



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**PREPARACIÓN DE SUPERCONDUCTORES EN
MATRIZ DE CU-TIERRAS RARAS**

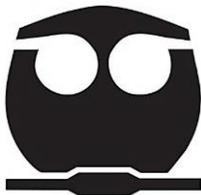
TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERA QUÍMICA METALÚRGICA**

**PRESENTA:
MAGALI PÉREZ ARCOS**

CDMX

2019





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 esta 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.

JURADO ASIGNADO

Presidente:	Dr. Faustino Juárez Sánchez
Vocal:	M. en C. Balbina Ojeda Ramírez
Secretario:	Dr. Ignacio Alejandro Figueroa Vargas
1er Suplente:	IQM Diego Enrique González González
2do Suplente:	IQM Clara Saraid Flores Rosas

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Facultad de Química, Edificio D, Circuito de la Investigación Científica s/n, Ciudad Universitaria, Coyoacán, México 04510 D.F.

Asesor del tema:

M. en C. Balbina Ojeda Ramírez

Asesor técnico del tema:

Dr. Faustino Juárez Sánchez

Sustentante:

Magali Pérez Arcos

ÍNDICE

CAPITULO I	1
1.1 Justificación	1
1.2 Resumen.....	2
1.3 Introducción	3
1.4 Hipótesis	4
1.5 Objetivos	4
CAPITULO II	5
2 Marco Teórico.....	5
2.1 Superconductividad.....	5
2.1.1 Inicios de la superconductividad.....	6
2.1.2 Superconductores recientes.....	6
2.1.3 Aplicaciones de los superconductores	7
2.1.4 Propiedades de los superconductores	8
2.1.5 Tipos de superconductores	10
2.2 Conductividad eléctrica	11
2.3 Teoría de orbitales moleculares (TOM).....	12
2.4 Teoría de bandas	13
2.4.1 Conductores	14
2.4.2 Semiconductores.....	14
2.4.3 Aislantes.....	15
2.5 Campo eléctrico	16
2.6 Campo magnético.....	17
2.7 Magnetismo	18
2.8 Propiedades físicas del cobre	19
2.9 Propiedades físicas de las tierras raras (REE)	20
2.10 Pulvimetalurgia	22
2.11 Producción de polvos.....	23

2.11.1	Métodos de producción de polvos	23
2.12	Caracterización de polvos	26
2.13	Acondicionamiento de los polvos	30
2.14	Compactación	30
2.15	Sinterización	32
3	CAPITULO III.....	33
3.1	Material y Equipo	33
3.2	Procedimiento	35
4	CAPITULO IV	38
4.1	Resultados	38
4.2	Análisis de resultados	60
5	CAPITULO V	65
5.1	Conclusiones	65
	Bibliografía	67

ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 1. Efecto Meissner es rechazar un campo magnético que intente penetrar en su interior cuando la temperatura es $T < T_c$.</i>	9
<i>Figura 2. Diagrama de campo magnético vs temperatura en superconductores tipo 1 y 2.</i>	10
<i>Figura 3. Comparación de las brechas de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción en un metal, un semiconductor y un aislante.</i>	15
<i>Figura 4. Representación de las líneas de campo eléctrico.</i>	16
<i>Figura 5. Representación de las líneas de campo magnético.</i>	17
<i>Figura 6. En la imagen de la izquierda no hay presencia de campo magnético y los momentos magnéticos no están alineados. En la figura de la derecha los momentos magnéticos están alineados en la misma dirección del campo magnético aplicado.</i>	19
<i>Figura 7. Etapas del proceso de prensado en matriz.</i>	31
<i>Figura 8. Esquema de la formación de cuellos entre partículas del polvo durante la sinterización.</i>	32
<i>Figura 9. Polvo de cobre malla 325 visto a 20x.</i>	38
<i>Figura 10. Polvo de cobre malla 325 visto a 32x.</i>	39
<i>Figura 11. Polvo de cobre malla 325 visto a 50x en estereomicroscopio.</i>	39
<i>Figura 12. Pastillas blancas de pruebas sinterizadas.</i>	45
<i>Figura 13. Pastilla de 98.49% Cu-1.40%La₂O₃.</i>	45
<i>Figura 14. Pastilla 98.49% Cu-1.40%Sm₂O₃.</i>	46
<i>Figura 15. Pastilla 98.49% Cu-1.40%Dy₂O₃.</i>	46
<i>Figura 16. Pastilla 98.49% Cu-1.40%Pr₆O₁₁.</i>	46
<i>Figura 17. Imagen de Cu- La₂O₃ en SEM a 300X.</i>	47
<i>Figura 18. Imagen de Cu- La₂O₃ a 100X.</i>	47
<i>Figura 19. Metalografía Cu-100x.</i>	48
<i>Figura 20. Metalografía Cu-500x.</i>	48
<i>Figura 21. Metalografía Cu1-100x.</i>	48
<i>Figura 22. Metalografía Cu1-500x.</i>	48
<i>Figura 23. Metalografía Cu2-100x.</i>	49
<i>Figura 24. Metalografía Cu2-500x.</i>	49
<i>Figura 25. Metalografía Dy-100x.</i>	49
<i>Figura 26. Metalografía Dy-500x.</i>	49
<i>Figura 27. Metalografía Dy1-100x.</i>	49
<i>Figura 28. Metalografía Dy1-500x.</i>	49
<i>Figura 29. Metalografía Dy2-100x.</i>	50
<i>Figura 30. Metalografía Dy2-500x.</i>	50
<i>Figura 31. Metalografía Sm-100x.</i>	50
<i>Figura 32. Metalografía Sm-500x.</i>	50
<i>Figura 33. Metalografía Sm1-100x.</i>	50
<i>Figura 34. Metalografía Sm1-500x.</i>	50
<i>Figura 35. Metalografía Sm2-100x.</i>	51
<i>Figura 36. Metalografía Sm2-500x.</i>	51

<i>Figura 37. Metalografía Pr-100x</i>	51
<i>Figura 38. Metalografía Pr-500x</i>	51
<i>Figura 39. Metalografía Pr1-100x</i>	51
<i>Figura 40. Metalografía Pr1-500x</i>	51
<i>Figura 41. Metalografía Pr2-100x</i>	52
<i>Figura 42. Metalografía Pr2-500x</i>	52
<i>Figura 43. Metalografía Cu-La₂O₃ 100x</i>	52
<i>Figura 44. Metalografía Cu-La₂O₃ 100x</i>	52
<i>Figura 45. Imagen de Cu 500x por MEB</i>	53
<i>Figura 46. Imagen de Cu 1000x por MEB</i>	53
<i>Figura 47. Imagen de Cu1-500x por MEB</i>	53
<i>Figura 48. Imagen de Cu1-1000x por MEB</i>	53
<i>Figura 49. Imagen de Cu2-500x por MEB</i>	54
<i>Figura 50. Imagen de Cu2-1000x por MEB</i>	54
<i>Figura 51. Imagen de Dy-Cu 500x por MEB</i>	54
<i>Figura 52. Imagen de Dy-Cu 3000x por MEB</i>	54
<i>Figura 53. Imagen de Dy1-Cu 550x por MEB</i>	54
<i>Figura 54. Imagen de Dy1-Cu 800x por MEB</i>	54
<i>Figura 55. Imagen de Dy2-Cu 550x por MEB</i>	55
<i>Figura 56. Imagen de Dy2-Cu 1200x por MEB</i>	55
<i>Figura 57. Imagen de Sm-Cu 1000x por MEB</i>	55
<i>Figura 58. Imagen de Sm-Cu 1000x por MEB</i>	55
<i>Figura 59. Imagen de Sm1-Cu 500x por MEB</i>	55
<i>Figura 60. Imagen de Sm1-Cu 1000x por MEB</i>	55
<i>Figura 61. Imagen de Sm2-Cu 800x por MEB</i>	56
<i>Figura 62. Imagen de Sm2-Cu 1000x por MEB</i>	56
<i>Figura 63. Imagen de Pr-Cu 500x por MEB</i>	56
<i>Figura 64. Imagen de Pr-Cu 1000x por MEB</i>	56
<i>Figura 65. Imagen de Pr1-Cu 500x por MEB</i>	57
<i>Figura 66. Imagen de Pr1-Cu 1000x por MEB</i>	57
<i>Figura 67. Imagen de Pr2-Cu 500x por MEB</i>	57
<i>Figura 68. Imagen de Pr2-Cu 1000x por MEB</i>	57
<i>Figura 69. Imagen de La-Cu 550x por MEB</i>	57
<i>Figura 70. Imagen de La-Cu 550x por MEB</i>	57

ÍNDICE DE TABLAS

<i>Tabla 1. Forma de las partículas de acuerdo a su técnica de fabricación</i>	<i>27</i>
<i>Tabla 2. Composición química del polvo de cobre por medio de ICP</i>	<i>38</i>
<i>Tabla 3. Datos para la determinación de densidad real del polvo de cobre.</i>	<i>40</i>
<i>Tabla 4. Datos para la determinación de densidad real del polvo de cobre.</i>	<i>40</i>
<i>Tabla 5. Datos para la determinación de densidad aparente del polvo de cobre.</i>	<i>40</i>
<i>Tabla 6. Datos para la obtención de velocidad de flujo del polvo de cobre.</i>	<i>41</i>
<i>Tabla 7. Distribución de tamaño de partícula del polvo de cobre.</i>	<i>41</i>
<i>Tabla 8. Datos de las pastillas prueba de Cu.</i>	<i>42</i>
<i>Tabla 9. Peso para la fabricación de las tres pastillas de Cu.</i>	<i>43</i>
<i>Tabla 10. Peso para la fabricación de las tres pastillas de Cu- Dy₂O₃.</i>	<i>44</i>
<i>Tabla 11. Peso para la fabricación de las tres pastillas de Cu- Pr₆O₁₁</i>	<i>44</i>
<i>Tabla 12. Peso para la fabricación de las tres pastillas de Cu- Sm₂O₃</i>	<i>44</i>
<i>Tabla 13. Peso para la fabricación de las tres pastillas de Cu- La₂O₃</i>	<i>45</i>
<i>Tabla 14. Campo magnético de las pastillas.</i>	<i>58</i>
<i>Tabla 15. Campo magnético de las pastillas cuando se les aplica un campo magnético externo.</i>	<i>58</i>
<i>Tabla 16. Resistencia eléctrica de las pastillas.</i>	<i>59</i>

CAPITULO I

1.1 Justificación

Actualmente, el consumo de energía se ha incrementado y se espera sea mayor con el desarrollo e industrialización de todos los países, por lo que encontrar formas eficientes de provechar la energía es importante, una de estas formas son los conductores eléctricos para lo cual se ha estudiado por años la superconductividad a alta temperatura (temperatura ambiente). Para llegar a la temperatura de transición es necesario utilizar helio líquido para enfriar, el cual es muy costoso y complicado de manejar. Cuando el superconductor se puede utilizar a temperaturas por encima de $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ se puede enfriar con nitrógeno líquido, que es más barato y más fácil de manipular, hasta el momento el superconductor con mayor temperatura crítica es de 190K ($-83.15\text{ }^{\circ}\text{C}$), lo que se busca es aumentar esta temperatura, lo que haría posiblemente ampliar su uso en la distribución de electricidad y en otras áreas como en la tecnología y electrónica, que en conjunto favorece un aprovechamiento adecuado de energía.

1.2 Resumen

El presente trabajo pretende obtener un material superconductor a alta temperatura, empleando como base Cu en polvo y mezclando con un elemento de tierra rara (Sm, Dy, Pr y La). Las pruebas realizadas a las mezclas con los diferentes elementos fueron por separado para identificar los efectos físicos, los efectos de conducción eléctrica y la susceptibilidad a los campos magnéticos de la mezcla. Las tabletas fueron realizadas por compresión a altas presiones (80 Ton aprox.) para inducir el efecto de difusión del dopante (tierra rara) en la matriz de cobre. Esta difusión se observó al microscopio, con lo cual se caracterizó el material fabricado en su respuesta a la conducción eléctrica, susceptibilidad magnética y principalmente generado del efecto Meissner. Las pruebas que se realizaron fueron con el fin de poder determinar si el material experimentado presenta la propiedad de superconductividad, de ser así, lograr obtener las condiciones, tanto de composición, campo magnético y temperatura en las que sea válido. En este trabajo también se describe cuál de las tierras raras utilizadas como dopantes, presenta mejores propiedades conductoras.

1.3 Introducción

A partir de los años 80's se dio un auge en la elaboración de aleaciones con la propiedad de superconductividad, con las que se buscaba estudiar el efecto superconductor a altas temperaturas (temperatura ambiente). En este proyecto se pretende retomar algunas aleaciones propuestas variando composición y granulometría en el proceso de compactado, se considera la introducción de agentes dopantes como las tierras raras para incrementar la conducción eléctrica en el material resultante. La adición de pequeñas cantidades de átomos extraños en la red cristalina produce cambios espectaculares en sus propiedades eléctricas dando lugar a los superconductores.

La fabricación de superconductores para transformarlos en productos útiles es una actividad difícil por la anisotropía y la fragilidad inherentes de los materiales que se usan (tanto en metales como cerámicos), aunque también se están desarrollando otros procesos, entre ellos, la más común y útil es la pulvimetalurgia, en donde, durante la compactación se produce una deformación plástica del material.

El proceso anteriormente mencionado se basa en el procesamiento de polvos para poder lograr la incorporación de los diferentes elementos de las tierras raras en la matriz de cobre, la cual como se indicó deberá tener una granulometría conocida. Se emplearon polvos de cobre como matriz tomando en cuenta su disponibilidad y sus propiedades, ya que presenta punto de fusión alto, buena conducción eléctrica, térmica y de forma natural es un material diamagnético.

1.4 Hipótesis

La superconductividad depende de la disposición electrónica de los electrones en los átomos metálicos lo que determina la conducción eléctrica y el diamagnetismo. Si en una aleación se modifica la distribución electrónica mediante, la adición de un elemento con electrones en los niveles f , entonces se modificará sustancialmente el grado de conductividad de la aleación.

1.5 Objetivos

Objetivo general

- Desarrollar un material superconductor empleando como base polvo de cobre y elementos dopantes del bloque f .

Objetivos particulares

- Caracterizar los polvos de cobre disponibles.
- Determinar el efecto Meissner y la resistencia eléctrica
- Determinar la temperatura crítica a la cual se presenta el fenómeno de superconductividad.

CAPITULO II

2 Marco Teórico

2.1 Superconductividad

La superconductividad es una propiedad que puede llegar a tener determinados elementos químicos, aleaciones o compuestos en diferentes formas de agregación, como materiales cristalinos, cerámicos, amorfos, orgánicos, etc. La superconductividad solo se presenta cuando el sistema constituido por el material superconductor se encuentra por debajo de una temperatura que hace de frontera, y que por ello se denomina temperatura crítica. Los elementos fundamentales para que se dé la superconductividad es la resistencia cero y la expulsión de las líneas del campo de inducción magnética. Estos dos elementos tienen gran importancia, y su permanencia en un material superconductor está condicionada, por la acción de agentes externos que pueden hacer desaparecer la superconductividad. Estos agentes son la temperatura, la corriente eléctrica y el campo magnético. Los valores a partir de los cuales el material superconductor deja de serlo y pasa a ser un material en estado normal, se denominan valores críticos, y es suficiente que se sobrepase uno de ellos para que deje de haber superconductividad. En consecuencia, todo superconductor lo es hasta que por él pasa una corriente crítica, se somete a un campo magnético crítico o se eleva su temperatura por encima de un valor crítico [1].

2.1.1 Inicios de la superconductividad

El campo de la superconductividad fue abierto por el descubrimiento del físico H. Kamerlingh Onnes en 1911, con la reducción brusca a cero de la resistencia del mercurio a cierta temperatura crítica de 4.12 K (-269.06 °C), este elemento se convierte en superconductor [2]. En 1986, Setenta y cinco años después Alex Müller y Georg Bednorz, descubrieron una nueva clase de superconductor $\text{La}_{1.85}\text{Ba}_{0.15}\text{CuO}_4$, el cual tuvo una temperatura crítica en el intervalo de 30-40 K . Lo fundamental en este descubrimiento era que había abierto el camino que permitió la obtención de materiales con una T_c por encima de la temperatura del nitrógeno líquido (77 K), mucho más barato y fácil de obtener que el helio líquido. Por lo que en 1987 Paul C. W. Chu y Maw Kuen Wu demostraron que el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ era un superconductor por encima de los 95 K (-178.15 °C), los superconductores por encima de 77 K (-195 °C) se les conoce como superconductores de alta temperatura [3] .

