

121  
2ej.



**Universidad Nacional Autónoma  
de México**

**Facultad de Química**



EXAMENES PROFESIONALES  
FAC. DE QUÍMICA

**ESTUDIO DE LA ESTRUCTURA GRANULAR  
EN UN SUPERCONDUCTOR DE  $GDB_{A_2}CU_3O_{7-x}$**

**T E S I S**

Que para obtener el título de  
**INGENIERO QUIMICO METALURGICO**  
p r e s e n t a

**LUIS VAZQUEZ CARRILLO**



México, D. F.

1987



## **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

## INDICE

	Página.
AGRADECIMIENTOS.	3
INDICE.	5
RESUMEN.	8
INTRODUCCION.	10
CAPITULO I:	
ASPECTOS TEORICOS DE LOS MATERIALES SUPERCONDUCTORES.	17
1.1 Efecto Meissner.	18
1.2 Tipos de superconductores.	20
1.3 Estructura cristalina de un superconductor $GdBa_2Cu_3O_{7+x}$ .	23
1.4 Transformación de fase.	27
1.5 Estructura de las perovskitas.	30
CAPITULO II:	
DESARROLLO EXPERIMENTAL.	32
2.1 Preparación de la muestra.	33
2.2 Medición de la temperatura crítica.	38
2.3 Preparación metalográfica.	44
2.4 Tratamientos térmicos.	46
2.5 Metalografía cuantitativa.	47

CAPITULO III:

RESULTADOS EXPERIMENTALES. 49

3.1 Método para determinar velocidades de crecimiento  
de cavidades. 50

3.2 Superconductividad después del tratamiento térmico. 56

3.3 Estructura de granos. 56

3.4 Porosidad. 70

CAPITULO IV:

DISCUSION Y CONCLUSIONES. 76

4.1 Discusión. 77

4.2 Conclusiones. 79

4.3 Observaciones. 79

INDICE DE FIGURAS. 81

BIBLIOGRAFIA. 84

## RESUMEN

## RESUMEN

Este trabajo contiene; una breve introducción a lo que son los nuevos materiales cerámicos que presentan superconductividad a temperaturas altas (temperaturas críticas superiores al punto de ebullición del nitrógeno (77 K)); una descripción del proceso para la elaboración de una pastilla de material superconductor de  $GdBa_2Cu_3O_{7-x}$  y del procedimiento por medio del cual determinar su temperatura crítica; estudiar la evolución de los granos y cavidades del material superconductor durante un proceso de recocido, a partir de algunas determinaciones de metalografía cuantitativa, hechas, antes, durante y después del proceso de recocido; un análisis del desarrollo de los tamaños promedio y crítico de los granos y de las cavidades del material durante el proceso de recocido; y la determinación de las velocidades de crecimiento de grano y poro como una función de las áreas de granos y poros respectivamente.

## INTRODUCCION

## INTRODUCCION

Existen algunos materiales que al ser enfriados, presentan un fenómeno que se conoce como superconductividad, y que se manifiesta como el paso de la corriente eléctrica sin caída de voltaje, es decir, que no hay resistencia por parte del material para que la corriente eléctrica fluya. Existe una temperatura en la que hay una transición del estado normal del material, al estado superconductor. La transición se da en un intervalo de temperaturas. Hay una temperatura máxima en la que la resistencia del material comienza a disminuir, y una temperatura mínima en la que la resistencia llega a ser cero. A la temperatura mínima del rango de transición en el cual se lleva a cabo la transformación del estado normal al estado superconductor se le conoce como temperatura crítica ( $T_c$ ). A la temperatura crítica o temperaturas inferiores, hay un rechazo a las líneas del campo magnético que traten de atravesarlo. A este rechazo del campo magnético se le conoce como efecto Meissner el cual es responsable del fenómeno de levitación magnética.

El fenómeno de superconductividad no es nuevo; se descubrió en 1911 en Holanda por el físico Heike Onnes al enfriar metales a temperatura de helio líquido (4K)<sup>(4)</sup>. Este fue uno de los factores más importantes para que la superconductividad no haya tenido mucha aplicación, ya que el helio líquido es difícil de obtener y requiere de procesos elaborados para mantenerlo en fase líquida. De esa fecha en adelante se inician investigaciones para obtener

materiales que tengan temperaturas críticas más elevadas, experimentando con metales y aleaciones.

El avance de esas investigaciones fué muy lento, ya que hasta 1941 se encontraron aleaciones de niobio que presentaban temperatura crítica de  $15\text{ K}^{(2)}$ . Para 1971 los superconductores de temperatura crítica más alta eran aleaciones de niobio-aluminio y de niobio-germanio que alcanzaba la transición a  $23\text{K}^{(2)}$ . Esta temperatura ya era lo suficientemente grande como para realizar desarrollos tecnológicos importantes que de alguna manera ofrecieran ventajas económicas, como los potentes imanes superconductores que son capaces de establecer campos magnéticos muy intensos, necesarios para los aceleradores de altas energías, y en dispositivos de resonancia manética nuclear, usados en medicina para producir imágenes nítidas de tejidos vivos.

En 1972, los físicos J.Bardeen, L.N. Cooper y J.R.Schrieffer obtubieron el premio Nobel por su trabajo sobre un modelo teórico para explicar la superconductividad<sup>(3)</sup>. Esta teoría es conocida como la teoría BCS y se refiere a que los electrones responsables de la conducción eléctrica en un superconductor interactuan con los átomos de la red cristalina del mismo. Bajo la condición de mantener el material por debajo de la temperatura crítica, esta interacción con los átomos produce una débil atracción entre pares de electrones. Es decir, que los pares electrónicos se comportan como una unidad. En la teoría BCS la superconductividad es unicamente producida por pares de electrones que reunen tres condiciones<sup>(3)</sup>:

- 1.-Que la energía de cada electrón sea cercana a la llamada energía de Fermi.
- 2.-Que los electrones se mueven en direcciones opuestas.
- 3.-Que los espines de los electrones sean opuestos.

En 1973 John Gábalier obtuvo superconductividad en capas delgadas de  $Nb_3Ge$  a  $23.2 K^{(4)}$ . Se creía que en estos materiales se podría alcanzar una mayor temperatura crítica, pero A. Brayinsky comprobó que en los materiales A15 no se puede elevar mucho la temperatura de transición (un material A15 es el que tiene una estructura del tipo beta-tungsteno. Los superconductores A15 son principalmente compuestos de  $Nb_3X$  o  $V_3X$ , en donde X es un metal de transición<sup>(4)</sup>).

En 1973 D. Johnston descubre superconductividad en  $LiTi_2O_4$  a temperatura superior a  $13.7K^{(4)}$ ; en 1975 A. Sleight descubre superconductividad en  $BaPb_{1-x}Bi_xO_9$  a temperatura arriba de  $13K^{(5)}$ . Estos descubrimientos no elevaron el valor más grande de temperatura crítica entonces conocida, ni tuvieron efecto entre las teorías de superconductividad. Pero éstos óxidos mostraron algunas características anómalas, la más notable se manifestó cuando la temperatura crítica fué mucho mayor que la que los expertos hubieran esperado, en base a la densidad de electrones que se tenía<sup>(5)</sup>. Investigaciones posteriores mostraron que la más alta temperatura crítica en el sistema  $BaPb_{1-x}Bi_xO_9$  es obtenida para valores de x en los cuales el estado fundamental es muy cercano al de un metal de transición<sup>(5)</sup>. Esta propiedad parecía extremadamente enredosa cuando esto se vió a la luz del

conocimiento empirico, ya que la Tc para superconductividad en semiconductores se incrementaba con el aumento en la densidad de electrones.

Algunos años después Müller y Bednorz deciden comenzar una serie de investigaciones olvidandose de los materiales A15. En septiembre de 1985 publicaron un artículo en el cual reportan observaciones de superconductividad a 30K en un material de  $Ba_x La_{5-x} Cu_5 O_{5(3-y)}$ <sup>(6)</sup>. Este es un material multifásico, en donde la fase superconductor es  $Ba_x La_{2-x} CuO_{4-y}$ <sup>(6)</sup>. Para antes de que terminara el año hubo tres reportes diferentes en los que se mencionaban obsevaciones de superconductividad arriba de 40K, logradas a partir de substituir estroncio por bario en uno de los óxidos estudiados por Bednorz y Müller<sup>(6)</sup>. También en la última semana de diciembre el grupo de Chu de la Universidad de Houston reportó superconductividad a temperaturas superiores a 52K en el sistema BaLaCuO bajo una presión de 12 Kbar<sup>(7)</sup>. En febrero de 1987 la Universidad de Alabama en Huntsville y la Universidad de Houston dirigida por Chu habían observado superconductividad a 92K<sup>(7)</sup>. En marzo se dió a conocer un compuesto completamente estable y reproducible con temperatura de transición entre 80 y 90 K para el sistema YBaCuO a presión atmosférica. Las investigaciones han seguido llevandose a cabo y aumentandose la Tc de estos óxidos superconductores, y para abril se dió a conocer un compuesto de la serie YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7+x</sub> en el rango de temperaturas 90-100 K<sup>(7-9)</sup> y últimamente se han tenido algunos resultados sobre temperaturas críticas más elevadas<sup>(10,11)</sup>.

A medida que transcurra el tiempo, estos nuevos materiales.

encontrarán diversas aplicaciones industriales. Sin embargo, antes de que esto ocurra se deben sobrellevar muchos obstáculos. Entre estos están los impuestos por la baja densidad de corriente crítica, y las pobres propiedades mecánicas de las muestras policristalinas.

Algunos estudios indican que el comportamiento de las muestras policristalinas no está directamente relacionado con las propiedades internas de los monocristales. Por ejemplo, existen algunos reportes donde la densidad de corriente es de algunos ordenes de magnitud más grande en monocristales que en muestras policristalinas<sup>(42)</sup>. También existen algunos reportes de dureza, en donde se explica que una pequeña carga Vickers puesta en un monocristal, produce una clara indentación, mientras que una indentación de la dureza Rockwell B no ha sido definida, debido a la fractura irregular en la muestra<sup>(43)</sup>.

En este trabajo se reporta la evolución de la estructura granular de un superconductor  $GdBa_2Cu_3O_{7+x}$  durante un proceso de recocido. Este superconductor ha sido preparado a partir de polvos y su estructura está compuesta de granos y poros. Durante el proceso de recocido, los granos, en promedio tienden a crecer, y las cavidades o poros a aniquilarse.

El crecimiento de grano de los materiales ha sido ampliamente estudiado en los últimos años<sup>(44,45)</sup>. Trabajos experimentales sobre muchas estructuras de materiales han sido usadas para desarrollar un buen número de predicciones teóricas, incluyendo distribuciones de tamaño de grano y modelos de crecimiento<sup>(46)</sup>. También han sido hechos algunos trabajos relevantes sobre modelos

numéricos <sup>(17,18)</sup>.

La evolución de cavidades en materiales durante el recocido, también ha sido extensamente estudiada a partir de caminos teóricos y desde puntos de vista experimentales <sup>(14,19)</sup>. Uno de esos métodos de estudio de evolución de cavidades es utilizado en este trabajo <sup>(20)</sup>, para determinar las velocidades de crecimiento de granos y poros durante el recocido.

**CAPITULO I**  
**ASPECTOS TEORICOS DE LOS MATERIALES**  
**SUPERCONDUCTORES**

# CAPITULO I: ASPECTOS TEORICOS DE LOS MATERIALES SUPERCONDUCTORES

## 1.1 Efecto Meissner.

En 1941 los físicos Meissner y Ochsenfeld<sup>(4)</sup>, Encontraron que si un material superconductor es enfriado a una temperatura menor que su temperatura crítica y colocado en un campo magnético, cuando ocurre la transición del estado normal al estado superconductor, las líneas del campo magnético aplicado ( $B_a$ ), son expulsadas del cuerpo superconductor como se muestra en la figura 1.1.

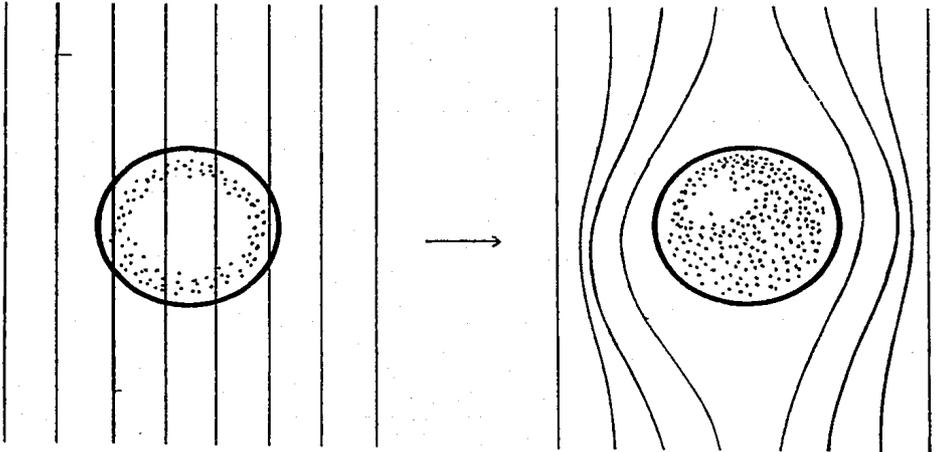


Figura 1.1 Efecto Meissner

Este fenómeno es conocido como efecto Meissner. De esta manera, un cuerpo superconductor dentro de un campo magnético externo se comporta como si en su interior el campo aplicado fuera igual a cero. Cuando se toman especímenes delgados y largos de un material superconductor con ejes paralelos al campo magnético. Se obtiene un resultado muy importante.

$$B = B_a + \mu_0 M = 0 \quad \text{ec. 1.1}$$

$$-\mu_0 M = B_a$$

donde  $M$  es la magnetización,  $\mu_0 = 4\pi$ ,  $B$  = campo magnético y  $B_a$  = campo magnético aplicado.

