Sinterización de vidrios del sistema RO-BaO-SiO₂ (R= Mg, Zn) para el sellado de SOFC

C. LARA, M.J. PASCUAL, A. DURÁN

Instituto de Cerámica y Vidrio, Campus de Cantoblanco, 28049 Madrid

Los vidrios de composición molar 50SiO₂•30BaO•20ZnO (Zn1.5-50), 55SiO₂•27BaO•18ZnO (Zn1.5-55), y 55SiO₂•27BaO•18MgO (Mg1.5-55) presentan buenas propiedades para su aplicación en el sellado de pilas de combustible de óxido sólido de configuración plana y temperatura de operación intermedia (850°C) (IT-SOFC). El sellado debe producirse a través de la sinterización del polvo de vidrio, durante el arranque de la pila, a temperaturas entre 700 y 850°C. El tratamiento posterior a la temperatura de operación da lugar a la cristalización de silicatos de bario con el consiguiente aumento de viscosidad y rigidez del sello.

Este trabajo es un estudio del comportamiento de sinterización de estos vidrios utilizando diferentes velocidades de calentamiento y distribuciones de tamaño de partícula del polvo de vidrio, para la obtención final de sellos densos y homogéneos. Los vidrios Zn1.5-55 y Mg1.5-55 con un tamaño de partícula <63 µm y tratados a 2°C/min alcanzan densidades finales superiores al 95%. Por otra parte, se ha demostrado el buen acuerdo entre las cinéticas de densificación obtenidas experimentalmente y las predichas por el modelo de sinterización de formación de Clusters en ausencia de cristalización concurrente.

Palabras clave: vitrocerámicos, sinterización, sellado, SOFC.

Sintering of glasses in the system RO-BaO-SiO₂ (R= Mg, Zn) for sealing SOFC

Glasses of composition 50SiO₂•30BaO•20ZnO, mol% (Zn1.5-50), 55SiO₂•27BaO•18ZnO, mol% (Zn1.5-55), and 55SiO₂•27BaO•18MgO, mol% (Mg1.5-55) present good properties for application in sealing planar solid oxide fuel cells with an intermediate temperature of operation (850°C) (IT-SOFC). The sealing must take place on sintering the glass powder during the start-up of the cell between 700 and 850°C. Further treatment at the operation temperature provokes the crystallisation of barium silicates with the subsequent increase of viscosity and seal rigidity.

This work is a study of the sintering behaviour of these glasses using different heating rates and particle-size distributions of the glass powder in order to obtain dense and homogeneous seals. The glasses Zn1.5-55 and Mg1.5-55 with a particle size <63 µm heated at 2°C/min reach final densities higher than 95%. A good agreement has been demonstrated between the measured sintering kinetics and those predicted with the sintering model of Clusters formation in the absence of concurrent crystallisation.

Keywords: glass-ceramics, sintering, sealing, SOFC.

1. INTRODUCCIÓN

Los vidrios para soldadura se aplican normalmente en forma de polvos mezclados con aglomerantes orgánicos. Las pastas así preparadas se aplican sobre las superficies a sellar, y se someten a un ciclo térmico durante el cual se producen los procesos de eliminación de aglomerante, sinterización del polvo, reblandecimiento del vidrio y formación del sello por fluencia y reacciones en la interfase (1). La velocidad del proceso de sinterización es inversamente proporcional a la viscosidad y de ella dependerá también la densificación final dentro de un tiempo adecuado. Además, si el material final que va a constituir el sello es un vitrocerámico, la viscosidad del vidrio original va a determinar la velocidad de nucleación y crecimiento de las fases cristalinas y, por tanto, la microestructura final del sello.

Las pilas de combustible de óxido sólido de configuración plana, requieren la utilización de sellos que permitan la estanqueidad del sistema. Los materiales vitrocerámicos son los que ofrecen mejores prestaciones para el sellado de este

tipo de pilas (2). Concretamente, las pilas de temperatura intermedia (IT-SOFC) funcionan a una temperatura en torno a 850°C, por lo que el sellado debe producirse a temperaturas inferiores, a través del proceso de sinterización en el transcurso del arranque de la pila. Por tanto, resulta fundamental, y es uno de los requisitos más importantes del sello, que el intervalo viscoplástico del vidrio con log η(dPa.s) entre 10 y 6, se sitúe en el intervalo 750-850°C. El tratamiento posterior a la temperatura de operación da lugar a un proceso de cristalización con el consiguiente aumento de viscosidad y rigidez del sello.

Existen numerosos factores implicados en el proceso de sinterización, pudiéndose establecer una clasificación entre factores internos y externos. Entre los primeros destacan las características del polvo, de las cuales dependerá el factor de empaquetamiento, la viscosidad del vidrio, y la tensión superficial, mientras que entre los segundos ejercen una influencia significativa la presión de compactación, la fuerza

de gravedad, la velocidad de calentamiento, la atmósfera y la fuente de calentamiento (3). Estas variables, que influyen en la microestructura y propiedades del producto final, han sido ampliamente estudiadas para la obtención del material más adecuado según la aplicación concreta requerida (4).

