

# Cinética de sinterización de cerámicas piezoeléctricas de $\text{BaTiO}_3$ (II)

Juan J. Prieto y María D. Durruthy, Dpto. de Física del ININTEF-ACC.  
Francisco Calderón, Dpto. de Física Aplicada, Facultad de Física, Universidad de La Habana y Julio C. Llópiz, Dpto. de Química Inorgánica, Facultad de Química, Universidad de La Habana

## RESUMEN

---

Se estudia la cinética de sinterización de cerámicas de  $\text{BaTiO}_3$ , evaluándose la energía de activación del proceso de expulsión de la porosidad (41 KJ/mol). Se muestra que la sinterización de polvos de  $\text{BaTiO}_3$  mediante calentamientos y enfriamientos cíclicos permite obtener composiciones polifásicas de titanatos superiores e inferiores, mientras que por calentamiento continuo se obtienen cerámicas monofásicas de  $\text{BaTiO}_3$ .

## 1. INTRODUCCIÓN

---

El estudio de los materiales ferroeléctricos tiene importancia actual por la creciente aplicación que poseen en la técnica contemporánea, uno de los ferroeléctricos clásicos es el  $\text{BaTiO}_3$ , sus cualidades ferroeléctricas y en específico las piezoeléctricas aparecen por la interacción de los fenómenos elásticos y dieléctricos característicos del cristal (1), sobre esta interacción influyen notablemente las impurezas (2-4) y los defectos macro y sub

estructurales (5-7); estos estudios los motivan la tendencia actual para lograr estas cerámicas sin porosidad, así por ejemplo: HARDTL (5) en 1975 detectó que al sinterizar polvos de  $\text{BaTiO}_3$  bajo presión isostática de 20 MPa a 1520 K, en menos de una hora alcanzaba la densidad roentgenográfica, mientras que sinterizando a 1590 K durante cuatro horas en atmósfera de aire sólo alcanzaba el 97% de esa densidad; HARDTL no explicó en su trabajo la naturaleza de este fenómeno. Le FLOC'H et al (6) en 1981, mostraron que a temperaturas relativamente bajas (573 K) y presiones hidrostáticas de 150 MPa era posible disminuir notablemente la porosidad de cerámicas previamente sinterizadas por un mecanismo de relleno de los poros por un líquido apropiado, HSUEH y EVANS (7) en 1983 propusieron un mecanismo de evaporación-condensación para explicar el proceso de migración del poro durante la sinterización de cerámicas refractarias, para predecir las condiciones favorables para lograr una mayor disminución de la porosidad. En el presente trabajo, a la par de los trabajos actuales referidos, se estudia la sinterización del  $\text{BaTiO}_3$  con el objetivo de evaluar desde un punto de vista energético los procesos de generación y extinción de la porosidad, así como detectar la influencia de la cinética de sinterización sobre el estado final (termodinámico) del material elaborado.

## 2. METÓDICA EXPERIMENTAL

Se utilizaron polvos de  $\text{BaTiO}_3$  obtenidos anteriormente (8), con una granulometría  $\leq 71 \mu\text{m}$ , se aglutinaron con el ~1% de alcohol polivinílico y se prensaron a  $P=200 \pm 10$  MPa en un molde cilíndrico de 13 mm de diámetro; de esta manera se elaboraron pastillas que fueron sometidas a las siguientes investigaciones:

Tratamiento térmico en atmósfera de aire: primeramente hasta 1270 K manteniéndose a esa temperatura durante 10 - 15 min, después se enfriaron para observaciones por microscopía óptica de control y determinación de sus dimensiones y masa, en un conjunto de más de 50 pastillas. La operación anterior se repitió cíclicamente incrementando la temperatura de sinterización cada 50° hasta los 1640 K aproximadamente.

Paralelamente por un procedimiento directo se ejecutó en calentamiento continuo (a una velocidad de 15°/min) el análisis térmico diferencial y termogravimétrico de las pastillas en un equipo "Q 1500 D (Hungría)".

En las temperaturas correspondientes a los picos característicos del ATD fueron ejecutados tratamientos térmicos independientes a pastillas similares, los tratamientos se ejecutaron cíclicamente y en calentamiento continuo en cada par de muestras respectivamente; las muestras tratadas fueron analizadas por DRX en un "Difractómetro HZG 4/A (RDA)".

