

Sinterización de cerámicas de avanzada asistida por campos eléctricos intensos

Autoría principal

Ernesto Govea Alcaide¹.

Otros autores

Izabel Fernanda Machado², Renato de Figueiredo Jardim³, Jaime Eliecer Pérez Fernández⁴, Ivan García Fornaris¹.

Colaboradores

Dr. C Marcelo Bertolete Carneiro²

Dr. C M. S. Torikachvili⁵

Dr. C N. R. Dilley⁶

Entidad ejecutora principal

¹Departamento de Ciencias Básicas, Universidad de Granma, Apdo. 21, P. O. Box 85100, Bayamo, Cuba.

Entidades participantes

²Departamento de Engenharia Mecatrônica e Sistemas Mecânicos, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 05508-900, São Paulo, SP, Brasil.

³Instituto de Física, Universidade de São Paulo, CP 66318, 05315-970, São Paulo SP, Brasil.

⁴Departamento de Ciencias Técnicas, Universidad de Granma, Apdo. 21, P. O. Box 85100, Bayamo, Cuba.

⁵Departamento de Física, Universidad de San Diego, San Diego, CA 92182, USA.

⁶Quantum Design, 6325 Lusk Blvd., San Diego, CA 92121, USA.

Autor para correspondencia

Dr. C Ernesto Govea Alcaide.

Dirección postal: Departamento de Ciencias Básicas, Facultad de Ciencias Técnicas, Universidad de Granma, Apdo. 21, P. O. Box. 85100, Bayamo, Cuba.

Teléfono: (53) (23)452306

Email: egoveaa@udg.co.cu

Aporte científico de cada autor al resultado

- ✓ Dr. C **Ernesto Govea Alcaide** (30%): Es autor de todos los artículos publicados y coordinador por la parte cubana del proyecto CAPES/MES-Cuba 157/2012 entre la Escuela Politécnica de la Universidad de São Paulo y la Facultad de Ciencias Técnicas de la Universidad de Granma. Fue supervisor del posdoctorado del Dr. C Iván García Fornaris y tutor del trabajo de Diploma del Ing. Jaime Pérez Fernández, defendida en junio de 2013. Participó como ponente en un evento internacional.
- ✓ Dra. C **Izabel Fernanda Machado** (25%): Es coautora de todos los artículos publicados y coordinadora por la parte brasileña del proyecto CAPES/MES-Cuba 157/2012 entre la Escuela Politécnica de la Universidad de São Paulo y la Facultad de Ciencias Técnicas de la Universidad de Granma. Fue supervisora del posdoctorado del Dr. C Iván García Fornaris. Participó como ponente en uno de los eventos científicos internacionales.

- ✓ Dr. C **Renato de Figueiredo Jardim** (25%): Es coautor de todos los artículos publicados y fue supervisor del posdoctorado del Dr. C Iván García Fornaris. Presentó como ponente los resultados obtenidos en dos eventos internacionales, incluida la prestigiosa European Conference on Applied Superconductivity.
- ✓ Ing. **Jaime Eliecer Pérez Fernández** (10%): Es coautor de uno de los artículos publicados donde se presentaron de forma parcial algunos resultados de la simulación por elementos finitos del proceso de sinterización mediante Spark-Plasma. Estos resultados forman parte de su tesis de Diploma en opción al título de Ingeniero Mecánico.
- ✓ Dr. C **Ivan García Fornaris** (10%): Realizó un entrenamiento posdoctoral que le permitió manipular un equipo de sinterización por Spark-Plasma. Participó en uno de los eventos internacionales.

El presente trabajo ha sido parcialmente financiado por las agencias brasileñas: Fundación de Amparo a la Pesquisa del Estado de São Paulo (**FAPESP**), proyecto **FAPESP-2012/08068-0**, y el convenio entre la Coordinadora de Perfeccionamiento de Personal de Nivel Superior (**CAPES**) y el Ministerio de Educación Superior de Cuba (**MES**), proyecto **CAPES-MES/CUBA-157/2012**.

