

Superconductores de alta temperatura crítica $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ altamente texturados: propiedades mecánicas

J. Y. PASTOR, P. POZA Y J. LLORCA

Departamento de Ciencia de Materiales. Universidad Politécnica de Madrid. E.T.S.I. de Caminos. Ciudad Universitaria, E-28040-Madrid.

En este trabajo se han estudiado las propiedades mecánicas de fibras superconductoras $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ fabricadas por solidificación direccional inducida por láser y crecidas a distintas velocidades. Se realizaron ensayos de tracción directa e indirecta (ensayo brasileño para evaluar la resistencia a tracción en las direcciones longitudinal y transversal respecto a la c del crecimiento). El módulo elástico de las fibras en la dirección longitudinal se obtuvo midiendo la frecuencia fundamental de resonancia en flexión y se realizaron ensayos de flexión para comparar con los resultados disponibles en la literatura. El trabajo se completa con el estudio de las secciones longitudinales y transversales del material sin ensayar y el análisis fractográfico de las probetas rotas. Las fibras resultaron altamente anisótropas siendo su resistencia en la dirección transversal muy baja, debido a la fractura por clivaje de los planos perpendiculares al eje c . El grado de anisotropía y la resistencia a tracción en la dirección longitudinal aumentaron al disminuir la velocidad de crecimiento mientras que la resistencia mecánica en la dirección transversal disminuyó. Este comportamiento se debió a diferencias en la distribución de la porosidad y a la alineación de los granos.

Palabras clave: superconductores de alta temperatura crítica, propiedades mecánicas, anisotropía

Textured $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ high temperature superconductors: mechanical properties

The mechanical properties of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ superconductor fibres processed by laser-induced directional solidification at different growth rates were studied. Tensile and diametral compression (Brazilian test) tests were performed to analyse the longitudinal and transversal strength. The elastic modulus was determined using the flexural vibration resonance method. Flexure tests were also carried out to compare with the literature data. In addition, polished sections of the as-received fibres and the fracture surfaces of the broken samples were analysed in the scanning electron microscope. The fibres were highly anisotropic and the transverse fibre strength was very low due to the early failure by cleavage of the grains perpendicularly to the c axis. The degree of anisotropy and the longitudinal strength increased as the fibre growth rate decreased while the transverse strength followed the opposite trend. This behaviour was due to changes in the porosity and the alignment of the crystals along the fibre axis.

Keywords: high temperature superconductors, mechanical properties, anisotropy

1. INTRODUCCIÓN

La utilización de superconductores cerámicos de alta temperatura crítica (SCAT) en aplicaciones tecnológicas como limitadores de corriente o sensores de nivel en líquidos criogénicos está limitada por sus reducidas propiedades mecánicas. La resistencia a flexión de materiales superconductores $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO) fabricados por sinterización está comprendida entre 20 y 90 MPa y la tenacidad de fractura es del orden de $1.0\text{-}2.0 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ (1-3).

Estos valores tan bajos se deben a la porosidad y a la formación de microgrietas durante el enfriamiento desde la temperatura de sinterización. Las propiedades mecánicas medidas en superconductores $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (BSCCO 2212) resultaron incluso inferiores (3 y 4) ya que los granos crecen en forma de placas dificultando la densificación. La resistencia a flexión de estos materiales mejora considerablemente (hasta 120-190 MPa para YBCO y del orden de 90 MPa para BSCCO 2212) cuando se fabrican mediante otras rutas que reducen la porosidad, como la extrusión (5), el prensado isostático en caliente (6) o la forja (7). Mejoras similares se han observado en otros superconductores $\text{Bi}(\text{Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ fabricados por prensado en caliente (8) y forja (4) con valores de la resistencia a flexión de 110 MPa y 135 MPa, respectivamente.

Los superconductores BSCCO fabricados mediante estos métodos son muy anisótropos. Los granos, con estructura ortorrómbica, crecen en forma de placas paralelas a los planos ab , orientados en dirección perpendicular a la presión externa (7 y 8). Esta estructura altamente texturada es beneficiosa para las propiedades superconductoras porque la densidad de corriente en los planos ab es muy superior a la medida en la dirección c . Por otra parte se ha observado un comportamiento mecánico anisótropo en materiales superconductores BSCCO que rompen fácilmente por clivaje en los planos perpendiculares a la dirección c . Sin embargo, el grado de anisotropía no se ha podido cuantificar porque los datos disponibles sobre la resistencia mecánica de estos materiales se han medido exclusivamente en ensayos de flexión.

En este trabajo se ha evaluado la resistencia mecánica en las direcciones longitudinal y transversal de fibras superconductoras BSCCO 2212 altamente texturadas fabricadas por fusión zonal inducida por láser (9). La caracterización mecánica se completó con la medida del módulo elástico y la resistencia a flexión. Finalmente se analizaron los micromecanismos de rotura mediante el estudio metalográfico de las secciones longitudinales y transversales y el análisis fractográfico de las probetas ensayadas.

