



MODELOS DE SINTERIZACIÓN/DENSIFICACIÓN. APLICACIÓN AL CERÁMICO $YBa_2Cu_3O_x$

Edgardo R. Benavidez
Departamento Metalurgia y Centro DEYTEMA, Facultad Regional
San Nicolás (UTN)
Colón 332, (B2900LWH) San Nicolás, Buenos Aires, Argentina.
E-mail: ebenavidez@frsn.utn.edu.ar

Carlos J. R. González Oliver
Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CO-
NICET), Centro Atómico Bariloche (CNEA)
Av. Bustillo 9500, (R8402AGP) Bariloche, Río Negro, Argentina.
E-mail: gon@cab.cnea.gov.ar

RESUMEN

A partir de la teoría clásica de sinterizado de un aglomerado de partículas se describen diversos modelos que pueden ser aplicados a curvas dilatométricas obtenidas a velocidad de calentamiento constante. Los modelos representan el comportamiento densificador (i) durante las etapas inicial e intermedia del sinterizado en estado sólido (mecanismos de difusión por borde grano y por volumen) y (ii) con asistencia de fase líquida (etapas de acomodamiento-flujo viscoso y solución-precipitación). Ajustes de los datos experimentales permiten calcular las energías de activación asociadas a cada uno de estos mecanismos. Analizando los intervalos de temperatura donde actúan y comparando las energías de activación de cada uno de ellos, se puede determinar el mecanismo más probable en cada una de las regiones de contracción de las curvas dilatométricas. Se los aplica a datos densificatorios para compactos de $YBa_2Cu_3O_x$ (YBCO-123) medidos en aire y bajo flujo de O_2 puro. Se distinguieron diferentes regiones de densificación desde el inicio de la contracción de los compactos ($\approx 830^\circ C$) hasta la zona de descomposición de la fase 123 ($\approx 1010^\circ C$ en aire y $\approx 1030^\circ C$ en oxígeno). La zona de descomposición peritética del $YBa_2Cu_3O_x$ también fue analizada por medio de dilatométrías isotérmicas. Estas permitieron establecer tres zonas con diferentes exponentes temporales de densificación.

ABSTRACT

From the classical sintering theory of particles agglomerates, several models that could be applied on dilatometric curves, obtained at constant heating rates, were described. The models depicted the densification behavior (i) during the initial and the intermediate solid stage sintering (mechanism of grain boundary and volume diffusion), and (ii) with liquid phase assistance (rearrangement-viscous flux and solution-precipitation). These models allow us to calculate the activation energies associated to each of these mechanisms. By analyzing the temperature ranges where they act and comparing the activation energies of each one of them, the most probable mechanism can be determined in each one of the contraction regions of the dilatometric curves. They were applied to densification data for compacts of $YBa_2Cu_3O_x$ (YBCO-123) measured in air and under flow of pure O_2 . Different densification regions, from the beginning of the compacts contraction ($\approx 830^\circ C$) to the decomposition zone of the phase 123 ($\approx 1010^\circ C$ in air and $\approx 1030^\circ C$ in oxygen) were distinguished. The peritectic decomposition zone of $YBa_2Cu_3O_x$ was also analyzed by isothermal dilatometries. These allowed establish three zones with different temporary exponents of densification.



Dr. Edgardo R. Benavidez

Doctor en Física por la Universidad Nacional de Rosario.

Es profesor de la asignatura Ciencia de los Materiales en la Facultad Regional San Nicolás, Universidad Tecnológica Nacional (FRSN-UTN).

Actualmente se desempeña como Director del centro de Desarrollo y Tecnología de Materiales (DEYTEMA) perteneciente a la UTN y dirige la línea de Materiales cerámicos y refractarios.



Dr. Carlos J.R. González Oliver.

Licenciado en Física por la Universidad Nacional de Córdoba. PhD. in Glass Technology (University of Sheffield).

Realizó actividades de I+D en Batelle Institute, (Suiza) y Vitramon GmbH, Alemania.

Investigador Principal
C.O.N.I.C.E.T. Experto en
Física de materiales, Centro
Atómico Bariloche
(C.N.E.A.)

INTRODUCCIÓN

La mayoría de los sistemas cerámicos sinterizan por reacción de estado sólido o con la ayuda de la presencia de fase líquida. Por esto, en este trabajo se aplican algunos modelos clásicos de la teoría de sinterizado a los eventos de densificación que se extraen de las dilatométrías obtenidas a velocidad de calentamiento constante (VCC). La elección de preferir estudiar la densificación bajo condiciones de VCC se basa en la dificultad que presentan los estudios isotérmicos, en la primera porción de la etapa de sinterizado, donde se producen contracciones importantes mientras se está estableciendo el equilibrio térmico con la muestra. Además, comparado con el método isotérmico, esta técnica es más rápida y con un solo ensayo se puede cubrir el rango completo de sinterización que se desea investigar. Sin embargo, debe notarse que los ensayos isotérmicos son siempre complementarios de aquellos VCC. El sistema superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, conocido en la Ciencia y Tecnología de los Materiales como YBCO o 123, presenta algunos problemas de síntesis que repercuten en su aplicación tecnológica. El principal inconveniente observado es la reproducción de sus propiedades, debido particularmente a los distintos comportamientos, en cuanto a densificación, crecimiento de granos, formación de líquidos, transformaciones de fases, variaciones muy dependientes de la presión parcial de oxígeno, que este material exhibe por encima de los 800°C . El objetivo del presente trabajo fue incrementar la comprensión de los fenómenos que se suceden en este sistema cuando es llevado a altas temperaturas ($> 800^\circ\text{C}$), principalmente bajo atmósfera de oxígeno puro (100% O_2) y de aire (21% O_2). Este es un tema que no ha sido aún resuelto en forma completa, a pesar de que son estos eventos los que determinan las características finales del cerámico 123. El comportamiento densificatorio del YBCO en esta región particular de temperatura se ha estudiado empleando los modelos que se describen a continuación.

