

ESTUDIO DE LA SINTERIZACION POR PLASMA DE LA PEROVSKITA $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

U. Fuentes Guerrero¹, J. Roa Rojas³, D. Martínez^{2,3}, E. Vera¹, C. A. Parra Vargas^{2,3},
A. Sarmiento Santos¹

(1)Grupo de Superficies Electroquímica y Corrosión. UPTC

(2)Grupo de Física de Materiales. UPTC

(3)Grupo de Física de Nuevos Materiales, Universidad Nacional de Colombia

E-mail: ubefuentes@yahoo.es y asarmiento.santos@uptc.edu.co

RESUMEN

La aplicación de la descarga luminiscente anormal al proceso de sinterización es una técnica reciente que representa disminución en el tiempo requerido para el proceso de sinterización de muestras, tanto metálicas como cerámicas, y un menor consumo de energía, debido a que el calentamiento se realiza en forma directa por el bombardeo de los iones y átomos neutros sobre la superficie del cátodo donde generalmente se localiza la muestra. En este trabajo se estudia la aplicación de la descarga luminiscente anormal de baja presión como método alternativo para realizar la etapa de sinterización del material cerámico $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, se comparan la estructura y la microestructura de muestras sinterizadas en la descarga luminiscente con las de muestras sinterizadas en horno resistivo el cual es comúnmente utilizado para la producción de este tipo de materiales. Para ello se realiza el análisis estructural y morfológico por DRX y SEM, respectivamente, de las muestras obtenidas por los dos procedimientos. Los resultados experimentales permitieron establecer una estructura similar para ambos casos y una menor porosidad superficial en las muestras sinterizadas por plasma. Además, en el proceso de sinterización por plasma se observa una ligera contaminación de la superficie de las muestras debida a la pulverización catódica, la cual es fácilmente eliminada por métodos mecánicos.

Tópico 4: Materiales cerámicos

Palabras claves: Perovskitas, Sinterización, Plasma.

1. INTRODUCCIÓN

El primer sistema superconductor con temperatura crítica superior a la del nitrógeno líquido fue el YBCO [1], razón por la cual se hizo muy atractivo tecnológicamente, siendo identificado como uno de los candidatos más promisorios para aplicaciones en ingeniería eléctrica [2]. Operado a temperatura del nitrógeno líquido (77 K) en presencia de campos magnéticos, no sufre degradación significativa de la corriente superconductora y posee bajos factores de pérdida. Estas características sin embargo, son también extremadamente sensibles al proceso de fabricación, el cual debe ser cuidadoso para que permita producir un material con alta textura y alta capacidad de transportar corriente [3]. El método más conocido en la producción de muestras tipo perovskitas es el de reacción de estado sólido el cual consiste en general de dos etapas, calcinado y sinterizado logrando resultados de alta calidad, pero que involucran bastante tiempo en la producción. La sinterización depende, entre otras variables, de la velocidad de calentamiento, de la temperatura del tratamiento,

de la geometría, el tamaño de partícula, la distribución de tamaños de las mismas y de la naturaleza física, como son la pureza, el coeficiente de difusión y la tensión superficial de los polvos utilizados [4]. El proceso de sinterización requiere de calor para activar la difusión atómica, y convencionalmente éste es suministrado por hornos resistivos. Sin embargo, con el fin de mejorar el desempeño del proceso, la uniformidad y la densificación, se han desarrollado otras técnicas alternativas de sinterización de polvos cerámicos y metálicos. Las técnicas alternativas principales son: sinterización por chispa (SPS), sinterización selectiva por láser (SLS), sinterización por microondas de (MS) y sinterizado por descarga de plasma en DC. Estos nuevos métodos de sinterización hacen la calefacción más rápida y uniforme de la muestra y, en consecuencia una rápida disminución del área de la superficie compactada [5].