La mayoría de los estudios de sinterización de vidrio se han llevado a cabo a través de medidas dilatométricas (5) y con la aplicación de bajas presiones uniaxiales (6,7). La microscopía de calefacción (MC) es una técnica experimental alternativa excelente, tanto para el estudio cualitativo como cuantitativo del fenómeno de sinterización (8,9,10,11), puesto que puede registrarse el proceso de contracción de forma continua sin ejercer cargas externas ni fricción. Empleando esta técnica, con una única muestra puede estudiarse el proceso completo (12). La MC ofrece también la posibilidad de estudiar la interacción entre los fenómenos de densificación y cristalización durante la sinterización de materiales vitrocerámicos y materiales compuestos (13).

Además de estas técnicas experimentales, en un intento de describir cuantitativamente el proceso de sinterización, se han desarrollado modelos teóricos que plantean ecuaciones cinéticas para los posibles mecanismos que tienen lugar durante las distintas etapas del tratamiento. El desarrollo y planteamiento de dichas ecuaciones es ciertamente complejo, hasta el punto de que muchos de los modelos están basados en una compactación ideal de las partículas para permitir su análisis matemático. El análisis de la sinterización por flujo viscoso es relativamente simple, pero se evitan los tratamientos exactos debido a la compleja geometría del cuerpo poroso. En este punto, destacan los modelos teóricos de Frenkel (F) (14), Mackenzie-Shuttleworth (MS) (15), Scherer (S) (16) y, más recientemente el modelo de formación de Clusters (11,17,18). Una característica común a todos ellos es que su aplicación requiere del conocimiento previo de las curvas viscosidad-temperatura.

En este trabajo se han determinado las curvas viscosidad-temperatura de los vidrios Mg1.5-55, Zn1.5-50 y Zn1.5-55 con propiedades potenciales para su uso en SOFC (19). Asimismo, se ha llevado a cabo el estudio experimental del proceso de sinterización de los mismos por MC, poniendo de manifiesto su dependencia de factores como la velocidad de calentamiento y la distribución de tamaño de partícula. Finalmente, se ha aplicado el modelo de formación de Clusters para la predicción cuantitativa del comportamiento de sinterización y la evaluación de los resultados obtenidos a través de medidas experimentales.

El modelo de formación de Clusters se ha aplicado cuando los procesos de sinterización y cristalización no son concurrentes, de modo que en la descripción de la sinterización mediante este modelo no hay que tener en cuenta parámetros como la densidad de sitios de nucleación y la velocidad de crecimiento cristalino (18,20,21), cuya determinación es compleja en un sistema donde tiene lugar la cristalización simultánea de fases diferentes.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Fusión de los vidrios

Se han estudiado tres composiciones vítreas del sistema RO-BaO-SiO₂ (R= Mg, Zn) con relación constante BaO/RO igual a 1.5: 50SiO₂•30BaO•20ZnO, mol% (Zn1.5-50), 55SiO₂•27BaO•18ZnO, mol% (Zn1.5-55), y

55SiO₂•27BaO•18MgO, mol% (Mg1.5-55). Los vidrios se prepararon a partir de BaCO₃, MgCO₃, ZnO y arena de sílice con bajo contenido en Fe₂O₃ en las relaciones apropiadas. Las mezclas, calculadas para proporcionar 75 gramos de vidrio, se fundieron en crisoles de Pt en un horno eléctrico a 1600°C durante dos horas. El análisis posterior por difracción de rayos X (DRX) confirmó el estado vítreo de las muestras obtenidas.

2.2. Microscopía de calefacción (MC)

Se ha utilizado un microscopio de calefacción modelo EM201 con análisis de imagen y horno 1750/15 de la casa Leica para el estudio y caracterización de los procesos y cinéticas de sinterización de los vidrios originales, así como para la determinación de la zona de baja temperatura de las curvas viscosidad-temperatura a partir de los puntos característicos de viscosidad.

Se prepararon probetas cilíndricas de 3mm de diámetro y ~ 3mm de altura por prensado manual a partir de vidrio en polvo con tamaño de partícula < 20 µm y < 63 µm. Las muestras se depositaron sobre soportes de alúmina (> 99.5 % Al₂O₃) y se calentaron hasta 1000°C a velocidades de calentamiento de 2 y 5 °C/min en atmósfera de aire. La temperatura se midió con un termopar Pt/Rh (6/30) en contacto con el soporte de alúmina.

Si se consideran muestras cilíndricas, la densidad relativa de las muestras (ρ_r), referida a la densidad del vidrio en masa, durante el tratamiento de sinterización puede obtenerse según:

$$\rho_r = \frac{h_r}{A_r^2} \cdot \rho_0 \quad [1]$$

donde h_r es la altura de la muestra relativa a la altura inicial (h/h_0) a una temperatura o tiempo determinado, A_r el área de la muestra respecto del área inicial (A/A_0) también a una temperatura o tiempo determinado, y ρ_0 la densidad en verde. El software del MC proporciona los datos de h_r y A_r y ρ_0 se calculó a partir de las dimensiones y peso de las muestras en verde.

