

Engrosamiento anormal de partículas submicrónicas de BaTiO₃ durante la primera etapa de sinterización

A.C. CABALLERO, M. VILLEGAS, C. MOURE, P. DURAN, J. F. FERNÁNDEZ.

Departamento de Electrocerámica. Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC. 28500 Arganda del Rey, Madrid.

En el presente trabajo se aborda la descripción de los fenómenos observados durante la sinterización de partículas submicrónicas de BaTiO₃. Para ello se han realizado ensayos de dilatometría a 10°C/min hasta 1400°C. De acuerdo con el comportamiento observado en las curvas de contracción, se realizaron enfriamientos bruscos de muestras a diferentes temperaturas y se estudió la microestructura de las mismas mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) sobre superficies de fractura de dichas muestras. Durante el estado inicial de la sinterización de partículas submicrónicas de BaTiO₃ se produce un engrosamiento anormal de las mismas, llegando a doblar su tamaño original. Este fenómeno podría contribuir a la densificación del material de acuerdo con un mecanismo de engrosamiento y re-empaquetamiento.

Keywords: Sinterización inicial, engrosamiento, titanato de bario submicrónico

Abnormal particle coarsening during the first sintering stage of submicronic BaTiO₃.

The aim of the present paper is to describe the phenomena observed during sintering of submicronic BaTiO₃ particles. For this purpose, constant heating rate experiments have been done at 10°C/min up to 1400°C. According to the behaviour observed on the shrinkage curves, several samples were quenched at different temperatures and their microstructures on fracture surfaces were studied by SEM. During the initial sintering of submicronic BaTiO₃ particles, abnormal coarsening up to twice their initial size was observed. Such a coarsening could improve material densification by a coarsening-re-packing mechanism.

Keywords: Initial Sintering, Coarsening, Submicronic barium titanate

1. INTRODUCCION

Los materiales cerámicos basados en BaTiO₃ se utilizan en la fabricación de numerosos dispositivos electrónicos. La miniaturización de estos componentes plantea la necesidad de obtener materiales con microestructura homogénea y tamaño de grano pequeño. Por lo tanto, la posibilidad de obtener materiales con microestructuras submicrónicas o nanométricas supone un importante reto de gran trascendencia tecnológica (1). Además, este tipo de microestructuras puede originar cambios muy significativos en algunas propiedades de interés; un ejemplo muy conocido es el caso del BaTiO₃ denso policristalino, en el que una microestructura submicrónica maximiza la constante dieléctrica del material y posibilita la fabricación de condensadores más pequeños (2).

La principal dificultad para obtener este tipo de microestructuras consiste en controlar el crecimiento cristalino que tiene lugar durante la sinterización del material. Los polvos cerámicos nanométricos o submicrónicos pueden presentar un estado de agregación desfavorable que impide la obtención de densidades elevadas o propicia una microestructura muy heterogénea. Del mismo modo, el exceso de energía superficial que presentan con respecto a partículas superiores a 1 µm puede favorecer fenómenos como la difusión superficial que conducen al engrosamiento de las partículas (3). Dentro de este marco, el estudio de los mecanismos de sinterización de polvos finos ha cobrado un gran interés, ya que se han obser-

vado comportamientos sensiblemente diferentes a los descritos en la literatura para polvos más gruesos (4).

En el presente trabajo se aborda la descripción de los fenómenos observados durante la sinterización de partículas submicrónicas de BaTiO₃. Para ello se han analizado las curvas de densificación obtenidas mediante ensayos de dilatometría y se ha seguido la evolución microestructural del material en función de la temperatura y para tiempos de tratamiento cero.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El BaTiO₃ utilizado en el presente trabajo es un polvo comercial estequiométrico de elevada pureza con un tamaño de partícula promedio de 0.22 µm y una superficie específica de 7.8 m²/gr. La distribución de tamaños de partícula es muy estrecha, encontrándose el 90% de las partículas por debajo 0.7 µm (figura 1). Para evitar la presencia de grandes aglomerados, el polvo fue dispersado en alcohol isopropílico mediante agitación con una turbina de alta velocidad de cizalla (6000 rpm), secado y posteriormente tamizado. Los compactos en verde se obtuvieron mediante prensado isostático a 200 MPa. La sinterización se estudió mediante ensayos de dilatometría realizados a 10°C/min hasta 1400°C. De acuerdo con el comportamiento observado en las curvas de contracción, se realizaron

enfriamientos bruscos de muestras a diferentes temperaturas y sobre superficies de fractura de estas muestras, se estudió su microestructura mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

3. RESULTADOS Y DISCUSION

En la figura 2 se observan las curvas de contracción lineal y velocidad de contracción obtenidas con una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Los compactos en verde presentaron un valor de densidad del 53% respecto de la teórica ($D_t=6.02$) y tras el ensayo de dilatometría alcanzaron una densidad del 94%. Este valor, medido sobre las muestras por inmersión en agua coincide con el calculado a partir de la contracción total reflejada en las curvas. Al final del ensayo el tamaño de grano presentó un tamaño promedio en torno a 25 µm.

