

## RELACIÓN ENTRE LAS PECULIARIDADES MICROESTRUCTURALES Y LAS PROPIEDADES FÍSICAS DE CERÁMICAS SUPERCONDUCTORAS DE BSCCO OBTENIDAS POR SPARK-PLASMA

**UNIDAD EJECUTORA PRINCIPAL DEL RESULTADO:** Universidad de Granma

**AUTOR PRINCIPAL:** Ernesto Govea Alcaide<sup>1</sup>

**OTROS AUTORES:** Renato de Figueiredo Jardim<sup>2</sup>, Izabel Fernanda Machado<sup>3</sup>, Lázaro Pérez-Acosta<sup>4</sup>, Ivan García Fornaris<sup>1</sup>, Fernando Rosales Saiz<sup>1</sup>, Sueli Hatsumi Masunaga<sup>2</sup>, Jacques G. Noudem<sup>5</sup>, J. E. Pérez Fernández<sup>6</sup>

**COLABORADORES:** Inhaudis Calzada Pompa Departamento de Ingeniería Mecánica, Facultad de Ciencias Técnicas, Universidad de Granma, Cuba; Dr. C Paulo Atsushi Suzuki, Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Brazil

### FILIACIÓN:

<sup>1</sup> Departamento de Matemática – Física, Universidad de Granma, Cuba

<sup>2</sup> Instituto de Física, Universidade de São Paulo, Brasil

<sup>3</sup> Departamento de Engenharia Mecatrônica e Sistemas Mecânicos, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, Brasil.

<sup>4</sup> Departamento de Física, Facultad de Electromecánica, Universidad de Camagüey, Cuba

<sup>5</sup> CRISMAT/LUSAC Laboratory, CNRS UMR 6508 ENSICAEN/CNRS and Université de Caen Basse-Normandie, France

<sup>6</sup> Departamento de Ingeniería Mecánica, Facultad de Ciencias Técnicas, Universidad de Granma, Cuba

### AUTOR PARA LA CORRESPONDENCIA

Ernesto Govea Alcaide

Dirección postal: Departamento de Matemática – Física, Facultad de Informáticas, Naturales y Exactas, Universidad de Granma, Apdo. 21, P. O. Box. 85100, Bayamo, Cuba  
Teléfono: 53) (23)425926

Email: [egoveaa@udg.co.cu](mailto:egoveaa@udg.co.cu)

## RESUMEN

La propuesta para esta convocatoria tiene sus antecedentes en la sinterización de cupratos superconductores utilizando campos eléctricos intensos, resultado premiado por la Academia de Ciencias de Cuba en la convocatoria del año 2014. Comercialmente, esta técnica de obtención de materiales cerámicos se conoce como *Spark Plasma Sintering* (SPS) y combina la aplicación controlada de la presión de compactación y de altos valores de corriente eléctrica durante cortos periodos de tiempo. Los resultados en aquella ocasión, indicaron que utilizando el SPS 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 %, en tiempos de sinterización de 5 minutos, temperaturas de hasta 100 °C por debajo de las usadas por los métodos tradicionales y aplicándose presiones de compactación que no exceden los 50 MPa. Sin embargo, el uso del SPS en la sinterización de cerámicas de Bi-2223 resultan muestras con características microestructurales muy peculiares. La condición de vacío en que se desarrolla este método es especialmente crítica para la obtención de cupratos superconductores, debido a que las propiedades físicas de estos tienen una fuerte dependencia del contenido de oxígeno. En las muestras de Bi-2223 obtenidas por SPS, la desoxigenación ocurre de forma más marcada en la superficie de los granos, dando lugar a muestras con propiedades de transporte eléctrico muy por debajo de las deseadas para aplicaciones de alta potencia. De los resultados reportados previamente se infirió que el SPS promueve la formación de granos con un núcleo (*core*) de Bi-2223 rodeado de una capa (*shell*) del mismo material, pero deficiente en oxígeno. Es por ello que luego de la sinterización las muestras deben ser sometidas a un tratamiento térmico de oxigenación. Por tanto, la novedad del resultado propuesto para esta convocatoria, está en la comprensión de la relación entre la morfología de granos *shell-core* y las propiedades físicas de cupratos superconductores obtenidos por SPS. Lo anterior está sustentado en varios resultados parciales dentro de los cuales uno está relacionado con la influencia del tratamiento de oxigenación sobre la conectividad de granos del tipo *shell-core* a través de mediciones de la relajación magnética en bajas temperaturas (2 –

