SINTERIZACION EN ESTADO SOLIDO

C.BAUDIN
J.S. MOYA
Instituto de Cerámica y Vidrio C.S.I.C., Arganda del Rey (Madrid).

RESUMEN

Se hace un detallado análisis desde el punto de vista termodinámico del proceso de sinterización en estado sólido.

Se estudian críticamente los diferentes modelos propuestos en la literatura desde Kuczynski hasta el momento presente. Finalmente se analizan y discuten las ventajas de las técnicas no isotermas frente a las isotermas tradicionalmente utilizadas en los modelos clásicos.

SUMMARY

An extensive analysis fron a thermodynamics point of view of the solid state sintering process has been made. The different models reported in the literature from Kuczynski up to date are critically studied. Finally the advantages of nonisothermal techniques versus the isothermal way normally used in the sintering clasic models have been analized and discussed.

RESUME

On fait un analyse détaillé du point de vue thermodynamique du processus de sythérisation en état solide.

On étudie d'une façon critique les différentes modèles proposés dans la litérature depuis Kuczynski jusqu'a présent. Finalement on analyse et discute les avantages des techniques non isothermes face à les isothermes utilisées tradicionnellement dans les modèles classiques.

ZUSAMMENFASSUNG.

Verfasser berichten aus thermodynamischer Sicht über eine eingehende analytische Untersuchung des Sinterprozesses im festen Zustand.

Die in der Literatur von Kuczynski bis zur Gegenwart vorgeschlagenen Modelle werden einer Kritischen Prüfung unterzogen. Abschliessend werden die Vorteile der nicht-isothermischen Vergahren gegenüber den üblicherweise in den klassischen Modellen verwendeten isothermischen Prozessen untersucht und erörtert.

1. INTRODUCCION

Si un ordenamiento de partículas con una composición en equilibrio de una sola fase es sometido a una temperatura lo suficientemente alta para que los mecanismos de transporte de masa lleguen a ser operativos, las áreas de las interfases sólido-vapor comienzan a decrecer y a formarse simultáneamente interfases sólido-sólido. A este proceso se le define como sinterización. La fuerza conductora básica para que este proceso tenga lugar es el resultado de la reducción de la energía libre del sistema.

Si un compacto ideal formado por partículas de una sola fase cristalina se somete a temperaturas suficientemente elevadas para que varios mecanismos de transporte de masas tengan lugar, después de un tiempo suficientemente grande el compuesto es caracterizado por una red sólida y una fase de poros interconectados. Conforme va progresando la sinterización, la fase porosa llega a ser discontínua y, eventualmente, eliminada. En este punto toda el área interfacial sólido-vapor ha sido eliminada y el compacto ha alcanzado su correspondiente densidad teórica. Esta situación, sin embargo, en la mayoría de los casos no constituye una configuración de mínima energía libre, puesto que las superficies internas (bordes de grano) pueden generalmente continuar migrando en el sentido de decrecer su área hasta alcanzar una configuración de mínima energía que corresponde con unos bordes de grano planos (1-3). En el caso ideal el movimiento de los bordes de grano puede continuar hasta que todas las superficies internas sean eliminadas obteniéndose finalmente un monocristal.

En los sistemas reales a menudo se obtienen densidades menores que la teórica durante el proceso de sinterización, debido a que los poros pueden ser aislados en el interior de los granos como consecuencia de la movilidad de los bordes de grano. Aunque la energía libre no ha alcanzado su valor mínimo en tales sitemas, el cambio de energía libre con el tiempo llega a ser tan pequeño que en la práctica se puede suponer que el proceso de sinterización ha finalizado.

Para explicar el fenómeno complejo de la sinterización de un compacto se han propuesto en la literatura varios modelos idealizados que describen por aproximación alguna etapa del proceso de sinterización.

El objeto de este trabajo consiste en analizar de forma detallada los modelos que más incidencia han tenido en el conocimiento de la sinterización en estado sólido.

2. FUERZA CONDUCTORA PARA EL PROCESO DE SINTERIZACION

Desde el punto de vista termodinámico la sinterización es un proceso térmicamente activado durante el cual un sistema particulado con una cierta composición química, en el equilibrio disminuye su energía libre total al decrecer la relación entre los tamaños de las áreas interfaciales sólido-vapor y sólido-sólido.

El cambio en la energía libre del sistema, cuando las superficies interfaciales varían, se puede expresar de la forma:

$$\delta G_{sit} = \delta \int \gamma_{sv} \, d A_{sv} + \delta \int_{ss} d A_{ss} \qquad [1]$$

donde Asv y Ass son las áreas de las superficies interfaciales sólido-vapor y sólido-sólido respectivamente y γ_{sv} y γ_{ss} las tensiones superficiales de estas superficies.

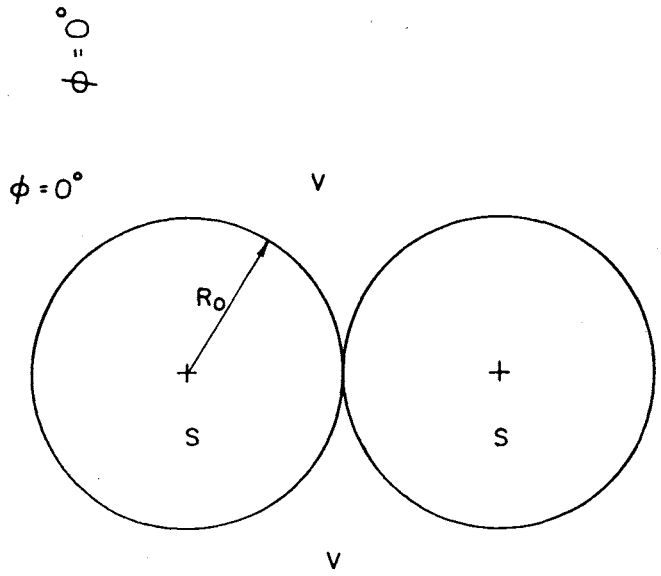

Figura 1.– Esferas tangentes. Angulo diedro cero.

La ecuación [1] indica que la variación de la energía libre viene dada por dos términos: el primero, debido al cambio en el área de contacto sólido-vapor, negativo, y el segundo debido al cambio en el área de contacto sólido-sólido, positivo. Cuando la suma de ambos términos es negativa es cuando hay sinterización.

En el caso sencillo de dos esferas homogéneas en contacto (4) (figs. 1 y 2) y asumiendo que las tensiones superfiiales son isótropas, caso que no ocurre en los sistemas reales pero que es útil para la comprensión cualitativa del proceso, la condición de equilibrio del sistema viene expresada por la relación:

$$\gamma_{SS} = 2\,\gamma_{SV} \cos\frac{\phi_e}{2} \qquad [2]$$

donde ϕ_e es el ángulo diedro de equilibrio.