### 3. RESULTADOS EXPERIMENTALES

En la figura 1 se muestran los termogramas de una pastilla de  $\text{BaTiO}_3$ , la curva ATD se caracteriza por la aparición de un pico exotérmico a  $\sim 620$  K (propio de la reacción de expulsión y combustión del alcohol polivinílico, la pérdida de masa  $-40$  mg- correspondiente a esa reacción comienza a  $\sim 510$  K en la curva TG), posteriormente aparece un pico endotérmico a  $1110$  K asociado a una pérdida de masa de  $80$  mg. La masa de la muestra a  $T > 1310$  K permanece constante, por último aparecen dos picos exotérmicos a  $1340$  y  $1550$  K.

En los difractogramas (figura 2.a) de las muestras tratadas a diferentes temperaturas en calentamiento continuo, se observa que el sistema es monofásico todo el tiempo alcanzando a  $T = 1550$  K el mayor perfeccionamiento estructural como se observa en la figura 3 por la variación del ancho medio de las reflexiones de los planos cristalográficos (111) y (002) que fueron tomados arbitrariamente para este análisis; sin embargo, en las muestras que fueron sometidas a tratamientos cíclicos, el análisis por DRX arroja la existencia de Titanatos de Bario superiores e inferiores (reportados anteriormente<sup>(9,12)</sup>), a partir de  $T > 1550$  K.

El carácter de la variación de las dimensiones y la masa (figura 4) revela que a  $1370$  K las pastillas incrementan sus dimensiones al mismo tiempo que ocurre la pérdida de masa; a  $T > 1550$  K comienza nuevamente a disminuir la masa, esto último solo se observa en las pastillas que fueron sometidas a tratamientos térmicos cíclicos.

#### 3.1. ANÁLISIS DE LA CINÉTICA DE SINTERIZACIÓN

Para el análisis de la cinética de sinterización de las pastillas de  $\text{BaTiO}_3$  utilizaremos la curva característica de la variación de la densidad durante el calentamiento (figura 5) procesándola por el método de VEND<sup>(10)</sup>, que fuera aplicado<sup>(11)</sup> para el análisis de la reacción de sinterización durante el calentamiento cuasi-isocrónico. La derivada de la curva densométrica con respecto a la temperatura, tratada por las funciones:

$$F(E) = (dp/dT)/KV \quad \text{y} \quad E_a = uKT,$$

(donde:  $V = (u(u+2))/(u+1)$ ,  $u + \lg u = \lg 4nt$ ,  $K$  - constante de Boltzman,  $t$  - tiempo durante el cual se alcanza la temperatura  $T$ ,  $n = 10$  por analogía con otros trabajos<sup>(10,11)</sup>) permite construir el espectro de la función energética  $F(E)$  &  $E_a$  de los procesos térmicamente activados; en estas funciones se aprecia que a  $T < 1370$  K prevalecen procesos endotérmicos, tal como fuera detectado en el ATD (figura 1), en el intervalo térmico  $1110$ - $1370$  K el sistema absorbe energía (ver figura 1 y 5), incrementa sus dimensiones y pierde masa (ver figura 4), además de lesionarse notablemente la estructura del  $\text{BaTiO}_3$  juzgando por la desaparición del doblete (200) (002) (ver figura 2.b), en este caso, podemos proponer que en las presentes condiciones experimentales ocurren intercambios de  $\text{CO}_2$  y  $\text{O}_2$  con el medio generándose cierta poroci

dad que produce una acelerada pérdida de la densidad, según la función  $F(E) \& E_a$  la generación del poro ocurre con una  $E_a$  efectiva resultante de 35,7 KJ/mol, de esa misma función (figura 5) se deduce que a  $T > 1370$  K el proceso es exotérmico (característico de la reacción de sinterización), tal como fuera observado en la curva ATD (figura 1), donde aparecen dos picos exotérmicos en 1350 y 1550 K, de este último intervalo térmico tenemos los siguientes datos: - Que el sistema es monofásico (figura 2.a), - que ocurre el perfeccionamiento máximo de la estructura (figura 3), - y que no se producen pérdidas de masa, sólo se detecta incremento del recogimiento, siendo significativo el aumento de la densidad. Tomando en cuenta estos datos, los picos exotérmicos finales de la curva de ATD son una consecuencia del perfeccionamiento estructural y la consolidación del sistema, ocurre la expulsión del exceso de la energía acumulada en la porosidad y otros defectos estructurales del sistema, esto tiene mayor fuerza en 1550 K donde las reflexiones DRX se estrechan significativamente (figura 3) y reaparece el doblete (200) (002) (figura 2.b); la existencia de dos picos exotérmicos puede estar motivada porque a dos temperaturas características prevalezcan diferentes mecanismos de estabilización estructural dictados por las leyes del equilibrio oro-policristal-defectos. En tal caso según la función  $F(E) \& E_a$  el proceso resultante de densificación o su corolario (expulsión de la porosidad) ocurre con  $E_a = 42,5$  KJ/mol, siendo máxima la velocidad de este proceso a  $T = 1500$  K cuando las muestras son tratadas en calentamiento cíclicos. A  $T > 1550$  K la densidad decrece nuevamente y en los difractogramas se detectan Titanatos de Bario de otro orden, diferentes al inicial; para la formación de estos nuevos titanatos es necesario que el sistema intercambie  $O_2$  con el medio, este proceso que no es observado cuando el calentamiento es continuo, provoca la generación de porosidad. Consideramos que los enfriamientos cíclicos durante la sinterización propician la absorción de  $O_2$  del medio para que ocurran las transformaciones polimórficas a  $T > 1550$  K. Esto pone en evidencia que los parámetros físico-tecnológicos de sinterización pueden determinar el estado final del sistema, con otras palabras: la cinética de sinterización influye notablemente en el estado termodinámico que alcanza el sistema.

