

12 ANEXOS

12.1 Fabricación de los polvos

En este proyecto se ha realizado el estudio de tres polvos de distinta composición, los cuales se tuvieron que fabricar dado que estos no son comerciales. En las siguientes secciones se explica la preparación de cada uno.

12.1.1 Fabricación de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_8$

El $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_8$ es el polvo que se ha utilizado para realizar la optimización de la suspensión así que ha sido necesario realizar varias fabricaciones de éste, debido a que la cantidad máxima que se puede preparar cada vez es de 200 gramos. Esta limitación está puesta por el tamaño del crisol de ágata utilizado en la molienda.

Antes de proceder a la fabricación es necesario calcular las cantidades necesarias de los compuestos de partida que darán lugar al $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_8$. Estos compuestos son los siguientes: Bi_2O_3 , SrCO_3 y CoO . En estos cálculos no se tiene en cuenta el oxígeno ya que su contenido no es exacto en el compuesto final. Así que partiendo del $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2$, se determina su peso molecular:

$$\text{Peso Molecular (PM) } \text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2 = 2 \cdot \text{Bi} + 2 \cdot \text{Sr} + 2 \cdot \text{Co}$$

$$\text{PM } \text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2 = 2 \cdot 208,98 + 2 \cdot 87,62 + 2 \cdot 58,933 = \underline{711,066 \text{ g/mol}}$$

Conociendo el PM, se puede calcular el número de moles que se tendrán en 200 gramos de compuesto:

$$\text{En 200 gramos} \rightarrow \text{N}^\circ \text{ moles} = 200 / 711,066 = \underline{0,281 \text{ moles}}$$

Una vez calculados los moles de compuesto final, se determinan las cantidades necesarias de cada uno de los compuestos de partida:

$$\text{Masa } \text{Bi}_2\text{O}_3 = 0,281 \text{ moles} \cdot 465,96 \text{ g/mol} = \underline{131,06 \text{ g de } \text{Bi}_2\text{O}_3}$$

$$\text{Masa } \text{SrCO}_3 = 0,281 \text{ moles} \cdot 147,63 \text{ g/mol} \cdot 2 \text{ moles de Sr} = \underline{83,05 \text{ g de } \text{SrCO}_3}$$

$$\text{Masa } \text{CoO} = 0,281 \text{ moles} \cdot 74,933 \text{ g/mol} \cdot 2 \text{ moles de Co} = \underline{42,15 \text{ g de } \text{CoO}}$$

Por lo tanto, para la fabricación de 200 g de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_8$ se necesitan:

- 131,060 g de Bi_2O_3
- 83,047 g de SrCO_3
- 42,153 g de CoO

Los compuestos de partida se pesan y se añaden en un crisol de ágata junto con unos 200 g de n-Heptano y 50 bolas de ágata. Posteriormente, se realiza una mezcla y molienda del polvo en un molino planetario Retsch PM100 a una velocidad de 350 rpm durante 10 horas. El molino está programado para trabajar durante 3 minutos y después realizar un descanso de 1 min. El n-Heptano no reacciona con los compuestos y se utiliza como lubricante para ayudar a separar los coágulos mientras se realiza la molienda.

Una vez finalizado el proceso de molienda vertemos el contenido en un recipiente de vidrio pírrex y se introduce en una estufa (mufla) a 60-75 °C durante 3 o 4 horas para que se evapore el disolvente, n-Heptano.

Una vez realizado el secado, se reparte la muestra en varios crisoles de alúmina para realizar dos procesos de calcinación y eliminar así los carbonatos. La primera calcinación se realiza en un horno a 750 °C durante 12 horas y la segunda calcinación se realiza en un horno a 800°C durante 12 horas. Entre calcinaciones se realiza una molienda manual para que la calcinación y la reacción del estado sólido de los polvos sea más efectiva.

Por último, después de la segunda calcinación se realiza una segunda molienda de 8 horas, añadiendo de nuevo n-heptano al polvo, en el molino planetario Retsch PM100 a una velocidad de 350 rpm. Después de este paso se realiza un secado final en la estufa a 60-75 °C durante 3 o 4 horas para que se evapore el disolvente.