En cualquier otro estadío del proceso el ángulo diedro ϕ será distinto de ϕ_e y el sistema tenderá a alcanzar ϕ_e. Por tanto, la fuerza conductora del proceso de sinterización podrá expresarse de la forma:

$$F_C = 2\,\gamma_{SV} \cos\frac{\phi_e}{2} - 2\,\gamma_{SV} \cos\frac{\phi}{2} \qquad [3]$$

El ángulo diedro de equilibrio ϕ_e para cada material viene dado por su relación γ_{SS}/γ_{SV}. Es esta relación pues la que determina si los poros se cierran totalmente o no. Por ejemplo, para el caso de un empaquetamiento c.c.c. en el plano (1,1,1) (fig. 3), para que se cierren totalmente los poros se tienen que formar ángulos diedros de unos 60°, lo que correspondería a una relación γ_{SS}/γ_{SV} del orden de 1,732. Si en el material γ_{SS}/γ_{SV} es mayor que esta cantidad, no desaparecerían totalmente los poros ya que se alcanzaría el ángulo diedro de equilibrio antes de que ello ocurra. Si por el contrario la relación γ_{SS}/γ_{SV} es menor que 1,732 no hay razón termodinámica que se oponga a la desaparición total de la porosidad.

Otra posible fuerza conductora del proceso surge cuando se forma un cuello al irse interpenetrando las dos esferas, como indica la figura 4. En este caso, aún habiéndose alcanzado el ángulo de equilibrio, la curvatura inversa de la superficie del cuello produce un gradiente de las vacantes en la forma:

$$\mu_4 > \mu_3 > \mu_2 > \mu_1$$

lo que conduce a un transporte de masa en dirección 1→2→3→4 hasta conseguir la igualdad en los potenciales. Si durante este proceso se pierde el ángulo diedro de equilibrio, una vez igualados los potenciales químicos comienza un transporte de masa encaminado a alcanzarlo.

3. MODELOS PROPUESTOS

Durante los últimos años se ha experimentado un gran avance en el conocimiento del proceso de sinterización y se ha puesto en evidencia la importancia del papel que desempeñan en la sinterización factores tales como la energía superficial del material, el transporte de masa y los límites de grano. Sin embargo no ha sido propuesta una teoría cuantitativa y cualitativa válida, esto es debido principalmente al hecho de que no se conocen con exactitud los cambios geométricos que ocurren durante el proceso ni todos los factores que intervienen.

Han sido propuestos en esencia dos tipos de modelos. Unos estudian el problema de la difusión de materia en sistemas geométricos simples resolubles analíticamente, como el caso de una esfera y una placa o dos esferas. Los otros modelos estudian el compacto como un todo contínuo, considerando, en general, el proceso dividido en tres etapas:

a) **Etapa inicial**, durante la cual se forma un cuello entre las partículas, la porosidad es abierta, esto es: los poros están interconectados y no hay crecimiento de grano. La mayor parte de la contracción del compacto ocurre durante esta etapa.

b) **Etapa intermedia**, durante la cual la porosidad sigue siendo abierta pero ya hay crecimiento de grano. La contracción continua aunque en menor grado que en la etapa inicial. Esta etapa termina cuando se desconectan los poros.

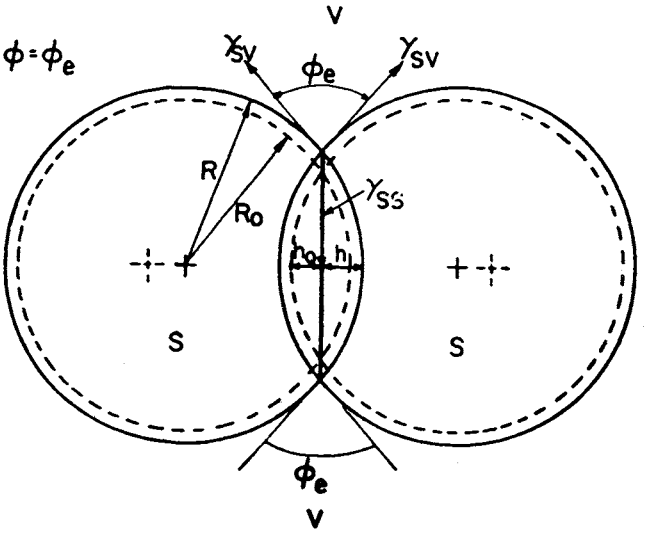

Figura 2.– Formación de los ángulos diedros de equilibrio.

c) **Etapa final**, los poros están aislados, situados en los vértices de los granos. El crecimiento de grano continúa y los poros van disminuyendo hasta desaparecer.

Coble, (5) que fue el primero que habló de estas tres etapas, introdujo un estado final alternativo consecuencia de un crecimiento irregular y demasiado temprano de los granos, el cual no tiene tratamiento teórico debido precisamente a su irregularidad.

En los sistemas ideales los bordes de los granos no empezarían a moverse hasta que todos los poros estuvieran

aislados. En los sistemas reales sin embargo, la presencia de un rango de tamaños y formas de las partículas, la anisotropía de las energías interfaciales y superficiales y la inhomogeneidad en el empaquetamiento de las partículas, hace que el crecimiento de grano ocurra antes de que los poros estén aislados.

En general se han tenido en cuenta seis mecanismos de transporte de masa para la descripción del proceso: flujo viscoso, flujo plástico, difusión volumétrica, evaporación-condensación, difusión por borde de grano y difusión superficial (fig. 5). Los mecanismos más estudiados han sido difusión volumétrica y por borde de grano.

El primer modelo fue propuesto en 1949 por Kuczynski (6), quien estudió el problema de la sinterización de un cilindro de plata sobre una placa del mismo material (fig. 6), sus hipótesis eran las siguientes:

1) El crecimiento del cuello tiene lugar mediante un mecanismo de difusión de vacantes dentro del mismo.

2) El radio del cilindro no varía con lo que la distancia entre la placa y el cilindro permanece constante.

3) La superficie del cuello es cilíndrica.

Obtuvo la siguiente relación entre los radios x del cuello, r de esfera, el tiempo t y la temperatura T:

$$\frac{x^m}{R^n} = F(T)\,t \qquad [4]$$

donde F(T) es una función únicamente de la temperatura. El mecanismo de transporte dominante venía determinado por el valor de los exponentes n y m siendo:

$n = 2$ $m = 1$ para flujo viscoso
$n = 3$ $m = 1$ para evaporación-condensación
$n = 5$ $m = 2$ para difusión volumétrica
$n = 7$ $m = 3$ para difusión superficial

Kuczynski observó experimentalmente (7) la sinterización de placas y esferas de plata y cobre concluyendo que el mecanismo de transporte dominante era la difusión

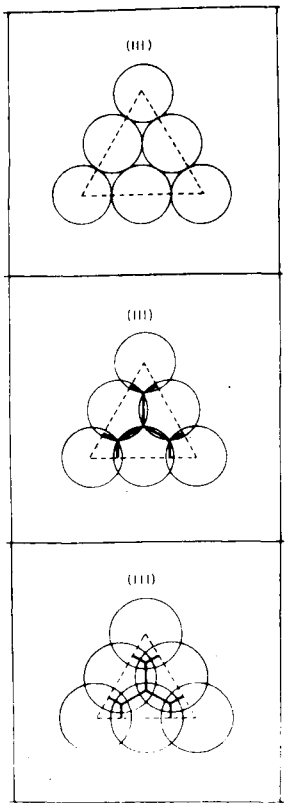

Figura 3.– Plano (III), empaquetamiento ccc.

