

CINÉTICA DE SINTERIZADO DEL CERÁMICO SUPERCONDUCTOR $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

S. E. Jacobo, C. M. C. Vera, C. R. Morales, W. G. Fano y A. C. Razzitte*

Laboratorio de Físicoquímica de Materiales Cerámicos Electrónicos (LAFMACEL), Departamento de Química, Facultad de Ingeniería, Paseo Colón 850 (1063), Capital Federal, Argentina.

I. INTRODUCCIÓN

En este trabajo se analiza la cinética de sinterizado del cerámico superconductor $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Es de gran importancia conocer las leyes de la densificación y crecimiento de granos, por su vinculación con las propiedades electrónicas del material. Se realizaron experiencias utilizando un dilatómetro diferencial, construido en el laboratorio, con el que se evaluó la contracción en función del tiempo y en función de la temperatura mediante el empleo de dos técnicas: a) Método isotérmico a varias temperaturas: 860°C, 880°C, 900°C y 915°C; b) a velocidad de calentamiento constante: 10°C/min. Para la interpretación de la información obtenida se procesan los resultados de las experiencias empleando modelos de sinterizado en estado sólido¹⁻⁴.

II. PARTE EXPERIMENTAL

A) PREPARACIÓN DE POLVOS Y CARACTERIZACIÓN

Los polvos del compuesto cerámico superconductor fueron preparados a partir de mezclas estequiométricas de: La_2O_3 , CuO , BaCO_3 previamente secados a 500°C por 6-8 horas. Los polvos se humedecieron con acetona para obtener una mezcla homogénea. Luego de evaporado el solvente, se mezclaron en mortero de ágata y se calcinaron a 930°C durante 10 horas. El análisis de difracción de rayos X (Cu-K_α) indicó que el compuesto se había formado.

B) PREPARACIÓN DE LA MUESTRA

Los polvos precalcinados (930°C) se molieron en mortero de ágata. Pequeñas porciones de éstos se compactaron en frío en una matriz cilíndrica a presión constante (presión de compactación 200 MPa). Las pastillas resultantes tenían un diámetro de 12,00

mm, una altura de 4.5 mm y una masa de 2.5 gr. aproximadamente.

C) DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

Para las curvas de contracción isotérmica y las de temperatura variable a velocidad de calentamiento constante se utilizó un horno vertical provisto de un controlador electrónico de temperatura. Dentro del horno vertical se montó un dilatómetro provisto de dos comparadores mecánicos *SOMET* con precisión de $\pm 1\mu\text{m}$. Un comparador para medir la dilatación de la muestra y el otro, simultáneamente, la correspondiente al sistema de montaje.

III. RESULTADOS EXPERIMENTALES

A) CONTRACCION ISOTÉRMICA

Se observan las típicas curvas de contracción isotérmica (Fig. 1). La primera región se caracteriza por un rápido incremento de la contracción en función del tiempo. La segunda región muestra una aproximada linealidad con un aumento de la con-

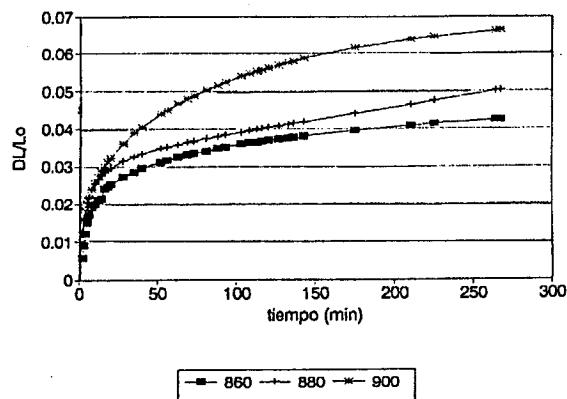


Fig. 1: (Ver texto).

*A quien debe ser enviada la correspondencia.

tracción con el tiempo para $T = 860^{\circ}\text{C}$, 880°C , y 900°C , observándose para temperaturas mayores regiones consistentes con la aparición de fase líquida⁵ (Fig. 3). Se graficó el $\text{Log}(\Delta l/\Delta l_0)$ en función del $\text{Log}(\text{tiempo})$ para $T = 860^{\circ}\text{C}$, $T = 880^{\circ}\text{C}$ y $T = 900^{\circ}\text{C}$, donde se observan 2 regiones definidas de contracción (Fig. 2). La primera región no se incluye en los cálculos pues se atribuye al equilibrio térmico de la muestra con el equipo⁶. La segunda región a, partir de los 50 minutos aproximadamente, se la correlaciona con el modelo de Johnson y Cutler² obteniéndose un $m = 0.29$.