12.1.2 Fabricación de $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_8$

El $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_8$ solo se utilizó para preparar la suspensión con la que se realizó el recubrimiento de los sustratos de alúmina por lo que se solo fue necesario preparar 100 g de polvo. Siguiendo los cálculos empleados para el $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_8$ se determinan las cantidades de Bi_2O_3 , CaCO_3 y CoO necesarios para la fabricación de 100 g de $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_8$:

- 75,645 g de Bi_2O_3
- 32,498 g de CaCO_3
- 24,330 g de CoO



El proceso de molienda y calcinación es el mismo que el realizado para el $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_8$, excepto porque se añaden solo 100 g de n-heptano para realizar la molienda y tanto la primera molienda como la segunda se realiza durante 4 horas.

12.1.3 Fabricación de $\text{Bi}_2\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{O}_8$

El $\text{Bi}_2\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{O}_8$ solo se utilizó para preparar la suspensión con la que se realizó el recubrimiento de los sustratos de alúmina por lo que solo fue necesario preparar 100 g de polvo. Siguiendo los cálculos empleados para el $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_8$ se determinan las cantidades de Bi_2O_3 , BaCO_3 y CoO necesarios para la fabricación de 100 g de $\text{Bi}_2\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{O}_8$:

- 57,492 g de Bi_2O_3
- 48,702 g de BaCO_3
- 18,491 g de CoO

El proceso de molienda y calcinación es el mismo que el realizado para el $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_8$, excepto porque se añaden solo 100 g de n-heptano para realizar la molienda y tanto la primera molienda como la segunda se realiza durante 4 horas.

12.2 Preparación de suspensión diluida que contiene polvo de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_8$ y disolvente

Los pasos de la preparación de las suspensiones diluidas, que se utilizan en la sedimentación para la elección del medio orgánico, se explica a continuación:

- 1) Se pesa el polvo en la balanza de precisión. La cantidad de polvo necesaria depende del volumen del disolvente y el porcentaje de volumen de polvo con él que se desea preparar la suspensión, que se calcula mediante esta expresión:

$$m = [\rho_{\text{polvo}} \cdot \text{Vol} / (1 - \text{Vol})] \cdot V_{\text{disolvente}} \quad (\text{Ecuación 12.1})$$

Para la sedimentación se utilizó una suspensión diluida del 3% en volumen de polvo en 20 ml de Etanol/MEK por lo que se necesitan 4,17 gramos de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_8$.

$$m = [\rho_{\text{polvo}} \cdot \text{Vol} / (1 - \text{Vol})] \cdot V_{\text{disolvente}} = [6,74 \cdot 0,03 / (1 - 0,03)] \cdot 20 = 4,17\text{g.}$$

- 2) Se añade en un vaso de precipitados el volumen de disolvente, 20 ml Etanol/MEK y se van incorporando poco a poco los 4,17 gramos de



$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_8$. Mientras se añade el polvo, la mezcla se agita mediante agitación magnética para evitar que se aglomere.

- 3) Se agita magnéticamente durante 15 minutos. El vaso de precipitado debe estar tapado para evitar la evaporación del disolvente.
- 4) Se somete la suspensión a ultrasonidos durante 5 minutos con una amplitud del 90%.
- 5) Se agita de nuevo magnéticamente durante 15 minutos.
- 6) Se trasvasa la muestra a un bote con cierre hermético.

12.3 Preparación de suspensión diluida que contiene polvo de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_8$, disolvente y defloculante

Los pasos de la preparación de las suspensiones diluidas, que se utilizan en la sedimentación para la elección del defloculante, se explica a continuación:

- 1) Se pesa el polvo en la balanza de precisión. La cantidad de polvo necesaria depende del volumen del disolvente y el porcentaje de volumen de polvo con el que se desea preparar la suspensión que se calcula mediante esta expresión:

$$m = [\rho_{\text{polvo}} \cdot \text{Vol} / (1 - \text{Vol})] \cdot V_{\text{disolvente}} \quad (\text{Ecuación 12.2})$$

Para la sedimentación se utilizó una suspensión diluida del 3% en volumen de polvo en 20 ml de Etanol/MEK por lo que se necesitan 4,17 gramos de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_8$.

$$m = [\rho_{\text{polvo}} \cdot \text{Vol} / (1 - \text{Vol})] \cdot V_{\text{disolvente}} = [6,74 \cdot 0,03 / (1 - 0,03)] \cdot 20 = 4,17\text{g.}$$