Este resultado no puede ser derivado a partir de la caracterización de que un material superconductor es aquel que presenta resistividad cero. Ya que a partir de la ley de Ohm  $E = \rho j$  (en donde  $E$  = campo eléctrico;  $\rho$  = resistividad; y  $j$  = densidad de corriente) y sabiendo que en el estado superconductor,  $\rho$  es igual a cero, y  $j$  tiene un valor definido,  $E$  será igual a cero. Dado que  $dB/dt$  es proporcional a  $E$ , y como  $E=0$ ,  $dB/dt = 0$ . Esto solamente indica que el flujo magnético en el estado superconductor se mantiene constante. Por otra parte, mediante el efecto Meissner se puede determinar que el material tiene un comportamiento completamente diamagnético en el estado superconductor además de que el flujo es constante.

## 1.2 Tipos de superconductores.

Cuando se hace una gráfica de la magnetización contra el campo magnético aplicado, para diferentes materiales superconductores, se obtiene que solamente algunos materiales se comportan de acuerdo a la ecuación 1.1, y en general se obtienen dos tipos de gráficas, caracterizando de esta manera dos tipos de superconductores: Los superconductores del tipo I o "suaves", que son los que se comportan de acuerdo a la ec. 1.1<sup>(2)</sup>, y los superconductores del tipo II o "fuertes", que se comportan de acuerdo con esta ecuación solamente en un pequeño intervalo<sup>(2)</sup>.

La gráfica de magnetización contra campo magnético aplicado, para un superconductor del tipo I, presenta un efecto Meissner completo, es decir, diamagnetismo perfecto<sup>(2)</sup>.

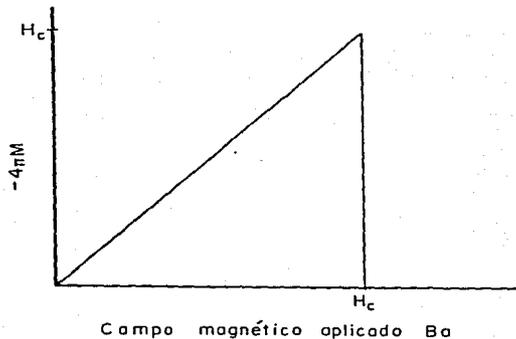


Figura 1.2 Curva de magnetización para un superconductor del tipo I

Notese que el valor negativo de  $4\pi M$  es debido al diamagnetismo que se presenta en el efecto Meissner. Si se tratara de magnetismo, ese valor sería positivo.

Cuando se aumenta el campo magnético en el que se encuentra un superconductor, se llega a un valor del campo en el cual el material deja de ser superconductor, para pasar al estado normal. Ese valor del campo es conocido como campo magnético crítico ( $H_c$ ) y físicamente representa el valor del campo magnético aplicado en el cual las líneas del campo penetran el cuerpo superconductor.

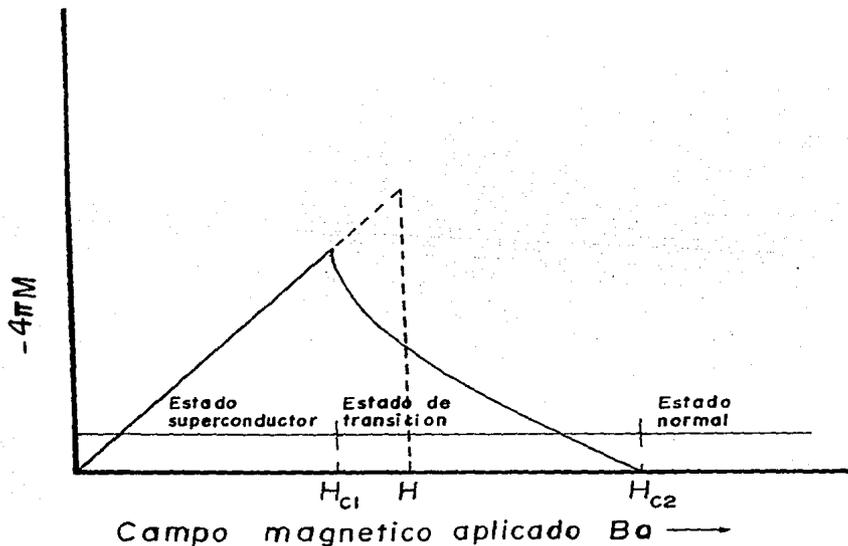


Figura 1.3 Curva de magnetización para un superconductor del tipo II.

La figura 1.3 es la gráfica correspondiente a un superconductor del tipo II. En este caso el flujo magnético comienza a penetrar el cuerpo superconductor para un valor del campo magnético conocido como campo crítico inferior ( $H_{c1}$ ). Apartir de  $H_{c1}$ , el material superconductor entra en un estado de transición, el cual termina cuando llega a  $H_{c2}$ ; después de este valor, el material se comporta como un conductor normal. Entre los valores de  $H_{c1}$  y  $H_{c2}$  el material mantiene sus propiedades magnéticas, pero no al cien por ciento.

Los superconductores del tipo I son normalmente elementos puros y su valor de  $H_c$  es normalmente pequeño; tienen aplicaciones técnicas en magnetos superconductores, usándose para fabricar las espirales de estos<sup>(3)</sup>.

Los superconductores del tipo II normalmente son aleaciones o metales de transición con valores de resistividad eléctrica alta en el estado normal. Entre los valores críticos del campo magnético  $H_{c1}$  y  $H_{c2}$ , el efecto Meissner es incompleto<sup>(3)</sup>.

Se ha encontrado que los nuevos óxidos superconductores presentan una curva de magnetización que corresponde a los superconductores del tipo II, lo cual está de acuerdo con su composición, ya que se trata de una mezcla de óxidos en los cuales hay algún metal de transición<sup>(2)</sup>.

### 1.3 Estructura cristalina de un superconductor de $GdBa_2Cu_3O_{7-x}$ .

La estructura cristalina de estos nuevos óxidos superconductores es muy importante. En algunos reportes recientes<sup>(21)</sup>, se ha tratado de explicar, mediante diversos métodos la estructura cristalina de estos nuevos óxidos superconductores y en esta sección se hace una recopilación de algunos de esos trabajos.

Desde el descubrimiento de superconductividad en el sistema  $R-Ba-Cu-O$ <sup>(22,23)</sup> (en donde R es un elemento de tierras raras o de transición) algunos trabajos concernientes a la estructura cristalina han sido reportados, basándose en difracción de rayos-x en polvos, difracción de electrones y análisis de rayos-x en monocristales.

Beyer y colaboradores<sup>(24)</sup> reportan una estructura cristalina ortorrómbica con deficiencia de átomos de oxígeno en uno de los planos de cobre entre las capas de los barios, para el sistema  $YBaCuO$ .

Matheiss y Hamann<sup>(25)</sup> por su parte reportan una estructura ortorrómbica del tipo perovskita con deficiencias de oxígeno.

Recientemente Okamura y colaboradores<sup>(26)</sup> han obtenido monocristales en los cuales han encontrado 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 el sistema  $YBaCuO$ ; la deficiencia de oxígeno fué determinada en los planos de cobre que se encuentran entre las capas de bario.

La técnica más difícil de manejar es la que hace uso de

monocristales, ya que los cristales de las muestras superconductoras, son muy pequeños y alcanzan apenas unas cuantas micras de longitud.

La celda unitaria encontrada por Kahara y colaboradores<sup>(21)</sup> para la estructura cristalina ortorrómbica del tipo perovskita se muestra en la figura 1.4.

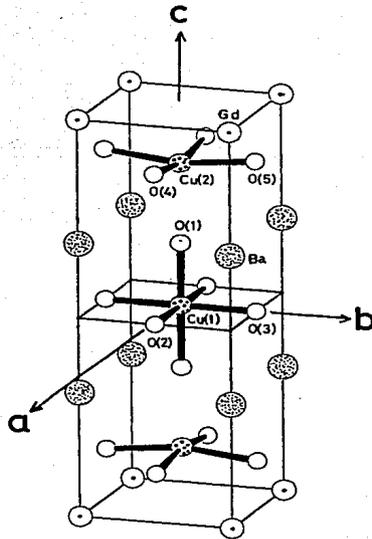


Figura 1.4 Celda unitaria ortorrómbica  
para  $GdBa_2Cu_3O_{7+x}$ .

Para cada celda unitaria de esta estructura cristalina ortorrómbica, existen vacancias de oxígeno que pueden localizarse en los sitios de  $O_{(2)}$  o de  $O_{(3)}$ .

Los átomos de gadolinio se encuentran ocupando las esquinas de la celda unitaria, quedando colocados entre los planos que forman los átomos de cobre y oxígeno.

Los átomos de  $Cu_{(1)}$  están rodeados octahédricamente por los átomos de oxígeno que se encuentran en el eje principal de la celda. La distancia de unión de los átomos  $Cu_{(1)}-O_{(1)}$  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 cobre únicamente ocupan sitios sobre el eje principal de la celda, mientras que los átomos de oxígeno ocupan sitios tanto en el eje principal como en las caras de la celda. En las aristas de la celda se presenta una serie de átomos de  $Gd-Ba-Ba-Gd$  y en las caras de la celda únicamente existen átomos de oxígeno o una secuencia de átomo de oxígeno-vacancia de oxígeno, dependiendo de la cara que se esté viendo. Entonces se puede concluir que los átomos de oxígeno y las vacancias de oxígeno juegan un papel muy importante en el comportamiento superconductor de estos nuevos materiales, ya que debido a las vacancias de oxígeno se origina la distorsión de la red cristalina para dar lugar a la fase ortorrómbica, que es la 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

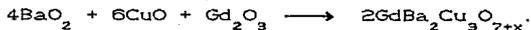
la distorsión de la celda<sup>(27)</sup>. En un modelo, la red es ortorrómbica con un sitio vacante de oxígeno, que puede estar localizado en  $O_{2z}$  o en  $O_{4z}$ , en donde estos sitios se encuentran en una relación de distorsión de  $90^\circ$ . Entonces los átomos de  $O_{2z}$  o de  $O_{4z}$  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 con esto que los parámetros a y b variaran sus magnitudes y quedarán con tamaños diferentes, provocando con esto una transformación de fase tetragonal, en donde a y b son iguales, a ortorrómbica, en donde a y b son diferentes.

El otro modelo se basa en una estructura perfecta de tipo perovskita ( $GdBaCu_3O_9$ ), con una simetría tetragonal<sup>(27)</sup>. En este caso, debido al balance de cargas, algunos átomos de oxígeno deben perder unión con el cristal, formándose 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  $O_{2z}$  que uno de  $O_{4z}$ , para dar origen a un sitio vacante en esa posición, obtendremos la transformación de fase tetragonal a ortorrómbica ocasionada por las vacancias de oxígeno en los mismos sitios que en el modelo anterior. De esta forma si se hace un análisis de rayos-x se obtendrá el mismo patrón de difracción para los dos modelos<sup>(27)</sup>.

#### 1.4 Transformación de fase.

Recientemente se ha podido determinar la estructura cristalina de los nuevos óxidos superconductores de alta temperatura crítica, usando métodos de difracción de rayos-x en monocristales<sup>(29,20)</sup> y por el método de difracción de rayos-x para polvos<sup>(29,30)</sup>. A través de estas investigaciones se ha podido determinar que la fase responsable de la superconductividad en estos óxidos, 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 es frecuentemente encontrada a temperatura ambiente. Se ha encontrado también que la cantidad de esta fase tetragonal está relacionada con la cantidad de oxígeno presente en la red cristalina, y con el tratamiento térmico al cual ha sido sometida la muestra<sup>(31)</sup>. También se ha encontrado que esta fase tetragonal se encuentra presente en mayor proporción cuando la muestra se lleva a una temperatura alta ( 900°C ) y se enfría rápidamente, como en el caso de un temple. Por esta razón se puede decir que la fase tetragonal es una fase estable a altas temperaturas, y que la fase ortorrómbica es una fase estable a temperaturas bajas (25°C). Esto nos conduce a la conclusión de que existe una transformación de la fase tetragonal a la fase ortorrómbica, entre 900°C y la temperatura ambiente.

Cuando se va a preparar una muestra superconductora, se mezclan y se muelen exhaustivamente los óxidos,  $BaO_2$ ,  $CuO$  y  $Gd_2O_3$ , en forma de polvo, para que se lleve a cabo una reacción en estado sólido que tiene como resultado un compuesto superconductor de alta temperatura crítica.



Esta reacción necesita una temperatura alrededor de 900°C para poder tener la energía de activación necesaria para llevarse a cabo. Pero a esa temperatura la fase que se forma es la fase tetragonal, que no es superconductor. Esa es la razón por la que no se puede formar directamente la fase ortorrómbica a partir de los óxidos metálicos.

La energía necesaria para llevar a cabo la reacción sería mucho mayor que la energía proporcionada a la temperatura baja, en la cual se forma la fase ortorrómbica.

Una vez que se ha formado la fase de alta temperatura (la fase tetragonal), la muestra se encuentra a 900°C y por lo tanto hay que dejar enfriar lentamente la muestra, para dar tiempo a que se forme la fase ortorrómbica a partir de la fase tetragonal.

En este intervalo de temperatura, ocurrirá la transformación de fase debido a la distorsión de la red cristalina ocasionada por una ganancia de átomos de oxígeno en el plano de cobre que se encuentra entre las capas de bario<sup>(32)</sup>.

A partir de estudios de difracción de rayos-x en monocristales<sup>(33)</sup> y por un método de difracción de rayos-x combinado con un método gravimétrico<sup>(40)</sup> se ha podido determinar la temperatura de transición de algunos sistemas superconductores, como  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{O}_{7-y}$ .