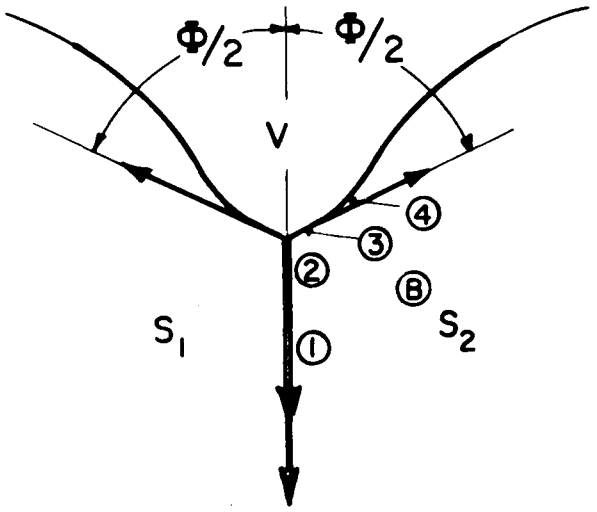

Figura 4.– Formación del cuello entre las partículas. Explicación en el texto.

volumétrica y que la difusión superficial era también importante sobre todo si las esferas eran pequeñas. Este modelo sin embargo no es válido más que para una etapa muy inicial de la sinterización. Las aproximaciones hechas son muy drásticas y no es comparable con la alta actividad de los polvos cerámicos, los cuales sinterizan mucho más rápido y con diferentes mecanismos de transporte de masas. Posteriormente Kingery y Berg (8) propusieron un modelo cuya geometría eran pares de esferas en contacto, la intercara entre ellas actuaba como sumidero de vacantes. Los átomos se difundían radialmente desde la intercara hasta la superficie del cuello con lo cual crece el cuello, los centros de las partículas se aproximan y el compacto contrae. La geometría de deste modelo está indicada en la figura 7. Los mecanismos de transporte considerados por dichos autores eran flujo plástico y difusión volumétrica. El transporte de material tenía lugar desde la intercara al cuello. El flujo de material se debía al gradiente del potencial químico creado por la presencia de la curvatura inversa del cuello.

Coble (9) utilizó también esta geometría pero considerando posible la difusión por borde de grano además de la volumétrica.

Así Kingery, Berg (8) y Coble (9) llegaron a expresiones que relacionaban la variación de las dimensiones lineales del compacto $\frac{\Delta L}{Lo}$ a una cierta temperatura T, con el tiempo t durante la etapa inicial del proceso de sinterización de la forma:

$$\left(\frac{\Delta L}{Lo}\right)^{n+1} = \frac{K\,D\,\gamma\,\Omega\,t}{K\,T\,r^m} \qquad [5]$$

siendo,

K = Constante que depende de la geometría del sistema.
D = Coeficiente de difusión del mecanismo predominante.
γ = Tensión superficial del material.
Ω = Volumen de las vacantes.
T = Temperatura absoluta.
K = Constante de Boltzman.
r = Radio de la partícula.
m,n =constantes

m = 3 para la difusión volumétrica.
m = 4 para la difusión interfacial.

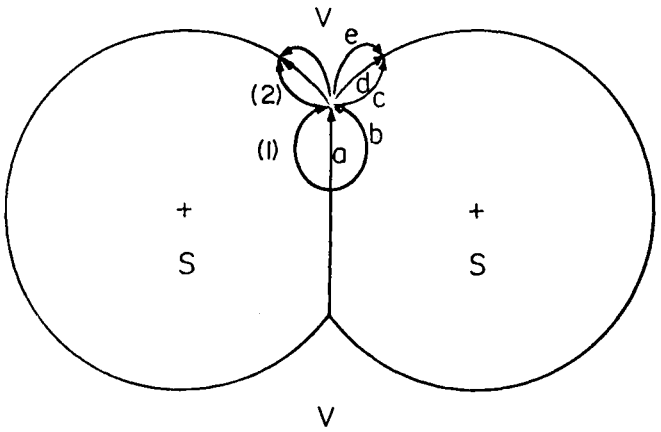

Figura 5.– Diferentes mecanismos de transporte. a) Difusión por borde de grano. b) Difusión volumétrica. c) Difusión volumétrica. d) Difusión superficial. e) Evaporación - condensación.

Fueron obtenidas más ecuaciones de este tipo pero con distintas constantes, dependiendo de la geometría asumida, por Johnson y Cutler (10), Cabrera (11) y Bannister (12).

En todos estos modelos se supone que un sólo mecanismo de transporte es el responsable del proceso. De todos ellos se desprende que una representación log $\frac{\Delta L}{Lo}$ frente al tiempo a una temperatura T determinada daría una recta de pendiente $\frac{1}{n+1}$ que permitiría reconocer el mecanismo dominante y calcular el coeficiente de difusión.

Sin embargo, el conocimiento de la variación de las dimensiones lineales del compacto con el tiempo no es suficiente para determinar el mecanismo. La posible distribución irregular de diferentes formas y tamaños de las partículas del compacto influirá en la dependencia temporal. Además, incluso en el caso de un compacto formado por partículas todas iguales y de geometría conocida, más de un mecanismo de transporte pueden actuar a la vez dando una línea recta en la representación log $\frac{\Delta L}{Lo}$ frente a t. Johnson y Clarke (13) por ejemplo vieron, al sintetizar partículas de plata muy pura y tamaños bastante uniformes, que la responsable del proceso era una combinación de difusión volumétrica e interfacial.

Johnson (14) analizó el caso en el que las difusiones volumétrica, interfacial y superficial tomaban parte en el proceso simultáneamente y obtuvo unas relaciones que permitían calcular los coeficientes de difusión volumétrica e interfacial a partir de medidas simultáneas del tamaño del cuello y la interprenetración de partículas en aquellos casos en que la sección del cuello formado por ellas fuera circular o rectangular, y concluyó que, mecanismos como la difusión superficial que no contribuían a la contracción del compacto, no influían en estos coeficientes. La ecuación que obtuvo es la siguiente:

$$\frac{x^3 P}{(x+\rho\cos\alpha)}\, y^{\circ} = \frac{3\,\gamma\,\Omega\,Dv}{k\,T}\,A + \frac{3\gamma\,\Omega\,\delta\,Di}{k\,T} \qquad [6]$$

donde:

A = Superficie del cuello por unidad de longitud.
γ = Tensión superficial del material.
Di = Coeficientes de difusión volumétrica interfacial.
b = Anchura de la región activa en la intercara.
K = Constante de Boltzman.
T = Temperatura absoluta.
ρ,α,x,δ = Representados en la figura 8.