- 2) Se prepara una mezcla de partida que contiene el 10% de KD1 (o KD24) con respecto al polvo en 20 ml de disolvente. Así que, se disuelven mediante agitación magnética 0,417 g de KD1 (o KD24) en 20 ml de disolvente Etanol/MEK. A partir de esta mezcla se preparan las distintas suspensiones con los porcentajes de defloculante que se van a estudiar (0, 0,5, 1, 1,5, 2 y 2,5%). En la siguiente tabla se muestra el contenido de las suspensiones.



Tabla 16. Suspensiones de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_8$ con KD1 en Etanol/MEK.

Polvo de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_8$ con KD1 para 20 ml de suspensión total			
% wt. KD1	Adición de Etanol/MEK extra	Disolución de partida o de extracción	Adición de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_8$
2.5	15 ml	5 ml de Etanol/MEK con KD1 al 10%	4,17 g
2	16 ml	4 ml de Etanol/MEK con KD1 al 10%	4,17 g
1,5	17 ml	3 ml de Etanol/MEK con KD1 al 10%	4,17 g
1	18 ml	2 ml de Etanol/MEK con KD1 al 10%	4,17 g
0,5	19 ml	1 ml de Etanol/MEK con KD1 al 10%	4,17 g

Para preparar la suspensión con un 2% en KD1 se toman 4 ml de la disolución preparada anteriormente con el 10% en peso de KD1 y se le añaden 16 ml de mezcla azeotrópica Etanol/MEK. Posteriormente, se van adicionando los 4,17 g de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_8$ mientras se va agitando la mezcla para evitar que se aglomere.

- 3) Se agita magnéticamente durante 15 minutos. El vaso de precipitado debe estar tapado para evitar la evaporación del disolvente.
- 4) Se somete la suspensión a ultrasonidos durante 5 minutos con una amplitud del 90%.
- 5) Se agita de nuevo magnéticamente durante 15 minutos.
- 6) Se trasvasa la muestra a un bote con cierre hermético.

12.4 Preparación de la suspensión concentrada para la elección del contenido óptimo de defloculante y contenido óptimo de polvo

Los pasos de la preparación de las suspensiones concentradas, que se utilizan en la caracterización reológica para la elección del contenido óptimo de defloculante y de polvo, se explica a continuación:

- 1) Se pesa el polvo en la balanza de precisión. La cantidad de polvo necesaria depende del volumen del disolvente y el porcentaje de volumen de polvo con el que se desea preparar la suspensión que se calcula mediante esta expresión:

$$m = [\rho_{\text{polvo}} \cdot \text{Vol} / (1 - \text{Vol})] \cdot V_{\text{disolvente}} \quad (\text{Ecuación 12.3})$$

Para el análisis reológico se utilizó una suspensión concentrada del 40% en volumen de polvo en 5 ml de Etanol/MEK por lo que se necesitan 22,47 gramos de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_8$.

$$m = [\rho_{\text{polvo}} \cdot \text{Vol} / (1 - \text{Vol})] \cdot V_{\text{disolvente}} = [6,74 \cdot 0,4 / (1 - 0,4)] \cdot 5 = 22,47\text{g}.$$



- 2) A partir de la cantidad de polvo, 22,47 g de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_8$, se calcula la cantidad de defloculante necesario (% de KD24 con respecto al polvo).

Tabla 17. Cantidad de KD24 necesaria para preparar las suspensiones para el estudio reológico según la fracción de defloculante

Fracción de KD24 con respecto al polvo	Cantidad de KD24 (g)
0,5 %	0,112
1 %	0,225
1,5 %	0,337
2 %	0,449
2,5 %	0,562

- 3) Se añade en un vaso de precipitados la cantidad de KD24 necesaria y el volumen de disolvente, 5 ml Etanol/MEK, y se van incorporando poco a poco los 22,47 g de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_8$. La suspensión está continuamente en agitación magnética para evitar que se aglomere.
- 4) Se agita magnéticamente durante 5 minutos, el vaso de precipitado debe estar tapado para evitar la evaporación del disolvente. Si se observa que la suspensión comienza a aglomerarse se realiza el paso siguiente sin esperar a que transcurran los 5 minutos de agitación magnética.
- 5) Se somete la suspensión a ultrasonidos durante 3 minutos con una amplitud del 90%.
- 6) Se agita de nuevo magnéticamente durante 24 horas.
- 7) Se somete a la suspensión a ultrasonidos durante 1 minuto con una amplitud del 90%.
- 8) Se agita de nuevo magnéticamente durante 5 minutos.
- 9) Se realiza el análisis reológico de la muestra.
- 10) Se trasvasa la muestra sobrante a un bote con cierre hermético y se conserva en un frigorífico.

