacidad calorífica por calorimetría diferencial de barrido (DSC) en un rango de operación de 100-600 $^{\circ}\text{C}$ pero puede extenderse dependiendo de la instrumentación y las muestras empleadas. Consiste en calentar el material a una velocidad de calentamiento y atmósfera controlada dentro del rango de la región de interés. Con los datos de la diferencia de flujo de calor entre la muestra a analizar, el material de referencia y el crisol vacío o también llamado “blanco”, se obtiene el cambio de energía del material que se analiza.

La muestra representativa, previamente homogeneizada, debe pesarse en miligramos, y revisar si hubo pérdidas de masa o cambios químicos durante el análisis, si los hubo, entonces la prueba se invalida.

El equipo debe contar con las siguientes características:

- Un horno, para controlar el calentamiento o enfriamiento del blanco y la muestra a una temperatura constante.
- Un sensor de temperatura con un rango de precisión de 0.01°C.
- Un sensor diferencial, para detectar la diferencia de flujo de calor entre el crisol de la muestra y el de referencia equivalente a 1μW.
- Atmósfera de un gas inerte puede ser nitrógeno, argón, ó helio de alta pureza 99%; con una velocidad de flujo de 10 a 50mL ± 5mL/min.
- Un controlador de temperatura con una precisión ± 0.1°C/min capaz de ejecutar el ciclo de calentamiento, operando el horno a una velocidad de calentamiento de 10 a 20°C/min entre el rango de temperatura deseado o en una isoterma constante.
- Un dispositivo de almacenamiento de datos, que muestra, la precisión y visualización de la señal producida de la medición.
- Contenedores: crisoles, viales y tapas, éstos no deben reaccionar con el material de referencia o con la muestra a analizar.
- Capacidad de acelerar el enfriamiento desde elevadas temperaturas a velocidades de enfriamiento por encima de 10°C/min.
- Balanza con una capacidad de 100mg ± 10μg.

Tratamiento de las muestras:

- Para asegurar una muestra representativa, los polvos deben ser homogeneizados antes de colocarse en los crisoles.
- Las muestras líquidas deben ser analizadas inmediatamente después de agitación, y debe asegurarse que el crisol esté tan lleno como sea posible.
- El peso deseado debe ser entre 20-50mg. La calibración debe ser esencial a través del uso de un material de referencia, el zafiro (alúmina α), su capacidad calorífica se encuentra documentada en la norma. Para elementos volátiles, en pruebas a alta temperatura tienen que medirse en crisoles tapados con un ambiente inerte. Al iniciar

la medición, la muestra deberá mantener una isoterma a temperatura ambiente por 4 minutos para estabilizar la temperatura y luego se inicia el ciclo de calentamiento.

Procedimiento:

1. Purgar el equipo DSC con nitrógeno u otro gas inerte a una velocidad de flujo de 10 a $50 \pm 5 \text{ mL}$ por minuto.
2. Pesar un crisol vacío, limpio con tapa, tarar y anotar el peso en el equipo. Programar la isoterma al inicio del ciclo de calentamiento.
3. Al finalizar el ciclo de calentamiento enfriar la cámara de DSC a temperatura ambiente.
4. Colocar el material de referencia; la placa de zafiro dentro del crisol con tapa y pesar con una precisión de $\pm 0.01 \text{ mg}$, anotar el peso y realizar el mismo ciclo de calentamiento como al “blanco”.
5. Volver a pesar las muestras con el crisol en peso neto, si existe una pérdida de peso $\geq 0.3\%$ de la masa inicial, la medición se invalida.

Cálculos

Medir la distancia D_{st} entre el blanco y la muestra de referencia (zafiro) y la distancia D_s entre el blanco y la muestra del material a analizar. La Figura 6 presenta esquemáticamente las curvas térmicas.

1. Calcular la sensibilidad calorimétrica del equipo de calorimetría (E) con la siguiente ecuación:

$$E = \left[\frac{b}{(60 \cdot D_{st})} \right] [W_{st} \cdot C_{p(st)} + \Delta W \cdot C_{p(c)}] \quad (5)$$

donde:

b = velocidad de calentamiento $^{\circ}\text{C}/\text{min}$

$C_{p(st)}$ = capacidad calorífica de la muestra estándar de zafiro en $\text{J}/\text{g} \cdot \text{K}$

$C_{p(c)}$ = capacidad calorífica del crisol en $\text{J}/\text{g} \cdot \text{K}$

D_{st} = desplazamiento vertical entre las curvas térmicas del portamuestras y el estándar de zafiro (mW).

W_{st} = masa del zafiro, mg

ΔW = diferencia de masa entre el portamuestra vacío y el estándar, mg

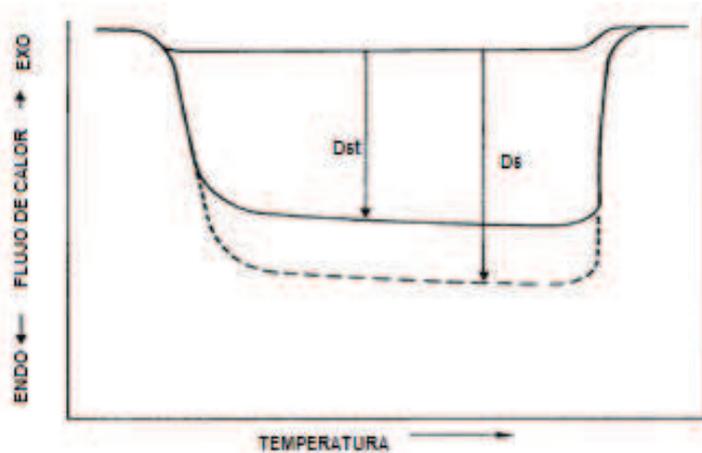


Figura 6 Curvas térmicas ASTME1269-11 ^[47]

Conociendo la sensibilidad calorimétrica (E) del equipo se puede calcular la Capacidad Calorífica de la muestra analizada de la siguiente manera:

$$Cp(s) = \frac{60 \cdot E \cdot Ds}{Ws \cdot b} - \frac{\Delta W \cdot Cp(c)}{Ws} \quad (6)$$

donde: $Cp(s)$ = Capacidad calorífica de la muestra J/(g*K)

D_s = desplazamiento vertical entre el portamuestras y la muestra a una temperatura dada.

ΔW = diferencia de peso entre el crisol del blanco y el crisol de la muestra.

Si se realiza una calibración del equipo es innecesario calcular la sensibilidad del equipo, asumiendo que los crisoles utilizados tengan una diferencia de 0.1% del peso de la muestra, entonces la capacidad calorífica se calcula de acuerdo a:

$$Cp(s) = Cp(st) \frac{Ds \cdot Wst}{Dst \cdot Ws} \quad (7)$$

2.11 ANÁLISIS TERMODINÁMICO

2.11.1 Modelo cuasiquímico de liquidus

Para la fase líquida se usó el modelo cuasiquímico modificado propuesto por Pelton-Blander [43]. En este modelo el intercambio de pares vecinos cercanos en un sistema binario A-B se considera de acuerdo a:



La energía para esta reacción es $(\omega - T\eta)$. Si $(\omega - T\eta)$ es muy negativo, entonces se favorecen los pares vecinos (A-B). La constante de equilibrio cuasiquímico puede ser descrita como:

$$K_{AB} = \frac{X_{AB}^2}{X_{AA}X_{BB}} = 4EXP \left[-\frac{\omega - T\eta}{RT} \right] \quad (9)$$

Donde X_{ij} = fracción del total de pares vecinos cercanos (ij). Cuando $(\omega - T\eta)$ es muy negativo, la expresión resultante para la energía libre de Gibbs del sistema da lugar a un mínimo en la curva para $X_A = X_B = 0.5$. Pueden ser usadas las fracciones equivalentes Y_A y Y_B por lo que se define:

$$Y_A = \frac{b_A X_A}{b_A X_A + b_B X_B} = 1 - Y_B \quad (10)$$

Donde b_A y b_B son constantes elegidas de manera que la energía libre de Gibbs mínima ocurra a la composición experimental y entonces la entropía configuracional es zero a esa composición cuando $(\omega - T\eta) = \rightarrow -\infty$.

Pelton mostró que la elección apropiada de las constantes es $\mathbf{b}_{BiO_{1.5}} = 1.0331$ y $\mathbf{b}_{TiO_2} = 1.3774$. Para que provea más flexibilidad a la optimización de los datos ω y η pueden ser expresados como:

$$\omega = \omega_o + \omega_1 y_B + \omega_2 y_B^2 + \dots \quad (11)$$

$$\eta = \eta_o + \eta_1 y_B + \eta_2 y_B^2 + \dots \quad (12)$$

Entonces ω_i y η_i se optimizan de los datos experimentales.

2.11.2 Estimación De Capacidad Calorífica

Regla Dulong-Petit: La necesidad de estimar capacidades caloríficas se plantea más frecuentemente en sólidos que en gases. La regla Dulong-Petit proporciona una estimación útil de la capacidad calorífica para elementos sólidos. De acuerdo a esta regla, la capacidad calorífica a volumen constante (C_v) es $3R \cong 24.9 \text{ J/mol K}$. Para sustancias sólidas la relación entre C_p y C_v es más complicada que para los gases, por lo que se requiere de datos de coeficiente de expansión térmica y se necesita la compresibilidad de la sustancia para poder estimar la C_p de los datos de C_v . Para la mayoría de elementos sólidos, la C_p a temperatura ambiente es 25.9 J/mol K .

La regla de Kopp Neumann proporcionó la estimación de C_p para sustancias sólidas a temperatura ambiente. De acuerdo a esta regla la C_p es aproximadamente igual a la suma de la capacidad calorífica de los elementos constituyentes, por lo que el valor de C_p a 298 K se obtiene adicionando 25.9 J/K para cada átomo del compuesto. Hay excepciones de esta regla, la más notable alrededor de aquellos compuestos que contengan elementos ligeros tales como F, H, C y Si.

Kellog desarrolló un método para estimar la capacidad calorífica de compuestos sólidos a 298 K a partir de una lista de la contribución individual de cationes y aniones, este método fue ampliado más tarde por Kubaschewski y Ünal. El cual consiste en sumar la contribución iónica en el compuesto afectado por el número de átomos.

La tabla 4 muestra el valor de la contribución catiónica y aniónica para los compuestos que se emplearon en este trabajo.

Tabla 4 Contribución iónica a 298.15 K ^[44] ^[45]

catión	Contribución a C_p° [J/molK]	anión	Contribución a C_p° [J/molK]				
Bi³⁺	26.78	carga	+1	+2	+3	+4	+5
Ti⁴⁺	21.76	O²⁻	17.6	19.3	17.2	15.9	15.1

Kubashewski y colaboradores propusieron el método para la estimación de los parámetros de A, B y C de la Cp_{molar} dependiente de la temperatura en K

$$Cp_m = A + BT + \frac{C}{T^2} \quad (13)$$

Donde los parámetros A y B son estimados usando las relaciones:

$$A = \frac{10^{-3}Tm[Cp_{m\ 298K} + 4.7n] - 1.25n \cdot 10^5 (Tm)^{-2} - 9.05n}{10^{-3}Tm - 0.298} \quad (14)$$

$$B = \frac{25.6n + 4.2n \cdot 10^5 (Tm)^{-2} - Cp_{m\ 298K}}{10^{-3}Tm - 0.298} \quad (15)$$

$$C = 4.2n \quad (16)$$

Donde n es el número de contribución de iones en la fórmula unidad. El valor del tercer parámetro solo se ajusta cuando la temperatura de fusión de la sustancia es menor a 2300K (2027°C).

La contribución de aniones complejos que contienen oxígeno y otros elementos tales como Al, B, Cr, Fe, Ge, Mn, Mo, Nb, Re, Se, Si, Ta, Tc, Ti, U, V, W, y Zr, es diferente dependiendo de la valencia catiónica del compuesto.^[44]

Berman y Brown evaluaron la contribución de óxidos binarios para la estimación de la Cp de Al_2O_3 , CaO , FeO , Fe_2O_3 , K_2O , MgO , Na_2O , SiO_2 y TiO_2 con parámetros k_0 , k_1 , k_2 , k_3 empleando una base de datos de 101 minerales y ajustándolo a mínimos cuadrados, donde el porcentaje de error no excede de 2%. En la siguiente expresión los valores predichos son muy cercanos a los del método de Kopp Neumann^[44].

$$Cp_m = k_0 + \frac{k_1}{T} + \frac{k_2}{T^2} + \frac{k_3}{T^3} \quad (17)$$

3. ESTADO DEL ARTE

Bruton^[46] determinó la curva de liquidus entre 2 y 22% mol de TiO_2 mediante la técnica de termobalanza que permite calentar o enfriar la muestra midiendo su cambio de peso simultáneamente, enfrió lentamente a una velocidad de 20°C por hora desde 990 a 900°C . Determinó las condiciones para el crecimiento de cristales del compuesto $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ y usó un análisis térmico diferencial y un microscopio con accesorio de platina caliente para medir su punto de fusión, encontró que éste es un compuesto de fusión incongruente que funde a 875°C y el eutéctico a 795°C . La Figura 7 muestra el diagrama de fases reportado.

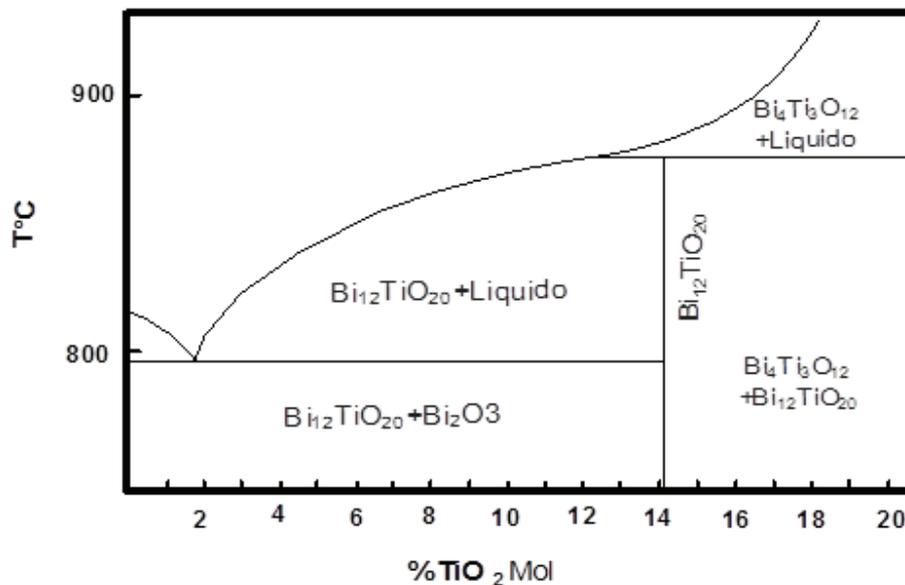


Figura 7 Diagrama equilibrio del sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ reportado por Bruton^[46]

Miyasawa y colaboradores^[47] utilizaron el método de crecimiento de cristales mediante una semilla precursora TSSG (Top-Seeded Solution Growth) en el intervalo de composición de 4 a 10.25 %mol de TiO_2 a una velocidad de rotación del cristal de 35 a 45 rpm, con atmósfera de oxígeno y flujo constante de 20ml/min. Monitoreando el parámetro de red encontró que este disminuye con el incremento en la concentración de TiO_2 , en el intervalo de composición desde 4 a 10 y de 13.3 a 14.7%mol de TiO_2 . Observaron que se forma una región hip-

peritética de fusión incongruente, donde existe el compuesto $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$. Además obtuvieron la temperatura eutéctica del sistema a 823 ± 3 °C y la temperatura peritética a 855 ± 2 °C. Esta curva es característica de los compuestos semiconductores en fases de fusión congruentes del tipo GaP y GaAs y óxidos de BSO ($\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$) por lo que es la primera prueba de su existencia en reacciones peritéticas. Los resultados que obtuvieron se presentan en la Figura 8.

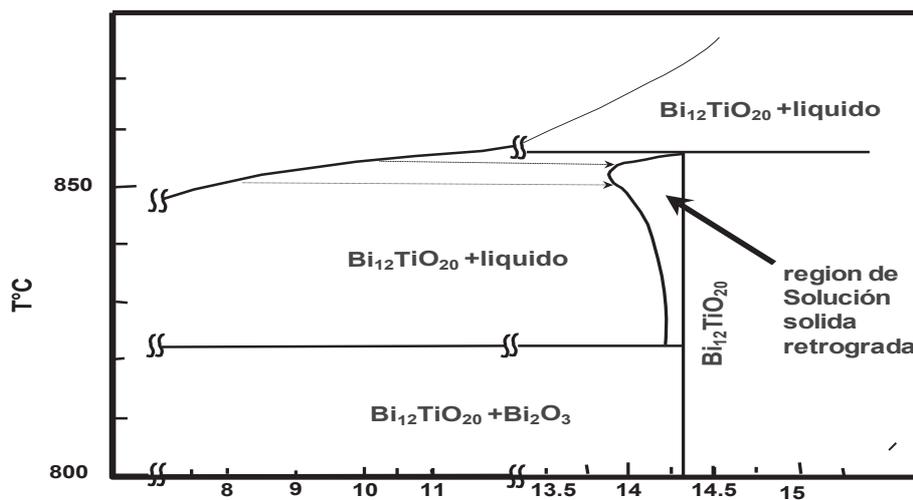


Figura 8 Diagrama equilibrio $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ reportado por Miyasawa ^[47]

La curva de liquidus entre $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ y Bi_2O_3 reportada por Masuda ^[48] y colaboradores indicaron la posible posición de la curva de liquidus usando líneas punteadas, empleando análisis térmico diferencial y DRX. Además determinaron las propiedades ferroeléctricas y dieléctricas, creciendo cristales de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. El diagrama reportado se muestra en la Figura 9.