El material inicia la contracción a una temperatura ligeramente superior a 800°C, finalizando a una temperatura próxima a 1340°C. Se observa un aumento de volumen en torno a 1360°C/min, ya en el estado final de la sinterización cuyo origen no está identificado. La velocidad de contracción refleja claramente tres mecanismos diferenciados de densificación, aunque los dos que se observan a temperaturas mayores presentan un cierto grado de solapamiento.

La figura 3 muestra la evolución microestructural del material. Hasta 960°C la muestra densifica aproximadamente un 4% no observándose engrosamiento de las partículas. Sin embargo, entre 960 y 1080°C el tamaño de partícula prácticamente se dobla pasando a estar en el rango de 0.4-0.5 µm y la densidad se incrementa en este intervalo de temperaturas en un 7% aproximadamente (11% total de densificación con respecto al compacto en verde). Este resultado tiene gran relevancia no solo por la anormal magnitud del engrosamiento microestructural observado en el estado inicial de la sinterización, sino por el hecho de que parece contribuir al aumento de la densificación del material. Tradicionalmente las estrategias de sinterización descritas en la literatura se basan en el principio de competitividad entre los mecanismos que conducen al engrosamiento y los que producen un aumento de la densidad del

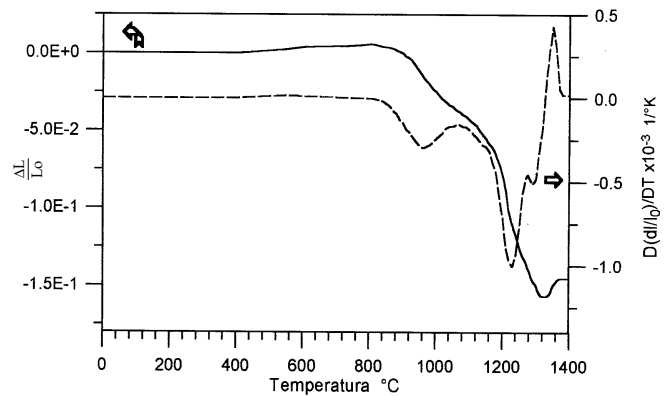


Figura 2. Curvas de contracción y velocidad de contracción obtenidas a 10°C/min.

material (5), sin embargo este hecho parece cuestionarse a la vista de los resultados que se observan en la sinterización de polvos submicrónicos y nanométricos. Chen y colaboradores (4) han propuesto un nuevo mecanismo de sinterización para polvos finos consistente en un proceso de re-empaquetamiento de las partículas asistido por un engrosamiento previo de las mismas, si bien no observaron un engrosamiento de magnitud comparable al que se ha observado en el presente trabajo con BaTiO₃.

La figura 4 muestra el resultado del análisis de la curva de contracción utilizando dos modelos diferentes. Para el estado inicial de la sinterización (<1100°C), dada la idoneidad de la morfología de las partículas se ha utilizado el modelo de Johnson (6), en el que para un mecanismo de contracción gobernado por la difusión por borde de grano se llega a la

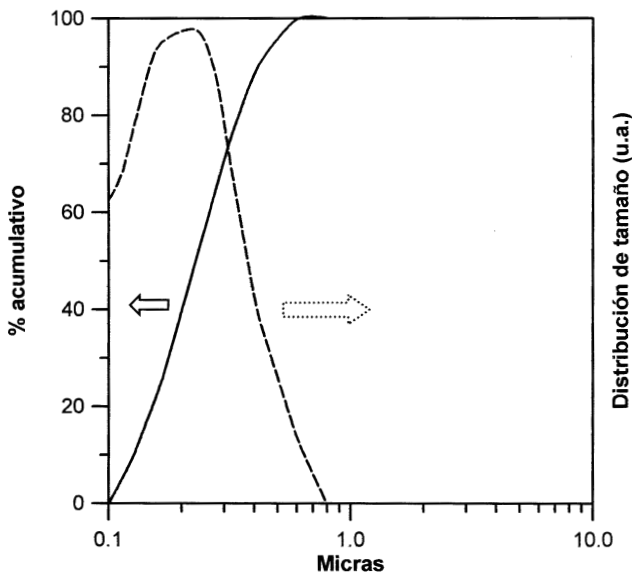


Figura 1. Distribución de tamaño de partícula del polvo de BaTiO₃ inicial.