2.1.2 Superconductores recientes

En 2001 Jun Akimitsu y sus colaboradores descubrieron el compuesto intermetálico de diboruro de magnesio (MgB_2) el cual exhibe la temperatura de transición superconductor de 39 K (-234.15 °C), un valor muy notable para un compuesto metálico tan simple y conocido [4]. Durante las dos últimas décadas se han descubierto otras familias interesantes de superconductores, el ferromagneto UGe_2 , así como los compuestos de grafito intercalado con átomos de Yb o Ca, pero ningún descubrimiento ha causado tanto interés como el de los superconductores basados en Fe, con temperaturas críticas que rebasan los 40 K [5] .

En 2007, Jie Yang y su grupo descubrieron superconductividad en el sistema de REFeAsO_{1-x} (RE = Ho, Y, Dy and Tb) la temperatura crítica más alta fue de 55K [6]. A partir de este descubrimiento fueron surgiendo otras estructuras superconductoras basadas en FeAs. Como sucede en los cupratos superconductores, estos materiales también tienen estructuras laminares, pero en este caso consisten en capas corrugadas de FeAs, que tienen que ser “dopadas” con electrones o vacancias, para remover el antiferromagnetismo y que la superconductividad emerja [5].

En 2015 un grupo de investigadores alemanes descubrió que el sulfuro de hidrógeno H_2S sometido a una presión un millón de veces superior a la atmosférica (1.5 millones de atmósferas) con una temperatura crítica de $-70\text{ }^\circ\text{C}$ (203 K) [7].

Las predicciones recientes y las observaciones experimentales de superconductividad de alta T_c que se han tenido en materiales ricos en hidrógeno a presiones muy altas a impulsando la búsqueda de superconductividad a temperatura ambiente, por lo que a finales del 2018 Maddury Somayazulu y su equipo encontraron evidencias de superconductividad por encima de los 260 K en el superhidruro de lantano a grandes presiones. [8]

2.1.3 Aplicaciones de los superconductores

La conducción de electricidad en cables lleva asociada una pérdida de energía significativa en forma de calor. Este problema puede ser resuelto gracias a los materiales que no muestran oposición al paso de la electricidad, es decir de los superconductores. Una vez que la electricidad se mueve por un superconductor, lo hará sin pérdidas de energía. Por esto, los superconductores aumentan significativamente la eficiencia energética de los procesos de producción y transporte de la electricidad.

Otras aplicaciones de los superconductores que conducen al ahorro energético son:

- Limitadores de corriente: un superconductor deja de serlo cuando la corriente eléctrica sobrepasa un umbral llamado corriente crítica, este valor se sobrepasa por ejemplo cuando ocurren picos imprevistos de corriente o algún corto circuito, ya que el superconductor se vuelve resistivo y no deja pasar la corriente. La respuesta para que el superconductor deje de serlo es de 1 milisegundo por lo que es un buen limitador de corriente [9].
- Almacenamiento de energía: una corriente directa fluye a través de un alambre superconductor; esto significa que el alambre se encuentra a temperaturas criogénicas y no muestra resistencia conductiva alguna. El hecho que no exista resistencia óhmica en el alambre implica que no hay disipación térmica, por consiguiente, la energía puede almacenarse [10]. Por tanto, los superconductores también se pueden utilizar para almacenar energía de forma eficiente [11].
- Generadores de corriente: los imanes potentes son también una parte importante de los generadores, que transforman energía mecánica en electricidad (como es el caso de los generadores eólicos e hidráulicos). El uso de imanes por bobinas superconductoras disminuyen las pérdidas mecánicas en la producción de energías alternativas, así como el peso y las dimensiones de los motores [11].

2.1.4 Propiedades de los superconductores

Los superconductores tienen dos propiedades características, una es resistencia igual a cero y la otra un diamagnetismo perfecto, estas propiedades se obtienen

cuando el material es enfriado por debajo de la temperatura crítica. Por arriba de esta temperatura el material ya no es superconductor.

El diamagnetismo perfecto en los superconductores es cuando el material no permite que el campo magnético aplicado penetre en el interior del material. Este fenómeno en los superconductores se llama efecto Meissner

2.1.4.1 Efecto Meissner-Ochsenfeld (Diamagnetismo Perfecto)

Los superconductores se comportan como un diamagnético perfecto. Crean un campo magnético opuesto al aplicado y no permiten que el campo magnético penetre en su interior. Si el campo aplicado alcanza un determinado valor el superconductor deja de apantallar el campo magnético y el material recobra sus características anteriores [12]. Esto es lo que se conoce como efecto Meissner (figura 1). El flujo magnético del interior de un superconductor es expulsado al exterior cuando la temperatura es $T < T_c$.

De esta manera si acercamos un imán a un superconductor, se genera una fuerza magnética de repulsión la cual es capaz de contrarrestar el peso del imán produciendo así la levitación del mismo. Hoy en día el uso más común de ese fenómeno lo podemos observar en los trenes de levitación magnética.

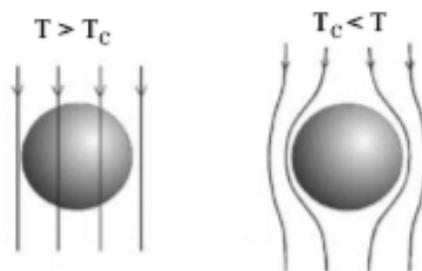


Figura 1. Efecto Meissner es rechazar un campo magnético que intente penetrar en su interior cuando la temperatura es $T < T_c$.

2.1.5 Tipos de superconductores

Los superconductores se clasifican, según su comportamiento frente al campo magnético aplicado, como superconductores de tipo I y de tipo II:

Superconductores tipo I. En este caso el campo magnético apantalla totalmente el campo aplicado y no deja entrar en su interior; cuando el superconductor deja de serlo, este pasa por una transición abrupta de la imanación diamagnética cuando el campo magnético externo supera el campo crítico H_c (figura 2), esto sucede a temperaturas críticas son muy bajas.

Superconductores tipo II. Experimentan una transición gradual del diamagnetismo, es decir permiten que el campo magnético H pueda penetrar en su interior sin que dejen de ser superconductores. Aquí se tienen dos campos magnéticos críticos el inferior H_{c1} y el superior H_{c2} los cuales marcan los límites de un cambio en el estado superconductor. Cuando el campo aplicado es menor a H_{c1} se tiene el efecto Meissner. Entre H_{c1} y H_{c2} estos superconductores permiten la entrada del flujo magnético, ahora se tendrá una parte normal y otra superconductora en el interior, a esto se le conoce como estado mixto (figura 2) [2].

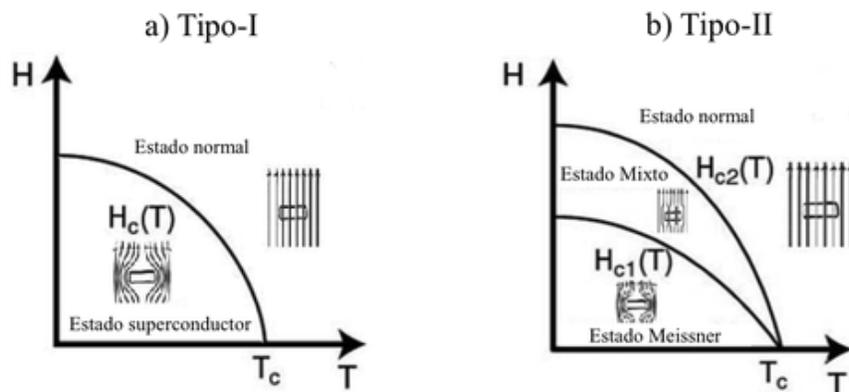


Figura 2. Diagrama de campo magnético vs temperatura en superconductores tipo 1 y 2.

En este estado mixto el campo penetra en el material en forma de vórtice, alrededor de estos se produce una corriente que impide que el campo penetre más en el material, mismos que se repelen entre ellos por lo que forman una estructura de red. La estructura del vórtice es como sigue: en su centro, la densidad de electrones en estado superconductor es nula.

Para entender mejor la superconductividad se verá lo que es la conductividad eléctrica en un sólido.

2.2 Conductividad eléctrica

Diariamente tratamos con la conductividad eléctrica ya que es una propiedad de los materiales, por ejemplo cuando conectamos cualquier electrodoméstico la corriente eléctrica fluye a través del cable del aparato. Generalmente estos cables están hechos de una aleación con alto porcentaje de cobre, ya que el cobre es un buen conductor eléctrico.

La conductividad eléctrica en los materiales se da por medio de especies a nivel atómico llamados portadores de carga, un ejemplo de estos es el electrón el cual tiene carga negativa. Los electrones en un metal se pueden representar brincando de un átomo a otro dentro del metal, así pues, la corriente eléctrica se da cuando se aplica una diferencia de potencial al material los electrones fluyen con una trayectoria irregular a través del material conductor pero son desviados por átomos o por los defectos de la red. Estas desviaciones producidas por las colisiones de los electrones producen pérdida de energía, la cual se manifiesta en forma de calor.

Para medir la conducción eléctrica se utiliza la siguiente ecuación. La intensidad de corriente, I , que circula por un circuito con una resistencia, R , y un voltaje, V , fijos, viene dada por la ley de Ohm [13].

$$V = RI$$

La resistividad es una propiedad que depende de la microestructura, esta propiedad puede aumentar con los poros, impurezas o dislocaciones ya que estas imperfecciones disminuyen la perfección de la red cristalina. La resistencia depende de la geometría de la muestra; R aumenta con la longitud, l , y disminuye con el área, A , la resistividad, ρ [14]:

$$\rho = \frac{RA}{l}$$

Las unidades de la resistividad son $\Omega \cdot m$. Una propiedad de los materiales igualmente útil es el recíproco de la resistividad, la conductividad, σ , donde [13]:

$$\sigma = \frac{1}{\rho}$$

Con unidades de $\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$. La conductividad es el parámetro más conveniente para establecer una clasificación eléctrica de los materiales: conductores, semiconductores y aislantes, los cuales se verán más adelante en el apartado 4.4.

2.3 Teoría de orbitales moleculares (TOM)

Esta teoría nos dice como se mantienen unidos los átomos en una molécula, la cual tiene orbitales y estos se forman por la combinación de orbitales atómicos.

Los orbitales atómicos se definen por una función de onda, las combinaciones dan como resultado interferencias constructivas o destructivas. Esto define dos tipos de orbitales moleculares: los enlazantes y los antienlazantes.

El traslapamiento de dos orbitales atómicos siempre produce dos orbitales atómicos, uno de enlace y otro de antienlace. Un orbital molecular de enlace tiene menor energía y mayor estabilidad que los orbitales atómicos que lo formaron, el acomodo de electrones produce un enlace estable. Un orbital molecular de antienlace tiene mayor energía y menor estabilidad que los orbitales atómicos que lo formaron, y el acomodo de sus electrones produce un enlace inestable [15].

2.4 Teoría de bandas

Esta teoría nos permite entender el fenómeno de la conductividad eléctrica. La teoría de bandas es una extensión de la teoría de orbitales moleculares, ya que considera que los orbitales atómicos de valencia de n átomos, se combinan entre sí para formar orbitales moleculares, para crear así el enlace metálico. Estos orbitales moleculares están tan energéticamente cercanos que se traslapan para dar lugar a una banda.

Lo anterior se puede explicar con el cobre, un átomo de cobre tiene una configuración electrónica de $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$, todas sus orbitas están ocupadas por dos electrones con espines opuestos con excepción de la órbita exterior $4s^1$ la cual está semiocupada (ocupada por un solo electrón), ahora si consideramos n átomos de cobre, los electrones deslocalizados de sus últimas orbitas serán ahora compartidos por todos los átomos, por lo tanto, estos electrones no pueden ocupar una única órbita. El resultado es una división del nivel de energía $4s$ en tantos niveles ligeramente diferentes como átomos de cobre hay. La distancia entre las orbitas que se formaron de los niveles $4s$ es extremadamente pequeña, por lo que se forma una banda de energía. La banda de energía del electrón de valencia en el sólido metálico está medio llena, lo que permite una gran movilidad de los electrones de las órbitas externas a través del sólido. Por deberse a los electrones de valencia, se denomina también banda de valencia. Pero ocurrirá lo

mismo con los orbitales 4p y aunque estén vacíos se formara otra banda, la banda de conducción.

La teoría de bandas permite comprender por medio de modelos sencillos el comportamiento de conductores, aislantes y semiconductores.

2.4.1 Conductores

Son materiales con baja resistividad a comparación de los aislantes y semiconductores. De acuerdo con la teoría de bandas, son aquellos materiales cuyas bandas de valencia y de conducción, se encuentran superpuestas, por lo que la energía que se necesita para mover un electrón de la banda de valencia a la d conducción es insignificante. Una vez aquí, el electrón puede desplazarse con libertad a través de todo el metal, ya que la banda de conducción carece de electrones. Esta libertad de movimiento para los electrones explica el hecho de que los metales sean buenos conductores, ya que los electrones se podrán desplazar con mucha facilidad de la banda de valencia a la de conducción.

2.4.2 Semiconductores

Son materiales que tienen conductividad intermedia, entre los conductores y los aislantes. En los semiconductores las bandas de valencia y de conducción no se superponen, pero la diferencia energética entre ambas es pequeña, por lo que una pequeña cantidad de energía se requiere para excitar a los electrones y se muevan a la banda de conducción y, por tanto, conducir la corriente eléctrica.

En general no son conductores, pero conducen la corriente eléctrica a elevadas temperaturas o cuando se combinan con una pequeña cantidad de otros elementos, este proceso se llama dopaje. Si el elemento dopante tiene un

electrón de valencia más que el elemento de la matriz sobra un electrón de valencia. El electrón libre se puede mover a través de la estructura y funcionar como electrón de conducción. Las impurezas de este tipo se conocen como impurezas donadoras, ya que proporcionan electrones de conducción. Las impurezas que son deficientes en electrones se denominan impurezas aceptoras [15].

2.4.3 Aislantes

Los aislantes tienen una resistencia muy alta en la cual la conducción eléctrica no es posible a través de ellos.

En este caso la teoría nos dice que las dos bandas están tan alejadas por una berrera de energía, que la banda de conducción es inaccesible, motivo por el cual son incapaces de conducir la corriente. En la figura 3 se tiene una representación de la teoría de bandas para los materiales conductores, semiconductores y aislantes.

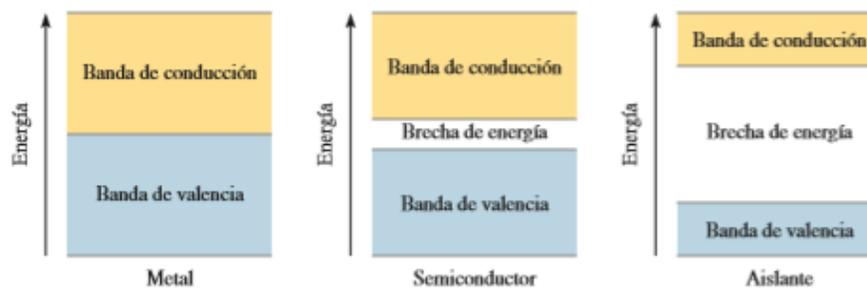


Figura 3. Comparación de las brechas de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción en un metal, un semiconductor y un aislante.

2.5 Campo eléctrico

El campo eléctrico es el espacio que rodea a cualquier carga eléctrica; es decir existe un campo eléctrico (E) alrededor de un objeto cargado. Este objeto cargado es la fuente de carga. Cuando otro objeto, también cargado y llamado carga de prueba, entra en esta región de campo eléctrico, una fuerza actúa sobre él. Entonces el campo eléctrico se define como el cociente de la fuerza eléctrica (F_e) que actúa sobre la carga de prueba (q_0), entre el valor de su carga.

La carga de prueba no es necesaria para que el campo exista, solo sirve para detectar el campo eléctrico, el cual es una propiedad de la fuente de carga y tiene como unidades N/C.

$$E = \frac{F_e}{q_0}$$

Otra manera de representarlo es por medio de líneas de campo eléctrico (flujo eléctrico) las cuales se muestran en la figura 4.