El primer método consiste en un estudio de difracción de rayos-x usando 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 ir aumentando la temperatura hasta observar que los parámetros de red a y b que originalmente eran distintos, se igualen, para entonces obtener la fase tetragonal, y con ello la temperatura de transformación ortorrómbica - tetragonal.

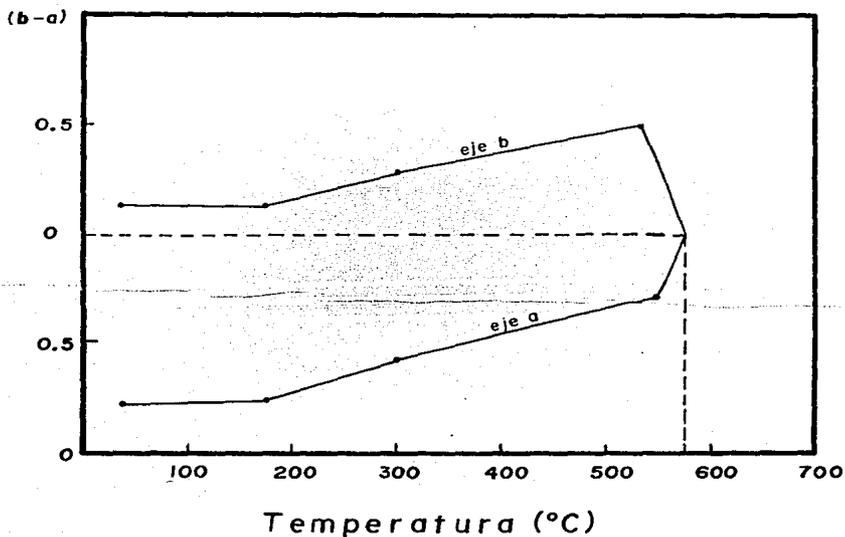


Figura 1.5 Temperatura de transición

La temperatura determinada para este sistema es de 575°C, y para algunos otros sistemas del mismo tipo perovskita es aproximadamente igual.

### 1.5 Estructura de las perovskitas.

A lo largo de este trabajo, se habla mucho acerca de que estos materiales superconductores poseen una estructura parecida a la de una perovskita, pero con deficiencia de oxígeno.

Las perovskitas tienen una estructura de tipo tetragonal perfecta y tienen una estequiometría de la forma  $ABX_3$ . Se dice que estos óxidos superconductores tienden a una estructura tetragonal perfecta, cuando poseen una estequiometría de tipo  $GdBa_2Cu_3O_p$ . Entonces, si se toma tres veces la estequiometría de la forma clásica  $ABX_3$ , se obtendrá la estequiometría  $A_3B_3X_9$ , en donde:



La figura 1.6 muestra la estructura resultante de la unión de las tres estructuras del tipo perovskita.

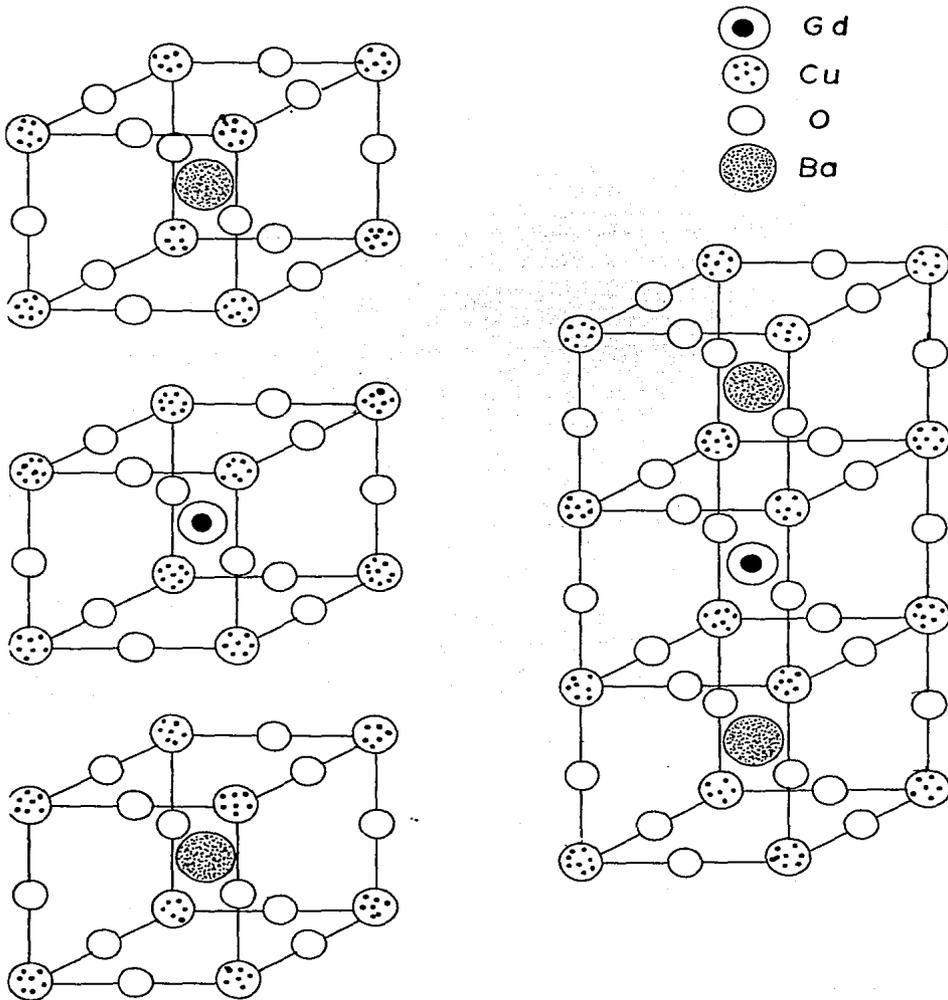


Figura 1.6 Estructuras del tipo perovskita

**CAPITULO II**  
**DESARROLLO EXPERIMENTAL**

## CAPITULO II: DESARROLLO EXPERIMENTAL

### 2.1 Preparación de la muestra

La muestra superconductor de alta temperatura crítica se preparó a partir de óxidos de bario, cobre y gadolinio, realizando los cálculos correspondientes para obtener la relación estequiométrica  $GdBa_2Cu_3O_{7+x}$ .

Entonces, de acuerdo con la reacción



se tienen los siguientes porcentajes para obtener la estequiometría deseada en el compuesto resultante:

Oxido	%
$Gd_2O_3$	24.04
$BaO_2$	44.28
$CuO$	31.68

Una vez que se han pesado y mezclado los polvos, son sometidos a una molienda en un molino de ágata automático (fig. 2.1).

El tiempo necesario para que la mezcla este completamente homogénea y se muele es de aproximadamente 20 minutos. Con ese tipo de molino y con ese tiempo, la mezcla alcanza un tamaño de partícula de 5  $\mu m$ .

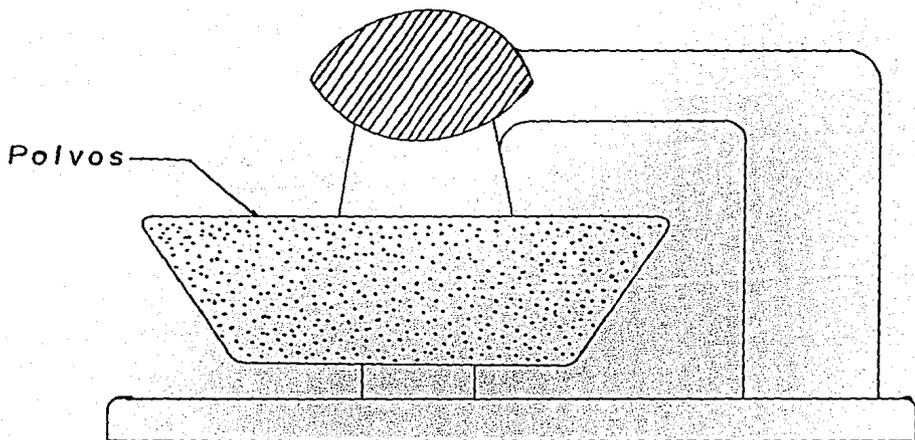


Figura 2.1 Molino automático de ágata.

Cuando la muestra ha sido perfectamente molida y homogeneizada al máximo permisible, se hace un recocido de polvos en un horno de cuarzo (fig. 2.2).

El horno consta de dos tubos de cuarzo de diferentes diámetros, uno de ellos, que es el más largo, está colocado dentro del otro. En la parte central el tubo exterior tiene enrollada una resistencia de kantal y después, se encuentra recubierto por un material refractario (fibra de vidrio); entre los dos tubos (al centro del horno) está colocado un termopar de chromel-alumel, por medio del cual se tiene un control de la temperatura mediante un multimetro digital. Los tubos se encuentran sobre una base de ladrillo refractario. La corriente que circula através de la

resistencia se controla con un variac, y con esto, se puede modificar la temperatura del horno.

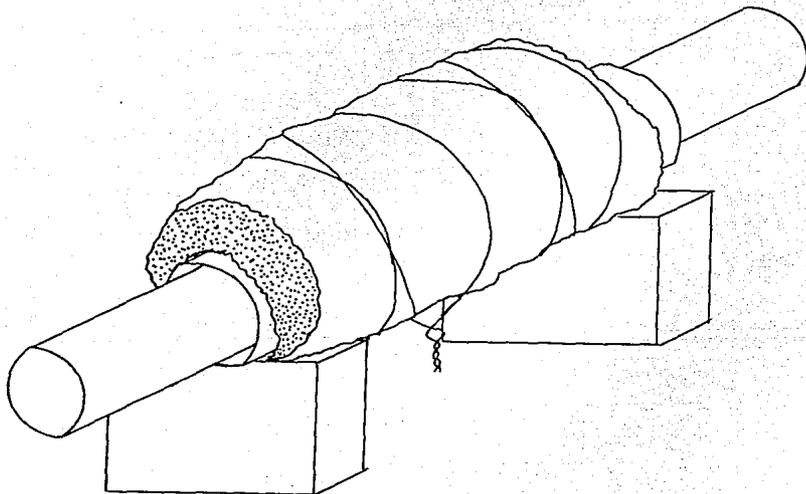


Figura 2.2 Horno de cuarzo.

El recocido de los polvos es de 24 hrs. a una temperatura de  $890^{\circ}\text{C}$  en aire y a presión atmosférica. En este punto del proceso de fabricación de la pastilla superconductora es cuando se comienza a llevar a cabo la formación de la fase tetragonal estable a alta temperatura. Esta fase se forma directamente

a partir de los óxidos metálicos transformándose después en la fase ortorrómbica para producir la superconductividad con altas temperaturas críticas.

El proceso se repite de acuerdo al diagrama de flujo de la figura 2.3.

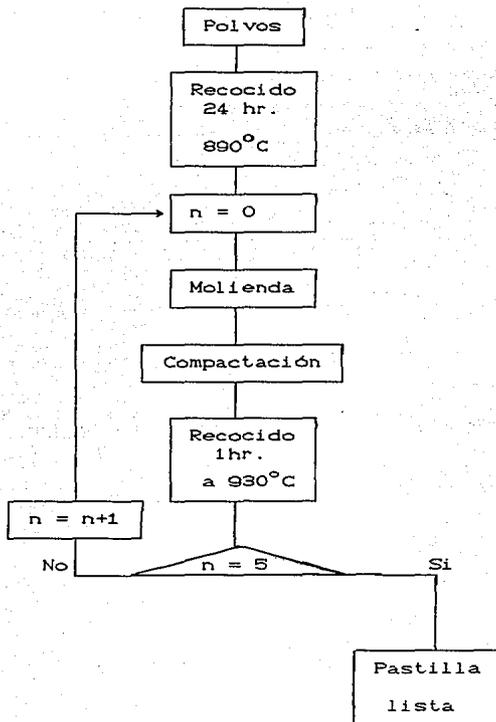


Figura 2.3 Diagrama de flujo del proceso de fabricación de la muestra.

La prueba de levitación se puede hacer con los polvos antes de compactar. De esta manera, también se puede saber si el material es superconductor o no.

La compactación se lleva a cabo en una prensa hidráulica a una presión de 10 Kpsi., durante un tiempo aproximado de 30 minutos a temperatura ambiente.

La compactadora consta de un dispositivo hidráulico, por medio del cual, se proporciona presión al sistema; de un cilindro hueco, dentro del cual se colocan los polvos provenientes de la molienda; además consta de un émbolo, que es el que presiona los polvos dentro del cilindro, cuyo diámetro es de 1.27 cm. (fig. 2.4).

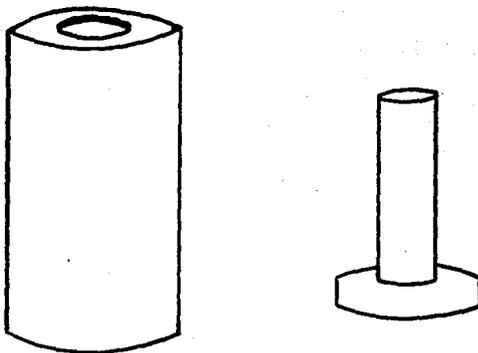


Figura 2.4 Cilindro y émbolo de compactación.

Cuando la compactación se ha realizado, se obtiene una pastilla muy frágil, la cual tiene que ser recocida, para aumentar su consistencia; seguido de un enfriamiento lento para transformar una cantidad máxima de fase tetragonal en ortorrómbica.

El recocido de la pastilla se efectuó en el mismo horno que los polvos. En este caso, el tratamiento térmico se realizó durante un tiempo de 1 hora a la temperatura de  $930^{\circ}\text{C}$  en aire y a presión atmosférica. La pastilla fué colocada sobre una laminilla de platino ó alúmina para evitar que reaccione con el tubo de cuarzo del horno.

