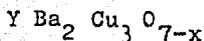


29
58

UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO

Facultad de Ciencias

" ESTUDIO DE DUREZA DEL SUPERCONDUCTOR "



T E S I S

Que para obtener el título de:

F I S I C O

p r e s e n t a

SAUL FELICIANO VALDES CORNEJO.

México, D.F. 1989

TESIS CON
FECHA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE

-INTRODUCCION

PARTE I

CARACTERIZACION DE LOS NUEVOS MATERIALES

- 2.1 Temperatura crítica y propiedades en el estado superconductor.
- 2.2 Efecto Meissner.
- 2.3 Tipos de superconductores y campo crítico.
- 2.4 Estructura cristalográfica de los óxidos cerámicos
- 2.5 Transformación de fase

PARTE II

PROPIEDADES MECANICAS EN MATERIALES

- 3.1 Aspectos de dureza
- 3.2 Microdureza
- 3.3 Macrodureza

PARTE III

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

- 4.1 Preparación de perovskitas superconductoras
 - 4.1.1 Pesaje y pesaje
 - 4.1.2 Molienda (mezcla de polvos)
 - 4.1.3 Tratamiento térmico
 - 4.1.4 Compactación
 - 4.1.5 Recocido de Sinterizado
 - 4.1.6 Tratamiento de Crecimiento de Grano
- 4.2 Medición de la Temperatura Crítica
- 4.3 Metalografía
- 4.4 Técnica de obtención de Micrografías
- 4.5 Elaboración de las pruebas de Dureza
 - 4.5.1 Pruebas de Microdureza
 - 4.5.2 Pruebas de Macrodureza

PARTE IV

RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION

- 5.1 Superconductividad

5.2 Caracterización Mecánica y Dureza

5.2.1 Respuesta a las indentaciones Vickers

5.2.2 Respuesta a las indentaciones Rockwell

PARTE V

CONCLUSIONES

Conclusiones

PARTE VII

Indices

Referencias

Bibliografía.

PARTE 0

I. Introducción.

Obtener sistemas superconductores que pudieran tener realidad tecnológica, es decir, que obtuvieran el estado superconductor a temperaturas por arriba del punto de ebullición del nitrógeno líquido, ha sido uno de los problemas tradicionales en física desde el descubrimiento del fenómeno en 1911.

En 1950, B. Matthias y J. Hulm (entonces en laboratorios Bell) después de investigaciones extensivas de superconductividad en metales de transición, aleaciones y compuestos, descubrieron materiales capaces de sostener la superconductividad en presencia de campos magnéticos altos, y que llevaron a la fabricación de magnetos superconductores con cables de NbTi y Nb₃Sn. Una de las aplicaciones de estos magnetos fué el uso en las bobinas del Tevatron en Fermilab.

Posteriores descubrimientos, de T. Geballe y B. Matthias en la Universidad de Stanford en los sesentas, permitieron alcanzar una temperatura de transición al estado superconductor por arriba del punto de ebullición del hidrógeno líquido (20K).

Esos esfuerzos fueron continuados, hasta que en 1973 J. Cavalier de los Laboratorios de Investigación de Westinghouse, al estudiar la superconductividad en películas delgadas de Nb₃Ge

logró alcanzar una temperatura crítica de 23.2K. Desde 1952 los superconductores Nb_3X ó V_3X , donde X es un metal de no-transición, habían provisto los valores más altos de temperatura de transición.

En 1973, D. Johnston (Universidad de California en San Diego) descubrió superconductividad en $LiTi_2O_4$ a 13.7K; en 1975 A. Sleight (Laboratorios de Investigación DuPont) descubrió superconductividad en $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ arriba de 13K. Estos descubrimientos no alcanzaron el valor de temperatura de transición más alto conocido, pero causaron polémica al mostrar situaciones anómalas, ya que se preveía una temperatura de transición más baja que la obtenida. Desde entonces muchos investigadores esperaron (J. Smith, Matthias y Batlogg entre otros) que esos óxidos pudieran proveer una ruta alternativa para obtener valores más altos de temperatura crítica.

En Enero de 1986, Karl Alex Müller y Johannes Georg Bednorz del Laboratorio IBM en Zurich estudiaron un óxido de bario, lantano y cobre, lograron alcanzar el estado superconductor a una temperatura por arriba de los 35K, con mucho entusiasmo varios grupos de investigación en el mundo investigaron sistemas similares hasta lograrse superconductividad arriba de los 90K, con la fórmula $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, el itrio puede sustituirse por lantano, neodimio, gadolinio, olmio, disprosio. En Estados Unidos el grupo de C.W. Chu logró la patente por este compuesto. El

grupo de Shoji Tanaka en la Universidad de Tokio, el de Bertram Batlogg en AT & T Bell Laboratorios, en México el grupo de Roberto Escudero en el Instituto de Investigación en Materiales UNAM confirmaron la observación de Muller y Bednorz inmediatamente. Muchos otros laboratorios se volcaron al estudio de estos nuevos materiales, incorporándose al trabajo de los demás. Esto se debió a las múltiples expectativas de aplicación tecnológica que estos nuevos materiales están ofreciendo.

Así, el tópicó de el fenómeno superconductor se ataca ahora desde amplios puntos de vista explorando sus aplicaciones; se han mencionado nuevos métodos de síntesis a partir de muy variados reactivos, se tienen nuevos métodos para compactar y hornear; los ingenieros han puesto condiciones mínimas a los nuevos materiales superconductores para su factibilidad en algún diseño industrial; los metalurgistas describen el comportamiento mecánico y las causas de la fractura; los microscopistas electrónicos han analizado la estructura, y así los trabajos se han ido complementando obteniéndose resultados adecuados. Mucho de ese trabajo depende del realizado por los físicos teóricos. El mecanismo de superconductividad a altas temperaturas es una de las preguntas que ellos están tratando de contestar.

La aplicación de los nuevos superconductores cerámicos para el desarrollo de aparatos está limitada, principalmente por las bajas densidades de corriente crítica, las pobres propiedades

mecánicas [1], ya que estos materiales han sido considerados generalmente frágiles. Si a estos materiales se les pretende su aplicación práctica sus propiedades mecánicas deben ser caracterizadas y optimizadas. Se han hecho progresos en el mejoramiento de la densidad de corriente crítica del superconductor de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ [2]. Existe la necesidad de cuantificar las propiedades mecánicas y físicas tales como, tenacidad, porosidad, dureza y densidad, con la intención de hacer evaluaciones más sensibles sobre el posible uso práctico de estos materiales y definir sus limitaciones.

El superconductor de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ y su familia de sustitución de tierras raras han obtenido una atención sin precedente [3], $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ presenta una temperatura de transición de entre 90K y 95K, presentando además las condiciones necesarias para ser llamado superconductor [4]. Puesto que ha habido reportes de superconductividad en otros compuestos cerámicos alcanzando temperaturas de transición de aproximadamente entre 150 y 240K [5]. Sin embargo, ninguno de esos materiales ha mostrado tener al mismo tiempo las cuatro condiciones que fué necesario establecer para llamar a alguno de estos nuevos materiales, superconductor.

Las condiciones son las siguientes:

Primera. Resistividad cero, es decir, no se acepta que se diga que la resistencia eléctrica se reduce mucho al pasar de una temperatura a otra menor. La resistencia eléctrica del

material debe ser indetectable con el mejor equipo de medición disponible.

Segunda. Efecto Meissner. El material debe exhibir el llamado efecto Meissner, responsable del fenómeno de levitación magnética.

Tercera. Reproducibilidad. Debe ser posible fabricar el material cuantas veces sea necesario.

Cuarta. Estabilidad. Se espera que el material mantenga sus propiedades durante un periodo razonable.

Parte I

CARACTERIZACION DE LOS NUEVOS MATERIALES

2.1 TEMPERATURA CRITICA Y PROPIEDADES EN EL ESTADO SUPERCONDUCTOR

La temperatura crítica T_C es la temperatura de transición, del estado normal de un material al estado superconductor, en ausencia de un campo magnético aplicado. Cuando un campo magnético esta presente, la transición ocurre a una temperatura más baja. Por encima de la temperatura crítica T_C las propiedades del material son completamente normales; abajo de T_C aparecen las propiedades superconductoras:

- 1) ausencia de cualquier resistencia eléctrica medible.

La resistividad decrece abruptamente a cero. Las corrientes pueden fluir en un superconductor sin ninguna disipación discernible de energía. Existen, sin embargo, algunas limitaciones.

- 1.- La superconductividad es destruida por la aplicación de un campo magnético "suficientemente grande".

- 2.- Si la corriente excede una corriente crítica el estado superconductor será destruido. El tamaño de la corriente crítica depende de la naturaleza y geometría de la muestra, y está

relacionada al campo magnético producido por la corriente que excede el campo crítico en la superficie del superconductor.

3.- Un superconductor abajo de su T_C responderá también sin disipación a un campo eléctrico AC siempre que la frecuencia no sea muy grande.

ii) Propiedades magnéticas. Un campo magnético aplicado (previendo que el campo no sea demasiado fuerte) no puede penetrar en el interior de un superconductor perfecto, en equilibrio térmico. Este efecto es llamado efecto Meissner-Ochsenfeld. El estado superconductor, cuando ocurre en un campo magnético, está acompañada por la aparición de corrientes superficiales que dan lugar a un campo magnético adicional, que precisamente cancela el campo magnético en el interior de la muestra superconductora (diamagnetismo perfecto).

Nótese que esto no se implica de la propiedad de conductividad perfecta (i.e. $\sigma = \infty$): si un conductor perfecto, en un campo magnético inicialmente en cero, es movido a una región de campo distinto de cero, entonces (de la ley de inducción de Faraday) alcanza corrientes remolino que cancelan el campo en el interior. Si, sin embargo, un campo magnético fuera establecido en un conductor perfecto, su expulsión sería igualmente resistida. Corrientes remolino serían inducidas para mantener el campo si la muestra fuera movida en una región de campo libre. Entonces la conductividad perfecta implica un campo magnético

independiente del tiempo en el interior, pero no esta de acuerdo con el valor que el campo debe tener. En un superconductor, el campo no solamente es independiente del tiempo, sino que además es cero.

Veamoslo de la siguiente manera:

2.2 EFECTO MEISSNER

Si un conductor perfecto fuera colocado en un campo magnético externo, ningún flujo magnético podría penetrar la muestra. Las corrientes superficiales inducidas mantendrían el flujo interno, y persistirían indefinidamente. De la misma forma, si un conductor normal estuviera en un campo externo antes de llegar a ser conductor perfecto, el flujo interno sería encerrado por las corrientes persistentes inducidas, aunque el campo externo fuera removido. De esto, la transición de una muestra conductora perfecta del estado normal al estado superconductor no sería reversible, y el estado final de la muestra dependería de la trayectoria de la transición.

Las figuras 1 y 2 muestran la configuración de flujo para una esfera conductora perfecta tomada desde un punto A en la figura 3 a un punto C por las diferentes trayectorias ABC y ADC, respectivamente. La distribución final de campo en C, al igual

que ~~que~~ en B , depende por donde se proceda, via B o via D , y la ~~irreversibilidad~~ Irreversibilidad de la transición es evidente. Indicando que ~~pe~~ a pesar de la trayectoria de la transición la situación en el punto C es la que se muestra en la figura 1c: el flujo magnético es expulsado desde el interior del superconductor y la inducción magnética B se desprecia. Esto es llamado efecto Meissner, y ~~muestra~~ muestra que la transición superconductor es reversible.