## CONCLUSIONES

---

1. El proceso de densificación del  $BaTiO_3$  durante el calentamiento (sinterización) comienza a los 1370 K, toma mayor velocidad a 1490 - 1590 y máximo valor (estable) a 1550 K, temperatura esta última en la que ocurre el perfeccionamiento máximo de la estructura.
2. En el intervalo térmico  $1100 < T < 1370$  K ocurren procesos endotérmicos dados por reacciones químicas y el lesionamiento de la estructura cristalina en el intervalo  $1370 < T < 1550$  K ocurren procesos exotérmicos en

los cuales la estructura se perfecciona y se expulsa la porosidad del sistema con una  $E_a = 41,5 \text{ KJ/mol}$ .

3. La sinterización de pastillas de  $\text{BaTiO}_3$  con calentamientos y enfriamientos cíclicos conlleva a la formación de fases a altas temperaturas que no crecen cuando el calentamiento es continuo, lo que demuestra que existe una fuerte influencia de la cinética de sinterización en el equilibrio termodinámico que alcanza el sistema cuando concluye la sinterización.

## BIBLIOGRAFÍA

---

1. Kittel, C.  
Introduction to Solid State Physics. Ed. John Wiley & Sons, New York, 1953, Cap.7, p-p 158.
2. Lim Eung-Keuk, Jung Su-Jim, Kim Suk-Young  
Effects of Impurities on Properties of PZT: I. J. Korea Ceram. Soc, 1982, 19 4, p-p 300-308.
3. Donofenik, Mika, Popovic Akkadij, Kodar Dnago  
Grain Growth and Related Effects in Doped  $\text{BaTiO}_3$ . Am. Ceram. Soc. Bull, 1984, 63, 5, p-p 702-704.
4. Tanasovi, C., H.Niculescu, P.Nicolav, et al  
Effect of Uranium Doping and Sintering Atmosphere on Some Properties of Barium Titanate Ceramics. Rev. Romanie Physique, 1982, 27, 4, p-p 407-413.
5. Härdtl, K.H.  
A Simplified Method for the Isostatic Hot Pressing of Ceramics. Phillips Tech. Rev., 1974, 2/3, 65-72, p-p 65-72.
6. Le Floc'h M.  
Effect of Pressure on Soft Magnetic Materials, IEEE Transaction on Magnetics, 1981, 6, Vol. MAG 17, p-p 3129-3134.
7. Hsueh, C.H., A.G.Evans  
Microstructure Evolution During Sintering: The Role of Evaporation/Condensation, Acta Metall., 1983, Vol.31, p-p 189-198.
8. Prieto, J.J., F.Calderón, M.D.Durruthy, A.Tuero y A.Silverio  
Estudio y Elaboración de Cerámicas Piesoelectricas de  $\text{BaTiO}_3$ , 1985, III Simposio Soc. Cubana de Física. 27-29 Junio, Sec. Física Fenómenos Magnéticos. Stgo. de Cuba.
9. O'Biyan, H.M. Thomsom Jr and J.K.Plourde  
Effects of Chemical Treatment en Loss Quality of Microwave Dielectrics, J. Am. Ceram. Soc., 1974, 57. 12, p-p 522-526.

10. Vend, V. Discussion of the Termal Activities Procces by Atomic's Diffusion,  
Proc. Phys. Soc., 1943,53, p-p 222-230.

11. Prieto, J.J., A.Victorero  
Vlianie 0.1% Pb na Kinetiku Spekaniya Poroshkovix Tel iz Cu-Grafita,  
Poroshkovaya Metallurgia, 1986, (acceptado para su publicacion).