TEORÍA

El primer modelo teórico para el sinterizado se debe a Frenkel [1], quien basó su estudio en la utilización de partículas esféricas en

contacto, con transporte de materia gobernado por una ley de tipo Arrhenius para los coeficientes de difusión. Un tiempo después, Johnson [2] propuso un modelo para la **etapa inicial del sinterizado** por reacción en estado sólido cristalino. En dicho modelo, bajo condiciones isotérmicas, se asume que todo el material que llega al cuello, haciéndolo crecer y produciendo densificación, proviene del borde de grano. Es decir, los transportes de materia (desde la superficie de la esfera) mediante difusión superficial, o a través del vapor o por difusión volumétrica, son insignificantes. Así, se obtiene la (ec.1) correspondiente a la difusión simultánea (desde el borde de grano) por borde de grano y por volumen, considerada válida hasta el 3,5% de la contracción lineal (ver Tabla 1) donde los símbolos se refieren a:

$\Delta L = L_0 - L$: cambio en la longitud de la muestra
 L_0 : longitud inicial de la muestra
 γ : energía superficial
 Ω : volumen de la vacancia
 D_v : coeficiente de autodifusión por volumen
 D_b : coeficiente de autodifusión por borde de grano
 δ : espesor del borde de grano
 t : tiempo
 T : temperatura absoluta
 k : constante de Boltzmann
 a : radio de las partículas

Young y Cutler [3] adaptaron este modelo para una experiencia a velocidad de calentamiento constante, asumiendo, de acuerdo a experiencias de cinética química, que los caminos de difusión poseen energías de activación diferentes. Así, al separar ambos mecanismos (difusión por volumen y difusión por borde de grano), se los puede tratar en forma analítica. De esta manera, si la difusión por borde grano es la principal causante de la densificación, entonces la (ec.1) se simplifica, obteniéndose la (ec. 2), donde G es el diámetro de la partícula. De forma similar, si la difusión por volumen es la que gobierna el transporte de materia, la (ec.1) se reduce a la (ec.3).

Si los coeficientes de difusión siguen una ley de Arrhenius clásica: $D = D_0 \cdot \exp(-Q/RT)$, siendo Q la energía de activación del mecanismo considerado, y además se reemplaza: $T = c \cdot t$, donde c es la velocidad de calentamiento;

entonces, los gráficos de la (ec. 4) darán rectas con pendientes de valor: $-Q/R$. Así, trabajando sobre la (ec. 2) para la difusión por borde de grano, se obtiene la (ec. 5), siendo: $K_b^{ini} = 11.\gamma.\Omega.\delta.Do_b / (k.c.G^4)$ y el coeficiente de difusión por borde de grano: $D_b = Do_b.exp(-Q_b^{ini}/RT)$.

Para la difusión por volumen, la (ec. 1) se transforma en la (ec. 6), siendo: $K_v^{ini} = 21.\gamma.\Omega.Do_v / (k.c.G^3)$ y $D_v = Do_v.exp(-Q_v^{ini}/RT)$ el coeficiente de difusión por volumen.

La **etapa intermedia del sinterizado** por reacción de estado sólido fue modelada por Coble [4] utilizando granos con forma de tetracaidecaedros (Fig.1). La elección de este tipo de geometría para la forma de los granos se basa en que la misma satisface la condición de completar el espacio tridimensional [5]. Tres granos se unen en una arista (o borde) y cuatro granos se unen en un vértice. Los poros se aproximan por canales de forma cilíndrica, que se ubican a lo largo de los bordes de los granos, conformando así una red interconectada entre los poros y donde el crecimiento de grano es tomado en cuenta. Los cálculos se basaron considerando que: (i) la difusión de átomos a través del cristal toma lugar por el flujo inverso de vacancias, (ii) los poros se consideran las fuentes de las vacancias, mientras que los bordes de grano son los sumideros y (iii) la velocidad de eliminación de los poros es igual a la velocidad de densificación.

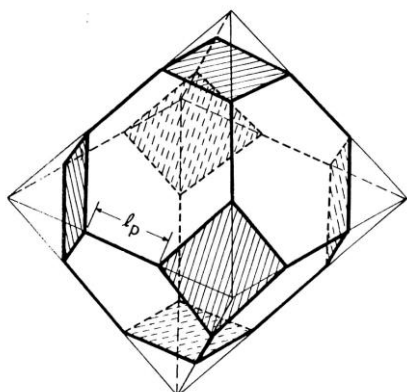


Figura 1. Poliedro tetracaidecaedro.

Este modelo se aplica hasta que se inicia la etapa final, en la cual la microestructura transforma a otra con poros no-conectados, que se forman cuando los canales se cierran

(poros aislados localizados en las esquinas de los granos) o bien cuando hay un crecimiento de grano anormal. En este trabajo de Coble se presenta una ecuación correspondiente a la fracción de poros (porosidad) para los casos de difusión por volumen y por borde de grano, pero luego son corregidas por Coble [6] y Coble y Gupta [7] en posteriores revisiones del modelo. De este último trabajo, se obtienen las siguientes ecuaciones de densificación: (ec. 7) para la difusión por volumen y la (ec.8) para la difusión por borde de grano(siendo P la porosidad). Estas ecuaciones fueron transformadas por Genuist y Haussonne [8] para adaptarlas a los procesos de VCC. De esta transformación se extrae que, en el caso de que el mecanismo dominante sea la difusión por borde de grano se obtiene la (ec. 9), con: $K_b^{int} = 860.\delta.Do_b.\gamma.\Omega.(L_o/L_f)^3 / (3.k.c.G^4)$, y donde: L_f es la longitud de la muestra densificada. Para el caso en que el mecanismo dominante sea la difusión por volumen se obtiene la (ec. 10), con: $K_v^{int} = 335.Do_v.\gamma.\Omega.(L_o/L_f)^3 / (3.k.c.G^3)$.