La figura 4 ilustra esto mostrando B vs. H_e , ambas para un conductor perfecto y para un superconductor, tomando el caso de muestras cilíndricas con ejes paralelos al campo aplicado. H_e es uniforme y externo. En un campo creciente ambas muestras tienen $B=0$ hasta $H_e=H_c$, cuando llegan a ser normales y $B=H_e$. Si el campo es ahora decreciente, la inducción dentro del conductor perfecto se mantiene en su valor $B=H_c$ por corrientes superficiales, y en campo cero la muestra es dejada con un momento magnético neto, como se ilustra en la figura 2d. El superconductor, sin embargo, expulsa el flujo en la transición y ~~regresa~~ regresa a su estado inicial con $B=0$ para $0 < H_e < H_c$.

2. TIPOS DE SUPERCONDUCTORES Y CAMPO CRITICO

Consideremos un superconductor a una temperatura por debajo de su T_c , el comportamiento superconductor puede ser eliminada y la conductividad normal reestablecida mediante la aplicación de

un campo magnético externo. Este campo H_c , es el llamado campo crítico y como se muestra en la figura 3, varía aproximadamente como:

$$H_c = H_0 [1 - (T/T_c)^2]$$

donde $H_0 = H_c$ a $T = 0^\circ K$.

La manera en la cual la penetración del campo sobre la muestra, ocurre con el incremento de su intensidad, depende en general de la geometría de la muestra. Existen dos clases distinguibles de comportamiento:

Tipo I. Abajo de un campo crítico $H_c(T)$ que se incrementa cuando T cae abajo de T_c , no hay penetración de flujo; cuando el campo aplicado excede $H_c(T)$ la muestra completa revierte al estado normal y el campo penetra perfectamente. A menudo se describe este tipo de penetración de campo graficando la densidad de magnetización diamagnética macroscópica M contra el campo aplicado figura 5.

Se encuentran aquí ciertos metales, en particular aquellos con bajas temperaturas de fusión y mecánicamente suaves de fácil obtención en un alto grado de pureza y libres de esfuerzos mecánicos internos. Estos materiales reciben también el nombre de superconductores ideales, Tipo I o suaves.

Tipo II. Abajo de un campo crítico más bajo H_{c1} no hay

penetración de flujo; cuando el campo aplicado excede un campo crítico más alto $H_{c2} > H_{c1}$, la muestra completa revierte al estado normal y el campo penetra perfectamente. Cuando la intensidad de campo aplicada esta entre H_{c1} y H_{c2} , hay penetración parcial de flujo y la muestra desarrolla una estructura microscópica más complicada de ambas regiones normal y superconductor, conocida como estado mezclado. La curva de magnetización correspondiente al tipo II se muestra en la figura 6. Muchas aleaciones o metales de transición con valores de resistividad eléctrica alta en el estado normal y algunos de los metales superconductores más refractarios son superconductores tipo II o duros. Se ha encontrado que los nuevos óxidos superconductores presentan una curva de magnetización que corresponde al tipo II, lo cual concuerda con su composición.

2.4 ESTRUCTURA CRISTALOGRAFICA DE LOS OXIDOS CERAMICOS

Se ha reportado una estructura ortorrómbica con deficiencia de átomos de oxígeno en uno de los planos de Cu entre las capas de los Ba, para el sistema Y-Ba-Cu-O. Se han obtenido monocristales en los cuales se observa una estructura cristalina del tipo perovskita que puede ser ortorrómbica con parámetros de red: $a = 3.87 \text{ \AA}$, $b = 3.869 \text{ \AA}$ y $c = 11.715 \text{ \AA}$ o tetragonal con parámetros: $a = 3.8693 \text{ \AA}$, y $c = 11.715 \text{ \AA}$ para YBaCuO ref[6], la

deficiencia de Oxígeno fué determinada en los planos de cobre que se encuentran entre las capas de bario.

La celda unitaria para la estructura cristalina ortorrómbica del tipo perovskita con deficiencia de oxígeno para el sistema Y-Ba-Cu-O que se ha propuesto se muestra en la figura 7. [23]

Descripción de la celda unitaria.

Para cada celda unitaria de esa estructura cristalina ortorrómbica, existen vacancias de oxígeno que pueden localizarse en los sitios O'' o O''' . Los átomos de Y se encuentran ocupando las esquinas de la celda unitaria, quedando colocados entre los planos que forman los átomos de Cu y O.

Los átomos de Cu' están rodeados hexaédricamente por los de O que se encuentran en el eje principal de la celda. La distancia de unión de los átomos Cu'-O' es menor que la distancia de unión promedio para los enlaces ordinarios Cu-O.

En el eje principal de la celda unitaria se encuentra una secuencia de átomos de O-Cu-O de donde se puede observar que los átomos de Cu únicamente ocupan sitios sobre el eje principal de la misma, mientras que los átomos de O, ocupan sitios tanto en el eje principal como en las caras. En las aristas de la celda se presenta una serie de átomos de Y-Ba-Ba-Y y en las caras únicamente existen átomos de O o una secuencia de átomos de O-vacancia de O, dependiendo de la cara que se esté considerando. Los átomos de oxígeno O y las vacancias de O juegan una regla importante en el comportamiento superconductor, como se ha

visto, debido a las vacancias de O se origina la distorsión de la red cristalina para dar lugar a la fase ortorrómbica (fase responsable de la superconductividad en estos materiales).

Para una red cristalina como la propuesta para los óxidos superconductores se pueden considerar dos modelos que expliquen la distorsión de la celda ref[7].

i) La red es ortorrómbica con un sitio vacante de O que puede estar localizado en O'' o en O''' , estos sitios se encuentran en una relación de distorsión de 90° . Entonces los átomos de O'' o de O''' pueden ocasionar la misma distorsión individual en la red cristalina. Si en este modelo de estructura ortorrómbica, los parámetros de red a y b fueran iguales, existiría una pequeña diferencia de energía en el cristal que originaría la distorsión de la red, ocasionando que los parámetros a y b variaran sus magnitudes y quedaran con tamaños diferentes, provocando en consecuencia una transformación de fase en donde a y b son iguales, a otra, ortorrómbica, en donde a y b son diferentes.

ii) el otro modelo se basa en una estructura perfecta del tipo perovskita ($YBa_2Cu_3O_9$), con una simetría tetragonal Ref[8]. Debido al balance de cargas, algunos átomos de O deben perder unión con el cristal formando fácilmente vacancias en estos sitios de oxígeno. Considerando que la tendencia a salir del cristal es mayor para los átomos de oxígeno que se encuentran entre los planos de bario debido a que la distancia de unión Cu-O es mayor en ese plano, y que tiene la misma probabilidad de salir

del cristal un átomo de O" que uno de O"', para dar origen a un sitio vacante en esa posición y obteniéndose la transformación de fase tetragonal a ortorrómbica ocasionada por las vacancias de oxígeno en los mismos sitios que en el modelo anterior.

2.5 TRANSFORMACION DE FASE

Usando difracción de rayos X en polvos y también en monocristales se ha podido determinar que la fase responsable del estado superconductor del material, es la fase ortorrómbica con vacancias de oxígeno en el plano de cobre que se encuentra entre los planos de bario. Sin embargo, una fase tetragonal puede también formarse. Se ha encontrado que la cantidad de esta fase está relacionada con la cantidad de oxígeno presente en la red cristalina y con el tratamiento térmico al cuál ha sido sometida [9].

También se ha encontrado que la cantidad de esta fase tetragonal, se encuentra presente en mayor proporción cuando la muestra se lleva a una temperatura alta, 900 °C y se enfria rápidamente. Por esta razón se puede decir que la fase tetragonal es una fase estable a temperatura ambiente. Si se dá tiempo suficiente puede ocurrir la transformación de fase, de tetragonal a ortorrómbica entre 900°C y temperatura ambiente, es decir alrededor de los 600°C.

La reacción de estado sólido que dá forma al material

superconductor, ocurre a una temperatura de alrededor de 900 C aproximadamente. A esa temperatura la fase que se forma es la fase tetragonal, que no es superconductor. Así que no se puede formar directamente la fase ortorrómbica, responsable del estado superconductor, a partir de la reacción de estado sólido de los óxidos.

Una vez que se ha formado la fase de alta temperatura, tetragonal con la muestra a una temperatura de 900 °C se deja enfriar lentamente hasta temperatura ambiente, para permitir que se forme la fase ortorrómbica a partir de la fase tetragonal.

En éste intervalo de temperatura ocurrirá la transformación de fase, habrá una distorsión de la red cristalina ocasionada por una ganancia máxima de átomos de oxígeno en el plano de cobre que se encuentra entre las capas de bario, habiendo una pérdida y desordenación de vacancias en esos sitios, alrededor de los 530 °C[10].

A partir de estudios de rayos X en monocristales se ha podido determinar la temperatura de transformación de fase del sistema superconductor de $YBa_2Cu_3O_{7-x}$.

Se ha usado una cámara de precisión, que trabaja a altas temperaturas, y por medio de la cual es posible determinar los parámetros de red de la celda unitaria de la fase ortorrómbica, e incrementar la temperatura hasta observar que los parámetros de red a y b, que originalmente eran distintos, se igualen, en éste momento se obtiene ya la fase tetragonal, y por lo tanto la

temperatura de transformación de fase, de ortorrómbica a tetragonal.

La temperatura determinada para este sistema es de 575°C y para algunos otros del tipo perovskita es aproximadamente igual. Esta temperatura resulta ser algo más chica que la reportada por Schuller et al. (750°C) [11] y mucho más chica que el resultado de van den Berg et al. (820°C) [12]. La gran discrepancia esta relacionada probablemente a la presión parcial de oxígeno el cual está presente durante el tratamiento térmico, como ha sido mostrado por Nakamura et al. [13].

2.6 EFECTO DE LA PRESENCIA O AUSENCIA DE OXIGENO EN LA SUPERCONDUCTIVIDAD DE ALTA TEMPERATURA CRITICA.

Las propiedades de superconductividad en cada una de las fases anteriormente citadas son atribuidas a la formación o pérdida de una cadena unidimensional de átomos de oxígeno y cobre entre los planos de bario, la cual es condición necesaria para que sea manifiesta la alta T_c .

Una pequeña diferencia en el arreglo de los átomos de oxígeno en estas estructuras cristalinas provoca efectos muy significativos en la superconductividad, de donde se establece que el contenido del mismo es un parámetro vital en la

preparación de un superconductor de alta T_c .

Según Bayers [28], al obtener una máxima ordenación en las vacancias de oxígeno se tendrán mejores propiedades superconductoras, obteniéndose también que la T_c varía con el contenido de oxígeno en una muestra en particular. Se establece que cambios en el contenido de oxígeno provocan en primera instancia, cambios en las ocupaciones de éstos en el plano de cobre, entre los planos de bario, es decir, que la preferencia de la cadena CuO_2 creada por el ordenamiento de las vacancias de oxígeno, es crítica para la obtención de una alta T_c .