Resumen

En un estudio anterior, premiado por la Academia de Ciencias en el año 2005, se demuestra la marcada influencia existente entre las propiedades eléctricas de las cerámicas superconductoras con relación a la presión de compactación uniaxial, al nivel de textura y a la densificación de las muestras; o sea, mientras mayores eran estos últimos parámetros, se apreciaba un mejoramiento sistemático de las propiedades de transporte eléctrico. Sin embargo, este estudio también indicó que existía un límite crítico determinado por las propiedades mecánicas de la muestra y del troquel usado en el conformado. Es por ello que es imperativo el uso de una técnica que permita incrementar la densificación de la muestra para, de esa forma, continuar mejorando las propiedades de transporte eléctrico de las cerámicas superconductoras de alta temperatura. El resultado propuesto se basa en la obtención, por primera vez, de cerámicas superconductoras de alta temperatura mediante el método conocido comercialmente por Spark-Plasma Sintering (SPS). Este método de obtención de materiales cerámicos de avanzada combina, durante cortos periodos de tiempo, la aplicación controlada de la presión uniaxial de compactación y los altos valores de corriente eléctrica. Los resultados obtenidos indican que, por este método, es posible obtener cerámicas monofásicas de $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ (Bi-2223), con densidades relativas cercanas al 90 %, compactadas uniaxialmente a 50 MPa, en tiempos de sinterización de solo 5 minutos y con temperaturas de hasta 100 °C por debajo de las usadas por los métodos tradicionales. La temperatura de sinterización, T_D , fue determinada a través de la simulación numérica y multifísica del proceso SPS mediante el método de los elementos finitos. Los resultados obtenidos revelaron una marcada influencia de las condiciones de sinterización sobre las propiedades de transporte eléctrico ya que el SPS ocurre al vacío. Las densidades de corriente crítica a $T = 77$ K estuvieron entre 2 y 10 A/cm² para T_D entre 830 y 750 °C, respectivamente. La causa de este comportamiento se debe a que el SPS promueve la desoxigenación en la superficie de los granos. Además, los resultados indican que el espesor de esta capa depende fuertemente de T_D . Con el objetivo de comparar resultados, se obtuvo una

muestra de Bi-2223 bajo las mismas condiciones de compactación uniaxial a 50 MPa, pero sinterizada de forma convencional, encontrándose que su densidad relativa no superó el 50 % y su densidad de corriente crítica fue de 22 A/cm². Al realizársele a todas las muestras obtenidas por SPS un tratamiento de oxigenación a 750 °C, por solo 5 minutos, la densidad corriente crítica aumentó entre 10 y 25 veces. Con respecto a la muestra de referencia el incremento fue de 6 veces entre 22 y 130 A/cm². Los resultados anteriores se han presentado en 4 eventos internacionales, incluida la prestigiosa European Conference on Applied Superconductivity, se encuentran publicados en tres revistas internacionales de impacto. Los estudios han sido financiados por dos proyectos internacionales. Los cuales permitieron acceder a uno de los pocos equipos de SPS localizados en Latinoamérica. El trabajo abre interesantes posibilidades para la aplicación de este método en otros tipos de muestras como hexaferritas de bario y conductores iónicos.

Comunicación Corta

I.- Introducción

La sinterización, de manera simplificada, es un tratamiento térmico que se realiza a un polvo con la composición química deseada para producir un material compacto. La compactación o conformación de los polvos puede hacerse antes (conformado en frío u ordinario) o durante el tratamiento térmico (conformado dinámico) [1]. Hasta los años 90 la compactación en frío dominaba en la sinterización de materiales cerámicos; sin embargo, en los últimos 10 años ha ganado protagonismo la compactación dinámica [1]. El prensado en caliente (PC) es el tipo más común de sinterización dinámica, aunque otros tipos de sinterización han ganado especial protagonismo impulsados por el auge de la nanociencia y la nanotecnología. En particular la sinterización asistida por campos eléctricos intensos o comercialmente conocida como Spark-Plasma Sintering (SPS) es una de las más populares [2 - 4]. Un equipo de SPS, en esencia, combina la aplicación de presión uniaxial sobre el troquel y el paso de corriente sobre este para lograr la sinterización de una cerámica [4]. El paso de corriente sobre el sistema troquel-muestra provoca calentamiento por efecto Joule y, en consecuencia, el aumento de la temperatura. Dos diferencias importantes entre el SPS y el prensado en caliente son el tiempo y la temperatura de sinterización. Mientras en este último se requieren de prolongados tiempos de tratamiento, el SPS los realiza en minutos y dependiendo del tipo de material, se puede reducir la temperatura de sinterización tradicional entre 100 y 200 °C.