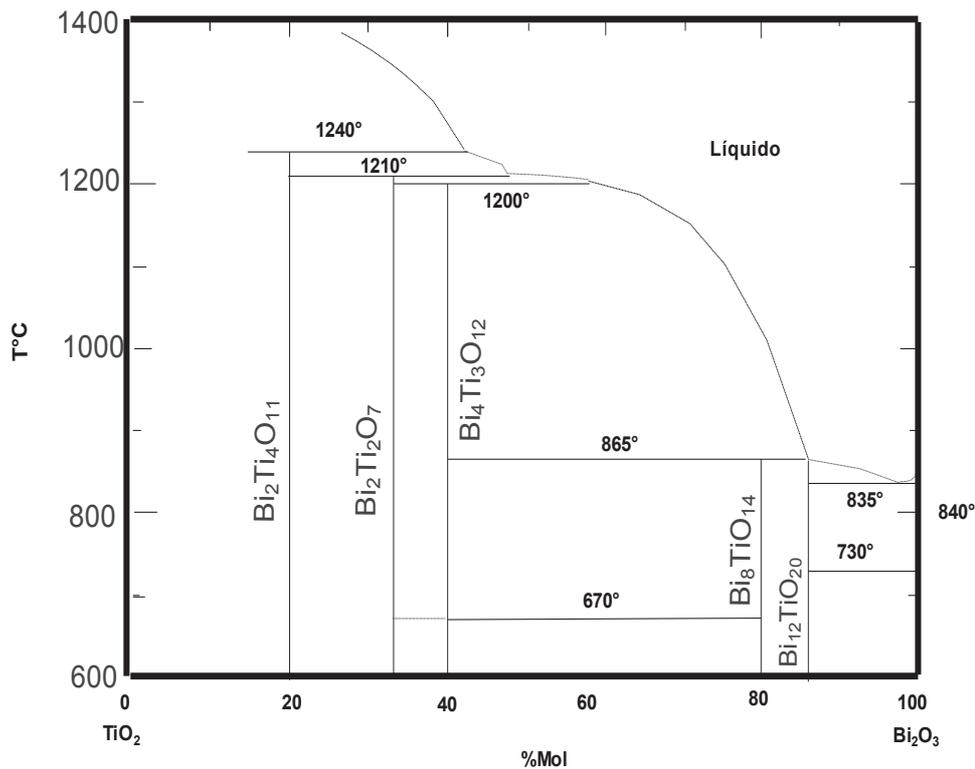


Figura 9 Diagrama equilibrio $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ reportado por Masuda ^[48]

Zaremba ^[49] desarrolló un trabajo enfocado en la composición rica en TiO_2 . La síntesis fue desarrollada por el método convencional al estado sólido a 1000°C y 1200°C con las siguientes composiciones (40-60), (33.33-66.67), (25-75), (20-80), de $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, respectivamente. Empleó materia prima de alta pureza e hizo una mezcla en un mortero de ágata con isopropanol; después de un secado, realizó molienda mecánica a la composición de 25-75% del sistema por 4 h. Las fases en cada muestra fueron identificadas mediante DRX, la morfología de las muestras fueron analizadas después de fusión y enfriamiento en un microscopio electrónico. La información recabada mediante DTA demostró que hay una región de temperatura de la formación de los titanatos que inicia entre 913K y 973K con un pico exotérmico debido a la formación del compuesto $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ pero su formación no es completa pues también se encuentra un pico a 1093 K lo que indica que el compuesto Bi_2O_3 no reaccionó completamente.

En este estudio no se obtuvo el compuesto $\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$. La fase predominante que encontró fue $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. La morfología que encontró fueron partículas con forma de placas irregulares.

López y colaboradores ^[50] se enfocaron en la región rica en Bi_2O_3 , emplearon la técnica de calorimetría diferencial de barrido para determinar las fases presentes del sistema $\text{TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$, en el intervalo de composiciones 65 a 90 % mol de Bi_2O_3 . Las muestras se calentaron a 1200°C durante 4 h aplicando un enfriamiento lento de 2 grados por minuto hasta temperatura ambiente. La caracterización fue realizada mediante difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y calorimetría. Los resultados de difracción de Rayos X mostraron que solamente existen dos compuestos intermedios en la región rica en Bi_2O_3 ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ y $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$). El compuesto $\text{Bi}_8\text{TiO}_{14}$ no fue observado con lo que confirmó que es un compuesto de no equilibrio.

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.1 Materiales y Equipos

Se emplearon reactivos químicamente puros de la marca Aldrich con tamaño de partícula promedio $0.5\ \mu\text{m}$ para TiO_2 y $4.1\ \mu\text{m}$ para Bi_2O_3 . La fusión de las muestras se realizó en crisoles de platino de 2.5 cm de diámetro y 2.5 cm de altura, empleando una tapa de alúmina, con la finalidad de evitar contaminación del sistema. La cantidad de cada muestra requerida fue de 20g, y se pesaron en una balanza analítica. La Figura 10 muestra los óxidos metálicos, el crisol de platino y la balanza analítica empleados.



Figura 10 Reactivos, crisol de platino, y balanza analítica

Las fusiones de los polvos se realizaron en una mufla modelo TM1500 marca Thermolyne que tiene una temperatura máxima de calentamiento de $1200\ ^\circ\text{C}$ a la cual se le puede ingresar un ciclo de calentamiento controlado. También se utilizó un horno de tubo de alúmina con una temperatura máxima de $1600\ ^\circ\text{C}$ marca Linderberg Blue, ambos presentados en la Figura 11. La calibración de los hornos se realizó con un termopar tipo K efectuando las mediciones en una posición al centro del horno y la mufla. La Figura 12 presenta el difractómetro de rayos X utilizado en este trabajo, es de la marca Bruker AXS modelo D8 FOCUS, las mediciones se realizaron con las condiciones de operación: 25 KV y 25 mA, con radiación de cobre $\text{K}\alpha$ monocromático, con una velocidad de barrido de $2^\circ/\text{min}$ en intervalos de 10° a 100° de 2θ .



Figura 11 Mufla Thermolyne y horno de tubo Lindberg Blue.



Figura 12 Difractometro de rayos X modelo Bruker D8 FOCUS.

Los análisis de microscopía electrónica y microanálisis de los elementos presentes en las muestras se llevaron a cabo en un microscopio de alta resolución modelo JSM-6701-F marca JEOL ubicado en ESIQIE-IPN, el cual se muestra en la Figura 13. La preparación de las muestras previas al análisis requirió que fueran montadas en resina epóxica mezclada con un catalizador en una proporción de 3:1, lijadas y pulidas, seguida de una limpieza ultrasónica para eliminar residuos de la solución de alúmina. Posteriormente se utilizó la técnica de evaporación con oro sobre la superficie de la muestra montada para hacer las muestras conductoras y obtener una buena imagen de microscopía.



Figura 13 Microscopio Electrónico de Emisión de Campo JEOL MOD. JSM-6701-F

Para la determinación de las temperaturas de transformación de los compuestos y de la capacidad calorífica se utilizó el calorímetro DSC TA Instruments SDT Q600 empleado para muestras a alta temperatura con flujo de Nitrógeno 10 ml/min, el cual está ubicado en CIITEC-IPN, mostrado en la Figura 14 Las muestras se molieron en mortero hasta formar polvos finos para su análisis. Los crisoles utilizados fueron de alúmina.

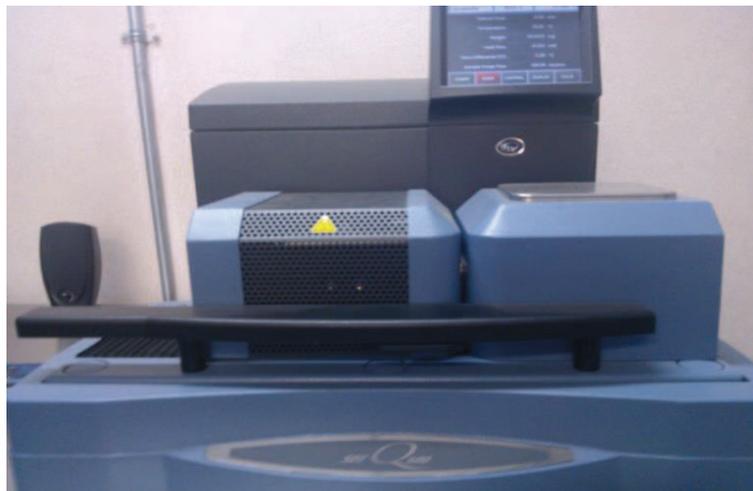


Figura 14 Calorímetro TA Instrument modelo SDT Q600M

4.2 Secuencia Experimental

La experimentación se llevó a cabo en tres etapas para obtener el diagrama de fases del sistema $\text{TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

4.2.1 Etapa 1: Determinación de Curva de Liquidus

Se obtuvieron puntos experimentales de la curva de liquidus del sistema, a partir de una composición constante de 40% mol de TiO_2 – 60% mol de Bi_2O_3 , variando la temperatura de calentamiento para cada muestra: 880°, 900°, 950°, 1000°, 1050°, 1100° y 1150°C. Los polvos fueron homogeneizados y colocados en crisoles de platino utilizando una tapa de alúmina para evitar pérdidas por la volatilización de los óxidos. Posteriormente se introdujeron en la mufla y se programó el ciclo de calentamiento en dos pasos: el 1er paso consistió en iniciar el calentamiento a una velocidad de 30°/min desde temperatura ambiente hasta 100° antes de la temperatura deseada y manteniéndola durante 3 horas. El 2do paso fue elevar la temperatura a la misma velocidad de calentamiento 30°C por minuto y mantenerla durante 3 horas a la temperatura deseada, finalmente se realizó un temple en salmuera (agua fría con sal) a cada muestra, inmediatamente después de terminar el ciclo de calentamiento. Por ejemplo, en la muestra a 900°C, ésta se calentó a 800°C y se mantuvo así durante 3 horas en el paso 1, se elevó a 900°C en el segundo paso y se mantuvo durante otras 3 horas; posteriormente se templó con la finalidad de retener la composición de las fases de alta temperatura.

El ciclo de calentamiento se muestra en la Figura 15, la duración total del ciclo de calentamiento fue de aproximadamente 8 horas para cada muestra. Para realizar la caracterización por difracción de rayos X, las muestras se molieron en un mortero de ágata hasta obtener polvos finos. La caracterización por microscopía electrónica requirió que las muestras fueran montadas en resina, pulidas hasta la lija No.1000, paño metalográfico y una solución de alúmina, hasta obtener una superficie lisa, luego se aplicó cuidadosamente una baja presión al pulido, debido a que el tipo de cerámico es frágil y poroso, por lo que un exceso podría consumir la totalidad de la muestra.

El análisis cuantitativo para obtener el porcentaje por elemento de las muestras se usó la técnica de EDS, se realizó en 3 zonas (base, pared y superficie), por cada zona se analizaron

12 áreas, estas zonas se identificaron con respecto al crisol de platino como se muestra en Figura 16.

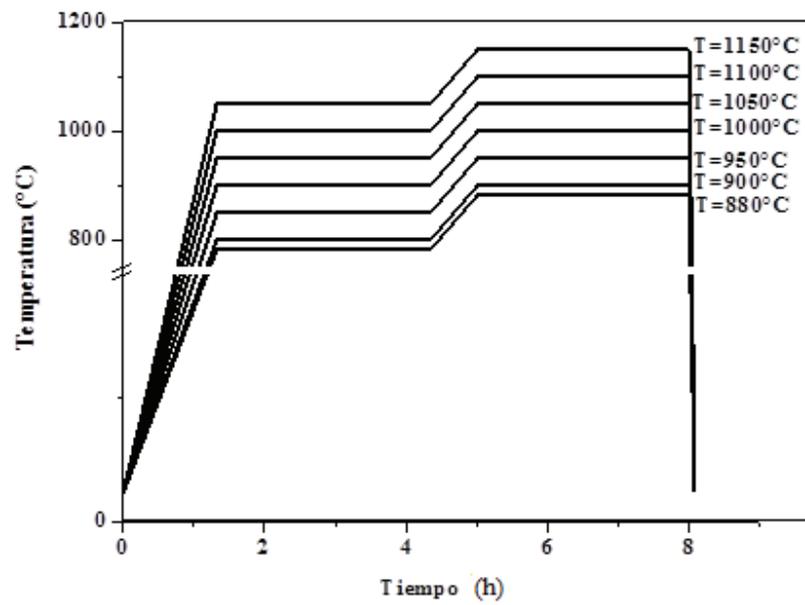


Figura 15 Ciclo de calentamiento de la experimentación de la curva de liquidus

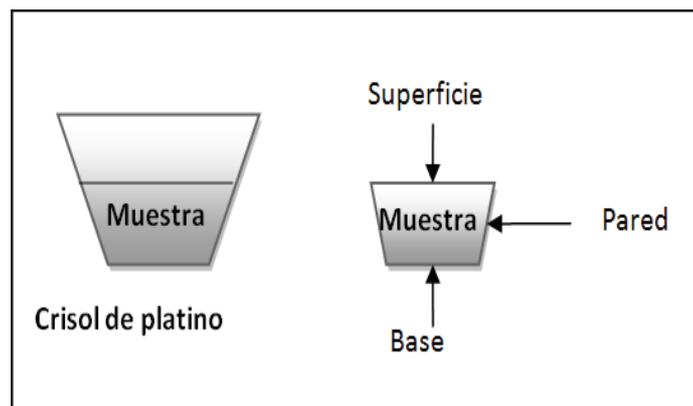


Figura 16 Posición de las zonas de análisis para microscopía

4.2.2 Etapa 2: Determinación de las temperaturas de transformación de las fases presentes en equilibrio, en la región con mayor proporción de óxido de bismuto

Se realizaron fusiones considerando el intervalo de composición de 5 a 40 %mol de TiO_2 , a una temperatura de 1200°C . Las muestras se homogeneizaron previamente, se colocaron en crisoles de platino con una tapa de alúmina y se introdujeron en el horno de tubo, justo a la mitad del horno, de esta manera la temperatura real con el dispositivo electrónico del horno se aproximó $\pm 5^\circ$ de la temperatura deseada. El ciclo de calentamiento se realizó en dos pasos; en el 1er paso, desde temperatura ambiente se aplicó una velocidad de calentamiento de $30^\circ/\text{min}$ hasta 900°C durante 3 horas, en el 2do paso se incrementó la temperatura a 1200°C con un tiempo de permanencia de 3 horas, posteriormente se enfriaron las muestras lentamente a una velocidad de $1^\circ/\text{min}$ hasta temperatura ambiente. La Figura 17 presenta la duración total del ciclo de calentamiento que fue aproximadamente de 30 horas. Las muestras se molieron en polvos finos en un mortero para su caracterización por difracción de rayos X y mediante calorimetría diferencial de barrido.

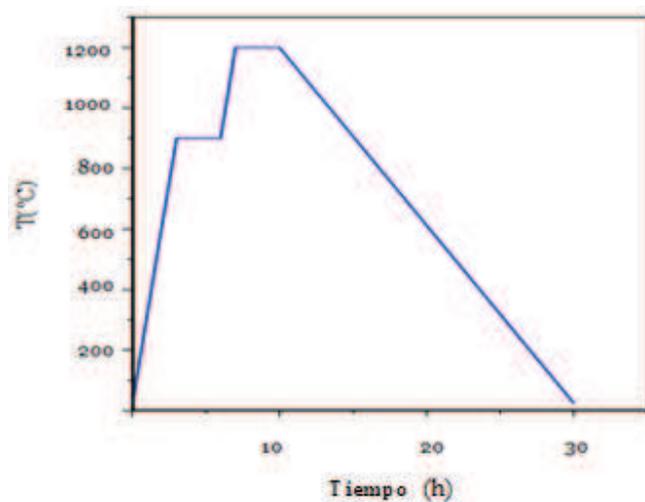


Figura 17 Ciclo de calentamiento de para obtener las temperaturas de transformación

4.2.3 Etapa 3: Obtención de compuestos puros de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ y $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$.

Para la obtención de los compuestos $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ y $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, se hicieron pruebas por el método cerámico de fusión al estado sólido, con la composición estequiométrica de cada compuesto, a una temperatura cercana a la reacción de formación de los titanatos de bismuto y disminuyendo la velocidad de enfriamiento para obtener compuestos en equilibrio.

