Propiedades dieléctricas de una porcelana de baja tensión a través de espectroscopía de impedancias

A. HUANOSTA*, J. GUZMÁN-MENDOZA

Instituto de Investigaciones en Materiales Universidad Nacional Autónoma de México Apartado postal 70-360, 04510 Coyoacán, D.F., México

J. SERRATO RODRÍGUEZ Y S. BRIBIESCA VÁSQUEZ Departamento de Cerámica, Instituto de Investigaciones Metalúrgicas Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo Apartado postal 52-B, Morelia, Mich., México Recibido el 8 de mayo de 1992; aceptado el 12 de abril de 1993

RESUMEN. En este trabajo se utilizó la técnica de espectroscopía de impedancias para investigar las propiedades dieléctricas de muestras de porcelanas de baja tensión. Los parámetros dieléctricos involucrados fueron obtenidos usando circuitos eléctricos equivalentes; se analizó el comportamiento dieléctrico de los granos y las fronteras de grano. Utilizando la misma información a.c. fue posible analizar la componente d.c. del sistema y la rapidez de salto de los portadores de carga. Se estableció el carácter de conductores mixtos para este tipo de compuestos. La conductividad fue de 10^{-8} (W cm)⁻¹ a 470 K, elevándose hasta 10^{-4} (W cm)⁻¹ a 870 K, con una energía de activación de 0.8 ev.

ABSTRACT. A.C. impedance spectroscopy technique was used to investigate the dielectric properties of low tension porcelain specimens. The dielectric parameters involved were obtained using equivalent electric circuits. It was possible to analize the electric behaviour as a function of temperature from both grain and grain boundary separatelly. D.C. component and hopping rate characteristics were also investigated using the same a.c. data. Mixed conduction character was stablished for these compounds. The conductivity is 10^{-8} (W cm)⁻¹ at 470 K, raising to 10^{-4} (W cm)⁻¹ at 870 K, with an activation energy of 0.8 ev.

PACS: 72.20.Dp; 72.80.-r

1. INTRODUCCIÓN

Las porcelanas eléctricas han sido objeto de extensas investigaciones en el pasado. El interés de tales investigaciones ha sido estimulado por sus diversas aplicaciones en sistemas de aislamiento eléctrico de alta y baja tensión. La ventaja de las cerámicas sobre muchos materiales orgánicos estriba en su gran estabilidad química y durabilidad cuando se exponen a elevadas temperaturas, ambientes húmedos o medios contaminados.

Las porcelanas eléctricas, distinguidas por pertenecer al sistema de composición arcillacuarzo-feldespato, desarrollan sus propiedades útiles al sinterizarse a temperaturas del

^{*}Estudiante del programa de Doctorado del CICESE.

orden de 1523 K, hasta lograr un alto grado de vitrificación. El cuerpo sinterizado consiste, típicamente, de una matriz vítrea con cristales de cuarzo y de mullita embebidos.

Es un hecho establecido en la literatura [1, 2], que las fases cristalinas y la porosidad presentan alta resistividad y que la conducción se efectúa fundamentalmente en la fase vítrea, siendo esta conducción de tipo iónico. Las propiedades dieléctricas de la porcelana dependen directamente de la naturaleza y de la concentración de los iones alcalino-térreos formadores de vidrio, por lo menos para sistemas puros. En particular, los feldespatos potásicos producen resistividades más elevadas que los sódicos. Esto es debido a que el sodio contenido en este mineral posee menor radio iónico que el potasio, permitiéndole una mayor movilidad. Algunas investigaciones [3] han encontrado, por ejemplo, relaciones lineales aproximadas entre la resistividad y la razón $K_2O:Na_2O$. Sin embargo, la cuantía relativa de estos dos óxidos es también importante con respecto a la resistividad, según lo comenta D.G. Holloway [4], en el conocido efecto de los álcalis mezclados en sistemas puros.

Los procesos de migración iónica son también importantes en cuanto influyen las pérdidas dieléctricas en los materiales. P.W. Mc Millan [5] encontró una correlación entre el factor de pérdidas dieléctricas y la resistividad (para vidrios) en el rango de frecuencias intermedias. El mismo autor sugiere que los iones más móviles son responsables de las pérdidas dieléctricas.

Las propiedades dieléctricas de la porcelana en cuestión, fueron evaluadas utilizando la técnica de espectroscopía de impedancias [6].

