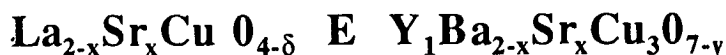


CINETICA DE SINTERIZADO EN CERAMICOS SUPERCONDUCTORES



C.J.R.Gonzalez-Oliver*, J.E.Fiscina*, E.A.Oliver*, D.Russo,
D.A.Esparza, E.Rodriguez*, D.Serafini* y D.Lopez**

*Comisión Nacional de Energía Atómica, Centro Atómico Bariloche,
8400 San Carlos de Bariloche.*

La densificación de cerámicos superconductores: $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ (LSC), $\text{YBa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ (YBC, YBSC) y laminados Ag/YBC ha sido estudiada en un dilatómetro a velocidad de calentamiento constante. Para rangos específicos de contracción se han analizado los datos de acuerdo a modelos teóricos de sinterizado. Después de una pequeña densificación inicial, que parece obedecer el modelo de Johnson según difusión volumétrica, se encuentra para las presuntas segundas etapas en el sinterizado, un buen acuerdo con el modelo clásico de Coble, asociado a sinterizado conjuntamente con crecimiento de granos. En YBC se detecta además buen acuerdo con sinterizado por fase líquida para temperaturas mayores a unos 960°C.

1. INTRODUCCION

En este trabajo se analizan las cinéticas de sinterizado de cerámicos superconductores: $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ (LSC) e $\text{Y}_1\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ (YBC, YBSC). Debido a la influencia de la microestructura sobre las propiedades superconductoras de los HTCS policristalinos, es de gran importancia esclarecer las leyes de densificación y crecimiento de granos encerámicos LSC e YBC (YSC).

A los fines de esclarecer tales mecanismos hemos realizado experimentos de densificación utilizando un dilatómetro con velocidad de calentamiento constante.

Para la interpretación de la información sobre densificación y crecimiento de granos cerámicos, los resultados de tales experimentos fueron procesados usando los modelos de sinterizado en estado sólido (SSS), por fase líquida (LPS) y crecimiento de granos, referencias (1,4-8).

2. PREPARACION Y TECNICAS EXPERIMENTALES

2.1. Sistema $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ (LSC)

Los polvos LSC fueron preparados (10) con La_2O_3 húmedo (Mallinckrodt), e hidróxido de cobre y de estroncio; los últimos a través de la precipitación de nitratos metálicos en agua con hidróxido de sodio. Luego de repetidas calcinacio-

nes entre 800 y 900 °C, y moliendas manuales con mortero de ágata, los polvos más (2-4%) PEG-1000 fueron prensados en discos de una o media pulgada a presión constante y cercana a 150 MPa por 30 segundos y sujetos a calentamiento lento hasta la temperatura de sinterizado mayor ó igual que 1000°C: LSC con $x = 0,2$, o bien hasta 880°C por 10 hs: LSC con $x = 0.15$, dando cuerpos fuertes (pero con menos de un 2% de densificación), y aptos para las operaciones de cortado y montaje en el dilatómetro (Netzsch 402E).

En el dilatómetro se utilizó un cabezal de Al_2O_3 , y las curvas $\Delta l/l_0$ vs T obtenidas no fueron corregidas por la expansividad de la alúmina debido a su pequeña influencia en el rango de contracciones trabajado (0-20% lineal) para los sistemas en cuestión.

El cabezal de alúmina fue protegido de la interacción con el cerámico mediante dos láminas del mismo material que cubrían las dos caras de la muestra.

Las características $\Delta l/l_0$ vs T fueron digitalizadas y diferenciadas numéricamente de modo de obtener las características $d(\Delta l/l_0)/dT$ vs T correspondientes.

El tamaño de grano cerámico se midió de secciones planas pulidas (hasta 1 μm con pasta de diamante) y atacadas por 20 segundos en una solución de ácido nítrico (0.3% en agua).

2.2 Sistema $\text{Y}_1\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ (YBC, YBSC)

2.2.1 Discos.

* Investigador CONICET

** Apoyado por Fundación Banco de la Provincia de Río Negro.

Composiciones YBC(wt%) = 17.15 Y₂O₃, 46.59 BaO, 36.26 CuO (1:2:3) e YBSC (wt%) = 17.42 Y₂O₃, 42.57 BaO, 3.20 SrO, 36.81 CuO (compuesto 1:2:3, dopado con Sr), fueron preparadas con Y₂O₃ (Sigma), BaO₂ (Mallinckrodt), CuO (Merk), e hidróxido de estroncio. Una vez calcinados a 800°C y molidos, los polvos (mas PEG 1000), fueron prensados en discos a 90 MPa y sujetos a calentamiento en aire hasta 850°C, 2hs, dando materiales con densificación despreciable y aptos para el estudio de densificación dilatométrica.