El compuesto $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, se obtuvo a partir de la reacción reportada en la ecuación (1). Los óxidos precursores se homogeneizaron con la composición estequiométrica 14.29% mol TiO_2 y 85.71%mol Bi_2O_3 , se colocaron en un crisol de platino con tapa de alúmina para posteriormente introducirse en la mufla. El ciclo de calentamiento se muestra en la Figura 18. Para el caso del compuesto $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ las muestras se calentaron a $30^\circ/\text{min}$ hasta 900°C y se mantuvo durante 5h. La velocidad de enfriamiento lento se probó en tres muestras diferentes 0.5, 0.2 y $0.1^\circ/\text{min}$ (con la finalidad de encontrar una velocidad de enfriamiento con el mayor porcentaje de fase del compuesto $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$), hasta llegar a la temperatura de 800°C donde permaneció 5 horas. Finalmente se realizó un enfriamiento rápido a temperatura ambiente en salmuera como se muestra en la Figura 18.a.

La formación del compuesto $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{20}$, fue realizada de acuerdo a la reacción de la ecuación (2). Los polvos se homogeneizaron con la composición estequiométrica de 40%mol de TiO_2 y 60%mol de Bi_2O_3 , en un crisol de platino con tapa de alúmina y se colocaron en la mufla. Se realizaron dos ciclos de calentamiento para la obtención del compuesto debido a que la temperatura máxima de operación de la mufla es de 1200°C y por la facilidad de asegurar un temple rápido después de terminar el ciclo de calentamiento a altas temperaturas. La Figura 18.b muestra los 2 ciclos de calentamiento para sintetizar este compuesto; el primero inició a temperatura ambiente incrementando la temperatura a $30^\circ/\text{min}$ hasta 1100°C con un mantenimiento de 3 horas, después la velocidad de calentamiento se cambia a $0.5^\circ/\text{min}$ hasta llegar a 1200°C donde se mantiene 3 horas y finalmente se aplica un temple en salmuera. El segundo ciclo consistió en elevar de temperatura ambiente a $30^\circ/\text{min}$ hasta 1100°C con una permanencia de 3 horas, seguido de un calentamiento lento a $0.1^\circ/\text{min}$ hasta 1200°C durante 3 horas y un temple en salmuera. Posteriormente se caracterizaron las muestras mediante difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido de alta resolución. Finalmente las

muestras con mayor porcentaje de pureza del compuesto deseado fueron sometidas a la técnica de calorimetría diferencial de barrido para obtener la capacidad calorífica de los compuestos de acuerdo a la norma ASTM E1269-11.

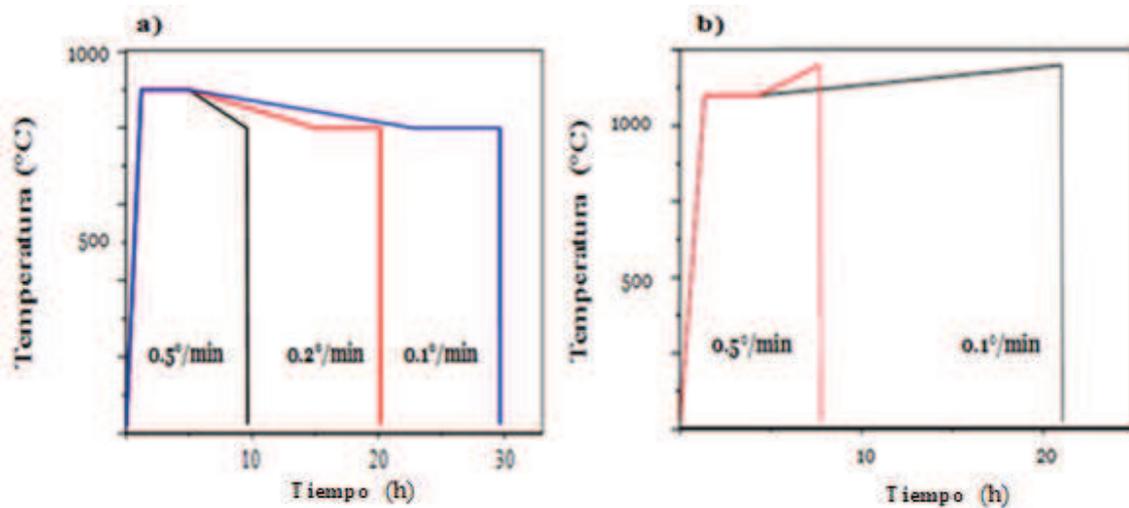


Figura 18 Ciclos de calentamiento a) compuesto $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, b) compuesto $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{20}$

4.3 Diagramas de flujo

La Figura 19 muestra las etapas seguidas para la obtención de la curva de liquidus del sistema $\text{TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

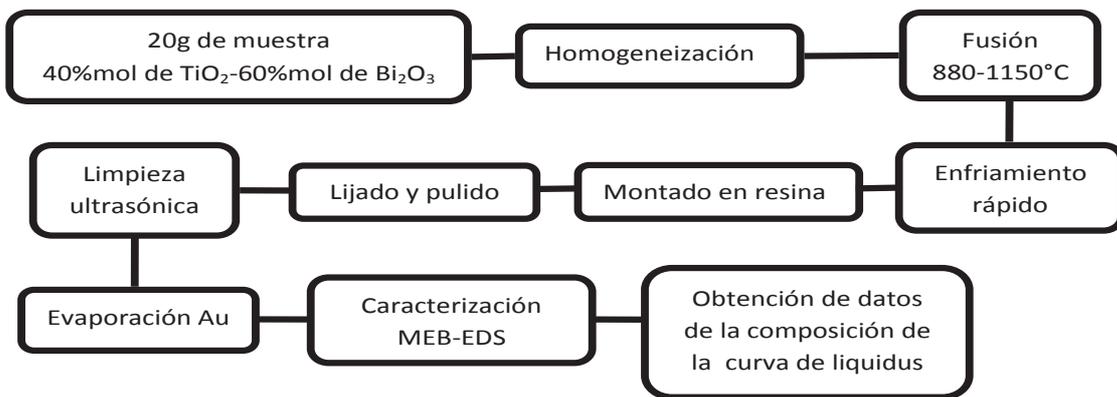


Figura 19 Etapa 1, obtención de curva de liquidus

La Figura 20 indica la secuencia experimental que se realizó para la obtención de las temperaturas de transformación del sistema $\text{TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$

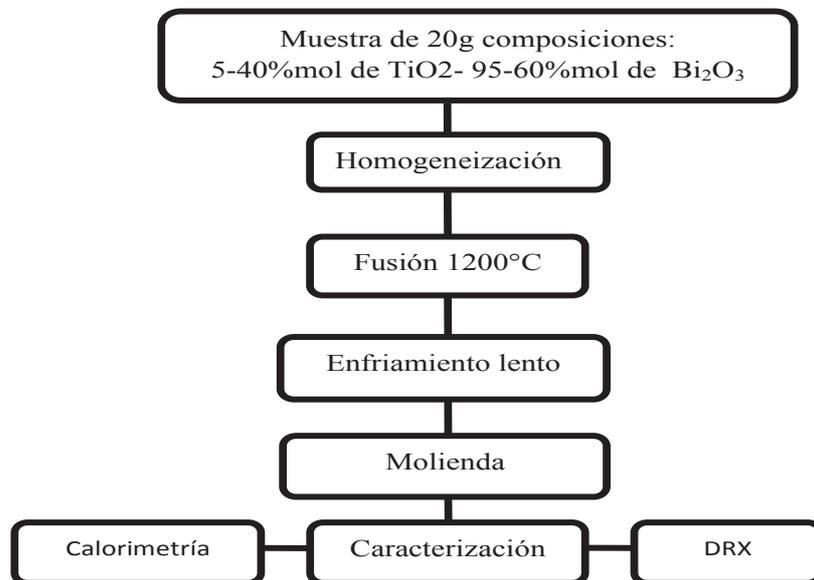


Figura 20 Etapa 2, obtención de temperaturas de transformación

La Figura 21 presenta las etapas que se realizaron para obtener los compuestos $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ y $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ el tratamiento de las muestras.

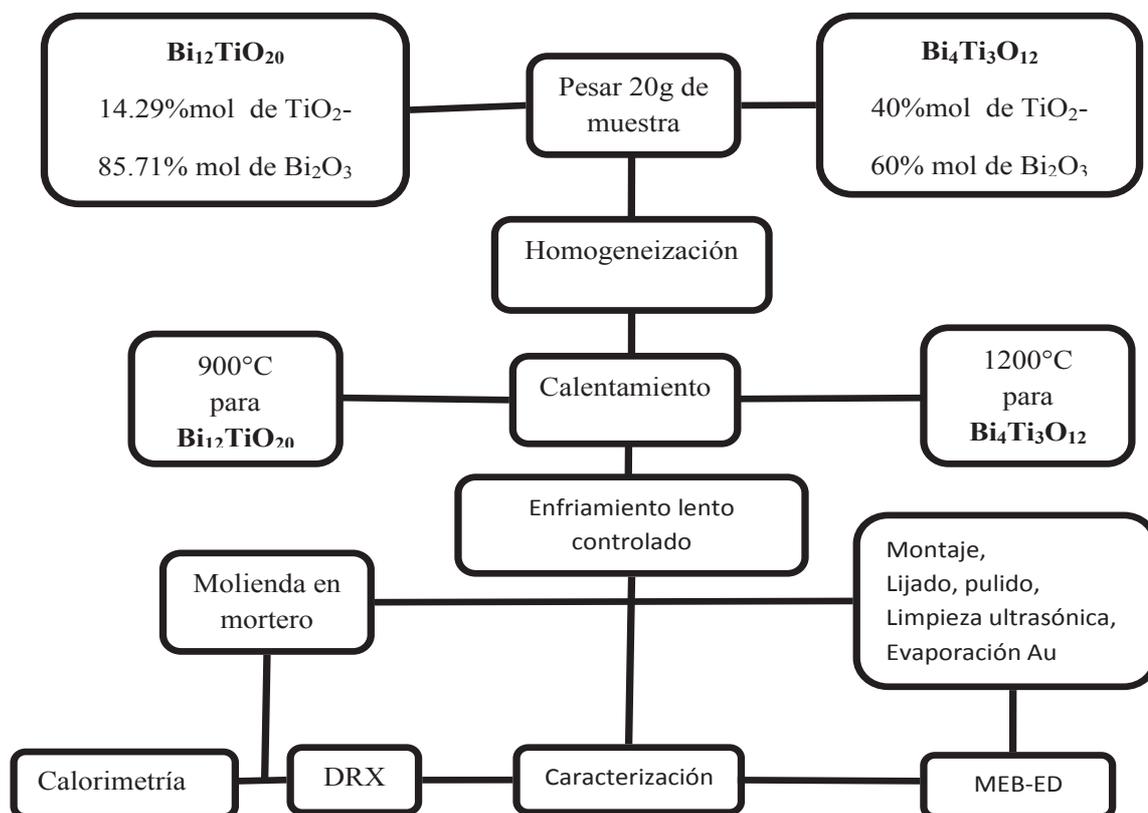


Figura 21 Etapa 3, formación de los compuestos intermedios con composición rica en Bi_2O_3

4.4 Método de obtención de la curva de liquidus

La Figura 22.a muestra en forma esquemática, el método empleado para determinar la curva de liquidus. Como ejemplo, se considera una mezcla de dos componentes (A y B) a una composición 50% A y 50% B, en una región donde coexisten las fases A_2B + líquido. Las muestras se calentaron a diferentes temperaturas T_1 , T_2 , T_3 , con un mismo tiempo de permanencia hasta que las muestras alcanzaron el equilibrio, inmediatamente se templaron en salmuera de tal forma que la composición del compuesto A_2B y la composición del líquido quedaron retenidas en la muestra. La Figura 22.b muestra el esquema de la microestructura, donde se observa que los compuestos intermetálicos están presentes dentro del líquido solidificado en forma de placas, en el líquido se observa la solidificación heterogénea por la formación de dendritas.

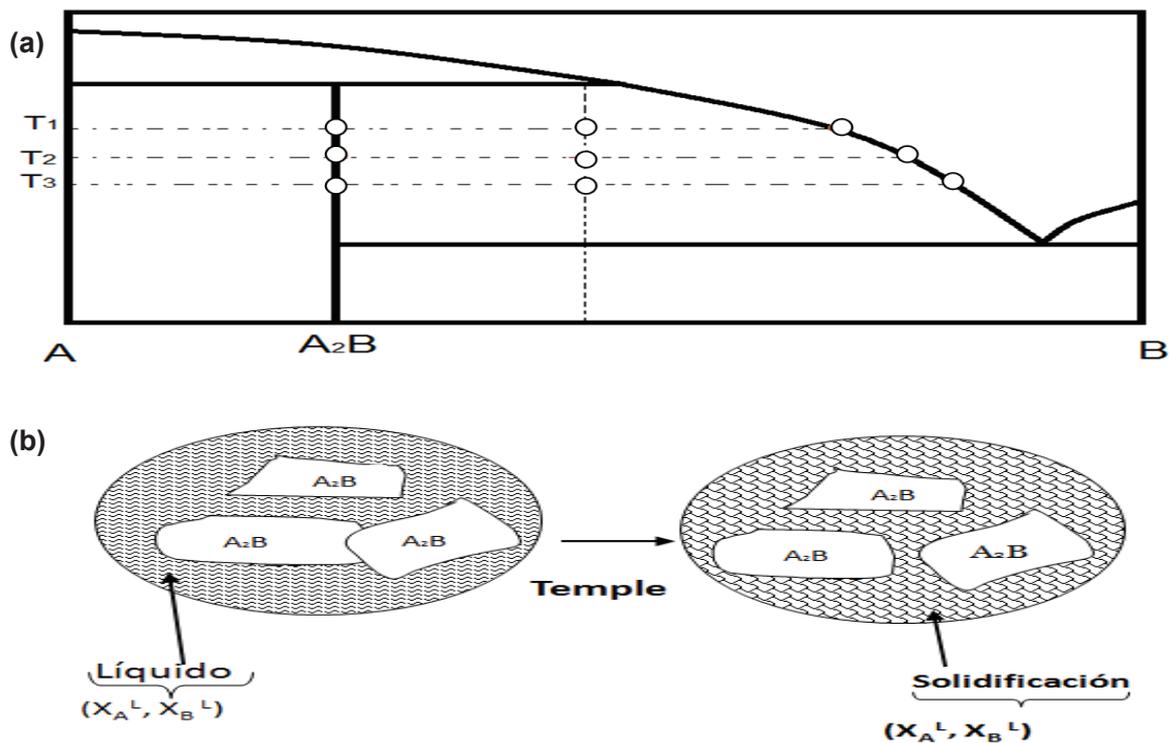


Figura 22.a) Diagrama de fases hipotético del sistema A-B. b) Esquema de la microestructura de las fases antes y después del enfriamiento rápido.

4.5 Programas de cómputo

Para realizar la caracterización de las muestras obtenidas en la parte experimental se requirió el uso de los siguientes programas de cómputo.

Carnoy: se empleó en el análisis de microscopía electrónica de barrido. Permite hacer mediciones de la morfología de placas usando las fotomicrografías de las muestras, la calibración del programa se realizó ajustando la escala de la imagen, la pantalla principal de este programa se muestra en la Figura 23.

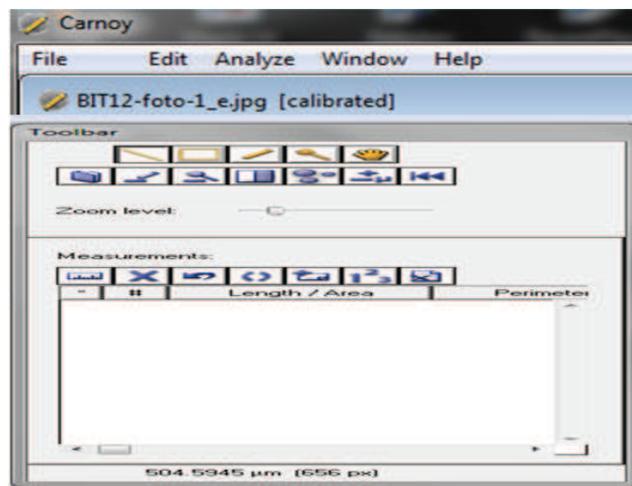


Figura 23 Ventana principal de programa Carnoy

Xpowder Plus Versión 2004: es un programa para análisis cualitativo y cuantitativo de difracción de rayos X. Se usó para determinar el porcentaje en masa de las fases obtenidas mediante el método de polvo a partir de los patrones de difracción de rayos X. La Figura 24 muestra la pantalla principal del programa. El análisis cuantitativo que XPowder aplica se basa en el ajuste por mínimos cuadrados no lineales empleando todas las reflexiones del difractograma experimental de muestras cristalinas o amorfas, utilizando la combinación de los difractogramas que mejor se ajusten tomados directamente de la base de datos PDF2.DAT de las cartas de difracción.^[51]

Otros métodos más sofisticados, incluido el método de *Rietveld*, pueden dar soluciones más precisas, pero exigen un delicado cuidado en la preparación de las muestras, y un considerable esmero en los cálculos cristalográficos, por lo que el método de Xpovder es más práctico de utilizar.