Por otro lado, Johnson [9] propuso un modelo similar al de Coble, basándose en su modelo propuesto para la etapa inicial y, realizando algunas consideraciones de tipo geométrico, obtiene para la difusión por volumen la relación de la (ec. 11), y para la difusión por borde de grano, la integral evaluada entre 0 y P dada por la (ec. 12). En este trabajo se han adaptado ambas ecuaciones, (11) y (12), en función de $\Delta L/L_o$, y se han transformado estas ecuaciones para procesos de VCC. Se obtiene así, para el caso de la difusión por borde de grano, la expresión de la (ec. 13), con: $K_b^{int} = 333.\delta.Do_b.\gamma.\Omega / (k.c.G^4)$. Mientras que para la difusión por volumen se aplica la (ec. 14), con: $K_v^{int} = 126.Do_v.\gamma.\Omega. / (k.c.G^3)$.

Haciendo un resumen de lo expuesto y agrupando convenientemente los términos, los modelos de sinterización de Johnson y Coble para las etapas inicial e intermedia, con difusión simultánea por volumen y por borde de grano, se pueden escribir en una única expresión que se presenta en la (ec. 15).

TABLA 1. Resumen de las ecuaciones utilizadas en los modelos.

$(\Delta L/L_0)^{2,06} \cdot d(\Delta L/L_0)/dt \cong 2,63.\gamma.\Omega.D_v (\Delta L/L_0)^{1,03} / (k.T.a^3) + 0,7.\gamma.\Omega.\delta.D_b / k.T.a^4$	(ec. 1)
$(\Delta L/L_0)^{2,06} \cdot d(\Delta L/L_0)/dt \cong 11 \gamma\Omega\delta D_b / (G^4 k T)$	(ec. 2)
$(\Delta L/L_0)^{2,06} \cdot d(\Delta L/L_0)/dt \cong 21 \gamma\Omega D_v (\Delta L/L_0)^{1,03} / (G^3 k T)$	(ec. 3)
$\ln (\Delta L/L_0, d(\Delta L/L_0)/dT, T) = f(1/T)$	(ec. 4)
$\ln [T. (\Delta L/L_0)^{2,06} \cdot d(\Delta L/L_0)/dT] = \ln (K_b^{ini}) - Q_b^{ini} / R.T$	(ec. 5)
$\ln [T. (\Delta L/L_0)^{1,03} \cdot d(\Delta L/L_0)/dT] = \ln (K_v^{ini}) - Q_v^{ini} / R.T$	(ec. 6)
$dP/dt = - 335.\gamma\Omega D_v / (G^3 k T)$	(ec. 7)
$dP/dt = - 860.\gamma\Omega\delta D_b P^{1/2} / (G^4 k T)$	(ec. 8)
$\ln \{T.(1-\Delta L/L_0)^4 \cdot d(\Delta L/L_0)/dT \cdot [1-(L_f/L_0)^3 / (1-\Delta L/L_0)^3]^{1/2}\} = \ln (K_b^{int}) - Q_b^{int} / RT$	(ec. 9)
$\ln [T.(1-\Delta L/L_0)^4 \cdot d(\Delta L/L_0)/dT] = \ln (K_v^{int}) - Q_v^{int} / RT$	(ec. 10)
$-\ln(1-P) = 378.\gamma.\Omega.D_v.(tf-t) / (G^3 \cdot k \cdot T)$	(ec. 11)
$\int [P^{1/2} / (1-P)] \cdot dP = 1000.\gamma.\Omega \cdot \delta.D_b (tf-t) / (G^4 \cdot k \cdot T)$	(ec. 12)
$\ln \{T.(1-\Delta L/L_0)^{-1} \cdot d(\Delta L/L_0)/dT \cdot [1-(L_f/L_0)^3 / (1-\Delta L/L_0)^3]^{1/2}\} = \ln (K_b^{int}) - Q_b^{int} / RT$	(ec. 13)
$\ln [T.(1-\Delta L/L_0)^{-1} \cdot d(\Delta L/L_0)/dT] = \ln (K_v^{int}) - Q_v^{int} / RT$	(ec. 14)
$d(\Delta L/L_0)/dT = [\gamma.\Omega / (k.c.T)] \cdot [D_v \cdot F_v(\Delta L/L_0) / G^3 + D_b \cdot F_b(\Delta L/L_0) / G^4]$	(ec. 15)
$\ln [d(\Delta L/L_0)/dT] = \ln (K_L^{re}) - Q_L^{re} / RT$	(ec. 16)
$\ln [T. (\Delta L/L_0)^2 \cdot d(\Delta L/L_0)/dT] = \ln (K_L^{sp}) - Q_L^{sp} / R.T$	(ec. 17)

En la tabla 2 se muestra el valor de las funciones $F_v(\Delta L/L_0)$ y $F_b(\Delta L/L_0)$, las cuáles son funciones de la contracción lineal $\Delta L/L_0$.

El proceso de **densificación con la presencia de una fase líquida** fue estudiado por Kingery [10] quien lo dividió en tres etapas, de acuerdo a los cambios que se detectan en su microestructura.

(a) En el "**proceso de reacomodamiento**", hay formación y flujo viscoso de un líquido que humecta las partículas, formando inicialmente cuellos líquidos entre ellas. Estos cuellos mantienen unidas a las partículas por

presión capilar, provocando alguna densificación. Durante esta etapa las partículas pueden rotar y deslizarse lubricadas por la capa de líquido entre ellas. La ecuación propuesta para la densificación por sinterizado viscoso utilizada para dilatómetrías VCC es dada por Cutler [11], a partir del modelo de Frenkel [1]. La misma es presentada aquí como ec.(16), donde: $K_L^{re} = \gamma / (G.c.\eta_0)$, siendo η_0 el factor preexponencial de la viscosidad $\eta = \eta_0 \cdot \exp(+Q/RT)$.