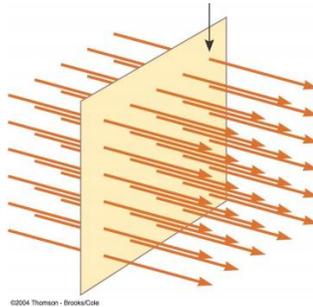


Figura 4. Representación de las líneas de campo eléctrico

Las líneas de campo eléctrico no representan la trayectoria de una partícula cargada moviéndose en un campo eléctrico.

La corriente eléctrica es la velocidad del flujo de carga a través de cierta área del espacio, pero para que dichas cargas tengan movimiento y así fluyan por el

material, se debe de establecer una diferencia de potencial. Ya que las cargas que están en movimiento originan un campo magnético; es decir, que la corriente eléctrica crea un campo magnético.

2.6 Campo magnético

Cualquier carga eléctrica está rodeada por un campo eléctrico. Además de contener a éste, el espacio que rodea a cualquier carga eléctrica en movimiento también contiene un campo magnético; es decir alrededor de un conductor por el que circula corriente eléctrica se genera un campo magnético. Cualquier sustancia magnética que forma parte de un imán permanente está rodeada de un campo magnético. Igual que en el caso del campo eléctrico, es posible representar el campo magnético gráficamente utilizando líneas de campo magnético (figura 5). Por convenio se admite que las líneas de fuerza salen del polo Norte y se dirigen al polo Sur [16].

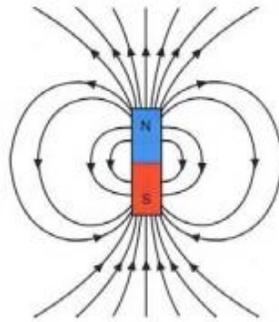


Figura 5. Representación de las líneas de campo magnético.

2.7 Magnetismo

Es un fenómeno físico por el que los materiales ejercen fuerzas de atracción o repulsión sobre otros materiales.

El magnetismo puede explicarse de la siguiente manera, cada electrón posee carga y se mueve alrededor de su núcleo, para comportarse como corriente eléctrica y poder crear un pequeño campo magnético asociado, generando así dos efectos magnéticos, uno que está relacionado con el movimiento orbital del electrón alrededor del núcleo y el otro originado por el movimiento rotacional sobre su mismo eje del electrón (el spin). Estos dos efectos hacen que cada electrón se comporte como un pequeño imán que posee un momento magnético.

El comportamiento magnético de un material depende de la estructura del material y, particularmente, de la configuración electrónica. Los materiales de acuerdo a su comportamiento magnético, se clasifican en tres grupos:

Diamagnéticos: son aquellos en los cuales los momentos magnéticos de todos los electrones de cada átomo se compensan, de modo que cada átomo posee un momento magnético cero en ausencia de un campo externo. Estas sustancias tienen su momento magnético débil y opuesto al campo magnético aplicado. Esto hace que los materiales diamagnéticos sean repelidos por un imán.

Paramagnéticos: son aquellas en las que el momento magnético es débil y en la misma dirección que el campo magnético aplicado.

Ferromagnéticos: son aquellos materiales en las que los momentos magnéticos se alinean con el campo y ocasionan una fuerte magnetización que permanece aún después de que un campo externo se retira (figura 6). Todos los materiales ferromagnéticos están constituidos por regiones microscópicas llamadas dominios, regiones dentro de las cuales todos los momentos magnéticos están alineados.

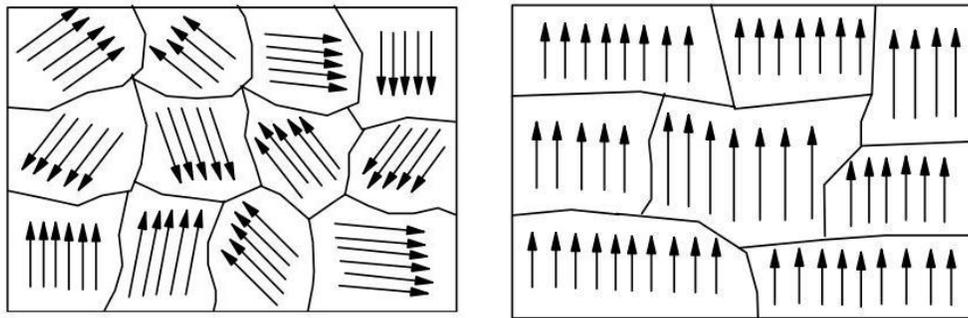


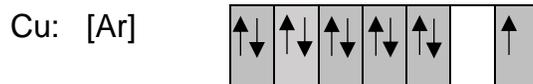
Figura 6. En la imagen de la izquierda no hay presencia de campo magnético y los momentos magnéticos no están alineados. En la figura de la derecha los momentos magnéticos están alineados en la misma dirección del campo magnético aplicado.

2.8 Propiedades físicas del cobre

El cobre de número atómico 29 y peso atómico de 63.54 g/mol, presenta una estructura cristalina cúbica centrada en las caras. Tiene una excelente maleabilidad, resistencia a la corrosión, conductividad eléctrica y térmica. Así mismo tiene una alta solubilidad con otros elementos, como el níquel, zinc, estaño y aluminio. La densidad del cobre es de 8.94 g/cm³ y su punto de fusión es de 1083°C. Todas las propiedades y características se modifican significativamente cuando el cobre es aleado [17].

La conductividad es la característica principal que distingue al cobre de otros metales, ya que es un buen conductor de electricidad, pero posee cierto grado de resistencia eléctrica y el 20% de la energía eléctrica se puede perder en forma de calor. Por estas razones se está tratando de producir un superconductor a base de cobre.

Configuración electrónica: [Ar] 3d¹⁰ 4s¹



2.9 Propiedades físicas de las tierras raras (REE)

Los iones de los elementos de tierras raras poseen unas propiedades magnéticas fascinantes, en las que se observa una variación sistemática. Las propiedades químicas de los iones trivalentes (estado de oxidación +3) son análogas, ya que las capas electrónicas externas son idénticas: 5s² 4d¹⁰ 5p⁶ (configuración del Xe neutro). En el lantano, la capa 4f está vacía. El cerio contiene 1 electrón en la capa 4f. El número de electrones 4f va aumentando progresivamente hasta el luterbio (configuración 4f¹³), llenándose la capa 4f con el lutecio (4f¹⁴). Los radios de los iones trivalentes disminuyen regularmente: desde 1,1 Å para el Ce³⁺ hasta 0,94 Å para el Yb³⁺. Las diferencias en el comportamiento magnético de estos elementos se deben a el número de electrones 4f, que se encuentran aprisionados en una capa interna de radio 0,3 Å. El carácter electropositivo aumenta con el número atómico y esto se refleja en compuestos cada vez más iónicos y óxidos más básicos a medida que se desciende por el grupo [18].

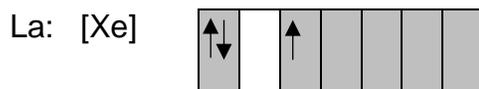
- Lantano (La)

Los tres electrones externos se pierden con facilidad y la química de los elementos está restringida al estado de oxidación +3. Sus cationes monoatómicos son incoloros y diamagnéticos, y no tienen propiedades catalíticas [18].

El óxido es un sólido blanco, no fácilmente reducible. El propio metal es muy reactivo, se oxida rápidamente al aire formando el óxido. Por calentamiento se combina directamente con el hidrogeno, el carbono, el fosforo, el azufre y los

halógenos y, en forma de polvo, reaccionan con el agua desprendiendo hidrógeno.

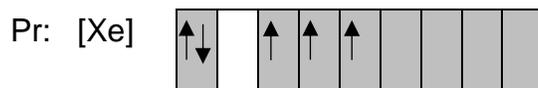
Configuración electrónica: [Xe] 6s² 5d¹



- Praseodimio (Pr)

El praseodimio es un metal amarillento, soluble en ácidos diluidos. En la naturaleza solo existe un isótopo de este elemento, de número másico 141; existen además 14 radioisótopos, de números másicos entre 134 y 148.

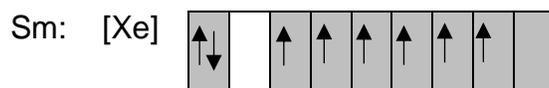
Configuración electrónica: [Xe] 6s² 4f³



- Samario (Sm)

El samario es un metal duro y quebradizo, de dureza similar a la del hierro. Posee un característico lustre plateado brillante y es considerablemente estable en el aire. Se obtiene por reducción del óxido con bario y lantano.

Configuración electrónica: [Xe] 6s² 4f⁶

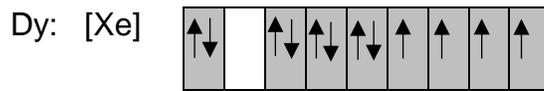


- Disprosidio(Dy)

Ocupa el séptimo lugar en abundancia. Reacciona lentamente con el agua, se disuelve fácilmente con ácidos diluidos y concentrados. Se obtiene por reducción

del fluoruro con calcio. Forma un óxido con el estado de oxidación +4, DyO_4 , que solo es estable en estado sólido cristalino.

Configuración electrónica: $[\text{Xe}] 6s^2 4f^{10}$



Tomando en cuenta las características de los materiales superconductores y sus propiedades, se eligió el cobre como material base para la fabricación de probetas, mediante el proceso de metalurgia de polvos, agregando tierras raras (La, Pr, Sm y Dy) como dopantes.

2.10 Pulvimetalurgia

La pulvimetalurgia o metalurgia de polvos es una técnica de procesamiento que permite obtener piezas a partir de materiales en forma de polvo y su manufactura. Ésta técnica ha sido usada por muchos años para fabricar una amplia variedad de componentes estructurales, tales como: bujes autolubricados, herramientas de corte, engranajes, piezas de maquinarias de diversas aplicaciones, etc. Además, los metales en polvo pueden ser utilizados directamente como materiales en un gran número de desarrollos científicos prometedores y de gran potencial industrial como materiales refractarios, porosos, compuestos y estructurales. El proceso pulvimetalúrgico involucra la compresión del polvo, normalmente se contiene en una matriz, para producir una pieza compactada de cohesión suficiente para permitir una manipulación segura y, luego, el calentamiento del compactado, usualmente en una atmósfera protectora, hasta temperaturas por debajo del punto de fusión del constituyente principal del polvo. Esta etapa involucra la unión de las partículas individuales entre sí, por efecto de la difusión atómica de los componentes químicos, y confiere al material una

tenacidad y resistencia mecánica suficientes para el uso al que ha sido destinado. Este paso de calentamiento es denominado como sinterizado [19].

2.11 Producción de polvos

Un polvo es un sólido finamente dividido, menor de 1 mm en su dimensión máxima.

Estas partículas pueden ser de forma esférica (usadas en filtros porosos), escamada (empleadas en pigmentos para pinturas), irregular, dendrítica o fibrosa, etc.

Los métodos por los que pueden producirse metales en forma de polvo son diversos: la molienda del metal sólido, la precipitación de una sal, la descomposición térmica de un compuesto químico en estado sólido (usualmente óxido), la electrodeposición y la atomización de un metal fundido. La mayoría de los polvos utilizados es elaborada por alguno de los tres últimos procedimientos mencionados [19].

2.11.1 Métodos de producción de polvos

La clasificación de producción de polvos se compone de tres métodos: mecánicos, químicos y electroquímicos.

Métodos Mecánicos

La reducción de tamaño de los polvos metálicos por medios mecánicos se realiza tanto en estado sólido como en estado fundido. El último se llama atomización y es de especial importancia para la producción en masa de polvos metálicos.

- Molienda y fresado

La molienda y el fresado se utilizan extensivamente en el campo de la cerámica y en la industria del cemento para reducir los materiales frágiles, a menudo acompañados de intensos efectos de mezcla. Su uso en la metalurgia de polvos es más limitado, porque la desintegración de materiales metálicos, que en su mayoría exhiben plasticidad considerable, es menos efectiva ya que los polvos pueden quedar adheridos o contaminados con el material del molino y las bolas. Sin embargo, los materiales frágiles tales como los compuestos intermetálicos y las ferroaleaciones pueden ser efectivamente triturados por medios mecánicos.

- Atomización

La atomización por fusión es el método de producción más importante para los polvos metálicos, ya que es el más utilizado. Este proceso generalmente consta de tres etapas: fusión, atomización (desintegración de la masa fundida en gotas), solidificación y enfriamiento.

En la etapa de fusión, el criterio más importante es determinar si requiere de un sistema de crisol o no, ya que este es una de las principales fuentes de contaminación de polvos atomizados. El segundo criterio es la fuente de calefacción o atomización. Esencialmente se pueden usar todas las técnicas de fusión conocidas en metalurgia, por ejemplo, inducción, arco, plasma y fusión de haz de electrones, pero algunas de ellas también pueden contribuir a la contaminación, como por ejemplo en la fusión de arco. Durante la etapa de solidificación y enfriamiento, la velocidad de enfriamiento es el parámetro de control. Esto depende, por supuesto, de las dimensiones de las gotitas de líquido o partículas de polvo sólido, y también del tipo de transferencia de calor desde las partículas al medio circundante.

Métodos Químicos

- Reducción

Los principales procesos químicos en la metalurgia del polvo implican la reducción de compuestos metálicos como óxidos, carbonatos o nitratos con gases (generalmente hidrógeno) o sólidos (carbono o metales altamente reactivos). Esta reducción se realiza mediante mezcla de gases como H_2 y CO a temperaturas bajas para asegurar tamaños finos de partículas y bajo nivel de cohesión entre partículas, este proceso se realiza principalmente para obtener Fe, Cu, W, Ni y Mo.

- Procesos de carbonilo

Este proceso es para refinar el metal deseado, por medio de la descomposición térmica de un compuesto. Este método consiste en que el metal de interés en bruto reaccione con monóxido de carbono (CO) para formar carbonilos metálicos ($Me (CO)_x$). Los carbonilos resultantes se obtienen de forma líquida a temperatura ambiente, posteriormente se le aplica temperatura para que se disocien y se formen los polvos finos del metal requerido. Los polvos metálicos resultantes son por lo tanto muy puros, a excepción de algunas impurezas de carbono y oxígeno. Esta técnica es para metales como Ni y Fe.

Métodos electroquímicos

La producción de polvo por este proceso es muy utilizado en la preparación de polvo de cobre, hierro, berilio y níquel.

Este método proporciona polvos de alta pureza y excelentes propiedades para su procesado. En algunos casos esta técnica resulta costosa porque

se requiere del control y la manipulación de muchas variables, ya que generalmente se sigue el procedimiento usado para el refinamiento electrolítico. Siempre que sea posible, el proceso se lleva a cabo en soluciones acuosas (por ejemplo, Cu, Fe, Ni, Co, Zn, etc.). Los metales altamente reactivos (por ejemplo, Be, Ta, Nb, Th, etc.) que forman óxidos altamente estables, tienen que depositarse a partir de electrolitos de sal fundida. Mientras que las soluciones acuosas para la obtención de Cu, Fe, Be y Ni se emplean a temperaturas ligeramente elevadas (hasta 60° C). Los principales parámetros del proceso a considerar son: concentración de iones metálicos, conductividad electrolítica, temperatura, voltaje, densidad de corriente y circulación de baño y, en casos especiales, la adición de coloides para inhibir el crecimiento de núcleos. En soluciones acuosas, baja temperatura y alta densidad de corriente facilitan la precipitación de polvo en lugar de depósitos más grandes [20].

2.12 Caracterización de polvos

El éxito de cualquier proceso metalúrgico realizado con polvos depende en gran medida de la caracterización y control completo de los polvos metálicos. El método de producción de polvo influye en la química y la estructura de las partículas, aparte de la naturaleza precisa de la distribución del tamaño de partícula. Estas propiedades también influyen en el comportamiento del polvo durante la compactación y la sinterización.

Composición química y estructura

Los niveles de impurezas en los polvos metálicos pueden ser muy importantes tanto para el procesamiento como para las propiedades del producto final. Es necesario saber si tales elementos están presentes en su forma elemental o si están presentes en forma de un compuesto químico, ya que el efecto de las

impurezas sobre la dureza de las partículas y el grado de reactividad química durante la sinterización hará que difieran ampliamente los resultados.

La microestructura del polvo cristalino tiene una influencia significativa en el comportamiento del polvo durante la compactación, la sinterización y en las propiedades del producto final. El tamaño de grano puede depender del tamaño de partícula del polvo, por lo que en un método de producción en el cual se requiere enfriar rápidamente daría lugar a pequeñas partículas y también a pequeños tamaños de grano. El tamaño de grano fino siempre es deseable, ya que mejora las propiedades mecánicas además de la capacidad de sinterización y la uniformidad de los cambios dimensionales.

