

Modelos de calentamiento a velocidad constante aplicados a la sinterización de polvos de $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$

R. Caruso*, O. de Sanctis y R. Trbojevich

Laboratorio de Materiales Cerámicos, FCEIyA-UNR, IFIR
e-mail: oski@unrctu.edu.ar

A. Frattini

Fac. de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas-UNR
e-mail: frattini@unrctu.edu.ar

E. Benavidez y N. Quaranta

Desarrollo y Tecnología de Materiales, Facultad Regional San Nicolás (U.T.N.), Colón 332, (2900) San Nicolás, Argentina. e-mail: nancyutn@cablenet.com.ar

S. Oltolina y P. Sappia

DAT – Provincia de Santa Fe, Berruti y Ocampo, (2000) Rosario.

Resumen:

En los últimos años se ha incrementado el interés en los materiales ferroeléctricos debido a su amplio rango de aplicaciones. Muchos de las películas delgadas y cerámicos ferroeléctricos están desarrollados a partir de $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ (PZT) con una concentración de circonio (x) cercana a 0,5. Cerámicos ferroeléctricos fueron preparados a partir de polvos sintetizados a partir de alcóxidos metálicos. En polvos obtenidos por sol-gel la descomposición de la estructura perovskita comienza a temperaturas cercanas a 900°C. Por tal motivo, es indispensable encontrar las condiciones de sinterización por debajo de la temperatura de descomposición del PZT. En este trabajo, se estudia la cinética de sinterización de un cerámico PZT por el método de "constant heating rate". Los cálculos fueron hechos para los diferentes modelos de difusión, sobre datos obtenidos de mediciones dilatométricas a distintas velocidades de calentamiento. Los resultados concuerdan razonablemente en la etapa inicial e intermedia de sinterización con los modelos de Johnson y Coble, mientras que en la última etapa de sinterización el mecanismo dominante es el de sinterización en fase líquida.

Abstract

Ferroelectric materials have received increasing interests in recent years because of their wide range of potential applications. Much of the recent ferroelectric thin film and ceramics is devoted to lead zirconate titanate $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ (PZT) with a zirconium concentration (x) of about 0.5. Powders synthesised from metal alkoxides were used as starting powders for ferroelectric ceramics. In powders obtained by sol-gel the decomposition of the perovskite structure beginning at nearby temperatures at 900°C. For that reason, it is indispensable to find the conditions of sintering at temperatures below of the PZT decomposition temperature. In this work, is studied the kinetic of the sintering of a PZT ceramic by constant heating rate method. Calculations made from different diffusion models and applied to dilatometric measurements made with dilatometer. The results fitted reasonably in the initial and intermediate stage of sintering with the models of Johnson and Coble, while in the finishes stage the dominant mechanism is liquid-phase sintering.

Introducción:

Los materiales cerámicos de base plomo, circonio y titanio, $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ (PZT), presentan respuestas ferroeléctricas, piezoeléctricas, piroeléctricas y electroópticas cuando se les aplica un campo eléctrico y muchas de sus aplicaciones están hoy bajo estudio^(1,2).

La forma tradicional de producir cerámicos a través de reacciones de estado sólido, tiene la desventaja de las altas temperaturas del proceso y la dificultad de controlar la homogeneidad, estequiometría y tamaño de partícula. El proceso sol-gel, usando alcóxidos metálicos, es una buena alternativa para obtener polvos altamente homogéneos y reactivos⁽³⁾. La principal desventaja de obtener PZT, mediante el proceso sol-gel, es la

descomposición del mismo a temperaturas relativamente bajas (~900 °C), y por tal motivo, es de gran importancia encontrar las condiciones óptimas de sinterización por debajo de tales temperaturas.

Existen varios modelos que describen los mecanismos de sinterización. Muchos de estos son aplicados a condiciones isotérmicas, sin embargo, durante la sinterización la cerámica muestra un ciclo que no puede considerarse estrictamente isotérmico y depende de la microestructura generada durante el calentamiento previo. Además, la evolución de la estructura depende del ciclo de sinterización⁽⁴⁾, por lo tanto, todos los modelos deben tomar este hecho en consideración.