(b) El "proceso de solución-precipitación" está caracterizado por la mayor solubilidad del sólido en el líquido, en los puntos de contacto entre las partículas, debido a la mayor presión existente en dichos puntos con respecto al resto de la superficie sólida. Esto permite la transferencia de material lejos de estos puntos de contacto y, de esta forma, producir un acercamiento entre los centros de las partículas (densificación). Además, las partículas más pequeñas se disuelven en el líquido y se redepositan sobre las más grandes (maduración Ostwald), pues son más solubles en el líquido por poseer una energía superficial mayor debido a su pequeño radio de curvatura. Para

la etapa de solución-precipitación, González Oliver et al. [12] obtuvieron la expresión del comportamiento densificatorio, (ec. 17), adaptada para una experiencia de VCC, con: $K_L^{sp} = 32.k_1. \delta D_o. C_o. \gamma_v . \Omega / (k_2.R .c.G^4)$, donde: k_1 y k_2 son constantes geométricas y C_o es la solubilidad inicial del sólido en el líquido.

(c) Finalmente, durante el "proceso de coalescencia" se observa una disminución en la velocidad de densificación, provocada por la formación de un esqueleto sólido. Este último proceso se observa en los sistemas donde el líquido no penetra completamente entre los granos.

TABLA 2. Valores de F_v y F_b de la (ec. 15) en función de la contracción $\Delta L/L_o$.

Etapa	$F_v(\Delta L/L_o)$	$F_b(\Delta L/L_o)$	Modelo
inicial	$21 / (\Delta L/L_o)$	$11 / (\Delta L/L_o)^2$	Johnson
intermedia	$\frac{112 (1-\Delta L/L_o)^4}{(L_f/L_o)^3}$	$\frac{287 (1-\Delta L/L_o)^4}{[1 - (L_f/L_o)^3 / (1-\Delta L/L_o)^3]^{1/2}}$	Coble
intermedia	$126 (1-\Delta L/L_o)$	$\frac{333 (1-\Delta L/L_o)}{[1 - (L_f/L_o)^3 / (1-\Delta L/L_o)^3]^{1/2}}$	Johnson

Es de notar que existen otras teorías que podrían explicar, para un dado sistema, la sinterización medida, entre las cuales se menciona aquí un modelo de la mecánica del continuo que trata la compresión irreversible de un cuerpo poroso sujeto a una presión exterior [20]. Sin embargo de acuerdo al análisis de densificaciones, usando los mecanismos clásicos (como los descritos en este trabajo) y el recién mencionado de la mecánica del continuo, en el sistema WC-Co bajo vacío, tanto en el rango de estado sólido (hasta unos 1175°C) como en el rango de aplicabilidad del proceso de densificación mediante la acción de una fase líquida (entre aproximadamente 1200 y 1400°C) se obtienen resultados muy diferentes [20]. Mientras que los análisis clásicos entregan energías de activación razonables y sugieren rangos de temperatura compatibles con procesos muy probables, aquellos de la mecánica del

continuo tienden a dar una sola energía de activación para todo el rango de temperatura y un valor absoluto para dicha energía de difícil de interpretación en términos de mecanismos conocidos.

MATERIALES Y METODOLOGÍA

El material utilizado en este trabajo es un polvo comercial de $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (SSC Inc.). Al mismo se le adicionó un 1% en peso de ligante (Polyvinyl Butyral, $PM \approx 150K$).

Los compactos de YBCO fueron conformados por prensado uniaxial en una matriz de diámetro $\phi = 8,10$ mm. La presión utilizada en todos los casos fue de 100 MPa. La altura de los compactos fue de unos 2 mm.

La medición simultánea de la variación longitudinal de los compactos y la temperatura, se realizó por medio de un dilatómetro Theta de

tipo vertical (modelo Dilatronics II). Se efectuaron dos clases de ensayos dilatométricos: (i) a velocidad de calentamiento constante (VCC) de 5°C/min y (ii) tratamientos isotérmicos (ISO) que consistieron en llevar al compacto a 5°C/min hasta la temperatura a la cual se mantuvo constante ($\pm 2^\circ\text{C}$) durante el ciclo isotérmico. Las dilatométrías VCC e ISO se realizaron con el palpador del dilatómetro ejerciendo una leve presión (≈ 10 kPa) sobre las muestras. Se utilizaron dos atmósferas de tratamiento, (i) flujo dinámico de oxígeno: $p_{\text{O}_2} = 1$ atm y (ii) aire estático: $p_{\text{O}_2} = 0,21$ atm. De manera complementaria, se realizaron sobre el polvo comercial de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, corridas simultáneas de ATD-TG, en un equipo Netzsch modelo STA-409, bajo similares condiciones de calentamiento y atmósfera a las realizadas en las dilatométrías.

RESULTADOS Y ANÁLISIS

Sinterización de compactos Y:Ba:Cu= 1:2:3 (caso VCC)

Los autores [13] estudiaron la densificación de compactos cerámicos de YBaCu-123 a través de dilatométrías a velocidad de calentamiento constante (VCC) e isotérmicas (ISO). En este último caso, siguiendo un trabajo previo de Poisl y Chaklader [14].

Sobre las curvas dilatométricas a VCC = 5°C/min, se aplicaron los modelos descritos anteriormente [1-12] para determinar los principales mecanismos que conducen a la densificación del compacto. Las energías de activación en la etapa intermedia del sinterizado se calcularon por medio de los dos modelos, de Coble y de Johnson. Los resultados mostraron energías de activación levemente inferiores ($\approx 10\%$) para el ajuste por el modelo de Johnson. Las ecuaciones dadas por este modelo, debido a su mayor simplicidad y a la menor propagación de errores de cálculo, son las seleccionadas en este trabajo. En la Fig. 2 se presentan las curvas dilatométricas ($\Delta L/L_0$) de los compactos de 123 en aire y O_2 . En la misma se grafican las velocidades de contracción: $d(\Delta L/L_0)/dT$, las cuáles son utilizados para los cálculos de las energías de activación. En estas figuras también se muestran las curvas de ATD-TG obtenidas bajo similares condiciones de calentamiento a la que fueron realizadas las dilatométrías con el objetivo de obtener una correlación entre los eventos detectados en ambos ensayos.