Por otra parte, se ha podido determinar una absorción apreciable de oxígeno arriba de 400 C, indicando una movilidad significativa de esta estructura por encima de dicha temperatura; la cantidad máxima de oxígeno se absorbe alrededor de los 530 C con una pérdida de 0.5 oxígeno por celda unitaria a temperaturas mayores ref[28].

Propiedades Mecánicas

3.1 Aspectos de Dureza.

Las nociones de dureza varían dependiendo de la experiencia de la persona que conduce la prueba de dureza o interpreta los datos de la prueba. Para el metalurgista, dureza es la resistencia a la indentación; para el mecánico, es la resistencia al corte; para el ingeniero en lubricación, es la resistencia al desgaste. Sin embargo, es un efecto resultante de varias propiedades básicas. La medida de dureza proporciona un método no destructivo muy útil para comprobar la resistencia nominal de un material.

La dureza se puede definir como la resistencia a la formación de huellas localizadas en una superficie por un penetrador en condiciones normalizadas. En el caso de metales esta característica es una medida de su resistencia a la deformación plástica.

Los tipos principales de pruebas usadas para determinar dureza son:

-Pruebas de indentación estática, en la cual un indentador con forma de bola o pirámide es forzado hacia el material en prueba.

La relación de la fuerza total de prueba a el área o profundidad de indentación provee la medida de dureza. Las pruebas de dureza de este tipo son: Rockwell, Brinell, Knoop y Vickers entre otras.

-Pruebas de indentación dinámica, en esta prueba un objeto de masa y dimensión estandarizada es botado desde la pieza de trabajo; su altura de rebote viene a ser la medida de dureza.

Las pruebas de indentación estática son las más ampliamente usadas, ya que son reproducibles y pueden ser cuantificadas precisamente. Puesto que la mayor parte de todas las pruebas de dureza están basadas en alguna forma de indentación, tener una idea de plasticidad y elasticidad es esencial, es decir, cualquier penetración en una superficie material se realiza contra dos fuerzas: a) fuerza de deformación elástica y b) fuerza de deformación plástica.

Si se emplea una carga normalizada para hacer una huella, cualquier aumento en la resistencia a la tracción de un material particular conduce a una disminución del tamaño de huella, puesto que se absorbe más trabajo en la deformación elástica. Alternativamente, si se hace un tamaño normalizado de huella se requerirá una carga mayor para hacerla. Existe para cualquier material una relación aproximadamente constante entre la resistencia nominal y el valor de la dureza.

Los valores de dureza obtenidos con los diferentes sistemas no concuerdan exactamente unos con otros, debido principalmente a

que las formas de los penetradores son diferentes y que la fricción entre el penetrador y la superficie del material que se ensaya varía con la forma y material del penetrador.

En general, el volumen de material deformado bajo una huella varía como en la figura 8. Cuanto más duro se hace un material, mayor será la extensión del volumen del material deformado elásticamente y más pequeña la del volumen del material deformado plásticamente.

En años recientes ha habido un considerable incremento en el interés en las propiedades mecánicas de pequeños volúmenes de materiales. Sensibilizando la profundidad de la indentación como una función de la carga aplicada, ha sido posible determinar la dureza plástica de pequeños volúmenes. Ref[14].

Dos problemas se tienen hasta ahora; la dificultad de usar pruebas a bajos niveles en la carga y en la profundidad. El primer riesgo es de movimiento térmico en el aparato, el cual siendo desconocido proporciona incertidumbre en la profundidad plástica. La segunda es la precisión con la cual la forma del indentador es conocida, que cambia el nivel de certidumbre de la verdadera área de contacto. La clave para reducir esos problemas está en determinar la constante de resorte al contacto entre el indentador y la superficie. Así, se tienen las ventajas de simplicidad y economía en la prueba contra las limitaciones en precisión. Una ventaja de la técnica, es la pequeña área de

muestra requerida. La superficie de prueba debe ser preparada a una fineza óptica, con la intención de que los tamaños de marca y grieta puedan ser determinadas precisamente.

La aplicación de las técnicas de indentación en la evaluación de dureza o fractura mecánica es examinada poniendo atención en un hecho, el cual involucra medidas directas de grietas radiales producidas por un indentador, por ejemplo Vickers, como una función de la carga de indentación Ref[15]. Una base teórica para el método se establece en términos de la mecánica de fractura de indentación elástica-plástica.

Se puede mencionar que la clave a la respuesta de grieta radial cae en la componente residual del campo de contacto.

Para cualquier rutina de pruebas de dureza, en muchos programas de evaluación de cerámicos, la pirámide de diamante Vickers ha sido adoptada como método de indentación dada su facilidad general para producir marcas y grietas radiales bien definidas sobre superficies cerámicas Ref[16].

De todos los tipos de pruebas de indentación disponibles, hay dos métodos generales que los clasifican. El método de medida involucra forzar un indentador en el material con una fuerza especificada y medir la profundidad de penetración o el área de la indentación para determinar el valor de la dureza. La prueba Rockwell utiliza el método de la profundidad de la penetración. Las pruebas Vickers, Brinell y Knoop emplean el método de medida

del área de indentación para determinar dureza.

La otra clasificación de pruebas de indentación esta regida por la carga aplicada al indentador. Todas las pruebas pueden ser referidas a macrodureza o microdureza. Las pruebas de microdureza usan fuerzas extremadamente ligeras con indentadores ya sea Vickers o Knoop.

Dentro del desarrollo experimental del presente trabajo se emplean pruebas de microdureza, Vickers y pruebas de macrodureza Rockwell.

3.2 Pruebas de Microdureza.

El indentador Vickers, figura 9, es un diamante piramidal de base cuadrada de caras con ángulo de 136° , posee un alto pulido y bien definido. Con el indentador Vickers la profundidad de la indentación obtenida es de alrededor de $1/7$ de la longitud de su diagonal.

El número de dureza Vickers (HV) es la razón de la carga aplicada al indentador a el área de la superficie de indentación:

$$HV = \frac{2P \operatorname{sen} (a/2)}{D^2}$$

donde: P es la carga aplicada, en kgf.

D es la diagonal media de la indentación, en mm.

a es el ángulo entre las caras opuestas del diamante.

La escala de dureza Vickers es única dado que se extiende desde el rango de microdureza al de macrodureza, usando el mismo indentador, este amplio rango de prueba permite que la prueba Vickers sea usada sobre cualquier material. Por ejemplo, una prueba de dureza Vickers hecha a una carga de 120kgf. es comparable con una escala Rockwell C. Generalmente se emplean cargas entre 1 y 1000 gf.

Para determinar el tamaño de la indentación se emplea un microscopio óptico en conjunción con la unidad de prueba de dureza. Es importante tener una adecuada amplificación para obtener una medida precisa. Para la determinación de D se miden ambas diagonales y se toma el promedio, que es usado para calcular el valor de HV.

Así, la conversión a números de dureza es simple: una lectura de la diagonal promedio D_0 , hecha en el microscopio, para la tabla de números de dureza Vickers a 1gf. de carga, localizamos el número correspondiente que podemos multiplicar por la carga que estemos aplicando y así obtener el número HV. El valor de dureza Vickers es un valor de esfuerzo y está expresado en unidades de masa sobre área (usualmente en kilogramos por milímetro cuadrado).

El equipo óptico usado en las pruebas de microdureza debe ser enfocado a ambos extremos de la indentación o sobre las esquinas opuestas diagonalmente, al mismo tiempo que debe permanecer rígido y libre de vibración.

3.3 Pruebas de Macro dureza.

Este método es ampliamente usado para la determinación de dureza, debido a que la prueba Rockwell es simple de realizar y no requiere de operadores especializados.

Usando diferentes cargas e indentadores, la prueba de dureza Rockwell puede determinar la dureza de la mayoría de los metales y aleaciones, desde materiales muy blandos hasta los más duros aceros. No se requieren lecturas ópticas; todas las lecturas son directas.

El número de dureza Rockwell está basado sobre una relación inversa a la medida de la profundidad adicional a la cual un indentador es forzado por una carga (mayor) fuera del alcance de la profundidad resultante de una carga (menor) previamente aplicada.

Inicialmente una carga menor es aplicada, y una posición inicial o dato cero es establecida. La carga mayor se aplica entonces para un periodo especificado y es removida, dejando la carga menor aplicada. El número Rockwell resultante representa la

diferencia en profundidad de la posición de dato cero como un resultado de la carga mayor. El equipo existente realiza el procedimiento completo de forma automatizada en 5 o 10 seg.

El uso de una carga menor incrementa ampliamente la precisión de este tipo de prueba, ya que elimina el efecto de juego en el sistema de medida. El procedimiento básico involucrando cargas mayores y menores se muestra en la figura 10.

Existen dos tipos de pruebas Rockwell: Rockwell y Rockwell Superficial.

En ambas pruebas el indentador puede ser un cono de diamante o una bola de acero, dependiendo principalmente de las características del material que se este probando.

3.3.1 Escalas Rockwell.

Los valores de dureza Rockwell son expresados como una combinación de un número de dureza y un simbolo de escala representando el indentador y las cargas menores y mayores. El número de dureza es expresado por el simbolo HR y la designación de escala.

Hay treinta diferentes escalas, definidas por la combinación del indentador y las cargas menores y mayores [17].

Si no existe especificación o hay duda acerca de la escala especifica que debiera usarse, debe realizarse un análisis de los

siguientes factores que determinarían la selección de la escala:

a) Tipo del material. Las escalas Rockwell estandar y los materiales típicos para los cuales son aplicables están listados en [17], también es útil esta información si alguna de las escalas superficiales son requeridas.

b) Espesor de la muestra. El espesor del material que será probado debe tener al menos diez veces la profundidad de la indentación, de otra manera no puede asegurarse una adecuada prueba Rockwell. En la práctica no es necesario un cálculo de la profundidad, puesto que los valores de espesor mínimos ya han sido establecidos [17].

c) Localización de la prueba. Si una indentación es localizada muy cerca del borde de la muestra, el número HR podría no ser confiable. Para asegurar una prueba precisa la distancia del centro de la indentación al borde de la muestra debe ser de al menos dos y medio diámetros. Además, cuando la prueba es realizada en un área estrecha, el ancho debe abarcar al menos cinco diámetros, desde el centro de una indentación a la otra, lo cual es suficiente para la mayoría de los materiales.

d) Limitaciones de escala. Los indentadores de diamante no están calibrados abajo de los valores de 20, no deberían ser usados cuando las lecturas caen abajo de ese nivel. Si son usados sobre materiales blandos, los resultados podrían no estar de acuerdo

cuando los indentadores son reemplazados y otra escala debería ser usada. En general no existe límite superior para la medida de dureza de un material que puede ser probado con un indentador de diamante.

cuando los indentadores son reemplazados y otra escala de fuerza debería ser usada. En general no existe límite superior para la medida de dureza de un material que puede ser probado con un indentador de diamante.

PARTE IV

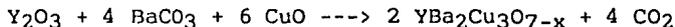
PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

4.1 Preparación de Muestras Superconductoras

4.1.1 Estequiometría.

Se preparó una muestra policristalina superconductoras de alta temperatura crítica, a partir de una reacción de estado sólido de polvos, de óxidos de Ytrio (Y_2O_3), Cobre (CuO) y de Carbonato de Bario ($BaCO_3$), de acuerdo a la relación estequiométrica $YBa_2Cu_3O_{7-x}$.