Como se ha reportado en otros trabajos, las propiedades de transporte eléctrico de las cerámicas superconductoras de alta temperatura dependen fuertemente de la textura, la densidad y la calidad de las fronteras de grano (FG) [5, 6]. Estas regiones constituyen el límite más importante al transporte de corriente eléctrica en estos materiales. El uso de técnicas que permitan obtener cerámicas superconductoras densas y con fronteras limpias de impurezas es un tema que aún permanece abierto. Sin embargo el proceso de sinterización por SPS ocurre al vacío y esta es la causa fundamental por la que no se ha aplicado en óxidos superconductores, en los cuales las propiedades magnéticas y eléctricas dependen fuertemente del contenido de

oxígeno. Es por ello que la cerámica superconductora de composición $\text{Bi}_{1.65}\text{Pb}_{0.35}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ resulta un excelente candidato para este tipo de técnica [7].

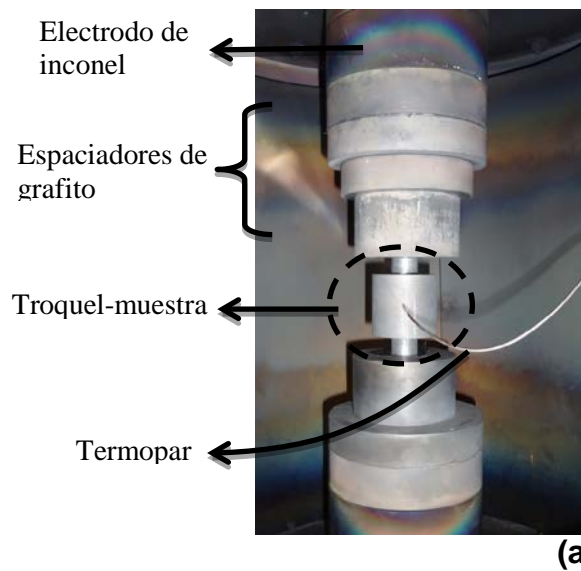
La presente comunicación va dirigida a mostrar por primera vez los resultados obtenidos de la aplicación del SPS a la sinterización, por primera, de muestras superconductoras de $\text{Bi}_{1.65}\text{Pb}_{0.35}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ (Bi-2223). Por razones de espacio los resultados a presentar se concentrarán en el estudio del efecto de la temperatura de sinterización sobre las propiedades eléctricas de tipo cerámicas. Un abordaje más extenso y sistemático puede encontrarse en las referencias [8-10].

II.- Parte experimental.