12.5 Medida densidad del sólido por el método de Arquímedes

Siempre que sea posible la densidad se calcula directamente determinando la masa y el volumen del sólido. En geometrías simples el volumen se calcula partiendo de las dimensiones de la muestra. Si la forma es compleja es mejor emplear el cálculo de la densidad por inmersión en un líquido, preferiblemente el agua y así se obtiene un valor de densidad más preciso.

Si la muestra presenta poros abiertos ésta se debe recubrir con una delgada capa de un material insoluble en agua, como pueden ser el aceite, la parafina, la silicona, el barniz, etc. En este caso se utilizó parafina.

La técnica de Arquímedes exige realizar una serie de medida de pesos para obtener la densidad de una muestra porosa. En primer lugar, se pesa la muestra seca (W_1), después se impregna en parafina y se pesa la muestra impregnada con el recubrimiento (W_2) y por último se pesa la muestra mientras se sumerge en el agua (W_3). La densidad se calcula aplicando la siguiente fórmula:

$$\rho = \rho_a \cdot \frac{W_1}{(W_2 - W_3)} \quad (\text{Ecuación 12.4})$$

, donde ρ_a es la densidad del agua (en g/cm^3) a la temperatura del momento de realizar la medida, $\rho_a = 1.0017 - 0.0002315T$ que para una $T = 28,5^\circ\text{C} = 301,65\text{K}$ la $\rho_a = 0,93187 \text{ g/cm}^3$.

Tabla 18. Resumen de las masas obtenidas de cada una de las muestras para el cálculo de la densidad por el método de Arquímedes

Nº muestra	W_1 (g)	W_2 (g)	W_3 (g)	$\rho_{\text{experimental}}$ (g/cm^3)	$\rho_{\text{teórica}}$ (g/cm^3)	$(\rho_{\text{exp}} / \rho_{\text{teórica}}) \cdot 100$
1	0,249	0,268	0,200	3,412	6,74	50,627
2	0,162	0,174	0,132	3,594	6,74	53,329
3	0,182	0,195	0,145	3,392	6,74	50,326
4	0,869	0,934	0,704	3,521	6,74	52,238
5	0,448	0,478	0,355	3,394	6,74	50,358
Valor Medio				3,463		51,375

La densidad calculada es relativa a la densidad teórica y representa en %, se define como $V_s = (\rho_{\text{experimental}} / \rho_{\text{teórica}}) \cdot 100$. Se calcula el valor medio de densidad de las cinco muestras estudiadas y se obtiene una densidad media de $51,375\% \approx 51,4\%$ respecto a la teórica.

12.6 Preparación de la suspensión concentrada de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_8$ para la fabricación de láminas sobre el sustrato de alúmina.

Para preparar la suspensión de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_8$ para la fabricación de láminas, se deben de seguir los pasos explicados en la sección 12.4 teniendo en cuenta que en esta ocasión se parten de 13,39 ml de disolvente, Etanol/MEK, para obtener una suspensión de aproximadamente el 46% en volumen de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_8$ (76,27 g) y que se utiliza un 2% en peso de KD24 (1,53 g) con respecto al polvo.



Una vez preparada la suspensión y transcurridas las 24 horas de agitación se añade a esta suspensión un 16% en peso de la disolución de PVB con respecto al polvo, es decir 12,21 g, y se agita la mezcla durante 5 minutos aproximadamente que equivale al 4% de PVB. Para extraer cualquier aire atrapado en la suspensión que pueda ocasionar defectos en las láminas es necesario someter a la suspensión a un proceso de vacío, acompañado de una agitación suave para facilitar la eliminación de las burbujas. Se realiza este proceso hasta que ya no se observan burbujas en la suspensión, que generalmente dura de 10 a 15 minutos aproximadamente.