Tamaño y forma de las partículas

La forma del polvo se caracteriza por la dimensionalidad de la partícula y su superficie de contorno. Un sistema ideal de caracterización de formas se da en la figura 12, junto con las principales técnicas de fabricación que producen tales formas. En una masa real de polvo, todos preparados de la misma manera, las partículas no tendrán el mismo tamaño, aunque la forma sea esencialmente la misma. En consecuencia, debemos ocuparnos de la distribución del tamaño cuando describimos con precisión los polvos. Hay varios métodos que se usan para calcular los diámetros promedio, pero el tamizado es el más utilizado para reportar y trazar la distribución de tamaño de partícula de polvo. Una ventaja del tamizado es que se puede realizar una distribución deseada, según el tipo de mezcla requerido por el cliente.

Tabla 1. Forma de las partículas de acuerdo a su técnica de fabricación

Técnica de fabricación	Forma de partícula
Descomposición química	Acicular
Electrólisis	Dendrítica

Técnica de fabricación	Forma de partícula
Atomización	Esférica
Atomización, descomposición química	Irregular
Mecánico, carbonilos	Angular
Descomposición química, mecánica	Varilla irregular
Mecánica	Hojuela
Atomización, descomposición química	Redondeada
Reducción de óxidos	Porosa

Densidad aparente

La densidad aparente de un polvo se refiere a la masa de volumen unitario de polvo suelto (sin ejercer ninguna presión o carga en el polvo) generalmente expresado en g/cm^3 . Es una de las características más críticas de un polvo, debido a las siguientes razones:

- a) Determina el tamaño de las herramientas de compactación y la carga necesaria para compactar y densificar el polvo suelto.
- b) Determina la selección del equipo utilizado para transportar y tratar el polvo inicial.
- c) Influye en el comportamiento del polvo durante la sinterización.

Otras características que tienen relación directa con la densidad aparente son la densidad del material sólido, el tamaño y la forma de las partículas, el área superficial y su distribución.

Densidad en verde

La densidad en verde es cuando al polvo se le ejerce una carga para ser comprimido y depende de la presión aplicada. Los factores que afectan esta densidad son: la fricción entre las partículas metálicas que conforman el polvo y

la fricción entre los punzones y las paredes del dado, estos tienen como consecuencia que la densidad pueda variar considerablemente en la pieza.

Velocidad de flujo o derrame

La velocidad de flujo se define como el tiempo necesario para que una cantidad fija de polvos fluya a través de un orificio normalizado.

El método estándar para su determinación es por el medidor de flujo Hall, donde se mide el tiempo necesario para que fluyan 50 g de polvo a través de un pequeño orificio prescrito. La prueba ofrece solo un medio de comparación y evaluación porque en la mayoría de las condiciones de operación el polvo no tiene que fluir a través de un orificio pequeño.

La velocidad de derrame se requiere porque el flujo del polvo es relativamente rápido desde los recipientes de almacenamiento hasta las matrices. Para un polvo de metal dado, cuanto mayor es la densidad aparente, menor es el tiempo de flujo. Cuando se mezcla un polvo de un tamaño fino en un polvo grueso, debido al aumento en la densidad aparente, el tiempo de flujo disminuye, independientemente de si las partículas fueron irregulares o esféricas. Sin embargo, en el caso de adiciones irregulares de polvo, no se observa un comportamiento de flujo porque esto corresponde a la presencia de una cantidad excesiva de área superficial es decir demasiada fricción.

Compresibilidad

La compresibilidad es una medida a la cual un polvo se comprimirá o se densificará con la aplicación de presión externa y se expresa como la densidad en g/cm^3 o como la presión necesaria para alcanzar una densidad específica.

La compresibilidad del polvo está influenciada por factores como: la dureza inherente del metal o aleación en cuestión, la forma de la partícula, la porosidad interna, la distribución del tamaño de partícula, la presencia de compuestos no metálicos y la adición de elementos de aleación o lubricantes sólidos.

2.13 Acondicionamiento de los polvos

Recocido

Es habitual que el productor de polvos lo entregue al fabricante listo para mezclar. Los objetivos del recocido son: ablandar el polvo y reducir la cantidad residual de oxígeno, carbono y / o nitrógeno del polvo.

Reducción del tamaño de partícula

Los procesos de reducción de tamaño adecuados normalmente producen un aumento en el área superficial (como resultado de la disminución del tamaño de partícula). Esto da por consecuencia una mayor homogeneidad de mezclas no uniformes y mayores tasas de reacciones químicas [21].

Mezclado y combinación

El mezclado es la homogenización de polvos de la misma composición química, pero con diferente tamaño de partícula y la combinación es la mezcla de polvos de diferente composición química para realizar una aleación.

Ambas operaciones se llevan a cabo para lograr la homogeneización de los polvos antes de la etapa posterior de consolidación (densidades homogéneas y fricción interparticular pequeña). También se pueden combinar otros aditivos tales como lubricantes (reducen fricción entre partículas), aglutinantes (aportan resistencia) y defloculantes (inhiben la aglomeración de los polvos).

2.14 Compactación

Los objetivos básicos de la etapa de compactación son reducir la porosidad, densificar uniformemente y producir la geometría deseada en la pieza. Existe una gran variedad de procesos que permiten fabricar una pieza compacta a partir de

polvos, para su posterior transformación en un componente macizo a través de la sinterización. Sin embargo, por razones económicas solo unos pocos tienen verdadera aplicación a escala industrial, los más utilizados son los siguientes:

- Prensado en matriz (simple o doble).
- Prensado isostático.
- Compactación de alta velocidad.
- Prensado en caliente.
- Moldeo por inyección.

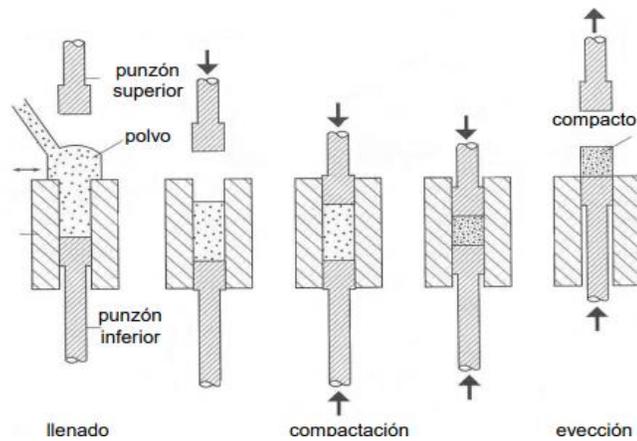


Figura 7. Etapas del proceso de prensado en matriz.

El prensado en matriz es el método más simple y consiste básicamente de tres fases (Figura 13). El proceso inicia con el llenado de la matriz con el polvo a compactar a través de un alimentador. Luego, el movimiento de uno o ambos punzones aumenta la presión sobre el material hasta producir la geometría final con la densidad deseada. Finalmente se retira el punzón superior y la pieza es expulsada de la matriz.

Otro aspecto que afecta la densificación es el método utilizado para añadir lubricante durante la compactación. El lubricante puede estar mezclado con el polvo o puede ser aplicado directamente a las paredes del molde.

2.15 Sinterización

La sinterización es la etapa en la cual el compacto “en verde” se transforma en una estructura de alta resistencia. El proceso consiste en calentar el compacto a una temperatura en la que las partículas se sueldan unas con otras por difusión formando los denominados “cuellos” (Figura 14). Por consiguiente, la sinterización produce cambios en la microestructura del material en términos de la distribución de los elementos aleantes y de la morfología de la porosidad residual (tamaño, forma y distribución de los poros).

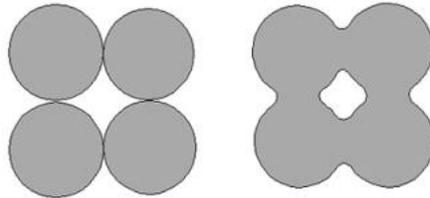


Figura 8. Esquema de la formación de cuellos entre partículas del polvo durante la sinterización.

Las cavidades entre partículas inicialmente contienen lubricante, aditivos y contaminantes. Cuando la temperatura se incrementa, estos compuestos se evaporan, dejando poros entre las partículas. En la medida que el proceso de sinterización avanza, la estructura de los poros sufre cambios que dependen del tiempo de sinterización, la temperatura y el tamaño de las partículas del polvo. Si la temperatura del tratamiento es inferior a la de fusión de todos los constituyentes de la masa de polvos, el proceso se denomina sinterización en fase sólida. Si la temperatura es lo suficientemente elevada como para que alguno de los constituyentes funda, la sinterización se lleva a cabo en presencia de un líquido, denominándose sinterización en fase líquida.

3 CAPITULO III

3.1 Material y Equipo

- Polvo de cobre:

Cobre malla 325 μm

Forma de partícula: esférica.

Pureza 99.9%

Usos: uniones de cable (soldadura), fabricación de herramientas de diamante, lubricante, material abrasivo, excelente conductor de electricidad y temperatura, electrodos de soldadura de cobre en polvo, como pinturas y polvos.

- Polvos de tierras raras:

Marca: Merck

Compañía: Merck KGaA, Darmstadt, Germany

Oxido de samario (III) – Sm_2O_3 No. de serie 4098124

Oxido de Lantano (III) – La_2O_3

Oxido de Disprosio – Dy_2O_3 No. de serie 5211691

Oxido de Praseodimio – Pr_6O_{11} No. de serie 4152207

- Teslámetro:

Marca: F.W.BELL

Modelo No: 4048

Hecho en USA

- Estereomicroscopio:

Marca: ZEISS

Proveedor: LOP (Laboratorio Óptico de Precisión)

Hecho en Alemania

- Máquina Universal de Ensayos Mecánicos

Marca: Mohr & Federhaff

Modelo No.6374

Hecho en Alemania

- Balanza analítica:

Marca: Setra

Modelo: SI-200S

- Mufla:

Marca: Thermo SCIENTIFIC

Modelo No: FB1315M

Volts: 120

Amps: 8.9

Watts: 1060

Hz: 50/60

Hecho en Estados Unidos

3.2 Procedimiento

Para el presente trabajo se fabricaron pastillas de polvos de cobre puro y pastillas de cobre con tierras raras, para las pruebas experimentales requeridas. Todas las pastillas se realizaron con las siguientes dimensiones: 0.33 cm de altura y 1.94 cm de diámetro.

Para la caracterización del polvo de cobre se realizaron las siguientes pruebas:

- Para la determinación de la densidad real se pesó un matraz vacío de 10 ml, el cual se llenó de polvo de cobre hasta la mitad del cuerpo esférico y así volver a pesarlo (matraz + polvo Cu), posteriormente se le agregó agua por debajo del aforo para darle pequeños movimientos y así no dejar aire atrapado en forma de burbujas, después se llenó con agua hasta el aforo y finalmente se pesó de nuevo (matraz + polvo Cu + agua). Esto se realizó por triplicado.
- En la obtención de la densidad aparente primero se pesó una bureta graduada de 15 ml, posteriormente se dejó caer por gravedad polvo de cobre dentro de la bureta hasta el ras de esta y después se pesó la bureta con el cobre. Esta prueba se repitió cinco veces.
- Se pesaron 50 g de polvo de cobre, el cual se dejó caer por un embudo en un vaso de precipitados y se midió el tiempo que tardó en caer todo el polvo de cobre y así obtener la velocidad de flujo, la medición se repitió cinco veces.

- Para la obtención del tamaño de partícula se pesó 100g de polvo de cobre el cual se tamizó en el Ro-Tap por 20 minutos en las mallas 800, 325, 200, 140, 120 y 100.
- Se observó la morfología del polvo en un estereomicroscopio a 20x, 32x y 50x

Se realizaron cinco pastillas de cobre como blancos y una pastilla con La-Cu, todas de prueba.

- Se prepararon seis pastillas cilíndricas como blancos con 7.945g de polvo de cobre con pureza del 99.9%. Para compactar el polvo de cobre se empleó una máquina universal de ensayos mecánicos, aplicando distintas cargas desde 60,70 y hasta 80 Ton.
- Las pastillas después de ser comprimidas se sometieron a un tratamiento de sinterizado a una temperatura de 900°C por una hora.
- Se prepararon tres pastillas de Cu-La₂O₃ (7.764 g Cu y 0.111g de La₂O₃) con una carga de 80 Ton y un sinterizado a 900°C por una hora.

Pastillas que se emplearon para realizar las pruebas.

- Se prepararon tres pastillas de Cu-Dy₂O₃ (7.763 g Cu y 0.112 g de Dy₂O₃) con una carga aplicada de 80 Ton y un sinterizado a 900°C por una hora.
- Se prepararon tres pastillas de Cu-Pr₆O₁₁ (7.569 g Cu y 0.303 g de Pr₆O₁₁) con una carga aplicada de 80 Ton y un sinterizado a 900°C por una hora.
- Se prepararon tres pastillas de Cu-Sm₂O₃ (7.771g Cu y 0.104 g de Sm₂O₃) con una carga aplicada de 80 Ton y un sinterizado a 900°C por una hora.

- Se realizó un análisis de barrido con el SEM (microscopio electrónico de barrido) y una metalografía de la pieza de Cu- La₂O₃ para observar la distribución del lantano en la pastilla.
- Se sometieron todas las pastillas a un tratamiento térmico de homogeneización para que los elementos de tierras raras difundieran en el material, las muestras de lantano y praseodimio fueron tratadas térmicamente en la mufla y las de samario y disprosio recibieron un tratamiento térmico mediante un soplete (porque se requerían mayores temperaturas debido a su elevado punto de fusión).
- En todas las pastillas se realizó un análisis metalográfico después del tratamiento térmico. Para esto se prepararon las pastillas hasta un desbastado y pulido fino.
- Las tabletas obtenidas fueron sometidas a las siguientes pruebas: medición de resistencia eléctrica, campo magnético y observación al microscopio electrónico de barrido (SEM), a temperatura ambiente y a -195.8°C (temperatura de ebullición del nitrógeno líquido).

4 CAPITULO IV

4.1 Resultados

Se determinó la composición química del polvo de cobre por medio de la técnica analítica de ICP (Plasma de Acoplamiento Inductivo) en el laboratorio de Análisis de Vía Húmeda del Departamento de Ingeniería Metalúrgica, a continuación se muestran los resultados.

Tabla 2. Composición química del polvo de cobre por medio de ICP

Cu (%w)	Ag (%w)	Cr (%w)	Fe (%w)	Pb (%w)	Zn (%w)
99.808	0.002	0.003	0.051	0.133	0.003

Esta técnica arrojó sólo trazas de algunos elementos: Ag, Cr, Fe, Pb y Zn y un porcentaje de 99.8 % de cobre (tabla 2).

Se tomaron imágenes de la muestra de polvo de cobre en el estereomicroscopio, las cuales se presentan a continuación.



Figura 9. Polvo de cobre malla 325 visto a 20x.

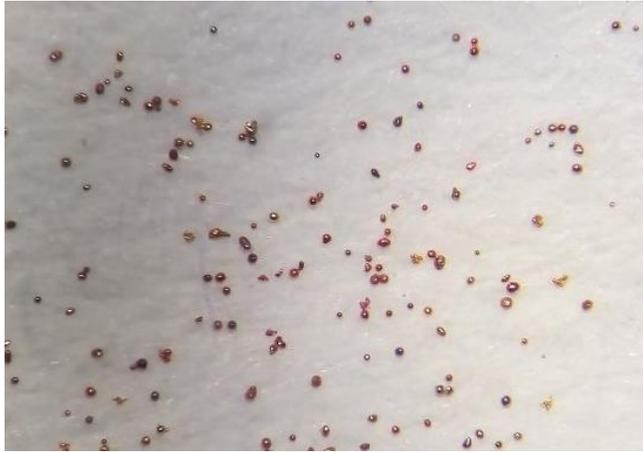


Figura 10. Polvo de cobre malla 325 visto a 32x.