La determinación de la zona de baja temperatura por microscopía de calefacción se ha llevado a cabo considerando los puntos característicos de viscosidad obtenidos por esta técnica. Concretamente, los dos primeros pares de valores viscosidad-temperatura correspondientes a los puntos característicos de inicio de la contracción ($\log \eta$ (dPa.s)= 9.1±0.1) y máxima contracción ($\log \eta$ (dPa.s)= 7.8±0.1) (22, 23). Esto es debido a que a temperaturas más elevadas el vidrio desvitrifica, por lo que los valores de viscosidad de los vidrios para los siguientes puntos (reblandecimiento, media bola y fluencia) obtenidos por esta técnica serían erróneos.

Para determinar el inicio de la contracción, se considera el intervalo de temperaturas correspondiente a una contracción inferior al 10%, y para la máxima densificación, el intervalo por debajo de la máxima contracción alcanzada, para cambios en la densificación menores del 10%, en el intervalo de densificación entre el 85% y 95%. Las temperaturas correspondientes al comienzo de sinterización (T_{FS}) y máxima sinterización (T_{MS}) son la temperatura promedio de estos intervalos.

Los datos de viscosidad se obtuvieron a partir de los resultados de MC de las medidas a 5°C/min con un tamaño de partícula < 63 µm.

2.3. Curvas viscosidad-temperatura

La viscosidad se determinó a partir de la combinación de medidas realizadas por microscopía de calefacción (MC) descritas en el apartado anterior, para la determinación de la zona de baja temperatura de la curva (10^8 - 10^{13} dPa.s), y con un viscosímetro de rotación, para la determinación de la zona de alta temperatura (10 - 10^5 dPa.s).

2.3.1. Viscosímetro de rotación

Se ha utilizado un viscosímetro de rotación del tipo Searle cilíndrico de la casa Haake en combinación con un sistema Sensor ME 1700. El método empleado está descrito dentro de la norma ISO 7884-2 (24).

Antes de medir, se deja estabilizar la temperatura del fundido entre 15 y 20 min, para evitar gradientes térmicos. A cada temperatura se mide el par de rozamiento a tres velocidades de rotación diferentes, durante un tiempo de 10 minutos cada una. El intervalo de velocidades de rotación utilizado está entre 1 y 30 rpm.

El software del equipo permite el cálculo directo de la viscosidad en cada medida. El valor de la viscosidad a cada temperatura se da como el valor medio de tres medidas realizadas a diferentes velocidades de rotación.

2.3.2. Ajuste de las curvas viscosidad-temperatura

Los datos de viscosidad obtenidos por ambos métodos se ajustaron empleando la ecuación de Vogel-Fulcher-Tamman, VFT, a través de un cálculo regresivo utilizando todos los valores experimentales de la viscosidad en el intervalo de temperatura estudiado. A partir de este ajuste se obtienen los valores de las constantes de la ecuación VFT, A, B y T_0 , ecuación 2.

$$\log \eta = A + \frac{B}{T - T_0} \quad [2]$$

2.4. Molienda y caracterización de los polvos

Para los ensayos de sinterización de los vidrios seleccionados, se ha utilizado polvo de vidrio con dos distribuciones de tamaño de partícula diferente, con el objetivo de comprobar su influencia en el proceso de sinterización. En este caso, las fracciones de tamaño de partícula fueron $< 20 \mu\text{m}$ y $< 63 \mu\text{m}$. La molienda se llevó a cabo con un molino de bolas utilizando un tarro y bolas de ágata. El tiempo de molienda fue de aproximadamente 4 horas para la obtención del primer tamaño y de aproximadamente media hora para la obtención del segundo. El tamizado se realizó utilizando tamices de 20 y $63 \mu\text{m}$, respectivamente.

La distribución de tamaño de partícula correspondiente a estas fracciones se determinó por el método de dispersión de luz láser con un Mastersizer S, Malver Instruments Ltd.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Curvas viscosidad-temperatura

La figura 1 representa la viscosidad de los vidrios Mg1.5-55, Zn1.5-50 y Zn1.5-55 en función de la temperatura.

Los puntos experimentales se sitúan en dos intervalos de viscosidad: $\log \eta > 8$ y $\log \eta < 5$. Ambos intervalos corresponden a los datos adquiridos mediante las dos técnicas empleadas en la medida de la viscosidad.

Fig. 1- Curvas viscosidad-temperatura para los vidrios Mg1.5-55, Zn1.5-50 y Zn1.5-55.