Esta técnica ha sido ampliamente utilizada para caracterizar las propiedades eléctricas de electrolitos sólidos policristalinos. Su poder de interpretación descansa en el análisis de la respuesta eléctrica de un sistema policristalino frente a un estímulo eléctrico dependiente del tiempo.

La presente investigación, que forma parte de un programa más extenso sobre el aprovechamiento de materias primas cerámicas mexicanas [7, 8, 9, 10], tiene la característica fundamental de que los materiales estudiados son básicamente materias primas extraídas del yacimiento con mínimo procesamiento. En este proyecto se pretende también evaluar el efecto global de las impurezas asociadas a las materias primas en cuestión sobre sus propiedades físicas. Un propósito central de este enfoque es la potencialidad de utilización de estos abundantes recursos en países en vías de desarrollo.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Las formulaciones hechas en este trabajo fueron representadas en un diagrama de referencia, como los recomendados por G.R. Shelton [11]. En estos diagramas, las composiciones simplificadas de los cuerpos cerámicos se grafican en coordenadas triangulares, y el diagrama de equilibrio pertinente se sobrepone al mismo gráfico, agrupando a los cationes según su carácter fundente o refractario. La Fig. 1 muestra el diagrama de referencia para los especímenes aquí estudiados y se comparan con otras formulaciones reportadas en la literatura en un diagrama ternario $SiO_2-Al_2O_3-K_2O$. Las composiciones elegidas caen sobre una línea recta ascendente, hacia una región de isotermas de baja temperatura. En esta medida podemos esperar que las muestras respectivas se enriquezcan en fase vítrea en tal dirección.



FIGURA 1. Diagrama de referencia para la porcelana estudiada en este trabajo. R representa las especies monovalentes positivas.

Las muestras de feldespato, caolín y arcilla pesadas en las proporciones correctas fueron primero mezcladas y homogeneizadas en un molino de bolas. Posteriormente fueron dispersadas en alcohol etílico y secadas por agitación continua antes de ser pasadas a una prensa hidráulica para su conformado en pastillas de 1.0 cm de diámetro y de 1 a 2 mm de espesor. Finalmente las pastillas fueron secadas al aire y sinterizadas a 1473 K, aproximadamente, en horno eléctrico durante 48 horas.

Para efectuar las mediciones eléctricas se fabricaron electrodos aplicando pasta y lámina de oro a las caras opuestas de las pastillas. El solvente orgánico contenido en la pintura de oro fue eliminado mediante calentamiento lento de las muestras hasta 950 K y manteniendo esta última temperatura por una hora. Las mediciones de impedancias fueron hechas a intervalos de 2 a 3 horas con el fin de garantizar el equilibrio térmico de las muestras. Los valores de temperatura que se reportan aquí tienen un error experimental asociado no mayor de ± 3 K. El dispositivo experimental, horno y controlador de temperatura han sido descritos en otro lugar [6, 12]. El analizador de impedancias utilizado fue el modelo HP 4192A, controlado a través de una computadora HP85. El intervalo de frecuencias que se usó fue de 5 Hz a 13 Mhz y el voltaje aplicado de 1 volt, para todos los casos. Los experimentos se realizaron entre 400 K y 1050 K.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Análisis químico y microestructura

Las materias primas utilizadas, con relativamente altos niveles de impurezas, incluyeron primero un caolín residual cuyas especies minerales detectadas por difracción de rayos X

Tabla I.								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	TiO ₂
Rocas								
Feldespáticas	71.14	15.87	3.01	3.57	0.16	0.55	0.14	0.79
Caolín residual	52.45	31.43	0.07	0.03	0.04	0.26	0.19	1.30
Arcilla plástica	49.32	31.13	0.81	0.07	0.14	1.51	0.50	1.20

consistieron de caolinita, cristobalita y alfa cuarzo. El segundo componente fue una roca feldespática, compuesta por albita, ortoclasa, alfa cuarzo y mica biotita en menor proporción.

Los resultados de los análisis químicos practicados en los constituyentes anteriores se presentan en la Tabla I, en donde todos los valores estan dados en % atómico.

Estos resultados muestran niveles elevados de impurezas de óxido de hierro, de titanio y de magnesio. Su presencia puede causar un mayor grado de vitrificación durante la sinterización, además de tener implicaciones en su concentración de mullita en la porcelana vía relaciones de fase y de fusión.