Durante el proceso de densificación distintas etapas pueden establecerse, sinterización en fase inicial, sinterización con crecimiento de grano y sinterización en fase líquida. Para las distintas fases pueden utilizarse los siguientes modelos:

MECANISMOS DE DIFUSION:

Las ecuaciones de contracción estudiadas son deducidas de diferentes modelos propuestos para la teoría de la sinterización. Estos modelos son generalmente establecidos idealizando la microestructura del material, a partir de una estimación del gradiente del potencial químico de los defectos puntuales⁽⁵⁾.

Las ecuaciones para la contracción macroscópica, son obtenidas a partir de la extrapolación del acercamiento de los centros de dos granos.

MODELO DE JOHNSON:

Este modelo utiliza la hipótesis de una microestructura uniforme y que se aplica al comienzo de la sinterización. Toma en cuenta dos granos, unidos por un cuello, y evalúa la distancia entre los centros, pero considera que el engrosamiento de este cuello no es aún muy importante y se desprecian los mecanismos de sinterización sin contracción (difusión superficial, evaporación y condensación)⁽⁶⁾. La ecuación obtenida de estos cálculos resulta:

$$y^n \frac{dy}{dt} = \frac{A}{T} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (1)$$

donde: y : contracción relativa $(L-L_0)/L_0$

L_0 : Longitud inicial

L : Longitud al tiempo t .

T : Temperatura absoluta

Q : Energía de activación

A y n : Constantes dependientes del mecanismo y de la microestructura del material.

Para la difusión por borde de grano y volumétrica puede tomarse $n=2,06$ y $1,03$ respectivamente^(7,8).

Si se integra la ecuación resulta:

$$\frac{y^{n+1}}{T} = \frac{AR(n+1)}{aQ} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (2)$$

de la ecuación (1) y (2) se puede obtener⁽⁹⁾:

$$T^2 \frac{dy}{dt} = \frac{aQ}{R(n+1)} y \quad (3)$$

de manera tal que una gráfica de y/a en función de y/T^2 dará una recta de pendiente igual a $Q/R(n+1)$.

MODELO DE COBLE:

Este modelo se basa en una junta hexagonal de los granos y se toma en consideración el crecimiento de los mismos. Los cálculos se basan en que la difusión de los iones, a través del material, están correlacionados con una difusión inversa de las vacancias de la red. La velocidad de la remoción de poros es considerada igual a la velocidad de densificación⁽⁴⁾. Considerando como hipótesis fundamentales que los coeficientes de difusión se pueden calcular usando la ley de Arrhenius ($D=D_0 \exp(-Q/RT)$ donde Q es la energía de activación del mecanismo considerado) y suponiendo que dos mecanismos de difusión pueden existir para la eliminación de vacancia, resulta:

Difusión volumétrica:

Siendo la fracción volumétrica de poros $P=1-L_f/L$ donde L_f es la longitud del material densificado y L la longitud al tiempo t y $K=335D_0\gamma\Omega/G^3k$ resulta:

$$\log\left(\frac{-dP}{dt}\right) \cdot T = \log\left(-3\frac{L_f^3}{L^4} \cdot T \cdot \frac{dL}{dt}\right) \quad (4)$$

$$= -\frac{Q}{RT} + \log K$$

como
$$y = \frac{L-L_0}{L_0} = \frac{\Delta L}{L_0}$$

se obtiene

$$\log\left(-\frac{T}{(1+y)^4} \cdot \frac{dy}{dt}\right) = -\frac{Q}{RT} + \log K' \quad (5)$$

donde $K'=Cte$.