2.2.2. Laminados.

Tanto la plata como el YBC fueron dispersados (en forma de pasta) en una solución orgánica con solventes de alto punto de ebullición, hidroxietilcelulosa, y aditivos plastificantes y depositada por laminaciones alternativas (con secados intermedios) dando un compuesto de tres capas de YBC (c/u de 500 μm de espesor) y dos capas de Ag (aproximadamente de 250 μm de espesor).

Estos laminados fueron quemados (ligantes) a 400°C y subsecuentemente examinados en el dilatómetro.

3. RESULTADOS EXPERIMENTALES, MECANISMOS DE DENSIFICACION Y DISCUSION

3.1. Sistema LSC.

En la Fig.1 se muestran las curvas de contracción y velocidad de densificación para 2 y 10°C/min. En estas se nota claramente que la densificación es mayor para 2°C/mn que para 10°C/mn desde 960 hasta 1015°C, donde se igualan para luego seguir con la misma tendencia.

La velocidad máxima de densificación se obtiene a 1020°C para 2°C/min y a 1015°C para 10°C/min.

Intentando determinar los posibles mecanismos de densificación, hemos examinado los datos $\Delta l/l_0$ y $d(\Delta l/l_0)/dT$ vs T de acuerdo con los modelos resumidos en el apéndice.

Las curvas $\ln x$ (ec.(1)) y $\ln Y$ (ec.(2)) vs $1000/T$ correspondientes al modelo de Johnson, para LSC (x = 0.15, 880°C, 10hs.) y 2°C/mn, son lineales entre aproximadamente 950 y 1015°C. Dado que la segunda etapa se detecta para temperaturas mayores que 1000°C, aplicamos el modelo para la

primera etapa entre 950-1000°C. Las energías de activación deducidas a partir de este modelo fueron: para difusión por borde de grano (ec.(1)) $Q_G = 500$ Kcal/mol, y para difusión por volumen (ec.(2)) $Q_V = 300$ Kcal/mol.

Un análisis similar para el sinterizado de compactos de polvo de plata(2) da valores de $Q_G = 28$ Kcal/mol y $Q_V = 25$ Kcal/mol. Debido a que por medidas directas de difusividad para plata pura (3) se obtuvo $Q_G = 20,2$ Kcal/mol y $Q_V = 49,5$ Kcal/mol, puede en este caso concluirse que la plata sinteriza inicialmente según un mecanismo de difusión por bordes de grano; es decir según la ec. (1) del Apéndice.

De acuerdo con (4) la densificación del BaTiO₃ obedece aparentemente al modelo de Coble para las etapas intermedias de densificación, después de una pequeña densificación lineal que obedecería al modelo de Johnson (1).

Por lo tanto, hemos examinado los datos para el sistema LSC de acuerdo a los modelos ec.(3) y ec.(4) para ambas velocidades de calentamiento en el rango de temperaturas de 970°C a 1020°C. Es decir, tomando los datos desde temperaturas levemente inferiores (970°C) a la correspondiente al cambio de mecanismo de densificación (1000°C), hasta una temperatura dentro del rango correspondiente a la segunda etapa (ver Fig. 1).

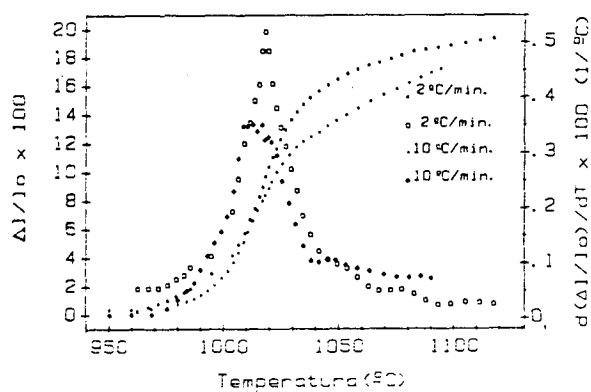


Figura 1: Curvas $\Delta l/l_0$ y $d(\Delta l/l_0)/dt$ vs T, para LSC con x = 0,15 y presinterizado a 880 °C por 10 hs. Los gráficos $\ln U$ (ec.4) y $\ln W$ (ec.3) (modelo de Coble) vs. $1000/T$, son aproximadamente lineales en el rango de 970 a 1020°C y los resultados para Q_G y Q_V , se pueden ver en la Tabla I.