Bannister (12) propuso una modificación al modelo de Johnson incluyendo, en la ecuación que describe la etapa inicial del proceso de sinterización, un parámetro ajustable experimentalmente, que evaluara los posibles efectos de la geometría de la zona de contacto entre las partículas.

El problema de la distribución irregular de los tamaños de las partículas fue estudiada por Coble (15) en el caso de una distribución lineal y otra bidimensional. Lo que se hacía normalmente a la hora de tratar los datos experimentales mediante la ecuación (5) era sustituir el tamaño de partícula τ por un promedio entre los tamaños de las partículas existentes con pesos según su abundancia, sustituyendo así el sistema por otro formado por partículas todas iguales. Coble (15) al estudiar las distribuciones mencionadas anteriormente vio que el tamaño de las partículas cuyo sistema se comportaría equivalentemente al real, durante la primera etapa de la sinterización, dependía de si el mecanismo de transporte dominante era difusión volumétrica o interfacial y que en cualquiera de los dos casos era menor que el promedio citado. Este hecho, pensó Coble, era el responsable de que los coeficientes de difusión teóricos necesarios para conseguir una cierta velocidad de contracción del compacto fueran mayores que los obtenidos experimentalmente.

El caso de una distribución tridimensional de partículas no ha sido todavía resuelto matemáticamente. Una solución numérica al problema ha sido abordada por G. Tomandl (28).

Antes de pasar a comentar los modelos propuestos para las etapas intermedia y final de la sintetización, es interesante reseñar una corrección propuesta por Johnson y Culter (16) a la ecuación [5] y aplicada (10) con éxito por dichos autores a la sinterización de la alúmina. Se observó que al representar log $\frac{\Delta L}{Lo}$ frente a log t, a partir de los datos obtenidos experimentalmente, no se obtenía una recta sino una gráfica en la cual, para valores pequeños de $\frac{\Delta L}{Lo}$ y del tiempo t, existe un tramo curvo. Johnson y Cultler atribuyeron este efecto a posibles errores en la determinación de $\frac{\Delta L}{Lo}$ causados por distintos valores del coeficiente de dilatación térmico del material antes y después de calentarlo y en la determinación exacta del instante t = 0 en el cual empieza el compacto a contraerse.

Para evitar el error en la medida de la contracción sustituyeron ΔL por Lo-L donde Lo está medido antes de calentar el compacto. Para evitar el error en el tiempo introdujeron una corección δt.

Si la desviación de las isotermas experimentales del comportamiento teórico era debida al tiempo se obtiene una ecuación de la forma:

$$L = Lo\left[1 - \left(\frac{K\,\gamma\,\Omega\,D}{kTr^m}\right)^{\frac{1}{n+1}} (t-\delta t)^{\frac{1}{n+1}}\right] \qquad [7]$$

En el caso de que hubiera un error en la medida de L, la expresión sería:

$$L = (Lo \quad \delta L)\ [1 \quad \frac{K\gamma\Omega D}{kTr^m}^{\frac{1}{n+1}} (t \cdot \delta)^{\frac{1}{n+1}}] \quad [8]$$

Ambas ecuaciones conducen a una recta. El valor de δt se estima empíricamente como la corrección que hay que hacerle a los tiempos experimentales para linealizar la función. δL es la diferencia entre Lo y el valor de L para $t - \delta t = o$ que se obtiene extrapolando a partir de los datos experimentales.

El primero que propuso un modelo para las etapas intermedia y final de la sinterización fue Coble (5), modelo que estudiaremos con más detalle debido a su utilidad práctica y gran aceptación en la literatura.

3.1. Modelo de Coble para la etapa intermedia y final de la sinterización

Coble parte de las siguientes suposiciones:

1) Durante esta etapa los poros y los granos no varían en su forma pero sí en su tamaño.

2) La forma de la porosidad se puede aproximar por un cilindro contínuo coincidente con las aristas de tres granos en todo momento.

3) La forma de los granos es la del poliedro de Kelvin. Este poliedro está formado a partir de un octaedro cortando sus seis vértices a 1/3 de la longitud de la arista y tiene 36 aristas, 24 vértices, 8 caras de forma exagonal y 6 de forma cuadrada (fig.9). Un sistema formado por estos poliedros llena de forma compacta el espacio.

4) La disminución de la porosidad se debe a un flujo de vacantes desde los poros hasta los bordes de grano.

5) Si lp es la longitud de las atristas del grano y r el radio de los poros, la fracción de porosidad por unidad de volumen es:

$$p = \frac{1/3\,(36\,\pi\, lp\, r^2)}{8\sqrt{2}\quad lp^3} = 1{,}06\ \frac{r^2}{lp^2} \qquad [9]$$

El considerar la forma de todos los poros igual, lo cual no ocurre en la realidad debido a la anisotropia de las energías superficiales, conduce a velocidades de sinterización mayores que las reales pero no influye en los aspectos cualitativos. La forma de los granos es también importante pero un estudio exhaustivo de la distribución de formas de los granos es, aparte de irresoluble en la mayor parte de los casos, innecesaria ya que introduce correcciones de orden muy pequeño frente a otras suposiciones que es obligatorio hacer. Partiendo de estas premisas Coble, obtiene unas ecuaciones que relacionan la variación de fracción de poros con el tiempo para los casos de difusiones volumétrica y a través de borde de grano.

3.2. Difusión volumétrica

Coble considera uniforme el flujo de vacantes por unidad de área de la intercara (borde de grano) y la ecuación de difusión de la que parte es la del calor en un cilindro conductor calentado eléctricamente y cuya superficie está fría. El flujo por unidad de longitud del cilindro:

$$\frac{J}{1} = 4\,\pi\, D_V\, \Omega\, \Delta C \qquad [10]$$

donde:

D_V = Coeficiente de difusión de las vacantes.
Ω = Volumen de una vacante.
ΔC = Incremento de la concentración de vacantes.