Para cada uno de los vidrios, los valores experimentales de viscosidad se han ajustado a ecuaciones del tipo Vogel-Fulcher-Tamman, VFT (25) siguiendo un procedimiento de regresión que consiste en la variación iterativa del valor de las constantes de la ecuación hasta obtener el mismo valor del coeficiente de correlación en tres iteraciones sucesivas. En la tabla 1 aparecen las constantes de la ecuación para los vidrios de la figura 1 junto con el error estándar y el coeficiente de regresión del ajuste.

TABLA I. CONSTANTES DE LA ECUACIÓN VFT DE LOS VIDRIOS.

Vidrio	A	B	T_0 (K)	Error estándar	r^2
Mg1.5-55	-5.0	7710	216	0.22	0.997
Zn1.5-55	-4.6	6857	238	0.19	0.997
Zn1.5-50	-4.6	7088	222	0.20	0.997

El ajuste de los valores experimentales a ecuaciones del tipo VFT permite obtener, con un grado de aproximación suficiente, los valores de viscosidad en el intervalo de $\log \eta \approx 8$ a $\log \eta \approx 5$, dentro del cual resulta difícil determinar experimentalmente la viscosidad. El comportamiento de los vidrios para soldadura dentro de este intervalo de viscosidad (o de temperatura), es de especial interés desde el punto de vista tecnológico, ya que los pasos más importantes en el proceso de sellado, sinterización, conformación final a partir de preformas y reacciones en las interfases, se producen a temperaturas que corresponden a viscosidades dentro de este intervalo.

Las líneas continuas de la figura 1 representan las curvas viscosidad-temperatura de los vidrios estudiados obtenidas a partir de las ecuaciones VFT. Como se puede observar, los tres vidrios seleccionados presentan una viscosidad en el intervalo de temperaturas de sellado (~ 750 - 850°C) comprendida entre $\log \eta = 6.3$ y $\log \eta = 9.5$, dentro del intervalo viscoplastico del vidrio. Por lo que cabe esperar

que estos vidrios sintericen adecuadamente y también den lugar a una buena unión con los materiales a sellar.

Los vidrios que contienen ZnO presentan una viscosidad muy similar en todo el intervalo de temperaturas, mientras que el vidrio que contiene MgO tiene una viscosidad de aproximadamente un orden de magnitud mayor en la región de baja temperatura aunque en la zona de alta temperatura esta diferencia disminuye.

La influencia que ejercen sobre la viscosidad a altas temperaturas los distintos cationes modificadores depende de su radio iónico y de su carga. Cuanto menor sea el radio iónico y mayor la carga, es decir, cuanto mayor sea su intensidad de campo, más fuertemente se unirá el ión modificador a los iones oxígeno no puente, y más se debilitará la estructura reticular del fundido. Esto explicaría la menor viscosidad a altas temperaturas del vidrio Zn1.5-55 comparado con la del vidrio Mg1.5-55. Según los valores calculados por Dietzel (26) el Zn²⁺ tiene un valor de intensidad de campo de 0.52, mientras que el del Mg²⁺ es de 0.45. Así, es de esperar que el Zn²⁺ se una más fuertemente a los oxígenos no puente que el Mg²⁺, produciendo un debilitamiento mayor de la estructura y reduciendo la viscosidad a alta temperatura.

Por otra parte, a bajas temperaturas, cuando la temperatura del vidrio desciende hasta el intervalo viscoplástico, la cohesión de la red aumenta y la viscosidad experimenta un notable incremento. Es entonces cuando aparecen otros factores que habían quedado enmascarados por las fuertes vibraciones térmicas, como el índice de coordinación de los cationes presentes en el vidrio. Como regla general, para una misma relación molar de oxígeno son los cationes de mayor tamaño los que, por presentar exigencias más elevadas de coordinación, se rodean de mayor número de aniones, cerrando así la red y aumentando su cohesión y, consecuentemente, la viscosidad. La entrada de ZnO y MgO en un vidrio de BaO-SiO₂, en lugar de disminuir la viscosidad, la aumentaría en el orden Zn²⁺ < Mg²⁺, es decir, en el sentido decreciente de intensidad de campo. En el caso del Zn, cuya elevada polarizabilidad, definiéndose ésta como la facilidad de deformación, debería rebajar la viscosidad, predomina más su parcial carácter formador de red. En el caso del pequeño catión Mg²⁺, es aún más acusado este carácter y por tanto, mayor su contribución al aumento de la viscosidad.

3.2. Cinéticas de sinterización

A continuación se presentan los resultados de las cinéticas de sinterización en función de la velocidad de calentamiento y del tamaño de partícula, determinadas por microscopía de calefacción (MC).

Las figuras 2a-b, 3a-b y 4a-b muestran las curvas de densificación junto con las correspondientes gráficas de distribución de tamaño de partícula para los vidrios Mg1.5-55, Zn1.5-55 y Zn1.5-50, respectivamente.

En la tabla 2 se recoge el diámetro medio de partícula (d_{50}) para las dos fracciones de tamaño de partícula de los tres vidrios seleccionados.