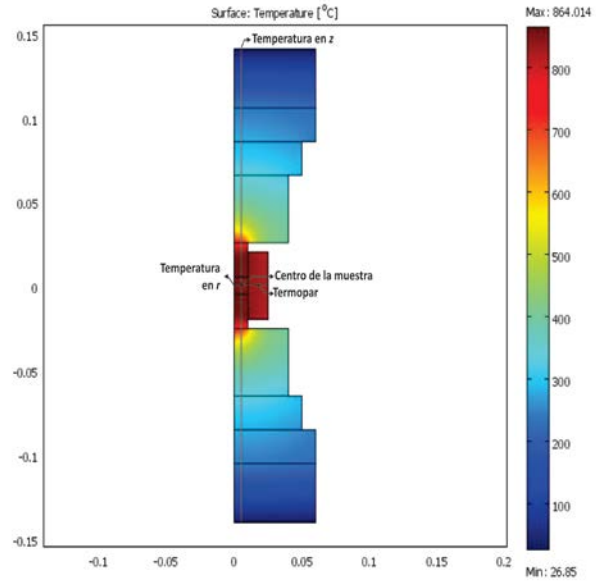
Debido a que una de las principales novedades del trabajo se centra en la obtención de cerámicas superconductoras a través de la técnica conocida como Spark-Plasma, se considera pertinente exponer la metodología seguida. La obtención de polvos de (Bi,Pb)-Sr-Ca-Cu-O, con fase mayoritaria Bi-2223, se realizó siguiendo un procedimiento descrito en detalles en las referencias [4, 5]. Luego, partiendo de un polvo con fase mayoritaria Bi-2223, la sinterización final se realizó en una máquina SPS 1050 Dr Sinter®, fabricada por la Sumitomo Coa Mining Co. Ltd., de Japón. Este equipo combina la aplicación de una presión de compactación uniaxial máxima de 100 kN con una corriente eléctrica pulsada de DC de hasta 5000 A. Los polvos de Bi-2223 (~ 4 g) se colocaron en el interior de un molde de grafito de alta densidad de 40 mm de diámetro exterior, diámetro interior de 20 mm, y entre dos pistones, también de grafito, de 40 mm de altura (ver Fig. 1a). Con el objetivo de proteger el molde y facilitar la extracción de la muestra, una fina hoja de grafito se colocó entre las paredes exteriores de la muestra y la pared interior del molde. El sistema troquel-muestra se colocó en el interior de la cámara de sinterización del equipo SPS a la cual se le hizo vacío (ver Fig. 1a). Los parámetros a controlar en una sinterización por SPS son la rampa de calentamiento, HR; el tiempo de sinterización, t_D ; y la temperatura de sinterización, T_D . En este estudio los parámetros utilizados son HR ~ 155 °C/min y $t_D = 5$ min. Con el objetivo de estudiar el efecto de la temperatura, se sinterizaron muestras en $T_D = 750, 800$ y 830 °C. Por su parte, la presión de compactación se aplicó gradualmente a razón de 17 MPa/min hasta alcanzar el máximo de 50 MPa dentro de los 3 primeros minutos de tratamiento, siendo estas condiciones similares para todas las muestras.

Adicionalmente se utilizaron 4 g de polvo de Bi-2223, los cuales se compactaron “en frío” dentro del equipo de SPS. Sin embargo, la pastilla resultante se sinterizó de forma tradicional en un horno Lindberg/Blue a 845 °C, en aire durante 40 horas. La rampa de calentamiento para esta *muestra de referencia* fue de 10 °C/min.

Las caracterizaciones realizadas a las muestras en forma de polvo y de pastilla fueron: difracción de rayos-x [8, 10], magnetización como función de la temperatura [8], resistividad eléctrica como función de la temperatura [8, 9, 10], densidad de corriente crítica como función del campo y de la temperatura [8, 9], y conductividad térmica como función de la temperatura [9].



(a)



(b)

Figura 1. (a) Interior de la cámara de sinterización por SPS donde se identifican las partes a través de las cuales circula la corriente eléctrica, como el sistema troquel muestra. **(b)** Distribución de temperaturas dentro del sistema troquel-muestra, obtenida mediante la simulación por elementos finitos.

III.- Resultados

Como es de esperar el calentamiento de la muestra en un equipo SPS se realiza por efecto Joule. En este caso, el sistema de control de temperatura depende en este caso de la lectura del termopar mostrado en la Fig. 1a. Este sensor se coloca en un agujero poco profundo, cercano a la superficie exterior del troquel, por lo que no tuvo contacto directo con la muestra. Por tanto, fue necesario estimar la diferencia de temperaturas entre la región de la muestra y el termopar, lo cual se realizó mediante la simulación por elementos finitos a través del software COMSOL Multiphysics 3.5. Este software permite la solución numérica de ecuaciones en derivadas parciales asociadas a fenómenos físicos acoplados (ver Fig. 1b). Así se determinó que en término medio la diferencia de temperatura es de $\sim 17^\circ\text{C}$. De esta forma se corrigieron los valores de T_D para, de esta manera, evitar la aparición de fase líquida en las muestras y la posible contaminación del troquel de grafito de alta densidad.