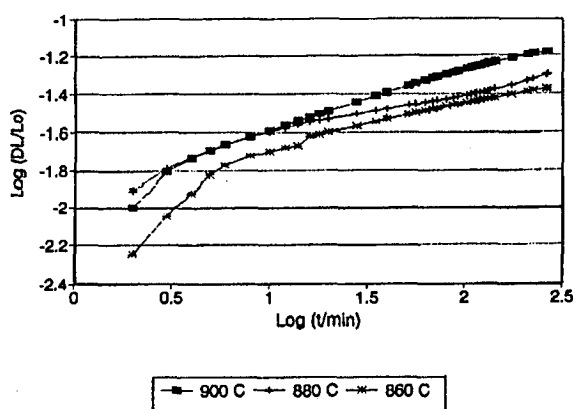


Fig. 2: (Ver texto).

B) CINÉTICA DE SINTERIZADO A VELOCIDAD DE CALENTAMIENTO CONSTANTE.

Los estudios isotérmicos presentan diversos problemas, siendo el más importante la imposibilidad de estudiar la primera porción de la reacción de sinterización donde ocurre la mayor velocidad de contracción. Para evitar este problema se estudia la sinterización midiendo la densificación a velocidad de calentamiento constante¹. En la Fig 4 y 6 se muestran las curvas de contracción y velocidad de contracción para una velocidad de calentamiento de

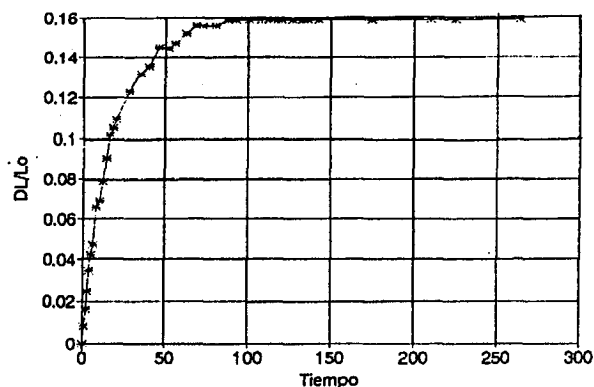


Fig. 3: (Ver texto).

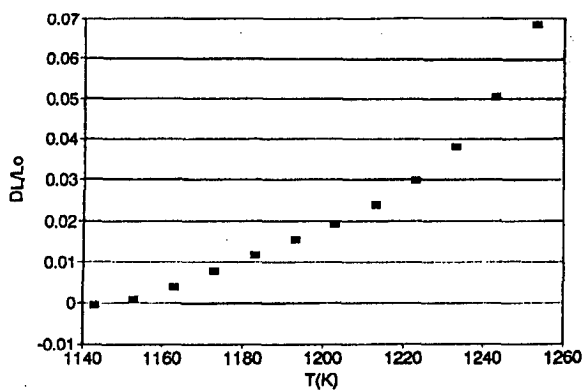


Fig. 4: (Ver texto).

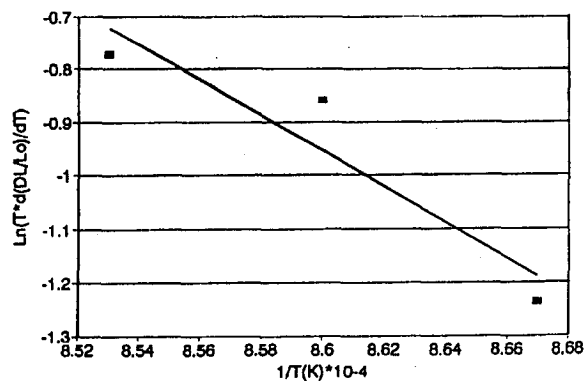


Fig. 5: (Ver texto).

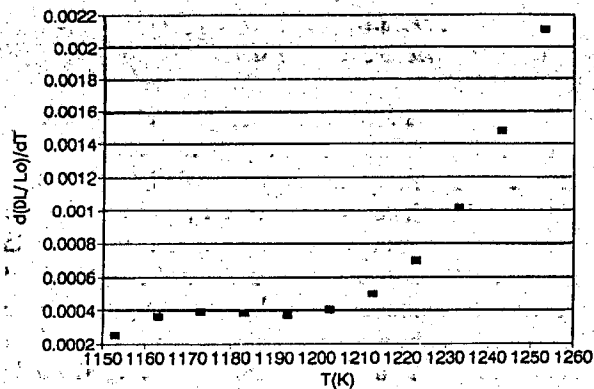


Fig. 6. (Ver texto).

10°C/min. En el rango de temperaturas de trabajo no se llega al valor máximo de velocidad de contracción (densificación).

Intentando determinar los posibles mecanismos de densificación se examinan los datos $(\Delta l/\Delta l_0)$ y $d(\Delta l/l_0)/dT$ vs T de acuerdo con los modelos de Young y Cutler¹. Se obtienen valores de energías de activación.