Difusión en borde de grano:

De manera similar

$$\log\left(\frac{-dP}{dt}\right) \cdot T = -\frac{Q_b}{RT} + \log K \quad (6)$$

con $K=860D_b\gamma\Omega/G^4k$

si se considera que la densidad en verde es del 62 %, resulta $L_f/L_0 \sim 0,854$ luego:

$$\log\left[\frac{-T}{(1+y)^4} \left(1 - \frac{0,623}{(1+y)^3}\right)^{1/2} \frac{dy}{dt}\right] \quad (7)$$

$$= -\frac{Q_b}{RT} + \log K'$$

SINTERIZACION EN FASE LIQUIDA:

La formación de una fase líquida permite un reacomodamiento de las partículas, que puede llevar a una densificación total si el líquido puede llenar todos los intersticios⁽¹⁰⁾. Durante este proceso se produce una disolución de las partículas pequeñas y un crecimiento de las mayores. Durante la sinterización en presencia de una fase líquida se pueden distinguir tres procesos separados: reordenamiento de las partículas, solución-precipitación y finalmente una coalescencia de las partículas sólidas.

Para el inicio del proceso de solución-precipitación se puede escribir^(8,10):

$$\log\left(T \cdot y^2 \cdot \frac{dy}{dt}\right) = -\frac{Q}{RT} + \log K \quad (8)$$

En el presente trabajo se presenta el impacto de los mecanismos de sinterización sobre la cinética de sinterización y consecuentemente sobre la microestructura del cerámico densificado

Experimentos:

La síntesis del precursor de PZT se realizó bajo atmósfera de nitrógeno, a partir de metoxtióxidos de Plomo, Circonio y Titanio, obtenidos en el laboratorio⁽¹¹⁾, en la composición $Pb(Zr_{0,50}Ti_{0,50})O_3$. Geles en polvos se obtuvieron por secado directo de la solución en aire a 110 °C durante 24 hs. Los geles se calentaron a 560 °C durante 30 minutos, para obtener polvo de PZT libre de compuestos orgánicos.

Después de la calcinación, el polvo fue ligeramente molido en un mortero de teflón y se le adicionó una solución de PVB (poli vinil butil) al 10 % P/P en isopropanol en la cantidad suficiente para obtener 2 % de ligando en la muestra. Una vez secos y molidos los polvos se prensaron uniaxialmente a 300 MPa, en pastillas de 5mm de longitud y 5 mm de diámetro. La sinterización a velocidad constante de calentamiento (*constant heating rate*) se investigó mediante ensayos dilatométricos, en la dirección del espesor (L), con un dilatómetro Theta Dilatronic a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min y 20 °C/min.

El polvo y la pastilla sinterizada se analizaron en cuanto a su estructura con microscopía electrónica de barrido (SEM) utilizando un microscopio Phillips SEM 505.

Resultados:

Se observa que el polvo de PZT tratado térmicamente a 560 °C presenta a temperatura ambiente partículas grandes, de caras planas y aristas angulosas (fig.1), con un tamaño promedio aproximado de 30 µm.

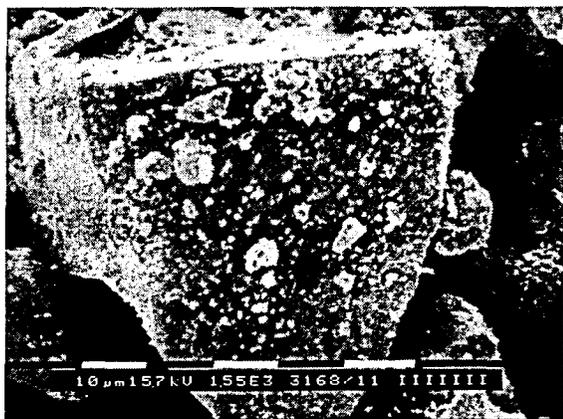


Figura 1: Morfología del polvo tratado a 560 °C.