2. MATERIALES

Los materiales estudiados en esta investigación fueron fibras superconductoras BSCCO 2212 altamente texturadas de aproximadamente 2 mm de diámetro y 10 cm de longitud fabricadas mediante fusión zonal inducida por láser (9). Como materiales de partida se utilizaron polvos de Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 y CuO mezclados en cantidades adecuadas para obtener una estequiometría ideal. La mezcla se calcinó a 1073 K durante 12 horas y a continuación se prensó isostáticamente en frío dentro de tubos de látex para formar barras cilíndricas. Las barras se transformaron en fibras texturadas mediante un láser Nd:YAG focalizado de forma simétrica alrededor de las barras en aire seco. La temperatura crítica para la transición superconductor estimada mediante medidas magnéticas fue del orden de 90 K y la corriente crítica en la dirección longitudinal, a 77 K y en ausencia de campo exterior, estuvo comprendida entre 2 kA/cm² y 3.5 kA/cm². El proceso de fabricación por fusión zonal inducida por láser está descrito en 9 y 10.

Se utilizaron tres velocidades de crecimiento que dieron lugar a diferentes grados de anisotropía: 10 mm/hora (material A), 30 mm/hora (material B) y 70 mm/hora (material C). Los granos de las fibras superconductoras crecieron con los planos *ab* orientados en la dirección de crecimiento y con un espesor del orden de 0.2 mm en la dirección perpendicular *c*. Estos granos se agruparon en dominios con un espesor del orden de varias micras y se observó cierta porosidad en la intersección de dichos dominios (figura 1a). El análisis de la sección transversal mostró como los granos aparecían orientados aleatoriamente en la dirección radial (figura 1b).

La densidad de cada material se midió por el método de Arquímedes en etanol utilizando fibras de 15 mm de longitud y los resultados se presentan en la Tabla I. La densidad aumentó al disminuir la velocidad de crecimiento, llegando a alcanzar el 95 % de la densidad teórica de los superconductores BSCCO 2212 (6.6 g/cm³) para la velocidad más lenta. Esto se debió, en gran medida, a la mejor alineación de las fibras en la dirección longitudinal para velocidades de crecimiento lentas que redujo los poros en la intersección de granos mal alineados (11). Por otra parte, las burbujas atrapadas en el material fundido durante el procesado pudieron escapar más fácilmente al reducir la velocidad de crecimiento y disminuyó la fracción volumétrica de poros.

3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

La resistencia mecánica de los tres materiales superconductores en las direcciones longitudinal y transversal se midió en una máquina de ensayos electromecánica. Se realizaron al menos dos ensayos para caracterizar la resistencia a tracción en la dirección longitudinal empleando fibras de 30 mm de longitud. Los extremos de las fibras se introdujeron en sendas cabezas de aluminio cilíndricas perforadas con una cavidad 0.1 mm mayor que el diámetro de la fibra. Los superconductores se fijaron a estas cavidades con cianocrilato dejando una distancia libre de ensayo de 10 mm. El conjunto formado por las probetas a ensayar y las cabezas metálicas se acopló al puente de la máquina de ensayos y a la célula de carga mediante cordones de nylon. De este modo se obtuvo un sistema de carga muy flexible que permitió asegurar que las tensiones de flexión o torsión en los materiales ensayados eran despreciables. Los ensayos se realizaron en control de posición con una velocidad de desplazamiento del puente de 2 mm por minuto. El módulo elástico dinámico de las fibras en la dirección longitudinal se obtuvo midiendo la frecuencia fundamental de vibración en flexión sobre fibras de 30 mm de longitud.

La resistencia mecánica en la dirección transversal se obtuvo

TABLA I. DENSIDAD DE LAS FIBRAS SUPERCONDUCTORAS.

	Material A	Material B	Material C
ρ (g/cm ³)	6.26±0.01	6.20 ±0.02	5.97±0.04

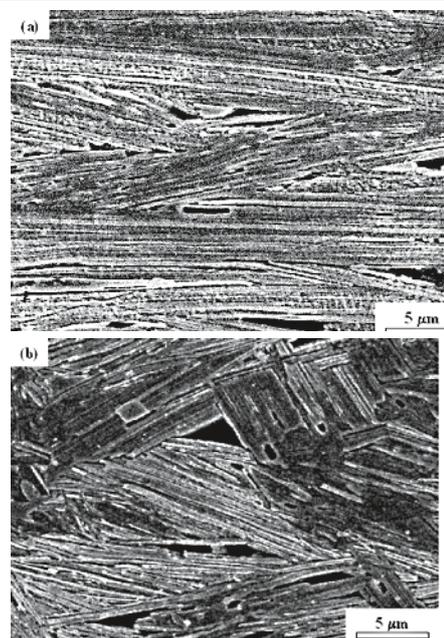


Figura 1. Micrografía de la microestructura de la fibra A (crecida a 10 mm por hora). a) Sección longitudinal. b) Sección transversal.