	2 °C / mn	10 °C / mn
ec. (3) Q_G	122 Kcal/mol	260 Kcal/mol
ec. (4) Q_V	190 Kcal/mol	280 Kcal/mol

Tabla I: modelo de Coble para el sistema LSC entre 950 y 1020°C.

Es de notar, en primer lugar, que las energías de activación para el mecanismo de difusión por bordes de grano son menores que aquellas para la difusión volumétrica, y en segundo lugar que los valores absolutos de tales energías son menores que los calculados para las primeras etapas en sinterización por estado sólido (SSS), usando el modelo de Johnson.

El crecimiento de granos fué analizado en muestras LSC con $x=0.2$ presinterizadas a 1000°C durante 14.5 hs., dando un tamaño inicial de grano de 3 μm . Luego, al calentar a 1063°C, se obtuvieron los siguientes tamaños de grano según el tiempo de sinterizado: 6.07 μm (30mn), 7.24 μm (60mn), 9.36 μm (120 mn), 11 μm (240 mn), y 16 μm (466 mn). Tales datos fueron analizados de acuerdo a la ec. (6) y se obtuvo un exponente $n=3$ el cual es normalmente observado para cerámicos.

A partir de datos similares a 1080, 1160 y 1300°C se estimaron las energías de activación para crecimiento de granos y se obtuvo que las mismas aparentemente aumentan de 50 a 220 Kcal/mol para los rangos de temperaturas 1080-1160 y 1160-1300°C.

Como primera conclusión para cerámicos LSC, se destaca que la sinterización detectada parece obedecer a las etapas iniciales e intermedias en SSS y que las energías de activación entre 122 y 280 Kcal/mol son cercanas a aquellas para el crecimiento cristalino de 50 a 220 Kcal/mol. Tales energías de activación son bastante mayores que las necesarias para la difusión de oxígeno (para LSC entre 300 y 505°C, $Q_D = 24.3$ Kcal/mol, y para YBC $Q_D = 20,5$ Kcal/mol entre 300 y 600°C), de acuerdo a lo determinado en la referencia (11).

Se destaca como segunda conclusión, que las especies difusoras en LSC son catiónicas, debido a las altas energías de activación calculadas (mayo-

res que aquellas para el oxígeno) y que tal vez se refieran a difusividades de La o Sr, los cuales tendrían menor movilidad que el Cu.

3.2 Sistema YBC

En la Fig.2 se muestran curvas de densificación de YBC (compuesto 123) e YBSC (123 dopado con estroncio), obtenidas para una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.. En tales curvas es de notar que, inicialmente, a partir de 930°C el YBC densifica más rápidamente que el YBSC.

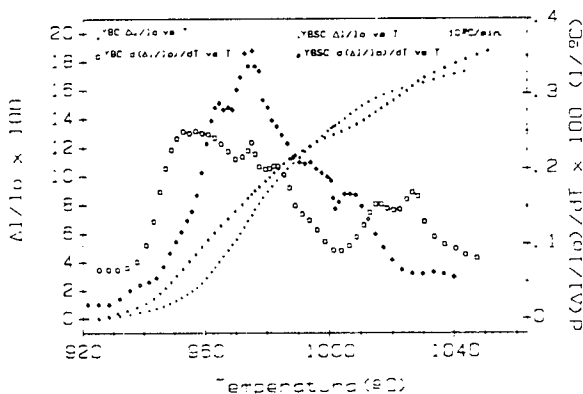


Figura 2: Curvas $\Delta l/l_0$ y $d(\Delta l/l_0)/dT$ vs T, para YBC e YBSC, presinterizados a 850 °C, 2 hs. Velocidad de calentamiento 10 °C/min.