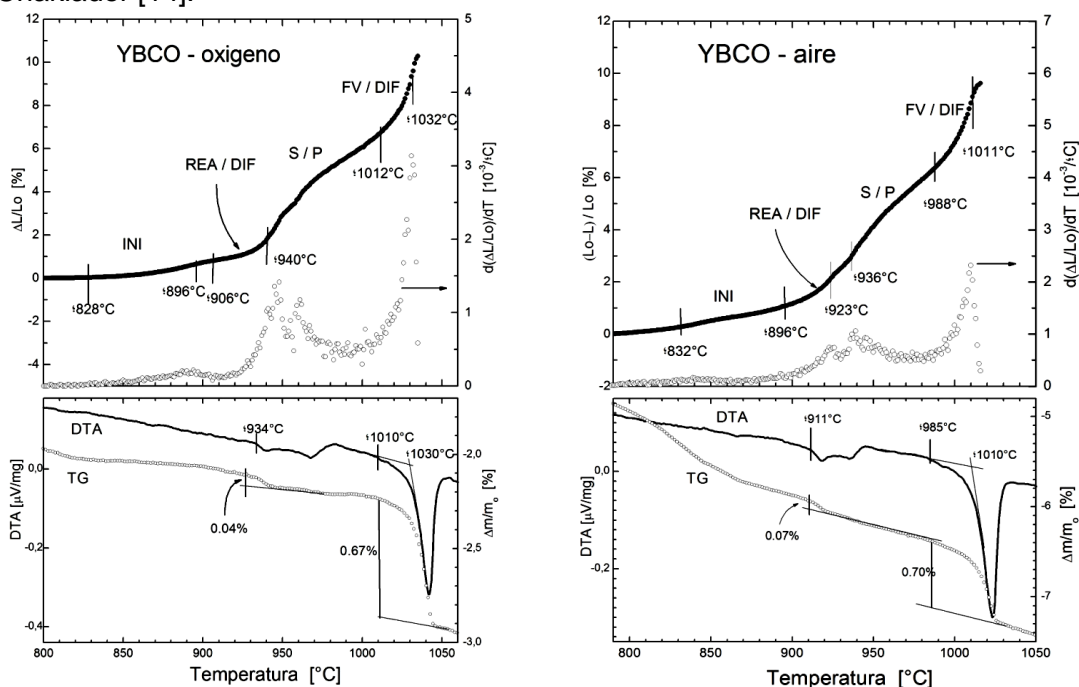
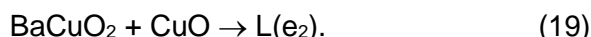
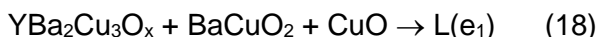


Figura 2. Curvas dilatométricas y de ATD-TG del 123 bajo atmósferas de (a) oxígeno y (b) aire.

Los dos picos endotérmicos, previos a la descomposición peritética (reacción m_1 : $YBa_2Cu_3O_x \rightarrow Y_2BaCuO_5 + L(m_1)$), son asociados con las reacciones eutécticas e_1 y e_2 , dadas por:



Un ejemplo del ajuste en la etapa inicial del sinterizado del YBCO en aire, tanto por borde de grano (ec.5), como por volumen (ec.6), se muestra en la Fig. 3, tal que se obtienen representaciones lineales aceptables entre 830°C y 895°C. En este rango el mecanismo etapa inicial con difusión por volumen sería el más probable debido a su menor energía de activación.

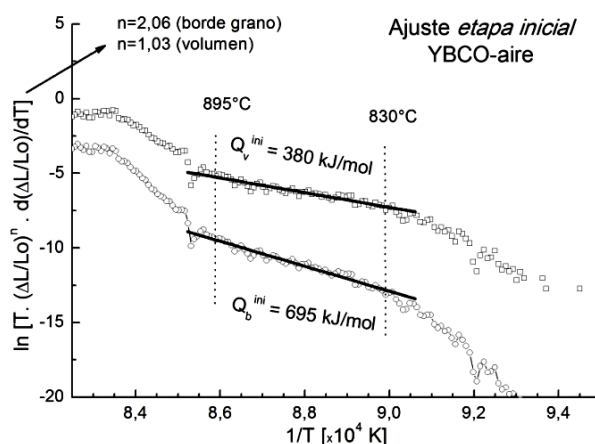


Figura 3. Ejemplo de ajuste para la etapa inicial basado en el modelo de Cutler y Young.

De las curvas dilatométricas de la figura 2 y aplicando los modelos de sinterización, fueron identificadas cinco zonas de densificación y sus respectivos mecanismos dominante. Las mismas se resumen en la Tabla 3.

TABLA 3. Zonas de sinterización (con mecanismos más probables) identificadas durante la densificación del YBCO-123.