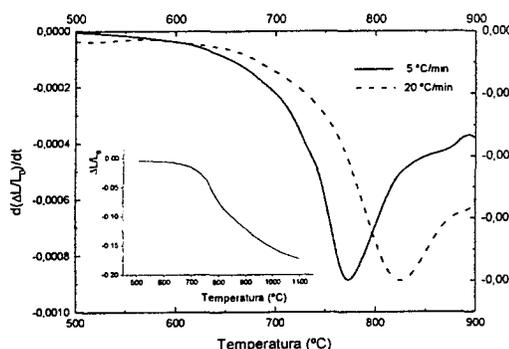


Figura 2: derivada de la contracción relativa en función de la temperatura y contracción relativa de la muestra tratada a 5 °C/min en función de la temperatura

La figura 2 muestra la curva de la derivada de la contracción relativa con respecto a la temperatura $d(\Delta L/L_0)/dT$, en función de la temperatura para los tratamientos a velocidades de calentamiento de 5 °C/min y 20 °C/min. La figura insertada representa la contracción vs. la temperatura para la muestra tratada a 5 °C/min. En

la figura 3 se presentan las derivadas segundas de la contracción en función de la temperatura para los dos tratamientos.

De las curvas puede observarse que la contracción lineal para la muestra tratada a 5 °C/min comienza alrededor de 550 °C. A los 758 °C hay un aparente cambio de mecanismo, indicando un estado intermedio con un máximo de la velocidad de contracción en 776 °C. La velocidad decrece rápidamente hasta 800 °C donde, probablemente, comienza otro mecanismo de sinterización. Para la muestra tratada a 20 °C/min los cambios ocurren a una temperatura mayor, es decir, aparece un cambio de mecanismo a 785 °C con un máximo de la velocidad de contracción a 827 °C. El otro cambio de mecanismo ocurre a 853 °C.

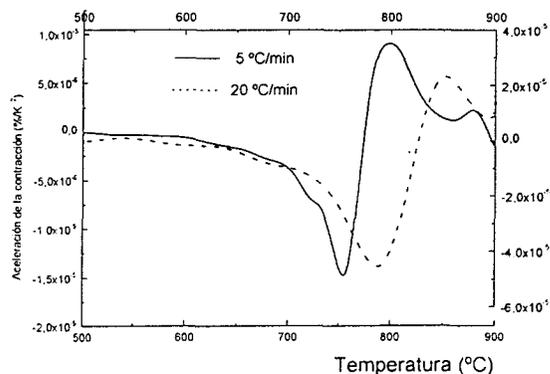


Figura 3: Aceleración de la contracción relativa en función de la temperatura.

La tabla 1 muestra los resultados obtenidos al principio del proceso de sinterización aplicando el modelo de Johnson. Graficando $T^2 \cdot dy/dT$ en función de y se obtienen dos tramos lineales (en ambos tratamientos) que permiten calcular dos valores para la energía de activación por borde grano (Q_{GB}), con $n=2,06$, y dos valores para la energía de activación volumétrica (Q_V), con $n=1,03$. Los resultados (tabla 1) muestran que los valores de Q_V son muchos mayores que los valores de Q_{GB} pudiendo concluir que la difusión es por borde de grano, este resultado es comparable a los obtenidos para YBaCuO⁽⁸⁾.

La tabla 2 muestra los resultados obtenidos aplicando el modelo de Coble. Graficando $\ln(T, y, dy/dt)$ vs $1/T$, la mayoría de los puntos forman una línea recta. Solamente los extremos de la misma, comienzo y final de la sinterización, se desvían de este comportamiento y por ende este modelo no es aplicable. En ambos casos (vel. de calentamiento 5 °C/min y 20 °C/min), nuevamente puede observarse dos líneas rectas con similar pendiente separadas por una pequeña región de transición. El uso de las ecuaciones 5 y 7 (difusión volumétrica y difusión en borde de grano) lleva a curvas con forma similar pero con diferente pendiente. Como se observa de los valores, la energía de activación para difusión por borde de grano es menor que la correspondiente a la de difusión volumétrica y se puede suponer que esta última ocurre después que la primera. Se puede notar de las tablas 1 y 2

que el rango de validez de los modelos se superpone, sin embargo, los resultados permiten tener una aproximación de las posibles energías de activación.