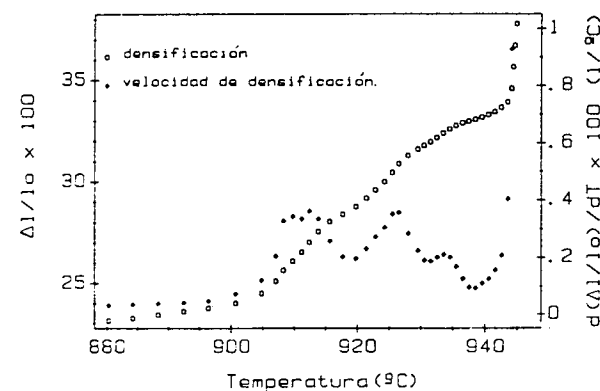


Figura 3: Curvas $\Delta l/l_0$ y $d(\Delta l/l_0)/dT$ vs T, a 10 °C/min, para laminado YBC/Ag/YBC/Ag/YBC, precalentado a 400 °C. Se muestra solo el rango de temperaturas correspondiente al proceso de sinterizado del YBC en contacto con la plata.

En la Fig.3 se muestra la densificación del sistema compuesto YBS/Ag/YBC/Ag/YBC (laminado YBC/Ag), en el rango de temperaturas donde densifica el cerámico YBC. En dicha figura se nota que aparentemente la plata influye en la densificación del YBC; además se observa que la plata en contacto con el YBC funde a 945°C, la cual es una temperatura menor que la que corresponde a la fusión de plata pura de 960°C, lo cual nos indica una rápida interacción de la plata con el cerámico YBC en este rango de temperaturas.

Los resultados para las energías de activación que surgen de aplicar los modelos de sinterizado resumidos en el Apéndice se pueden observar en la Tabla II.

sistema YBC			sistema YBS.		
Rango °C	modelo	energía Kcal/mol	Rango °C	modelo	energía Kcal/mol
924 - 952	JOHNSON SCOTT & LEE	900	920 - 956	JOHNSON SCOTT & LEE	1088
924 - 952	JOHNSON SCOTT & LEE	457	920 - 975	JOHNSON SCOTT & LEE	472
925 - 949	GOBLE SCOTT & LEE	250	920 - 975	GOBLE SCOTT & LEE	181
925 - 949	GOBLE SCOTT & LEE	276	925 - 975	GOBLE SCOTT & LEE	210
960 - 992	FASE LÍQUIDA	132	960 - 975	FASE LÍQUIDA	445

Tabla II: Energías de activaciones obtenidas para los sistemas YBC e YBSC aplicando los modelos resumidos en el apéndice.

De nuevo, como en el caso LSC, se obtiene $Q_G > Q_V$, para la primera etapa en SSS, y dando que 900 Kcal/mol parece un valor excesivo, se sugiere que la densificación inicial ocurre mediante difusión volumétrica.

De los datos en la referencia (9) hemos analizado, usando la ecuación (6), la cinética de crecimiento de granos para el cerámico YBC y se obtuvo un exponente $n = 3$ (como el indicado por los autores en (9)) y una energía de activación de aproximadamente 440Kcal/mol, en el rango de temperaturas de 925 a 950°C donde es válida la ley cúbica.

Para el caso de YBC, y tomando datos a partir de temperaturas (aproximadamente 935°C)) correspondiente al presunto comienzo de la etapa intermedia en SSS, las evaluaciones de acuerdo a las ec. (3) y ec. (4) dan $Q_G < Q_V = 276$ Kcal/mol.

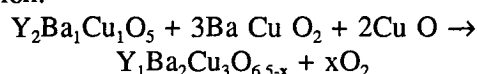
Debe notarse que, además de los datos medidos

en (9), que dan una energía de activación para crecimiento de granos mucho menores (del orden de 30 Kcal/mol) recientemente publicados (17). En realidad en (17), primeramente se sinterizaron muestras de YBC a 990°C y luego se analizó la recristalización en el rango 920-990°C por tiempos de hasta 72 hs. Nosotros por el contrario, estamos interesados en el crecimiento de granos durante el sinterizado.

Respecto a otros datos de energías de activación involucrados en otros procesos en YBC, notamos lo siguiente:

- en (12) se dedujo, a partir de estudios de *creep* de YBC, una energía de activación de 232 Kcal/mol válida en el rango 850 a 980°C.

- en (13) se obtuvo una energía de activación de 520 Kcal/mol (949 a 958°C) involucrada en la reacción:



- en (11) se obtuvo una energía de activación de 20.5 Kcal/mol (300 a 600°C) para la difusión de oxígeno en YBC.