Por lo que se tiene la reacción:



Realizándo los cálculos correspondientes para obtener los porcentajes de la mezcla de polvos de acuerdo a la estequiometría deseada se tiene:

Y_2O_3

15.130 %

BaCO ₃	52.893 %
CuO	31.977 %

4.1.2 Molienda.

La cantidad de polvos proporcionada es pesada para obtener una muestra de buen tamaño, posteriormente se mezclan los polvos y se someten a una molienda en un molino de ágata automático Figura 11.

Se mantiene la molienda aproximadamente durante 1.2 ks. (20 min.) para que la mezcla sea lo más homogénea posible. La mezcla en este tipo de molino y en el tiempo indicado, obtiene un tamaño de partícula de 5 micrómetros.

4.1.3 Tratamiento Térmico.

Una vez que han sido molidos y homogéneizados al máximo posible los polvos, se realiza un recocido de ellos dentro de un horno de cuarzo figura 12.

El horno está hecho con dos tubos de cuarzo de diferentes diámetros y tamaños, el más largo y de menor diámetro, es colocado dentro del otro. En medio del tubo exterior se enrolla una resistencia de Kantal, en seguida ambos tubos son recubiertos

con un material refractario (fibra de vidrio), para así conformar el horno. La corriente que en la resistencia de kantal es controlada mediante un variac, que permite modificar la temperatura en el horno.

Entre los tubos y al centro de ellos se coloca un termopar de chromel-alumel que se conecta a un multímetro digital, para poder medir (usando las tablas de transformación) y controlar la temperatura del horno.

Los tubos se colocan sobre una base de ladrillo refractario para finalmente tener formado el horno.

El recocido de polvos se realiza a una temperatura de 1163 K (890°C) en aire y a una atmósfera de presión, durante 86.4 ks. (24 hrs.). Al introducir los polvos en el horno, se colocan sobre una placa de alúmina para evitar posibles reacciones con el tubo de cuarzo.

Es en esta etapa del proceso de fabricación de la pastilla superconductora que se lleva a cabo la formación de la fase tetragonal estable a alta temperatura, esta fase se forma directamente a partir de los óxidos metálicos. El proceso de enfriamiento es realizado lentamente, en esta otra etapa se realiza la transformación de la fase tetragonal en la fase ortorrómbica superconductora de alta temperatura de transición.

En este momento se puede realizar una prueba de levitación magnética con los polvos, antes de ser compactados, y verificar

que el material está siendo correctamente preparado. En este momento ya debe estar presente el efecto Meissner.

Nuevamente el material es molido en el mortero de ágata bajo las mismas condiciones anteriormente descritas, para proceder a la construcción de la pastilla y el recocido de sinterización.

4.1.4 Compactación.

Posteriormente al recocido de polvos, se procede a realizar una compactación en una prensa hidráulica. La cual transmite una presión de 6.89×10^7 Pa durante 30 minutos aproximadamente y a temperatura ambiente.

El dispositivo para realizar la compactación, consta de una compactadora hidráulica, que ejerce presión sobre un sistema que consta de: un cilindro hueco, dentro del cual se colocan los polvos ya recocidos y molidos, y un émbolo, que presionará el material dentro del cilindro, figura 13.

El sistema produce una pastilla de 12 mm. de diámetro y 5 mm. de espesor.

4.1.5 Recocido de Sinterizado.

Una vez que se tiene la pastilla compactada, se realiza un

recocido de sinterización, para tener así una muestra de buena consistencia.

El recocido de sinterización se realiza en el mismo horno descrito anteriormente. Este tratamiento térmico se efectúa durante 10.8 ks (2 hrs.) y a una temperatura de 1192 K (920°C) en aire y a la presión atmosférica, seguido de un enfriamiento lento, para transformar la máxima cantidad de fase tetragonal en ortorrómbica. La pastilla es colocada sobre una placa de alúmina nuevamente, para evitar alguna reacción con el cuarzo en el horno.

En todos los casos la velocidad de enfriamiento no fué más rápido que 0.1 °K/s, para permitir la difusión de oxígeno en la red cristalina y se diera la transformación de fase.

La pastilla también puede ser llevada a una temperatura de alrededor de 550 °C, que es una temperatura cercana a la temperatura de transformación de fase, y mantenerla ahí durante unos 20 min. seguida de un enfriamiento en el horno hasta temperatura ambiente.

4.1.6 Tratamiento de Crecimiento de Grano.

Puesto que se desea tener un tamaño de grano grueso para facilitar las identaciones de las pruebas de microdureza, la muestra es sometida a un tratamiento de crecimiento de grano REF[18].

La muestra es sometida a un nuevo recocido, en el mismo horno de cuarzo ya descrito, durante 86.4 ks. (24 hrs.) y a una temperatura de 1173K (900C) con enfriamiento lento en aire y a presión atmosférica.

4.2 Caracterización: Medición de la Temperatura Crítica.

Para confirmar la formación de la fase correcta en el material, y medir su temperatura de transición al estado superconductor fué aplicado el método convencional de las cuatro puntas. La medición se realizó mediante un licuefactor de helio de circuito cerrado instalado en el Instituto de Física de la U.N.A.M.

El dispositivo se compone de un dedo frío, en el cual se coloca la pastilla, ese dedo frío está ubicado dentro de una cámara de vacío que proporciona aproximadamente 10^{-3} Torr mediante una bomba mecánica. Se proporciona vacío para evitar que la humedad del ambiente se condense sobre el material y afecte a la pastilla o a la medición de su temperatura crítica.

Mediante un compresor de helio de ciclo cerrado se realiza el enfriamiento del dedo frío hasta cerca de la temperatura de ebullición del helio.

La medida de la resistividad es una rutina fundamental en la caracterización de las muestras policristalinas

superconductoras. Básicamente cualquier medida es hecha pasando una corriente conocida (la corriente usada fué de 50 mA) a través de la muestra midiendo una caída de voltaje entre dos puntos a una distancia conocida, el voltaje y la temperatura fueron monitoreados empleando una unidad de adquisición de datos.

En el método de las cuatro puntas, cuatro alambres de cobre, calibre 42, equidistantes se colocan sobre la muestra figura 14.

Las puntas son lijadas en sus extremos para remover el esmalte de protección y son adheridas con varias aplicaciones de pintura de plata coloidal. Es necesario permitir el secado de la pintura de plata para volver a aplicar varias capas, esto para obtener una buena unión y asegurar un buen contacto, puesto que durante el enfriamiento el material se contrae y los alambres pueden despegarse. Es conveniente realizar un doblado en las puntas de los alambres para ofrecer una mejor unión con la superficie de la muestra. Posteriormente la muestra es colocada sobre la placa del dedo frío, pegándola con grasa cryocon, que es conductora térmica. En seguida se coloca un termopar de chromel-alumel que ofrece una banda de error de $\pm 3K$. Debe asegurarse que el termopar haga buen contacto con el material y no lo haga con las puntas, garantizando que la temperatura que se mide es de la muestra, sin afectar la medición del voltaje. A continuación la pastilla se fija con cinta teflón y encima con cinta de aislar. Teniendo la pastilla ya lista, los alambres son conectados a la

fuelle de poder y a la unidad de adquisición de datos; en seguida se hace vacío y se empieza a enfriar.

El par de alambres exteriores son usados para pasar una corriente eléctrica fija (50 mA) que proviene de una fuente de poder con capacidad de 700 mA y el par interior es usado para medir el voltaje de caída. A medida que la temperatura disminuye, los valores del voltaje son almacenados por medio de un adquisidor de datos HP 3497-A en una computadora HP 9000-216. Usando las técnicas estándar de la electrostática y de corrientes fijas se puede obtener el valor del potencial resultante y también el de la resistencia. El enfriamiento se lleva a cabo desde temperatura ambiente hasta 10 o 15K, se realiza también el proceso inverso para confirmar la medición de la temperatura de transición, es decir, la temperatura a la cual la resistencia se vuelve nula. Cuando la corrida termina, se tienen los datos de voltajes, que son también la medida de las resistencias, de las temperaturas y del tiempo. Con esta información, y mediante un programa [19], la computadora construye gráficos de: voltage contra tiempo, voltaje contra temperatura ($^{\circ}\text{K}$) y resistencia contra temperatura ($^{\circ}\text{K}$).

De éstas gráficas puede determinarse los puntos de interés; el valor de la temperatura crítica o el valor para el cual la temperatura comienza a caer abruptamente.

En la figura 15 se muestra un diagrama del equipo usado

para determinar la temperatura de transición del material superconductor.

Con el objeto de obtener una buena caracterización de la muestra preparada para este estudio de dureza, se encargó un análisis de difracción de rayos X en polvos al Instituto de Investigaciones Eléctricas, Cuernavaca, Mor.

4.3 Metalografía

El objetivo primario de la metalografía es revelar los constituyentes y estructura del material claramente, al ser observados al microscopio. La selección y preparación de la muestra viene a ser de gran importancia, puesto que a menudo la macro y microestructura de metales, aleaciones y en este caso de materiales cerámicos, determinan el comportamiento del material. Existen propiedades estructurales típicas que pueden ser establecidas usando preparaciones metalográficas.

La preparación metalográfica de la muestra comienza por un paso de lija 400, para agua, hasta obtener una superficie plana y sin marcas del sinterizado, en seguida se pasa a una lija 600, para eliminar al máximo las rayas producidas por la lija 400, una vez que se tiene una superficie completamente lisa y sin rayas se pasa a la pulidora automática. Aquí en la pulidora se usa un paño fino. Para obtener un acabado de alta calidad en la superficie

pulida, se usa alúmina de 1.0 micra en el pulido inicial de la pastilla, luego el pulido continúa usando alúmina de 0.3 micras hasta remover todas las irregularidades que se presentan en la superficie representativa del material. Al final del proceso puede pasarse la pastilla por el paño usando solamente agua para eliminar las rayas pequeñas y delgadas que en ocasiones deja el uso de la alúmina. Para terminar la preparación de la pastilla se coloca en vibrador ultrasonico para eliminar los restos de alúmina que pudieran permanecer.

Los granos y los poros se revelan ya en este momento al microscopio óptico sin necesidad de ningún ataque químico.

Una vez que se tiene una superficie observable al microscopio óptico, se pueden obtener micrografías. Para obtenerlas con buena nitidez y de buena calidad es recomendable usar luz polarizada, ya que permite definir con mayor claridad tanto los límites de grano como los poros del material.

La muestra vista al microscopio presenta una sola fase en forma de granos, poros y maclas características en estos materiales superconductores, tal y como han sido reportadas [20, 21, 22].

4.4 Técnica usada para obtención de Micrografías

Las micrografías se toman en placas de película

pancromática de 5x4 pulgadas, dando un tiempo de exposición de 7 minutos aproximadamente (dependiendo de la intensidad de luz usada). El proceso de revelado de las micrografías se lleva a cabo usando revelador HC-110, con un tiempo de revelado de 7 a 8 minutos agitando cada minuto, al final se enjuaga y se coloca fijador rápido durante 5 minutos, agitando cada minuto. El proceso termina con un enjuague al chorro de agua durante 6 minutos.

Para la obtención de los positivos se usa dactol diluido al 50% hasta obtener imagen pasando después al fijador rápido durante 2 a 3 minutos enjuagándose y secándose en una secadora de tambor.