por el ensayo de compresión diametral (ensayo brasileño), utilizado habitualmente para caracterizar la resistencia a tracción de materiales cerámicos. Se cortaron discos de 1.2 mm de espesor y se sometieron a compresión diametral entre dos placas cerámicas rígidas. Los ensayos se realizaron en control de posición con una velocidad de desplazamiento del puente de 12 mm por minuto. Para un material elástico y lineal y considerando que el área de contacto entre las placas rígidas y la probeta es muy pequeña (comparada con el diámetro del disco, *D*), la tensión de tracción en la dirección perpendicular al diámetro comprimido es una constante a lo largo del diámetro y viene dada por

$$\sigma = \frac{2P}{\pi DB} \quad (1)$$

donde *P* es la carga de compresión aplicada y *B* el espesor del disco. Aunque la carga de compresión es bastante mayor que la de tracción, los discos se rompen a lo largo del diámetro porque la resistencia a tracción de materiales cerámicos es muy inferior a la resistencia a compresión. Se ensayaron al menos 9 discos sobre cada tipo de fibras.

La caracterización mecánica de estos materiales se completó con tres ensayos de flexión en tres puntos realizados sobre cada tipo de fibras. Estos resultados permitieron comparar las propiedades de estos superconductores con los datos disponibles en la literatura (1-8). Se utilizó una distancia entre apoyos de 5 mm y los ensayos se realizaron en control de carga a una velocidad de 10 N por minuto. La resistencia a flexión se evaluó a partir de la carga máxima de acuerdo con la teoría de la resistencia de materiales para vigas elásticas de sección circular.

Las superficies de fractura de las probetas ensayadas en los tres modos descritos se estudiaron en un microscopio electróni-

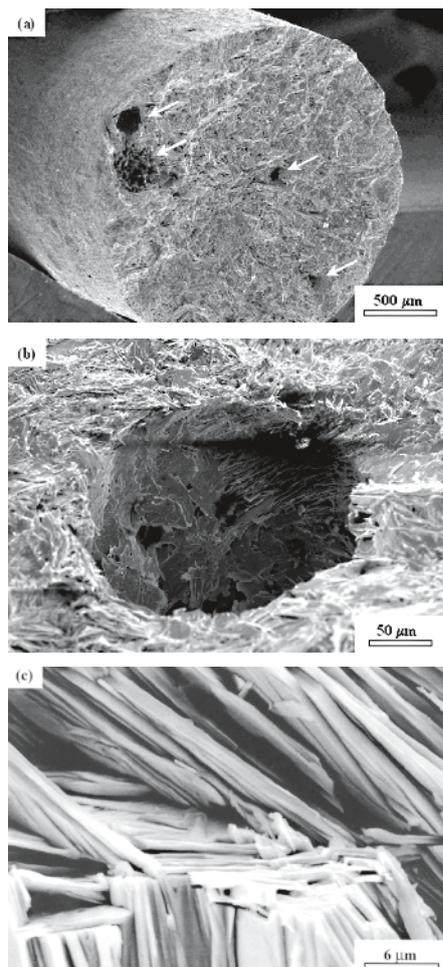


Figura 2. Superficie de fractura de las fibras rotas a tracción en la dirección longitudinal. a) Aspecto general a bajo número de aumentos. b) Detalle de un poro de forma esférica. c) Granos delaminados dentro de un dominio.

TABLA II. PROPIEDADES MECÁNICAS.

Velocidad de crecimiento (mm/hora)	E ₁ (GPa)	σ _l (MPa)	σ _t (MPa)	σ _r (MPa)
Material A-10	101±6	43±3	7.5±0.6	139±14
Material B-30	101±3	34±2	6.4±0.3	120±7
Material C-70	93±4	26±1	10.9±0.4	117±3

co de barrido JEOL JSM-6300 para analizar los mecanismos de rotura dominantes. Además, las secciones longitudinales y transversales de los materiales sin ensayar se pulieron y atracaron químicamente a 300 K durante 60 segundos con una mezcla de 99% 2-butoxietanol y 1 % ácido perclórico al 60% para mostrar su microestructura en el microscopio electrónico de barrido (figura 1).