Después de este tratamiento térmico, la pastilla debe dejarse enfriar lentamente en el horno para que la transformación de fase pueda llevarse a cabo al máximo. La velocidad de enfriamiento utilizada fué aproximadamente de  $360^{\circ}\text{C}/\text{hr.}$ ; o se puede llevar la muestra a  $600^{\circ}\text{C}$ , que es una temperatura muy cercana a la temperatura de transformación de fase, y dejarla de 15 a 20 minutos, seguido de un enfriamiento en el horno hasta temperatura ambiente.

Se enfría lentamente para dar tiempo a que el oxígeno se difunda en la red cristalina y se logre la transformación de fase.

## 2.2 Medición de la temperatura crítica.

La determinación de la temperatura crítica del material superconductor se hace en un sistema de cuatro puntas montado en el Instituto de Física de la UNAM. Este dispositivo consta de un

dedo frío que es donde se coloca la muestra para ser medida; este, a su vez, se encuentra colocado dentro de una cámara de vacío (figura 2.5), en la cual se logra un vacío de aproximadamente  $10^{-3}$  torr mediante una bomba mecánica; se hace vacío para evitar que la humedad del ambiente se condense sobre la muestra provocando con esto algún corto o que el agua presente afecte al superconductor. Además existe un compresor de helio, por medio del cual se enfría el dedo frío hasta cerca de la temperatura de ebullición del helio.

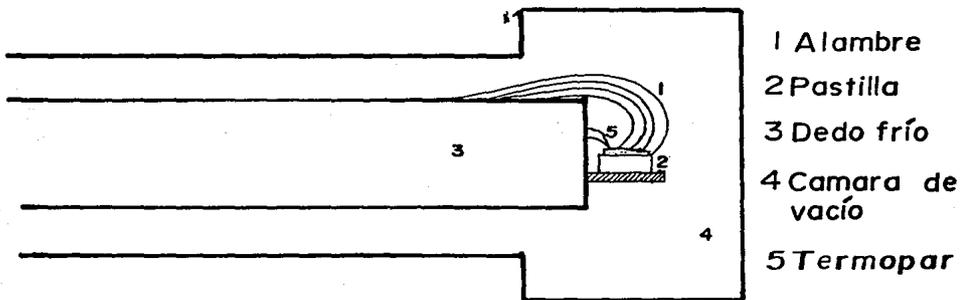


Figura 2.5 Dedo frío  
y cámara de vacío.

La muestra superconductor es medida por un método conocido como el método de las cuatro puntas, el cual consiste en pegar cuatro alambres de cobre (de calibre 42) a una pastilla superconductor, como se muestra en la figura 2.6.

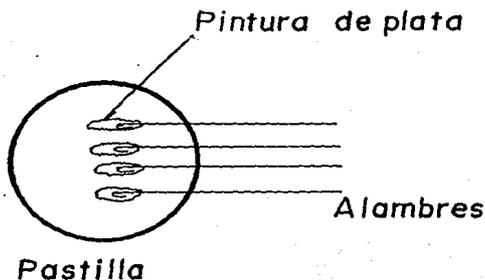


Figura 2.6 Método de las cuatro puntas.

La unión de los alambres a la pastilla se hace por medio de pintura de plata. Para poder pegar los alambres a la pastilla y estar seguros de tener un buen contacto, se lijan los extremos de los alambres, para quitar el esmalte que traen de protección; el tiempo de secado de la pintura de plata es de 10 a 15 minutos, pero hay que aplicar varias capas de pintura para obtener una buena unión y asegurar un buen contacto, ya que durante el enfriamiento, el material superconductor se contrae y se pueden despegar los alambres. Es conveniente hacer un pequeño doblé en la punta de los alambres para que tengan una mejor unión con la

superficie de la pastilla superconductor.

Cuando la pintura ha secado completamente, se coloca la pastilla sobre la placa del dedo frío, pegandola con una grasa llamada "Cryocondu" que es conductora térmica. Sobre la muestra se coloca un termopar de cromel-alumel de tal forma que haga contacto con el material pero que no lo haga con ninguna de las uniones, para que no interfiera con la medición de voltaje y para garantizar que la temperatura que se mide es la de la pastilla superconductor. Además, la pastilla se fija con cinta de teflón y encima con cinta de aislar. Una vez que la pastilla se encuentra lista, se conectan los alambres a la fuente de poder y al adquisidor de datos; se hace vacío y se comienza a enfriar.

Por los alambres de los extremos se hace pasar una corriente eléctrica, que proviene de una fuente de poder de 100 mA, y en los alambres del centro se mide el voltaje. A medida que la temperatura disminuye, los valores del voltaje se almacenan, por medio de un adquisidor de datos 3497-A, en una computadora Hewlett Packard HP-9000-216, donde, por medio de la ley de Ohm, se obtiene el valor de la resistencia. Cuando la corrida termina, la computadora tiene los datos de los voltajes, que son también la medida de las resistencias, de las temperaturas y del tiempo. Con los datos obtenidos y por medio de un programa<sup>(95)</sup> la computadora construye gráficas de voltaje vs. tiempo, de voltaje vs. temperatura kelvin, de resistencia vs. temperatura kelvin, etc.. En estas gráficas se pueden determinar directamente diversos puntos de interés, como el valor de la temperatura a la cual la resistencia comienza a disminuir rápidamente, o el valor de la

temperatura a la cual la resistencia se hace cero.

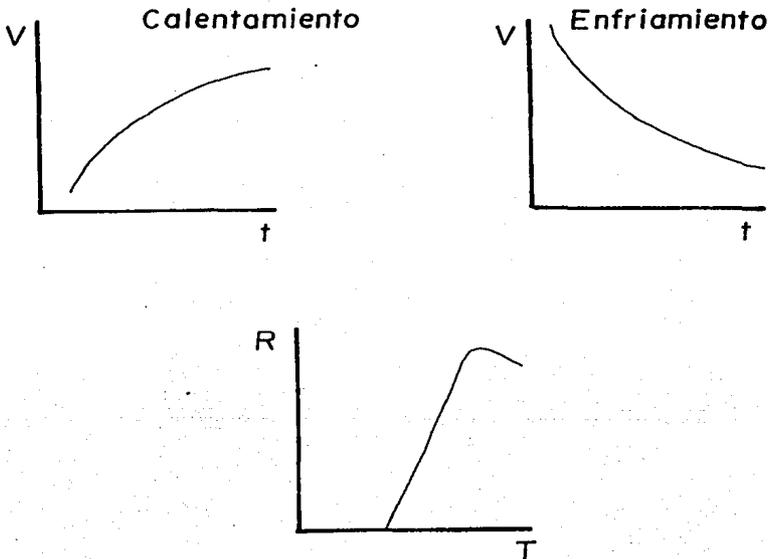


Figura 2.7 Tipos de gráficas obtenidas

El enfriamiento de la muestra se lleva a cabo desde la temperatura ambiente, hasta 10 ó 15 K, y el proceso inverso también se efectúa, para corroborar la temperatura de transición.

La figura 2.8 muestra un diagrama de bloques completo del equipo que es usado para determinar la temperatura de transición del material superconductor.

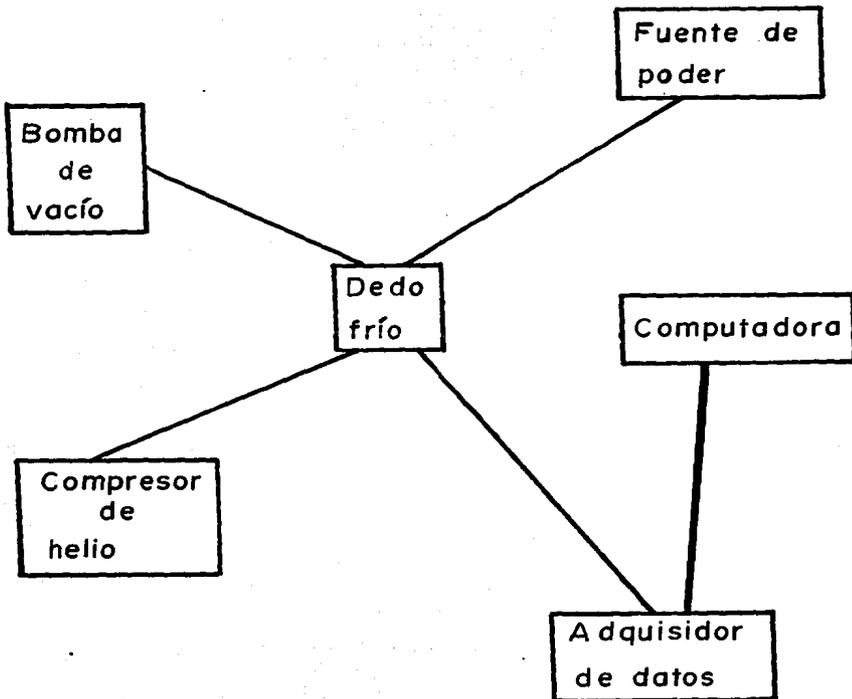


Figura 2.8 Equipo para determinar  $T_c$

Otra forma de poder determinar la temperatura crítica de los superconductores, sería midiendo la magnetización que estos materiales presentan al encontrarse en un campo magnético, y se obtendrían gráficas de la forma siguiente:

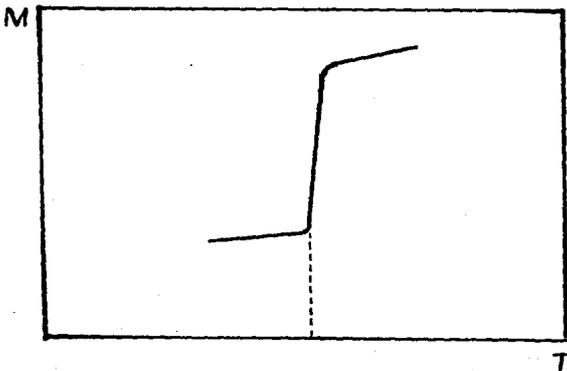


Figura 2.9 Magnetización vs. temperatura

### 2.3 Preparación metalográfica.

Una vez que se ha determinado la temperatura de transición de la pastilla superconductora, se procede a hacer la metalografía cuantitativa de la muestra, y para ello hay que preparar metalográficamente la muestra. La preparación de la muestra comienza por un paso con lija 400 (para agua), hasta obtener una

superficie plana y sin marcas del sinterizado. Después, pasa a una lija 600, para eliminar al máximo las rayas producidas por la lija 400. Cuando se tiene una superficie completamente lisa y sin rayas gruesas en lija 600, se pasa a una pulidora . La pulidora es automática y utiliza paño fino. Para obtener un acabado de mayor calidad en la superficie pulida, primero se pule la pastilla usando alúmina de una micra y después usando alúmina de 0.3 micras. Al final del tratamiento de pulido, se pueden eliminar las rayas pequeñas y delgadas que deja algunas veces la alúmina, pasando la muestra por el paño usando únicamente agua.

Para poder observar la muestra al microscopio, no es necesario un ataque químico, pero si se desea se puede hacer con HCl al 3 % en alcohol etílico.

La muestra vista al microscopio, presenta una sola fase que se encuentra en forma de granos, todos ellos rectangulares, muchos poros que aparentemente se observan como una segunda fase. Por medio de luz polarizada se pueden observar en los granos, las maclas características de estos materiales superconductores, tal como han sido reportadas previamente<sup>(48)</sup>. Estas maclas parecen ser características en todos los materiales superconductores de la familia de la perovskita.

Una vez que se tiene una superficie que puede ser observable al microscopio, se deben obtener algunas micrografías de ella. Para lograr obtener micrografías con buena nitidez y de buena calidad, es recomendable usar luz polarizada, ya que mediante el uso de esta, se pueden definir con mayor claridad tanto los límites de grano como los poros del material. Las micrografías se

obtienen, usando placas de película de 5x4 plg., dando un tiempo de exposición de 5 minutos aproximadamente (dependiendo de la intensidad de luz con que se esté trabajando). El proceso de revelado de las micrografías se hace con revelador HC 110, dando un tiempo de revelado de 7 a 8 minutos, agitando cada minuto, después se pasa a un enjuague al chorro de agua durante 5 minutos, seguido de un tratamiento de fijador. El fijador que se usa es fijador rápido, y las micrografías se mantiene en este durante 5 minutos agitando cada minuto. El proceso se termina con un enjuague al chorro de agua durante 5 minutos.

Los negativos obtenidos de esta forma se pasan a positivos. El tiempo para positivar se determina en función de la cantidad de luz a la que se trabaje. Para revelar los positivos se usa Dectol diluido al 50%, hasta que aparezcan las imágenes de las estructuras en el papel, y después se pasa al fijador rápido, que también sirve para papel, durante 2 ó 3 minutos y se termina con un enjuague y un secado.

#### 2.4 Tratamientos térmicos.

El recocido de la muestra para estudiar la evolución de la estructura de los granos y de los poros fué hecho en el mismo horno de cuarzo en el cual se hicieron los tratamientos térmicos anteriores. La temperatura fué estabilizada a  $950^{\circ}\text{C} \pm 5$  y se

mantuvo a la presión atmosférica en aire.

En total la muestra fué recocida durante 216 hr (9 días). El proceso de recocido fué interrumpido a un tiempo de 24 hr y a otro de 48 hr, para realizar la metalografía cuantitativa.

## 2.5 Metalografía cuantitativa.

El largo y el ancho de cada uno de los granos fué medido sobre las microfografías obtenidas, a una magnificación de 500 aumentos. Como la mayoría de los granos presentan una forma rectangular, el área de cada grano fué aproximada por el producto de el largo por el ancho. El área de los poros fué digitalizada directamente sobre las microfografías.

En total se hicieron cuatro determinaciones metalográficas, una para el material tal como fué preparado y uno para cada uno de los tratamientos térmicos. Los detalles de la medición están listados en la tabla 2.1.