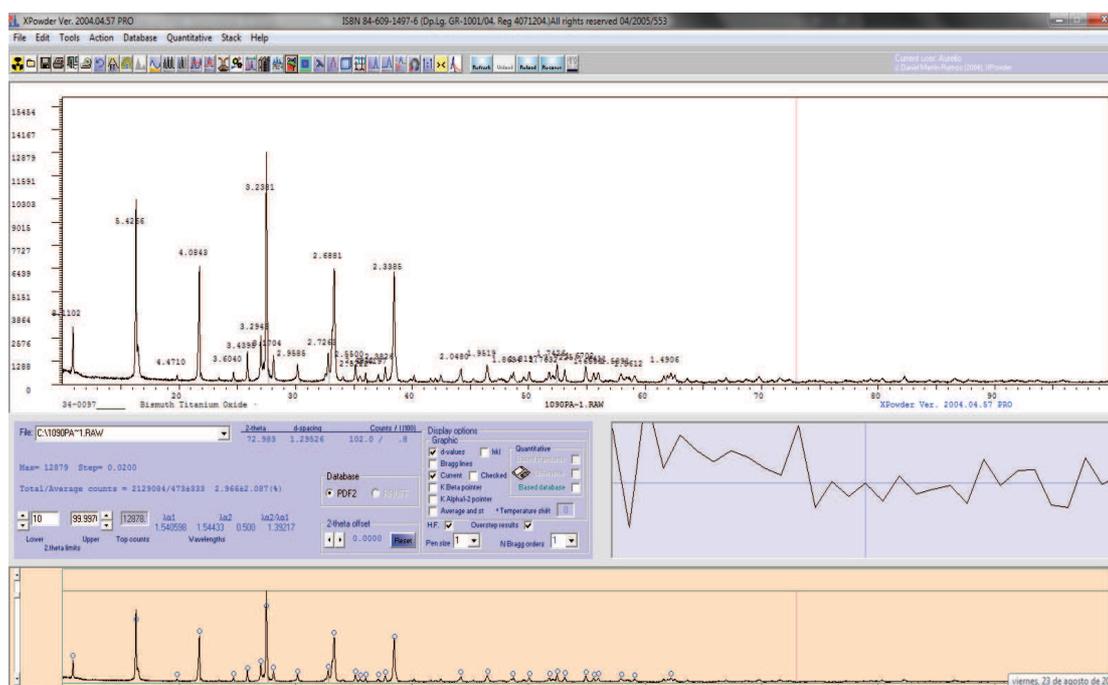


Figura 24 Ventana del software Xpovder Plus 2004

Para realizar el análisis con este programa se introduce el archivo en formato *raw*. Se requiere instalar previamente la base de datos e identificar el número de cartas de los patrones de difracción, posteriormente en la ficha *Database* se elige la opción *Boolean Searching*, aparece una ventana donde se tiene que colocar el número de las cartas. Finalmente, se elige la opción *cuantificar*, automáticamente despliega el difractograma completo con una tabla de la cantidad de fases de los compuestos presentes en la muestra. Al hacer clic en cada uno de ellos aparece otra tabla presentando los datos cristalográficos del compuesto, estas tablas se presentan en las Figuras 25 y 26.

Sample file: C:\1090PA~1.RAW Pen 1 $\mu/p = 207.2 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$

Quantitative: Database based standard patterns

Set-file	Phase name	Scale	RIR	%Weight	μ/p	%Weight
340097	Bismuth Titanium Oxide · · = Bi ₂ Ti	00.80	1.00	58.3(7.0)	214.0	58.6(6.5)
350795	Bismuth Titanium Oxide · · = Bi ₄ Ti ₃	00.57	1.00	41.7(3.2)	197.8	41.4(3.1)
Global amorphous stuff %		0.010	0.554		1.8	01.1

Rho (g·cm⁻³) 8.642 8.645

Buttons: Load, Add, Del, Color, 2, Quantitative, Mix funct, Save, All, Wipe, Unit cell, Pen, into graphic, Refine 2-theta, Weight data, K alpha2

Figura 25 Tabla de Cuantificación de fases, Xpowder Plus 2004

Two theta offset: 0.0000 Mode: Profile/Zoom Bragg

2 θ : 13.510 d-spacing: 6.5490 Int (%): 2.5

Current pattern: Bismuth Titanium Oxide · ·

Chemical: Bi₂Ti₂O₇

Set: 34 File: 97 Subfiles: Inorganic-Nt Bur Std Density X: 9.069 Measured: 0

Crystal system: Cubic Space group: I23 N^a: 197 a axis: 10.17391 α : 90

Anode: CuK α 1 Crystal color: Dark red-brown b axis: 10.17391 β : 90

Lambda: 1.540598 Pattern quality: * Active record c axis: 10.17391 γ : 90

Figura 26 Datos cristalográficos, Xpowder Plus 2004

SAT-IPN: Sistema de Análisis Termodinámico desarrollado en IPN permite realizar cálculos termodinámicos, graficas de energía libre de Gibbs contra composición, y una base de datos que despliega diagramas de fases binarios y ternarios. En este trabajo se usó el módulo OPTCP que permite crear una nueva base de datos para un compuesto o elemento con datos experimentales de C_p y mediante el método de mínimos cuadrados permite obtener una expresión de C_p en función de la temperatura. La Figura 27 muestra la ventana principal y los módulos del programa SAT-IPN



Figura 27 Ventana del software SAT-IPN y sus módulos de análisis

El módulo OPTCP permite obtener los parámetros de la expresión de Cp en función de la temperatura que mejor se ajusta a los resultados experimentales. Primeramente se introducen los datos y se guarda el nombre del archivo con extensión dat, después se da nombre al archivo, en la herramienta calcular expresión se seleccionan los parámetros de Cp. La Figura 28 presenta las herramientas del módulo.

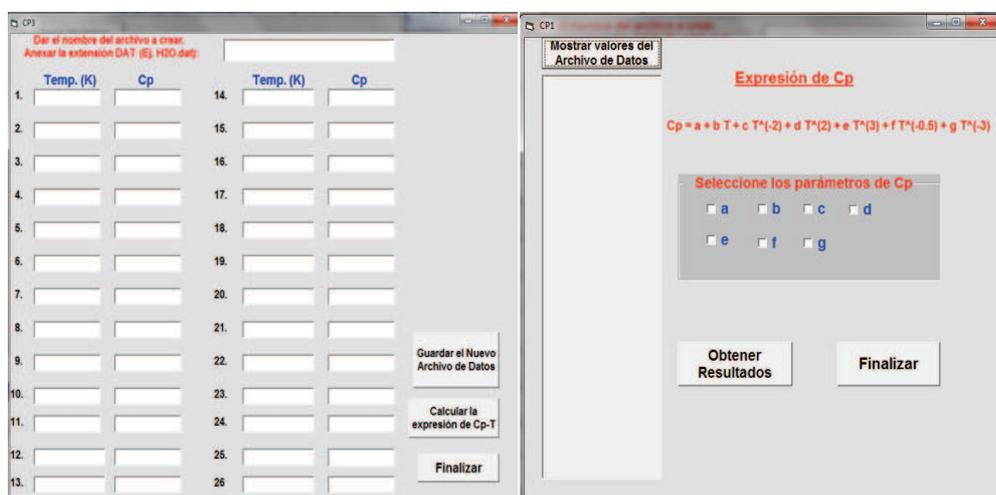


Figura 28 Módulo OPCT de programa SAT-IPN para calcular capacidad calorífica.

FactSage^[54]: programa termodinámico con base de datos, contiene un módulo que permite calcular, graficar y editar diagramas de fase binarios, ternarios y multicomponentes, generar datos termodinámicos y compararlos con datos experimentales. La Figura 29 presenta la ventana principal de este programa ^[54].

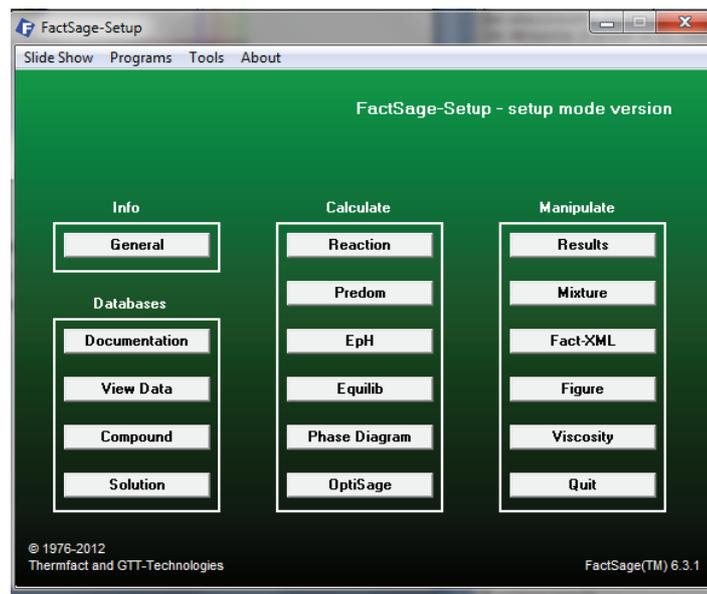


Figura 29 Ventana del software Factsage ^[54]

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Resultados de la Etapa 1: Determinación de la Curva de Liquidus

5.1.1 Análisis mediante DRX

La evolución de las fases respecto al incremento de temperatura se muestran en los difractogramas presentados en la Figura 30, la composición de las muestras fue de 40-60% mol del sistema $\text{TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Para su análisis mediante difracción de rayos X se emplearon las cartas: 34-0097 del compuesto $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ de estructura BCC y 35-0795 del compuesto $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{20}$ de estructura ortorrómbica centrada en la base. Ambas fases coexisten en los picos a 22° y 33° de 2θ . Los picos 25° , 27° , 30° , 52° , 54° y 56° característicos de la fase $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, y en 23° de la fase $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{20}$, disminuyen la intensidad del haz difractado al incrementar la temperatura.

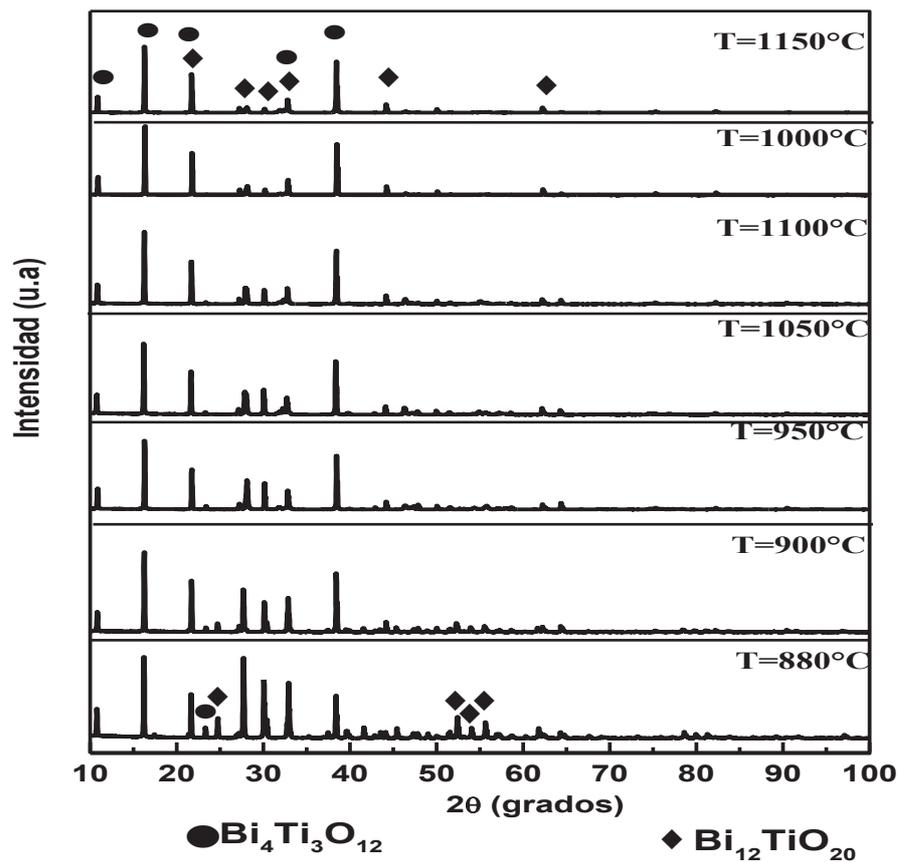


Figura 30 Difractogramas de la experimentación de curva de liquidus

5.1.2 Análisis de MEB de la composición 40 % TiO₂ y 60 % Bi₂O₃

En la micrografía de la Figura 31 se observa un apilamiento de placas dentro de la muestra templada a 880°C por lo cual no se obtuvieron datos de la curva de liquidus a esta temperatura, este cúmulo de placas disminuye al incrementar la temperatura por encima de la temperatura de la reacción peritética (865°C). El tamaño de placas fue medido aproximadamente de 1.5-2.5µm de espesor, ancho de 5-12µm, y longitud de 6-20µm.

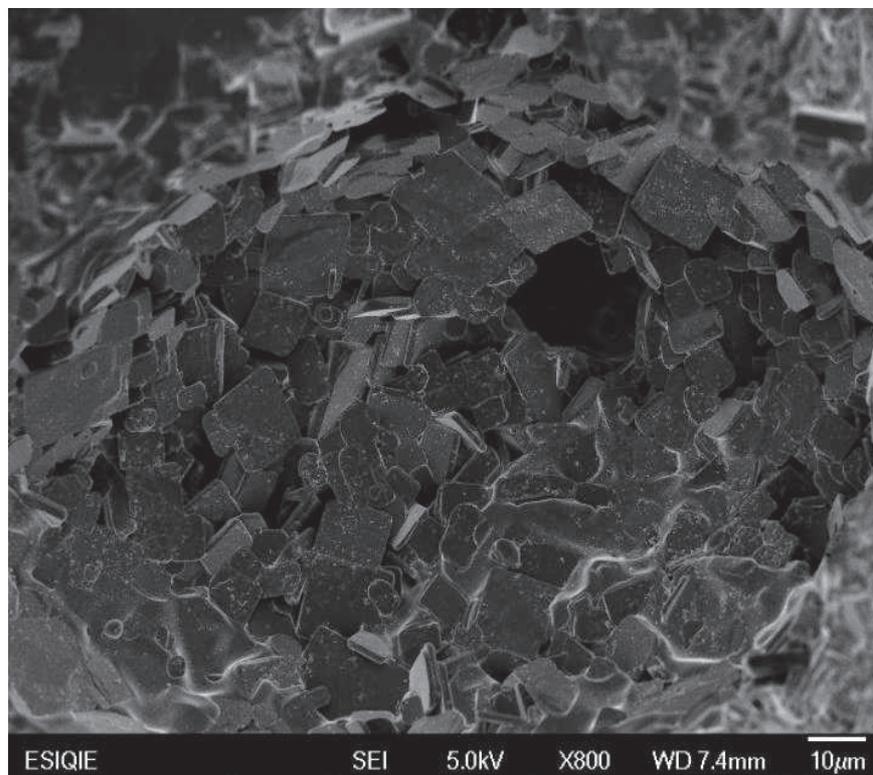


Figura 31 Fotomicrografía de interior de la muestra T=880°C.

En la Figura 32 se distinguen placas rectangulares inmersas en un líquido solidificado. Se consideró que la tonalidad gris oscura corresponde al compuesto Bi₄Ti₃O₁₂ y un gris claro que corresponde al líquido, de esta manera fueron realizados los análisis de microscopía electrónica mediante EDS para la determinación de los puntos experimentales de la curva de

liquidus. Estos puntos se obtuvieron convirtiendo el resultado en %atómico del análisis experimental a % mol de TiO_2 y Bi_2O_3 usando las ecuaciones 18 y 19 y así obtener la composición del sólido compuesto y del líquido presentes a altas temperaturas. El análisis reveló que las placas corresponden a una composición aproximada al compuesto $Bi_4Ti_3O_{12}$.