Zona	oxígeno ($pO_2 = 1,0 \text{ atm}$)			aire ($pO_2 = 0,21 \text{ atm}$)		
	$\Delta L/L_0$ (%)	$T_i - T_f$ (°C)	Q (kJ/mol)	$\Delta L/L_0$ (%)	$T_i - T_f$ (°C)	Q (kJ/mol)
1 (INI)	0,2 – 1,6	823 - 908	500	0,3 – 1,7	827 - 894	380
2 (REA/DIF)	1,7 – 3,2	913 - 935	770	1,8 – 3,1	901 – 921	1200
3 (S-P)	3,6 – 7,9	938 - 1001	230	3,3 – 8,4	922 – 989	210
4 (FV/DIF)	8,0 – 9,6	990 – 1014	250	7,3 - 9,1	972 - 997	250
5 (FV/DIF)	9,7 – 12,6	1015 - 1027	1100	9,0 – 12,1	995 - 1013	800

Los valores de las contracciones ($\Delta L/L_0$) determinados para los cinco zonas son similares en ambas atmósferas. Sin embargo, los rangos de temperatura ($T_i \rightarrow T_f$) asociados con estas zonas están desplazados $\sim 10\text{-}20^\circ\text{C}$ hacia mayores temperaturas cuando la atmósfera de trabajo es 100% O_2 . En cada zona, uno o dos mecanismos de sinterización se presentan como dominantes. Por ejemplo, la zona 1 corresponde al estado inicial de sinterizado (INI), donde el mecanismo de difusión por volumen

es el dominante. Por otro lado, la zona con la mayor densificación (zona 3) es dominada por el mecanismo de densificación por solución-precipitación (S-P). La presencia de líquido es justificada por las reacciones e_1 y e_2 detectadas por ATD-TG (Fig. 2).

En la zona 2, el mecanismo de reacomodamiento de fase líquida (REA) compite con aquellos de difusión de estado sólido (DIF) y crecimiento de granos. Es importante notar, que los granos de YBCO-123 crecieron tras la

reacción eutéctica e1, generando un líquido que dispara el proceso de solución-precipitación. Este líquido no solo promueve el proceso de crecimiento de grano sino que también produce un aumento en la relación de aspecto de los granos [15, 16]. De esta manera, la presencia de granos alargados de 123 [13] fue un indicio de que un sinterizado por fase líquida se está desarrollando en el rango 940-990°C bajo flujo de O₂.

En las zonas 4 y 5 dos mecanismos compiten: difusión por borde de grano (DIF) con crecimiento de grano y flujo viscoso (FV). En particular, la aceleración de la contracción antes de la temperatura de descomposición peritética del 123 puede deberse a la presencia de un líquido, pero también puede ser explicado por un fenómeno de “ablandamiento” o “creep viscoso de los cristales a temperaturas cercanas al punto de fusión (m₁). Esto hace que ambos mecanismos estén operando y compitiendo, es decir, por un lado un crecimiento de granos y por el otro un “ablandamiento” viscoso (o tipo creep) de los granos sólidos existentes para temperaturas cercanas a la de fusión peritética.

Comparando las energías de activación calculadas bajo ambos tipos de atmosferas, la zona 5 (previa a la descomposición peritética) presenta una mayor facilidad para la sinterización/densificación (menor energía de activación) cuando p(O₂) = 0,21 atm, es decir bajo atmósfera de aire.

A la temperatura correspondiente a la descomposición peritética m₁, para la que se

produce una pérdida de masa $\Delta m/m_o \approx 0,7\%$ (pico endotérmico con T_{onset} = 1026-1028°C), el compacto detiene su rápida contracción y a mayores temperaturas, la contracción continúa a una menor velocidad. En este estado, el líquido peritético L(m₁) y su interacción con la fase sólida Y₂BaCuO₅ (conocida como 211), domina el mecanismo de densificación o colapso (ablandamiento) del sistema, como es discutido a continuación, donde la zona de reacción peritética es analizada por medio de un estudio dilatométrico a temperatura constante (ISO).

Descomposición peritética del YBa₂Cu₃O_x (caso ISO).

Para alcanzar un mejor entendimiento del comportamiento de la descomposición peritética del YBCO-123, en [17] se estudió el comportamiento de contracción alrededor de esta particular reacción. Por medio de curvas de ATD-TG en atmósfera de aire y O₂ se establecieron las temperaturas de inicio (onset) de dicha reacción de descomposición (Tm₁). Así, para el YBCO-aire: Tm₁ \cong 1000°C y para YBCO-O₂: Tm₁ \cong 1020°C. Tomando L_i como la longitud de la muestra a la temperatura donde se inicia la contracción: 740°C (123-aire) y 775°C (123-O₂); entonces justo antes del ciclo isotérmico, los compactos alcanzaron una contracción fraccional ($\Delta L/L_i$) cuyos valores se muestran en la Tabla 4.

TABLA 4. Contracción fraccional de los compactos previo al ciclo isotérmico.

compacto	T _{iso} [°C]	$\Delta L/L_i$ [%]	compacto	T _{iso} [°C]	$\Delta L/L_i$ [%]
YBCO-aire	1000	8,6	YBCO-O ₂	1020	9,5
	1010	12,4		1030	15,6
	1020	13,3		1040	15,1

A partir de estos valores se destaca una mayor contracción del YBCO bajo flujo de O₂. En este artículo se presenta la discusión de las curvas de contracción obtenidas en [17] para compactos 123 ensayados en aire a T_{iso} = 1000°C y en O₂ a T_{iso} = 1020°C.

En la Fig. 4 se grafica el comportamiento de contracción de ambos compactos hasta la T_{iso} y el posterior ciclo isotérmico. 28

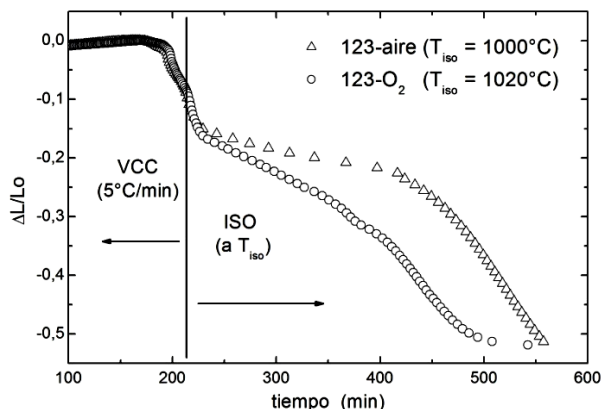


Figura 4. Contracción isotérmica del compacto 123 en aire (1000°C) y en O₂ (1020°C).