El área monitoreada para cada determinación no es la misma, ya que después de cada tratamiento térmico el número de granos y de poros por unidad de área disminuía, necesitando con esto un número mayor de microfografías para obtener un buen número de poro y granos para cada determinación. Para obtener una mejor resolución, las microfografías empleadas para mediciones de grano fueron diferentes a las usadas para las mediciones de poro.

Tabla 2.1

Distribución	No. de granos	No. de poros
(a) como fue preparada	174	190
(b) después de 24 hr	208	248
(c) después de 48 hr	279	316
(d) después de 216 hr	200	200

**CAPITULO III**  
**RESULTADOS EXPERIMENTALES**

### CAPITULO III: RESULTADOS EXPERIMENTALES.

#### 3.1 Método para determinar velocidades de crecimiento de cavidades.

En este capítulo se describe un método por medio del cual se puede determinar la cinética de crecimiento de cavidades<sup>(42)</sup>, a partir de las distribuciones de tamaños de las mismas, durante el proceso de crecimiento (esta teoría también se puede aplicar a crecimiento de granos). También son tratados los resultados obtenidos de las mediciones de áreas de cavidades y granos de la pastilla superconductor de  $GdBa_2Cu_3O_{7+x}$ , después de cada tratamiento térmico.

La determinación de la cinética de crecimiento de cavidades a partir de la medición del cambio en el tamaño promedio de estas, depende mucho del método de medición usado, y de la técnica que se utilice para promediar y obtener las distribuciones de tamaños, esta es la principal desventaja que tiene el método, ya que requiere de una cuidadosa metalografía cuantitativa. Sin embargo, este método presenta ventajas sobre algunas otras teorías en la determinación de velocidades de crecimiento de cavidades<sup>(33,34)</sup>. Por ejemplo se puede determinar la velocidad de crecimiento, partiendo únicamente de dos distribuciones de tamaños de cavidades para tiempos diferentes. La ventaja principal del método es que la nucleación continua de cavidades en el material no es una limitante, ya que es tomada en cuenta.

Se hace la evaluación de la curva de distribución, a partir

de los datos obtenidos de las digitalizaciones para cada uno de los tratamientos térmicos; esta curva se obtiene de la gráfica de barras construida con los datos de tamaños de cavidades. Una vez que se ha obtenido una curva de distribución para cada tiempo que corresponde a un tratamiento térmico, el método hace dos suposiciones para la evaluación de la velocidad de crecimiento de cavidades.

1.- El crecimiento de las cavidades es laminar. Con esta consideración se pretende decir que la velocidad radial de crecimiento de cavidades ( $V = dr/dt$ ), depende solamente de el radio de cavidad para una temperatura determinada. También quiere decir que el orden inicial de los tamaños de las cavidades se retiene durante la evolución de las distribuciones de los tamaños.

Los modelos en los cuales se tienen las características que se requieren en esta consideración, son los que están descritos unicamente por un parámetro de tamaño explícito, por ejemplo, los de crecimiento difusivo de cavidades. La suposición de crecimiento laminar de las cavidades requiere también de lo siguiente: que no haya variaciones locales en los valores de los parámetros que gobiernan el crecimiento de las cavidades; que no haya variaciones en las tensiones normales que actúan en los límites de grano; y que tampoco haya cambios en las difusividades en los límites de grano.

2.- Se excluye la coalescencia de cavidades. Esta suposición será correcta unicamente al principio del proceso, cuando los radios de

las cavidades sean menores que el espacio entre las mismas. Esta suposición se irá rompiendo gradualmente a medida que las cavidades van creciendo y alcanzan el punto en que comienzan a coalescer debido a la interacción de sus límites de grano.

Una vez que se han hecho las suposiciones anteriores, y se han construido las curvas de distribución para cada uno de los diferentes tiempos del proceso, como en la figura 3.1, se aplica directamente el método de evaluación de velocidad de crecimiento de cavidades<sup>(19)</sup>.

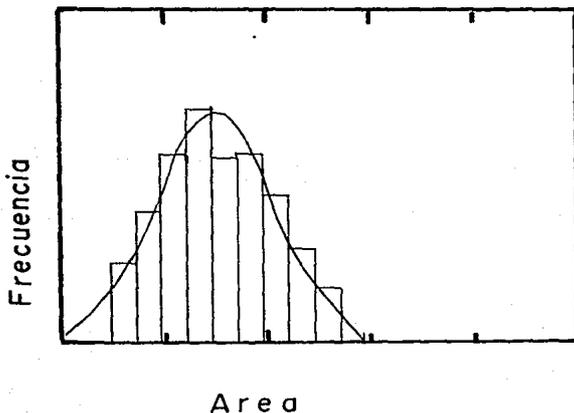


Figura 3.1 Curvas de distribución

El primer paso del método es dividir la distribución de frecuencia,  $n(r, t_1)$ , (como en la figura 3.2) en segmentos con áreas  $A_1, A_2, \dots, A_n$  correspondientes a un número de cavidades por unidad de volumen  $N_1, N_2, \dots, N_n$  y radio  $r_1(t_1), r_2(t_1), \dots, r_n(t_1)$

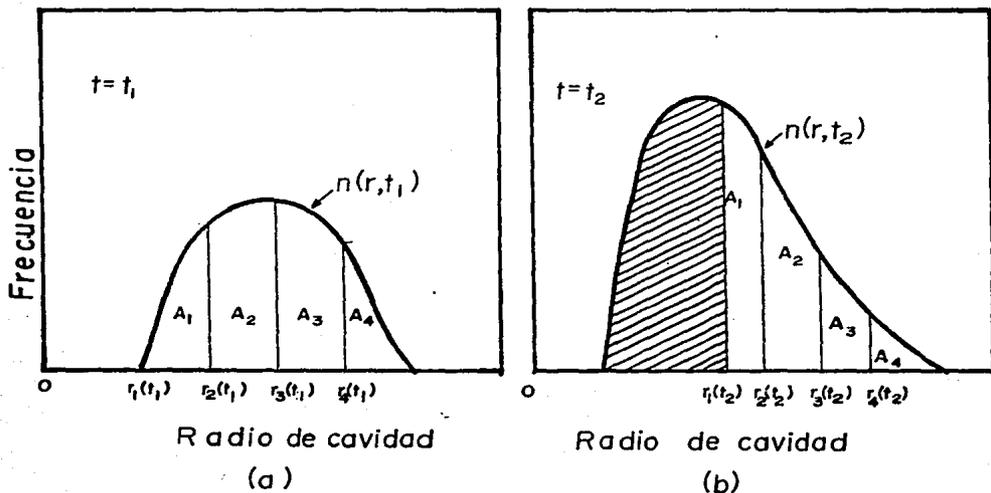


Figura 3.2 Distribuciones divididas  
en áreas

Ahora empleando las áreas definidas en la figura 3.2a, dividimos la distribución  $n(r, t_2)$  (Figura 3.2b), comenzando con el tamaño de cavidad más grande de  $n(r, t_1)$  y colocándolo en el extremo derecho de  $n(r, t_2)$ , que también corresponde al tamaño más grande de esta distribución. Siguiendo este procedimiento, nos

aseguramos que  $A_n$  en la distribución  $n(r, t_1)$  ocupe el último lugar en la distribución  $n(r, t_2)$ , definiendo de esta forma  $A_n$  en la distribución (a) igual a  $A_n$  en la distribución (b). Entonces esta división define el radio de cavidad  $r_i(t_2)$ , donde  $i = 1, 2, \dots, n$ . De tal forma que la porción sombreada de la distribución (b), corresponde al número de cavidades nucleadas en el intervalo de tiempo  $(t_1, t_2)$ . De acuerdo a las suposiciones hechas, se puede derivar las siguientes condiciones: en el incremento de tiempo  $\Delta t = t_2 - t_1$ , todas las cavidades en el intervalo de tamaños  $[r_i(t_1), r_{i+1}(t_1)]$ , crecieron al tamaño en el intervalo  $[r_i(t_2), r_{i+1}(t_2)]$ . También en ese incremento de tiempo  $\Delta t$ , una cavidad con radio  $r_i(t_1)$  creció a una con radio  $r_i(t_2)$ .

En resumen podemos determinar el crecimiento de cavidades con una integral, la cual es ilustrada en la figura 3.3.

$$\int_{r_i(t_1)}^{\infty} n(r, t_1) dr = \int_{r_i(t_2)}^{\infty} n(r, t) dr \quad \dots \quad 3.1$$

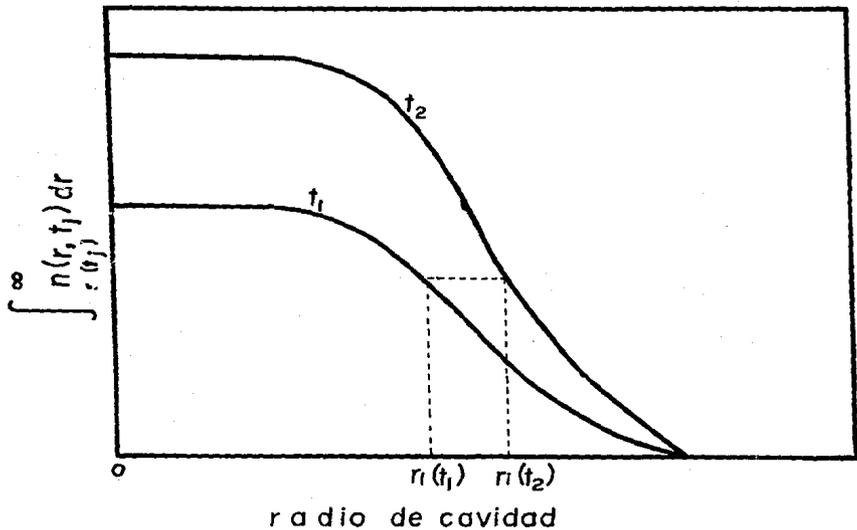


Figura 3.3 Integral de distribución

Para encontrar la velocidad de crecimiento de cavidades, a partir de un par de distribuciones de tamaños, podemos hacer las siguientes aproximaciones:

$$t = \frac{(t_1 + t_2)}{2}$$

$$r(t) = \frac{[r_i(t_1) + r_i(t_2)]}{2}$$

$$v(t) = \frac{[r_i(t_2) - r_i(t_1)]}{(t_2 - t_1)}$$

El error en los valores de  $r_i(t_j)$  depende sobre todo del error en las mediciones de las áreas de las cavidades para determinar  $n(r, t)$ .

### 3.2 Superconductividad después del tratamiento térmico.

Fue realizada la medición de superconductividad de la muestra, en las condiciones como fue preparada, a partir de los óxidos en forma de polvo. La curva de resistividad como función de la temperatura se muestra en la figura 3.4, donde se puede apreciar que la resistividad comienza a cambiar a una temperatura de 87 K aproximadamente, y que la temperatura crítica es cercana a los 70 K.

Durante el proceso de recocido, la superconductividad fue parcialmente perdida, y la temperatura crítica descendió hasta 36 K aproximadamente, como se puede ver en la figura 3.5. Esta disminución podría deberse a alguna alteración de la temperatura, durante el enfriamiento.

### 3.3 Estructura de granos.

Durante el proceso de recocido, los granos evolucionaron considerablemente. La secuencia de micrografías de la figura 3.6(a-d) ilustra como fue la evolución de los granos, provocando que los poros se aislaran cada vez más a medida que los granos crecían. La micrografía (a) corresponde al material como fue preparado; la (b) corresponde a la muestra, después de un recocido de 24 hr; la (c) corresponde a un recocido de 48 hr; y la (d), a un recocido de 216 hr.

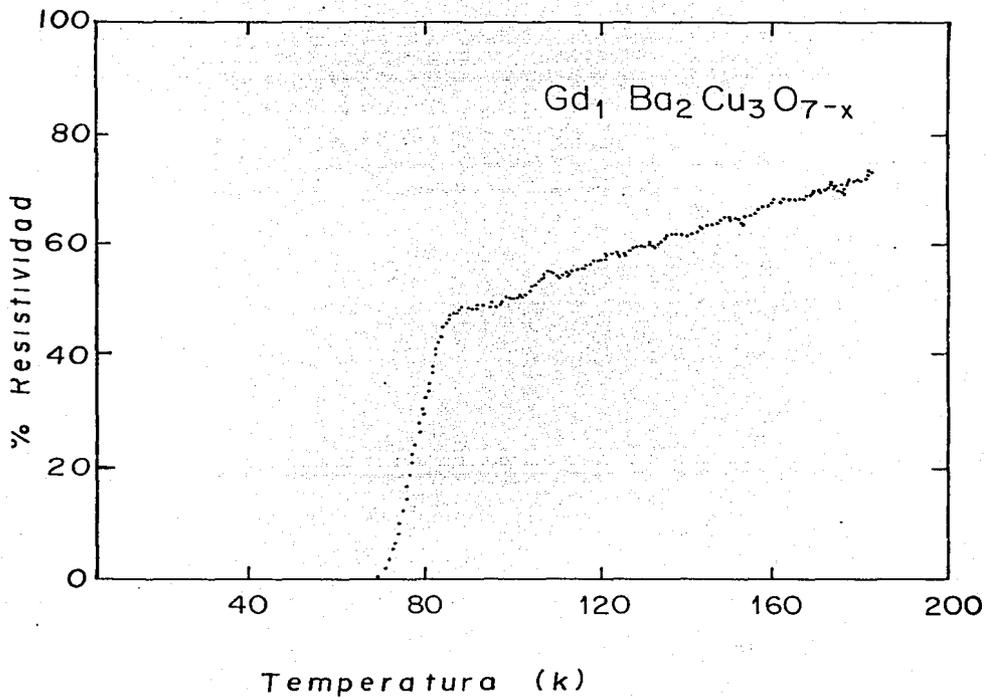


Figura 3.4 Gráfica de resistividad vs. temperatura tal como se preparó la muestra