Mediante la difracción de rayos X se verificó que las muestras obtenidas por SPS a diferentes temperaturas poseen fase mayoritaria de Bi-2223, aunque se detectó una pequeña cantidad de la fase Bi-2212, perteneciente a la misma familia. Sin embargo, los picos de esta fase desaparecieron cuando la temperaturas de sinterización fueron menores que 800°C [8, 10]. Las mediciones de densidad de las muestras estuvieron en torno a los 5.65 g/cm^3 , lo cual es cercano al 90 % del valor teórico de 6.2 g/cm^3 [8,10]. En la muestra de referencia la densidad fue de 3.2 g/cm^3 . Es importante destacar que la presión de compactación usada en todas las muestras fue de solo 50 MPa.

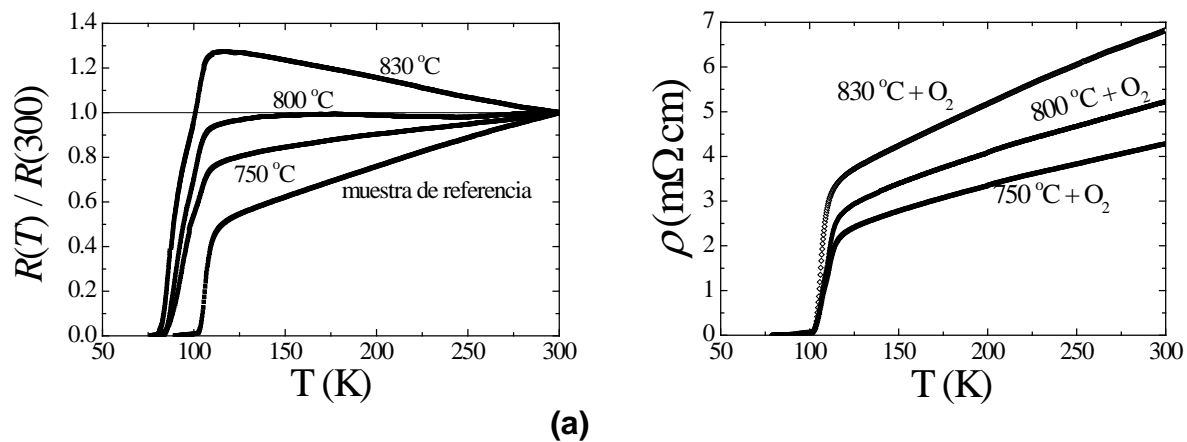


Figura 2. (a) Resistividad como función de la temperatura, normalizada respecto al valor en 300 K, de las muestras obtenidas por SPS y la muestra de referencia. **(b)** Resistividad como función de la temperatura de las muestras obtenidas por SPS luego del tratamiento de oxigenación.

En la Fig. 2a se presentan las curvas de resistividad en función de la temperatura, $\rho(T)$, de las muestras obtenidas a $T_D = 750, 800$, y 830 °C, además de aquella perteneciente a la muestra de referencia. Nótese que en la muestra sinterizada con $T_D = 830$ °C se identifica un típico comportamiento semiconductor entre ~ 120 y 300 K. Si se disminuye T_D a 800 °C entonces $\rho(T)$ prácticamente no depende de la temperatura. Finalmente, en la muestra sinterizada a 750 °C se observa el clásico comportamiento metálico de estos cupratos, algo que como es de esperar se presenta en la muestra de referencia [5, 6]. En la región de tránsito al estado superconductor se pueden apreciar igualmente efectos marcados, fundamentalmente en el ancho de la transición y por tanto en la temperatura crítica. El análisis combinado de mediciones magnéticas y de transporte permitió inferir que los cambios observados en la Fig. 2a se deben a problemas de oxigenación, producto a que el proceso SPS ocurre al vacío. Todo indica que esta desoxigenación es más marcada en la frontera e granos, por lo que es razonable suponer la formación de granos rodeados de una capa deficiente en oxígeno. Además, el espesor de la capa depende fuertemente de la temperatura de sinterización [8, 9]. Si lo anterior es cierto, entonces un tratamiento de oxigenación debe restaurar las propiedades de transporte. En la Fig. 2b se muestra el efecto de este tratamiento sobre las curvas de resistividad como función de la temperatura. Los mejores resultados se lograron colocando las muestras en flujo de oxígeno a 750 °C por 5 minutos [8].

