

PROCESAMIENTO EN DESCARGA LUMINISCENTE DE LA PEROVSKITA $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

GLOW DISCHARGE PROCESSING OF THE $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ PEROVSKITE

UBEIMAR FUENTES GUERRERO

M Sc (c), Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, ubefuentes@yahoo.es

CARLOS A. PARRA VARGAS

Dr., Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, capava72@gmail.com

ARMANDO SARMIENTO SANTOS

Dr., Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, asarmiento.santos@uptc.edu.co

Recibido para revisar Abril 9 de 2011, aceptado junio 20 de 2011, versión final Julio 19 de 2011

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.

PALABRAS CLAVE: Perovskitas, Sinterización, Descarga luminiscente.

ABSTRACT: The abnormal glow discharge applied to the sintering process is a technique recently used for processing both metallic and ceramic materials. This represents a decrease in the time required for sintering and lower energy consumption. These two facts are due to the reactive species generated in the plasma and because the heating is done directly by the bombardment of ions and neutral atoms on the surface of the sample, which is usually placed on the cathode discharge. In this paper we use the abnormal glow discharge of low pressure as an alternative method for the sintering step of the ceramic $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. The physical properties of samples sintered in glow discharge were compared with the properties of samples sintered in resistive furnace, which is commonly used for production of such materials. Then, a structural analysis is carried out by XRD and microstructural analysis by SEM of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ samples, which were sintered by the two methods. The experimental results allowed to establish a similar structure for both cases and a lower surface porosity in the samples sintered by plasma. In addition, in the plasma sintering process, the samples show a slight contamination of the surface. The contamination is produced due to sputtering of cathode material of the discharge and can be easily removed by mechanical methods (sanding).

KEYWORDS: Perovskites, Sintering, Glow Discharge.

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 superconductor 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 su 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) [5], sinterización selectiva por láser (SLS) [6], sinterización por microondas de (MS) [7] y sinterizado por descarga luminiscente en DC [8]. Estos nuevos métodos de sinterización proporcionan un calentamiento más rápido y uniforme de la muestra.

En este trabajo se presentan resultados de la aplicación de la descarga luminiscente en corriente continua para producir muestras tipo perovskita, cambiando la etapa de sinterizado en horno resistivo [9], por la sinterización en la descarga luminiscente anormal de baja presión. Se evalúa la estructura y la microestructura de las muestras producidas por el método de sinterización estándar, en horno resistivo, comparándolas con las obtenidas utilizando la descarga luminiscente anormal para la etapa de sinterización.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se prepararon muestras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ siguiendo los métodos usuales para el procesamiento de materiales cerámicos [10]. Para ello se utilizaron los óxidos precursores Y_2O_3 (99.99%), BaCO_3 (99.9%) y CuO (97%) en polvo, adquiridos de la Aldrich Inc. Los materiales fueron secados, mezclados en proporciones estequiométricas y macerados en un mortero de ágata por un período de 2 horas. Dicha mezcla se compactó en una matriz cilíndrica de doble efecto, fabricada en acero inoxidable, a una presión 1273,2 MPa, obteniéndose muestras de 8,7 mm de diámetro y de 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 $1,9^\circ\text{C}/\text{min.}$ y después de calcinadas fueron enfriadas a la misma tasa utilizada para el calentamiento. Terminada la etapa de calcinación, las muestras fueron nuevamente maceradas durante 2 horas, obteniéndose un polvo bien fino el cual fue compactado de nuevo y finalmente sinterizado siguiendo el mismo ciclo térmico descrito para la etapa de calcinación. Posteriormente se produjeron otras muestras siguiendo el procedimiento descrito anteriormente hasta la etapa de calcinado. La etapa de sinterizado fue realizada en el cátodo de descarga luminiscente anormal en una atmosfera de aire a una presión de 3 torr y un flujo de 0.05 lt/min. La temperatura de sinterización, después de realizadas pruebas a 850°C (a esta temperatura la muestra sufrió pirolisis en la descarga luminiscente), se eligió en 510°C y para ello fue necesario ajustar el potencial de la descarga en 310 V de DC con una corriente de 140 mA. El tiempo durante el cual se realizó la sinterización fue de 60 min. y también fue establecido después de realizar pruebas a 15 y 30 minutos (a estos tiempos no se observa la formación pura de la estructura de la perovskita característica de este material).

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 Rietveld con el programa PCW23 [11]. Los difractogramas fueron tomados utilizando la geometría Bragg–Brentano barriéndose el ángulo de 2θ entre 10° y 90° . La microestructura superficial de las muestras se analizó por microscopía electrónica de barrido (SEM).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 1 se muestra el difractograma teórico del compuesto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, construido por medio del programa PCW23 y que sirvió para confrontar los resultados experimentales.