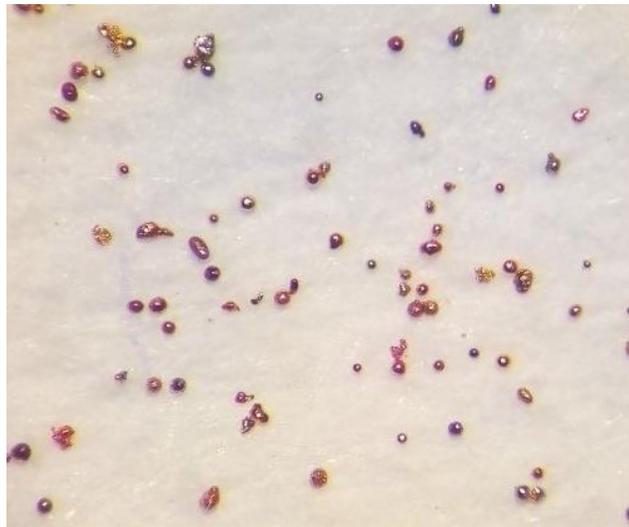


Figura 11. Polvo de cobre malla 325 visto a 50x en estereomicroscopio.

Se determinaron las diferentes densidades del polvo de cobre, obteniendo los resultados que a continuación se muestran:

Tabla 3. Datos para la determinación de densidad real del polvo de cobre.

Muestra	Peso del matraz (g)	Peso del matraz+polvo (g)	Peso del matraz + polvo+agua (g)	Peso del polvo (g)	Peso del agua (g)
1	13.365	39.243	46.193	25.878	6.950
2	13.550	44.557	50.87	31.007	6.313
3	12.865	45.038	51.198	32.173	6.160

Tabla 4. Datos para la determinación de densidad real del polvo de cobre.

Muestra	Volumen ocupado por el agua (cm ³)	Volumen ocupado por el polvo (cm ³)	Volumen del matraz (cm ³)	Densidad real (g/cm ³)	Densidad teórica (g/cm ³)
1	6.950	3.050	10	8.485	8.96
2	6.313	3.687	10	8.410	8.96
3	6.160	3.840	10	8.378	8.96

Promedio de la densidad real (g/cm ³)	8.424
---	-------

Tabla 5. Datos para la determinación de densidad aparente del polvo de cobre.

Muestra	Volumen de bureta (cm ³)	Peso de bureta (g)	Peso de bureta+polvo (g)	Peso polvo (g)	Densidad aparente (g/cm ³)
1	15	42.264	110.041	67.777	4.518
2	15	42.264	109.974	67.710	4.514
3	15	42.264	109.875	67.611	4.507
4	15	42.264	109.882	67.618	4.508
5	15	42.264	109.791	67.527	4.502

Promedio de la densidad aparente (g/cm ³)	4.510
---	-------

Para la determinación de la densidad real la prueba se realizó por triplicado (tabla 3 y 4), la cual se calculó de 8.424 g/cm^3 y cuyo valor es menor a la densidad teórica que es de 8.96 g/cm^3 . La densidad aparente del polvo de cobre fue de 4.510 g/cm^3 (tabla 5), la cual debe ser menor a la real 8.424 g/cm^3 .

Es importante saber el comportamiento de un polvo frente al llenado de las matrices o cavidades, es conveniente que el valor de dicha velocidad sea alta para los casos en los que se tendrá una gran producción de piezas.

Por ello que se determinó su velocidad, siendo los resultados los siguientes:

Tabla 6. Datos para la obtención de velocidad de flujo del polvo de cobre.

Muestra	Peso polvo (g)	Tiempo (s)	Velocidad de flujo (g/s)
1	50.002	22	2.273
2	50.003	22	2.273
3	50.002	22	2.273
4	50.004	23	2.174
5	50.001	23	2.174
Promedio			2.233

La velocidad de derrame de polvo obtenido por el método Hall (tabla 6) fue de 2.233 g/s , esta velocidad nos sirve para determinar el tiempo de llenado de los moldes en los cuales se prensarán los polvos.

El polvo elemental de cobre tuvo la siguiente distribución:

Tabla 7. Distribución de tamaño de partícula del polvo de cobre.

Malla	Peso de polvo (g)
80	0
100	0.014
120	0.017

Malla	Peso de polvo (g)
140	0.106
200	6.342
325	55.811
PAN	36.735
Total	99.025

Para realizar las pastillas blanco (sólo cobre) se pesó 7.876g. Para obtener las siguientes proporciones en la pastilla: diámetro 1.94cm y altura de 3mm, se variaron las cargas, para poder observar la compactibilidad en las piezas y a que carga aplicada la pastilla no se rompe o desmorona fácilmente (tabla 8).

Tabla 8. Datos de las pastillas prueba de Cu.

Muestra	w% Cu	Peso total de la muestra (g)	Volumen total de la pieza (cm ³)	Peso de Cu Impuro (g)
Blanco1	99.9	7.876	0.935	0.008
Blanco2	99.9	7.876	0.935	0.008
Blanco3	99.9	7.876	0.935	0.008
Blanco4	99.9	7.876	0.935	0.008
Blanco5	99.9	7.876	0.935	0.008
Blanco6	99.9	7.876	0.935	0.008
Muestra	Peso de Cu puro (g)	Volumen de Cu puro (cm ³)	Mol de Cu puro	Carga aplicada (Ton)
Blanco1	7.868	0.878	0.124	34.7
Blanco2	7.868	0.878	0.124	51.95
Blanco3	7.868	0.878	0.124	63.65
Blanco4	7.868	0.878	0.124	70.45
Blanco5	7.868	0.878	0.124	83.53
Blanco6	7.868	0.878	0.124	86.65

Las cargas se fueron aplicando de manera acumulativa ya que la máquina universal de ensayos mecánicos tiene por seguridad, un paro automático a 17.5 Ton, a partir de las 70 toneladas aplicadas (tabla 8) se obtuvieron los 3mm de altura.

A los blancos 4,5 y 6 se les aplicó un mayor número de cargas acumulativas, para poder reducir la porosidad y aumentar la resistencia de las muestras, ya que las pruebas blanco iniciales resultaron muy porosas y frágiles. Por esta razón se aplicó a todas las pastillas una carga aproximada de 80 toneladas.

En la tabla 9 se observa el peso y la carga promedio empleada para las tres muestras de cobre finales que se utilizaron para este trabajo.

Tabla 9. Peso para la fabricación de las tres pastillas de Cu.

Muestra	w% Cu	Peso total de la muestra (g)	Volumen total de la pieza (cm3)	Peso de Cu Impuro (g)
Cu	99.9	7.876	0.935	0.008
Muestra	Peso de Cu puro (g)	Volumen de Cu puro (cm³)	Mol de Cu puro	Carga promedio aplicada (Ton)
Cu	7.868	0.878	0.124	81.61

Para fabricar las pastillas (Cu-tierras raras) se dejó constante el número de mol y no el peso de tierras raras ya que el mol nos dice la cantidad de partículas elementales que hay en una muestra, debido a la poca cantidad de tierras raras se eligió emplear 0.0003 mol de cada una de ellas. En las tablas de la 10 a la 13 se presentan las cantidades empleadas para las pastillas.

Tabla 10. Peso para la fabricación de las tres pastillas de Cu- Dy₂O₃.

Muestra	w% Cu	w% Dy ₂ O ₃	Peso total de la muestra (g)	Peso de Cu Impuro (g)	Peso de Cu puro (g)	Volumen de Cu (cm ³)
Cu-Dy ₂ O ₃	98.479	1.421	7.876	7.764	7.756	0.865
Muestra	Mol de Cu	Peso de Dy ₂ O ₃ impuro (g)	Peso de Dy ₂ O ₃ (g)	Volumen de Dy ₂ O ₃ (cm ³)	Mol de Dy ₂ O ₃	Carga promedio aplicada (Ton)
Cu-Dy ₂ O ₃	0.1220	0.1120	0.1119	0.0143	0.0003	82.63

Tabla 11. Peso para la fabricación de las tres pastillas de Cu- Pr₆O₁₁

Muestra	w% Cu	w% Pr ₆ O ₁₁	Peso total de la muestra (g)	Peso de Cu Impuro(g)	Peso de Cu puro(g)	Volumen de Cu (cm ³)
Cu-Pr ₆ O ₁₁	96.008	3.891	7.876	7.569	7.561	0.8439
Muestra	Mol de Cu	Peso de Pr ₆ O ₁₁ impuro (g)	Peso de Pr ₆ O ₁₁ (g)	Volumen de Pr ₆ O ₁₁ (cm ³)	Mol de Pr ₆ O ₁₁	Carga aplicada (Ton)
Cu-Pr ₆ O ₁₁	0.1189	0.3067	0.3064	0.0445	0.0003	82.86

Tabla 12. Peso para la fabricación de las tres pastillas de Cu- Sm₂O₃

Muestra	w% Cu	w% Sm ₂ O ₃	Peso total de la muestra (g)	Peso de Cu Impuro(g)	Peso de Cu puro(g)	Volumen de Cu (cm ³)
Cu-Sm ₂ O ₃	98.5714	1.3285	7.876	7.7712	7.76348	0.8664
Muestra	Mol de Cu	Peso de Sm ₂ O ₃ impuro (g)	Peso de Sm ₂ O ₃ (g)	Volumen de Sm ₂ O ₃ (cm ³)	Mol de Sm ₂ O ₃	Carga aplicada (Ton)
Cu-Sm ₂ O ₃	0.1221	0.1047	0.1046	0.0125	0.0003	83.15

Tabla 13. Peso para la fabricación de las tres pastillas de Cu- La₂O₃

Muestra	w% Cu	w% La ₂ O ₃	Peso total de la muestra (g)	Peso de Cu Impuro (g)	Peso de Cu puro (g)	Volumen de Cu (cm ³)
Cu-La ₂ O ₃	98.5	1.41	7.876	7.765	7.757	0.8657
Muestra	Mol de Cu	Peso de La ₂ O ₃ impuro (g)	Peso de La ₂ O ₃ puro (g)	Volumen de La ₂ O ₃ (cm ³)	Mol de La ₂ O ₃	Carga promedio aplicada (Ton)
Cu-La ₂ O ₃	0.122	0.111	0.1109	0.0170	0.0003	82.60

A continuación se tienen las muestras de blancos de cobre que se obtuvieron a las diferentes condiciones de sinterización:



Figura 12. Pastillas blancos de pruebas sinterizadas.

En la figura 12 se tienen las muestras blanco sinterizadas a 900°C por una hora.

A continuación se muestran las pastillas de cobre aleadas con tierras raras:



Figura 13. Pastilla de 98.49% Cu-1.40%La₂O₃



Figura 14. Pastilla 98.49% Cu-1.40%Sm₂O₃



Figura 15. Pastilla 98.49% Cu-1.40%Dy₂O₃



Figura 16. Pastilla 98.49% Cu-1.40%Pr₆O₁₁

En las figuras de la 13 a la 16, se tienen las pastillas de la primera ronda de cada elemento de tierra rara ya sinterizadas, en las cuatro imágenes se observan poros a simple vista y en todas se ve como los elementos de tierras raras quedaron acumulados en ciertas zonas de la pastilla.

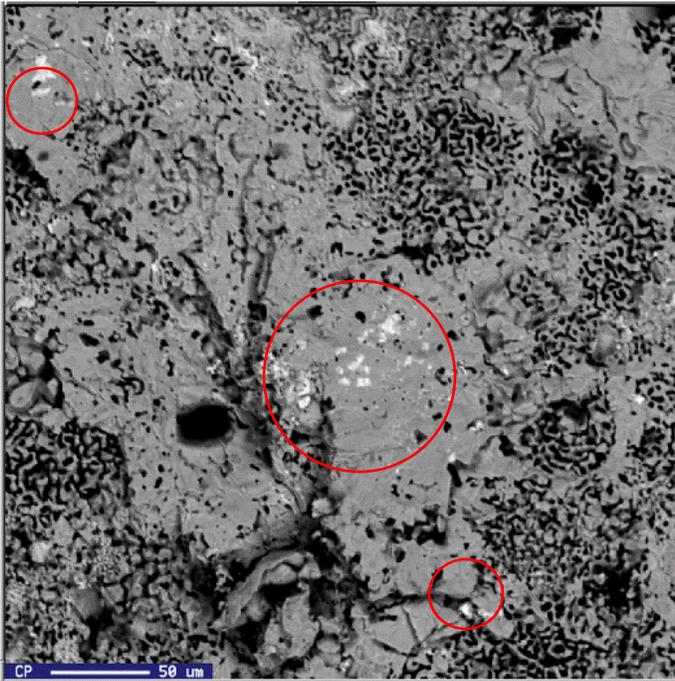


Figura 17. Imagen de Cu- La₂O₃ en SEM a 300X

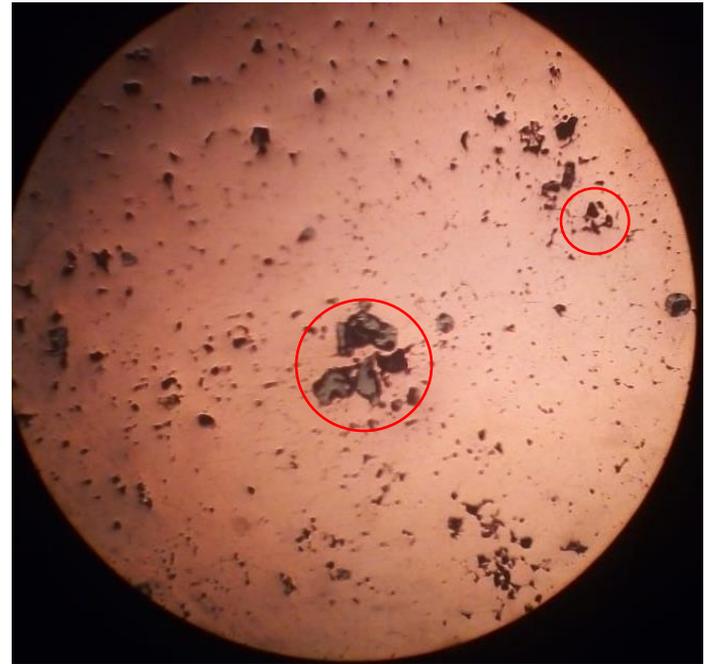


Figura 18. Imagen de Cu- La₂O₃ a 100X

En la figura 13 parece que el polvo de lantano se distribuyó uniformemente en toda la pieza, pero esto no ocurrió, esto se observa en la figura 17, en donde se tienen cúmulos blancos no distribuidos uniformemente en la muestra, los cuales son de La₂O₃. En esta figura también se muestra una gran cantidad de poros (huecos color negro) en la muestra. En la imagen del lado derecho (figura 18) se tiene la metalografía de esta misma pastilla, en la cual también se pueden ver los cúmulos de lantano.