En las muestras investigadas la composición química fue cambiada en la suma de los óxidos de Na y K, es decir, la variación fue desde aproximadamente 2.0% hasta alrededor de 4.0% de (Na₂O + K₂O).

En las micrografías de la Fig. 2 a,b se muestra la microestructura de dos de las muestras investigadas, 2.3% (Na₂O + K₂O) Fig. 2a y 3.4% (Na₂O + K₂O) Fig. 2b. Aquí la fase mayoritaria corresponde a la fase vítrea. Las muestras fueron preparadas por fractura de muestras sinterizadas y las superficies fotografiadas tienen la característica de fractura decohesiva. En estas fotografías no se aprecia una concentración alta de porosidad en la fase mayoritaria, pero sí es notoria la presencia de una gran cantidad de cristales de cuarzo y mullita embebidos en la matriz vítrea. Las dimensiones de los granos embebidos alcanzan diámetros aun mayores de 10 μ m. Las características generales de las otras muestras no difieren de las que se exhiben en las Figs. 2a y 2b.

También fue practicado un microanálisis (EDS) en muestras ya sinterizadas, utilizando una microsonda con detector de SiLi con ventana de Be en conjunción con un microscopio JEOL EX120, los resultados obtenidos concuerdan con el análisis químico presentado en la Tabla I.

3.2. Medición de impedancias

Como se ha mencionado en la Introducción, el análisis de la información experimental de carácter dieléctrico se hizo a través de espectroscopía de impedancias. Esta técnica de análisis proporciona información de la respuesta eléctrica de una muestra policristalina frente a un estímulo eléctrico dependiente del tiempo. Uno de los aspectos más importantes de esta técnica es que la respuesta eléctrica del material puede conectarse en forma directa con algún modelo de circuitos eléctricos, que con frecuencia consiste de elementos discretos RC conectados en diversas formas.



FIGURA 2. Imágenes de microscopía electrónica de barrido, de las porcelanas estudiadas, para dos composiciones: a) 2.3 $[Na_2O + K_2O]$, b) 3.4 $[Na_2O + K_2O]$. En la microestructura se observa la presencia de gran cantidad de microgranos inmersos en la matriz vítrea.

Para el análisis de datos experimentales, en la determinación de las propiedades dieléctricas, se asumió el modelo de capas [13] para la representación eléctrica del material en términos de circuitos equivalentes. En este esquema se utilizó exhaustivamente el plano de impedancias complejas, Z'' vs. Z', para la representación gráfica de la respuesta eléctrica de las muestras frente al campo eléctrico senoidal aplicado.

La representación experimental en un plano complejo Z'' vs. Z' tiene la ventaja de que es posible asociar rápidamente un circuito equivalente a la respuesta eléctrica del material. En nuestro caso todas las muestras investigadas produjeron sistemáticamente dos semicírculos en casi todo el intervalo de temperaturas investigado. A temperaturas del orden de 700 K, otro semicírculo pareció comenzar a formarse aunque nunca se concretó.

En la Fig. 3a se muestra el circuito equivalente utilizado. Los elementos RC en paralelo están conectados en serie de acuerdo con el modelo de capas. En la Fig. 3b se muestran curvas experimentales para el caso de la muestra con 3.3% de [Na₂O + K₂O]. Aquí se observa claramente la evolución de los dos semicírculos en función de la temperatura; se puede apreciar también, a 718 y 752 K, una pequeña parte del tercer semicírculo. En todos los casos se observó un comportamiento semejante.

La impedancia total correspondiente a esta combinación de mallas RC es

$$Z^* = \frac{1}{1/R_1 + jwC_1} + \frac{1}{1/R_2 + jwC_2} + \frac{1}{1/R_3 + jwC_3},\tag{1}$$

donde $j = \sqrt{-1}$, $w = 2\pi f$ y f es la frecuencia instantánea.

Las resistencias involucradas R_1 , R_2 , R_3 pueden calcularse como se ilustra en la Fig. 3a. En este caso fue posible calcular sólo R_1 y R_2 de los semicírculos experimentales, esto se hizo extrapolando las curvas hasta encontrar su intersección con el eje real Z'. El máximo



FIGURA 3. a) Muestra el circuito equivalente utilizado para el cálculo de los parámetros R y C. b) curvas experimentales en el plano de impedancias, estas curvas son representativas de todas las composiciones estudiadas.

de cada semicírculo satisface una relación de la forma $2\pi f_{\max}RC = 1$, donde R y C son los valores de resistencia y capacitancia involucrados en cada combinación RC en paralelo.