En este trabajo mostramos resultados de la síntesis, aplicabilidad y efectividad para producir muestras tipo perovskita cambiando la etapa de sinterizado estándar, por medio de la técnica de la descarga luminiscente anormal de baja presión, durante la etapa de sinterización. Se evalúa la estructura y granularidad de las muestras producidas por la técnica estándar, en horno resistivo, comparándolas con la técnica que utiliza la descarga luminiscente anormal para la etapa de sinterización.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La producción de las muestras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ fue realizada por el método estándar de reacción de estado sólido, a partir de los óxidos precursores polvo Y_2O_3 (99.99%), BaCO_3 (99.9%), CuO (97%), mezclados en proporciones estequiométricas y macerados en un mortero de ágata por un periodo aproximado de 2 horas, la mezcla se compactó en una matriz de doble efecto fabricada en acero inoxidable, en forma de pastillas cilíndricas a una carga de 5 Kg/cm^2 . Las dimensiones de las muestras compactadas fueron de 7 mm de diámetro y alrededor de 5 mm de altura. Después de compactadas, las muestras fueron calcinadas en horno resistivo a 890°C durante 14 horas, para llegar a esta temperatura se utilizó una tasa de calentamiento de $1,9^\circ\text{C/min.}$, y después de calcinadas fueron enfriadas a la misma tasa. Terminada la etapa de calcinación, las muestras fueron maceradas durante 2 horas para posteriormente ser compactadas y finalmente sinterizadas siguiendo el mismo ciclo térmico descrito para la etapa de calcinación. Posteriormente se produjeron otras muestras conservando el procedimiento descrito anteriormente hasta la etapa de calcinado; la etapa de sinterizado fue realizada en el cátodo de descarga luminiscente anormal a una atmósfera de aire con flujo de 0.05 lt/min. , temperatura de 510°C durante un tiempo de 1 hora a una presión de 3 torr, el potencial de la descarga necesaria para ajustar la temperatura fue 310 V en DC. Las dos muestras fueron oxigenadas a una temperatura de 700°C , en atmósfera controlada de oxígeno.

La caracterización estructural se llevó a cabo mediante difracción de rayos X (DRX) en un equipo X'Pertpro PANalytical con la longitud de onda de la línea característica del cobre $K_\alpha=1.54 \text{ \AA}$ y posterior análisis por refinamiento Rietvelt código GSAS [6]. Los difractogramas fueron tomados utilizando la geometría Bragg-Brentano barriéndose el ángulo de 2θ entre 10° y 90° . La microestructura superficial de la muestra se analizó por microscopía electrónica de barrido (SEM) para las muestras sinterizadas por el método de reacción de estado sólido en horno resistivo y para las producidas por el plasma de la descarga luminiscente anormal.

3. Resultados y Discusión

En la figura 1 se muestra el difractograma teórico del compuesto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$, construido por medio del programa PCW23 y que sirvió para confrontar los resultados experimentales.