Si bien por el momento no se buscan "coincidencias" que permitan corroborar nuestras conclusiones preliminares, se puede notar la dificultad de aceptar la validez de las distintas energías de activación obtenidas y mencionadas. Con seguridad mucha más experimentación se necesita para elucidar tales energías de activación y procesos asociados.

Es de interés notar el buen acuerdo que existe en el rango 960-985°C para densificación por fase líquida, dando $Q = 130$ y 440 Kcal/mol en el YBC y en el YBSC respectivamente.

En las referencias (14 a 16) se menciona la posible descomposición de YBC 123 en fases 211, BaCuO y CuO, las cuales a tales temperaturas pueden actuar como fase líquida.

Entre el YBC y el YBSC las energías de activación son muy distintas, lo cual podría estar relacionado con una inhibición de la formación de líquido en YBSC por debajo de los 1000°C.

Nuestro plan consiste en analizar las cinéticas de sinterizado (ya en marcha) y de difusión catiónica en condiciones isotérmicas. En el futuro también se espera estudiar el efecto de la presión parcial de oxígeno en el sinterizado y crecimiento de grano. Igualmente, sería interesante determinar tales efectos en el sistema YBC/Ag.

4. CONCLUSIONES

El presente análisis de curvas de densificación a velocidad de calentamiento constante para composiciones LSC, YBC e YBSC, sugiere que los modelos de Johnson, para las primeras etapas, y de Coble, para la etapa intermedia en SSS, se aplican razonablemente.

De acuerdo a las energías de activación para las primeras etapas y aquellas para crecimiento de granos, se puede especular que estos cerámicos sinterizan mediante procesos difusivos volumétricos.

Para composiciones YBC se detecta un buen acuerdo de los datos de contracción para $T \geq 960$ °C con el modelo estimado para densificación mediante fase líquida, ec. (5). Se nota que, a tales temperaturas, fases como $BaCuO_2$ y CuO , que son detectadas, pueden actuar como fases líquidas.

5. APENDICE

En relación a sinterizados realizados a velocidad de calentamiento constante y al crecimiento de granos isotérmicos pueden deducirse las expresiones siguientes (1,4 - 8). Tales modelos permiten por ejemplo estimar las energías de activación para los procesos difusivos correspondientes a las distintas etapas de sinterizado, sea según el concepto de sinterizado mediante fase líquida (LPS).

5.1 Primeras etapas en SSS.

Formación y crecimiento de cuellos entre granos, dando densificación sin crecimiento de granos.

Sean $\Delta l / l_0 = (l_0 - l(T)) / l_0$, con l_0 espesor inicial y $l(T)$ espesor a temperatura T (K) de la muestra y $d(\Delta l / l_0) / dT$ la derivada respecto a la temperatura de la curva de contracción determinada a velocidad (c) de calentamiento constante.

De acuerdo a Young & Cutler (1 y 2) se pueden deducir la ec. (1),

$$\begin{aligned} \ln X &= \ln (T \cdot (\Delta l / l_0)^{2.06} \cdot d(\Delta l / l_0) / dT) = \\ &= \ln (0.7 \Omega \gamma (b D_B) / k a^4 c) = C_1 - Q_G / RT \end{aligned}$$

ec.(1)

válida para crecimiento de cuello entre granos de

radio a según el modelo de difusión por borde de grano (BG) y la ec.(2), de acuerdo al proceso difusivo volumétrico (V).

$$\begin{aligned} \ln Y &= \ln (T \cdot (\Delta l / l_0)^{1.03} \cdot d(\Delta l / l_0) / dT) = \\ &= \ln (2.63 \Omega \gamma \rho D_V / k a^3 c) = C_2 - Q_V / RT \end{aligned}$$

ec.(2)

En tales expresiones los coeficientes de difusión por borde de grano (bD_B) y volumétricos (D_V) vienen dados por $(b D_B) = D_G \exp (-Q_G / RT)$, y $D_V = D_V \exp (-Q_V / RT)$, en donde b es el espesor del borde de grano y Q_G y Q_V se refieren a las energías de activación respectivas. Ω y γ son el volumen atómico/molecular y la energía superficial sólido-vapor y k una constante geométrica asociada a granos esféricos de diámetro a .

5.2 Segundas etapas en SSS.

Densificación conjuntamente con crecimiento de granos.