15 K). Además, se realizó por primera vez un estudio de la influencia de la sinterización por SPS sobre las propiedades mecánicas de muestras de Bi-2223. Por otra parte, fue posible obtener granos nanométricos aislados del tipo *shell-core* mediante la molienda mecánica de alta energía. Las mediciones magnéticas en este tipo de granos mostró un inesperado comportamiento ferromagnético a temperatura ambiente. Otra peculiaridad microestructural de la sinterización por SPS es la obtención de muestras con densidades cercanas al 90 %, pero con muy baja textura. También se propuso la utilización de una modificación llamada *spark-plasma texturing* (SPT) con la que se obtienen cerámicas de Bi-2223 con densidades cercanas al 96 % y un nivel de orientación de granos superior al 70 % con una presión de compactación de solo 50 MPa. Los resultados anteriores se han presentado en 2 eventos internacionales y se encuentran publicados en 6 revistas internacionales de alto impacto en el área de la física aplicada.

## COMUNICACIÓN CORTA DEL RESULTADO

### I.- Introducción

La ciencia de los materiales estudia la relación que existe entre la microestructura y las propiedades de estos, siendo el proceso de obtención el que determina en buena medida la características microestructurales de cada material. En el caso de las cerámicas, y más específicamente en los cupratos superconductores, la relación microestructura – propiedades es particularmente compleja, de ahí que su estudio es un tema que dista mucho de estar concluido. Dentro de los métodos de obtención, la sinterización asistida por campos eléctricos intensos, también conocida o comercialmente como *Spark-Plasma Sintering* (SPS), es una de las más populares en la actualidad [1]. Esta técnica combina la aplicación controlada de la presión de compactación y de altos valores de corriente eléctrica durante cortos periodos de tiempo. El uso del SPS para sinterizar muestras cerámicas de  $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  (Bi-2223) ha permitido obtener muestras con densidades relativas cercanas al 90 %, con tiempos de sinterización de 5 minutos, temperaturas de hasta 100 °C por debajo de las usadas por los métodos tradicionales y aplicándose presiones de compactación que no exceden los 50 MPa [2]. Sin embargo, el SPS es un método que ocurre al vacío, lo cual es especialmente crítico para la obtención de cupratos superconductores debido a la fuerte dependencia de sus propiedades físicas del contenido de oxígeno. En las muestras de Bi-2223 obtenidas por SPS, la desoxigenación ocurre de forma más marcada en la superficie de los granos, dando lugar a muestras con propiedades de transporte eléctrico muy por debajo de las deseadas para aplicaciones de alta potencia. Es por ello que, luego de la sinterización, las muestras son sometidas a un tratamiento de oxigenación.

De los resultados alcanzados previamente, se han podido identificar algunas peculiaridades en la microestructura de las muestras de Bi-2223 obtenidas por el SPS, las cuales de una manera u otra influyen de forma negativa sobre las propiedades de transporte eléctrico. Se ha comprobado que la sinterización por SPS preserva la anisotropía de forma de los granos y promueve en estos, la formación de un núcleo (*core*) de Bi-2223 rodeado de una capa (*shell*) del mismo material, pero deficiente en oxígeno. Además, las muestras obtenidas poseen altos valores de densidad volumétrica, aunque el nivel de orientación de sus granos es muy bajo.