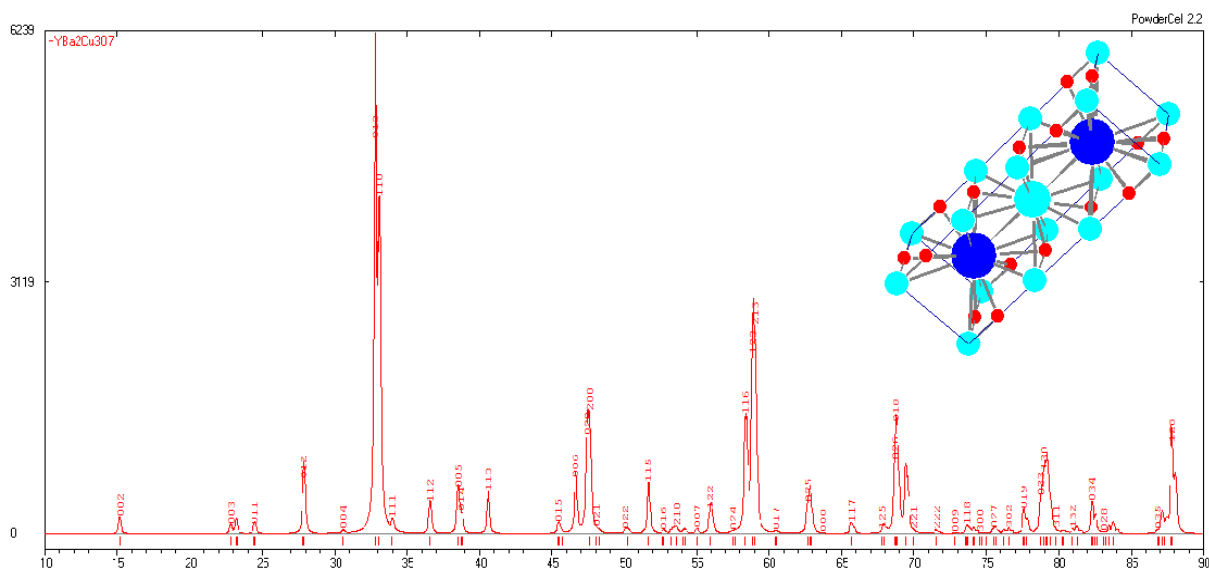


Figura1. Difractograma teórico del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

En la figura 2 se muestran los difractogramas correspondientes a las muestras sinterizadas en horno resistivo, parte superior de la figura, y a las muestras sinterizadas por plasma, parte inferior. Por medio del programa GSAS se logró corroborar que la estructura del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, presente en el difractograma teórico (figura 1), fue obtenida a partir del proceso de sinterización tanto en horno resistivo como por plasma. Para ello fue necesario realizar una confrontación de los difractogramas de la figura 1 (teórico) con los de la figura 2 (experimentales). Los difractogramas fueron refinados por medio del programa GSAS, mediante el cual se logró obtener parámetros cristalográficos de $a = 3.9877 \text{ \AA}$, $b = 4.0976 \text{ \AA}$, $c = 11.9877 \text{ \AA}$, correspondientes a una celda ortorrómbica de tipo perovskita, en los dos tipos de sinterización.

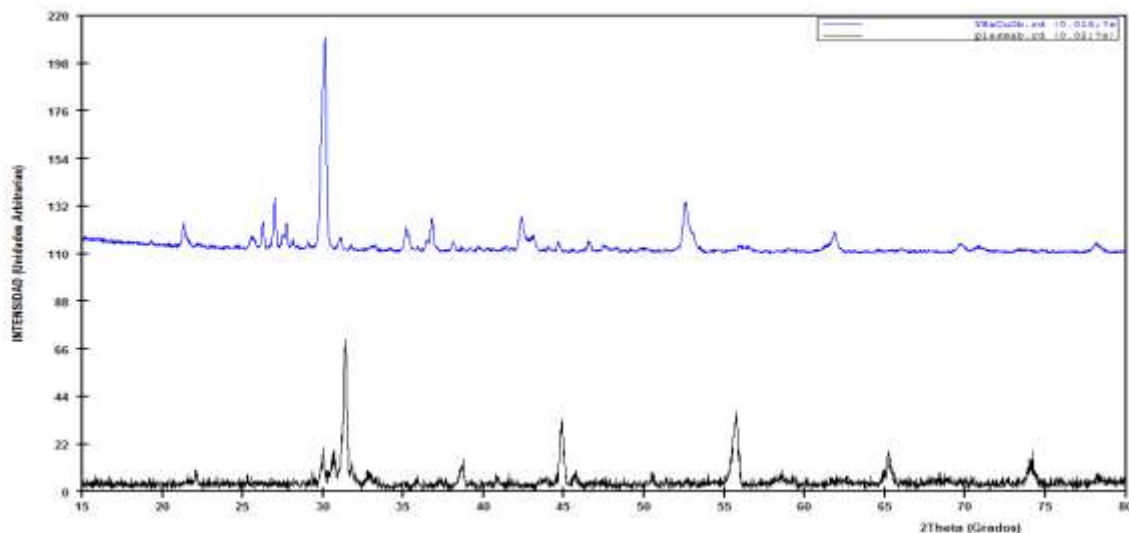


Figura 2. Difractogramas de las muestras sinterizadas en horno resistivo (superior) y por plasma (inferior).