Para que las tierras raras se distribuyeran uniformemente por la pieza, a todas las pastillas de las figuras 13 a la 16 se les hizo un tratamiento térmico de homogeneización. El tratamiento fue de 900°C dentro de la mufla por tres horas, en seguida se muestran las piezas después del tratamiento (figuras 19, 20, 25, 26, 31, 32 37, 38, 43 y 44). Los resultados obtenidos de la primera ronda (figura 13 a la 16) nos indica que el tiempo de sintonización debe ser mayor por lo que

la temperatura de sinterizado fue de 900°C para el Dy, Sm y para el La y Pr a 830°C de acuerdo al parámetro $0.9T_f$ (T_f = temperatura de fusión del elemento con menor temperatura de fusión en la muestra) y todas las muestras se sinterizaron con un tiempo de tres horas, las figuras se muestran a continuación:

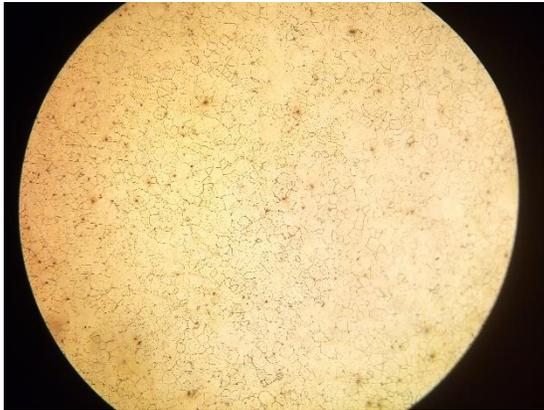


Figura 19. Metalografía Cu-100x

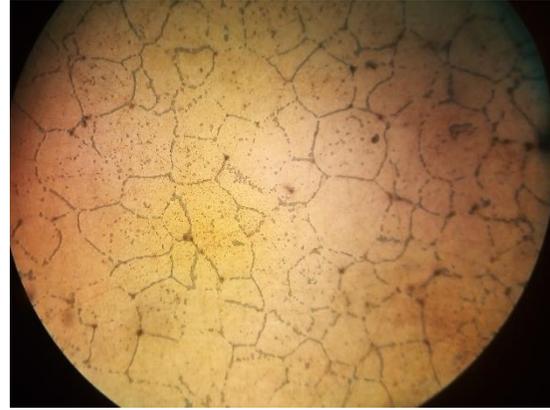


Figura 20. Metalografía Cu-500x

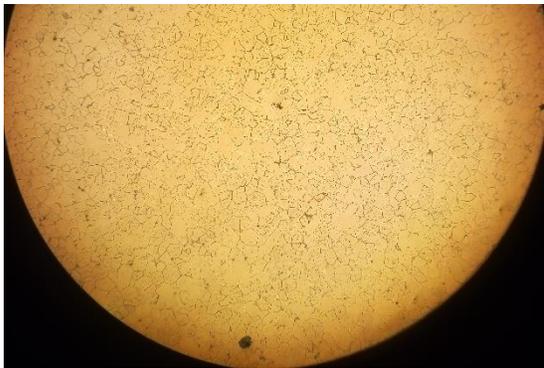


Figura 21. Metalografía Cu1-100x



Figura 22. Metalografía Cu1-500x



Figura 23. Metalografía Cu2-100x

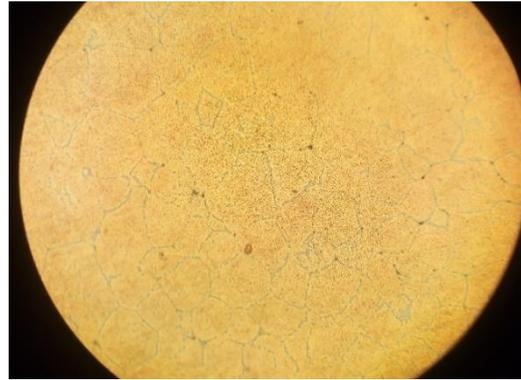


Figura 24. Metalografía Cu2-500x

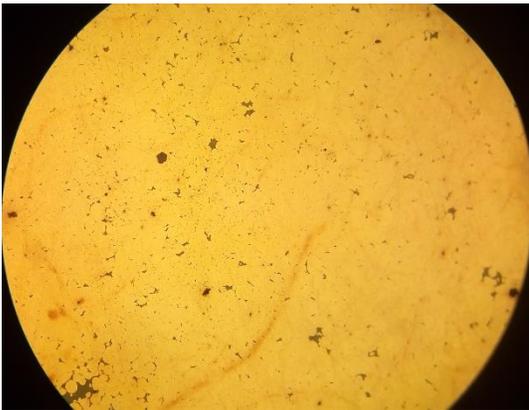


Figura 25. Metalografía Dy-100x



Figura 26. Metalografía Dy-500x

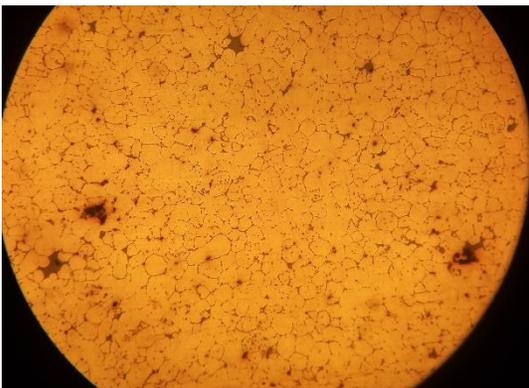


Figura 27. Metalografía Dy1-100x



Figura 28. Metalografía Dy1-500x

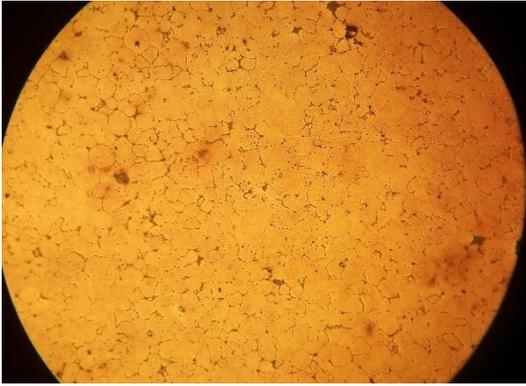


Figura 29. Metalografía Dy2-100x

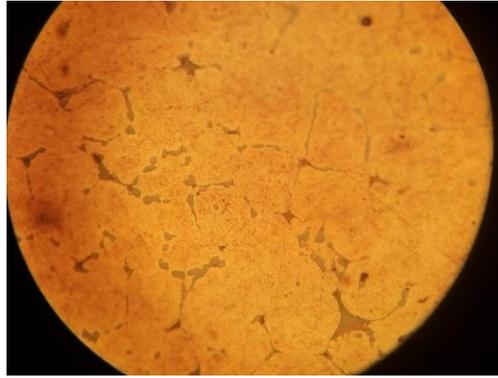


Figura 30. Metalografía Dy2-500x

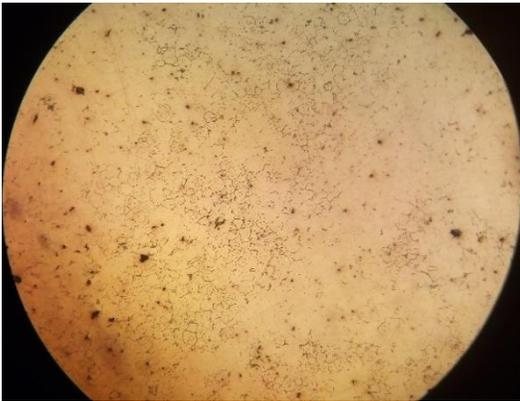


Figura 31. Metalografía Sm-100x



Figura 32. Metalografía Sm-500x

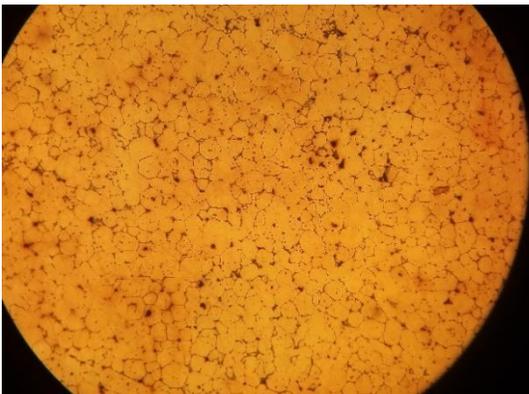


Figura 33. Metalografía Sm1-100x



Figura 34. Metalografía Sm1-500x

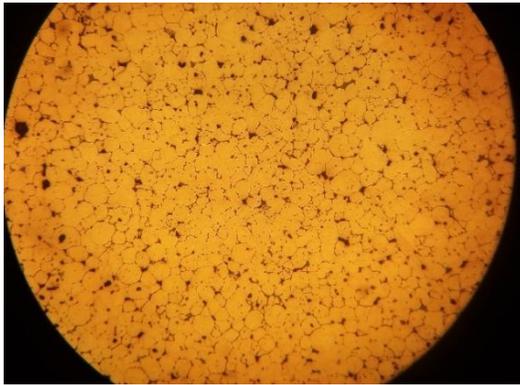


Figura 35. Metalografía Sm2-100x



Figura 36. Metalografía Sm2-500x

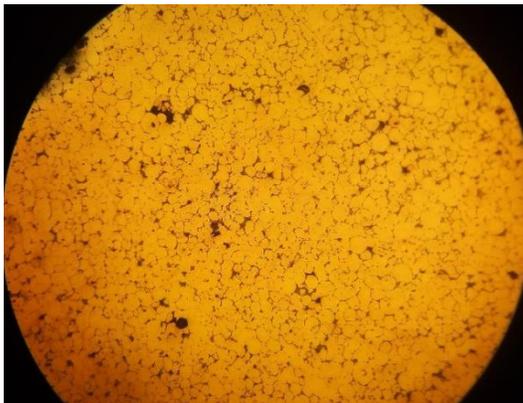


Figura 37. Metalografía Pr-100x

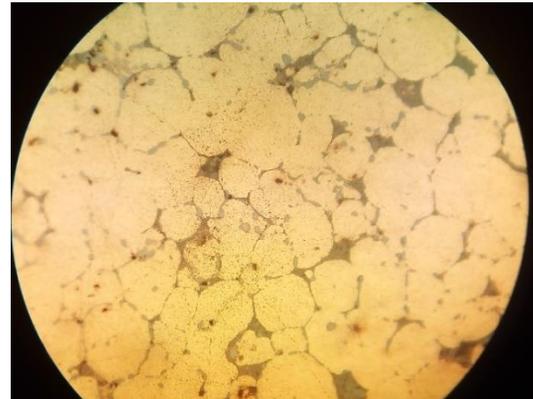


Figura 38. Metalografía Pr-500x



Figura 39. Metalografía Pr1-100x

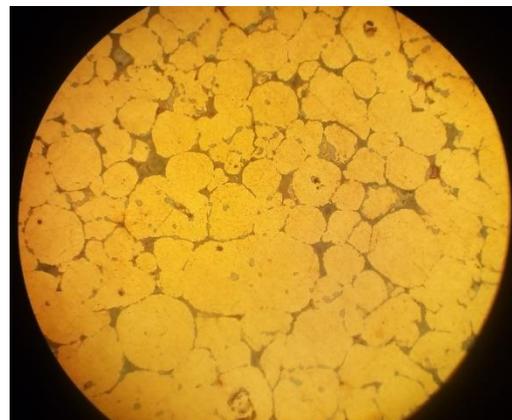


Figura 40. Metalografía Pr1-500x

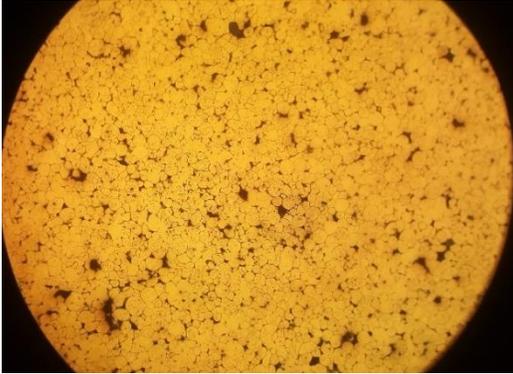


Figura 41. Metalografía Pr2-100x



Figura 42. Metalografía Pr2-500x

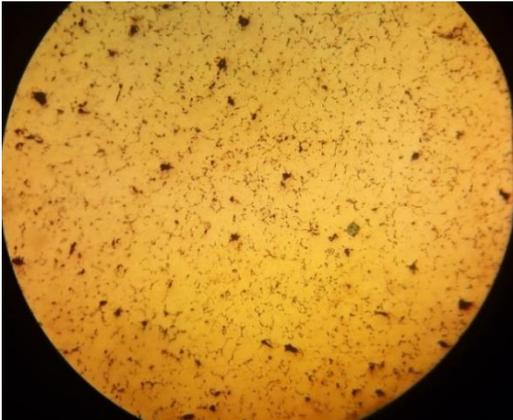


Figura 43. Metalografía Cu-La₂O₃ 100x

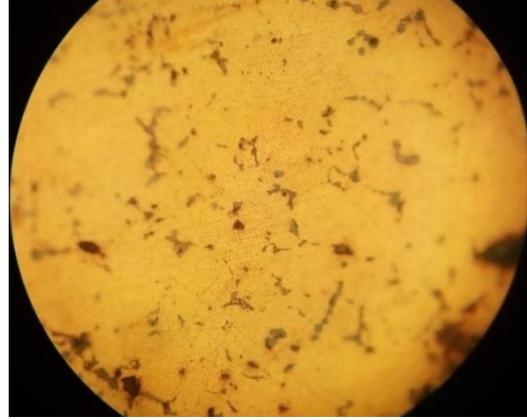


Figura 44. Metalografía Cu-La₂O₃ 100x

A continuación se muestran imágenes de las pastillas tomadas por del microscopio electrónico de barrido (MEB) mediante la técnica de electrones retrodispersados. La escala que se presenta en las imágenes está en unidades de micrómetros.