Una vez realizado el vacío, la suspensión esta lista para poder recubrir las láminas y realizar el análisis reológico de la nueva suspensión.

En el caso de las suspensiones para la fabricación de láminas de $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_8$ y $\text{Bi}_2\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{O}_8$ se debe de realizar este mismo procedimiento, pero utilizando las cantidades de los componentes mostrados en las Tabla 10 y Tabla 11, respectivamente.

12.7 Recubrimiento de láminas por el método de inmersión (Dip Coating)

El método Dip Coating es un recubrimiento por inmersión, la lámina que se desea recubrir se sumerge lentamente en la suspensión de modo que ésta moje completamente al sustrato.

El espesor del recubrimiento varía en función de la velocidad de extracción de la lámina y la viscosidad de la suspensión (a mayor velocidad y mayor viscosidad la capa depositada es más gruesa).

Los pasos realizados para recubrir las láminas de alúmina con la suspensión han sido:

- 1) Preparación de la lámina. Por uno de los lados se pega una cinta de esparadrapo y se pega en la punta un palillo. El otro lado queda completamente libre ya que es donde se depositará la suspensión.

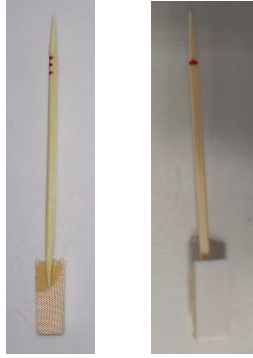


Fig 31. Sustratos de alúmina preparados para su recubrimiento con la suspensión

- 2) Inmersión de la lámina a recubrir en la suspensión, la lámina permanece en la suspensión 30 segundos.

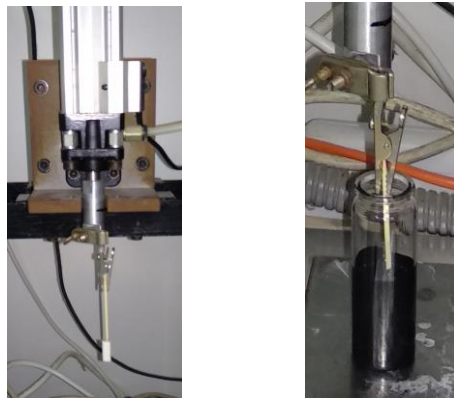


Fig 32. Lámina antes de realizar el recubrimiento y durante los 30 segundos que permanece en la suspensión

- 3) Extracción de la lámina a una velocidad controlada de 15 mm/s para que la superficie de la lámina quede recubierta de la suspensión.



Fig 33. Lámina una vez extraída de la suspensión

- 4) Secado lento del recubrimiento, a unos 40°C en una estufa durante 24 horas para evitar la formación de grietas en las láminas.



Fig 34. Láminas colocadas en estufa para la etapa de secado del recubrimiento

- 5) Finalmente, retirada del palillo y del esparadrapo de la lámina con ayuda de un bisturí.



Fig 35. Lámina final recubierta con la suspensión, una vez retirado el esparadrapo y el palillo

12.7.1 Estimación del espesor del recubrimiento por inmersión (Dip Coating)

En el proceso de inmersión el sustrato se extrae verticalmente desde la solución a una velocidad constante. En principio el espesor de la capa depositada sobre el sustrato está gobernado por la competencia que se establece entre varias fuerzas. Cuando la viscosidad, η , y la velocidad de extracción, V , presentan valores altos, el espesor de la capa depositada, h_d , es aquel que está determinado por el balance entre la fuerza viscosa, (ηV) y la gravitacional, (ρg) , de tal forma que se puede obtener este espesor aplicando la siguiente fórmula:

$$h_d = J \left(\frac{\eta V}{\rho g} \right)^{1/2} \quad (\text{Ecuación 12.5})$$

, donde ρ es la densidad de la solución líquida, g la aceleración de la gravedad y J es un parámetro de ajuste que se determina de forma experimental.