En un material policristalino generalmente los granos que lo forman están en íntimo contacto unos con otros. Existen múltiples ejemplos en los que la respuesta eléctrica de granos y fronteras de grano ha sido separada utilizando la técnica de espectroscopía de impedancias [13]. También ha sido establecido [14] qué valores de C del orden de picofarads (pF) corresponden al comportamiento de los granos cristalinos y valores del orden de nanofarads (nF) asocian los semicírculos correspondientes al comportamiento eléctrico de las fronteras de grano. La caracterización dieléctrica de un sistema policristalino implica conocer las propiedades de conducción de granos y fronteras de grano. Las fronteras de grano podrían desempeñar un papel importante en el comportamiento dieléctrico global del material. Comúnmente la respuesta eléctrica de los granos y las fronteras de grano exhiben, a temperatura fija, diferente dependencia con respecto a la frecuencia.

Valores de C del orden de microfarads (mF) han sido identificados como característicos de polarización a los electrodos, es decir, aquel caso en el que ocurre acumulación de portadores de carga en una región de la muestra muy cercana a los electrodos. Por supuesto, esto sólo puede ocurrir cuando los portadores no pueden pasar hacia los electrodos, como en el caso en que los portadores son de tamaño atómico (iones). El caso es que la matriz está formada por una matriz vítrea con granos cristalinos embebidos en ella que, generalmente, no están en contacto entre ellos. En las micrografías de la Fig. 2 se hizo notar este hecho. No obstante, la presencia de dos semicírculos en las curvas de impedancias obliga a establecer su procedencia. En cada caso se calculó el valor de C. El semicírculo a frecuencias elevadas fue asignado al comportamiento eléctrico del material conductor (la fase vítrea) debido a que produjo valores del orden de 2 pF. En tanto que el segundo



FIGURA 4. En esta figura se ilustra esquemáticamente el proceso de polarización que ocurre al aplicar una diferencia de potencial en las caras opuestas de una muestra en forma de pastilla.

semicírculo, con valores de C del orden de 8 nF, se atribuyó al comportamiento eléctrico de las fronteras de fase, entre el material conductor y los granos cristalinos inmersos en éste.

El efecto de frontera de grano debe surgir de un proceso de polarización ocurriendo en los granos cristalinos, inducido por un mecanismo de acumulación transitoria de portadores de carga cerca de las fronteras de grano. Esto se ilustra en la Fig. 4. La aplicación del campo eléctrico en las caras opuestas de la muestra naturalmente inducirá el movimiento de cargas eléctricas, iones, electrones o ambos. Estas cargas en movimiento tendrán que ser registradas finalmente en la información experimental y su presencia y carácter (iónico, electrónico) tendrá que hacerse evidente, de una u otra forma, en el procesamiento de datos. Efectivamente, en este caso, el primer semicírculo evidencia un proceso de polarización en la fase conductora del material, debido al corrimiento de cargas que ocurre dentro de él. Lo mismo sucede en la región de las fronteras de los granos embebidos y también en la interfase muestra-electrodo. En este último caso vale la pena señalar que un cálculo aproximado de $C_3 = (2pZ''f)^{-1}$ produjo valores del orden de 60 μ F.

Esto quiere decir que hay acumulación de carga en la interfase muestra-electrodo, lo cual es una evidencia experimental de que el fenómeno de conducción involucra portadores de carga iónicos.

Aunque en las gráficas de impedancias el tercer semicírculo nunca fue completo, es posible describir rápidamente el criterio que se siguió para calcular C_3 . La impedancia correspondiente al tercer semicírculo es $(1/R_3+jwC_3)^{-1}$, pero si los portadores de carga no pueden pasar de la muestra al electrodo eso significa que R_3 tiende a infinito y entonces la impedancia del circuito es básicamente capacitiva, $-j/wC_3$. En un circuito ideal la gráfica de la impedancia capacitiva sería una recta paralela al eje Z". Evidentemente la información experimental registrada en la Fig. 3b para T = 718 y 756 K, no tiene esas características en la región de bajas frecuencias. Si en realidad ocurre transferencia de carga entre la muestra y los electrodos, implicaría que los portadores de carga que participan en el fenómeno de conducción deben ser una mezcla de iones y electrones. Esto es lo que debe estar ocurriendo, el material es un conductor mixto.