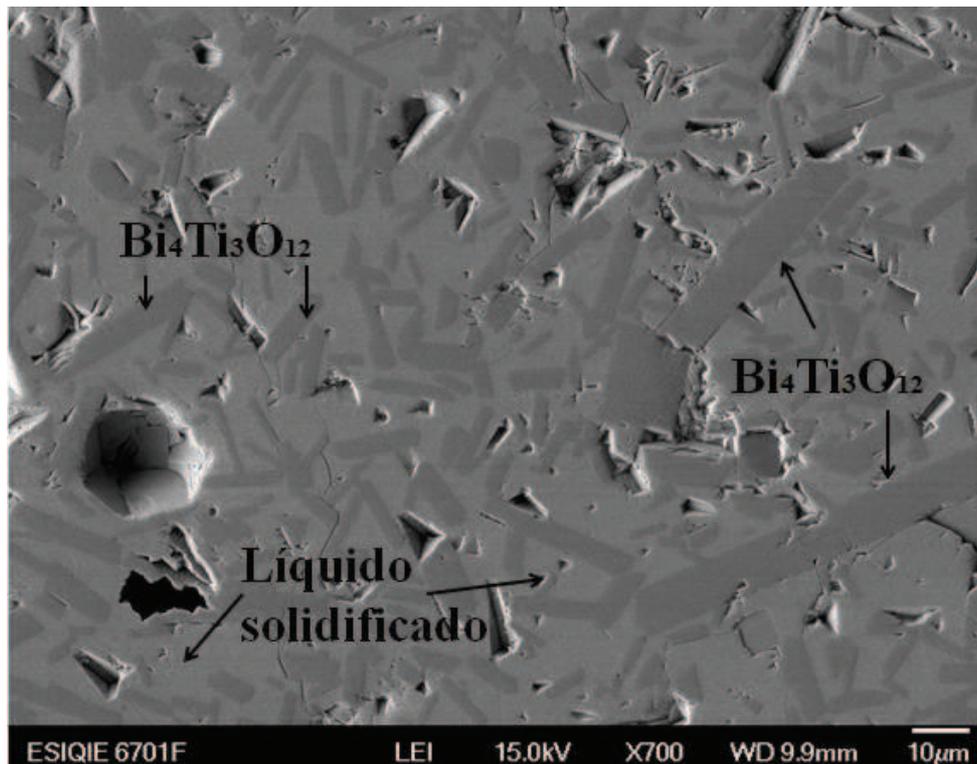
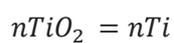
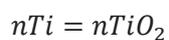
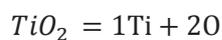
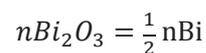
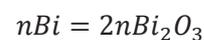
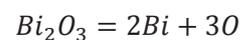


Figura 32 Fotomicrografía obtenida de la superficie pulida de la muestra a T= 900°C

Conversión:



$$\%mol TiO_2 = \frac{nTiO_2}{(nBi_2O_3 + nTiO_2)} \times 100\% \dots (18)$$



$$\%mol Bi_2O_3 = \frac{nBi_2O_3}{(nBi_2O_3 + nTiO_2)} \times 100\% \dots (19)$$

En la imagen de la Figura 33 se presenta la muestra templada a 950°C, se distinguen placas inmersas en el líquido solidificado, analizando la superficie de la muestra se observa la formación de dendritas en el líquido solidificado donde ya se considera el inicio de la solidificación heterogénea.

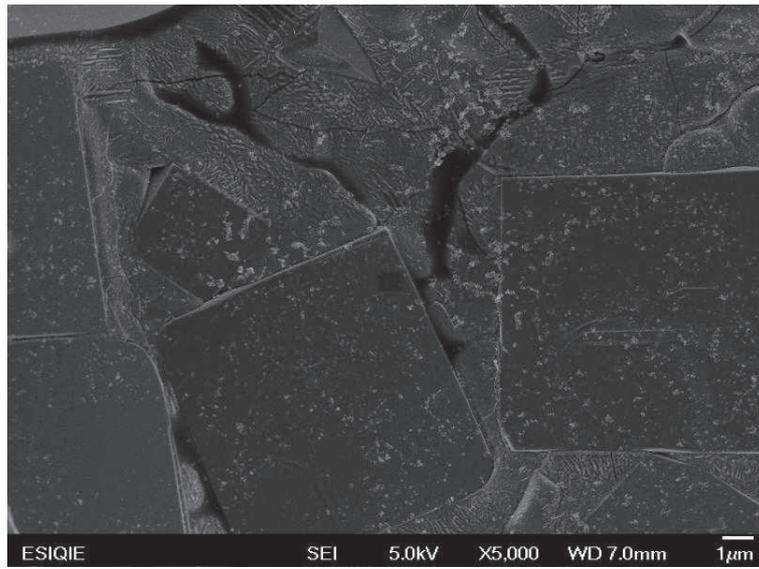


Figura 33 Fotomicrografía obtenida de la superficie de la muestra a T= 950°C

En la Figura 34 se observa la fase líquida, las placas y la formación de una partícula en la parte inferior izquierda de una muestra a 1000°C. Una amplificación a la partícula en la Figura 35 podría indicar que la formación de las placas se inició a partir de esferas que fueron incrementando su tamaño agotando el líquido y formando cristales de composición próxima a los compuestos $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ y $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$.

La Tabla 5 presenta el promedio de los resultados obtenidos, se observa que la composición disminuye de 91.40 a 80.06 %mol de Bi_2O_3 al incrementar la temperatura de calentamiento de 900°C a 1150°C, además a una temperatura de 880°C se detectaron puntos experimentales dispersos posiblemente debido a que esta temperatura está muy cercana a la temperatura de la reacción peritética.

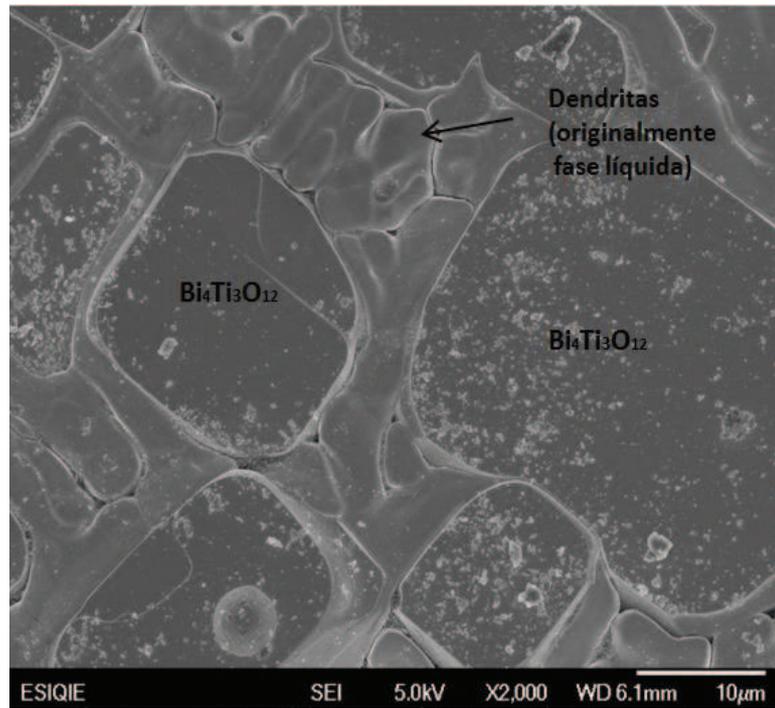


Figura 34 Fotomicrografía de la muestra a $T= 1000^\circ\text{C}$



Figura 35 Fotomicrografía de partícula de la muestra a $T= 1000^\circ\text{C}$

Tabla 5 Composición experimental de la curva de liquidus entre 880 y 1150 °C

Muestra	%Atómico			%Mol	
	%O	%Ti	%Bi	%molBi ₂ O ₃	%molTiO ₂
880°C (1153K)	37.66	23.95	38.39	44.49	55.51
	84.09	3.77	12.14	61.69	38.31
	44.72	3.85	51.43	86.98	13.02
Muestra	%O	%Ti	%Bi	%molBi ₂ O ₃	%molTiO ₂
900°C (1173K) 1	53.02	2.1	44.89	91.44	8.56
	50.22	2.21	47.57	91.50	8.50
	51.92	2.16	45.91	91.40	8.60
Muestra	%O	%Ti	%Bi	%molBi ₂ O ₃	%molTiO ₂
950°C (1223K) 2	51.43	1.84	46.73	92.70	7.30
	56.07	2.18	41.75	90.54	9.46
	52.29	2.49	45.22	90.08	9.92
Muestra	%O	%Ti	%Bi	%molBi ₂ O ₃	%molTiO ₂
1000°C (1273K) 3	54.32	2.33	43.36	90.30	9.70
	53.16	2.11	44.73	91.38	8.62
	54.63	2.08	43.29	91.23	8.77
Muestra	%O	%Ti	%Bi	%molBi ₂ O ₃	%molTiO ₂
1050°C (1323K) 4	51.7	2.92	45.38	88.60	11.40
	52.17	2.83	45.01	88.83	11.17
	50.64	2.3	47.06	91.10	2.46
Muestra	%O	%Ti	%Bi	%molBi ₂ O ₃	%molTiO ₂
1100°C (1373K) 5	51.7	3.81	44.49	85.38	14.62
	53.27	2.88	43.85	88.39	11.61
	55.12	2.77	42.1	88.37	11.63
Muestra	%O	%Ti	%Bi	%molBi ₂ O ₃	%molTiO ₂
1150°C (1423K) 6	50.26	5.26	44.48	80.87	19.13
	46.29	6.15	47.56	79.45	20.55
	49.11	5.7	45.19	79.86	20.14

La Figura 36 presenta la precisión de la curva de liquidus experimental obtenida mediante temple, a partir de los datos obtenidos de las tres zonas de la muestra con el análisis semicuantitativo de EDS, donde el ajuste polinomial indica que la predicción estimada de la curva de liquidus fue de 94.63%.

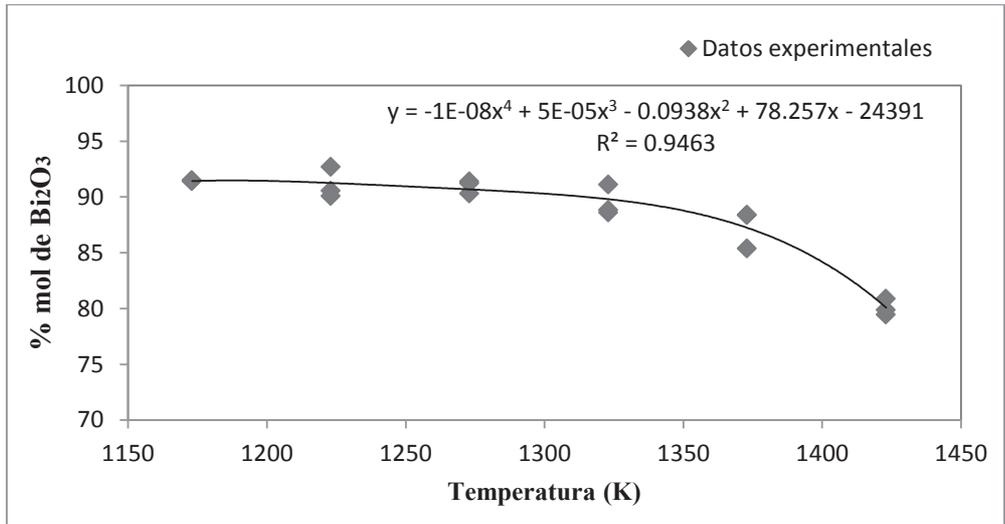


Figura 36 Ajuste de datos experimentales de la curva de liquidus

La Tabla 6 presenta una comparación de las composiciones de la curva de liquidus a diferentes temperaturas obtenidos en este trabajo y lo reportado por Masuda^[48] y Bruton^[46]

Tabla 6 Composición de la curva de liquidus de las muestras obtenida mediante temple y microanálisis de EDS.

Muestra	T (K)	Trabajo	Masuda ^[48]	Bruton ^[46]
		Experimental	% mol Bi_2O_3	% mol Bi_2O_3
1	1173	% mol Bi_2O_3	84.50	83.90
2	1223	91.40	83.50	80.40
3	1273	90.54	81.00	77.70
4	1323	90.30	78.80	---
5	1373	88.60	74.20	---
6	1423	85.38	71.00	---

5 Resultados de la Etapa 2: Obtención de temperaturas de transformación

5.2.1 Análisis mediante DRX

La Figura 37 muestra la evolución de las fases presentes del sistema en equilibrio variando la composición del sistema $\text{TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ de 5 a 40% mol de TiO_2 . El análisis de DRX detectó la fase bismita monoclinica (Bi_2O_3) a 5 y 10% mol de óxido de titanio. Al incrementar la concentración por arriba de 14% mol de TiO_2 en el sistema $\text{TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ se obtienen las fases $\text{Bi}_{12}\text{Ti}_{20}$ y $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. Se distingue el pico de $\text{Bi}_{12}\text{Ti}_{20}$ a 27° ángulo 2θ que incrementa su intensidad significativamente hasta 30% de TiO_2 del compuesto. La intensidad decrece debido al factor de dispersión atómica que indica que la fase $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ se está formando en mayor cantidad y la fase $\text{Bi}_{12}\text{Ti}_{20}$ disminuye a mayores concentraciones de TiO_2 .

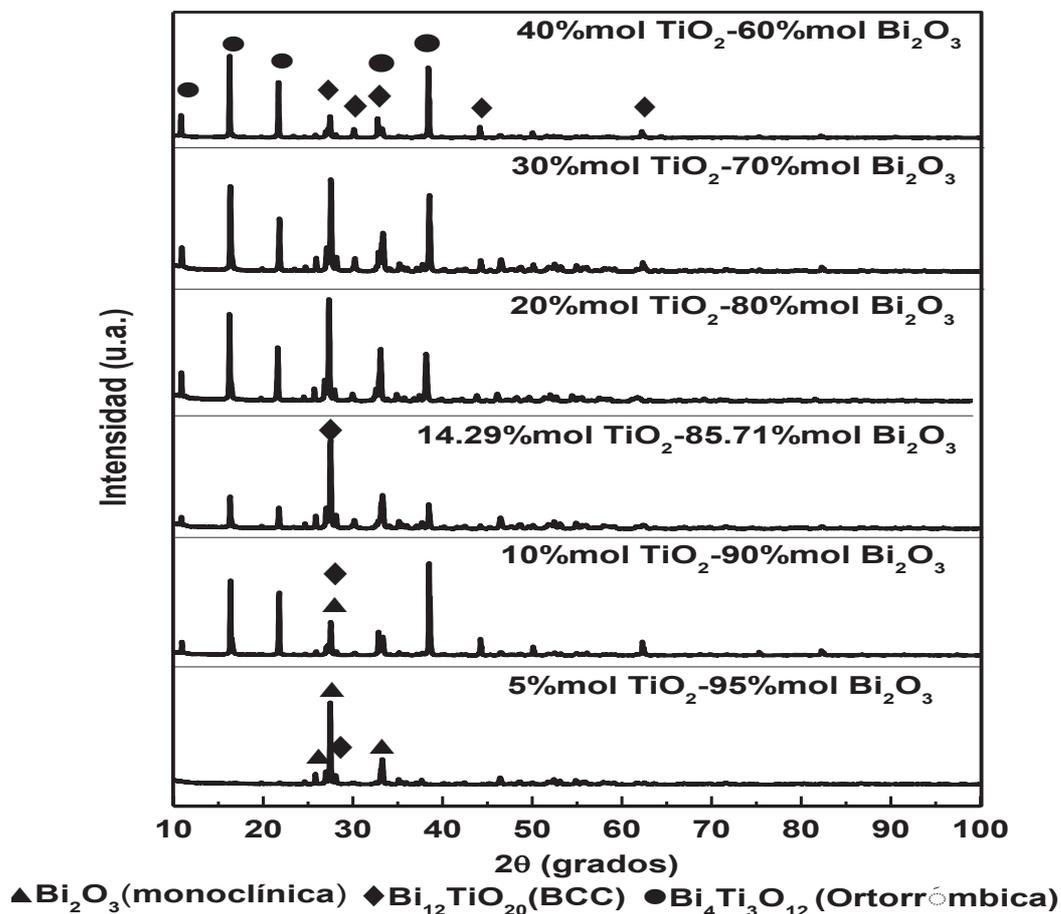


Figura 37 Difractogramas de las diferentes composiciones mostrando el cambio de composición para cada muestra y las transformaciones de fases.

5.2.2 Análisis mediante calorimetría diferencial de barrido

La Figura 38 contiene los termogramas que se realizaron a las pruebas con diferente concentración de 5 a 40% mol de TiO_2 del sistema $\text{TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ desde 30°C hasta 1250°C (303-1523K), con una velocidad de calentamiento de $10^\circ/\text{min}$. El peso de las muestras fue de ~ 28 mg, se observó una pérdida de masa $<0.33\%$ antes de la reacción eutéctica 823°C (1096 K), y a una temperatura de 1250°C (1523 K) una pérdida total $<2.5\%$ en masa.

Con concentraciones de 5,10 y 14.29% mol de TiO_2 se observaron picos endotérmicos en el sistema, el correspondiente a 723°C (996 K) $\pm 2^\circ\text{C}$ representa la transformación polimórfica de α (monoclínica) a δ (cúbica centrada en las caras FCC) del compuesto Bi_2O_3 [5], este dato está en discrepancia a lo reportado a 700°C (973 K) [49].

Se observó la reacción eutéctica (líquido= $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$) en concentraciones de 5,10 y 14.29% mol de TiO_2 que ocurre a 821°C (1096K) $\pm 2^\circ$ tal como fue reportado por Miyasawa y colaboradores [45-47].

Un pico de menor intensidad se presenta a 658°C (931K) indica la Temperatura de Curie del compuesto $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ a la cual cambia su propiedad de ferroeléctrico a paraeléctrico con una composición de 14.29% mol de TiO_2 .

En las composiciones de 30 y 40% mol de TiO_2 se observan pequeños picos endotérmicos a 755°C (1028 K) que podrían ser debidos a la transformación de fase del compuesto $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ de ortorrómbica a tetragonal, y otros picos a 1154°C (1427K) y 1174°C (1447K) lo que podría indicar el límite de la curva de liquidus a esas composiciones.

El pico endotérmico de 850°C (1123K) a concentraciones de 20, 30, 40% mol de TiO_2 , corresponde a la reacción peritética ubicada en la región rica en Bi_2O_3 (líquido+ $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}=\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$) aunque previamente se había reportado a 860°C (1133K) a un menor tiempo de estabilización de la muestra [47] a una mayor velocidad de calentamiento y sin un tratamiento térmico de temple en salmuera.