Es por ello que la presente comunicación tiene como objetivo mostrar los resultados obtenidos durante el estudio de la relación entre las peculiaridades microestructurales y

las propiedades físicas de cerámicas 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) obtenidas por spark-plasma. La novedad del trabajo se concentra, fundamentalmente, en la comprensión de la relación entre la morfología de granos *shell-core* y las propiedades físicas de cupratos superconductores obtenidos por SPS. Nótese que, de cara a posibles aplicaciones, la presencia del *shell* desoxigenado es la principal limitación microestructural de las muestras obtenidas por *spark-plasma* [2].

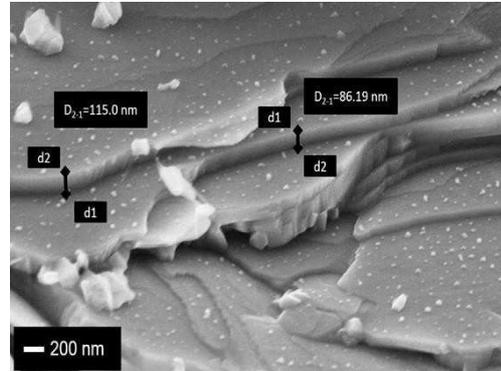
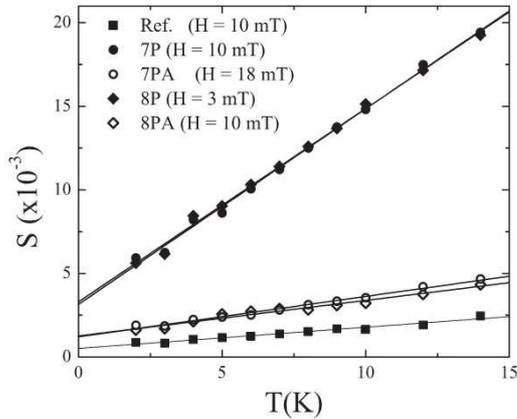
## II.- Parte experimental.

La obtención de polvos de  $\text{Bi}_{1.65}\text{Pb}_{0.35}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  se realizó siguiendo un procedimiento descrito en la referencia [3]. La sinterización final de estos polvos por *spark-plasma sintering* (SPS) se realizó en una máquina SPS 1050 Dr Sinter® [4 - 6] y por *spark-plasma texturing* (SPT) en una FCT System GmbH, HP D25, Rauenstein [7]. En las sinterizaciones por SPS se utilizaron troqueles de dos tipos de materiales: grafito de alta densidad [4, 5, 7] y por primera vez, acero AISI H13 [7]. El tratamiento térmico de oxigenación en todas las muestras fue en  $750\text{ }^\circ\text{C}$ , en aire y por 5 minutos [4 - 7]. Finalmente, se obtuvieron polvos nanométricos de Bi-2223 a través de la metodología descrita en la referencia [8]. Las muestras, en forma de polvo y pastillas, se caracterizaron a través de diferentes métodos: difracción de rayos X [4 - 7], microscopía electrónica de barrido [6, 8], relajación magnética [3], magnetización como función de la temperatura [4 - 8], resistividad eléctrica como función de la temperatura [6], densidad de corriente crítica como función del campo y relajación eléctrica [9]. La densidad volumétrica se determinó mediante el método de Arquímedes [2] y la evaluación de las propiedades mecánicas de las muestras se llevó a cabo a través de mediciones de microdureza Vicker con un equipo Buehler Microhardness tester (Micromet 2103) [5]. El proceso de obtención por SPS se simuló mediante el método de los elementos finitos [7] y se propuso un modelo que permitió describir de forma cualitativa la relajación eléctrica como función de la distribución de orientaciones de los granos dentro de las muestras [9].