El comportamiento anterior se reflejó directamente en las mediciones de densidad corriente crítica en campo magnético cero y a $T = 77$ K, $J_c(0)$. Los valores de $J_c(0)$ de las muestras obtenidas por SPS fueron 10, 5.4 y 2.1 A/cm² para $T_D = 750, 800$ y 830 °C, respectivamente. En la muestra de referencia fue de 21.8 A/cm². Luego de la oxigenación por 5 minutos en 750 °C los valores de $J_c(0)$ fueron 128.2, 87.2 y 58.1 A/cm² para $T_D = 750, 800$ y 830 °C, respectivamente. Nótese que la oxigenación de las muestras provoca un aumento en la densidad de corriente crítica de 13, 16 y 25 veces.

IV.- Conclusiones

Se han sinterizado por primera vez muestras superconductoras de $\text{Bi}_{1.65}\text{Pb}_{0.35}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ (Bi-2223) usando campos eléctricos intensos, técnica también conocida como Spark-Plasma Sintering. La simulación por elementos finitos de este proceso de sinterización permitió determinar los valores de temperatura adecuados para lograr muestras de Bi-2223 monofásicas. Existe una marcada influencia de la temperatura de sinterización sobre las propiedades de transporte de estos materiales. Como el proceso de sinterización por SPS ocurre al vacío, se produce una desoxigenación de las fronteras de granos que reduce sustancialmente los valores de densidad de corriente crítica, por lo que se hace necesario realizar un tratamiento térmico en flujo de oxígeno por solo 5 minutos. Los resultados obtenidos contribuyen a la comprensión de las particularidades del uso del SPS y sus posibles implicaciones sobre la microestructura y las propiedades de transporte eléctrico en cerámicas superconductoras de Bi-2223. En consecuencia, todo lo anterior abre las puertas para la aplicación de esta técnica en otros tipos de las llamadas cerámicas de avanzada.

Referencias

- [1] Teresa Hungría, Jean Galy, Alicia Castro, *Adv. Eng. Mater.*, 7 (2005) 159.
- [2] Z. A. Munir, U. Anselmi-Tamburini, M. Ohyanagi, *J. Mater. Sci.*, 41 (2006) 763.
- [3] R. Orrù, R. Licheri, A. M. Locci, A. Cincotti, G. Cao, *Materials Science and Engineering R*, 63 (2009) 127.
- [4] J. E. Garay, *Annu. Rev. Mater. Res.* 40 (2010) 445.
- [5] P. Muné, E. Govea-Alcaide, R. F. Jardim, *Physica C* 384, (2003) 491.
- [6] E. Govea-Alcaide, R. F. Jardim, P. Muné, *Physica C* 423, (2005) 152.
- [7] T. Fujii, T. Watanabe, A. Matsuda *Physica C* 357, (2001) 173.
- [8] E. Govea-Alcaide, I. F. Machado, M. Bertolete-Carneiro, P. Muné, and R. F. Jardim. *Journal of Applied Physics* 112, (2012) 113906.
- [9] E. Govea-Alcaide, I. F. Machado, M. S. Torikachvili, N. R. Dilley, R F Jardim, *J. Phys.: Conf. Ser.* 507, (2014) 012022.
- [10] E. Govea-Alcaide, J. E. Pérez Fernández, I. F. Machado, R F Jardim, *Physica B*, (2014), <http://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2014.07.040>