Se presenta un pequeño pico endotérmico a 708°C (981K) desde 14.29 a 40% mol de TiO_2 que probablemente correspondería a una transformación polimórfica de la fase $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$.

También se distinguió un único pico exotérmico a 729°C (1002 K) a una composición de 20%mol de TiO_2 , se ha reportado como el inicio de la formación del compuesto $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, que disminuye en intensidad y amplitud al incrementar la concentración de TiO_2 .

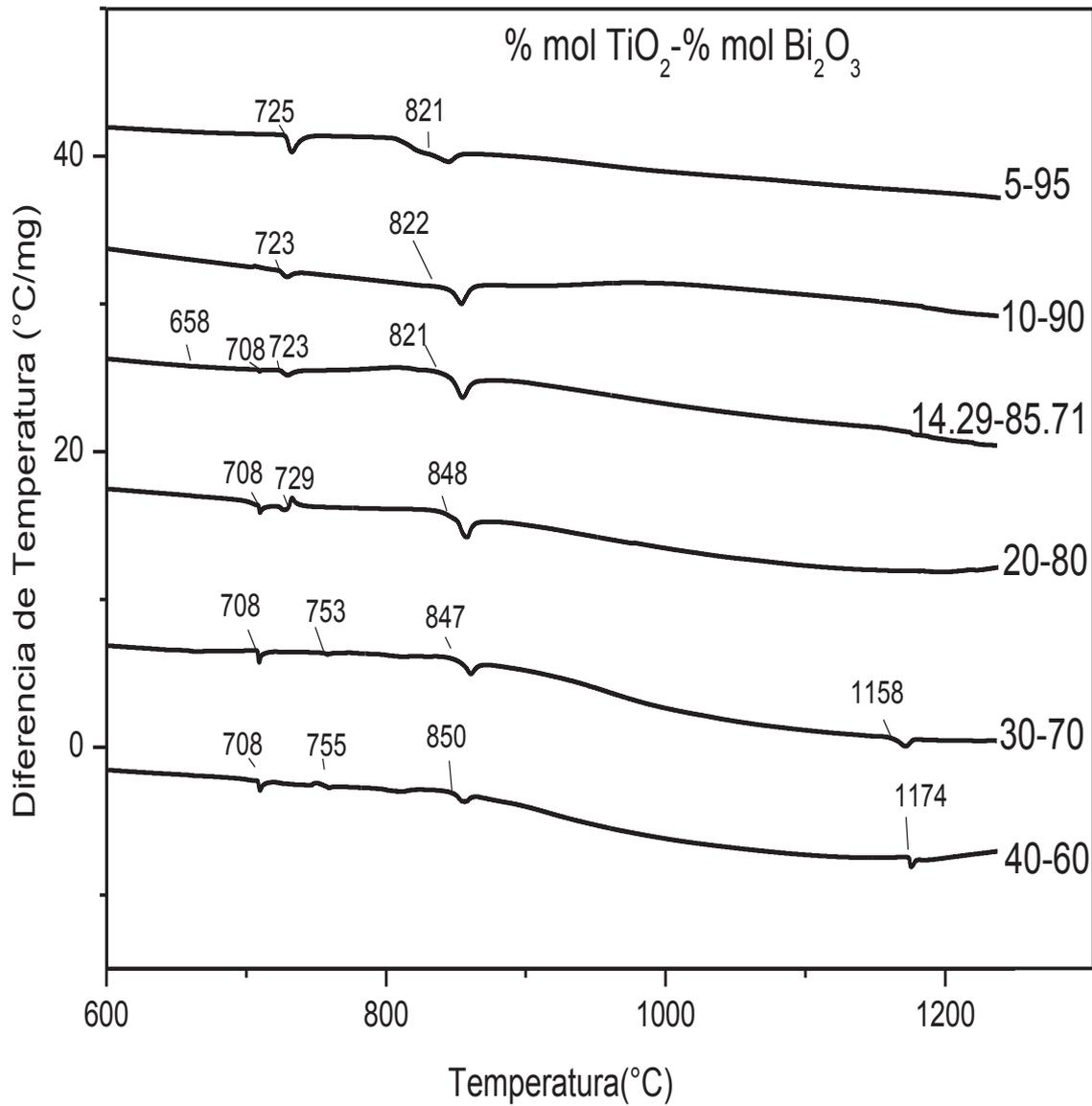


Figura 38 Termogramas de composición 5 a 40% mol TiO_2

5.3 Resultados de la Etapa 3

5.3.1 Síntesis del compuesto $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$

5.3.1.1 Análisis mediante DRX y Xpowder

Se analizaron mediante difracción de rayos X las muestras con diferente velocidad de enfriamiento del compuesto $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$.

Las cartas de difracción de rayos X usadas fueron 340097 del compuesto $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ de estructura BCC y 350795 del compuesto $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ de estructura ortorrómbica centrada en la base. La Figura 39 presenta el difractograma de la síntesis del compuesto $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ que se obtuvo a una velocidad de calentamiento de $0.1^\circ/\text{min}$ con la composición estequiométrica de 85.71%mol Bi_2O_3 y 14.79%mol de TiO_2 , se observan en mayor cantidad picos de la fase $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ y de la fase $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ambas fases coexisten en 22° , 30° , 33° , 39° , 58° , 78° , 81° a ángulos de 2θ . La Tabla 7 presenta los resultados obtenidos de la cuantificación de fases de los difractogramas analizados por el programa Xpowder de las diferentes velocidades de calentamiento, se distingue que la velocidad más baja de $0.1^\circ/\text{min}$, contiene una pureza de 98.4% de la fase $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$.

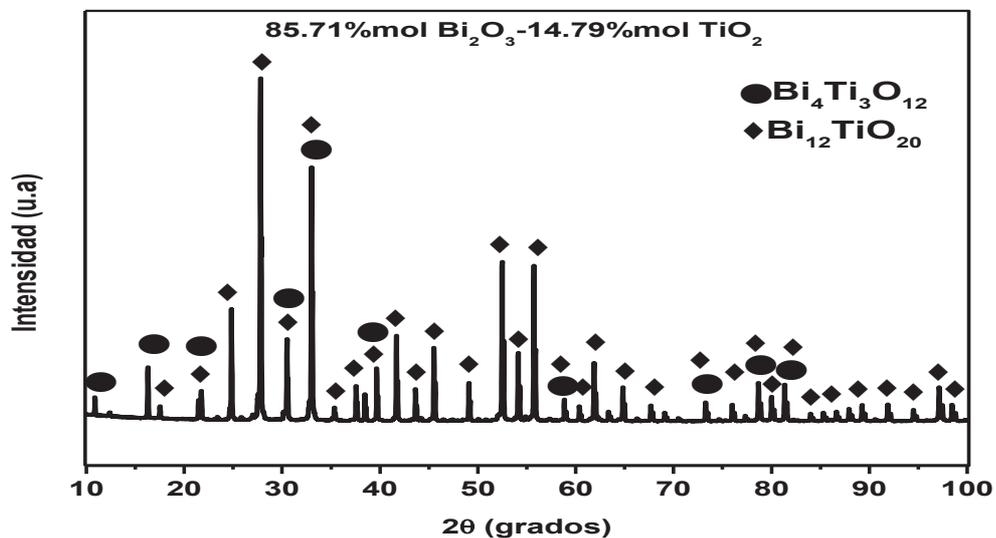


Figura 39 Difractograma de la muestra con composición de 85.71%mol de Bi_2O_3

Tabla 7 Cuantificación de fases del compuesto $\text{Bi}_{12}\text{Ti}_3\text{O}_{20}$ por Xpowder

°/min	$\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ %masa	$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ %masa
0.5	95.7	4.3
0.2	96.2	3.8
0.1	98.4	1.6

5.3.2 Análisis de Microscopía Electrónica

La Figura 40.a muestra la formación de un cristal de aproximadamente de $300\mu\text{m}$ de ancho y $600\mu\text{m}$ de longitud, la parte 40.b se presenta el espectro de EDS del microanálisis. Los resultados de microanálisis semicuantitativo sobre el cristal se comparan con la composición estequiométrica en la Tabla 8, por lo tanto se encontró que los datos experimentales son aproximados a la composición estequiométrica del compuesto $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$.

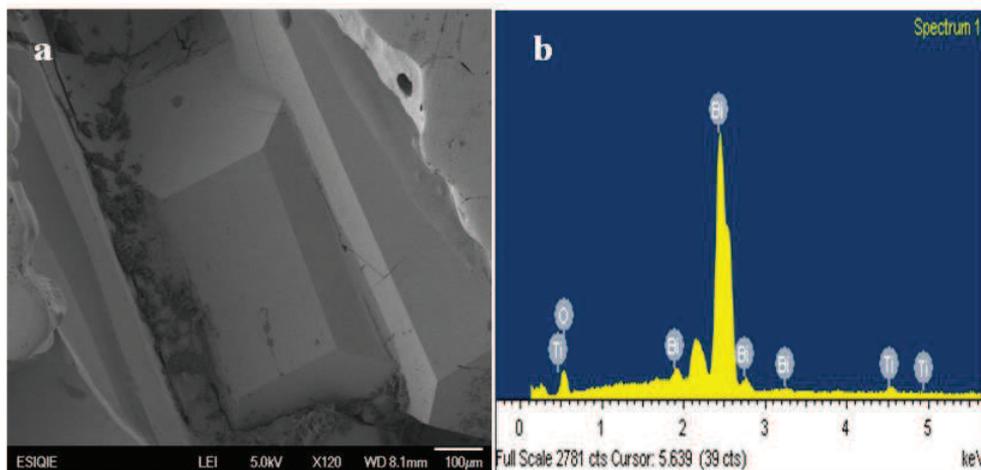


Figura 40 Fotomicrografía de un cristal a $T=1000^\circ$ y espectro de EDS del compuesto

Tabla 8 Composición experimental y estequiométrica del compuesto $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$

Composición del $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$	Bi_2O_3 %mol	TiO_2 %mol
Experimental (Microanálisis EDS)	87.03	12.97
Estequiométrica	85.71	14.29

5.3.2 Síntesis del compuesto $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

5.3.2.1 Análisis mediante DRX y Xpowder

El análisis de difracción de rayos X del compuesto $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ se presenta en la Figura 41 se usaron los patrones de DRX con archivo número 340097 de la fase $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ (BCC) y 350795 correspondiente a la fase $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (Ortorrónica). Los picos definidos de mayor intensidad se encuentran a $11^\circ, 16^\circ, 21^\circ$ y 38° de 2θ que identifican a la fase $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. La Tabla 9 presenta los resultados del análisis cuantitativo del programa Xpowder, se encontró en la muestra una pureza de 94.4% del compuesto $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ con 5.6 %masa de impureza de la fase $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ a una velocidad de $0.1^\circ/\text{min}$.

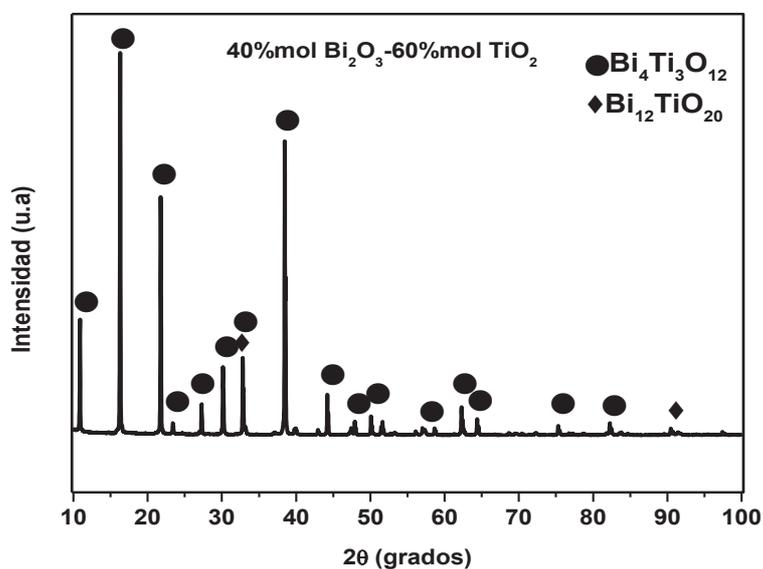


Figura 41 Difractograma del compuesto $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, velocidad de calentamiento $0.1^\circ/\text{min}$

Tabla 9 Cuantificación de fases del compuesto $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ por Xpowder

°/min	%masa $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	%masa $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$
0.5	94.0	6.0
0.1	94.4	5.6

5.3.2.2 Análisis de Microscopía Electrónica

Las Figura 42.a muestra el apilamiento de placas que es característica de la familia de compuestos tipo Aurivilius en la fase $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, las mediciones del programa Carnoy demostraron que tienen aproximadamente $3\mu\text{m}$ de espesor y de $30\mu\text{m}$ de longitud. La formación de cristales de este compuesto es complicada a causa de las altas temperaturas de operación a las que se someten los óxidos precursores, trabajos anteriores han reportado cristales con un tamaño de $35 \times 35 \times 2\text{mm}$ adicionando B_2O_3 que favorecer el crecimiento y la disminución de la temperatura de formación de los compuestos ^[52], en la Figura 42.b se muestra el espectro de microanálisis de EDS sobre las placas.

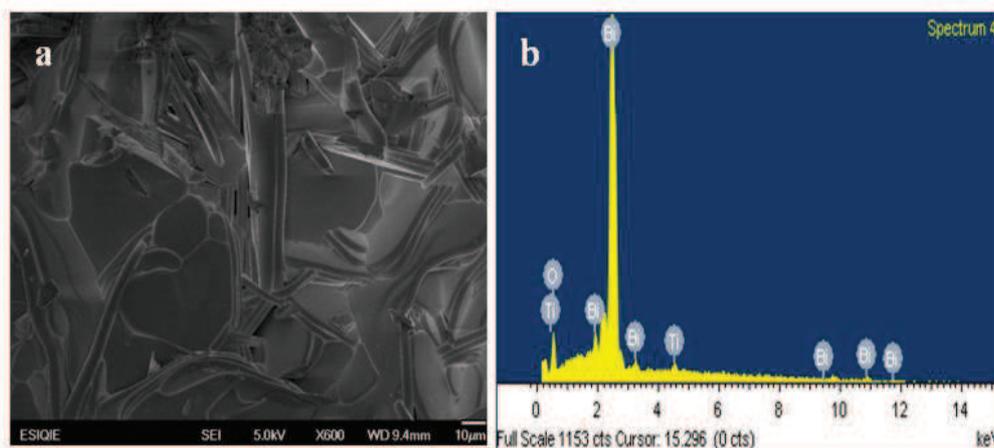


Figura 42 Morfología de placas compuesto $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

La Tabla 10 hace una comparación de los resultados de microanálisis de EDS sobre las placas. El promedio de los datos indica que las placas corresponden a la fase $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ con una composición experimental aproximada a la estequiométrica.