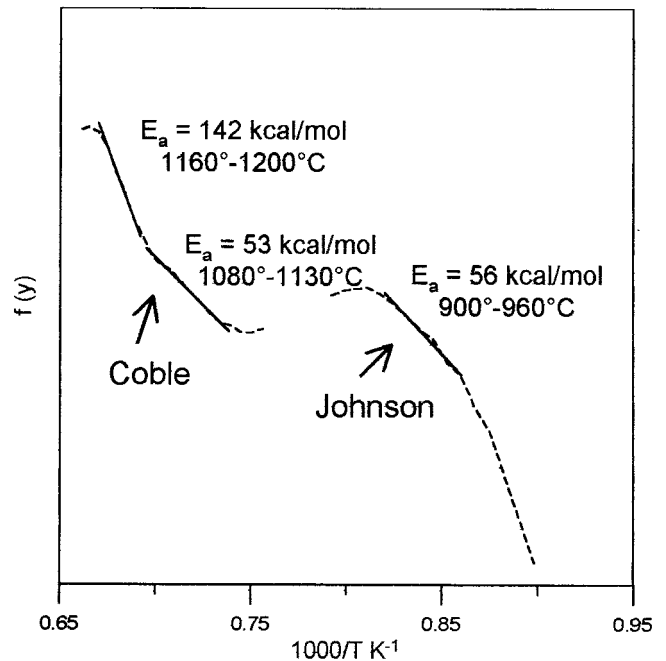


Figura 4. Representación de las curvas de sinterización según los modelos de Johnson y Coble (ver texto) a partir de las curvas de contracción del material.