4.5 Elaboración de las pruebas de Dureza.

En la elaboración de las pruebas de dureza de éste trabajo, se emplean técnicas de medida de dureza para probar y comparar la respuesta mecánica en el interior de los granos del material, pruebas de microdureza, y la respuesta mecánica en áreas grandes que cubren gran cantidad de granos de una sección metalográfica, pruebas de macrodureza.

4.5.1 Pruebas de Microdureza.

4.5.2 Pruebas de Macro dureza

Para medir la respuesta colectiva de muchos granos del material superconductor fueron realizadas indentaciones de dureza Rockwell Superficial (pruebas de macro dureza) y posteriormente fueron analizadas en un microscopio electrónico de barrido.

Las indentaciones fueron localizadas dentro del cuerpo de la muestra para evitar la quiebra y un posible decrecimiento del número de dureza Rockwell.

La prueba Rockwell es simple de realizar, la obtención de buenos resultados depende de un método adecuado de prueba.

Debe cuidarse que la superficie del indentador se encuentre limpia, libre de polvo o aceite. Después de reemplazar el indentador por otro que deba usarse, se recomienda que se lleven a cabo varias pruebas para acentar las partes del indentador, antes de tomar cualquier lectura. Se prepara la muestra puliendo su superficie, antes de efectuar las prueba, previendo que las cargas aplicadas serán ligeras y no tener problemas de una adecuada vista al microscópio.

La muestra a probarse debe estar sólidamente soportada por el yunque, ya que cualquier movimiento puede ser transferido al sistema de medición. La superficie de la muestra debe ser perpendicular al eje del indentador, de no ser así se pueden producir valores más suaves de dureza. La carga menor aplicada a

la muestra, deberá ser en forma controlada, sin introducir impacto o vibración. También es importante tener un adecuado espaciamiento de las indentaciones, se recomienda sea de al menos tres diámetros de indentación. Las pruebas se realizaron mediante el uso un durómetro marca LECO modelo RT-120A. Se efectuaron tres indentaciones en la escala Rockwell Superficial N, es decir, con indentador de diamante con carga mayor de 15 Kgs.

En seguida se analizaron las indentaciones en un microscópio electrónico de barrido JEOL JSM-T200 obteniéndose varias micrografías mediante el proceso de revelado descrito anteriormente.

PARTE V

RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION

5.1 Superconductividad.

La naturaleza superconductor de la muestra usada en el estudio de dureza fué confirmada mediante aplicación del método convencional de las cuatro puntas, el cual indicó que la temperatura de transición de la muestra al estado superconductor (preparada de acuerdo al procedimiento experimental ya descrito) estuvo sobre los 90°K, como se observa en la figura 16.

Se observó que la muestra exhibió repulsión magnética a temperatura de ebullición de nitrógeno líquido 77°K.

Para confirmar que la fase correcta en el material de prueba se formó, el patrón de difracción de rayos X en polvos que se obtuvo se muestra en la figura 17. Los picos que se identifican corresponden a una monofase del material [22].

5.2 Caracterización Mecánica y Dureza.

La caracterización mecánica del superconductor de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ debe incluir intentos para tratar de aislar las

posibles fuentes responsables de la fragilidad del material.

La deficiente adhesión granular e intergranular que son causas de un mal éxito del material, están sugiriendo que las fronteras de grano podrían estar jugando un papel importante.

En la figura 18 se muestra una típica micrografía óptica de la fase ortorrómbica del sistema superconductor $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. En la figura 1 puede observarse que estas muestras policristalinas superconductoras están compuestas usualmente de granos densamente maclados y orientados, con forma cuadrangular y de poros, los cuales podrían contarse sobre el 25% del volumen de la muestra [21,22].

El tamaño del grano que se observa en la muestra, se determinó usando el método de interceptar línea y resultó ser de 14 micrómetros.

Respecto a la porosidad de la muestra usada, se determinó de manera sencilla calculando el área de los poros y dividiéndola por el área total. Se obtuvo una porosidad del 24%.

Se puede observar en las micrografías, que muchos granos se encuentran orientados y son rectangulares y algunos de ellos tienen dos o más campos de maclas en diferentes direcciones.

5.2.1 Respuesta a las indentaciones Vickers.

La respuesta de los granos del material a la prueba de

identación de microdureza Vickers en general vino a producir y formar la típica marca de la indentación del diamante vickers, como se muestra en la figura 19.

Algunas otras indentaciones Vickers indujeron la fractura en el grano, como se observa en la figura 20, y en muchas otras indentaciones se desarrollaron grietas en las esquinas de la indentación del diamante, especialmente cuando esas indentaciones se encontraban cercanas a la frontera de grano, como se muestra en la figura 21.

Al efectuar un análisis para observar la variación del valor de la microdureza vickers con la carga aplicada se encontró que la microdureza vickers es una función decreciente de la carga aplicada, como puede ser visto en la figura 22. Los valores de microdureza obtenidos se encuentran dispersados como se indica por medio de las barras de error en la misma figura 22, observándose un descenso en la dispersión de la microdureza Vickers a medida que la carga aplicada aumenta.

Los valores de microdureza obtenidos son de alrededor del 25% más pequeños que aquellos de un acero de medio carbono y también esos valores son mucho más pequeños que el varios óxidos metálicos.

Al efectuar un análisis para observar la distribución de los valores de microdureza obtenida, empleando las cargas de 10 y 60 grs., se encuentra que las distribuciones son como se describe en

las figuras 23a y 23c para cada carga respectivamente.

Las formas que toman esas distribuciones sugieren que ellas podrían estar compuestas de dos distribuciones normales cada una con su valor promedio y desviación estandar respectiva. Puesto que las orientaciones cristalográficas, se encuentran al parecer aleatoriamente distribuidas en esta muestra policristalina superconductora, es concebible que los valores de dureza pudieran estar dependiendo de la orientación granular. Desafortunadamente no fué posible para este trabajo poder determinar la orientación cristalográfica de cada grano en donde se realizó una indentación de dureza.

Usando técnicas numéricas estandar se ajustaron los histogramas que se muestran en la figura 23, presentando distribuciones normales para cada carga, mostrando el valor de microdureza promedio y el de su desviación estandar, obtenidos para cada distribución.

Las distribuciones de los valores de microdureza obtenidas usando las cargas de 20, 30, 40 y 50 gramos no se encuentran claramente divididos y se presentan similares a la carga de 30 gramos que se muestra en la figura 23b.

5.2.2 Respuesta a las indentaciones Rockwell.

Por lo que respecta a las pruebas de macrodureza Rockwell,

se obtuvo que la dureza superficial Rockwell N promedio es de 40, 40 HR 15N, y se presenta similar a una de un medio de acero al carbón.

En las pruebas de macrodureza Rockwell se puede observar, el caso de la indentación mostrada en la figura 24, la cual se encuentra hecha de miles o millones de grietas intergranulares.

Para mostrar esto con mayor detalle se obtubieron las micrografías mostradas en las figuras 25 y 26. La grieta mostrada en la figura 26, por ejemplo, aparece envuelta y desarrollada a lo largo de las fronteras de grano y uniendo las cavidades.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

PARTE VI

CONCLUSIONES

De acuerdo al procedimiento experimental usado se obtiene una muestra policristalina de $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, que presenta las cuatro condiciones suficientes para ser considerada superconductor, con una temperatura crítica de 92°K con ya ha sido presentado. Esta muestra esta compuesta de granos den: rinde maclados y orientados, de forma rectangular, y de poros, los cuales pueden contar un volumen importante de la muestra, (o) ya usualmente ha sido reportado.

Respecto a la caracterización mecánica del sistema $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ y el estudio de dureza incluido como intento para aislar las posibles fuentes de su fragilidad, se tiene en mira que las marcas de la microdureza en los granos del sistema superconductor $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, muestran que ellos pueden ser capaces de permitir deformación plástica o hasta cierto punto,

Las grietas desarrolladas en las esquinas de las indentaciones del diamante están frecuentemente asociadas a la proximidad de las fronteras de grano.

Las indentaciones de Rockwell superficial N fueron formadas por muchas grietas y quiebras intergranulares, las cuales

estuvieron desarrolladas siguiendo trayectorias que conectan cavidades.

El comportamiento mecánico en volumen de las muestras policristalinas es más probable a estar definido por la pobre adhesión de las fronteras de grano y por la presencia de cavidades. Así que se sugiere, de esta pobre adhesión granular y del modo intergranular de su quiebra, que las fronteras de grano pueden estar jugando un papel crítico.

Aparentemente la reserva de plasticidad del interior de los granos no tiene oportunidad de funcionar.

Las distribuciones de los valores de dureza tienen indicaciones de una posible respuesta mecánica anisotrópica de los monocristales. Sin embargo es necesario realizar medidas de dureza sobre monocristales para confirmar la posible anisotropía de la respuesta mecánica de este material.

PARTE VI

REFERENCIAS

- [1] W. C. Shumany, *Adv. Mat. and Proc.*, 132, No.3, 44 (1987).
- [2] P. Chaudari, R. H. Koch, R. B. Laibowitz, T. R. McGuire and J. Gambino, *Phys. Rev. Lett.*, 58, 2684 (1987).
- [3] C. W. Chu, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang and Y. Q. Wang, *Phys. Rev. Lett.*, 58, 405, (1987).
- [4] C. W. Chu, *Special Adriatico Conference on High Tc Superconductivity, Trieste, Italy, (July 1987)*
- [5] S. R. Ovshinsky, R. T. Young, D. D. Allred, G. De Maggio and G. A. Van der Laeden, *Phys. Rev. Lett.*, 58, 2579 (1987).
- [6] F. P. Okamura, S. Sueno, I. Nokai and A. Ona, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 26, L842 (1987).
- [7] R. W. Cachu, *Adv. Phys.*, 3, 363, ().
- [8] S. Sato, I. Nakada, T. Kahara and Y. Oda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 26, No.5, (1987).
- [9] A. Ono, T. Tanaka, Submitted to *Jpn. J. Appl. Phys.*
- [10] D. J. Srolovitz, M. P. Anderson, P. S. Shani and G. S. Grest, *Acta Metall.*, 32, 793, (1987).
- [11] I. K. Schuller, D. G. Hinks, N. A. Beno, D. W. Capone, L. Soderholm, Y. Bruynseraede, C. U. Sergre and K. Zheng, Submitted to *Solid State Communications*.