Tabla 10 Composición experimental y estequiométrica del compuesto $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

Composición del $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	Bi_2O_3 %mol	TiO_2 %mol
Experimental (Microanálisis EDS)	41.8	58.2
Estequiométrica	40	60

5.4 Cálculos de Capacidad Calorífica

Se calculó de manera teórica la capacidad calorífica de los 4 compuestos intermetálicos, empleando como referencia la Capacidad calorífica de los óxidos precursores (ecs.20 a 21) obtenidos del programa FactSage 6.3 ^[54] y conociendo la relación estequiométrica de los compuestos en equilibrio termodinámico del sistema Bi₂O₃-TiO₂. Sin embargo, no se pudo obtener compuestos de alto porcentaje de pureza de manera experimental mediante el método cerámico para los compuestos de alta temperatura (Bi₂Ti₂O₇ y Bi₂Ti₄O₁₁) por lo que solo se presentan los resultados experimentales para BTO y BIT (Bi₁₂TiO₂₀ y Bi₄Ti₃O₁₂) teniéndolos como base de comparación para los datos experimentales. Los datos obtenidos se presentan en la Tabla 11.

$$Cp(TiO_2)_{298-2130K} = 77.837621T + 4.02940672 \times 10^{-8} T^{-3} \text{ (J/mol K)} \quad (20)$$

$$Cp(Bi_2O_3)_{298-1097K} = 103.51216 + 3.0293472 \times 10^{-2} T^1 \text{ (J/mol K)} \quad (21)$$

Tabla 11 Capacidad Calorífica Teórica ^[54]

Temperatura	Bi ₂ O ₃		Bi ₁₂ TiO ₂₀		Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂		Bi ₂ Ti ₂ O ₇		Bi ₂ Ti ₄ O ₁₁	
	Cp Bi ₂ O ₃	Cp TiO ₂	6(Bi ₂ O ₃)+(TiO ₂)	[J/gK]	2(Bi ₂ O ₃)+3(TiO ₂)	[J/gK]	Bi ₂ O ₃ +2(TiO ₂)	[J/gK]	Bi ₂ O ₃ +4(TiO ₂)	[J/gK]
T[K]	[J/molK]	[J/molK]	[J/molK]	[J/gK]	[J/molK]	[J/gK]	[J/molK]	[J/gK]	[J/molK]	[J/gK]
323.15	114.33	57.53	743.50	0.26	401.24	0.34	229.38	0.37	344.44	0.44
373.15	116.00	61.41	757.42	0.26	416.22	0.36	238.81	0.38	361.62	0.46
423.15	117.68	64.35	770.40	0.27	428.39	0.37	246.37	0.39	375.06	0.48
473.15	119.35	66.60	782.69	0.27	438.49	0.37	252.55	0.40	385.74	0.49
523.15	121.02	68.35	794.48	0.28	447.09	0.36	257.72	0.41	394.41	0.50
573.15	122.70	69.73	805.91	0.28	454.57	0.35	262.15	0.42	401.60	0.51
623.15	124.37	70.83	817.05	0.28	461.23	0.35	266.03	0.43	407.69	0.52
673.15	126.04	71.73	827.99	0.29	467.27	0.40	269.50	0.43	412.95	0.53
723.15	127.72	72.46	836.77	0.29	472.82	0.40	272.64	0.44	417.57	0.53
773.15	129.39	73.08	849.42	0.30	478.01	0.41	275.54	0.44	421.69	0.54
823.15	131.06	73.59	859.98	0.30	482.90	0.41	278.24	0.44	425.42	0.54
873.15	132.74	74.03	870.45	0.30	487.55	0.42	280.79	0.45	428.84	0.55
923.15	134.41	74.40	880.87	0.31	492.02	0.42	283.21	0.45	432.00	0.55
973.15	136.09	74.72	891.23	0.31	496.33	0.42	285.52	0.46	434.96	0.55

Los datos de la Tabla 11 se ingresaron al programa SAT-IPN para obtener las ecuaciones 22-25 de Capacidad calorífica de los compuestos intermetálicos.

$$Cp(Bi_{12}TiO_{20})_{298-973} = 692.60376 + 0.20533894T - 1611192.9T^{-2} \quad (22)$$

$$Cp(Bi_4Ti_3O_{12})_{298-973} = 423.97895 + 0.080600966T - 5181370.8T^{-2} \quad (23)$$

$$Cp(Bi_2Ti_2O_7)_{298-973} = 248.14832 + 0.042577023T - 3454202.4T^{-2} \quad (24)$$

$$Cp(Bi_2Ti_4O_{11})_{298-973} = 392.78568 + 0.051680515T - 6908502.6T^{-2} \quad (25)$$

La Figura 43 muestra teóricamente la dependencia de Capacidad calorífica contra temperatura, se observa que el compuesto con mayor capacidad calorífica es el compuesto $Bi_{12}TiO_{20}$.

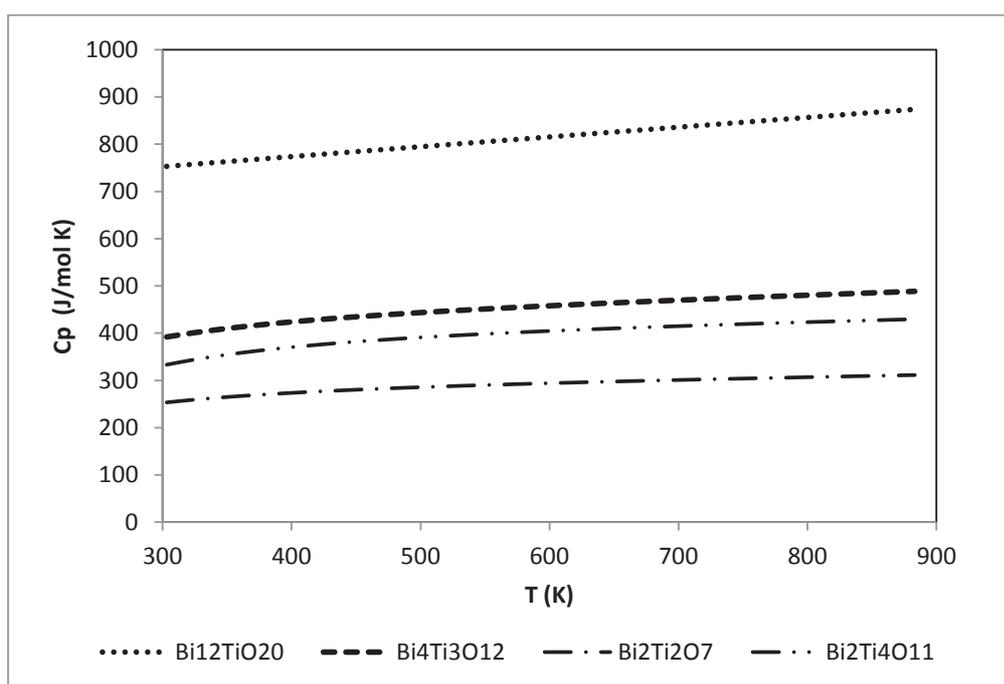


Figura 43 Cp teórica de los compuestos intermetálicos del sistema $TiO_2-Bi_2O_3$

Los resultados experimentales de la Cp de BTO y BIT, se obtuvieron con el equipo de calorimetría DSC- TGA. La cantidad de muestra fue ~25mg, y la pérdida de peso fue menor al 0.1% masa. Los compuestos BTO ($\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$) y BIT ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) con 98.4 y 94.4% de pureza respectivamente, se colocaron en crisoles de alúmina.

La Tabla 12 presenta las condiciones de operación que se emplearon para la obtención de la capacidad calorífica de los compuestos intermetálicos.

Tabla 11 Condiciones de operación para los experimentos de Capacidad calorífica.

Equipo marca	TA Instruments SDT Q600
Crisoles	Alúmina
Ciclo de calentamiento	30 a 500°C
Isotérmico	10 min a 30°C 10 min a 500°C
Flujo	Nitrógeno 10 ml/min
Velocidad de calentamiento	20°/min

Se realizaron los cálculos mediante tres métodos, comparándolos con los obtenidos teóricamente con el programa SAT-IPN.

- 1) Con E ^[42]; con la sensibilidad (E) adiciona al cálculo la interferencia de los crisoles usando la masa y la capacidad calorífica de platino, Al_2O_3 fase α y del estándar de zafiro, precisión del $\pm 2\%$
- 2) Sin E ^[42]: no involucra la sensibilidad del Equipo ni tampoco la masa de los crisoles empleados, tiene una precisión del $\pm 2\%$
- 3) Método directo ^[53]: no involucra el estándar de zafiro, únicamente se obtiene conociendo el flujo de calor corregido por el blanco (HF), la velocidad de calentamiento (β) y masa de la muestra (w_s) como lo indica la ecuación 24, tiene $\pm 5\%$ de precisión.

$$Cp = \frac{HF}{\beta * w_s} \quad (24)$$

La Figura 44 muestra que hay un ligero incremento en el flujo de calor alrededor de 100°C que pudo deberse a una pérdida de humedad en la muestra y a que no hubo un precalentamiento previo de la misma.

El método que mejor se ajustó a los datos experimentales de capacidad calorífica fue sin la sensibilidad E, analizado para el óxido de bismuto precursor como se presenta en la Figura 45.

La Figura 46 y 47 presenta la capacidad calorífica para los compuestos BIT y BTO en J/mol K, ajustándose a los datos teóricos.

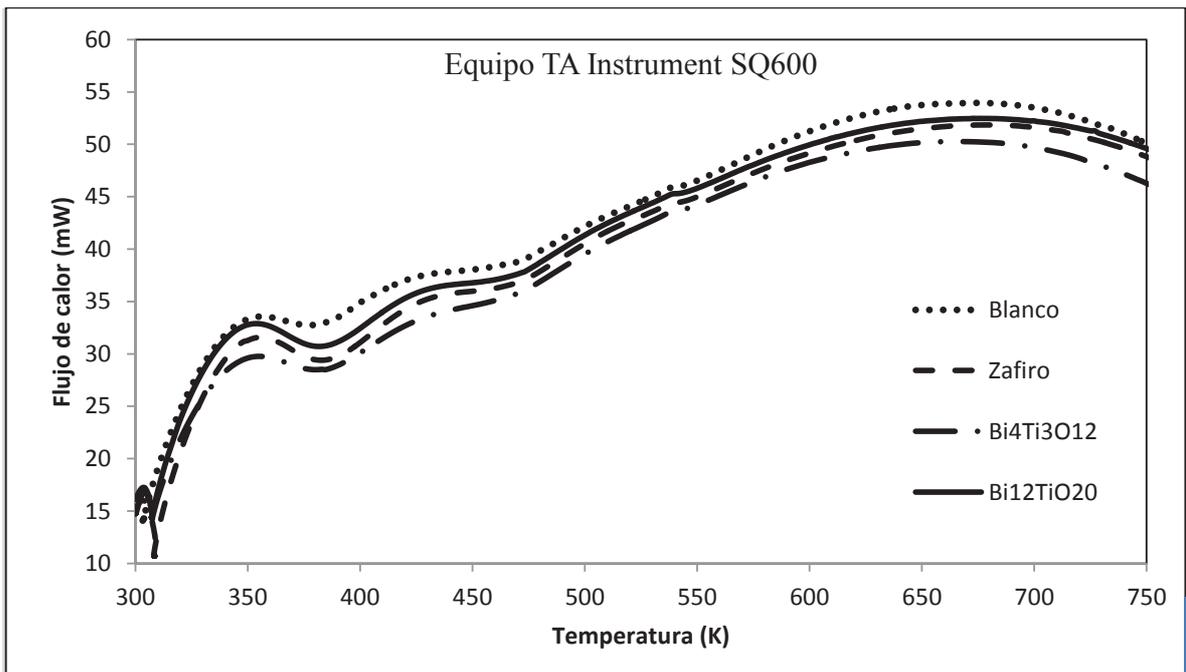


Figura 44 Comportamiento del Flujo de calor

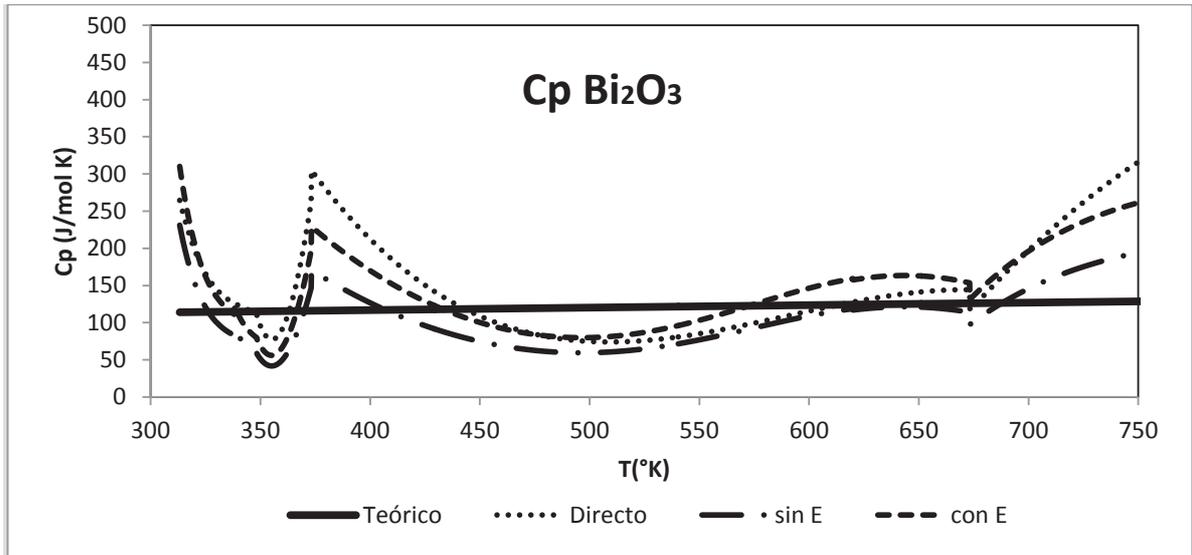


Figura 45 Capacidad calorífica [J/mol K] experimental de 300 a 750 K del precursor Bi₂O₃

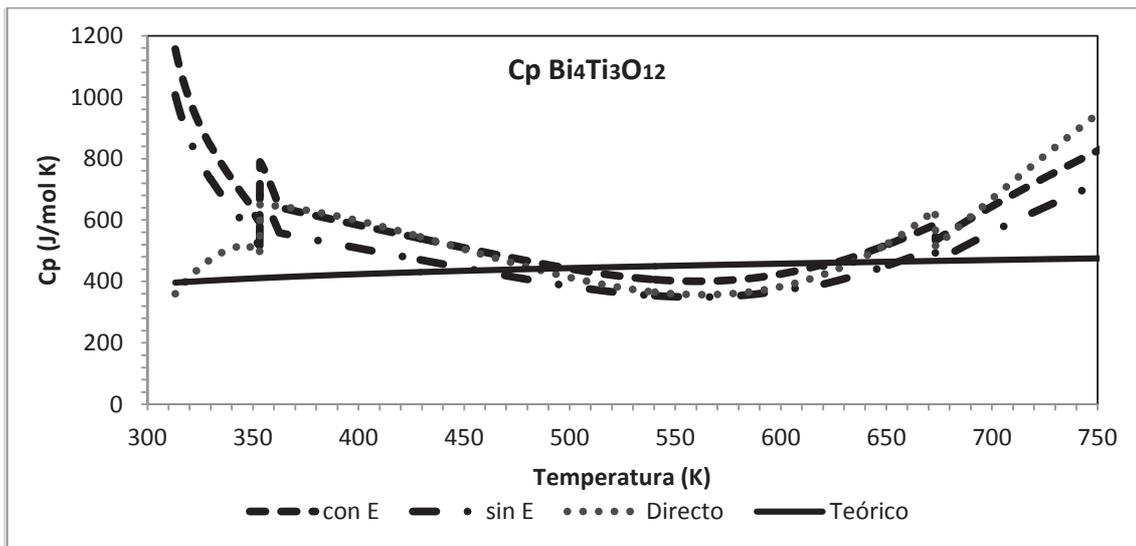


Figura 46 Capacidad calorífica [J/mol K] experimental de 300 a 750 K del precursor Bi₂O₃

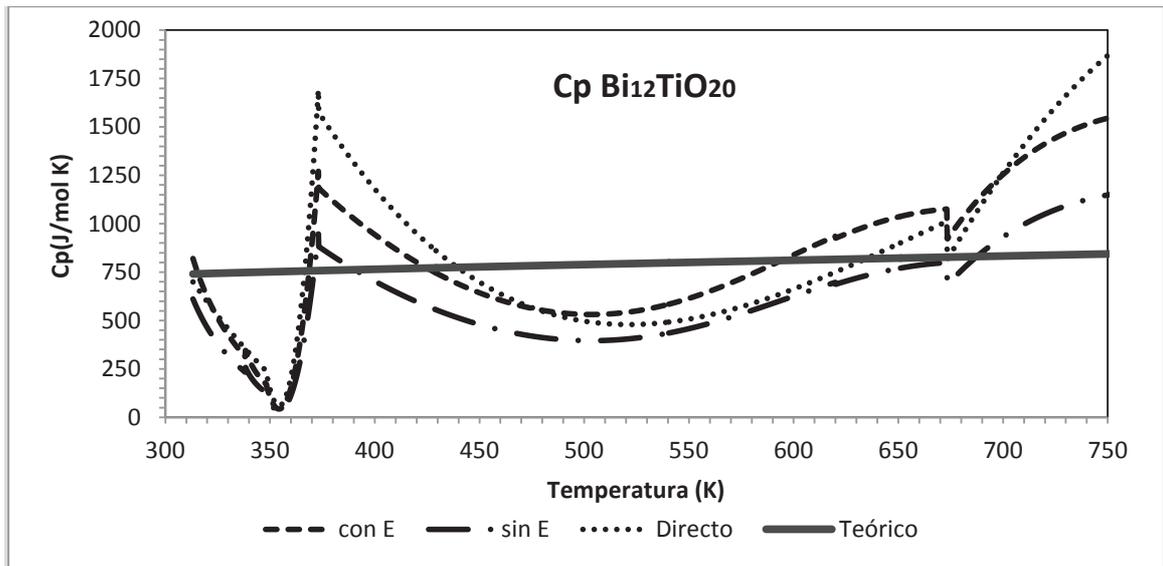


Figura 47 Capacidad calorífica [J/mol K] experimental de 300 a 750 K del compuesto $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

El diagrama de la Figura 48 presenta una comparación entre los diagramas calculados con la curva de liquidus experimental, los de análisis térmico y se comparan con los reportados por Masuda^[48] y Bruton^[46].

Los datos de la curva de liquidus fueron ajustados al diagrama de fases obteniendo que la curva de liquidus se encuentra a una temperatura mayor a la calculada teóricamente.

Las reacciones eutéctica y peritética están en concordancia teórica y experimentalmente, así como también las temperaturas de transformación de las fases presentes.

5.5 Diagrama de equilibrio TiO₂-Bi₂O₃ calculado termodinámicamente.

El diagrama de fases fue evaluado termodinámicamente^[50] usando el modelo cuasiqumico para la fase liquida, en este trabajo se empleó el modelo de parámetros que mejor se ajustó a los datos experimentales. La función de energía libre de Gibbs para los compuestos intermedios se estimó de las propiedades de los óxidos de titanio y bismuto TiO₂-Bi₂O₃. Por lo que la energía libre de Gibbs para los compuestos intermetálicos se estima de acuerdo a la expresión.

$$g^o_{xTiO_2*yBi_2O_3} = xg^o_{TiO_2} + yg^o_{Bi_2O_3} + E + FT \quad (25)$$

Donde x, y ; son 4 y 1 para Bi₂Ti₄O₁₁; 2 y 1 para Bi₂Ti₂O₇; 3 y 2 para Bi₄Ti₃O₁₂; 1 y 6 para Bi₁₂TiO₂₀,

E y F son coeficientes que se optimizaron con los datos experimentales. La Tabla 13 presenta los datos para la energía libre de Gibbs de los compuestos.