Es de resaltar que, a pesar de realizada a menor temperatura, la etapa de sinterización por plasma permite obtener la misma estructura obtenida por el método usual de sinterización de las muestras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Este hecho se debe a la interacción de las especies activas del plasma con la superficie de la muestra lo cual establece unas nuevas condiciones de equilibrio favorables a la reacción de estado sólido [7].

Comparando el difractograma de las muestras sinterizadas en la descarga luminiscente anormal (figura 2 inferior) con el de la muestra sinterizada en horno resistivo (figura 2 superior), en el difractograma correspondiente a la muestra sinterizada en la descarga luminiscente se pueden observar los picos adicionales para los ángulos 2θ de 45° y 65° , los cuales corresponden a impurezas de hierro provenientes del cátodo de la descarga, los cuales fueron fabricados en acero 1020. Efectivamente, durante el proceso de sinterización en la descarga luminiscente anormal, es inevitable el fenómeno de sputtering por bombardeo de las especies activas del plasma sobre el cátodo [8], y éste se verifica por la aparición de los picos correspondientes al material del cátodo de la descarga. Estas impurezas fueron eliminadas por métodos mecánicos, puliendo la superficie de la muestra suavemente con lija numero 600, hasta obtenerse una muestra libre de impurezas como se muestra en el difractograma de la figura 3, donde no aparecen los picos de difracción correspondientes a la contaminación con material del cátodo. Este hecho demuestra que la contaminación de las muestras por el material del cátodo durante la sinterización por plasma en la descarga luminiscente anormal, es un hecho localizado superficialmente en las muestras.

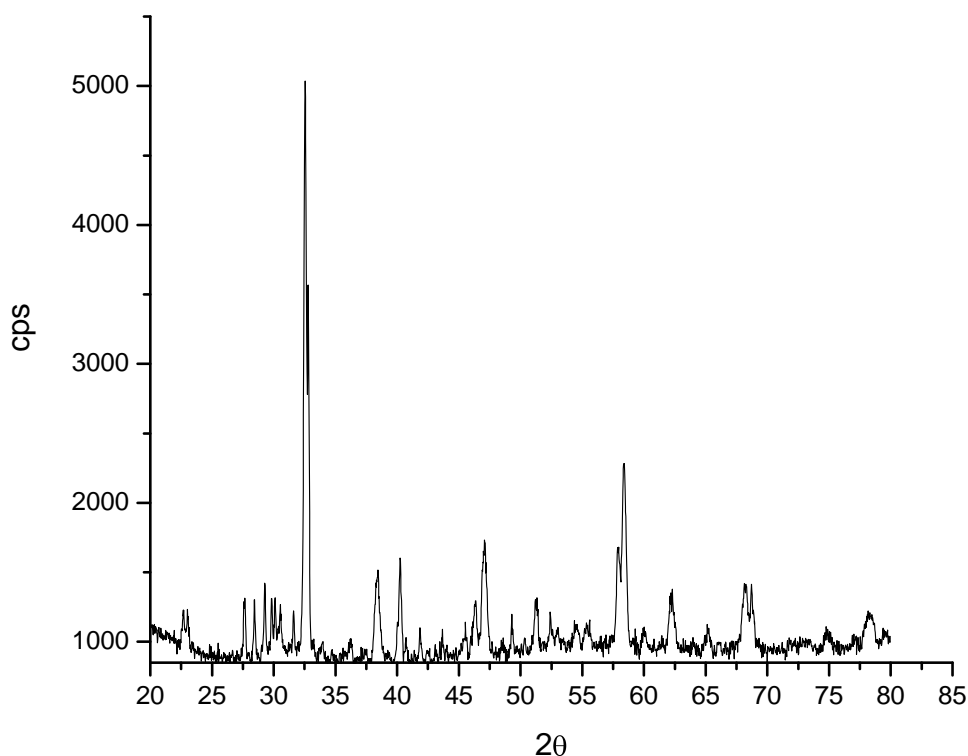


Figura 3. Difractograma de la muestra sinterizada por plasma con la superficie pulida.