La longitud de difusión es equivalente al diámetro del cilindro y supone que la posibilidad que tiene el flujo de vacantes de diverger inicialmente aumenta el flujo en un factor dos. Así:

$$\frac{J}{2r} = 2\,.\,4\,\pi\,.\,D_V\,\Omega\,\Delta C \qquad [11]$$

Este flujo está dividido entre dos granos por cada cara, como el poliedro tiene catorce caras, el flujo de volumen de vacantes por poliedro:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{14}{2} J = 112\,.\,\pi\,.\,\Delta V\,.\,\Omega\,.\,\Delta C\,.\,r \qquad [12]$$

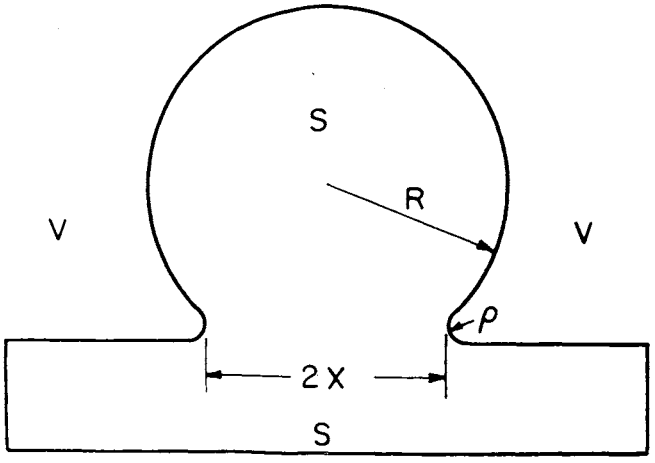

Figura 6.– Geometría del modelo de Kuczynski.

la variación en la concentración de vacantes la expresa de la forma:

$$\Delta C = Co\,.\,\gamma\,.\,\Omega / kT \qquad [13]$$

γ = energía superficial
K = constante de Boltzman
T = Temperatura

donde se ha considerado la concentración de vacantes en el borde de grano Co, igual a la existencia en una interfase sólido-vapor plana y sin tensiones.

El coeficiente de difusión volumétrica D viene dado por: $D = D\gamma\Omega Co$, sustituyendo en (12) queda:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{112\,\pi\,\gamma\,\Omega}{kT} \qquad [14]$$

la integral de dV es igual a la porosidad por poliedro, luego :

$$\frac{1}{3}\,.\,36\,lp\,\pi\,r'^2 \Big]_{r'}^{o} = -\int_t^{tf} \frac{112.\pi}{kT}\,\gamma\Omega\,dt^1 \qquad [15]$$

siendo

r' = para t' = t
r' = para t' = t_f

integrando y reagrupando términos se obtiene la expresión:

$$r^2 = \frac{28}{3} \frac{\gamma . \Omega}{lp^3 kT} (t_f - t) \qquad [16]$$

luego

$$P \simeq \frac{10 D \gamma \Omega}{lp^3 k T} (t_f - t) \qquad [17]$$

t_f = tiempo para el cual P = O

esta ecuación es válida hasta que el poro contraiga a r = 0, o comience un crecimiento discontínuo de los granos o la fase porosa se vuelva discontínua.

3.3. Difusión por borde de grano

En este caso el tratamiento general es el mismo salvo que la longitud media de difusión es la anchura de la intercara W.

El coeficiente de difusión por borde de grano viene dado por: $Di = Di_V \Omega \gamma$

La ecuación de difusión es básicamente la misma

$$\frac{dV}{dt} = J = 4\pi \, Div \, W \frac{\Omega^2 \gamma Co}{k T r} \qquad [18]$$

y la porosidad:

$$P = [2 \frac{Di W \gamma \Omega}{l^3 k T} (t_f - t)]^{2/3} \qquad [19]$$

3.4. Modelo de Coble para la etapa final del proceso de sinterización

En esta etapa los poros ya están aislados, las suposiciones de Coble son las siguientes:

1) La forma de los granos sigue siendo la misma que en la etapa anterior.

2) Los poros son esféricos y están situados en los vértices de los granos compartidos por cuatro de éstos. En todos los vértices hay poros.

3) El flujo lo aproxima por el existente entre dos superficies esféricas concéntricas obtenido por Le Claire.

$$J = 4\pi D_V \Delta C \frac{rb . ra}{rb - ra} \qquad [20]$$

r_b: radio menor
r_a: radio mayor

4) El volumen de los poros es: $Ve = \frac{4}{3} \pi re^3$

donde re es el radio del poro esférico.

En cada uno de los 24 vértices de un poliedro hay un poro compartido por cuatro poliedros, luego en este caso la fracción de poros es:

$$Pe = \frac{\pi}{\sqrt{2}} \frac{re^3}{lp^3} \qquad [21]$$

Para valores pequeños de r_a Coble normaliza los radios y toma $r_b = 1$, $r_b - r_a \simeq 1$, esto es válido si la porosidad cambia desde un 2% en volumen hasta cero. La ecuación obtenida para la variación de la porosidad con el tiempo es:

$$Pe = \frac{6\pi}{\sqrt{2}} \frac{D \gamma \Omega}{lp^3 k T} (t_f - t) \qquad [22]$$

en caso de que no se pueda considerar $r_b \gg r_a$:

$$\frac{ra^3}{3} - \frac{ra^4}{4rb} = (\frac{3D \gamma \Omega}{k T}) t \qquad [23]$$

sin embargo Coble no utiliza esta última ecuación ya que el cambio en la velocidad de densificación que introduce es una disminución en un factor dos si se asimila el primer término de la ecuación (23) a Pe y estas ecuaciones sólo dan un orden de magnitud del proceso.

Los modelos dados por las ecuaciones [22] y [17] son cualitativamente iguales y los factores numéricos no se diferencian tampoco mucho, lo que quiere decir que la velocidad de contracción del compacto no varía significativamente al pasar de porosidad abierta a cerrada.

Según este modelo al representar la porosidad frente al tiempo para una temperatura T determinada se debía obtener una línea recta. Allison, Murray (17), Clark, Cannon y White (18) habían visto marcadas no linealidades y la existencia de puntos finales de densificación con densidades inferiores a la teórica. Coble (19) asume que esta no correspondencia entre los datos experimentales con los teóricos derivados de su modelo era debida a que en las ecuaciones [22] y [17] la porosidad depende del tamaño de grano al

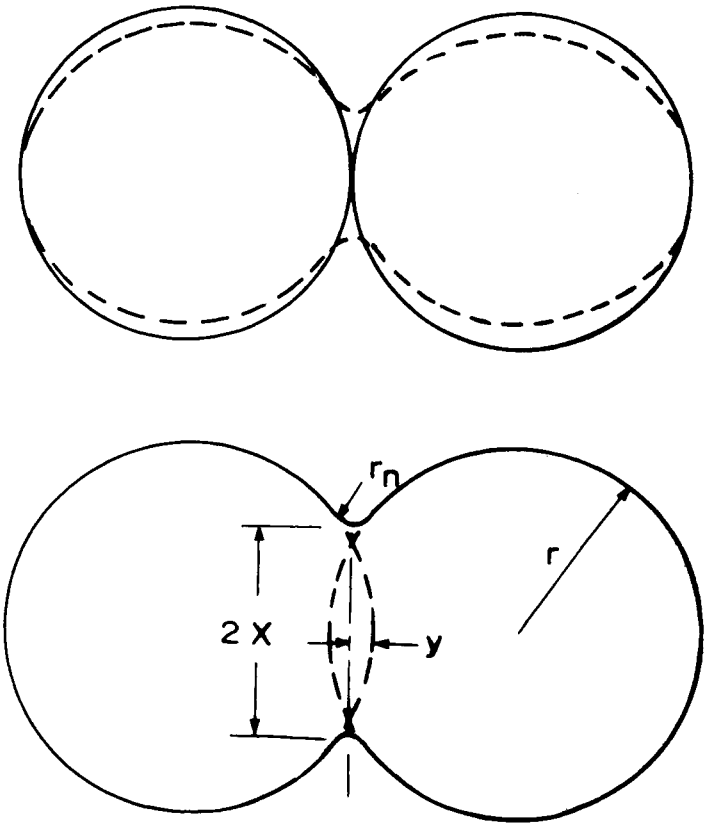

Figura 7.– Geometría del modelo de sinterización de partículas esféricas.