Los parámetros w y n del modelo cuasiqumico para la fase líquida considerada en este trabajo son:

$$w = -10800 - 1200Y^7_{BiO_{1.5}} \left[\frac{J}{mol K} \right] \quad (26)$$

$$n = -3.2 - Y^4_{BiO_{1.5}} \left[\frac{J}{mol K} \right] \quad (27)$$

La Figura 47 muestra el diagrama de equilibrio del sistema TiO₂-Bi₂O₃ calculado termodinámicamente. Esta figura muestra los puntos experimentales obtenidos en este trabajo junto con los reportados por Masuda^[48] y Bruton^[46]

Tabla 13. Energía libre de Gibbs estándar de los compuestos del Sistema TiO₂-Bi₂O₃.

$$g^o = a + bT + c T^{-2} + d T \ln T + eT^{-1} \quad J \text{ mol}^{-1}$$

	a	b	c	d	e
Bi₂O₃ (s)	-572120.78	799.39145	0.0	-146.440	0.0
Bi₂O₃ (l)	-519174.35	794.9820	0.0	-152.71602	0.0
TiO₂ (s)	-976986.65	484.740378	-67156778.7	-77.837621	1683920.5
TiO₂ (l)	-930962.65	463.132871	-67156778.7	-77.837621	1683920.5
Bi₂Ti₄O₁₁ (s)	-4519667.383	2738.3530	-268627112	-457.790486	6735682.0
Bi₂Ti₂O₇ (s)	-2563294.084	1768.8722	-134313556	-302.115243	3367841.0
Bi₄Ti₃O₁₂ (s)	-4147581.515	3053.0040	-201470334	-526.392864	5051761.5
Bi₁₂TiO₂₀ (s)	-4449491.345	5281.0891	-67156778.7	-956.477621	1683920.5

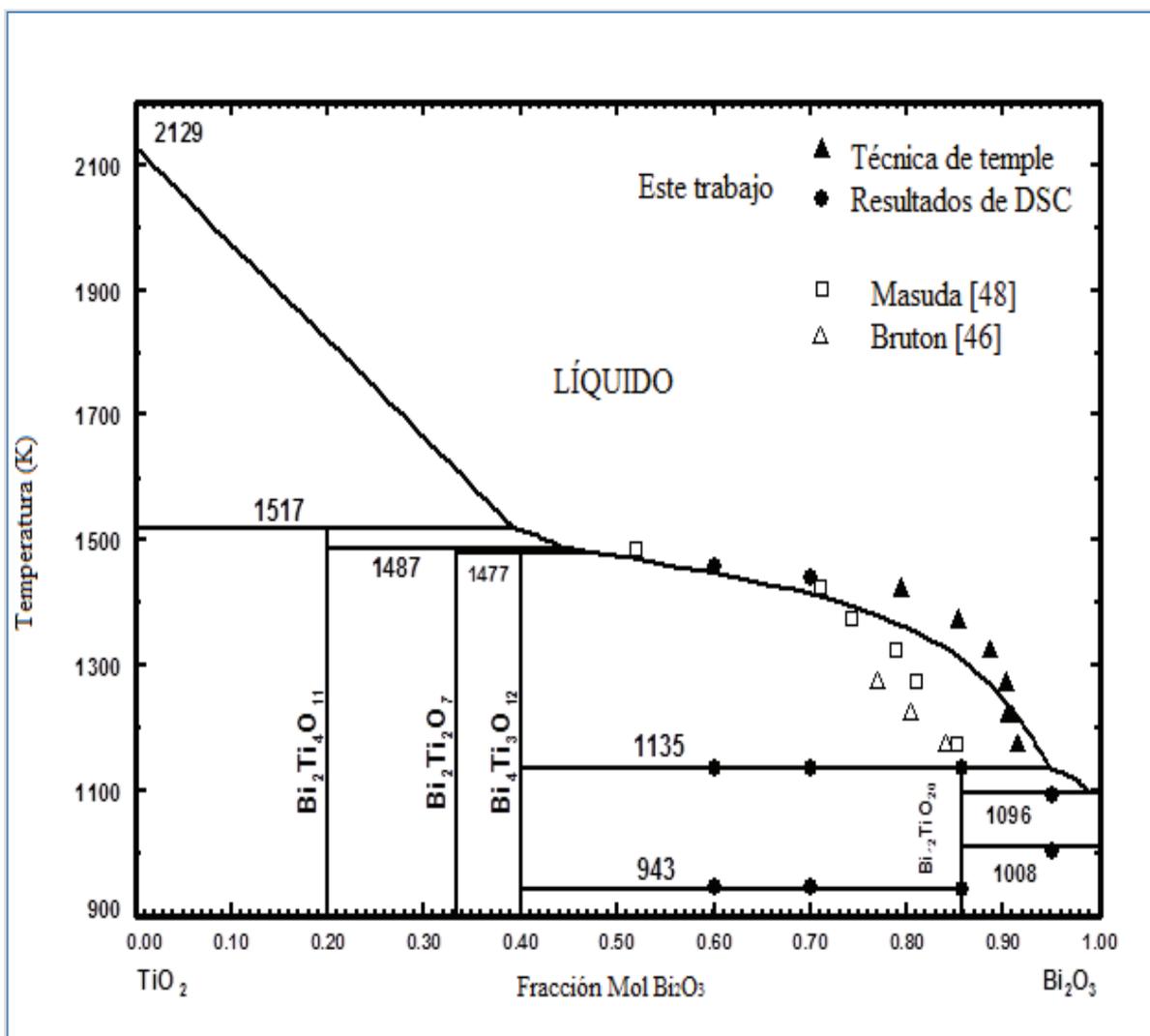


Figura 48 Diagrama de fases del Sistema TiO_2 - Bi_2O_3 y los puntos experimentales y los calculados.

6 CONCLUSIONES

En este trabajo se realizó un estudio teórico y experimental para construir el diagrama de equilibrio del sistema $\text{TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ mediante las técnicas de difracción de rayos X, calorimetría diferencial, microscopia electrónica de barrido y análisis termodinámico.

Se obtuvo la composición mediante la técnica de microanálisis en % mol de la curva de liquidus del sistema $\text{TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$, de 5% a 40% de TiO_2 . La composición de la curva de liquidus se obtuvo entre 80 y 91.45% mol de Bi_2O_3 y en el rango 900 a 1150°C.

El sistema presenta una morfología de placas de tamaños que nuclean en el interior de la muestra, inicialmente forman esferas que agotaron el líquido hasta obtener una forma cuadrangular aproximadamente de 1.5-2.5 μm de espesor, con un ancho de 5-12 μm , y longitud de 6-20 μm que incrementa con la temperatura hasta 1150°C.

Los resultados de calorimetría mostraron que las temperaturas de transformación se ubican a ~730°C (cambio de monoclinica a FCC de del compuesto Bi_2O_3), la reacción eutéctica ocurre a ~823°C y 858°C; la reacción peritética se efectúa a 860°C donde se forma el compuesto $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$; a 760°C inicia la transformación de fase del compuesto $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ de ortorrómbica a tetragonal.

Los compuestos intermetálicos de más alta pureza se obtuvieron por el método cerámico a una velocidad de 0.1°/ min. Se logró formar cristales de 98.4% masa de $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ de 300 x 600 μm , con una impureza $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ de 1.6% masa. Se observaron placas de 94.4% masa del compuesto $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ con una impureza del 5.6% de $\text{Bi}_{12}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ con un tamaño de 3x30 μm .

Los cálculos de capacidad calorífica teórica se obtuvieron teórica y experimentalmente, a partir de datos termodinámicos de los óxidos precursores y de las pruebas de calorimetría con la norma ASTM E1269-11.

7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] G. E. Moore, Cramming more components onto integrated circuits, *Electronics*, pág. 39 ,1965.
- [2] Directiva Union Europea, 2002795/CE,2002.
- [3] T.Takenata, Present status of non -lead-based piezoelectric ceramics,*Key Engineering Materials*, pág. 57-63, 1999.
- [4] Handbook Inorganic Chemical Compound, Bismuth(III) oxide, pág.580, 2009.
- [5] Hyoun Woo Kim, Study of Bi₂O₃ nanorods grown using the MOCVD technique,*Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 126, pág. 280-285, 2007.
- [6] Yu-Chun Wu, Morphology-controllable Bi₂O₃ crystals through an aqueous precipitation method and their photocatalytic performance, vol. 98, nº 1, pág. 25-30, 2013.
- [7] Handbook Inorganic Chemical Compound, Titanium Oxide, pág.630, 2009.
- [8] H. Bian Z, Self-assembly of bixti_{1-xo2} visible photocathalyst core-shell structure and enhanced activity, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 89, pág. 577-582, 2009.
- [9] Y. YAO, hotocatalytic property of Zn-doped Bi₁₂TiO₂₀,» *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE LETTERS*, vol. 22, pág. 989-992, 2003.
- [10] A. V. Egorysheva, Atomic Structure of Doped Sillenites, *MInorganic Materials*, vol. 45, nº 10, pág. 1253-1260, 2009.
- [11] R. I. Kripasindhu Sardar, Hydrothermal synthesis map of bismuth titatates, *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 189, pág. 32-37, 2012.
- [12] Yao W. Feng Wang Hong, Preparation and characterization of bismuth titanate, *Journal Of Materials Science Letters 21*, pág. 1803-1805, 2002.
- [13] D.G.Calatayud, Preparación de materiales fotocatalizadores basados en Bi₄Ti₃O₁₂ dopados con metales de transicion,» *Boletín de la Sociedad Española de Ceramica y Vidrio*, vol. 51, pág. 55-60, 2012.
- [14] C. Shihong Xu, Photocatalytic properties of bismuth titanate Bi₁₂TiO₂₀,» *Materials Science and Engineering B 137*, pág. 108-111, 2007.

- [15] Pedro Valentim dos Santos, Photochromism, bleaching and photorefractive recording un doped Bi₁₂TiO₂₀ crystals in the visible and near infrared wavelength range, *Optical Materials*, vol. 29, pág. 462-467, 2007.
- [16] Luis. Lascano, de *Ferroelectricidad, Cerámicos electronicos, FISMAT*, vol. Vol. 14, Quito, Ecuador.
- [17] R. Machado, Estructura electrónica y origen de la ferroelectricidad en el Bi₄Ti₃O₁₂, por medio de calculos de primeros principios, *Revista Mexicana de Física*, vol. 51, nº 2, pág. 186-192, 2005.
- [18] Pusit Pookmanee, Hidrothermal synthesis of fine bismuth titanate powders, *Ceramics International*, pág. 1913-1915, 2004.
- [19] J. Derez, Influence of primary milling on structure and electrical properties of Bi₄Ti₃O₁₂ ceramics obtained by sintering process, *Int.J. Thermophys* 31, pág. 42-54, 2007.
- [20] M. Skorikov, Optical Properties and Photoconductivity of Bismuth Titanate, *Inorganic Materials*, vol. 37, nº 11, pág. 1149-1154, 2001.
- [21] A. Watcharapasorn, Grain behavior in Bismuth titanate-based ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 30, pág. 87-93, 2010.
- [22] Xue Lina, Bismuth titanate microspheres: Directed synthesis and their visible light photocatalytic activity, *Applied Surface Science*, nº 28, pág. 7146-7153, 2012.
- [23] PÁG. Beverly brookshinojosa, The influence of sulfur substitution on the atomic displacement in Bi₂Ti₂O₇, *Journal of Solid State Chemistry*, nº 183, pág. 262-269, 2010.
- [24] J.C. Wang, The influence of crystallization route on the Ce-doped Bi₂Ti₂O₇ thin doped Bi₂Ti₂O₇ thin film by metal organic decomposition, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 494, pág. 285-288, 2010.
- [25] Baojian Fu, Preparation and microwave dielectric properties of Bi₂Ti₄O₁₁ ceramics, vol. 10, pág. 1230-1234, 2013.
- [26] K. Savchuk, Synthesis and Sintering of Bi₂Ti₄O₁₁, *Inorganic Materials*, vol. 40, nº 7, pág. 820-825, 2003.
- [27] José R. Muñoz, Síntesis Y Caracterización De Polvos Cerámicos De Sr_{0.5}ba_{0.5}nb₂o₆ Por El metodo De Coprecipitacion Controlada, *Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, vol. 1, pág. 435-439, 2009.
- [28] L. A. PÁG. Santos, Métodos de síntesis de nuevos materiales basados en metales de transición,

Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia, pág. 51-61, 2004.

- [29] Flores Rojas. Ernesto, Fabricacion de Titananos de bismuto por molienda reactiva,» *Tesis de Maestría IPN* ,pág. 37 2007.
- [30] PÁG. Santos, Métodos de síntesis de nuevos materiales basados en metales de transición,*Revista Facultad de Antioquia*, nº 32, pág. 51-61, 2004.
- [31] K. Jungang Houa, PANI/Bi₁₂TiO₂₀ complex architectures: Controllable synthesis and enhanced, *Applied Catalysis B: Environmental*, nº 104, pág. 399-406, 2011.
- [32] Z. Jungang Hou, 3D Bi₁₂TiO₂₀/tio₂ hierarchical heterostructure: Synthesis and enhanced visible-light photocatalytic activities, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 192, pág. 1772-1779.
- [33] Yu-Lin Kuo, Assessment of structurally stable cubic Bi₁₂TiO₂₀ as intermediate temperature solid oxide fuels electrolite,*Journal of the European Ceramic Society*, vol. 31, pág. 3119–3125, 2011.
- [34] Sui Wanmei, Yu Haiyang, Luan Shijun, Wang Lili, *Journal of Wuhan University of Technology-Mater*, nº 10, pág. 241-244, 2009.
- [35] S. Patwardhan, Compositional effects on densification microestructural evolution of bismuth titanate, *Journal of Materials Science*, nº 39, pág. 133– 139, 2004.
- [36] A. Kodentsov, The diffusion couple technique in phase diagram determination, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 320, pág. 207-217, 2001.
- [37] J. Zhao, Methods for phase diagram determination, Elsevier Ltd, pág.230-235, 2007.
- [38] Yu.F.Bychkov, *Atom,Energiya*, vol. 7, pág. 531, 1959.
- [39] W.Gawel, «Phase studies on the quasi-binary metal telluride systems, in K. Swiatkowski,» *Metallurgy on the Turn of the 20th Century*, pág. 413, 2002.
- [40] Y.Cao, «Acta Metallic , vol B,nº 6, pág. 256, 1993.
- [41] A. Z. K.Zh.Sagadieva, pág.39-42,1977.
- [42] A. INTERNATIONAL, de *Test Method for Determining Specific Heat Capacity by Differential Calorimetry*, pág. 6.2013,
- [43] B. M. Pelton Arthur, Thermodynamic Analysis of ordered liquid solutions by modified quasichemical Approach. Applications to silicate slags,*Metallurgical Transactions B*, vol. 17B, pág. 805-815, 1986.

- [44] Jindrich Leiter, Estimation of heat capacities of solid mixed oxides, *Thermochimica Acta*, nº 395, pág. 27-46, 2003.
- [45] Y.K.Rao, Stechiometry and thermodynamics of metallurgical processes, vol. 1, University of Cambridge, pág. 63-69, 1985.
- [46] T. M. Bruton, «Study of the Liquidus in the System Bi₂O₃-TiO₂,» *Journal Solid State Chemistry*, vol. 9, pág. 173-175, 1974.
- [47] Shintaro Miyazawa, Takuso Tabata, Bi₂O₃ Binary phase diagram study for TSSG pulling of Bi₁₂TiO₂₀ single crystals, *Journal of Crystal Growth*, vol. 191, pág. 512-516, 1998.
- [48] Y. Masuda, *Journal Applied Physics*, pág. 3108-3112, 1992.
- [49] T. Zaremba, Investigation of synthesis and microstructure of bismuth titanates with TiO₂ rich compositions, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry Vol.93*, ppág. 829-832, 2008.
- [50] Jaqueline Lopez-Mtz, Antonio Romero, Aurelio Hernandez-Ramírez, Analisis Termico diferencial y predicción del Diagrama de Equilibrio TiO₂-Bi₂O₃,» vol. 516, pág.35-39, 2011.
- [51] F. H. Chung, Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns. I. Matrix flushing method of quantitative multicomponent analysis,» *Journal of Applied Crystallography*, vol. 7, pág. 519-525, 1974.
- [52] T.M.Bruton, The growth of "thick" single crystals of Bi₄Ti₃O₁₂ from bismuth borate solutions, *Journal of Crystal Growth*, vol. 36, pág. 36-40, 1976.
- [53] M.Wagner, Thermal Analysis in Practice, Mettler Toledo Collected Applications, pág. 105, 2009.
- [54] The FactSage system: <http://www.factsage.com/>