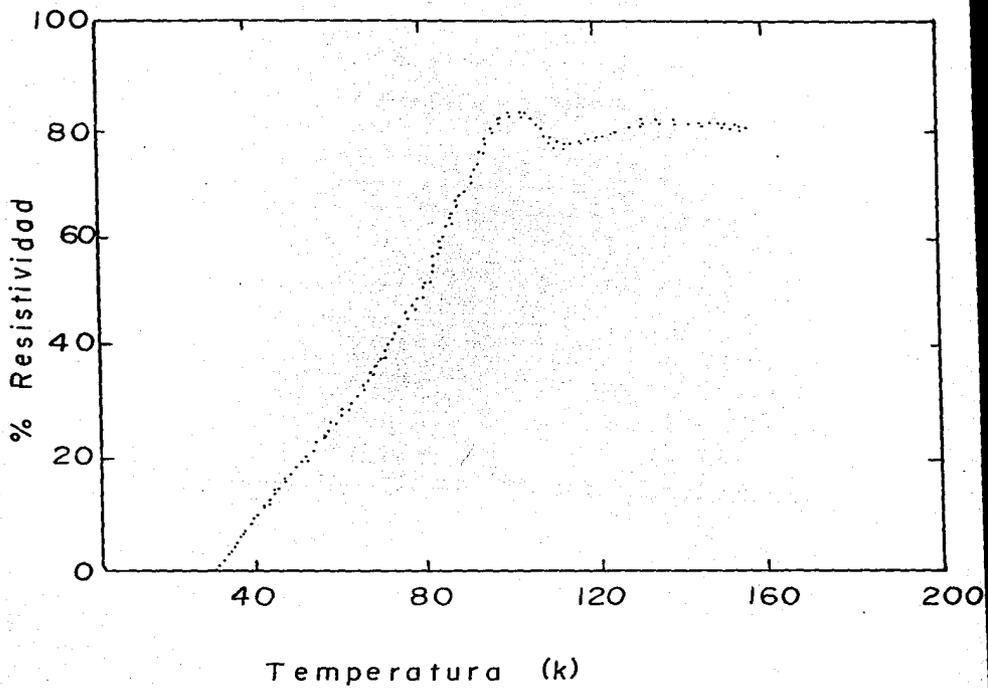


Figura 3.5 Gráfica de resistividad vs. temperatura después de 48 hr de recocido

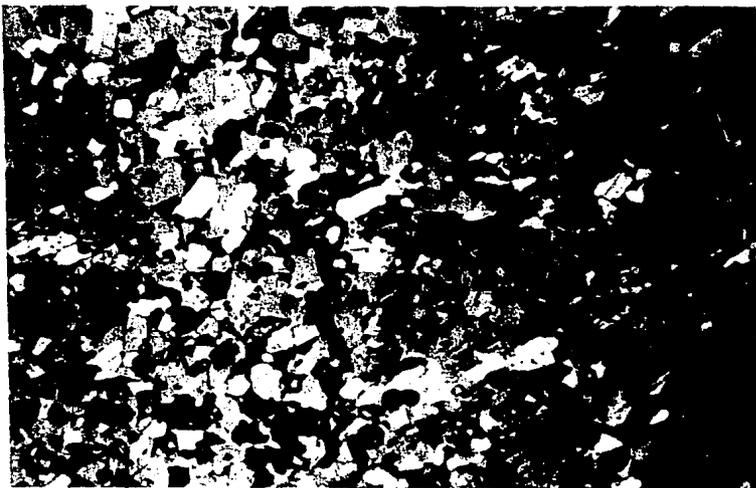


Figura 3.10 Estructuras 150 y 160



ALL INFORMATION CONTAINED HEREIN IS UNCLASSIFIED

La evolución de las distribuciones acumulativas de los granos, es graficada en la figura 3.7, donde la letra de las curvas corresponde con la letra de las microfografías de la figura 3.6

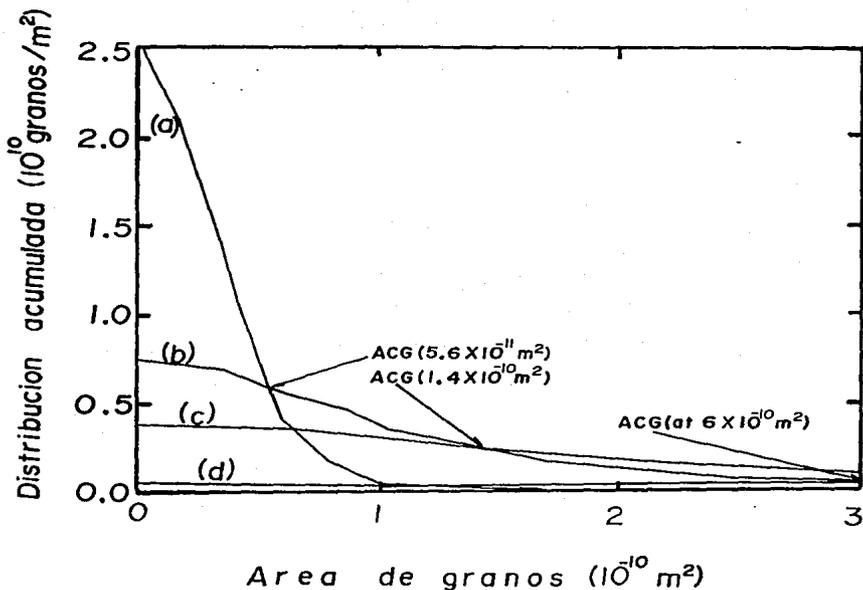


Figura 3.7 Distribución acumulativa de las áreas de los granos

Dado que los granos más grandes crecen a expensas de los granos más pequeños, consecuentemente, el número total de granos por unidad de area, disminuye con el tiempo.

La velocidad de crecimiento de los granos como una función del area de los granos puede ser obtenida a partir de las curvas de distribución acumulada de las areas de los granos, para dos tiempos,  $t_1$  y  $t_2$ , usando el método descrito previamente <sup>(24)</sup>. Estos resultados son mostrados en la figura 3.8. La curva de velocidad de crecimiento, denominada (a,b), fué obtenida analizando la evolución entre las curvas de distribución acumulada a y b de la figura 3.7 y de la misma forma se hizo para las curvas (b,c) y (c,d). Para un intervalo de tiempo de recocido, se tienen dos distribuciones acumuladas de grano, una antes del recocido y la otra después del recocido. A el area que corresponde a la intersección de las dos curvas se le conoce como area crítica de grano (ACG). Para granos que poseen áreas menores que el area crítica de grano, la velocidad de crecimiento de estos, es negativa, en otras palabras, estos granos están pasando a formar parte de otros granos que tienen areas mayores que el area crítica de grano, y que por consiguiente tendrán velocidades de crecimiento positivas.

Dado que las distribuciones están limitadas para un intervalo de tiempo (es decir, que la mayoría de las areas de los granos están cerca del valor promedio) el rango de areas en el cual se encuentra representada la curva de velocidad de crecimiento, es pequeño.

La tabla 3.1 muestra las áreas críticas de granos y poros para los tiempos de recocido a 950°C.

Tabla 3.1 Areas críticas de grano y poro.

Distribución	tiempo (hr)	ACG ( $\text{cm}^2$ )	ACP ( $\text{cm}^2$ )
a-b	0 - 24	$5.6 \times 10^{-11}$	$4.7 \times 10^{-11}$
b-c	24 - 48	$1.4 \times 10^{-10}$	$4.9 \times 10^{-11}$
c-d	48 - 216	$6.0 \times 10^{-10}$	$1.4 \times 10^{-10}$

En la figura 3.6 se puede observar que a medida que el tiempo de recocido es mayor (sabiendo que el tiempo de recocido es mayor para la curva c,d que para las otras dos curvas), la velocidad de crecimiento como función del tamaño de area, es menor; ya que para la curva (a,b) la velocidad de crecimiento es máxima, mientras que para la curva (c,d) es mínima. También se puede notar que la curva (a,b) se encuentra en un intervalo pequeño de areas, y que para la curva (c,d) el rango de areas de grano se incrementa considerablemente, debido a la amplitud de la distribución y a que el area crítica de grano cambia a valores de area de grano mayores.

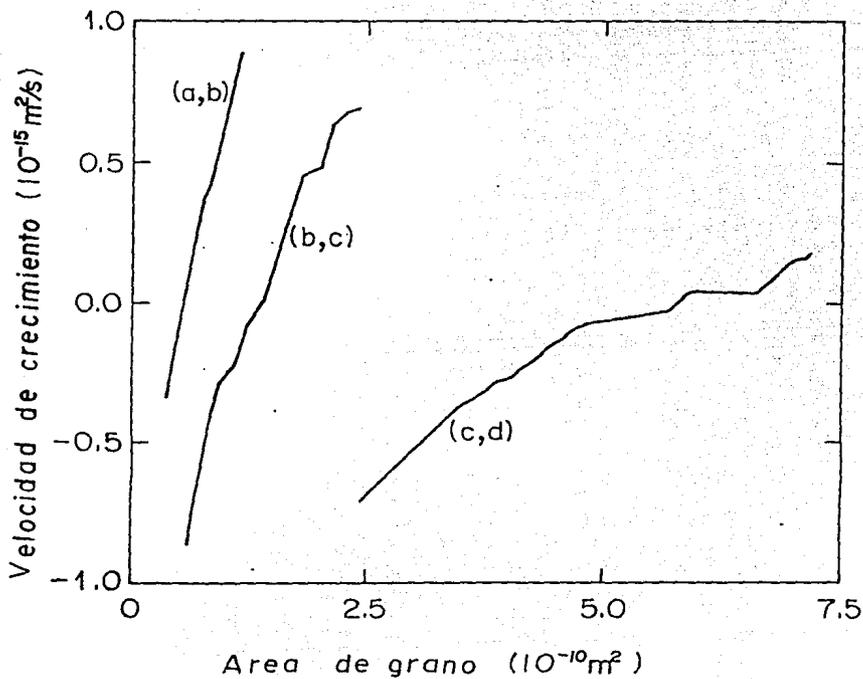


Figura 3.8 Velocidad de crecimiento de granos como una función del area de grano.

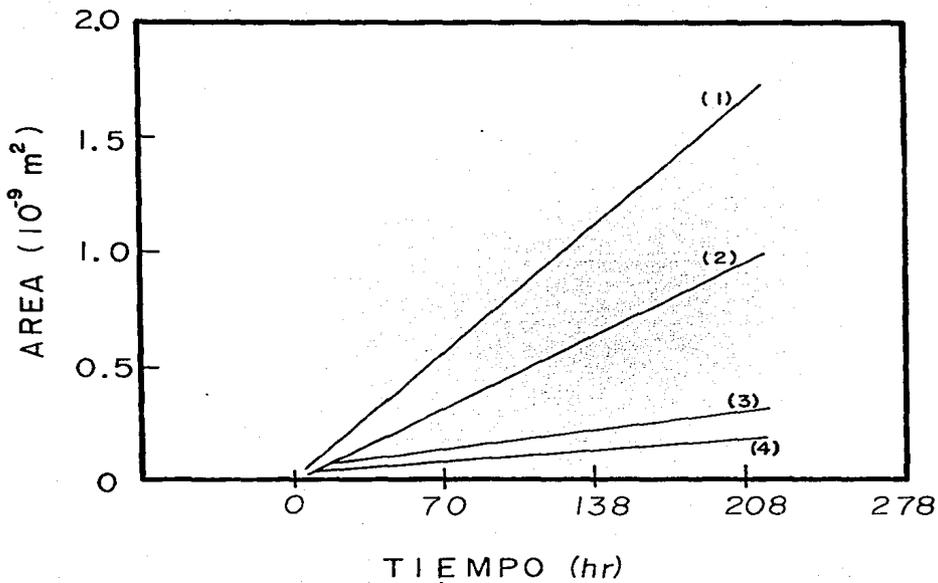


Figura 3.9 Dependencia con el tiempo de las areas critica y promedio para granos y poros

El area promedio de los granos, se desarrolla en forma lineal aproximadamente, como se indica en la linea (1) de la figura 3.9. El area critica de grano también presenta la misma tendencia (linea (2)), pero con una pendiente menor que la linea de areas de grano promedio. Las lineas (3) y (4) representan la dependencia de las areas promedio y critica de los poros con el tiempo, tienen la misma tendencia que las anteriores, pero presentan una pendiente aún menor. Esto nos da una indicación de que los granos evolucionan con una mayor velocidad que los poros. Además también se puede saber que debido a que el area varía linealmente con el tiempo, los diámetros promedio y crítico tanto de los poros como de los granos, deberán variar aproximadamente proporcional a  $t^{\frac{1}{2}}$ .

Como se describe en la figura 3.6 , la morfología de los granos es principalmente rectangular. La relación promedio largo/ancho se manifiesta en un incremento a medida que aumenta el tiempo de recocido, como se muestra en la tabla 3.2.

Tabla 3.2

Distribución acumulativa	Tiempo ( hr )	Relación largo/ancho
(a)	0	2.56
(b)	24	3.01
(c)	48	3.16
(d)	216	4.07

La figura 3.10 es la gráfica de los valores mostrados en la tabla 3.2, y representa el incremento aproximadamente lineal de la relación largo/ancho para granos con el tiempo.