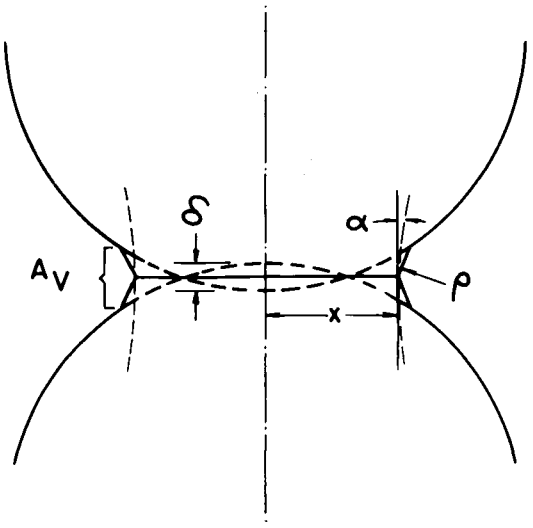

Figura 8.– Modelo de Johnson.

cubo $(lp)^3$ tomado como constante. Como lp no es constante se hace necesario introducir su variación temporal en la ecuación. Coble (19) fue el primero que midió simultáneamente la variación de la densidad y del tamaño de grano con el tiempo en condiciones isotermas con la alúmina. La variación con el tiempo del tamaño de grano se puede expresar:

$$lp^3 - lpo^3 = At \qquad [24]$$

Coble no supo cómo justificar esta dependencia. Kingery y Francois (20) obtuvieron una relación similar basándose en un modelo en el cual los poros se movían con los bordes de grano a una velocidad inversamente proporcional a su diámetro.

Para estadíos adelantados del proceso $lp \gg lp_o$, la ecuación [24] se puede aproximar por:

$$lp^3 = At \qquad [25]$$

Las ecuaciones [17] y [22] se pueden expresar como:

$$P = \frac{ND\gamma\Omega}{lp^3 kT}(tf - t) \qquad [26]$$

donde N es una constante numérica. Coble derivó esta ecuación respecto al tiempo obteniendo:

$$\frac{dP}{dt} = -\frac{ND\gamma\Omega}{lp^3 kT} \qquad [27]$$

y luego sustituyó lp en [27] a partir de [25]:

$$\frac{dp}{dt} = -\frac{ND\gamma\Omega}{kT\,At} \qquad [28]$$

integrando esta ecuación queda:

$$P\Big]_{P_o}^{o} = -\frac{ND\gamma\Omega}{AkT}\,Lnt\Big]_{to}^{tf} \qquad [29]$$

Esta relación se ajusta a los datos experimentales obtenidos por Coble para la alúmina, pero sin embargo en su obtención hay un error matemático señalado por primera vez por Jorgensen (29). Al diferenciar con respecto al tiempo la porosidad P a temperatura constante, la energía superficial γ y el coeficiente de difusión D son constantes por serlo la temperatura, pero no así el tamaño de grano lp^3 que Coble toma como constante y, después de derivar, introduce su dependencia frente al tiempo.

Pask y Wong (4), basándose en consideraciones termodinámicas, obtuvieron esta misma ecuación de Coble sin el problema del error matemático.

3.4. Modelo de Pask y Wong

Pask y Wong (4) encontraron ecuaciones para representar el estadío intermedio del proceso de sinterización al cual subdividieron en dos etapas. Para ellos la etapa considerada generalmente como etapa inicial es la etapa preliminar. Llaman etapa inicial a aquella durante la cual la porosidad es contínua y abierta y sin crecimiento de grano, y etapa intermedia a la que se caracteriza por que la porosidad sigue siendo abierta pero ya hay crecimiento de grano. Consideran que durante la sinterización ocurren dos procesos:

Proceso 1). Transporte de masa a través de la intercara hacia la región de contacto sólido-sólido-vapor (punto triple) debido a la existencia de un gradiente de potencial químico producido por no haberse alcanzado los ángulos diedros de equilibrio.

Proceso 2). Transporte de masa desde el punto triple hasta la superficie libre, este transporte se debe al gradiente en el potencial químico que crea la curvatura inversa del cuello.

La sinterización estaba controlada por el proceso más lento. Los dos procesos están representados en las figuras 12 y 13.

Si el proceso 2) es el dominante, al ser su fuerza conductora la existencia de la curvatura inversa, el incremento de la concentración de vacantes que había que introducir en la ecuación del flujo sería:

$$C = \frac{Co\,\Omega\,\gamma}{kTr} \qquad [30]$$

donde todos los factores tienen el mismo significado que antes. La ecuación que representa la variación con el tiempo de la porosidad es:

$$P - Po = \frac{-A\,Dv\,\Omega\,\gamma}{m\,kT}\,Ln\,\frac{t}{to} \qquad [31]$$

donde D_V es el coeficiente de difusión volumétrica, la cual es en este caso la que interviene.

A = constante numérica.

γ, Ω, kT = tienen el mismo significado que en los otros modelos.

m = constante numérica definida por

$$N^3 = \frac{1}{mt}$$

donde esta ecuación representa la variación con el tiempo del número de huecos interconectados por unidad de volumen ($N \simeq \frac{1}{G}$) siendo G = tamaño medio de grano.

En el caso en el que el proceso (1) sea el dominante, tendremos:

$$\Delta C = \frac{2\,Co\,\Omega}{kT}\left[\frac{2\gamma(Cos\,\frac{\phi}{2} - \cos\frac{\phi e}{2})}{r}\right] \qquad [32]$$

Pask y Wong, después de realizar un tratamiento matemático obtienen las siguientes ecuaciones:

– Para la etapa inicial del proceso en la que N permanece constante

$$Tgh^{-1}\,[\,ap^{1/2}+b\,]-tgh^{-1}\,[\,a\,Po^{1/2}+b\,]=$$

$$=\frac{F\,Di\,\gamma\,W\,\Omega\,N^4}{k\,T}\,(t-to) \qquad [33]$$

– Para la etapa intermedia:

$$Tgh^{-1}\,[\,aP^{1/2}+b\,]-Tgh^{-1}\,[\,a\,Po^{1/2}+b\,]=$$

$$=\frac{F'\,\gamma\,Di\,\Omega\,W}{k\,T\,m^{4/3}}\,\left[\frac{1}{t^{1/3}}-\frac{1}{to^{1/3}}\right] \qquad [34]$$

a, b, F, F' = constantes numéricas
W = anchura de la intercara
Di = Coeficiente de difusión interfacial

Pask y Wong aplicaron este modelo a la sinterización de compactos de MgO y Moya y Pask (21) lo han aplicado a la sinterización de la alúmina.