En la figura 4 se muestran las imágenes obtenidas por SEM, de la superficie de las muestras sinterizadas en el horno resistivo para 1000 y 5000 aumentos. En las dos micrografías se observa un tamaño de grano uniforme, lo cual indica un proceso de sinterizado satisfactorio semejante al reportado por otros autores para la síntesis del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [9].

En la figura 5 se muestran las imágenes obtenidas por SEM para las muestras sinterizadas en el plasma de la descarga luminiscente anormal para 1000 y 5000 aumentos. En la superficie de estas muestras se observa una mayor continuidad de materia lo cual es más evidente en la figuras 5b. Este hecho permite calificar el estado de sinterización como avanzado, lo cual se refuerza aún más por la menor cantidad de poros y su estructura redondeada, como no ocurre en las muestras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sinterizadas en el horno resistivo (figura 4) y normalmente reportadas en la literatura [9]. La mejor sinterización conseguida en la descarga luminiscente anormal se presenta debido a la activación de la difusión superficial de las muestras por el impacto de las partículas energéticas provenientes de la columna negativa de la descarga [5], además el sputtering y la retrodeposición del material arrancado de la superficie, característicos de la descarga luminiscente [8], promueven la formación de una superficie con porosidad reducida.

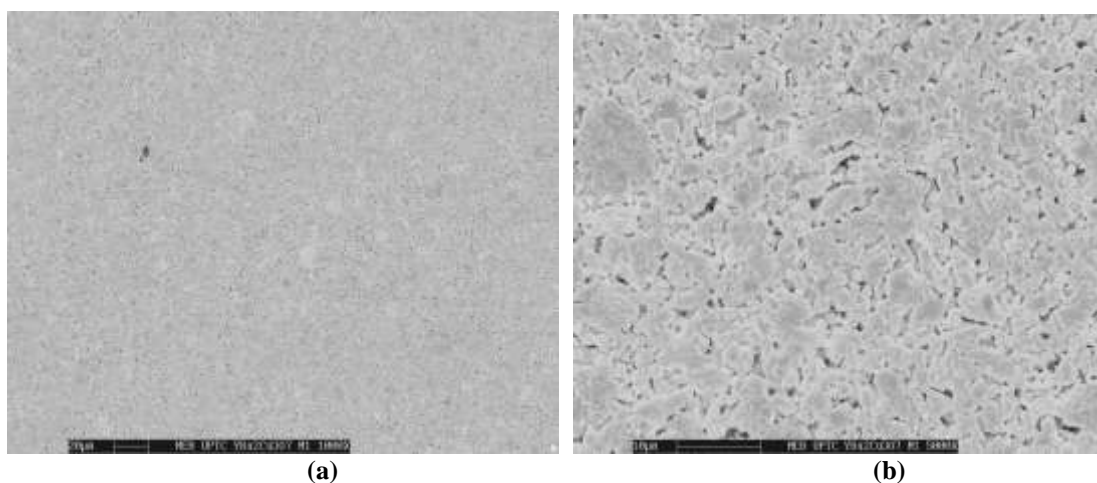


Figura 4. Muestras sinterizadas en horno resistivo: a) 1000x y b) 5000x

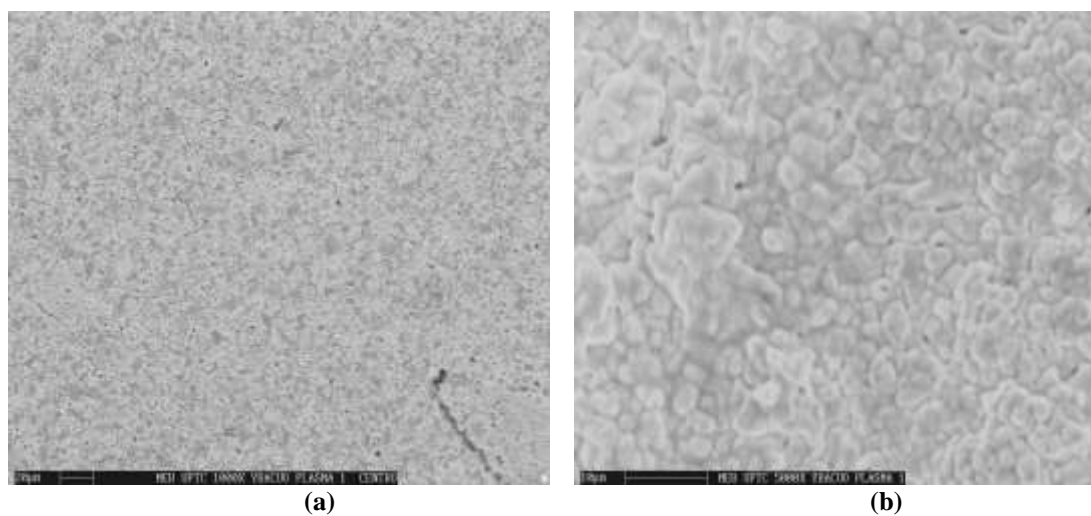


Figura 5. Muestras sinterizadas en la descarga luminiscente: a) 1000x y b) 5000x

4. CONCLUSIONES