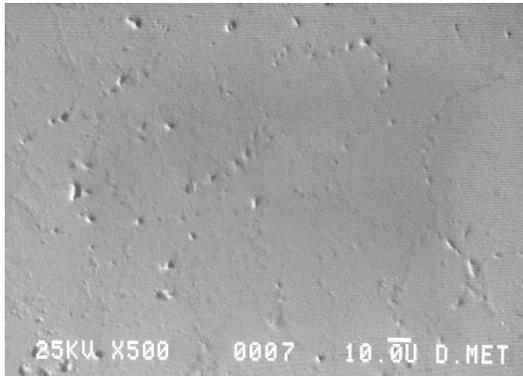


Figura 45. Imagen de Cu 500x por MEB

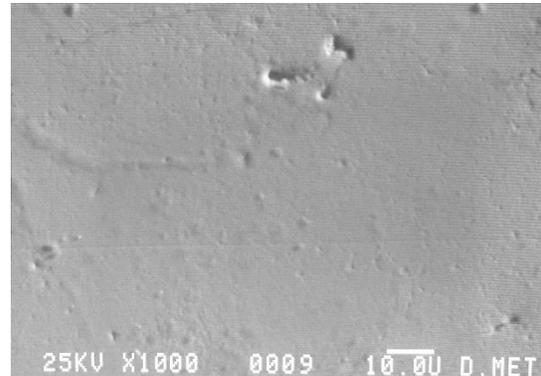


Figura 46. Imagen de Cu 1000x por MEB

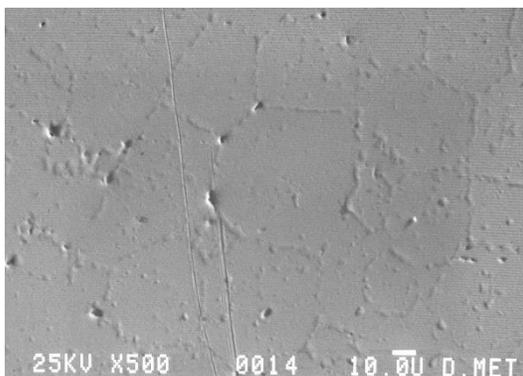


Figura 47. Imagen de Cu1-500x por MEB

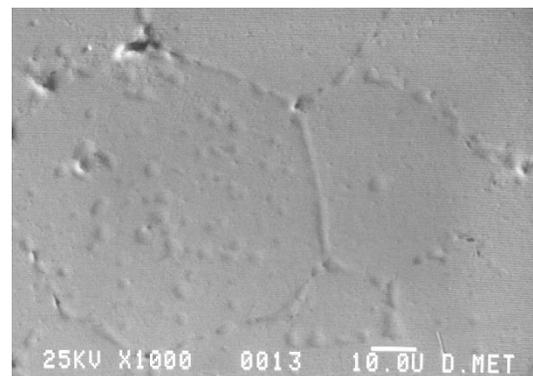


Figura 48. Imagen de Cu1-1000x por MEB

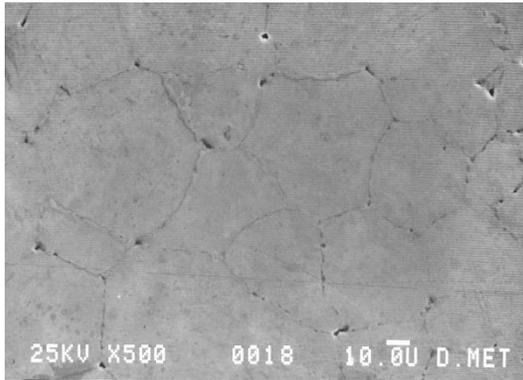


Figura 49. Imagen de Cu2-500x por MEB

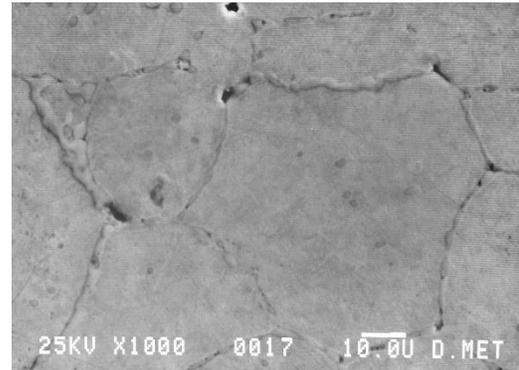


Figura 50. Imagen de Cu2-1000x por MEB

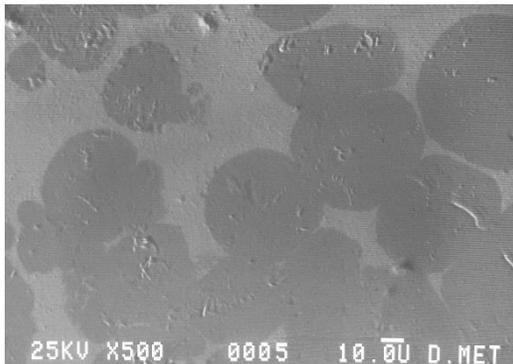


Figura 51. Imagen de Dy-Cu 500x por MEB

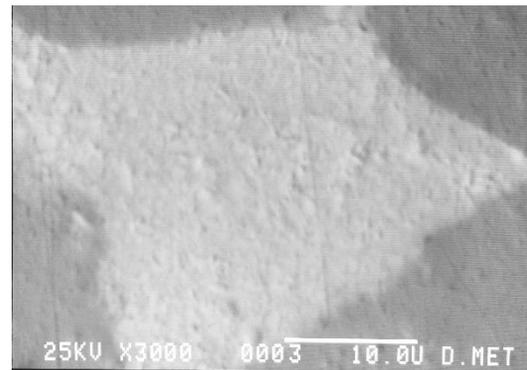


Figura 52. Imagen de Dy-Cu 3000x por MEB

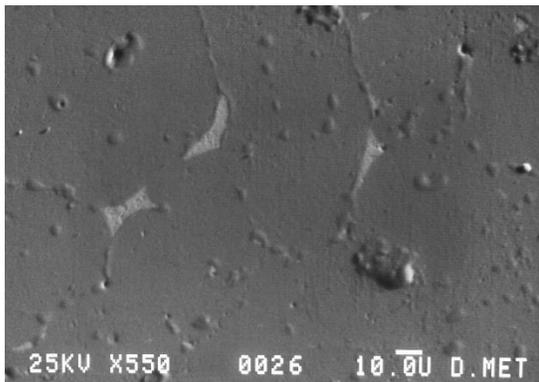


Figura 53. Imagen de Dy1-Cu 550x por MEB

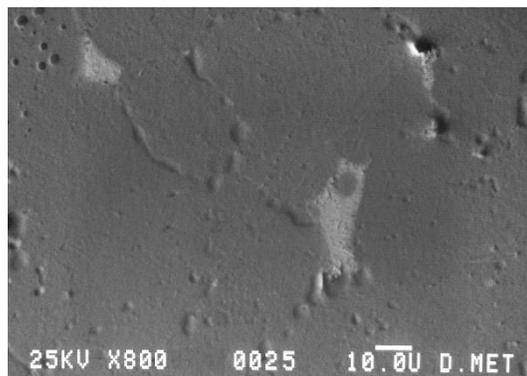


Figura 54. Imagen de Dy1-Cu 800x por MEB

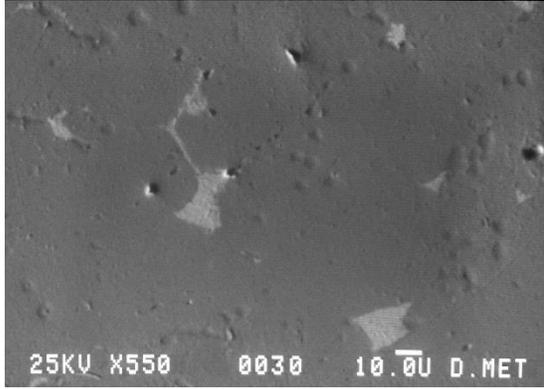


Figura 55. Imagen de Dy₂-Cu 550x por MEB

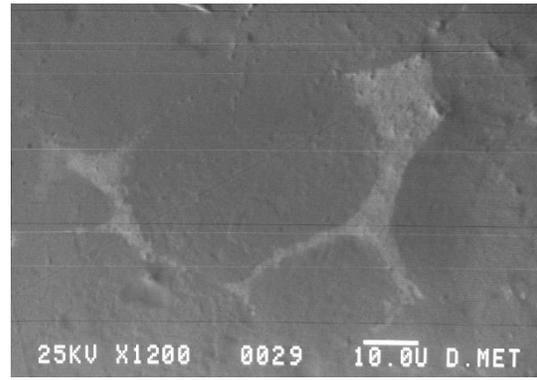


Figura 56. Imagen de Dy₂-Cu 1200x por MEB

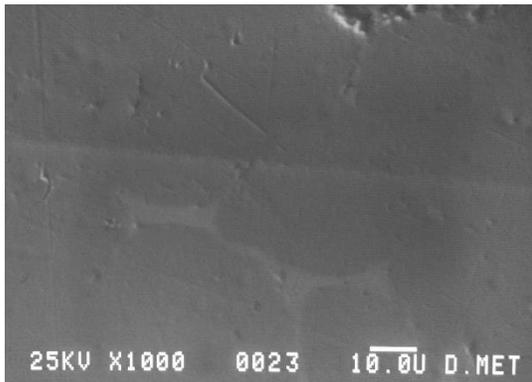


Figura 57. Imagen de Sm-Cu 1000x por MEB

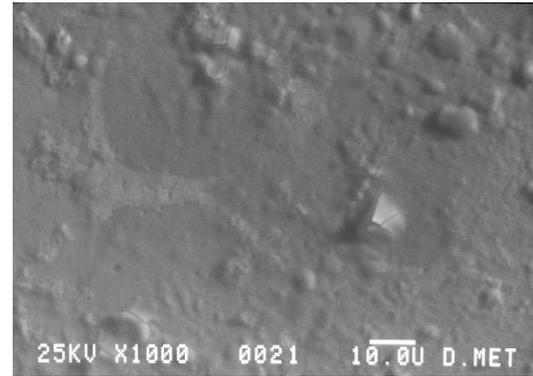


Figura 58. Imagen de Sm-Cu 1000x por MEB

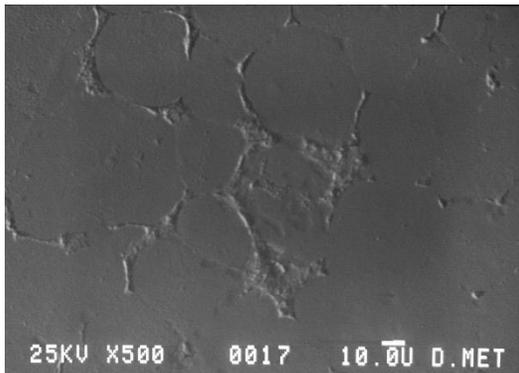


Figura 59. Imagen de Sm₁-Cu 500x por MEB

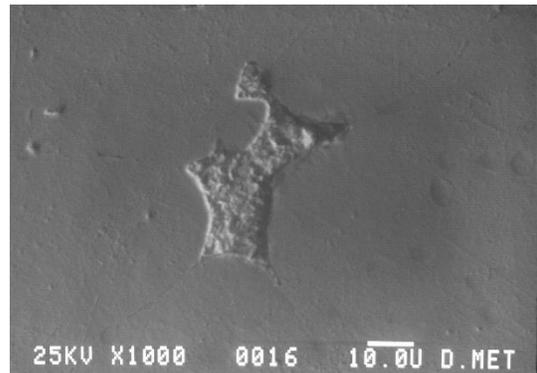


Figura 60. Imagen de Sm₁-Cu 1000x por MEB

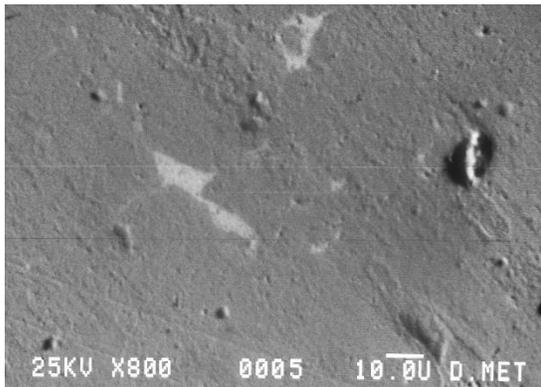


Figura 61. Imagen de Sm₂-Cu 800x por MEB

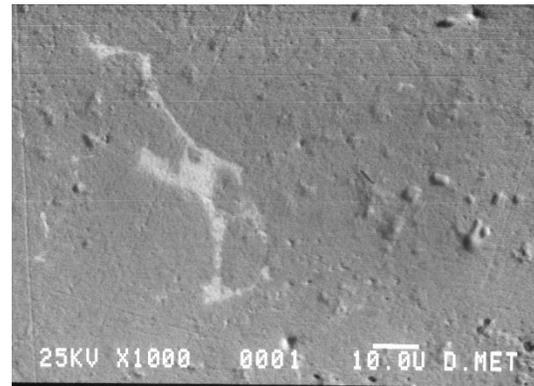


Figura 62. Imagen de Sm₂-Cu 1000x por MEB

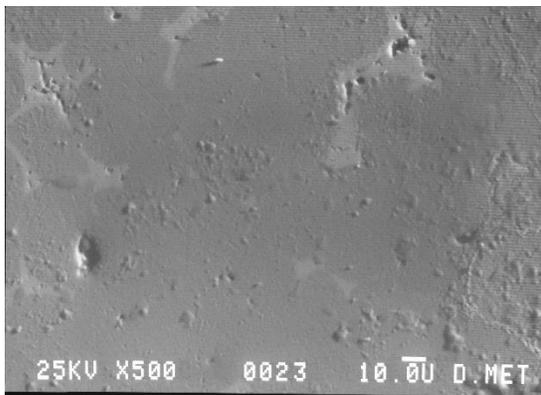


Figura 63. Imagen de Pr-Cu 500x por MEB

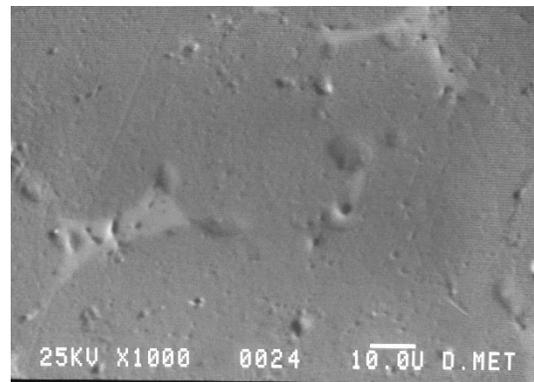


Figura 64. Imagen de Pr-Cu 1000x por MEB

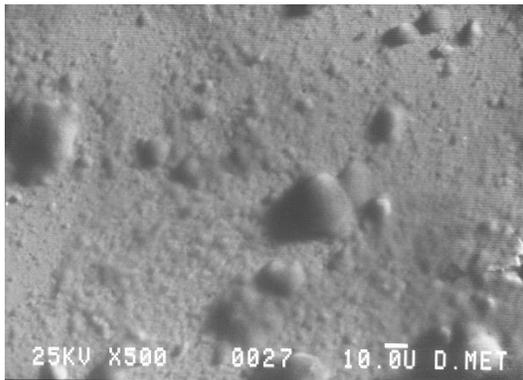


Figura 65. Imagen de Pr1-Cu 500x por MEB

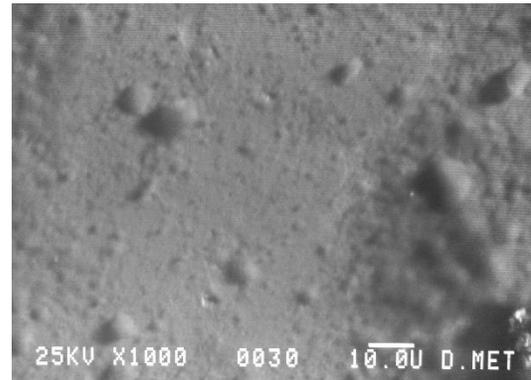


Figura 66. Imagen de Pr1-Cu 1000x por MEB

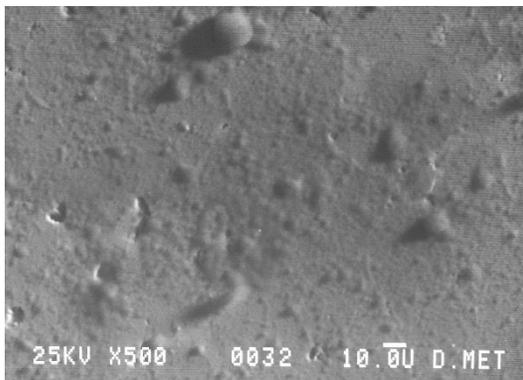


Figura 67. Imagen de Pr2-Cu 500x por MEB

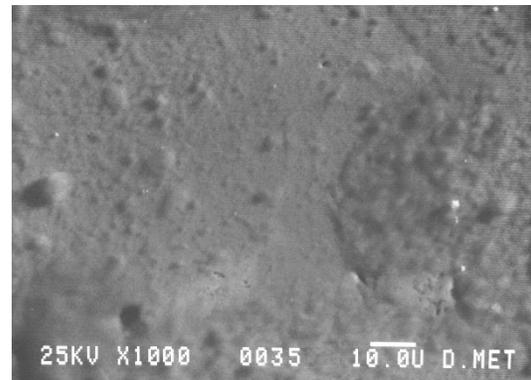


Figura 68. Imagen de Pr2-Cu 1000x por MEB

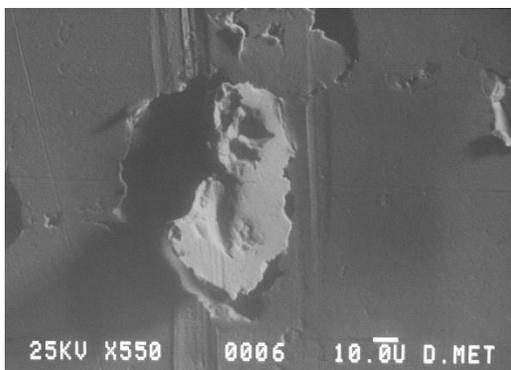


Figura 69. Imagen de La-Cu 550x por MEB

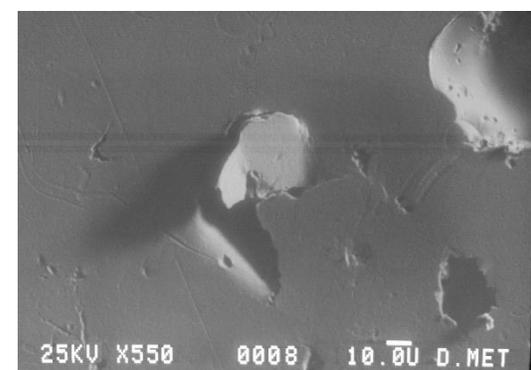


Figura 70. Imagen de La-Cu 550x por MEB

Los siguientes resultados de campo magnético y resistencia eléctrica se midieron a temperatura ambiente y a bajas temperaturas, para poder determinar la superconductividad en las diferentes muestras.

Tabla 14. Campo magnético de las pastillas.

	Campo magnético	
	Temperatura ambiente (μT) 24°C	Temperatura del nitrógeno líquido (μT) -195.8°C
Cu	1.45	1.42
Cu 1	1.46	1.40
Cu 2	1.42	1.40
Cu-Dy ₂ O ₃	1.30	1.80
Cu1-Dy ₂ O ₃	1.34	1.80
Cu2-Dy ₂ O ₃	1.27	1.83
Cu-Sm ₂ O ₃	1.42	1.41
Cu1-Sm ₂ O ₃	1.48	1.39
Cu2-Sm ₂ O ₃	1.47	1.45
Cu-Pr ₆ O ₁₁	1.64	1.10
Cu1-Pr ₆ O ₁₁	1.70	1.13
Cu2-Pr ₆ O ₁₁	1.56	1.30
Cu-La ₂ O ₃	1.39	1.33

Tabla 15. Campo magnético de las pastillas cuando se les aplica un campo magnético externo.

	Campo magnético	
	Temperatura ambiente (μT) 24°C	Temperatura del nitrógeno líquido (μT) -195.8°C
Cu	1.58	3.89
Cu 1	1.64	3.17
Cu 2	1.55	4.51
Cu-Dy ₂ O ₃	1.45	1.48
Cu1-Dy ₂ O ₃	1.47	2.17
Cu2-Dy ₂ O ₃	1.39	3.98
Cu-Sm ₂ O ₃	1.50	8.00
Cu1-Sm ₂ O ₃	1.41	6.34
Cu2-Sm ₂ O ₃	1.37	5.10
Cu-Pr ₆ O ₁₁	1.64	7.60

	Campo magnético	
	Temperatura ambiente (μT) 24°C	Temperatura del nitrógeno líquido (μT) -195.8°C
Cu1-Pr₆O₁₁	1.58	6.80
Cu2-Pr₆O₁₁	1.54	6.79
Cu-La₂O₃	1.03	1.70

Se midió la resistencia a temperatura ambiente y a -195.8°C (temperatura de ebullición del nitrógeno líquido) ya que una de las características para que un material sea superconductor, es que la resistencia eléctrica sea cero.