- [12] J. van der Berg, C. J. van der Beek, P. H. Kes, J. A. Mydosh, H. W. Zandbergen, F. P. F. van Berkel, R. Steens, D. J. W. Ijdo, Submitted to Europhys. Lett. (1987).
- [13] K. Nakamura, T. Hatano, A Matsushita, T. Ogushi, T. Matsumoto and K. Ogawa, Jpn. J. Appl. Phys., submitted.
- [14] J. B. Pethica and W. C. Oliver, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol 130, (1989).
- [15] G. R. Anstis, P. Chantikul, B. R. Lawn and D. B. Marshall, J. of the American Ceramic Soc., Vol.64, No. 9, part I 533, part II 539, (1981).
- [16] R. M. Anderson, Adv. Mat. and Proc., 3, pp. 31-36 (1989).
- [17] Metals Handbook, Am. Soc. for Met., Vol.8, 9th. Ed.
- [18] L. Martínez, L. Vazquez, J. L. Albarran, J. Fuentes, E. Carrillo, A. Mendoza, E. Orozco, J. G. Pérez-Ramirez, R. Pérez, L. Cota, J. L. Boldú y M. José-Yacamán. submitted to Mat. Sci. and Eng. (1988).
- [19] Diseñado por el Fis. A. Mendoza, en I.F.U.N.A.M.
- [21] R. Pérez, J. G. Pérez-Ramirez, J. Reyes-Gasga, F. Ruiz, J. Fuentes, J. L. Albarran, E. Carrillo, E. Orozco, L. Cota, A. Mendoza, J. L. Boldú, L. Martínez, M. José-Yacamán, Intr. Jour. of Mod. Phys. in press (1988).
- [22] D.J. Srolowitz, M.P. Anderson, P.S. Shenb and G.S. Crest, Acta Metall., 32, 783, (1984).
- [23] T. Siegrist, S. Sunshine, D.W. Murphy, R.J. Cava and S.M. Zahurak: Submitted to Phys. Rev. Lett. (1984)

INDICE DE FIGURAS

Parte I

- Figuras 1 y 2 Configuración de flujo para una esfera conductora.
- Figura 3 Variación del Campo Critico con la temperatura.
- Figura 4 Reversibilidad de la transición superconductora.
- Figura 5 Curva de Magnetización de superconductores Tipo I.
- Figura 6 Curva de Magnetización de superconductores Tipo II.
- Figura 7 Celda Unitaria de $Y Ba_2 Cu_3 O_{7-x}$. de la fase ortorrómbica.

Parte II

- Figura 8 Volumen de material deformado en un ensayo de dureza, mostrando los limites de la deformación plástica y elástica: (a) un material blando, (a') un huella con reborde en un material blando, (b) un material duro, (b') huella con depresión en un material duro.
- Figura 9 Pirámide del indentador de diamante usado por la prueba Vickers, y la indentación resultante en la pieza de trabajo.
- Figura 10 Principio de la prueba Rockwell.

Parte III

- Figura 11 Molino Automático
- Figura 12 Horno de Cuarzo.
- Figura 13 Sistema de Compactación.
- Figura 14 Método de las cuatro puntas.
- Figura 15 Diagrama del equipo usado en la medición de Tc.

Parte IV

- Figura 16 Gráfico de R (u.a.) v.s. T (°K).
- Figura 17 Patrón de difracción en polvos de rayos X. Los picos corresponden a la monofase $YBa_2Cu_3O_{7-x}$.
- Figura 18 Micrografía mostrando los granos densamente maclados de la fase ortorrómbica.
- Figura 19 Marca del diamante Vickers en un grano.
- Figura 20 Fractura inducida por una indentación.
- Figura 21 Grietas desarrolladas en las esquinas del diamante.
- Figura 22 La microdureza Vickers como una función de la carga aplicada. Las barras de error indican la dispersión de las medidas.
- Figura 23 Dispersión de las medidas de dureza para las cargas aplicadas; (a) 10 gramos, (b) 30 gramos y (c) 60 gramos.
- Figura 24 Identación Rockwell superficial N.

Figura 25 Detalle de la superficie de fractura.

Figura 26 Detalle de la superficie de fractura; la grieta aparece envuelta y uniendo las cavidades a lo largo de las fronteras de grano.

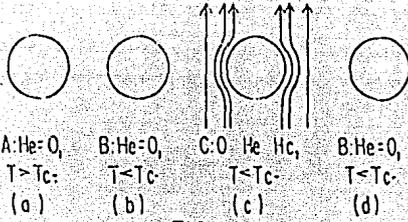


FIG. 1

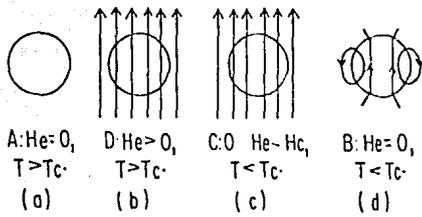


FIG. 2

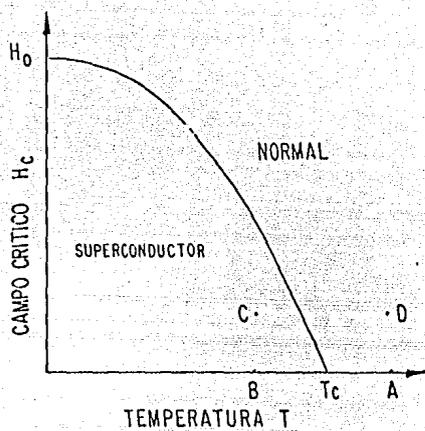


FIG. 3

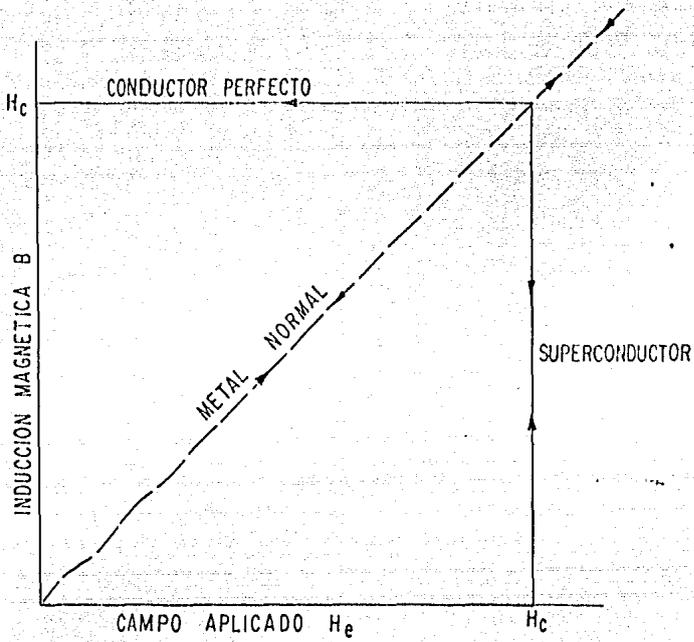


FIG. 4

TIPO I

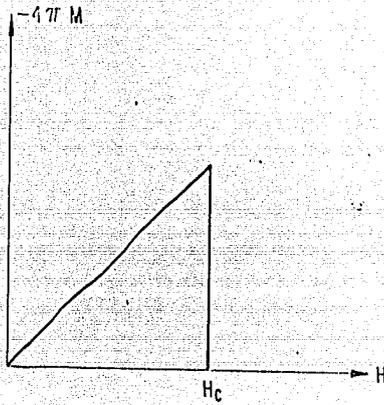


FIG 5

TIPO II

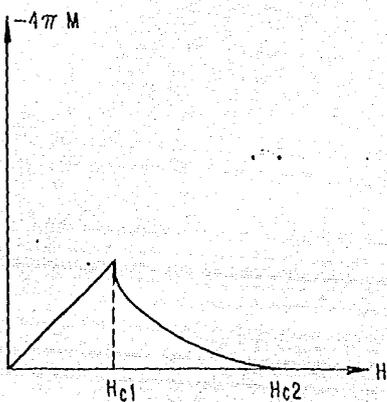


FIG. 6

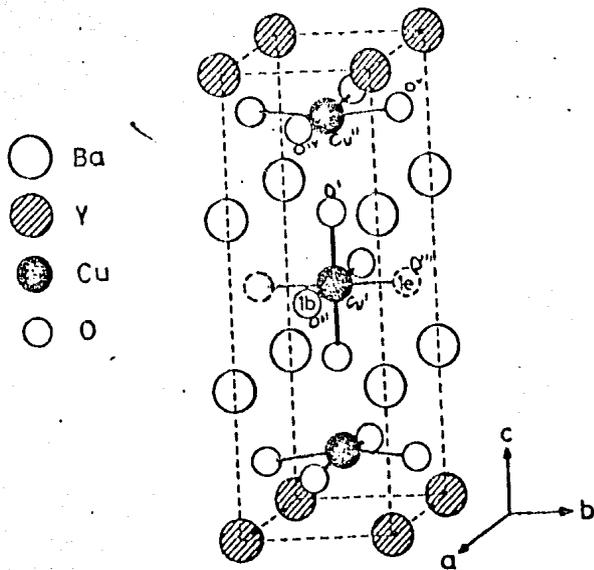


FIG. 7

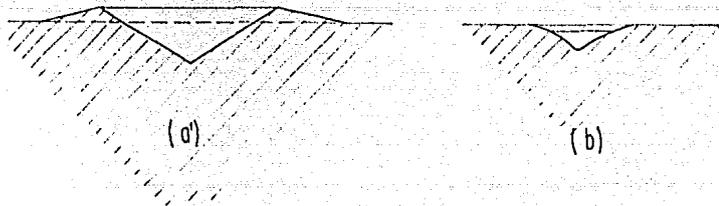
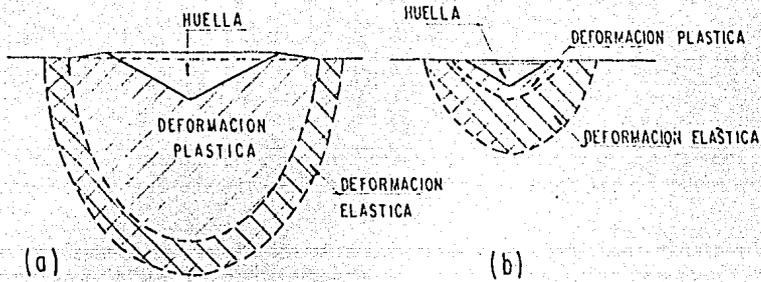


FIG 5

"D" ES LA DIAGONAL MEDIA DE LA IDENTACION EN MILIMETROS

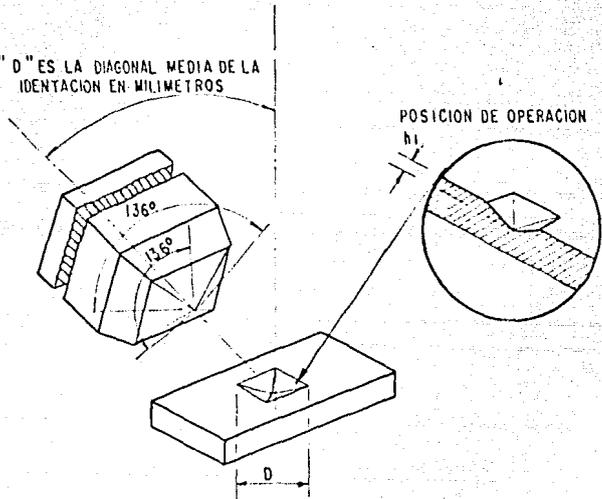
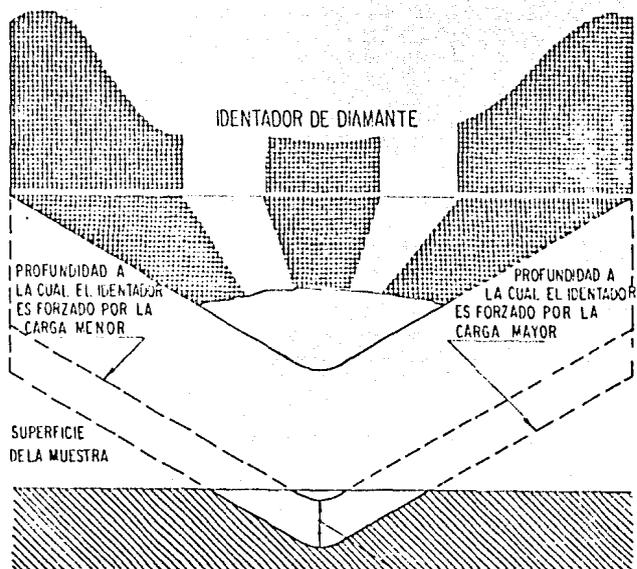


FIG. 3



INCREMENTO EN LA PROFUNDIDAD DEBIDO AL INCREMENTO EN LA CARGA ES LA MEDIDA LINEAL QUE FORMA LA BASE DE LAS LECTURAS DEL DIAMETRO ROCKWELL.