## III.- Resultados

Las peculiaridades microestructurales de las cerámicas superconductoras de Bi-2223 obtenidas por SPS se reflejan directamente en sus propiedades de transporte eléctrico. Las mediciones de densidad de corriente crítica a  $77\text{ K}$  y en campo magnético cero,  $J_c(0)$ , indican que el SPS produce una disminución marcada de esta magnitud [2]. Sin embargo, luego del tratamiento térmico de oxigenación  $J_c(0)$  puede aumentar entre 13 y 25 veces. Este incremento está directamente relacionado con alteraciones en el *shell* deficiente de oxígeno que se crea en la superficie de los granos luego del proceso SPS. Para estudiar estas alteraciones y así poder explicar el aumento de la corriente crítica, utilizamos mediciones de relajación magnética,  $M(t)$ , a bajas temperaturas ( $2 - 15\text{ K}$ ) y campos magnéticos ( $3 - 20\text{ mT}$ ). Es importante destacar que las mediciones de relajación en el rango de campos magnéticos mencionados, permiten en esencia estudiar los procesos de anclaje y trepado de flujo magnético a nivel intergranular. De ahí su utilidad para indirectamente obtener información sobre la evolución del *shell* antes y después de la oxigenación. De las curvas  $M(t)$  fue posible obtener la

dependencia temporal de la velocidad o razón de relajación,  $S(T)$ , para las muestras obtenidas por SPS a diferentes temperaturas de sinterización y en aquellas que luego fueron sometidas al tratamiento térmico de oxigenación [3]. Los resultados obtenidos pueden observarse en la Fig. 1(a).



**Figura 1. (a)** Valores de la velocidad de relajación como función de la temperaturas,  $S(T)$ , para las muestras obtenidas por SPS, Para más detalles véase la referencia [3]. **(b)** Micrografía de la superficie fracturada de una muestra obtenida por SPT [7].

Los resultados indican que los valores experimentales de  $S(T)$  crecen linealmente con la temperatura y pueden ajustarse a una dependencia lineal del tipo  $S(T) = S(0) + (U_0/k_B)T$ , donde  $S(0)$  es la razón de relajación extrapolada hasta  $T = 0$ ,  $U_0$  es la energía de activación intergranular y  $k_B$  la constante de Boltzmann. Los resultados obtenidos indican que  $U_0$  es 0.074 eV luego del conformado por SPS y este valor es independiente de la temperatura de sinterización. Luego de la oxigenación, los valores de  $U_0$  aumentaron hasta 0.41 eV, para una temperatura de sinterización de 750 °C, y

0.36 eV cuando se sinterizó a 830 °C [3]. El resultado más relevante está relacionado con el comportamiento del parámetro  $S(0)$ . En la Fig. 1(a) puede verse que todos los valores son diferentes de cero. Considerando que  $S(0) \propto (R_c L_c)^{-1}$ , donde  $R_c$  es el

*quantum* de resistencia eléctrica y  $L_c$ , la distancia de anclaje efectiva del vórtice intergranular a lo largo de la dirección de aplicación del campo magnético externo [3]. El valor de  $L_c$ , obtenido luego de la sinterización por SPS a 750 °C es de 5  $\mu\text{m}$  y aumenta hasta 16  $\mu\text{m}$  para una temperatura de sinterización de 830 °C. Sin embargo, luego de la oxigenación  $L_c$  decreció a 3.5  $\mu\text{m}$ . Este comportamiento fue interpretado como una disminución en el espesor del *shell* luego de la oxigenación y en consecuencia un aumento de la homogeneidad de la frontera, acompañada por el incremento de los caminos conductivos a través de esta, siendo esta la causa del incremento de  $J_c(0)$ .

El efecto de la oxigenación también influye sobre las propiedades mecánicas de las

muestras. Los valores de microdureza están en el orden de 285 y 195 HV2, antes y después de la oxigenación, respectivamente. Este resultado debe investigarse con más detalle debido a sus posibles implicaciones para la utilización de estas muestras en aplicaciones de alta potencia.

Por otro lado, las muestras obtenidas utilizando un troquel de acero AISI H13, en lugar de grafito, indican que la aparición del *shell* no se relaciona con una posible contaminación por carbono como elemento reductor. En este caso, los resultados apuntan a que las propiedades físicas de las muestras son independientes del material del troquel.