3.3. Componente d.c. de la conductividad

Otro punto importante a discutir es el de la conductividad en función de la frecuencia, de cuyo análisis es posible obtener la conductividad d.c. de la muestra.

En la literatura especializada a la conductividad dependiente de la frecuencia, o a.c., comúnmente se le denota por $\sigma(w)$. Un hecho experimentalmente observado es que, en algunos conductores iónicos, $\sigma(w)$ observa un comportamiento independiente de la frecuencia, en un intervalo generalmente propio de cada material. Pero otros muchos materiales exhiben un comportamiento dispersivo a frecuencias tanto bajas como altas. Una relación empírica fue propuesta por Jonscher [15], la cual describe adecuadamente el comportamiento de $\sigma(w)$ sin dispersión a bajas frecuencias. En una serie de artículos [16-20], D.P. Almond, A.R. West y colaboradores propusieron una expresión modificada que considera la dispersión a bajas frecuencias, esta es

$$\sigma(w) = Kw_p \left[\frac{w}{w_p} n_1 + \frac{w}{w_p} n_2 \right].$$
⁽²⁾

A w_p se le conoce como rapidez de salto, K es un parámetro que ha sido evaluado usando teoría estadística [21] y viene dado por

$$K = \frac{Ne^2a^2}{kT}\gamma c(1-c).$$
(3)

Aquí γ es un factor geométrico, c es la concentración de iones móviles en N sitios equivalentes de la red por unidad de volumen, a es la distancia de salto y e es la carga, k es la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta.

Una relación generalmente aceptada [21] para la conductividad d.c. $\sigma(0)$, de un conductor iónico es $\sigma(0) = Kw_p$; esta expresión será utilizada aquí, como se discutirá más adelante. De estas consideraciones se desprende que ahora será posible evaluar dos de los más importantes parámetros involucrados en un conductor iónico: la concentración de portadores móviles y la rapidez a la cual saltan de sitio en sitio de la red cristalina.

Conviene hacer notar que, para obtener más fácilmente la información requerida, la variable más adecuada es la parte real de la admitancia, Y', la cual está directamente relacionada con la parte real de la impedancia $Y' = Z'^{-1}$. Para propósitos prácticos es equivalente manejar $Y' y \sigma(0)$ debido a que ambas están relacionadas por una constante que depende exclusivamente de la geometría de la muestra.

En la Fig. 5 se ilustran las características de la expresión (2), también se ilustra el procedimiento para estimar w_p , lo cual conduce inmediatamente a la obtención de $\sigma(0)$. En las Refs. [16-20], w_p ha sido identificado como el punto donde ocurre el cambio de régimen dispersivo, baja-alta frecuencia, en la gráfica $\log \sigma(0)$ vs. $\log f$. Este es el criterio seguido para encontrar w_p y $\sigma(0)$.



FIGURA 5. Esquemáticamente se representa el comportamiento general de $\sigma(w)$.



FIGURA 6. Ilustración del comportamiento experimental de $\sigma(w)$. Aquí es posible apreciar la dispersión a bajas y altas frecuencias. Para el caso de 680 K se muestra el mecanismo de cálculo de w_p y w(0).

En las gráficas experimentales de la Fig. 6 se muestra un caso representativo, aquí se ha señalado el mecanismo de cálculo para T = 680 K. En las otras muestras se encontró un comportamiento semejante.

3.4. Comportamiento de Arrhenius

La siguiente etapa del análisis consistió en construir gráficas $\log(\sigma T)$ vs. 1000/T, a fin



FIGURA 7. En esta gráfica se observa el comportamiento de la conductividad de la fase vítrea, σ_b , de las "fronteras de grano", σ_{fg} , y de la conductividad d.c., σ_{dc} , en función de la temperatura. El comportamiento es típico de Arrhenius en todos los casos.

de establecer la relación funcional de la conductividad con la temperatura absoluta. El cálculo de la conductividad se hizo a través de $\sigma = \text{cte.}/R$, en donde R es la resistencia correspondiente calculada del plano (Z', Z'') y la cte. representa un factor geométrico propio de cada muestra.