Tabla 16. Resistencia eléctrica de las pastillas

	Resistencia eléctrica (Ω)	
	Temperatura ambiente 24°C	Temperatura del nitrógeno líquido -195.8°C
Cu	1.68	1.6
Cu 1	1.62	1.7
Cu 2	1.76	1.7
Cu-Dy₂O₃	0.50	1.3
Cu1-Dy₂O₃	0.53	1.2
Cu2-Dy₂O₃	0.50	1.5
Cu-Sm₂O₃	1.17	1.4
Cu1-Sm₂O₃	1.16	1.1
Cu2-Sm₂O₃	1.20	1.2
Cu-Pr₆O₁₁	1.71	1.1
Cu1-Pr₆O₁₁	1.92	1.4
Cu2-Pr₆O₁₁	1.80	1.3
Cu-La₂O₃	1.31	1.0

En la tabla 16 se observa que la resistencia eléctrica a temperatura ambiente disminuye con la adición de los elementos dopantes (tierras raras), con excepción del praseodimio.

4.2 Análisis de resultados

Las pruebas de las probetas fabricada se analizaron por Plasma de Acoplamiento Inductivo, microscópicos y resistividad eléctrica. El análisis espectrométrico fue hecho por medio de esta técnica porque tiene alta sensibilidad, las lecturas no son puntuales, ni superficiales, ya que para analizar la muestra se digiere en su totalidad, lo importante de este análisis fue corroborar que el cobre utilizado es de alta pureza (tabla 2).

En las figuras 9,10 y 11 se observa la forma de las partículas, en la imagen a 50x (figura 11) se muestra con mayor claridad que el polvo, en su mayoría, tiene forma esférica. La forma del polvo es indiscutiblemente un indicativo del proceso de fabricación y del tratamiento por el que pasó, esta indica que su producción fue por medio del método de atomización. En estas figuras también puede notarse la presencia de partículas oxidadas, es por ello el cambio de sus tonalidades, el color que predomina en la muestra es el rojo en combinación con grises y brillo metálico, probablemente también se deba a las trazas de los elementos arrojados por el análisis de ICP (tabla 2).

La densidad real se obtuvo de 8.424 g/cm^3 (tabla 3 y 4) cuyo valor es menor a la densidad teórica que es de 8.96 g/cm^3 , este comportamiento se atribuye al aire que permaneció atrapado entre las partículas en el matraz con cobre y agua, esto debido al tamaño y forma del polvo que dificultan su manejo y hacen difícil el poder desplazar el aire, por lo que el volumen para calcular la densidad real cambia. Esta densidad siempre tiene que ser menor a la densidad teórica, de lo contrario el valor sería erróneo, en primer lugar no se tiene un acomodo perfecto de las partículas tal que no se tenga aire atrapado y en segundo porque la pureza del polvo no es del 100%, ambos factores repercuten en su determinación.

La densidad aparente del polvo de cobre fue de 4.510 g/cm^3 (tabla 5), la cual debe ser menor a la real 8.424 g/cm^3 , esto ocurre porque en su determinación

no se ejerce ninguna presión o carga en el polvo de cobre, simplemente el polvo cae por gravedad para llenar la bureta graduada.

En los procesos pulvimetalúrgicos es importante la distribución de tamaño de las partículas del polvo, porque de ella dependerá su acomodo y finalmente sus propiedades, por esta razón se determinó la granulometría del polvo de cobre mediante un tamizado, haciendo referencia a la ficha técnica del fabricante, el tamaño de partícula debe ser malla 325, se tiene un 55.811 % de polvo de cobre en este número de criba, el cual es un porcentaje mayor de polvo en comparación con los demás números de tamiz , además 36.735% de polvo se encuentra en el PAN; es decir el 92.546% de polvo es igual o mayor a la malla 325, cuya malla es la misma de acuerdo a las especificaciones señaladas en el polvo de cobre (tabla 7).

En la tabla 7 se tiene que el total no fue del 100% ya que se presenta una pérdida del material al maniobrar el polvo de cobre ó queda adherido al tamiz ya que es muy fino el polvo utilizado.

Las figuras 9, 10 y 11 muestran el polvo de cobre, en donde las partículas tienen una distribución homogénea.

En las tablas 10, 11, 12 y 13 puede verse que las cantidades en gramos difieren de una tierra rara a otra precisamente porque están referidas al número de mol de cada una.

En la figura 12 se tienen las muestras blanco sinterizadas a 900°C por una hora, el blanco 2 se fracturó ya que la carga aplicada fue baja (51.95 Ton tabla 8) dejando muy porosa la muestra y cuando fue manipulada para trasladarla al refractario de sinterización se rompió. Las demás pastillas tienen una mejor apariencia y mayor resistencia después del sinterizado, porque al atravesar por este proceso las partículas ya se unieron por medio de enlaces fuertes producidos en el tratamiento térmico, el cual se realiza a una temperatura menor al punto de fusión del cobre (1085°C).

En las figuras de la 13 a la 16 se tienen las pastillas de la primera ronda de cada elemento de tierra rara ya sinterizadas, en todas los elementos de tierras raras quedaron acumuladas en ciertas zonas de la pastilla, esto se ve porque la tierra rara tiene un color distinto al del cobre y se puede observar macroscópicamente, esta acumulación puntual de las tierras raras podría deberse al menor tamaño de las partículas de estas con respecto al polvo de cobre (el tamaño de las partículas condiciona la relación entre las fuerzas de cohesión, dependientes de la superficie de las partículas) y dado a que no se suministró más tiempo en la sinterización. Lo anterior se observa en las figuras 17 y 18.

En las imágenes de la 19 a la 44 se puede ver la distribución de las tierras raras por el tono que tienen estas en las imágenes, pero para asegurarnos de que se logró la distribución, se realizó un barrido electrónico (figuras de la 45 a la 70).

Así mismo se observa, que los elementos Dy, Sm, Pr y La difunden hacia los límites de grano. Esto se dice porque la acumulación que se da en el límite de grano presenta una coloración distinta a la que se muestra en las figuras de la 19 a la 24, las cuales solo contienen cobre y presentan un aspecto diferente al de las figuras, de la 25 a la 44. Además la distribución de estos elementos en las pastillas es más homogénea en todos los casos.

Las muestras en las que difundió en mayor proporción la tierra rara hacia los límites de grano fueron las del Pr_6O_{11} , esto se observa con mayor claridad en las figuras 38, 40 y 42. Las pastillas que contienen samario y disprosio fueron las que difundieron en menor proporción a los límites de grano.

De las imágenes que fueron tomadas del microscopio electrónico de barrido, las pastillas que contienen solo cobre son de la 45 a la 50, aquí podemos observar que están constituidas de granos equiaxiales y además cuentan con una gran porosidad, dichos poros se encuentra en los límites de grano. En todas las demás imágenes que contienen tierras raras (figuras de la 51 a la 68), estas se tienen en forma de dendrita con excepción del lantano.

En las figuras de la 57 a la 62 se tienen las imágenes del samario, en ellas se observan las tierras raras localizadas en el límite del grano.

Las imágenes del praseodimio indican que esta tierra rara también se localiza en el límite del grano en una proporción muy parecida a la del samario (figuras de la 63 a la 68).

En las figuras 69 y 70 se puede observar que el lantano también se alojó en el límite de grano, con la característica de presentar bordes redondeados y en los demás casos las tierras raras presentan formas con esquinas dendríticas.

Las imágenes del disprosio son de las figura 51 a la 56, en las cuales se presenta difusión hacia los límites de grano, en donde se acumuló en mayor proporción a comparación de las demás tierras raras, esto se comprueba si se comparan las figuras 51,59 y 63.

Para poder evaluar las pastillas de cobre con tierras raras, retomamos nuevamente los conceptos de resistencia y campo magnético, tales que nos ayuden a determinar si dichos materiales tienen comportamiento diamagnético.

Para que un material sea superconductor debe de cumplir con las siguientes características fundamentales: resistencia cero y la expulsión de las líneas del campo de inducción magnética (diamagnetismo perfecto- Efecto Meissner).

Un superconductor se considera a alta temperatura cuando su temperatura crítica sobrepasa los -243.15°C . Los superconductores de mayor interés en la actualidad, son aquellos cuya temperatura crítica es superior a -195.8°C , la cual es la temperatura de ebullición del nitrógeno (gas inerte fácilmente accesible y licuable a bajo precio).

Todas las pastillas fueron sometidas a nitrógeno líquido, teniendo un comportamiento similar tres de ellas, con excepción de las pastilla de samario y praseodimio, las que contienen samario levitaron muy poco y las que contienen praseodimio el imán se arrastró (se movió de lugar), en el resto de las pastillas

que estuvo en contacto con el nitrógeno y el campo magnético aplicado no ocurrió nada (Cu, La y Dy) .El campo resultado de la interacción del imán con las pastillas en ningún caso dio cero pero en todas las pastillas el campo resultante aumentó, posiblemente por la suma entre los campos de las pastillas con el campo del imán.

.

5 CAPITULO V

5.1 Conclusiones

De acuerdo a los resultados obtenidos y el análisis de estos, se considera a destacar en este trabajo las siguientes conclusiones:

- ❖ El manejo de los polvos de las tierras raras debe hacerse de manera meticulosa empleando el equipo de seguridad adecuado (mascarilla y guates) de lo contrario por su tamaño y una posible inhalación al momento de su manipulación, pueden llegar hasta los alveolos pulmonares y causar un problema grave de salud.
- ❖ Se evaluaron las pastillas de los diferentes materiales (cobre con tierras raras) con el fin de poder caracterizarlos y medir las propiedades que lo clasifiquen como superconductores a alta temperatura.
- ❖ Las pastillas que presentan mayor campo magnético interno a temperatura ambiente fueron las del Cu-Pr y las de menor fueron las de Dy.
- ❖ Las muestras que presentan menor campo magnético interno en nitrógeno líquido fueron las de Cu-Pr. Las que presentaron mayor campo magnético en estas condiciones fueron las de Cu-Dy.
- ❖ Las pastillas que obtuvieron un campo menor a temperatura ambiente en presencia de un campo externo fueron las de cobre con disprosio y las que lo tuvieron mayor a estas condiciones fueron las que contienen Cu-Pr y Cu, los valores de campo entre estas dos no difiere mucho.
- ❖ El grado de conductividad en las muestras de Cu-Dy, Cu-Sm y Cu-La a 24°C se mejoró con la adición de elementos del bloque *f* a comparación de las muestras que solo contienen cobre.
- ❖ Las muestras que presentaron una mayor resistencia eléctrica a temperatura ambiente fueron las de Pr₆O₁₁ ya que su difusión hacia los

límites de grano fue mayor, pero a temperatura del nitrógeno líquido fue el de menor resistencia eléctrica.

- ❖ El material presenta diferentes grados de porosidad, no se obtuvo la temperatura crítica ni propiedades uniformes debido a tal defecto en el material obtenido por compresión.
- ❖ A bajas temperaturas (-195.8°C) las pastillas de Sm, Dy y Pr tuvieron resistencias eléctricas muy parecidas. En este caso el Lantano fue quien tuvo menor resistencia y el de mayor fue el Cu.
- ❖ El disprosio con cobre a temperatura ambiente puede ser un muy buen conductor ya que la reducción de la resistencia eléctrica con esta tierra rara fue de 1.18 Ω estas características pueden mejorarse si se logra disminuir al mínimo la porosidad, ya que el paso de electrones no es continuo en el material.
- ❖ La disminución de la porosidad en todos los casos puede reducir la resistencia, lo cual hace que el Sm y Pr combinados con cobre sean buenos candidatos a superconductores esto se puede lograr si se comprimen los polvos al unísono de la fusión por medio del aumento de temperatura. Algunos de los métodos para realizar esto son la compresión isostática en caliente y el prensado uniaxial en caliente, en este trabajo no se realizaron ya que no se contaba con estos equipos
- ❖ **Las pastillas de Cu-Pr y Cu-Sm presentaron momentáneamente el efecto Meissner el cual no desapareció abruptamente, este puede ser un indicio de que si pueden ser superconductores del tipo II es decir superconductores a alta temperatura, ya que estos materiales generan un estado mixto en el cual el campo magnético no es completamente repelido y esto se presenta a temperatura del nitrógeno líquido.**

Bibliografía

- [1] J. Costa- Quintana y F. López-Aguilar, Interacción electromagnética .Teoría Clásica, Barcelona: Reverté , S.A. , 2007.
- [2] G. G. & G. P. Parravicini, «Superconductivity,» de *Solid State Physics*, Amsterdam, ACADEMIC PRESS, 2003, p. 663.
- [3] J. O'Callaghan, «SUPERCONDUCTIVIDAD HISTORIA Y FUNDAMENTOS,» *BURAN* , nº 8, pp. 58,56, 1996.
- [4] J. Akimitsu, «Superconductivity in MgB₂,» *Elsevier* , Vols. %1 de %2388-389, pp. 98-102, 2003.
- [5] L. A. Pérez, «Los primeros cien años de la superconductividad,» *Materiales Avanzados* , nº 18, pp. 43-48, 2012.
- [6] J. Yang, «High-Tc Superconductivity in some Heavy Rare-earth Iron-arsenide,» *Natural Science Foundation of China*, nº 74, 2007.
- [7] M. C. C. J. P. J. R. N. R. J. N. Y. Ion Errea, «Quantum hydrogen-bond symmetrization in the superconducting hydrogen sulfide system,» *Nature* , vol. 532, nº 7, pp. 81-84, 2016.
- [8] M. A. K. M. M. G. M. B. Maddury Somayazulu, «Evidence for Superconductivity above 260 K in Lanthanum Superhydride,» *PHYSICAL REVIEW LETTERS* , vol. 027001, nº 122, pp. 1-6, 2018.
- [9] CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS, «El primer limitador de corriente hídrido superconductor,» CSIC / R+D CSIC, 25 octubre 2002. [En línea]. Available: <http://www.dicat.csic.es/rdcsic/index.php/tecnologia-de>

materiales-2/100-historias-de-exito/293-el-primer-limitador-de-corriente-hibrido-superconductor. [Último acceso: 29 enero 2019].

- [10] G. G. González, «Almacenamiento de energía magnética por superconducción,» *Prisma tecnológico* , vol. 4, nº 1, p. 29, 2013.
- [11] E. B. F. d. V. & M. J. C. Prieto, «Materiales superconductores y energía,» CSIC / Ministerio de Economía y Competitividad , 2012. [En línea]. Available: <http://www.energia2012.es/sites/default/files/materialessuperconductoresyenergiaOK.pdf>. [Último acceso: 11 Marzo 2018].
- [12] F. E. S.-L. Pérez, «Los superconductores,» *Antena de telecomunicación* , pp. 18-26, 2012.
- [13] J. F. Shakelford, «Conducción eléctrica,» de *Introduccion a la ciencia de materiales para ingenieros*, Madrid, PEARSON , 2005, pp. 524,525.
- [14] D. R. Askeland, «Conductividad eléctrica,» de *Ciencia e ingeniería de los materiales* , México, THOMSOM , 204, p. 791.
- [15] R. Chang, Química, 10 ed., México: Mc Graw Hill, 2010.
- [16] J. Serway, Física para Ciencias e Ingeniería con Física Moderna, vol. 2, México: CENGAGE Learning, 2009.
- [17] International Copper Association Mexico, «La ventaja del cobre,» *UNA GUÍA PARA TRABAJAR CON COBRE Y CON ALEACIONES DEL COBRE*, p. 11, 2014.
- [18] A. & T. Harrington, Química de los elementos de transición, México: El Manual Moderno , 1977.

- [19] A. Ozols, Producción y caracterización de polvos metálicos obtenidos por atomización y enfriado rápido., Buenos Aires: Universidad de Buenos Aires, 198.
- [20] F. Thümmier, Powder Metallurgy, London: The Institute of Materials, 1993.
- [21] U. G.S., Powder Metallurgy Technology, England : Cambridge International Science Publishin , 2002.