Se realizaron ajustes sobre las gráficas de $\ln(\Delta L/L_i)$ vs. $\ln(t_{iso})$. De estos ajustes se extrajo el exponente (m) que afecta a la variable temporal en cada uno de los estados de la curva. Estos valores se muestran en la Tabla 5 junto el factor pre-exponencial y el intervalo de tiempo t_{iso} corresponde al tiempo que la muestra permanece a la temperatura T_{iso} .

TABLA 5. Valores extraídos de las curvas $\ln(\Delta L/L_i)$ vs. $\ln(t_{iso})$.

atmósfera (T _{íso})	m	pre-exp.	t _{íso} [min]
aire (1000°C)	1,00	- 4,95	0 - 7
	0,30	- 3,52	10 - 200
	2,30	- 14,18	200 - 300
O ₂ (1020°C)	1,04	- 4,90	0 - 6
	0,32	- 3,43	10 - 70
	1,48	- 9,03	150 - 250

A partir de estas curvas, tres pendientes fueron distinguidas: el primer estado es caracterizado por una pendiente $m \cong 1$, el segundo por $m \cong 1/3$, y el tercero por un exponente $m > 1$. Considerando el primer estado como una deformación viscosa, la ecuación de Frenkel [1] predice que la contracción de un compacto será lineal con el tiempo, de acuerdo con la expresión:

$$\frac{\Delta L}{L_i} = \frac{\gamma \cdot t}{2a \cdot \eta} \quad (20)$$

Donde γ es la tensión superficial, a es el radio promedio de las partículas esféricas y η es la viscosidad del material. Es decir, la densificación corresponde a un flujo viscoso, o a algún mecanismo de creep, para los primeros 7 minutos a $T_{iso} = 1000^\circ\text{C}$ (en aire) y para los primeros 6 minutos a $T_{iso} = 1020^\circ\text{C}$ (en O₂).

Pasados alrededor de 7 minutos, en ambas atmósferas las pendientes disminuyen a un valor $m \approx 0,3$ y se considera que la deformación es ahora controlada por otro mecanismo. De acuerdo a Griffith et al. [18], las partículas de 211, durante la descomposición en el rango peritético, se nuclean en los bordes de grano de las partículas de 123, crecen en tamaño y disminuyen en número, mientras que mantienen su volumen constante ($\approx 33\%$ del volumen total). Esto es también observado por microscopía electrónica en [12]. De acuerdo al fenómeno de "coarsening" de las partículas de 211 se ajusta bien a la siguiente ley de crecimiento:

$$\langle r \rangle^3 - \langle r_o \rangle^3 = K \cdot t = \left[\frac{8 \cdot \sigma \cdot V_m^2 \cdot C \cdot D}{9 \cdot R \cdot T} \right] \cdot t \quad (21)$$

Donde $\langle r \rangle$ es el radio promedio de la partícula de fase 211 transcurrido un tiempo t , $\langle r_o \rangle$ es el tamaño de partícula inicial, σ es la energía interfacial 211/liquido, V_m es el volumen molar de 211, C es la concentración de itrio en el líquido peritético, D es el coeficiente de difusión de la especie limitante de la velocidad (en este caso: itrio), R es la constante de los gases y T es la temperatura absoluta.

La dependencia temporal de la densificación $\Delta L/Lo \propto t^{1/3}$ resulta ser la misma que la dependencia temporal $\langle r \rangle = K^{1/3} \cdot t^{1/3}$ (derivada de la (ec. 21) y válida para el "coarsening" de las partículas de 211). Así, la velocidad de densificación y el crecimiento de grano de las partículas de 211 tienen una dependencia temporal de $1/t^{2/3}$. Si la velocidad de densificación es tomada como $\propto 1/\eta(t)$, ver (ec. 20), la viscosidad debería aumentar como $t^{2/3}$. Asumiendo que $k = K(T)^{1/3}$ también controla la densificación de acuerdo a $\Delta L/Lo \propto k \cdot t^{1/3}$, es posible comparar los comportamientos de 123 en aire y en O₂. En este régimen de $t^{1/3}$ se encuentra que $\Delta L/L_i = 32 \times 10^{-3} \cdot t^{0,32}$ (para 1020°C-O₂) y $\Delta L/L_i = 29 \times 10^{-3} \cdot t^{0,30}$ (para 1000°C-aire), dando a entender un



mayor valor del factor k para la atmósfera de O_2 . Nakamura et al. [19] midieron una mayor solubilidad de itrio en el líquido peritético bajo una atmósfera 100% O_2 que para muestras tratadas bajo 21% O_2 . Así, de la ec.21, el valor de C debería ser mayor para el compacto bajo 100% O_2 . Esto está en acuerdo con el mayor valor de k obtenido bajo atmósfera de O_2 puro.

Finalmente, para tiempos mayores a 150 minutos a $1020^\circ C$ (en O_2) y 200 minutos a $1000^\circ C$ (en aire), la velocidad de contracción aumenta marcadamente. Quizás en este punto el fundido escurre fuera del compacto. En este caso, se considera que la presencia de itrio en el líquido ha sido saturada (difusión de las partículas más pequeñas hacia las más grandes), lo que puede provocar que este líquido no humecte las partículas de 211 y fluya fuera del compacto.

CONCLUSIONES

A través del uso de curvas dilatométricas de compactos de $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ realizadas a velocidad de calentamiento constante (VCC), se analizaron los diferentes mecanismos de densificación que operan en diferentes etapas del sinterizado en estado sólido y con presencia de fase líquida. Las mismas permitieron establecer las etapas de densificación y asociarlas a un mecanismo dominante. Se destaca la importancia de la presencia de una fase líquida para conducir la densificación del sistema YBCO-123 entre $940-990^\circ C$. A temperaturas previas a la reacción de descomposición de la fase 123, la contracción de los compactos es gobernada por la difusión por volumen (etapa intermedia) y por flujo viscoso. Esto es interpretado como una región de temperaturas donde existe un notable crecimiento de granos 123, pero que a su vez estos granos están sufriendo un "ablandamiento" con características similares al mecanismo de flujo viscoso.