La dependencia funcional de la conductividad de la fase conductora o "granos", $\sigma_{\rm g}$, y de las fronteras de grano, $\sigma_{\rm fg}$, respecto a T, es prácticamente lineal en todos los casos. Este comportamiento típico de Arrhenius, descrito analíticamente por la expresión $\sigma T = A \exp(-E_{\rm a}/kT)$, donde $E_{\rm a}$ es la energía de activación para conducción, A es una constante de proporcionalidad y k es la constante de Boltzmann, permitió obtener valores de la energía de activación para conducción en todos los casos. Los valores de energía obtenidos están entre 0.74 y 0.8 eV, los valores altos corresponden a las composiciones de mayor contenido de [Na₂O + K₂O]. Sin embargo, las diferencias no pueden considerarse significativas. Así, 0.8 eV es un buen valor para todos los casos.

En general, para todas las muestras estudiadas, la conductividad en la fase conductora (grano) se mantuvo en el intervalo de 10^{-8} (W cm)⁻¹ a bajas temperaturas (470 K) hasta 10^{-4} (W cm)⁻¹ a temperaturas elevadas (870 K); estos valores son comparables a los reportados en la literatura para porcelanas triaxiales [3].

En la Fig. 7 se muestra la dependencia de $\sigma_{\rm g}$ respecto a T como línea continua. En esta figura se indica que los datos con mayores valores de la conductividad corresponden a las muestras con mayor contenido de $[Na_2O + K_2O]$. En la gráfica sólo se muestran dos casos, aquéllos para menor y mayor contenido de $[Na_2O + K_2O]$. Las muestras cuyos contenidos de $[Na_2O + K_2O]$ están entre los dos graficados en la Fig. 7, produjeron rectas de Arrhenius distribuidas en este intervalo. Estos últimos resultados no se graficaron para mayor claridad en la presentación gráfica.



FIGURA 8. Dependencia de la frecuencia de salto, w_p , y la concentración de portadores de carga, a través del parámetro K, en función de la temperatura absoluta. Datos experimentales de w_p y K para una sola composición.

Las fronteras de grano, en general, mostraron valores de $E_{\mathbf{a}}$ entre 0.92 y 0.99 ev. En la Fig. 7 se denota por cuadros el comportamiento de Arrhenius de las fronteras de grano. También se muestra, en la misma figura, la conductividad d.c. obtenida por el método de cálculo descrito en la Fig. 5.

Respecto a la gráfica de Arrhenius vale la pena hacer algunos comentarios: que la conductividad de las porcelanas investigadas aumenta con el contenido de $[Na_2O + K_2O]$; que si bien el aumento de la conductividad no es significativo, alrededor de una década en la escala logarítmica, éste se mantiene a través de todo el intervalo de temperaturas investigado; que el fenómeno de conducción está controlado, básicamente, por el efecto de fronteras de grano inducido por los cristales dispersos en la matriz vítrea.

Es normal que en los materiales de tipo cerámico la frecuencia de salto, w_p , sea dependiente de la temperatura. Utilizando los valores calculados de la Fig. 6 para 3.4% de [Na₂O + K₂O], se construyó la gráfica log w_p vs. log 1000/T (Fig. 8), en la cual es evidente la dependencia logarítmica de w_p respecto a T. En esta misma figura se han graficado valores de log K, que viene dada por $K = [\sigma(0)/w_p]$. En este caso K resulta ser independiente de la temperatura. Este hecho es importante en la medida en que K está describiendo principalmente la concentración de portadores de carga, de acuerdo con la Ec. (3). Entonces el número de portadores debe mantenerse esencialmente constante y el aumento de la conductividad se debe al cambio en la movilidad de los portadores de carga.

Otros parámetros de carácter dieléctrico han sido analizados en otro lugar [22] para este mismo tipo de porcelanas.

4. Conclusiones

Es posible utilizar técnicas de investigación formales para caracterizar propiedades físicas de minerales extraídos directamente del yacimiento. En este trabajo se realizó una caracterización eléctrica de una porcelana de baja tensión utilizando la técnica de espectroscopia de impedancias. Entre los resultados más importantes que se han establecido aquí son:

(a) Las porcelanas estudiadas son conductores mixtos, puesto que los portadores de carga que participan en el proceso de conducción son iones y electrones.

(b) La energía de activación para conducción no depende de la concentración de $[Na_2O + K_2O]$.