En la tabla 3, los resultados, para la sinterización en fase líquida en condensación-precipitación, muestran una marcada diferencia en los valores de la energía de activación entre las dos velocidades de sinterización.

Considerando que la energía de activación para la mayor velocidad de calentamiento (1200 °C/h) es significativamente inferior a la de calentamiento mas lento (300 °C/h), la evolución de la microestructura es mucho más rápida y que la energía térmica disponible es mayor.

TABLA 1: Valores obtenidos para la sinterización en la etapa inicial

Vel.de Cal.	Etapa	Rango de Temperatura (°C)	Q _{BG} (Kcal/mol)	Q _V (Kcal/mol)
5 °C/min	I	590 - 725	85,1	128,3
	II	730 - 759	105,7	159,3
20 °C/min	I	620 - 630	77,9	117,4
	II	630 - 802	97,2	146,5

TABLA 2: Valores obtenidos aplicando el modelo de Coble

Vel.de Cal.	Tipo de crecimiento	Etapa	Rango de Temperatura (°C)	Q _{BG} (Kcal/mol)	Q _V (Kcal/mol)
5 °C/min	Crecimiento Volumétrico	I	621 - 700		33.5
		II	706 - 770		47.9
	Crecimiento por borde de grano	I	621 - 700	32.1	
		II	706 - 760	43.4	
20 °C/min	Crecimiento Volumétrico	I	623 - 750		38.3
		II	752 - 815		49.3
	Crecimiento por borde de grano	I	623 - 750	39.2	
		II	752 - 805	41.2	

TABLA 3: Sinterización en fase líquida

Vel.de Cal.	Rango de Temperatura (°C)	Q (Kcal/mol)
5 °C/min	830 - +900	34.5
20 °C/min	870 - +900	16.7

Conclusiones:

Los resultados muestran una sinterización de aproximadamente el 17 % a 900 °C. Durante la etapa inicial el mecanismo predominante es el de difusión por borde de grano. Cuando la temperatura aumenta el mecanismo de difusión volumétrica comienza a ser operativo, de manera tal que ambos mecanismos de difusión operan simultáneamente entre 600 °C y 800 °C. Para temperaturas mayores a 830 °C, la sinterización en presencia de fase líquida se hace operativa. Se prevé la realización de microscopías electrónicas en las muestras a diferentes temperaturas para corroborar los resultados.

Bibliografía:

(1) Chen, Y. F., Nass, R. and Vilminot, S., J. of Sol-Gel Sci. and Tech. 8,385-389(1997)

- (2) Xu, R., Xu, Y. And Mackenzie D. SPIE Vol.1758 Sol-Gel Optics II (1992)261-273
- (3) Zimmermann-Chopin, R. and Auer, S., J. of Sol-Gel Sci. and Tech. 3,101-107(1994)
- (4) Genuist, C. and Haussonne, J. M. Cer. Int. 14(1988)169-179.
- (5) Johnson, D. L. Phys Sintering, Vol. 1 (1) B1-22 (1969)
- (6) Haussonne, J. M. and Schaepelynck. L'industrie Céramique (772)(1983)328-33
- (7) Young, W. S. and Cutler, I. B. J. Am. Ceram. Soc. 53(12)(1970)659-663
- (8) González-Oliver, C. J. R., Fiscina, J. E., Oliber, E. A., Russo, D. and Esparza, D. A. Thermochimica Acta, 203(1992)353-360
- (9) Haussonne, J. M. and Schaepelynck. Advances in Ceramics. Vol 11.19-38
- (10) Kingery, W. D. J. Appl. Phys. 30(3)(1959)301-306
- (11) Caruso, R., de Sanctis, O., Frattini, A., Steren, C. y Gil R., Proceeding SAM98-IBEROMET V (enviado a publicar)