La distribución obtenida para la fracción < 20 µm es muy similar para los tres vidrios, variando ligeramente el tamaño medio de las partículas. Esta fracción, presenta una distribución de tamaño de partícula bimodal apareciendo dos picos centrados en 0.5 y 12-14 µm, aproximadamente. En cambio, para la fracción < 63 µm, los vidrios Mg1.5-

Fig. 2- a) Densidad relativa frente a la temperatura para diferentes tamaños de partícula y velocidades de calentamiento y, b) distribución de tamaño de partícula de las dos fracciones estudiadas (< 20 µm y < 63 µm) para el vidrio Mg1.5-55.

55 y Zn1.5-50 presentan una distribución de tamaño de partícula prácticamente monomodal, centrada en 43 y 40 µm respectivamente, mientras que el vidrio Zn1.5-55 muestra una distribución trimodal centrada en 0.4, 4 y 36 µm.

En (13) se analizó la interacción de los procesos de sinterización y cristalización por MC y ATD, estableciéndose un criterio empírico de sinterabilidad, que explica la tendencia que presentan los vidrios frente a la densificación. Los vidrios con tamaño de partícula < 20 µm, seleccionados en base a este criterio y al cumplimiento de los requerimientos dilatométricos para el sellado de SOFC muestran una densidad relativa $\rho \geq 0.95$ cuando se someten a un tratamiento no isotérmico a una velocidad de calentamiento de 5°C/min. Sin embargo, la velocidad de arranque de la pila a 5°C/min

Fig. 3- a) Densidad relativa frente a la temperatura para diferentes tamaños de partícula y velocidades de calentamiento y, b) distribución de tamaño de partícula de las dos fracciones estudiadas (< 20 μm y < 63 μm) para el vidrio Zn1.5-55.

es excesivamente elevada, pudiendo provocar daños por problemas de curvatura del resto de materiales cerámicos que componen la SOFC de configuración plana (27). Dichos problemas desaparecen o se minimizan para velocidades de arranque a 2°C/min o inferiores.

El estudio de las curvas de sinterización a velocidades de calentamiento de 2°C/min muestra dos diferencias significativas con respecto a las obtenidas a 5°C/min en los vidrios con tamaño de partícula <20 μm. La primera es que el grado de densificación final para Mg1.5-55 ($\rho \sim 0.8$), Zn1.5-55 ($\rho \sim 0.66$) y Zn1.5-50 ($\rho \sim 0.68$) es significativamente menor comparado con el alcanzado a 5°C/min ($\rho \geq 0.95$) en todos los casos. Cuanto mayor es la velocidad de calentamiento más se retarda la cristalización, que aparece a temperaturas más

Fig. 4- a) Densidad relativa frente a la temperatura para diferentes tamaños de partícula y velocidades de calentamiento y, b) distribución de tamaño de partícula de las dos fracciones estudiadas (< 20 μm y < 63 μm) para el vidrio Zn1.5-50.

TABLA II. DIÁMETRO DE PARTÍCULA (d_{50}).

Fracción	Mg1.5-55	Zn1.5-50	Zn1.5-55
	$d_{50}(\mu\text{m}) \pm 0.5$	$d_{50}(\mu\text{m}) \pm 0.5$	$d_{50}(\mu\text{m}) \pm 0.5$
< 20 μm	9.9	10.10	11.3
< 63 μm	27.5	31.0	25.1

altas, permitiendo a los vidrios sinterizar hasta prácticamente la densidad teórica. Para velocidades de calentamiento más bajas aumenta la nucleación durante el calentamiento, lo cual produce una disminución de las temperaturas de inicio de la cristalización. Los procesos de nucleación y cristalización, al igual que la densificación, también son dependientes del tiempo y la temperatura, como se describe en (28).

Las curvas de densificación representadas en las figuras 2a, 3a y 4a tienen forma sinusoidal. Sin embargo, las densidades máximas alcanzadas derivan de dos causas diferentes. Mientras que para los vidrios calentados a 5°C/min, el máximo es consecuencia de que los vidrios han alcanzado la densificación completa, para los vidrios tratados a 2°C/min, es debido al comienzo del proceso de cristalización, predominantemente superficial, que hace que el vidrio no fluya y provoca la posterior inhibición del proceso de sinterización.

La otra diferencia importante concierne a la velocidad de densificación. Se aprecia que a 2°C/min, el proceso es menos efectivo que a 5°C/min. Este aspecto cinético se observa mejor en las figuras 5 a-c donde se representan las derivadas

de las curvas de densificación de las figuras 2a, 3a y 4a para la fracción de tamaño más pequeña.

En todos los casos la velocidad de densificación a 2°C/min es menor que a 5°C/min, lo cual puede explicarse por la influencia que el proceso de nucleación ejerce sobre las cinéticas de sinterización. Durante el calentamiento a 2°C/min el número de núcleos formados por unidad de tiempo es mayor. Este hecho podría influir en la viscosidad de modo que cuanto mayor es la tasa de nucleación mayor sea la viscosidad del vidrio durante la densificación y por tanto, más lenta su cinética.