(c) La conductividad total de las porcelanas está determinada por un efecto de fronteras de grano surgido de un mecanismo de acumulación transitoria de carga en la interfase material vítreo/grano cristalino que ocurre en el seno de la fase conductora.

(d) El número de portadores de carga permanece esencialmente invariante en el intervalo de composiciones, investigado $(2.0\% - 4.0\% \text{ de } [\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}])$, de suerte que la magnitud de la conductividad es sólo función del cambio en la movilidad de los portadores de carga.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos el apoyo brindado al proyecto conjunto IIM-Universidad Michoacana – IIM-UNAM, denominado "Propiedades Dieléctricas en Cerámicos Avanzados", a través de la Dirección General de Intercambio Académico, UNAM. También agradecemos el apoyo técnico de las químicas Leticia Baños López y Carmen Vázquez Ramos.

REFERENCIAS

- 1. W.D. Kingery, H.K. Bowen, y D.R. Uhlmann, Introduction to Ceramics, 2a. ed. John Wiley & Sons, Nueva York (1976).
- 2. P.L. Higby, y J.E. Shelby, J. Am. Ceram. Soc. 67 (1984) 447.
- 3. A. Dinsdale, Pottery Science: Materials, Process and Products, 1a. ed., Ellis Horwood Limited, Inglaterra (1986), cap. 18.
- 4. D.G. Holloway, *The Phisical Properties of Glass.* 1a. ed., Wikeham Publications (Londres) LTD, Londres y Winchester (1973), cap. 3.
- 5. P.W. Mc Millan, Glass-Ceramics. 2a. ed., Academic Press, Londres (1979), cap. 5.
- 6. A. Huanosta, Rev. Mex. Fis. 34 (1988) 279.
- J. Serrato, y S. Bribiesca. "Characterization", en Formulation and Microstructure of Electrical Porcelain Composition Prepared from Natural Raw Materials, 90th Annual Meeting, Am. Ceram. Soc. Cincinnatti, Ohio, EUA (1988).
- 8. S. Serrato y J. Neuzil, Ceramic Engineering and Science Proceedings, Am. Ceram. Soc. (1986).
- 9. J. Serrato y S. Sánchez, "Localización y Muestreo Sistemático Acumulativo de Minerales de Michoacán en base a sus coordenadas geográficas", en Anuario del Instituto de Investigaciones Metalúrgicas de la Universidad Michoacana, México (1985).
- 10. J. Serrato y A. Islas, "Investigación y aprovechamiento de los recursos minerales de Michoacán", 1er. Simposio Nacional sobre el Aprovechamiento de los Recursos Naturales, Coor-

dinación de la Investigación Científica de la Universidad Michoacana, Morelia, Mich., México (1988).

- G.R. Shelton, Method of Correlating Chemical Composition, Relative Amounts of Glassy Bond, and Properties of Ceramic Bodies, ACERS 49th, Annual Meeting, Atlantinc City, NJ, EUA, (24 de abril de 1949).
- 12. E. Cabrera, R. Espejel y R. Toca, Rev. Mex. Fis. 26 (1980) 413.
- 13. Hsiu-Fung Cheng, J. Appl. Phys. 56 (1984) 1831.
- 14. John T.S. Irvine, Derck C. Sinclair y Anthony West, Advanced Materials 2 (1990) 132.
- 15. A.K. Jonscher, J. Mat. Sci. 13 (1978) 553.
- 16. D.P. Almond, G.K. Duncan y A.R.West, Solid State Ionics 8 (1983) 159.
- 17. D.P. Almond y A.R. West, Solid State Ionics 9 (1983) 277.
- 18. D.P. Almond, A.R. West, y R.J. Grant, Solid State Comm. 44 (1982) 1277.
- 19. D.P. Almond, C.C. Hunter, y A.R. West, J. Mat. Sci. 19 (1984) 3236.
- 20. D.P. Almond, G.K. Duncan y A.R. West, J. of Non-Cristalline Solids 74 (1985) 285.
- 21. R.A. Heggins, en Difussion in solid, recent developments, ed. A.S. Nowick y J.J. Burton, Academic Press (1975), 445.
- 22. J. Serrato Rodríguez, S. Bibriesca Vásquez y A. Huanosta Tera, J. of the Canadian Ceramic Society 60 (1991) 45.