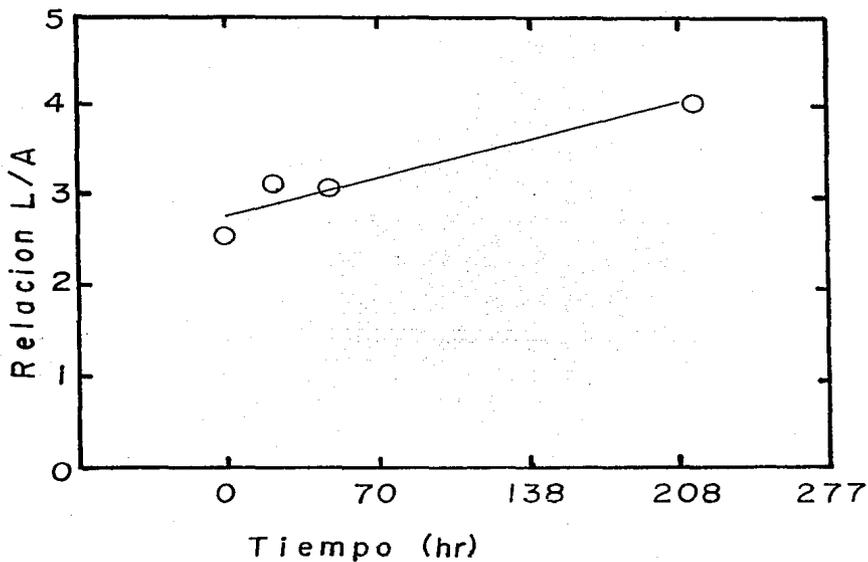


Figura 3.10 Dependencia de L/A con el tiempo.

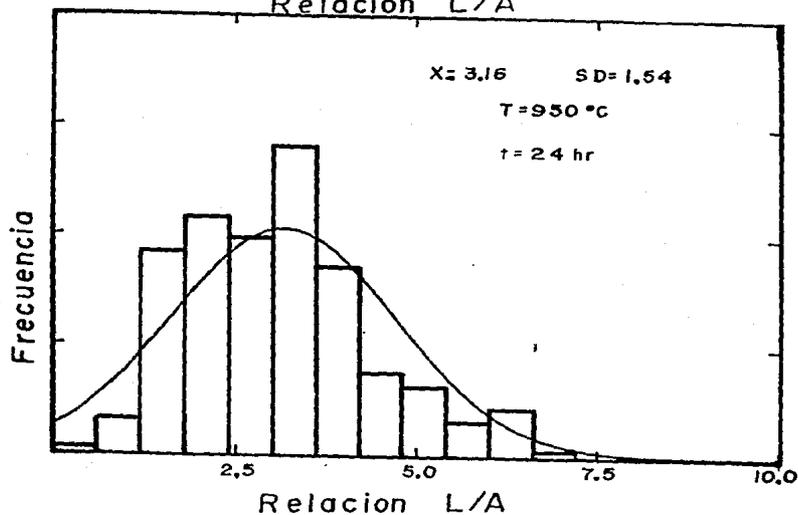
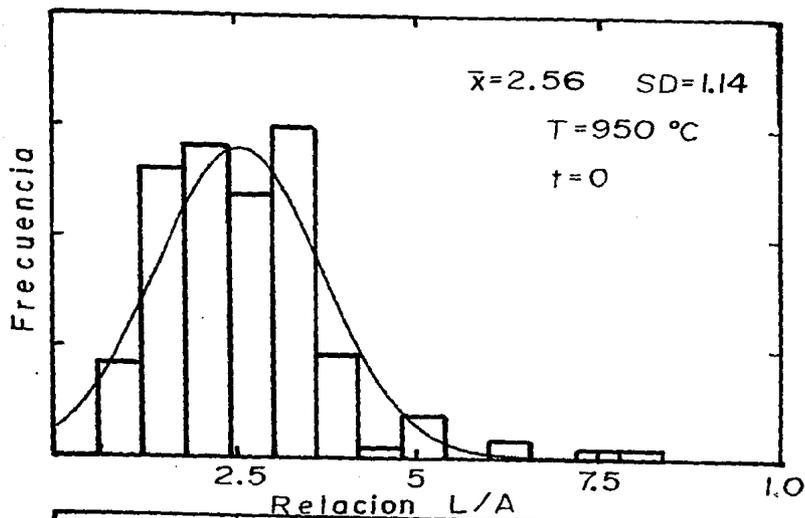


Figura 3.11 Curvas de distribución

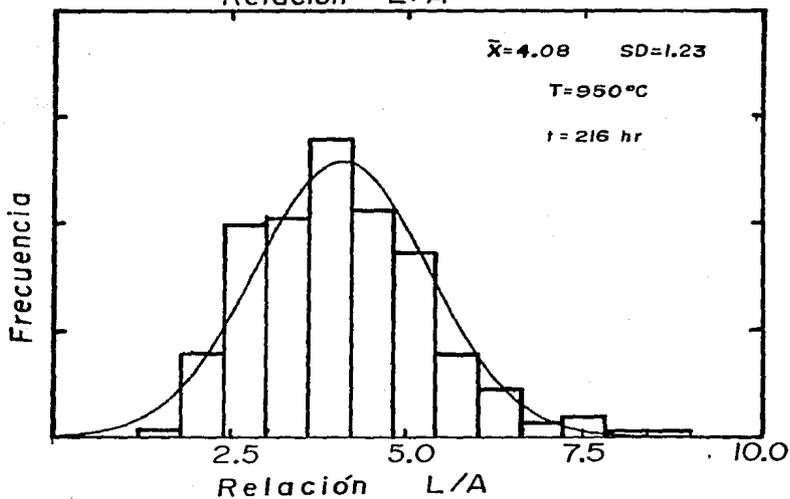
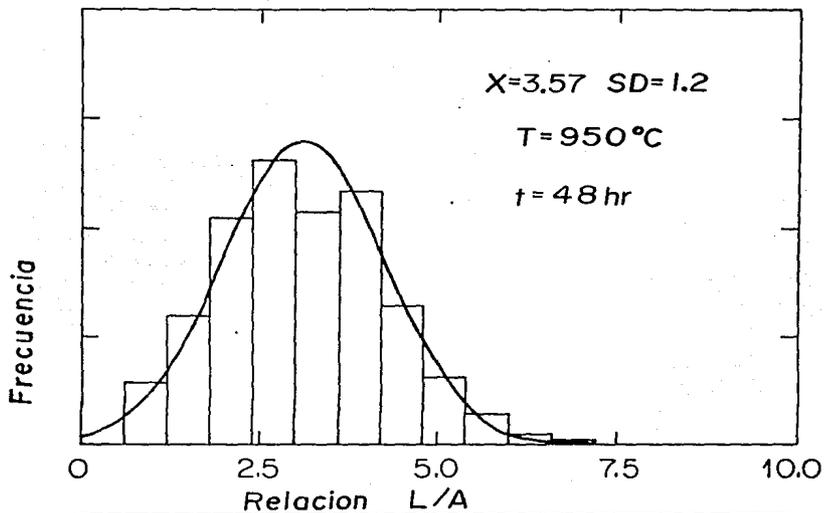


Figura 3.11 Curvas de distribución.

La relación largo/ancho es distribuida aproximadamente cerca del valor promedio con una desviación standard de 1.2, lo cual no representa un cambio significativo en el desarrollo de la estructura de grano. Estas distribuciones son muy bien descritas por medio de una curva gaussiana, como se indica en la figura 3.11.

#### 3.4 Porosidad.

La morfología de los poros es aún más complicada que la de los granos. Inicialmente, los poros están muy comunicados entre sí, como se puede observar en la figura 3.6 (a). Con el proceso de recocido, los poros tienden a separarse, a estar más aislados y a adquirir formas más redondas.

La porosidad total de la muestra, determinada sobre una micrografía de la superficie pulida, no cambia significativamente con el proceso de recocido. Sin embargo, presenta una ligera tendencia a decrecer, como se muestra en la tabla 3.3. La figura 3.12 es la gráfica de los datos mostrados en la tabla.

Tabla 3.3

Distribución acumulada.	Tiempo (hrs)	Porosidad %
(a)	0	25.0
(b)	24	26.1
(c)	48	23.4
(d)	216	21.1

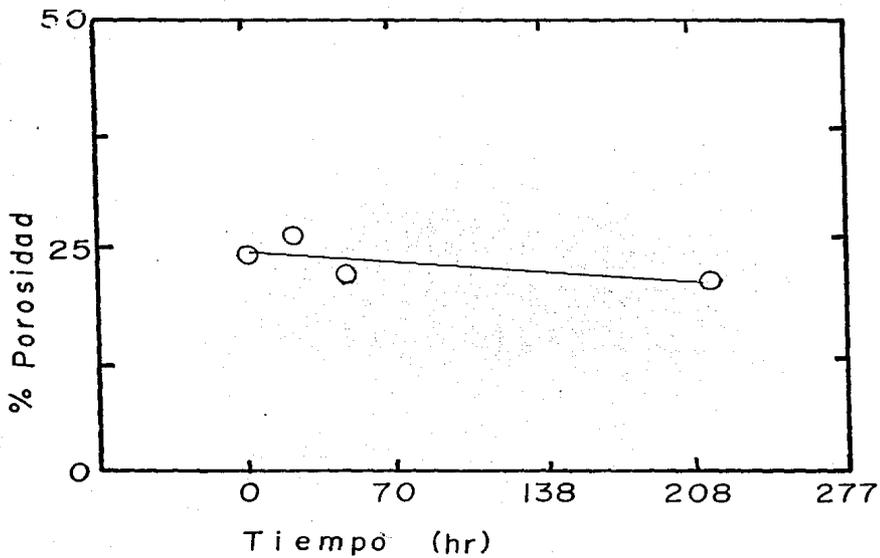


Figura 3.12 Evolución de la porosidad con el tiempo.

La figura 3.13 muestra la evolución de la distribución acumulada de las áreas de los poros. En esta figura se puede notar que las escalas de los ejes "X" y "Y" son menores que para la distribución acumulada de grano de la figura 3.7. Es decir, que el número de poros por unidad de superficie pulida es menor que el número de granos por unidad de superficie pulida. También el área crítica de poros (ACP), se encuentra desarrollada en un intervalo de áreas de alrededor de la mitad en la cual se encuentran desarrollados los granos. Aparentemente en este material, el proceso de crecimiento de poros es también un proceso de competencia ( como en el caso de los granos ) en donde los poros grandes crecen a expensas de los poros pequeños, como se muestra por medio de las curvas de velocidad de crecimiento de poro como función de las áreas de los poros en la figura 3.14. Comparando la figura 3.8 con la 3.14, las cuales tienen la misma escala de "Y", es claro que la velocidad de crecimiento de poro es menor en aproximadamente un orden de magnitud que la velocidad de crecimiento de grano. Las áreas de poro crítica y promedio son también cercanamente proporcionales al tiempo de recocido, como se describe por las líneas 3 y 4 de la figura 3.9. Por lo tanto, los diámetros promedio y crítico son también aproximadamente proporcionales a  $t^{\frac{1}{2}}$  en ese intervalo de áreas.

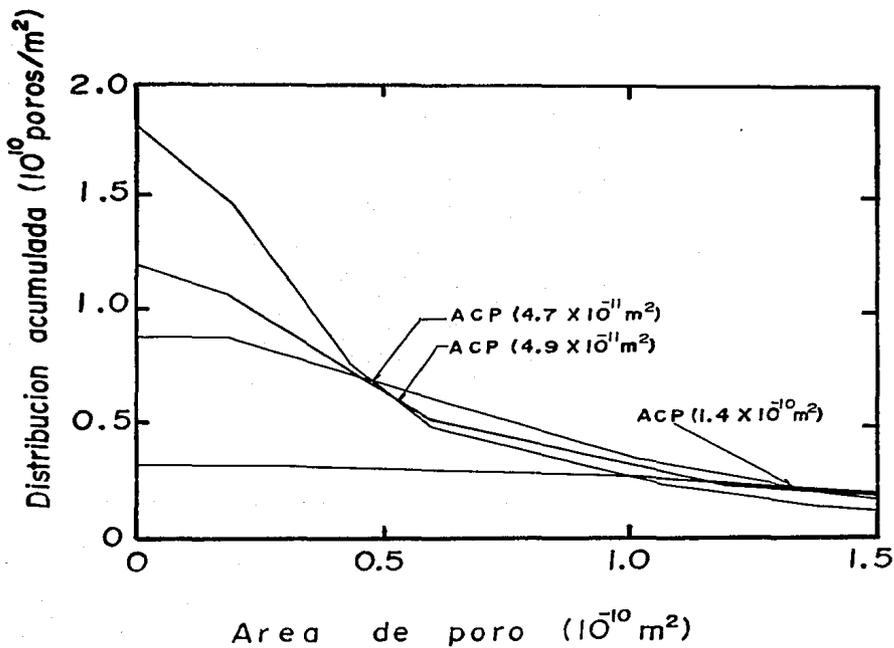


Figura 3.13 Distribución acumulada de las áreas de poros

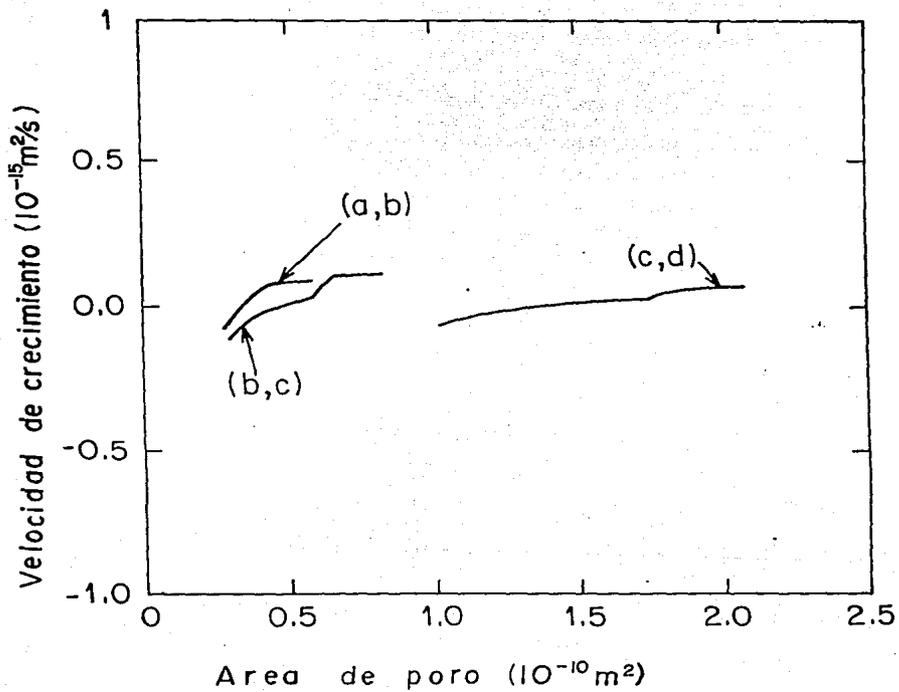


Figura 3.14 Velocidades de crecimiento de poro

**CAPITULO IV**  
**DISCUSION Y CONCLUSIONES**

## CAPITULO IV: DISCUSION Y CONCLUSIONES.

### 4.1 Discusión.

El proceso de crecimiento de grano del material superconductor  $GdBa_2Cu_9O_{7+x}$ , en general sigue la misma tendencia de muchos otros materiales. Se trata de un proceso competitivo, en el cual los granos grandes crecen a expensas de los granos pequeños; donde el concepto de grande y pequeño está determinado por el valor del area crítica de grano. La técnica para obtener la velocidad de crecimiento de grano como una función del area de grano (la cual no ha sido usada para el análisis de procesos de crecimiento de grano) nos permite llevar a cabo un análisis muy exacto y de una manera cuantitativa del proceso de crecimiento.