De acuerdo a (4) se pueden deducir a partir del modelo de Coble (5) para la etapa intermedia en SSS las expresiones aproximadas ec.(3) para densificación según difusión por borde de grano (BG) y ec. (4) para densificación de acuerdo a difusión volumétrica (V). En estas expresiones $y = \Delta l / l_0$, S es el tamaño de grano, y k_0 es una constante geométrica.

$$\begin{aligned} \ln W &= \ln (-T (1 - 0.62 / (1 + y)^3) / (1 + y)^4) dy / dT = \\ &= - (Q_G / RT) + (\ln(860 \gamma \Omega (b D_0^G) / k_0 S^4) - \ln(1.86c)) \end{aligned}$$

ec.(3)

$$\begin{aligned} \ln U &= \ln (-T (1 / (1 + y)^4) dy / dT) = \\ &= - (Q_V / RT) + (\ln(335 \gamma \Omega (D_0^V) / k_0 S^3) - \ln(1.86c)) \end{aligned}$$

ec.(4)

5.3 Etapa de solución / precipitación en LPS.

Para el proceso de densificación a velocidad (c) de calentamiento constante, hemos calculado la ec. (5) a partir del modelo de Kingery (b).

$$\ln L = \ln(Ty^2 dy/dT) =$$

$$- Q/RT + \ln (2 (k_2/k_1) c_0 D_0 \Omega \gamma_{LV} / c R a^2)$$

ec.(5)

En donde $D = D_0 \exp(-Q/RT)$ es el coeficiente de difusión atómica en el líquido, cuya tensión superficial es γ_{LV} , y c_0 es la solubilidad inicial en equilibrio del sólido en el líquido. Se hace la suposición de que el líquido moja completamente al sólido. El radio de las partículas esféricas es r y k_1 , k_2 son constantes geométricas.

5.4 Crecimiento de granos.

En la mayoría de los estudios de crecimiento de granos en sinterizados (ver por ej. (9)) se ha verificado la ec. (6), con valores de n entre 2 y 6, dependiente de los mecanismos específicos de difusión atómica/molecular:

$$S^n - S_0^n = a \exp(-Q/RT) t \quad \text{ec.(6)}$$

Aquí S_0 es el tamaño de grano inicial ($t=0$) y Q es la energía de activación.

6. AGRADECIMIENTOS

Queremos agradecer muy especialmente al Dr. Andrés Wiesztort y a la Lic. Gabriela Roman Ross, por la preparación del hidróxido de estroncio.

7. REFERENCIAS

1. W.S.Young and I.B.Cutler; J.Am. Ceram. Soc., 53 (12), 1970, p 659-663.
2. C.J.R. González Oliver; enviado a Metalurgia Moderna (Sociedad Argentina de Metales).
3. R.E.Hoffman and D.Turmbull; J.Appl.Phys. 22(5), 1951, p 634-639.
4. C.Genuist and F.J.M. Haussone; Ceramics International, 14, 1988, p 160-179.
5. R.L.Coble; J.Appl. Phys. 32 (5), 1961, p 787-792.
6. W.D.Kingery; J.Appl.Phys. 30(3), 1959, p 301-306.
7. F.A.Nichols; J.Appl.Phys.37(13), 1966, p 4599-4602.
8. R.M.German; p 159-166 in "Sintering Processes" (Ed. G.Kuczynski), 1980, Plenum Press, New York.
9. C.T.Chu and B.Dunn; J.Mater Res., 5(9), 1990, p 1819-1826.
10. C.J.R. González Oliver et. al.;p 137-140 in Cerámica y vidrio XXXI Spanish Congress on Ceramic and Glasses, 1991.
11. S.J.Rothman et.al.; Dimeta 88 - Int.Conf. on Diff.in Metals and Alloys hold in Balatonfüred (Hungary) Sept. 1988.
12. K.C.Goretta et.al.; J.Mat. Res., 5(12), 1990, p 2766-2770.
13. N.L.Wu. et. al.; J.Mat.Res.,5(10), 1990, p 2056-2065.
14. Y.Matsuda et.al.; Supercond. Sci. Technol., 4, 1991, p 62-68.
15. E.Rukaustein and C.T.Cheung; Supercond.-Sci.Technol., 4, 1991, p 183-187.
16. L.A.Bursill et.al.; Mod.Phys. Lett. B, 1 (7&8), 1987, p 303-308.
17. M.W.Shin et.al.; J.Mat.Res., 6(10), 1991, p 2026-2034.