En la figura 2 se muestra el difractograma correspondiente a las muestras sinterizadas en horno resistivo (parte superior) y el correspondiente a las muestras sinterizadas por plasma (parte inferior). Por medio del programa GSAS se realizó el refinamiento Rietveld se comprueba que la estructura del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ presentada en el difractograma teórico

(figura 1), fue obtenida en las muestras procesadas tanto en horno resistivo como por plasma. Para ello fue necesario realizar una confrontación del difractograma de la figura 1 (teórico) con los de la figura 2 (experimentales) y realizar el refinamiento Rietveld por medio del programa GSAS. Así, se obtuvo los parámetros cristalográficos mostrados en la tabla 1, correspondientes a una celda ortorrómbica de tipo perovskita para los dos tipos de sinterización.

Tabla 1. Parámetros estructurales obtenidos a través del proceso de refinamiento.

Muestra	a(Å)	b(Å)	c(Å)	X ²	v(Å ³)
Horno R	3,84005	3,88469	11,67950	2.130	174,227
Plasma	3,87986	3,83309	11,67569	1,859	173,639

Es de resaltar que, a pesar de realizada a menor tiempo y temperatura, la etapa de sinterización por plasma permite obtener la misma estructura obtenida por el método usual de sinterización de las muestras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

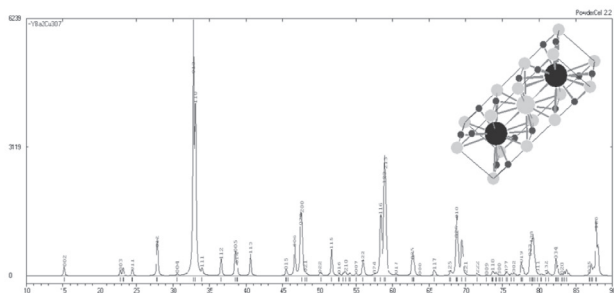


Figura 1. Difractograma teórico del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

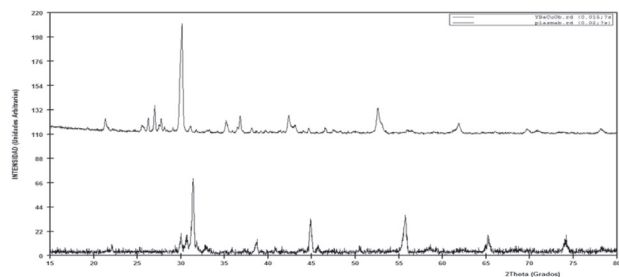


Figura 2. Difractogramas de las muestras sinterizadas en horno resistivo (superior) y sinterizadas por plasma (inferior).

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 que favorecen la reacción de estado sólido [12]. También es importante resaltar que dicha interacción superficie de la muestra-atmósfera no está presente en la sinterización en horno resistivo.

Los difractogramas de las muestras sinterizadas por los dos métodos presentan picos adicionales a los correspondientes a la estructura del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ mostrado en el difractograma teórico de la figura 1, por ejemplo alrededor del ángulo 2θ de 30° . Estos picos corresponden a otras fases presentes en cantidad minoritaria como lo son el BaCuO_2 (8%) y el Y_2BaCuO_z (6%), donde “z” es un número no definido.

Comparando el difractograma de las muestras sinterizadas en horno resistivo mostrado en la parte superior de la figura 2 con el de la muestra sinterizada en la descarga luminiscente anormal mostrado en la parte inferior de la figura 2, en este último se observan picos adicionales en los ángulos 2θ de 45° y 65° . Estos picos corresponden a impurezas de hierro provenientes del cátodo de la descarga, el cual fue fabricado 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 [13], 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 número 600, hasta obtenerse una muestra libre de impurezas. Esto fue verificado por DRX, realizada después de lijada la superficie de la muestra, donde se observó la ausencia de los picos de difracción correspondientes a la contaminación con el material del cátodo. Este hecho permite deducir que la contaminación de las muestras por el material del cátodo, durante la sinterización por plasma en la descarga luminiscente anormal, no es un hecho volumétrico sino localizado superficialmente.

En la figura 3 se muestran las imágenes obtenidas por SEM, de la superficie de las muestras sinterizadas en el horno resistivo para 5000 aumentos. En la micrografía 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 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [14].