La dependencia del tamaño de grano promedio y crítico con el tiempo aproximado a  $t^{\frac{1}{2}}$  es consistente con otros resultados experimentales y teoricos <sup>(9-15)</sup>. Dado que tanto el area de granos crítica como promedio tienen la misma dependencia del tiempo, como se muestra en la figura 3.9, es probable que el proceso de granos sea cuasiestacionario <sup>(13,23)</sup>.

Una característica singular de este proceso de crecimiento de grano, es la tendencia de la forma rectangular de los granos, que se vuelve cada vez más elongada, a medida que aumenta el tiempo de recocido. Esto es consistente con algunas de las teorías de migración de límites de grano, donde ocurre crecimiento en puntos de curvatura grande. En particular, este es el caso de las extremidades de los rectangulos <sup>(10-12)</sup>. Sin embargo, es posible,

que la forma cuadrangular de los granos pueda relacionarse de alguna manera con la orientación cristalográfica del material. En esta dirección de la comprensión del comportamiento del material, todavía son necesarios algunos estudios.

En este material, la evolución de los poros es muy lenta comparada con la evolución que se presenta en el caso de los granos. La reducción de la energía de superficie podría indicar que, en general, se observa que los poros se presentan aproximadamente como una segunda fase en el material, exhibiendo un proceso semejante al de "ripening" de Ostwald, donde los poros grandes crecen a expensas de los poros chicos. Las velocidades de crecimiento de los poros aparece en la figura 3.14. La velocidad de reducción de la porosidad, descrita en la figura 3.12, muestra que esta velocidad es lo suficientemente pequeña como para descartar al proceso de recocido como una alternativa para densificación del material. Otras alternativas como la compresión isostática, podrían ser más efectivas en ese sentido.

Durante el proceso de recocido, el material perdió parcialmente la superconductividad, esto podría deberse a que la velocidad de enfriamiento después de los tratamientos térmicos fue muy grande y no permitió que el material absorbiera el oxígeno suficiente de la atmósfera como para poder mantener la superconductividad; o también podría deberse a que el material estuvo en contacto excesivo con el agua durante la preparación metalográfica, y esta deteriora las propiedades superconductoras de estos materiales cerámicos.

## 4.2 Conclusiones.

1.- El proceso de crecimiento de grano de  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+x}$  fué caracterizado. Como en otros materiales el crecimiento de grano es competitivo, mostrando una clara dependencia de la velocidad de crecimiento de granos con el area de los mismos, la cual evoluciona con el tiempo de una manera usual.

2.- La forma rectangular de los granos evoluciona para llegar a ser cada vez más elongada.

3.- La porosidad se reduce muy lentamente durante el proceso de recocido. Los poros se presentan como una segunda fase en el material, exhibiendo un mecanismo de crecimiento similar al de Ostwad.

## 4.3 Observaciones.

No todas las aplicaciones de los materiales superconductores requieren de las mismas propiedades físicas, en algunos casos, como en los aceleradores de alta energía (donde se usan magnetos superconductores), las propiedades superconductoras de los materiales empleados, deben tener una alta densidad de corriente crítica en regiones de altos campos magnéticos. En otros casos en los que no se requiera una densidad de corriente tan alta, se podría requerir una alta temperatura crítica.

Una de las principales razones por la cual estos materiales

superconductores del tipo perovskita no tienen aplicación industrial inmediata, es quizá, debido a que poseen muy pobres propiedades mecánicas.

Después de que el material fue recocido durante 48 horas a 950 °C. se presentaron algunas grietas sobre la superficie, dando con esto un indicio de sus pobres propiedades físicas.

Parece ser que estos materiales tienen como característica distintiva, la presencia de maclas que se encuentran dentro de los granos. Además parece que todos los materiales que son superconductores de alta temperatura crítica poseen estas maclas, mas no todos los materiales que tienen maclas son superconductores.

Cuando el material de  $GdBa_2Cu_3O_{7+x}$  se preparó, presentaba un maclado muy bien definido, pero a medida que se le fué tratando térmicamente, fué perdiendo las maclas hasta quedar con una pequeña cantidad de estas solamente.

Si estos materiales cerámicos llegan a alcanzar densidades de corriente críticas más altas, y también mejoran sus propiedades mecánicas, así como si se aumenta aun más la temperatura crítica, podrían llegar a dar paso a una nueva revolución industrial, teniendo aplicaciones prácticamente en todos los campos, tanto de la investigación como de producción y comunicación. Con estos nuevos materiales se podría tener computadoras más rápidas, medios de transporte más eficientes y rápidos (sobre todo terrestres), almacenadores de grandes cantidades de energía, etc.

## INDICE DE FIGURAS

INDICE DE FIGURAS.

FIGURA	PAGINA
1.1 Efecto Meissner.	18
1.2 Curva de magnetización para un superconductor del tipo I.	20
1.3 Curva de magnetización para un superconductor del tipo II.	21
1.4 Celda unitaria ortorrómbica para $GdBa_2Cu_3O_{7+x}$	24
1.5 Temperatura de transición.	29
1.6 Estructuras del tipo perovskita.	31
2.1 Molino automático de ágata.	34
2.2 Horno de cuarzo.	35
2.3 Diagrama de flujo del proceso de fabricación de la muestra.	36
2.4 Cilindro y émbolo de compactación.	37
2.5 Dedo frío y cámara de vacío.	39
2.6 Método de las cuatro puntas.	40
2.7 Tipos de gráficas obtenidas.	42
2.8 Equipo para determinar $T_c$ .	43
2.9 Curva de magnetización vs. temperatura.	44
3.1 Curvas de distribución.	52
3.2 Distribuciones divididas en áreas.	53
3.3 Integral de distribución.	55
3.4 Gráfica de resistividad vs. temperatura tal como se preparó la muestra.	57

3.5	Gráfica de resistividad vs. temperatura después de 48 hr de recocido.	58
3.6	Estructuras (a),(b),(c) y (d).	59
3.7	Distribución acumulada de las areas de los granos.	61
3.8	Velocidad de crecimiento de grano como una función de las areas de los granos.	64
3.9	Dependencia con el tiempo de las areas críticas y promedio de los granos y de los poros.	65
3.10	Dependencia de L/A con el tiempo.	67
3.11	Curvas de distribución.	68
3.12	Evolución de la porosidad con el tiempo.	72
3.13	Distribución acumulada de las areas de los poros.	74
3.14	Velocidades de crecimiento de poro.	75

## BIBLIOGRAFIA

## BIBLIOGRAFIA

1. H. Onnes, A. van Wetenschappen (Amsterdam) 14,113,818 (1811).
2. Phys. Today news Search and Discovery abril 1987.
3. Hall Henry E.; Solid state physic; Cap. IV; London 1928.
4. Phys. Today news Search and Discovery marzo 1986, pag. 72.
5. B. Batlogg, Physica (Utrecht) 126B, 275 (1984).
6. T.G. Bednorz and K.A. Müller, Z. Phys. B64, 189 (1986).
7. C.W. Chu, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, Z.J. Huang and Y.Q. Wang, Phys. Rev. Lett. 58, 405 (1987).
8. S. Uchida, H. Takagi, K. Kitazawa and S. Tanaka, Jpn. J. Appl. Phys., 26, L1 (1987).
9. Z. Zhao, L. Chem, Q. Yang, Y. Huang, G. Chem, R. Tang, G. Lui, C. Cui, L. Clen, L. Wang, S. Guo, S. Li and J. Bi, published in Kexue Tonbago, China (1987).
10. S.R. Ovshinsky, R.T. Young, D.D. Allred, G. DeMaggio, and G.A. Van der Leaden, Phys. Rev. Lett., 58, 2579 (1987).
11. C.W. Chu, Special Adriatico Conference on High Tc Superconductivity, Trieste, Italy, July 1987.
12. P. Chaudrari, R.H. Koch, R.B. Laibowitz, T.R. McGuire and J Gambino, Phys. Rev. Lett., 58, 2684 (1987).
13. J.L. Albarrán, J. Fuentes and L. Martínez, unpublished results.
14. L. Martínez, J. Fuentes and V.H. Tapia, Acta Metall., 35, 1543 (1987).
15. P. Bross and H.E. Exner, Acta Metall., 27, 1013 (1979).
16. O. Hunderi and N. Ryum, Jour. Mat. Sci., 15, 1104 (1980).

17. M.P. Anderson, D.J. Srolovitz, G.S. Grest and P.S. Sahni, *Acta Metall.*, 32, 783 (1984).
18. D.J. Srolovitz, M.P. Anderson, P.S. Shani and G.S. Grest, *Acta Metall.*, 32, 793 (1984).
19. W.W. Mullins, *J. Appl. Phys.*, 26, 331 (1957).
20. J.H. Schneibel and L. Martinez, *Phil. Mag. A*, 54, 469 (1986).
21. Y. Oda, I. Nakada, T. Kohara and K. Asayama: *Jpn. J. Appl. Phys.* 26, No. 5. (1987)
22. C.W. Chu, P.H. Hor, L. Meng, L. Gao, Z.J. Huang, Y.Q. Wang, J. Bechtold and D. Campbell: Preprint.
23. F.P. Okamura, S. Sueno, I. Nakai and A. Ono: To be published in *Mater. Res. Bull.*
24. R. Beyers, G. Lim, E.M. Engler, R.J. Savoy, T.M. Shaw, T.R. Dinger, W.J. Gallagher and R.L. Sandstrom: Preprint.
25. L.F. Mattheiss and D.R. Hamann: Preprint.
26. F.P. Okamura, S. Sueno, I. Nakai and A. Ono: To be published in *Mater. Res. Bull.*
27. S. Sato, I. Nakada, T. Kahara and Y. Oda: *Jpn. J. Appl. Phys.* 26, No.5., (1987)
28. T. Slegrist, S. Sunshine, D.W. Murphy, R.J. Cava and S.M. Zahurak: Submitted to *Phys. Rev. Lett.*
29. F. Izumi, H. Asano and T. Ishigaki: *Jpn. J. Appl. Phys.* 26 No. 5., (1987).
30. F. Izumi, H. Asano, T. Ishigaki, E. Takayama-Muromachi and Y. Uchida: *Jpn. J. Appl. Phys.* 26, No. 5., (1987).
31. A. Ono and T. Tanaka: Submit to *Jpn. J. Appl. Phys.*

32. T.J. Chuang, K.I. Kagawa, J.R. Rice and L.B. Silles: *Acta Metall.* 27, 265.
33. I.W. Chen and A.S. Aragon: *Acta Metall.*, (1981) 29, 1795.
34. L. Martinez and W.D. Nix: *Scripta Metall.* 18, 757; (1982).
35. Elaborado en el Instituto de Física por el Fis. Alejandro Mendoza Allende.

#### BIBLIOGRAFIA COMPLEMENTARIA.

36. P.A. Beck, *Phil. Mag.*, Suppl. 3, 245 (1954).
37. N.P. Laut, *Acta Metall.*, 22, 721 (1974).
38. M. Hillert, *Acta Metall.*, 13, 227 (1965).
39. P. Feltham, *Acta Metall.*, 5, 97 (1957).
40. J.R. Porter, W. Blumenthal and G. Evans, *Acta Metall.*, 29, 1899 (1981).
41. R. Pérez et. al., *Int. Jour. Mod. Phys.*, in press.
42. N.G. Needham and T. Gladman, *Metal. Sci.*, 2, 64 (1980).
43. L. Martinez, T.H. Schneibel, M.P. Anderson and D. Srolovitz, unpublished research.
44. S. Hikami, T. Harai and S. Kagishima: *Jpn. J. Appl. Phys.* 26 L314. (1987).
45. G.E. Brown, S. Sueno and C.T. Prewitt: *Am. Mineral.* 58 No. 5 and 6, Part 1. 698. (1973).
46. G. Friedel: *Lecons de Cristallographie* (1962).
47. R.W. Cahn: *Adv. Phys.* 3, 3633; (1954).
48. I. Nakai, S. Sueno, F.P. Okamura and A. Ono: *Jpn. J. Appl. Phys.*

26 No. 5. (1987).

49. S.J. Fariborz, D.G. Harlow and T.J. Delph. Acta. Metall.  
33,1.(1985).

50. S. Sueno, I. Nakai, F.P. Okamura and A.Ono: Jpn. J. Appl.  
Phys. 26 ,No. 5., (1987).

51. P.W. Anderson Science 235,1196 (1987).