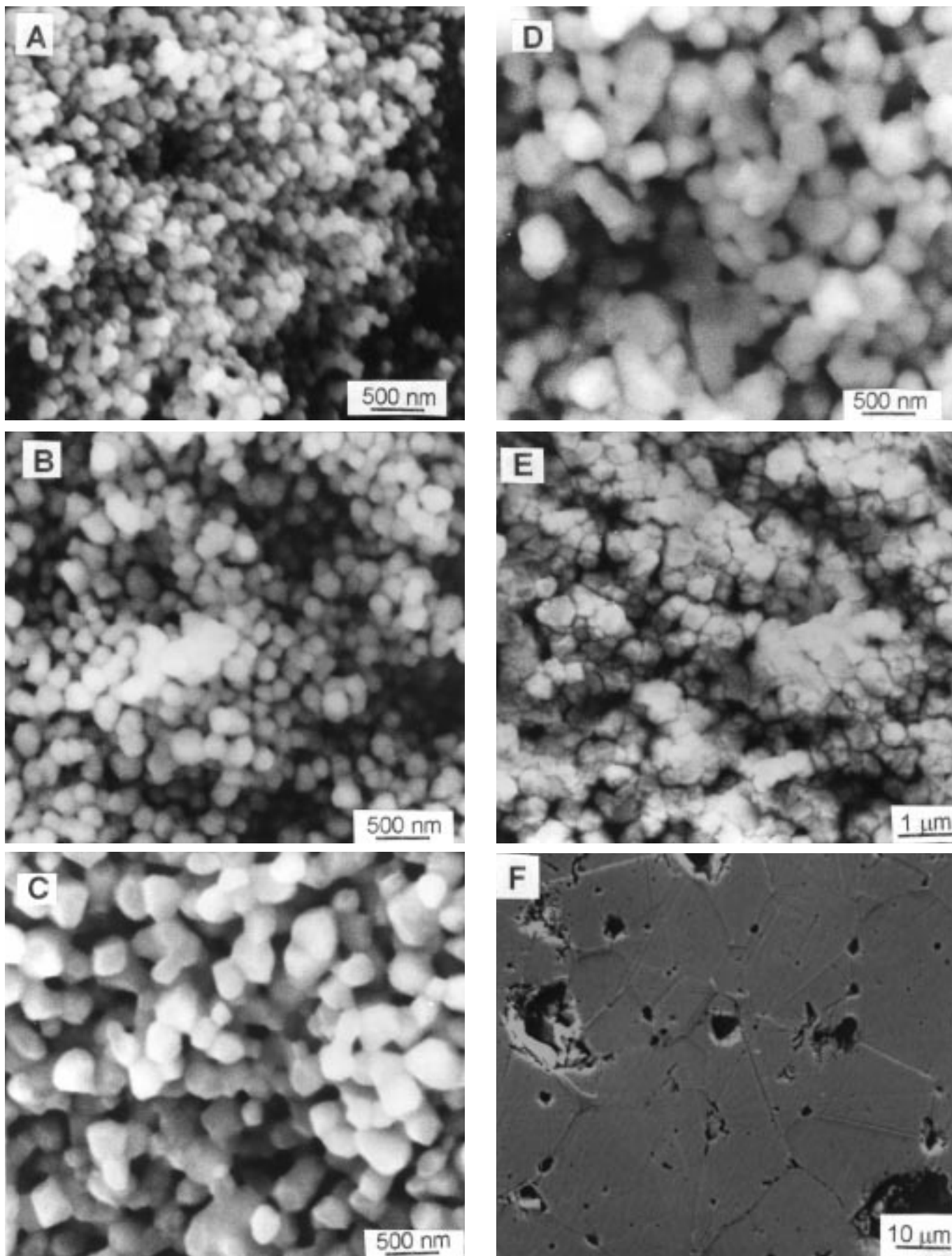


Figura 3. Micrografías obtenidas mediante MEB sobre superficie de fractura (excepto (f) que es sobre superficie pulida y atacada) de las muestras sinterizadas a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ y enfriadas bruscamente desde diferentes temperaturas; (a) compacto en verde sin tratamiento térmico, (b) 960°C , (c) 1080°C , (d) 1130°C , (e) 1230°C , (f) 1400°C .

siguiente expresión:

$$\ln (T^{3/2}d(\Delta L/L_0)/dT) = -(Q/2RT) + Cte. \quad [1]$$

siendo $\Delta L/L_0$ la contracción lineal del material, T la temperatura absoluta y Q la energía de activación del mecanismo de contracción. Se obtiene una energía de 56 Kcal/mol, muy similar a los valores descritos en la literatura para la sinterización de BaTiO₃ con tamaño de partícula de 1 μm aproximadamente (7). En el estado intermedio de la sinterización la evolución de la microestructura del material permite utilizar la generalización de las ecuaciones de Coble para temperatura variable (sinterización no isotérmica) (7):

$$\ln (-T(dy/dt)/(1+y)^4) = -(Q/RT) + Cte. \quad [2]$$

válida para la densificación controlada por la difusión por borde de grano y donde $y = \Delta L/L_0$ o bien:

$$\ln (-Tz(dy/dt)/(1+y)^4) = -(Q/RT) + Cte. \quad [3]$$

válida para la densificación controlada por la difusión por la red y donde

$$y = \Delta L/L_0, z = (1 - (L_f/L_0)^3 / 1 + y)^{1/2}. \quad [4]$$

Al igual que ocurre en el caso anterior, el modelo se muestra eficaz para ajustar los datos. Los valores de energía de activación son coincidentes con los que se refieren en la literatura para los mecanismos de difusión tanto por borde de grano como por la red.

4. CONCLUSIONES

Durante el estado inicial de la sinterización de partículas submicrónicas de BaTiO₃ se produce un engrosamiento anormal de las mismas, llegando a doblar su tamaño original. Contrariamente a lo generalmente aceptado para sistemas micrónicos, este fenómeno no solo no parece interferir con la densificación del material, sino que podría contribuir a la misma de acuerdo con un mecanismo de engrosamiento y re-empaqueamiento propuesto recientemente en la literatura para explicar el comportamiento durante la sinterización de sistemas nanoparticulados.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la CICYT (MAT97-0694-C02-01) el soporte financiero de este trabajo.

BIBLIOGRAFIA

1. T. Takauchi, M. Tabuchi, H. Kageyama, Y. Suyama. "Preparation of Dense BaTiO₃ Ceramics with Submicrometer Grains by Spark Plasma Sintering". *J. Am. Ceram. Soc.* **82**, 4, 939-43, (1999).
2. A.C. Caballero, J. F. Fernández, P. Durán, C. Moure. "Titanato de Bario cerámico". *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* **33**, 1, 5-21, (1994).
3. P.-L. Chen, I.-W. Chen. "Sintering of Fine Oxide Powders: I, Microstructural Evolution". *J. Am. Ceram. Soc.* **75**, 12, 3129-41, (1996).
4. P.-L. Chen, I.-W. Chen. "Sintering of Fine Oxide Powders: II, Sintering Mechanisms". *J. Am. Ceram. Soc.* **80**, 3, 637-45, (1997).
5. M. N. Rahaman. *Ceramic Processing and Sintering*. Ed. por Marcel Dekker Inc., New York, (1995).
6. D. L. Johnson, I. V. Cutler. "Diffusion Sintering: I, Initial Stage Sintering Models and Their Application to Shrinkage of Powder Compacts". *J. Am. Ceram. Soc.* **46**, **11**, 541-49, (1963).
7. C. Genuist, F.J.M. Hausonne. "Sintering of BaTiO₃: Dilatometric Analysis of Diffusion Models and Microstructure Control". *Ceramics International*, **14**, 169-179, (1988).