Utilizando la descarga luminiscente anormal como método alternativo para la sinterización del material cerámico $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, se consiguió una disminución ostensible del tiempo de sinterización con respecto al método de sinterización en horno resistivo, usualmente utilizado para este tipo de material. La estructura obtenida mediante este método de sinterización es similar a la obtenida en el horno resistivo. La microestructura de las muestras sinterizadas en la descarga luminiscente presenta una mejor continuidad de materia, cerrado y redondeado de poros lo que evidencia un mejor estado de sinterización, respecto a la sinterización en horno resistivo. No obstante en las muestras obtenidas por sinterización vía plasma se encuentran contaminantes provenientes del cátodo de la descarga, dichas impurezas pueden eliminarse fácilmente por medios mecánicos fáciles de implementar. Finalmente, el método de sinterización por plasma se convierte en un método alternativo para la producción de este tipo de materiales cerámicos disminuyendo el tiempo y la temperatura de procesamiento.

REFERENCIAS

1. Z. Supardi, G. Delabouglise, C. Peroz, A. Sin, C. Villard, P. Odier, F. Weiss; *Physica C*, Vol. 386 (2003), p. 296-299.
2. L. Vergnieres, P. Odier, F. Weiss, C-E. Bruzek, J.M. Saugrain; *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 25 (2005), p. 2951-2954.
3. M. Jergel, "Synthesis of High Tc Superconducting Films by Deposition from an Aerosol. Supercond"; *Technol.*, Vol.8 (1995), p. 67-78.
4. Young, Cutler, "Initial sintering with constant rates of heating"; *Journal of the American ceramic Society*, Vol. 53 (1970), No. 12.
5. Jorge Magner Lourenco, "Evolución Microestructural de hierro puro y aleaciones de hierro sinterizado por plasma"; 2004, UFSC, Florianópolis, Brasil.
6. R. A. Young, "The Rietveld Method"; 1993, Oxford University Press.
7. S. Verprék, "Thermodynamic and Kinetic Aspects of Heterogeneous Reactions in a Nonisothermal Low Pressure Plasma"; *IEEE, Transaction, Plasma, Science*, Vol. PS-2 (1974), No. 1, p. 25-33.
8. B. Chapman, "Glow Discharge Processes"; 1980, John Wiley and Sons, Inc.
9. D. Martínez B, C.A. Parra Vargas, D.A. Landínez Téllez, J. Roa-Rojas, *Revista Colombiana de Física*, Vol.40, (2008), No. 1.