En la Fig. 1(b) mostramos la micrografía de la superficie fracturada de una de las pastillas obtenidas por SPT [7]. En la misma es posible verificar que esta técnica permite aumentar considerablemente el nivel de orientación de los granos. De los lazos de histéresis magnética medidos en  $T = 5K$  y en campos magnéticos crecientes y decrecientes de hasta 9 T, fue posible determinar la densidad de corriente crítica intragranular en dos direcciones relativas a los planos cristalográficos de los granos. Las estimaciones arrojaron valores cercanos a  $1.3 \cdot 10^8$  A/cm<sup>2</sup> en la dirección *ab*, y de

$7 \cdot 10^6$  A/cm<sup>2</sup>, en la dirección *c*, lo cual implica un factor de anisotropía igual a 19 [3]. Los resultados anteriores están asociados a cambios importantes en la distribución de orientaciones de los granos, específicamente en el aumento del número de uniones fuertes en comparación con las débiles o *weak-links*, tal y como se reporta en [9]. En consecuencia, la densidad de las muestras obtenidas por SPT son cercanas al 96 % del valor teórico.

Finalmente, las mediciones magnéticas realizadas en polvos formados por granos nanométricos con morfología *shell-core* exhiben diferencias importantes respecto a los observados en las pastillas [8]. En este caso, las vacancias de oxígeno en la frontera de los granos fueron inducidas mediante la molienda mecánica de alta energía. Los resultados indican que para determinadas condiciones de tamaño, la señal superconductor de los granos se reduce apreciablemente llegando a ser comparable con una componente ferromagnética asociada, presumiblemente, al *shell* deficiente en oxígeno. Los lazos de histéresis medidos a temperatura ambiente confirman esta hipótesis [8].

#### IV.- Conclusiones

Los resultados presentados indican que desde el punto de vista microestructural el *shell* deficiente en oxígeno es el principal responsable de las limitadas propiedades físicas de las muestras obtenidas por *spark-plasma*. La causa de la desoxigenación del *shell* es el vacío creado durante el proceso de obtención y no otros factores como la contaminación por carbono. Los resultados muestran claramente que luego del proceso de oxigenación las propiedades físicas mejoran parcialmente debido la reducción del espesor del *shell*, lo cual aumenta significativamente el número de caminos conductores a través de la frontera. Por lo tanto, se deben evaluar otras estrategias para mejorar la oxigenación de las muestras luego de la sinterización por *spark-plasma*.

#### Referencias

[1]. J. E. Garay, Annu. Rev. Mater. Res. **40** (2010) 445.

- [2]. E. Govea-Alcaide, I. F. Machado, M. Bertolete-Carneiro, P. Muné, and R. F. Jardim, Journal of Applied Physics **112**, (2012) 113906.
- [3]. E. Govea-Alcaide, R. F. Jardim y P. Muné, Physica C **423**, (2005) 152.
- [4]. E. Govea-Alcaide, I. F. Machado y R. F. Jardim, Journal of Applied Physics **117** (2015) 043903
- [5]. I. García-Fornaris, I. Calzada, E. Govea-Alcaide, I. F. Machado y R. F. Jardim, Journal of Superconductivity and Novel Magnetism **28**, (2015) 3487.
- [6]. F. Rosales-Saiz, L. Pérez-Acosta, I. F. Machado, J. E. Pérez-Fernández, R. F. Jardim y E. Govea-Alcaide, DOI: **10.1016/j.ceramint.2016.08.053**.
- [7]. L. Pérez-Acosta, E. Govea-Alcaide, J.G. Noudem, I.F. Machado, S.H. Masunaga y R.F. Jardim, Ceramics International **42**, (2016) 13248.
- [8]. E. Govea-Alcaide, L. Pérez-Acosta, P. K. Kiyohara y R. F. Jardim, Journal of Nanoparticle Research **17**, (2015) 432.
- [9]. E. Govea-Alcaide, I. García-Fornaris, P. A. Suzuki y R. F. Jardim, Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, DOI: **10.1007/s10948-016-3656-2**.