Faltaría por lo tanto determinar el parámetro J , que según la referencia [39] se puede determinar a través del espesor de la lámina o recubrimiento, h_{TT} , que ha sido tratada térmicamente y que se puede medir con relativa facilidad digamos por ejemplo mediante un microscopio electrónico. De [39] se obtiene que

$$h_{TT} = \left(\frac{C}{\rho_{lam}} \right) h_d$$

, por lo que

$$h_{TT} = J \left(\frac{C}{\rho_{lam}} \right) \left(\frac{\eta V}{\rho g} \right)^{1/2} \quad (\text{Ecuación 12.6})$$

, donde C es la concentración de la solución líquida (g/cm^3) y ρ_{lam} es la densidad de la lámina ya sinterizada.

En el caso específico de la suspensión utilizada de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_8$ en los recubrimientos de los sustratos de alúmina tenemos que,

$$\rho = 1,82 \text{ g}/\text{cm}^3 = 1,82 \times 10^3 \text{ kg}/\text{m}^3$$

$$V = 15 \times 10^{-3} \text{ m}/\text{s}$$

$$\eta = 4.8 \text{ Pa}\cdot\text{s}$$

$$C = 76,27 \text{ g}/21 \text{ cm}^3 = 3,63 \text{ g}/\text{cm}^3$$

$$\rho_{lam} = 95\% \text{ densidad teórica} = 6,4 \text{ g}/\text{cm}^3, \text{ medida por método geométrico}$$

$$h_{TT} = 150 \mu\text{m} \text{ para la lámina sinterizada por fusión parcial}$$

Sustituyendo en la ecuación 12.6

$$150 \mu\text{m} = J \left(\frac{3,63}{6,4} \right) \left(\frac{\eta V}{\rho g} \right)^{1/2} = 0,57J \left(\frac{4,8 \frac{\text{kg}}{\text{ms}} \times 15 \times 10^{-3} \frac{\text{m}}{\text{s}}}{1,82 \times 10^3 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \times 9,81 \frac{\text{m}}{\text{s}^2}} \right)^{1/2}$$

se obtiene que $J = 0,13$. Para los cálculos se ha tenido en cuenta que $\text{Pa}\cdot\text{s} = \text{N}\cdot\text{s}/\text{m}^2 = \text{kg s}/\text{m}^2 \cdot 1/\text{m}^2 = \text{kg}/(\text{ms})$. Por lo tanto, sustituyendo en la ecuación 12.5, el espesor de la capa depositada por inmersión para la suspensión de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_8$ es

$$h_d = 0,13 \left(\frac{4,8 \times 15 \times 10^{-3}}{1,82 \times 10^3 \times 9,81} \right)^{1/2} = 261 \mu\text{m}$$

En el caso específico de la suspensión utilizada de $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_8$ en los recubrimientos de los sustratos de alúmina tenemos que,

$$\rho = 1,73 \text{ g}/\text{cm}^3 = 1,73 \times 10^3 \text{ kg}/\text{m}^3$$

$$V = 15 \times 10^{-3} \text{ m}/\text{s}$$

$$\eta = 2.6 \text{ Pa}\cdot\text{s}$$



$$C = 75 \text{ g}/21.4 \text{ cm}^3 = 3,5 \text{ g}/\text{cm}^3$$

$$\rho_{\text{lam}} = 95\% \text{ densidad teórica} = 6,1 \text{ g}/\text{cm}^3$$

$$h_{TT} = 150 \mu\text{m} \text{ para la lámina sinterizada por fusión parcial}$$

Sustituyendo en la ecuación 12.6

$$150 \mu\text{m} = J \left(\frac{3,5}{6,1} \right) \left(\frac{\eta V}{\rho g} \right)^{1/2} = 0,57J \left(\frac{2,6 \frac{\text{kg}}{\text{ms}} \times 15 \times 10^{-3} \frac{\text{m}}{\text{s}}}{1,73 \times 10^3 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \times 9,81 \frac{\text{m}}{\text{s}^2}} \right)^{1/2}$$

se obtiene que $J = 0,17$. Por lo tanto, sustituyendo en la ecuación 12.5, el espesor de la capa depositada por inmersión para la suspensión de $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_8$ es

$$h_d = 0,17 \left(\frac{2,6 \times 15 \times 10^{-3}}{1,73 \times 10^3 \times 9,81} \right)^{1/2} = 263 \mu\text{m}$$