4. APLICACION EXPERIMENTAL DE LOS DIFERENTES MODELOS. TECNICAS NO ISOTERMAS

Casi todos los estudios realizados sobre sinterización de compactos han utilizado técnicas isotermas. Todas las ecuaciones obtenidas se refieren a la variación de la densidad de un compacto con el tiempo a una cierta temperatura T.

El problema de las técnicas isotermas utilizadas para estudiar el proceso de sinterización es, aparte de su lentitud y de la necesidad de utilizar una muestra para cada temperatura, que con ellas no es posible observar los primeros momentos durante los cuales se produce la máxima velocidad de densificación. Por esta razón se ha tratado de utilizar técnicas experimentales no isotermas. La etapa que ha sido más estudiada mediante esta técnica es la inicial siendo posible evaluar todos los parámetros que se determinan tradicionalmente a través de experiencias isotermas.

4.1. Método de Dorn (22) para el estudio de la etapa inicial del proceso de sinterización.

Esta técnica consiste en determinar el efecto instantáneo que en la contracción de un compacto ejerce un salto pequeño en la temperatura. Si v_1 es la velocidad de contracción a la temperatura T_1 (°K) y v_2 a T_2 (°K) la energía de activación aparente del proceso responsable de la contracción es:

$$Q \simeq [R\,T_1T_2\,/\,(T_1-T_2\,]\,Ln\,\frac{v_1}{v_2} \qquad [35]$$

donde R es la constante de los gases.

4.2. Método de la velocidad constante de calentamiento para el estudio de la etapa inicial del proceso de sinterización.

Este método consiste en calentar la muestra a velocidad constante $a = \frac{dT}{dt}$, la elección de este régimen de calentamiento es debida a su fácil tratamiento analítico a partir de las ecuaciones obtenidas para esta etapa y para experiencias isotermas.

Young, Rasmussen y Cutler (23-24), obtuvieron a partir de la ecuación general para las experiencias isotermas la relación:

$$\frac{d(\frac{\Delta L}{Lo})}{dt}=K\exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)/\left(\frac{\Delta L}{KL_o}\right)^n \qquad [36]$$

donde K = cte para flujo viscoso y $K \simeq 1/T$ en los casos de difusión interfacial y volumétrica, ecuaciones que relacionan la contracción y la velocidad de contracción del compacto con la temperatura.

La hipótesis principal del tratamiento utilizado para técnicas no isotermas es que la velocidad de contracción del compacto a cualquier temperatura y grado de contracción es la misma para el caso isotermo que para el no isotermo. No hay prueba matemática de este hecho pero si evidencia experimental (24). Partiendo de esta hipótesis en (36) se hace un cambio dt = a dT.

Si Q y n permanecen constantes la ecuación (36) se puede integrar:

$$\left(\frac{\Delta L}{Lo}\right)^{n+1}=\left[\frac{(n+1)}{a}\right]\int_o^T K\exp\left(-\frac{Q}{R\theta}\right)d\theta \qquad [37]$$

y como $Q \gg RT$ la integración aproximada de [37](25-26) da como resultado la expresión:

$$\left(\frac{\Delta L}{Lo}\right)^{n+1}=[\,K\,RT^2\,(n+1)\,/\,a\,Q\,]\exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \qquad [38]$$

para obtener la ecuación que relaciona la velocidad de contracción con la temperatura se elimina $\frac{\Delta L}{Lo}$ entre [38] y [36].

$$\frac{d\left(\frac{\Delta L}{Lo}\right)}{dT}=(K/a)^{\frac{1}{n+1}}\,[Q/\,RT^2\,(n+1)]^{\frac{1}{n+1}}$$

$$\exp\left(-\frac{Q}{(n+1)\,R\,T}\right) \qquad [39]$$

Los distintos valores de n y k hacen necesarias representaciones gráficas diferentes según los experimentos, sin embargo, debido a la existencia del término exponencial con la temperatura en las ecuaciones [38] y [39] Young y Cutler (24) recomiendan gráficas del tipo:

$$Ln\left(\frac{\Delta L}{TLo}\right) \text{ ó } Ln\left[T\,\frac{d\left(\frac{\Delta L}{Lo}\right)}{dT}\right] \text{ frente a } \frac{1}{T}$$

mediante las cuales se puede determinar con suficiente exactitud el término $-\frac{Q}{(n+1)R}$ si el mecanismo de transporte de masa, o sea n, permanece constante. Young y Cutler (24) son partidarios de las gráficas utilizando los valores diferenciales porque piensan que son más sensibles, además, la utilización de los valores de la contracción arrastra siempre el error de determinación del instante inicial. Woolfrey y Bannister (25), sin embargo,

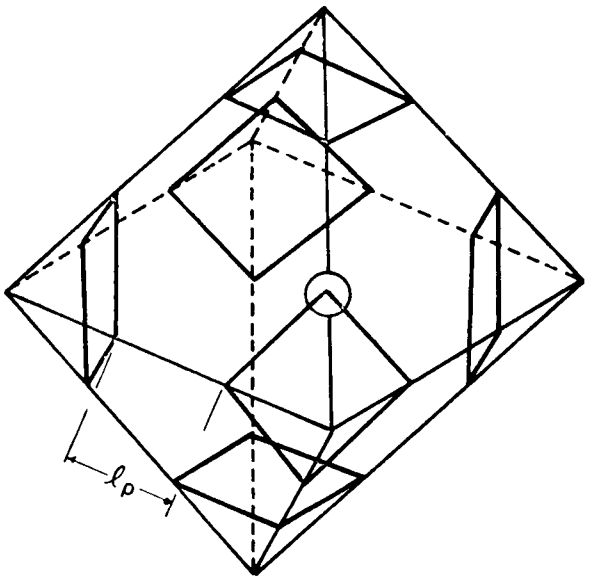

Figura 9.– Poliedro de Kelvin.

opinan que este problema puede ser evitado si las dimensiones del compacto son medidas de forma contínua con un dilatómetro desde temperaturas muy por debajo del comienzo de la contracción y prefieren las gráficas utilizando los valores de la contracción por tener éstas menos dispersión en los datos.

Para determinar n se representa $\text{Log}\frac{\Delta L}{Lo}$ frente a velocidad de calentamiento a una temperatura determinada obteniéndose una recta de pendiente $-\frac{1}{n+1}$

También ha sido utilizada una combinación de estos dos métodos la cual evita tener que utilizar varias velocidades de calentamiento. Consiste en determinar Q con el método de Dorn y $\frac{Q}{n+1}$ con velocidad constante y a partir de esto n.