Un estudio comparativo de la descomposición peritética del $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, bajo atmósfera de aire y oxígeno, se basó en dilatométricas a temperatura constante (ISO). Este estudio permitió distinguir tres estados de contracción: el primero asociado a una densificación por

flujo viscoso, el segundo debido a un coarsening de partículas de 211 y el tercero al exudado de líquido peritético.

Se destaca que la aplicación de estos modelos de densificación resultó ser una herramienta importante para describir el comportamiento de sinterización / densificación del sistema $YBa_2Cu_3O_x$, tanto bajo atmósfera de aire como de O_2 puro. Las mismas se complementaron muy bien con los resultados de ATD-TG y de microestructura (no mostrados en este trabajo). Por último remarcamos la potencialidad de los mecanismos clásicos en explicar los mecanismos físicos actuantes, casi sin ambigüedades, durante la mayor parte de las curvas densificadoras.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece al CONICET por becas doctorales y al menos dos PIA de apoyo financiero que permitieron realizar estas investigaciones. Se agradece al Grupo de Bajas Temperaturas Superconductividad, Centro Atómico Bariloche, por la financiación para la compra de partes principales del dilatómetro Theta Inc./USA.

REFERENCIAS

- [1] J. Frenkel, "Viscous flow of crystalline bodies under the action of surface tension", J. Phys. (USSR), 9 (5) (1945), pp. 385-391.
- [2] D.L. Johnson, "New method of obtaining volume, grain-boundary, and surface diffusion coefficients from sintering data", J. Appl. Phys. 40 (1) (1969), pp. 192-200.
- [3] W.S. Young, I.B. Cutler, "Initial sintering with constant rates of heating", J. Am. Ceram. Soc., 53(12) (1970), pp. 659-663.
- [4] R.L. Coble, "Sintering crystalline solids". Part I. Intermediate and final state diffusion models, J. Appl. Phys. 32(5) (1961), pp. 787-792.
- [5] An introduction to ceramic science, editado por D.W. Budworth, 1st edition (1970) Pergamon Press.
- [6] R.L. Coble, "Intermediate-state sintering: Modification and correction of a lattice-diffusion model", J. Appl. Phys. 36 (5) (1965), pp. 23-27.



- [7] R.L. Coble, T.K. Gupta, "Sintering and related phenomena", editado por G.C. Kuczynski et al., Gordon and Breach, NY, (1967), pp. 423-443.
- [8] C. Genuist, J.M. Haussonne, "Sintering of BaTiO₃: dilatometric analysis of diffusion models and microstructure control", *Ceramics International*, 14 (1988), pp. 169-179.
- [9] D.L. Johnson, "A general model for the intermediate stage of sintering", *J. Am. Ceram. Soc.*, 53 (10) (1970), pp. 574-577.
- [10] W.D. Kingery, "Densification during sintering in the presence of a liquid phase". Part I. Theory, *J. Appl. Phys.* 30(3) (1959), pp. 301-306.
- [11] I.B. Cutler, "Sintering of glass powders during constant rates of heating", *J. Am. Ceram. Soc.*, 52(1) (1969), pp. 14-17.
- [12] C.J.R. González Oliver, J.E. Fiscina, E.A. Oliber, D. Russo, D.A. Esparza, "Kinetics of the sintering of superconducting YBa_{2-x}Sr_xCu₃O_{7-y}", *Termochim. Acta*, 203 (1992), pp. 353-360.
- [13] E.R. Benavidez, C.J.R. González Oliver, "Sintering mechanisms in YBa₂Cu₃O_{7-x} superconducting ceramics", *J. Mater. Sci.*, 40 (2005), pp. 3749-3758.
- [14] W.H. Poisl, and A.C.D. Chaklader, "Solid-state sintering of YBa₂Cu₃O_x in different oxygen partial pressures", *J. Am. Ceram. Soc.*, 76 (1993), pp.1177-1184.
- [15] M.F. Imayev, D.B. Kazakova, A.N. Gavro, A.P. Trukhan, "Grain growth in a YBa₂Cu₃O_{7-x} superconductive ceramics", *Physica C*, 329 (2000), pp. 75-87.
- [16] L.C. Stearns, M.P. Harmer, H.M. Chan, "Effect of liquid phase on the sintering of heterogeneous YBa₂Cu₃O_{6+x} compacts", *J. Am. Ceram. Soc.*, 74 (1991), pp. 2175-2179.
- [17] E.R. Benavidez, O. de Sanctis, J.E. Fiscina, C.J.R. González Oliver, "Densification and decomposition of YBa₂Cu₃O_{7-y} ceramic, and Ag-YBa₂Cu₃O_{7-y} cermet compositions in the peritectic range", *J. Mater. Sci. Lett.*, 19 (2000), pp. 307-310.
- [18] M.L. Griffith, R.T. Huffman, J.W. Halloran, "Formation and coarsening behavior of Y₂BaCuO₅ from peritectic decomposition of YBa₂Cu₃O_{7-x}", *J. Mater. Res.*, 9 (1994), pp. 1633-1643.
- [19] M. Nakamura, C. Krauns Y. Shiohara, "Oxygen partial pressure dependence of the yttrium solubility in Y-Ba-Cu-O solution", *J. Mater. Res.*, 11 (1996), pp.1076-1081.
- [20] C.J.R. González Oliver, E.A. Álvarez, J.L. García, "Kinetics of densification and grain growth in ultrafine WC-Co composites", *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 59 (2016), pp. 121-131.