En el caso específico de la suspensión utilizada de $\text{Bi}_2\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{O}_8$ en los recubrimientos de los sustratos de alúmina tenemos que,

$$\rho = 1,8 \text{ g}/\text{cm}^3 = 1,8 \times 10^3 \text{ kg}/\text{m}^3$$

$$V = 15 \times 10^{-3} \text{ m}/\text{s}$$

$$\eta = 3,8 \text{ Pa}\cdot\text{s}$$

$$C = 75 \text{ g}/20.83 \text{ cm}^3 = 3,60 \text{ g}/\text{cm}^3$$

$$\rho_{\text{lam}} = 95\% \text{ densidad teórica} = 6,33 \text{ g}/\text{cm}^3$$

$$h_{TT} = 100 \mu\text{m} \text{ para la lámina sinterizada por fusión parcial}$$

Sustituyendo en la ecuación 12.6

$$100 \mu\text{m} = J \left(\frac{3,60}{6,33} \right) \left(\frac{\eta V}{\rho g} \right)^{1/2} = 0,57J \left(\frac{3,8 \frac{\text{kg}}{\text{ms}} \times 15 \times 10^{-3} \frac{\text{m}}{\text{s}}}{1,8 \times 10^3 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \times 9,81 \frac{\text{m}}{\text{s}^2}} \right)^{1/2}$$

se obtiene que $J = 0,098$. Por lo tanto, sustituyendo en la ecuación 12.5, el espesor de la capa depositada por inmersión para la suspensión de $\text{Bi}_2\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{O}_8$ es

$$h_d = 0,098 \left(\frac{3,8 \times 15 \times 10^{-3}}{1,8 \times 10^3 \times 9,81} \right)^{1/2} = 176 \mu\text{m}$$

12.8 Equipos utilizados

12.8.1 Molino Planetario Retsch PM100

El molino planetario PM 100⁴⁰ es una unidad compacta de sobremesa con un puesto de molienda. Trabaja en modo centrífugo, haciendo que la trituration se realice de forma más suave y con menos desgaste en tiempos cortos de molienda. Este molino de bolas se ha utilizado para realizar la mezcla de los compuestos y obtener granulometrías menores.



Fig 36. Molino Planetario Retsch PM100

12.8.2 Ultrasonic Processor UP200S

El dispositivo de laboratorio de ultrasonidos UP200S⁴¹ (200W, 24 kHz) es muy adecuado para todas las aplicaciones de ultrasonidos generales en pequeña y mediana escala. Estas aplicaciones incluyen: la homogeneización, la desintegración, la emulsificación, la ruptura celular, la desgasificación o sonoquímica. Pueden ser utilizados también para activar, potenciar o acelerar las reacciones químicas.

En este estudio se ha utilizado el equipo de ultrasonidos para homogeneizar la muestra y evitar la aglomeración de la suspensión.



Fig 37. Ultrasonic Processor UP200S



12.8.3 LS13320 de Beckman Coulter

El equipo LS13320⁴² se ha utilizado para determinar la distribución del tamaño de partícula por difracción láser. El rango de tamaños de medida está comprendido entre 40nm y 2mm.

Se dispone de tres módulos de análisis: polvo seco, líquidos universales y microanálisis. En este caso se utilizó el módulo de polvo seco, que permite medir la distribución de tamaños sin utilizar ningún medio líquido de dispersión.



Fig 38. Equipo LS13320

12.8.4 ACCUPYC II de Micromeritics

Con el equipo ACCUPYC II⁴² de Micromeritics se determinó la densidad real de los polvos mediante picnometría de helio en el equipo. La picnometría de Helio es un método que permite determinar la densidad real de materiales sólidos midiendo la cantidad de helio desplazado por la muestra.

Se dispone de tres volúmenes de trabajo distintos entre 1 y 10 cc, lo que permite analizar distintas cantidades de muestra. Es posible controlar la temperatura de la cámara de análisis, pudiendo llevar a cabo la determinación a diferentes temperaturas.



Fig 39. Equipo ACCUPYC II

12.8.5 ASAP 2020 II de Micromeritics

La determinación de la superficie específica se lleva a cabo mediante fisisorción de nitrógeno a 77 K en este equipo, ASAP 2020 II⁴², aplicando el método BET a la isoterma obtenida (permite determinar la superficie de un sólido basándose en la adsorción de un gas inerte a baja temperatura).