Para el estudio de la etapa posterior a la inicial del proceso han sido mucho menos utilizadas técnicas no isotermas. Esto puede ser debido, en parte, a que el tratamiento analítico de esta etapa está mucho menos claro. La velocidad de densificación durante esta etapa se puede expresar, independientemente del mecanismo responsable, por medio de la siguiente ecuación empírica (26):

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{K \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) p^n}{kT} \qquad [40]$$

donde ρ y P son la densidad y la porosidad relativas respectivamente,

un cambio de variable en la ecuación (40) conduce a:

$$\frac{d\rho}{dT} \cdot a = \frac{K \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)}{kT} pn \qquad [41]$$

una representación de $\text{Log}\left[T\frac{d\rho}{dt}\right]$ frente a 1/T a densidad relativa ρ constante proporciona una línea recta de pendiente – Q/R si la energía de activación Q no cambia. Y una representación de $\text{Log}\ \frac{d\rho}{dT}$ para una determinada temperatura y diferentes velocidades de calentamiento frente a Log P proporciona el valor de n.

5. CONSIDERACIONES FINALES

Todas las teorías expuestas intentan explicar el proceso de sinterización partiendo de modelos sencillos. Los compactos reales por lo general son sistemas complejos, y en ellos hay que considerar no sólo la geometría, estereografía y estado superficial de las partículas, sino también el efecto de las impurezas que generalmente acompañan a todo material particulado y que puede desempeñar de hecho un importante y decisivo papel en el proceso de sinterización(22-28).

Una teoría unificada que considere todas las variables reales que intervienen en el proceso de sinterización esta aún por realizar. Los avacnes en estado sólido desde la aparición del primer modelo teórico de Kuczynski en el año 1940, han sido enormes y en el presente trabajo se ha intentado dejar constancia de ello. No obstante el camino por recorrer es todavía largo y constituye sin duda un permanente desafío para los científicos implicados en la ciencia de los materiales.

AGRADECIMIENTO

Este trabajo ha sido financiado por la Comisión Asesora de Investigación Científica y Técnica mediante la dotación Ref. 3171/79.

BIBLIOGRAFIA

1. ALEXANDER, B.H y BALLUFFI, R.W. Mechanism of sintering of copper. Acta Metall. 5 (1957), 666-67.
2. BURKE, J.E. Role of grain boundaries in sintering. J. Amer. Ceram. Soc. 40 (1957) 3, 80-85.
3. SEIGLE, L. Kinetics of high temperature processes. Edit. Techn. Press H.I.T. and Whiley, London 1.959.
4. WONG, B. y PASK, J.A. Models for kinetics of solid state sintering. J.Amer.Ceram.Soc. 62 (1979) 3, 138-146.
5. COBLE, R.L. Sintering crystalline Solids, I. Intermediate and final stage diffusion models. J. Appl. Phys. 32 (1961) 5, 138-146.
6. KUCZYNSKI, G.C. Self -diffusion in sintering metals powders. Trans. Am. Inst. Min. (Metall) Engrs. 185 (1949) 169-182.
7. KUCZYNSKI, G.C.Measurement of Self-diffussion of silver without radioactive tracers. J. Appl. Phys. 21 (1950), 632-637.
8. KINGERY, W.D. y BERG, M. Study of the initial stage of sintering solids by viscous flow, evaporation-condensation, and self-diffusion. J.Appl. Phys, 26 (1955) 1205-1212.
9. COBLE, R.L.. Initial sintering of alumina and hematite. J. Amer. Ceram.Soc. 41 (1958) 2, 55-62.
10. JOHNSON, D.L. y CUTLER, I.B. Diffusion sintering: I, Initial stage sintering models and their application to shrinkage of powder compacts. J.Am.Cer.Soc. 46 (1963) 11, 541-545.
11. CABRERA, N. Trans.Am.Inst.Min. (Metall) Engrs. (1950), 188.
12. BANNISTER, M.J. Shape sensitivity of initial sintering equations. J.Amer.Ceram.Soc. 51 (1968) 10, 548-553.

13. JOHNSON, D.L. y CLARKE, T.M., Acta Metall. 12 (1964) 1173-1178.
14. JOHNSON, D.L. New method of obtaining volume, grain-boundary, and surface diffusion coefficients from sintering data. J. Appl. Phys. 40 (1969) 1, 192-200.
15. COBLE, R.L. Effect of particle-size distribution on initial stage sintering. J.Amer.Ceram.Soc. 56 (1973) 9, 461-466.
16. JOHNSON, D.L. y CUTLER, I.B., Diffusion sintering II. 46 (1963) 11, 545-550.
17. ALLISON, F.B. y MURRAY, P. Acta Metall, 2 (1954) 483-487.
18. CLARK, P.W., CANNON, J.H. and WHITE, J. Further investigations on the sintering of oxides. Trans.Brit.Ceram.Soc. 52 (1953) 1-49.
19. COBLE, R.L. Sintering crystalline solids: II. Experimental test of diffusion models in powder compacts. J. Appl. Phys 32 (1961) 5, 793-799.
20. KINGERY, W.D. y FRANCOIS, B. The sintering of crystalline oxides, I. Interactions between grain-boundaries and pores, in sintering and related phenomena. Edit. Kuczynski, G.C., Jooten, N.A. y Gibbon, C.F. Gordon and Brech, N.Y. 471-498 (1967).
21. MOYA, J.S. y PASK, J.A., Influence of surface silica impurities on the sintering behaviour of alumina powders. 9th Inern. Symp. Reactivity of Solids. Cracovia 1980. Preprints pp. 343-347.
22. BACMANNT, J.T. y CIZERON, G. Dorn method in the study of initial phase of uranium dioxide sintering. J. Amer.Ceram.Soc. 51 (1968) 4, 209-212.
23. YOUNG, W.S. RASMUSSEN, G. y CUTLER, I.B. in "Ultrafine grain ceramics" Edit. Burke, J.J., Reed, N.L. y Volker Weiss. Syracuse University Press, Siracusa, N.Y. (1970) pp 185-205.
24. YOUNG, W.S. y CUTLER, I.B. Initial sintering with constant rates of heating. J.Amer.Ceram.Soc. 53 (1970) 12, 659-663.
25. WOOLFREY, J.L. y BANNISTER, M.J. Nonisothermal techniques for studying initial stage sintering, J.Amer. Ceram.Soc. 55 (1972) 8, 390-394.
26. WANG, D.N.K. Sintering of Al_2O_3 powder compact by hot stage scanning electron microscopy. Ph.D. Thesis, University of California, Berkeley 1976 LBL-5763.
27. PEELEN, J.G.J. Influence of MgO on the evolution of the microstructure of alumina. Mat.Sci.Res., 10 (1975) 443-453.
28. TOMANDL, G. Computer calculation of policrystalline ceramics, in Science of Ceramics.9 (1977) 158-167.
29. JORGENSEN, P.J. Modification of sintering kinetics by solute segregation in Al_2O_3. J.Amer.Ceram.Soc. 48 (1965) 4, 207-210.