FIG. 10

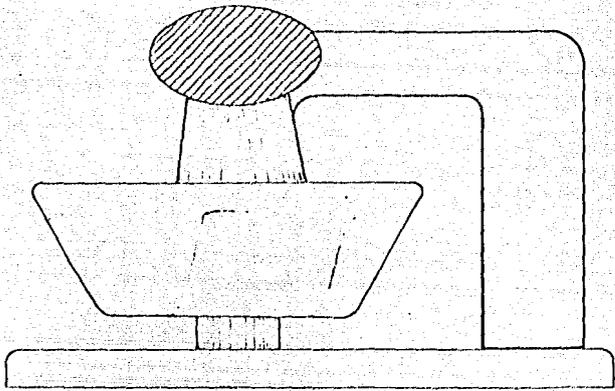


FIG. 11

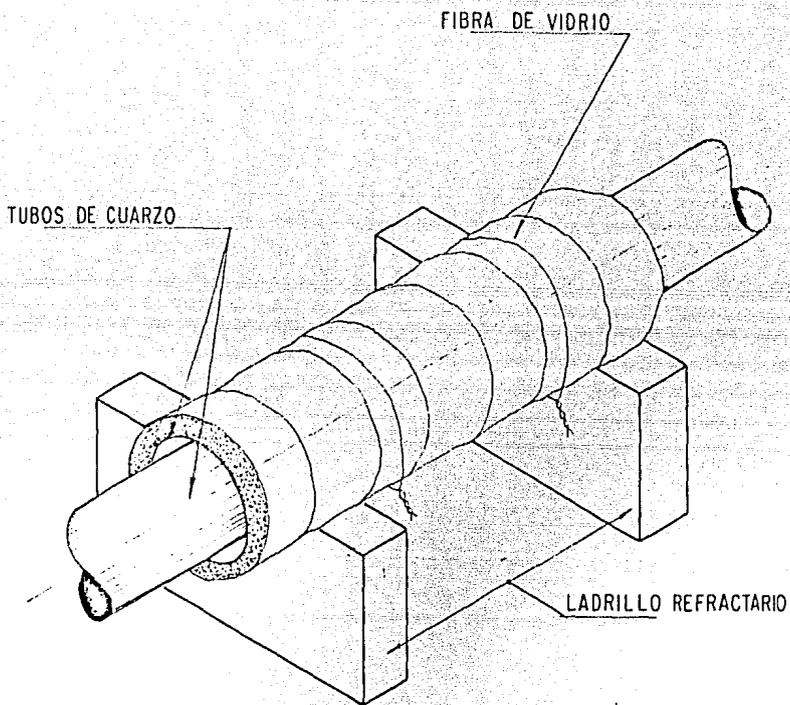


FIG. 12

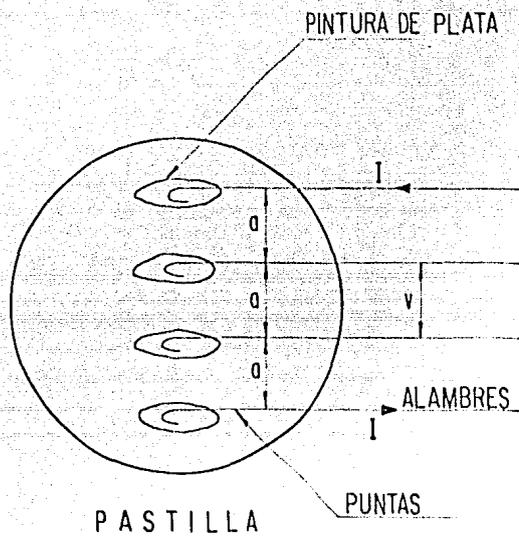
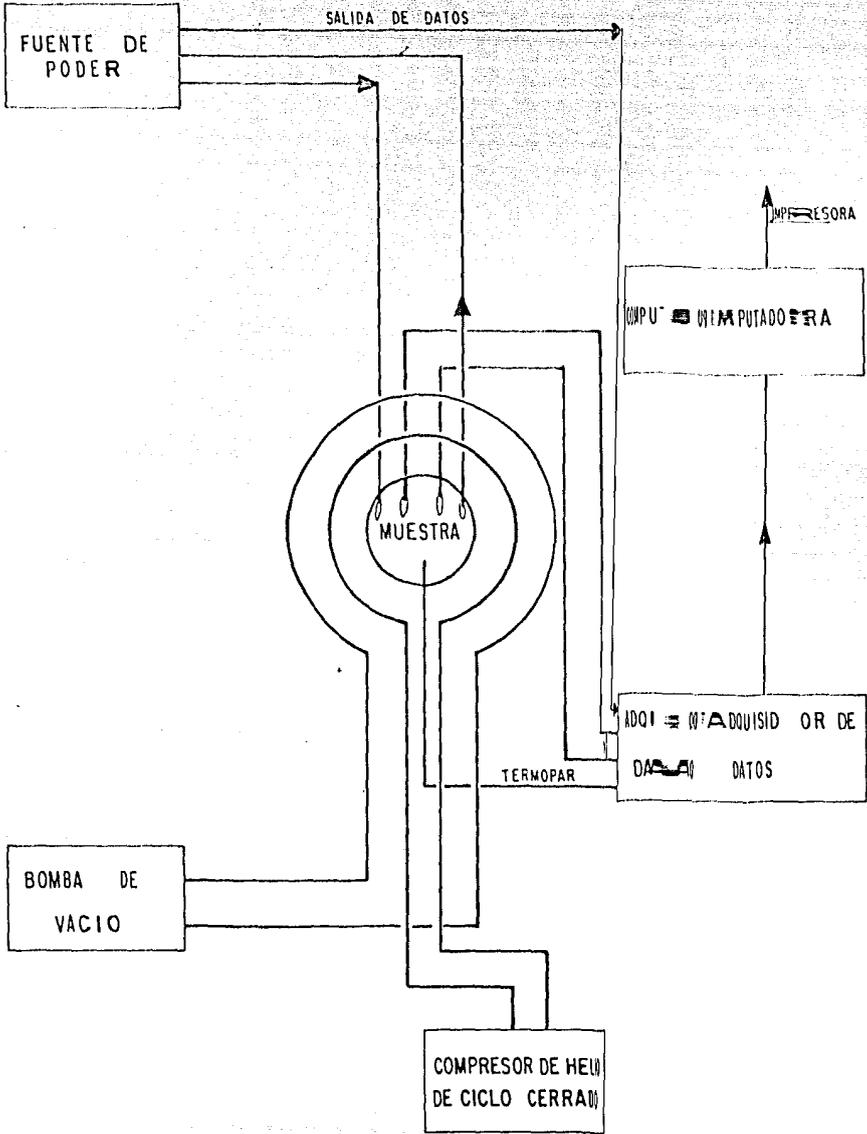
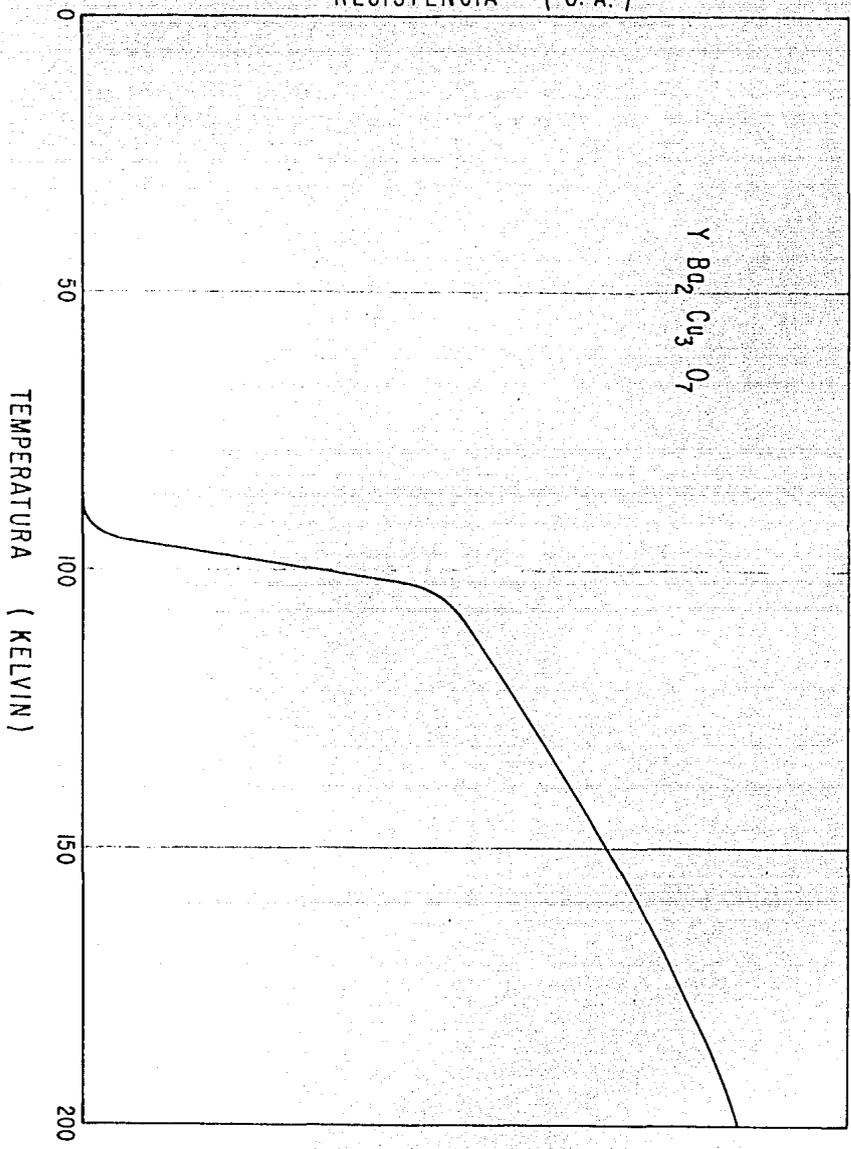


FIG. 14

FIG. 15



RESISTENCIA (U. A.)