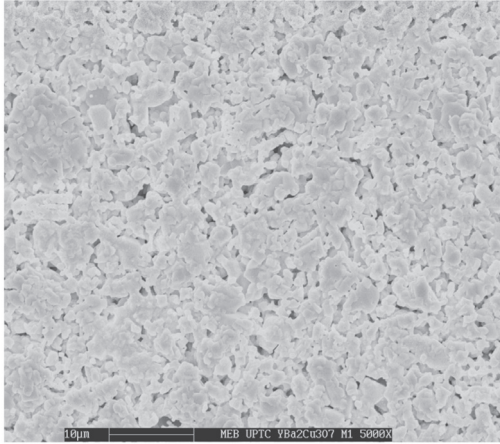


Figura 3. Muestra sinterizada en horno resistivo (5000x)

En la figura 4 se muestra la imagen obtenida por SEM para las muestras sinterizadas en el plasma de la descarga luminiscente anormal para 5000 aumentos. En la superficie de estas muestras se observa una menor porosidad comparada con la observada en la figura 3. 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 5) y normalmente reportadas en la literatura [14]. 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 [8], además el sputtering y la retrodeposición del material arrancado de la superficie, característicos de la descarga luminiscente [13], promueven la formación de una superficie con porosidad reducida.

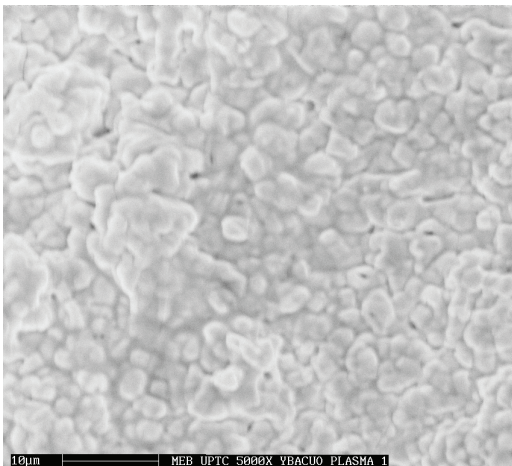


Figura 4. Muestra sinterizada en la descarga luminiscente (5000x)

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 obtuvo una estructura similar a la obtenida mediante el método de sinterización en horno resistivo, usualmente utilizado para este tipo de material. Mediante la sinterización por plasma, también se consigue una disminución ostensible del tiempo y temperatura de sinterización con respecto al método de sinterización en 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] Supardi, Z., Delabouglise, G., Peroz, C., SIN, A., Villard, C., Odier, P. and Weiss, F., *Physica C*, 386, pp. 296-299, 2003.
- [2] Vergnieres, L., Odier, P., Weiss, F., Bruzek, C-E., and Saugrain, J. M., *Journal of the European Ceramic Society*, 25, pp. 2951-2954, 2005.
- [3] Jergel, M., *Synthesis of High Tc Superconducting Films by Deposition from an Aerosol. Supercond, Technol.*, 8, pp. 67-78, 1995.
- [4] Cutler, Y., *Initial sintering with constant rates of heating, Journal of the American ceramic Society*, 53, No. 12, 1970.
- [5] Gao, N. F., LI, J. T., Zhang, D. and Miyamoto, Y., *Rapid synthesis of Ti_3SiC_2 by Spark Plasma Sintering, Journal of the European Ceramic Society*, 22, pp. 2365-2370, 2002.
- [6] Yang, J., Bin, H., Zhang, X., and Liu, Z., *Fractal scanning path generation and control system for selective laser sintering (SLS), International Journal of Machine Tool & Manufacture*, 43, pp. 236-300, 2003.
- [7] Thakur, O. P., Prakash, C. and Agrawal, D. K., *Dielectric*

Behavior of $\text{Ba}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{TiO}_3$ Ceramic Sintered by Microwave, *Materials Science & Engineering B*, 96, pp. 221-225, 2002.

[8] Batista, V. J., Binder, R., Klein, A. N. and Muzart, J. L. R., Sintering Iron Using Abnormal Glow Discharge, *The International Journal of Powder Metallurgy*, 34, No. 8, pp. 55-62, 1998.

[9] Chu, C. W., et al. Phys. Superconductivity at 93 K in a New Mixed-Phase Y-Ba-Cu-O Compound System at Ambient Pressure. *Physical Review Letters*, 58, pp. 908-910, 1987.

[10] Reed, J. S., *Principles of Ceramic Processing*, New York: Editorial John Wiley and Sons, Inc., Segunda Edición, 1995.

[11] Young, R. A., *The Rietveld Method*, Oxford University Press, 1993.

[12] Verprěk, S., Thermodynamic and Kinetic Aspects of Heterogeneous Reactions in a Nonisothermal Low Pressure Plasma, *IEEE, Transaction, Plasma, Science, PS-2*, pp. 25-33, 1974.

[13] Chapman, B., *Glow Discharge Processes*, John Wiley and Sons, Inc., 1980.

[14] Martínez, B. D., Parra Vargas, C.A., Landínez Téllez, D. A. and Roa-Rojas, J., *Revista Colombiana de Física*, 40, No. 1. 2008.