El hecho de que las velocidades relativas de cristalización y densificación puedan controlarse variando la velocidad de calentamiento resulta muy interesante para favorecer uno u otro proceso en función de las propiedades requeridas del material final (29,30). En este caso, y debido a que el sello debe ser estanco a los gases, es imprescindible la consecución de un material denso y homogéneo. Puesto que el arranque de la pila debe producirse necesariamente a velocidades lentas, los vidrios seleccionados con tamaño de partícula pequeño, <20 µm, no darían lugar a sellos suficientemente densos.

Una alternativa para solventar este problema consiste en la utilización de una distribución de tamaño de partícula mayor y más heterogénea (<63 µm). El uso de este tipo de distribución, en donde las partículas más finas se introducen en los huecos que dejan las más grandes, debería facilitar el proceso de sinterización al favorecerse el contacto entre dichas partículas. Por otra parte, los procesos de cristalización están favorecidos por el pequeño tamaño de las partículas de partida con superficie específica alta. En éstas, la nucleación y la cristalización de tipo superficial resultan fenómenos termodinámicamente favorables.

Los resultados revelan que para esta distribución de tamaño de partícula, la velocidad de calentamiento ejerce una influencia menor tanto en el grado de densificación final como en las cinéticas de sinterización. Los vidrios Mg1.5-55 y Zn1.5-55 tratados térmicamente a 2°C/min presentan densidades relativas muy elevadas, 0.92 y 0.96, respectivamente. Para esta última composición, la gráfica muestra una distribución de tamaño de partícula trimodal, lo que indica que debe existir una distribución irregular de tamaños de partícula, favoreciendo así aun más, el proceso de sinterización.

La figura 6 muestra el elevado grado de densificación de las probetas de los vidrios Zn1.5-55 y Mg1.5-55 (tamaño de partícula <63 µm) resultantes del calentamiento a 2°C/min desde temperatura ambiente hasta 850°C en el microscopio de calefacción.

No se obtiene, sin embargo, el mismo resultado para el vidrio Zn1.5-50. La densificación final de esta composición es pobre, alcanzando densidades relativas finales de 0.77 y 0.86 a 2 y 5°C/min, respectivamente, figura 4 a. En este caso, una tasa mayor de nucleación sería la principal causa de esta inhibición en la densificación (28).

En cuanto a las cinéticas de sinterización, en las figuras 7 a-c se muestran las correspondientes curvas derivadas, no apreciándose en este caso diferencias tan acusadas en las velocidades de sinterización como en el caso anterior, lo que refleja la mejora en el comportamiento de sinterización al utilizar este tamaño de partícula.

Si se comparan las cinéticas de sinterización de los dos vidrios que contienen ZnO (figuras 7 b y c), se aprecia que la velocidad de densificación para Zn1.5-50 es

Fig. 5- Curvas derivadas (dp/dT) frente a la temperatura a partir de las curvas de densificación a 2 y 5°C/min para a) Mg1.5-55, b) Zn1.5-55 y c) Zn1.5-50.

Fig. 6- Micrografías obtenidas por MEB de los vidrios a) Zn1.5-55 y b) Mg1.5-55 calentados a 2°C/min desde temperatura ambiente hasta 850°C en el microscopio de calefacción. (Enfriamiento 5°C/min)

significativamente menor que para Zn1.5-55. Este resultado viene a apoyar la hipótesis de que la velocidad de nucleación para esta composición debe ser sensiblemente mayor, lo que se traduce en una menor temperatura de cristalización y en la inhibición de la sinterización.

La tabla 3 recoge las temperaturas de inicio (T_{FS}) y máxima densificación (T_{MS}) obtenidas por MC para las dos fracciones de tamaño de partícula consideradas y velocidades de calentamiento de 2 y 5°C/min.

Finalmente, se ha aplicado el modelo de formación de Clusters para describir las cinéticas de sinterización de la fracción de partículas de tamaño menor (<20 µm) de estos vidrios para velocidades de calentamiento de 5°C/min, donde

Fig. 7- Curvas derivadas (dp/dT) frente a la temperatura a partir de las curvas de densificación a 2 y 5°C/min para a) Mg1.5-55, b) Zn1.5-55 y c) Zn1.5-50.

la cristalización no influye en el proceso de densificación.

Aunque la distribución de tamaño de partícula para los vidrios Mg1.5-55, Zn1.5-55 y Zn1.5-50 < 20 µm es amplia (ver figuras 1 b, 2 b y 3 b), la habilidad de formación de cuellos de cada partícula, definida por el parámetro $\xi_r = 1$ proporcionó los mejores ajustes a los datos experimentales.

TABLA III. TEMPERATURAS DE INICIO (T_{FS}) Y MÁXIMA DENSIFICACIÓN (T_{MS}) ($\pm 5^\circ\text{C}$).