$YBa_2Cu_3O_7$

FIG. 16

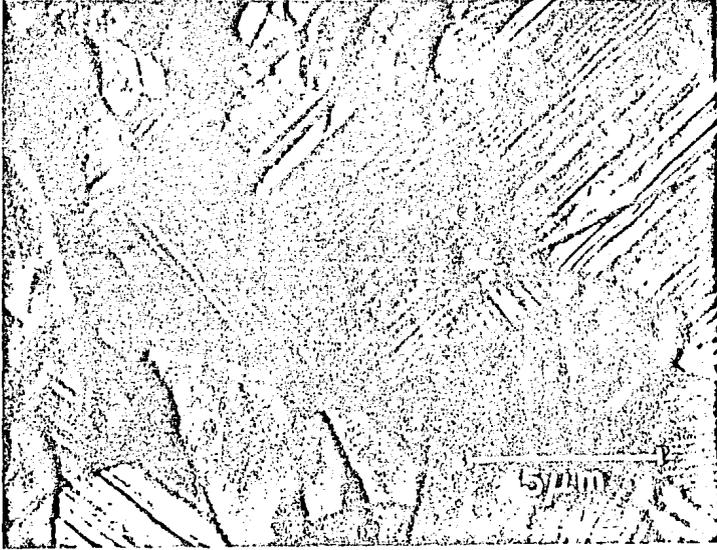


FIG. 18

Figure 1.



FIG. 19

Fig. 2a



FIG. 20

Fig. 2b

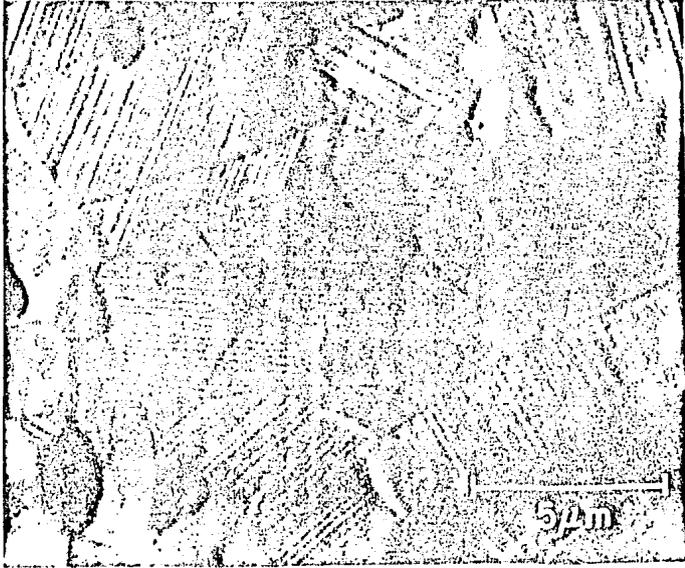


FIG 21

Fig.2c

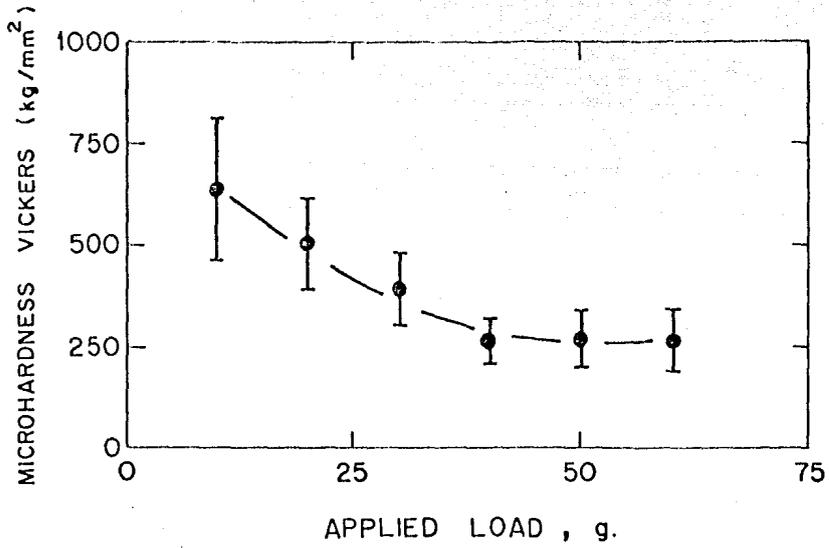
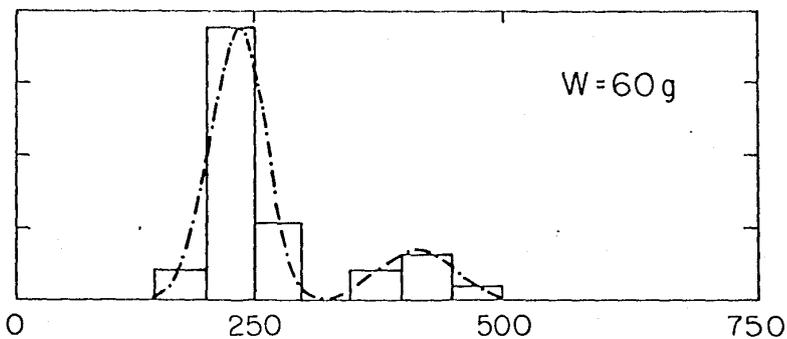
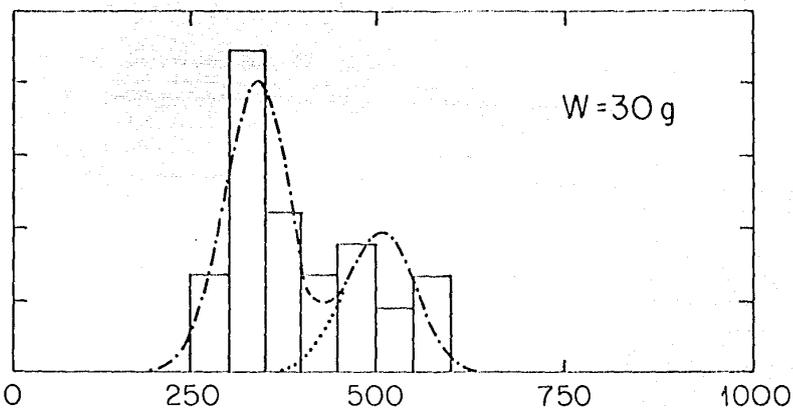
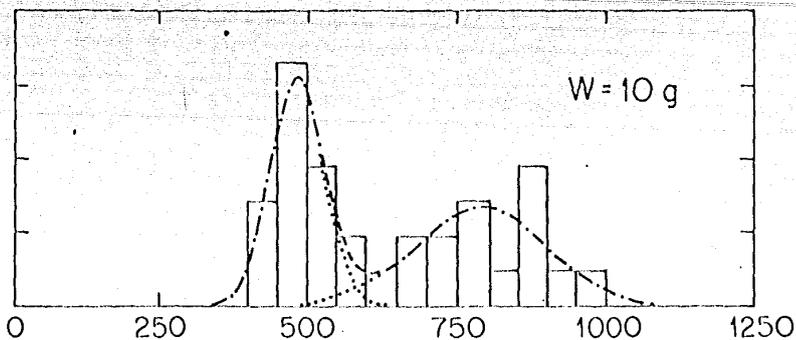


FIG. 3

Figure 3.

FREQUENCY, a.u.



MICROHARDNESS VICKERS (kg/mm²)

Fig. 23

Figure

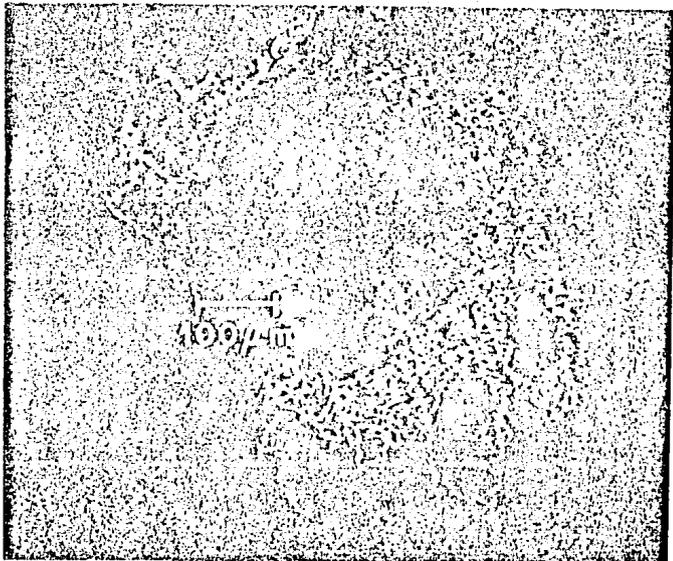


FIG. 2A

Fig. 5a

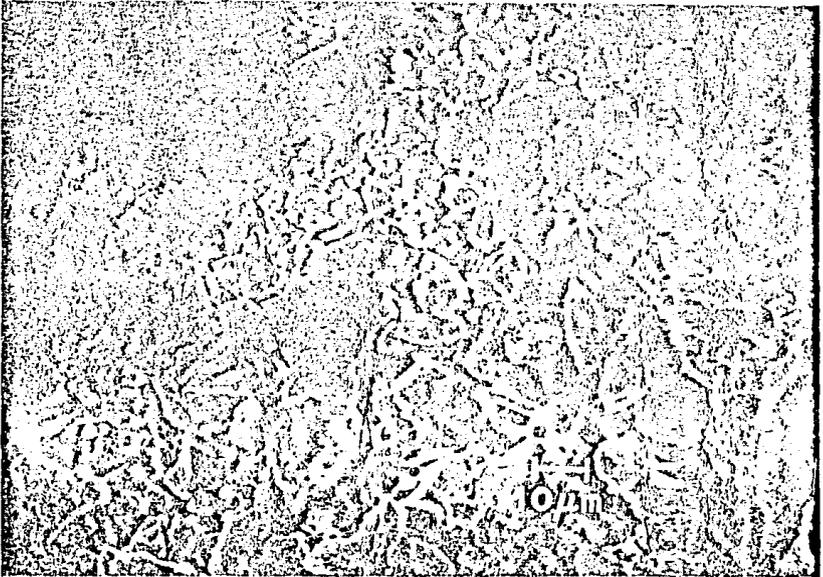


FIG. 25

Fig. 5b

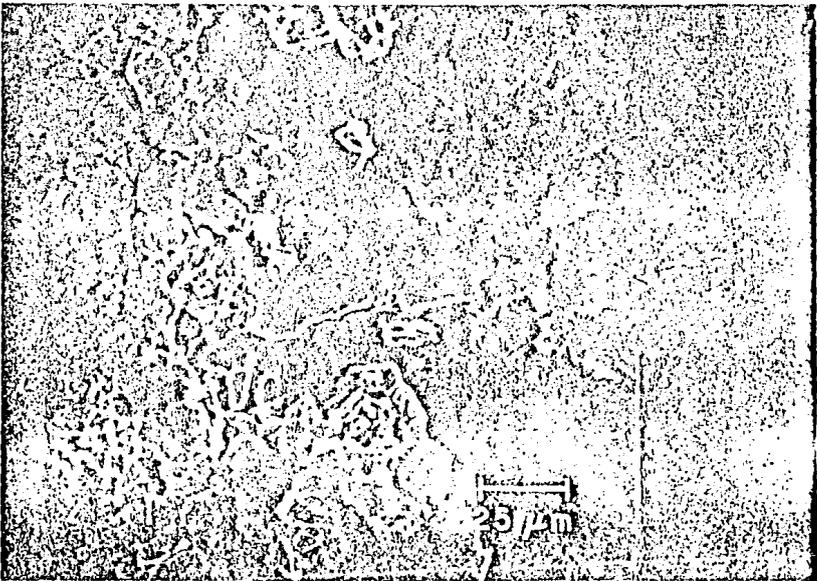


FIG. 23

Fig. 5c