IV. RESULTADOS Y CONCLUSIONES,

A) CONTRACCIÓN ISOTÉRMICA

Análisis mediante el modelo de Johnson y Cutler³: Se encontró que este modelo era adecuado para el análisis de los datos en el presente estudio. Esto se propuso para tratar de interpretar el mecanismo en la cinética de sinterizado del $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Para el intervalo entre 50 y 250 min se determina un valor de $m = 0.29$ (Fig. 2). Este valor $m = 0.29$ permitió el ajuste a otras temperaturas (Fig. 7). Se observa que las pendientes son mayores a mayor temperatura de trabajo, de acuerdo con el modelo:

$$\text{pendiente} = -\left(\frac{K \gamma \Omega D}{A^n k T}\right)^{0.29} = \left(\frac{K D}{T}\right)^{0.29}$$

El valor encontrado permite pensar en un mecanismo de difusión por borde de grano con un contacto inicial aparentemente esférico.

Graficando $3 * \text{Log}(-\text{pendiente})$ vs $1/T$ se obtiene la energía de activación (Fig. 8). $Q = 153$ kcal/mol. Por otra parte debemos hacer notar que se forma fase líquida a $T > 915^\circ\text{C}$, comprobado por la forma de las curvas y el diagrama de difracción de rayos

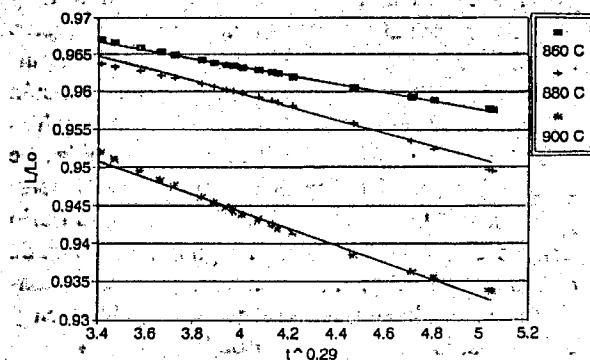


Fig. 7. (Ver texto).

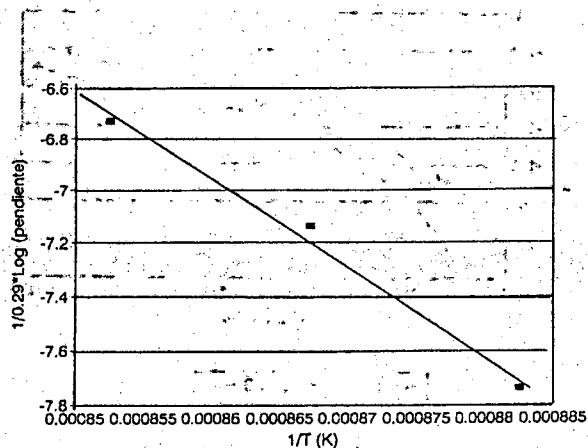


Fig. 8. (Ver texto).

X (sobre el portamuestra).

B) VELOCIDAD DE CALENTAMIENTO CONSTANTE (10°C/MIN)

Para el análisis de los datos de velocidad de densificación a distintas temperaturas se utiliza el modelo de Young y Cutler¹. Si la difusión por borde de grano controla la cinética de densificación usamos $n = 2$ y si el proceso está controlado por difusión volumétrica usamos $n = 3$.

$$d(\Delta l/l_0)/dT = k^{0.29} \exp(-Q/nRT)$$

donde Q = energía de activación. Graficando los datos se obtienen los valores $Q(g) = 125$ Kcal/mol

y $Q(v) = 188$ Kcal/mol, donde $Q(g)$: Energía de Activación por borde de Grano $Q(v)$: Energía de Activación por Difusión Volumétrica (Fig. 5). Comparando con los resultados obtenidos durante el sinterizado isotérmico, podríamos pensar que ambos mecanismos (difusión por borde de grano y volumétrica) contribuyen a la densificación en el rango de temperaturas de trabajo.

AGRADECIMIENTOS

Al Lic. Marcelo Fontana del Laboratorio de Sólidos Amorfos del departamento de Física de la FIUBA por la obtención de los espectros de rayos X.

REFERENCIAS

1. W.S Young and I. B.Cutler; J.Am Cer.Soc. 53, (12) 659-673 (1970).
2. R. L. Coble J. Appl. Phys 32, (5), 787-792 (1961).
3. D. Johnson and I. Cutler J. Am. Cer. Soc. 46, (11), 541-45 (1963).
4. D. Johnson and I. Cutler J. Am. Cer. Soc. 46, (11), 545-550 (1963).
5. W. D. Kingery Cap 16 in "Ceramic Fabrication Process". The M.I.T.Press Cambridge Massachussets (1968).
6. W. Howard Poisl and A. Chaklader J. Am. Cer. Soc. 76, (5) 1177-84 (1993).
7. C. J. R.Gonzalez Oliver *et al.*, Anales AFA Vol. 3, 243248 (1991).
8. T. Wada *et al.*, J. AM. Cer. Soc. 72, (10) 2000-2003 (1989).