Fracción	Mg1.5-55				Zn1.5-55				Zn1.5-50			
	2°C/min		5°C/min		2°C/min		5°C/min		2°C/min		5°C/min	
	T_{FS}	T_{MS}	T_{FS}	T_{MS}	T_{FS}	T_{MS}	T_{FS}	T_{MS}	T_{FS}	T_{MS}	T_{FS}	T_{MS}
<20µm	748	830	750	824	729	785	731	785	720	782	717	785
<63µm	762	834	766	869	740	806	744	807	744	810	750	821

La utilización de este modelo requiere conocer previamente algunos parámetros que o bien son extraídos de la literatura o calculados: distribución de tamaño de partícula, densidad relativa inicial, curva viscosidad-temperatura $\eta(T)$ y, tensión superficial. La densidad relativa inicial varía entre 0.45-0.47 (misma densidad que la de los compactos en verde de forma cilíndrica utilizados para las medidas experimentales por MC). Las densidades de los compactos en verde se calcularon midiendo las dimensiones iniciales de los cilindros y su masa. Las densidades del vidrio en masa se obtuvieron por el método de Arquímedes. Los valores de γ se determinaron a partir de la composición utilizando los coeficientes de Abbe, y las curvas viscosidad-temperatura son las medidas experimentalmente. Una vez conocidos todos estos parámetros y tras introducirlos en la ecuación, del modelo de Cluster (11), con la ayuda del programa matemático MatCad se calcularon las cinéticas del proceso de sinterización.

Así, en las figuras 8 a-c se recogen las curvas de densificación obtenidas por MC junto con las obtenidas mediante la aplicación del modelo de formación de Clusters para los vidrios Mg1.5-55, Zn1.5-50 y Zn1.5-55, respectivamente. Se comprueba la buena concordancia entre las curvas obtenidas mediante MC y las obtenidas a través del modelo, mostrando la potencialidad para predecir la densificación para distintas velocidades de calentamiento y distribuciones de tamaños de partícula pudiéndose reducir así el trabajo experimental.

4. CONCLUSIONES

Las curvas viscosidad-temperatura revelan que los vidrios seleccionados poseen una viscosidad óptima, comprendida entre $\log \eta \sim 6.3$ y 9.5, a la temperatura de sellado (750-850°C) de un pila IT-SOFC, favoreciendo que el vidrio sinterice y moje la superficie de los materiales a sellar.

El estudio del proceso de densificación por MC pone de manifiesto la influencia del tamaño de partícula y de la velocidad de calentamiento en la cinética y en el grado de densificación final de las muestras. Velocidades de calentamiento más altas y vidrios con tamaño de partículas heterogéneas favorecen la sinterización frente a la cristalización, y permiten obtener materiales con elevada densificación más rápidamente.

Puesto que la velocidad de arranque de la SOFC es $\sim 2^\circ\text{C}/\text{min}$, la utilización de los vidrios seleccionados con tamaño de partícula $< 20 \mu\text{m}$ no resultan adecuados, ya que no garantizan la estanqueidad del sistema. Por el contrario, los vidrios Mg1.5-55 y Zn1.5-55 con tamaño de partícula mayor ($< 63 \mu\text{m}$) y calentados a $2^\circ\text{C}/\text{min}$ alcanzan densidades finales por encima del 95%. El vidrio Zn1.5-50 no sigue el mismo comportamiento debido a su más elevada tasa de nucleación.

Por otra parte, el modelo de formación de Clusters reproduce las cinéticas de densificación y se muestra como una herramienta útil para la descripción y caracterización de la cinética de sinterización en vidrios donde no hay concurrencia entre los fenómenos de sinterización y cristalización.

Fig. 8- Curvas de densificación obtenidas por MC y por el modelo de Clusters para los vidrios a) Mg1.5-55; b) Zn1.5-55 y c) Zn1.5-50. Velocidad de calentamiento $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Tamaño de partícula $< 20 \mu\text{m}$.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Dr. M. O. Prado por su ayuda en el cálculo de cinéticas de sinterización. Este trabajo ha sido financiado por el proyecto CICYT MAT2006-04375 y el programa Ramón y Cajal del Ministerio de Educación y Ciencia (MEC).