Fig 40. Equipo ASAP 2020 II

12.8.6 VERTEX 70 de Bruker

Los espectros de absorción en el infrarrojo mediante transformada de Fourier se obtuvieron en el espectrómetro VERTEX 70⁴³. Se pueden obtener espectros en transmisión para muestras sólidas y líquidas, así como transmisión y reflexión en micro-FTIR.



Fig 41. Equipo VERTEX 70

12.8.7 Termobalanza Libra F1 de Netzsch

Esta termobalanza, Libra F1⁴⁴, se utilizó para realizar el análisis termogravimétrico (la masa de la muestra es registrada en función de la temperatura o el tiempo). Este equipo permite la realización de ensayos bajo distintas atmósferas de gases (inerte u oxidante), desde temperatura ambiente hasta una temperatura máxima

de 1100 °C. La velocidad de calentamiento puede variarse desde 0.001 K/min hasta 200 K/min, con una resolución de 0.1 microgramos y un rango de medida de 2000 mg.



Fig 42. Termobalanza Libra F1

12.8.8 Zetasizer Nano

El Zetasizer Nano ZS⁴⁵ es un analizador de tamaño de partícula y tamaño molecular de dos ángulos de alto desempeño para la detección mejorada de agregados y la medición de muestras pequeñas o diluidas, y de muestras a una concentración muy baja o alta utilizando la dispersión de luz dinámica con óptica "NIBS". Este equipo también incorpora un analizador de potencial zeta que utiliza dispersión de la luz electroforética para partículas, moléculas y superficies. Dispone de una selección de cubetas, desde desechables de un solo uso hasta celdas específicas para medir el potencial zeta de las superficies. En este proyecto la función de analizar el potencial zeta es la que se ha utilizado.



Fig 43. Zetasizer Nano

12.8.9 Reómetro Haake™ RS1

El equipo Haake RS1⁴⁶ es reómetro universal de laboratorio capaz de realizar medidas tanto en el modo CR (velocidad controlada) como en el modo CS (esfuerzo controlado), además también puede realizar medidas en el modo CD de rotación y oscilación. Es fundamental que la geometría de la muestra con la que se va a trabajar

sea la adecuada para realizar una medición reológica fiable. Por esta razón, el HAAKE RheoStress 1 viene equipado con un sistema de elevación automático que garantiza la reproducibilidad y la colocación perfecta de las geometrías de medición.

En este proyecto se utilizó el reómetro en modo CR para evaluar procesos controlados por la velocidad de cizalla.



Fig 44. Reómetro Haake RS1

12.8.10 Microscopio electrónico de barrido (FESEM)

El microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM)⁴⁷ Carl Zeiss MERLIN™, es un instrumento capaz de ofrecer una amplia variedad de información procedente de la superficie de la muestra mediante el barrido de un haz de electrones sobre la superficie de la muestra y se visualiza en un monitor la información que nos interesa. Permite observaciones de hasta 0.8nm de resolución espacial trabajando a muy bajos potenciales, esto ayuda a minimizar el efecto de carga en especímenes no conductores y a evitar daños en muestras sensibles al haz electrónico.

Dispone también de un detector EDS para el análisis de la Energía de los Rayos X dispersados con resolución en energía de 127 eV a 5.9 KeV.



Fig 45. Microscopio electrónico de barrido (FESEM)



12.8.11 LSR-3 de LINSEIS

Se utiliza el equipo LSR-3⁴⁸ para determinar las propiedades termoeléctricas de un material. Esta máquina utiliza el método de 4 puntas para realizar una medida simultánea de la resistividad eléctrica y el coeficiente de Seebeck.

Está formada por dos termopares cuya función es medir las temperaturas de los extremos de la muestra y así determinar las características de ella y dos focos (caliente y frío) que permite que exista un gradiente de temperaturas entre los extremos del material.

Se utilizan los termopares para medir el coeficiente de Seebeck. Para ello, se somete a la muestra a un gradiente de temperatura y voltaje entre sus extremos. Y se determina la resistencia eléctrica de los materiales con el paso de una corriente eléctrica continua por la muestra.



Fig 46. LSR-3