BIBLIOGRAFÍA

1. E.M. Rabinovich. «Review. Preparation of glass by sintering» J. Mater. Sci. 20, 4259-4297 (1985).
2. C. Lara, M. J. Pascual, A. Durán. «Glass and glass-ceramic sealants for solid oxide fuel cells (SOFC)». Bol. Soc. Esp. Cerám. V., 42 [2] 133-144 (2003).
3. H.S. Kim, J. Young So. «Microstructure control of sintered glass-ceramic in silicate system». J. Ceram. Proc. Res. 1 [2] 96-101 (2000).
4. R.W. Hopper, D.R. Uhlmann. «On diffusive creep and viscous-flow». Mater. Sci. Eng. 15 [2-3] 137-144 (1974).
5. M.N. Rahaman, L.C. De Jongue, G.W. Scherer, R.J. Brook. «Creep and densification during sintering of glass powder compacts». J. Am. Ceram. Soc. 70 [10] 766-774 (1987).
6. M.N. Rahaman, L.C. De Jongue. «Sintering of spherical glass powder under a uniaxial stress». J. Am. Ceram. Soc. 73 [3] 707-712 (1990).
7. A. Jagota. «Isotropic constitutive model for sintering particle packings». J. Am. Ceram. Soc. 73, 2266-2273 (1990).
8. A.R. Bocaccini. «Viscous sintering of non-spherical borosilicate-glass powder». Glstech. Ver. 65 [3] 73-78 (1992).
9. A.R. Bocaccini. «Anisotropic densification during sintering of glass powder compacts». J. Mater. Sci. Lett. 12, 943-945 (1993).
10. A.R. Bocaccini. «Use of heating microscopy in sintering studies». European microscopy and analysis. 9-10 (1997).
11. C.Lara, M.J.Pascual, M.O.Prado, A.Durán. «Sintering of glasses in the system RO-BaO-SiO₂ (R= Ca, Mg, Zn) studied by hot-stage microscopy». Solid State Ionics, 170, 201-208 (2004).
12. A.R. Bocaccini. «Anisotropic shrinkage of barium magnesium aluminosilicate glass powder compacts during sintering», Mat. Lett. 24, 199-205 (1995).
13. C. Lara, M. J. Pascual, A. Durán. «Glass-forming ability and thermal properties in the systems RO-BaO-SiO₂ (R= Mg, Zn)». J. Non-Cryst. Solids. 348, 149-155 (2004).
14. J. Frenkel. «Viscous flow of Crystalline bodies under the action of surface tension». J. Phys. 9 (5) 385 (1945).
15. J.K. Mackenzie, R. Shuttleworth. «A phenomenological theory of sintering». Proc. Phys. Soc. 62 (12B), 838-852 (1949).
16. G.W. Scherer. «Sintering of low-density glasses. 1. Theory». J. Am. Ceram. Soc., 60 [5-6] 236-239 (1977).
17. M.O. Prado, E.D. Zanolto, R. Müller. «Model for sintering polydispersed glass particles». J. Non-Cryst. Solids. 279, 169-178 (2001).
18. M.O. Prado, E.D. Zanolto. «Glass sintering with concurrent crystallization». C.R. Chimie 5, 773-786 (2002).
19. Lara, C. PhD Thesis. Universidad Autónoma de Madrid (Spain) 2006.
20. M.O. Prado, C. Fredericci, E.D. Zanolto. «Non-isothermal sintering with concurrent crystallization of polydispersed soda-lime-silica glass beads». J. Non-Cryst. Solids. 331, 157-167 (2003).
21. M.J.Pascual, A. Durán, M.O. Prado, E.Zanolto. «Model for sintering devitrifying glass matrix with embedded rigid fibers». J. Am. Ceram. Soc. 88 (6) 1427-1434 (2005).
22. M. J. Pascual, M. O. Prado, A. Durán. «A new method for determining fixed viscosity points of glasses». Phys. Chem. Glasses. 46 [5] 512-520 (2005).
23. M. J. Pascual, L. Pascual, A. Durán. «Determination of the viscosity-temperature curve for glasses on the basis of fixed viscosity points determined by hot stage microscopy». Phys. Chem. Glasses. 42 [1] 61-66 (2001).
24. ISO 7884-2-1987. Glass-viscosity and viscosimetric fixed points. Part 2. Determination of viscosity by rotation viscometers.
25. M.B. Volf. «Mathematical approach to glass». Claredon Press (Oxford) 1950.
26. A. Dietzel. «Die Kationenfeldstärken und ihre Beziehungen zu Entglasungsvorgängen, zur Verbindungsbildung und zu den Schmelzpunkten von Silikaten». Z. Elektrochem. 48, 9-23 (1942).
27. W. Li, K. Hasriska, M. Seabaugh, S. Swartz, J. Lannutti. «Curvature in solid oxide fuel cells». J. Power Sources 138 [1-2] 145-155 (2004).
28. M. J. Pascual, C. Lara, A. Durán. «Non-isothermal crystallization kinetics of devitrifying RO-BaO-SiO₂ (R= Mg, Zn) glasses». Phys. Chem. Glasses: European Journal of Glass Science and Technology Part B (October issue 2006).
29. P.C. Panda, R. Raj. «Sintering and crystallization of glass at constant heating rates». J. Am. Ceram. Soc. 72 [8] 1564-66 (1989).
30. P.C. Panda, W. Morris Mobley, R. Raj. «Effect of the heating rate on the relative rates of sintering and crystallization in glass». J. Am. Ceram. Soc. 72 [12] 2361-64 (1989).

Recibido: 07.08.06

Aceptado: 23.10.06