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los valores medios de la resistencia a flexión, σ_f, de las fibras superconductoras y la resistencia a tracción en las direcciones longitudinal, σ_l, y transversal, σ_t, con sus correspondientes errores estándar se presentan en la tabla II junto con los valores del módulo elástico dinámico medidos por el método de resonancia. La resistencia a flexión de los superconductores

procesados por fusión zonal inducida por láser fue similar o mejor que la obtenida para otros materiales BSCCO altamente texturados (7 y 8). La resistencia a tracción de las barras fue muy inferior a la resistencia a flexión en todos los casos. Este resultado es habitual en materiales cerámicos frágiles donde la tensión de rotura viene determinada por el defecto de mayor tamaño donde se inicia la fractura. El volumen de material sometido a la máxima tensión es mayor en tracción que en flexión, y por tanto, también lo es la probabilidad de encontrar un defecto más grande. Finalmente, los ensayos brasileños pusieron de manifiesto la anisotropía en el comportamiento mecánico de las fibras. Los valores de la resistencia a tracción en la dirección transversal fueron muy inferiores a los encontrados en la dirección longitudinal.

La velocidad de crecimiento de las fibras apenas influyó en la resistencia a flexión, aunque el valor medio y la dispersión aumentaron ligeramente al disminuir la velocidad de crecimiento. Por el contrario, la resistencia a tracción en las direcciones longitudinal y transversal fue muy sensible a la velocidad de crecimiento de las fibras. La resistencia a tracción aumentó en torno al 65% en la dirección longitudinal y se redujo más de un 30% en la dirección transversal al disminuir la velocidad de crecimiento de 70 mm/hora a 10 mm/hora. En consecuencia, el grado de anisotropía de las fibras, definido como σ_l/σ_t, aumentó de 2.4 a 5.7.

Las superficies de fractura de las fibras ensayadas a tracción en la dirección longitudinal resultaron macroscópicamente planas revelando la presencia de poros al observarlas a bajo número de aumentos (figura 2a). Estos poros de forma redondeada (figura 2b) probablemente se formaron al quedar atrapadas burbujas durante la solidificación de la fibra. La rotura del material se produjo cuando los dominios formados por granos alineados en la dirección de crecimiento se rompieron perpendicularmente al eje de carga. Los granos individuales dentro de cada dominio se delaminaron durante la deformación de los superconductores mostrando su estructura hojosa (figura 2c).

Esta última observación pone de manifiesto la baja cohesión entre los granos a lo largo del eje c que dio lugar a los valores tan reducidos de la resistencia a tracción en la dirección transversal. Las superficies de fractura de las probetas ensayadas bajo compresión diametral también resultaron macroscópicamente planas. Un análisis más detallado mostró regiones rugosas y lisas, de tamaño similar al de los dominios, que aparecían a lo largo de la superficie de fractura (figura 3a). Las zonas lisas se formaron por clivaje de los granos entre capas de Bi₂O₂ formadas por dos láminas paralelas de BiO (figura 3b). Los enlaces Bi-O entre capas adyacentes se encuentran altamente distorsionados dando lugar a un espaciado entre capas extremadamente grande (del orden de 0.32 nm) que reduce las fuerza de atracción entre láminas y facilita su decohesión (12). Las zonas rugosas se relacionan con dominios fracturados que sobresalieron de la superficie de fractura con aspecto similar al observado en las probetas ensayadas en la dirección longitudinal. El proceso de fractura en la dirección transversal comenzó a cargas muy bajas al nuclearse grietas por la decohesión de láminas Bi₂O₂ con el eje c paralelo a la dirección de la tensión transversal de tracción. La rotura final de la estructura se produjo por la propagación de estas grietas a través de los dominios dispuestos con el eje c perpendicular a la tensión de tracción.

La resistencia a tracción en la dirección longitudinal aumentó al disminuir la velocidad de crecimiento de la fibra por dos razones. En primer lugar, la fracción volumétrica de poros esféricos observados en la superficie de fractura disminuyó con la velocidad de crecimiento. Estos defectos actúan como concentradores de tensiones reduciendo el nivel de carga necesario

para iniciar la rotura. Por otra parte, el alineamiento de los granos que forman los dominios con el plano *ab* paralelo al eje de la fibra mejoró al reducirse la velocidad de crecimiento (11). Este hecho se reflejó, al menos cualitativamente, en el análisis de la sección longitudinal de las fibras en el microscopio electrónico de barrido, aunque no pudo realizarse un estudio cuantitativo debido al escaso contraste entre los dominios. Una prueba indirecta del mejor alineamiento de los dominios en el material A puede encontrarse en los valores del módulo de Young. Los módulos elásticos de un monocristal de superconductor BSCCO 2212 a lo largo del plano *ab* y de la dirección *c* son respectivamente 101 GPa y 44 GPa (13). Los módulos elásticos de los materiales A y B fueron similares al valor del monocristal en el plano *ab*, mientras que el valor de E_1 para el material C resultó ser un 10 % menor.

El razonamiento anterior también explica los resultados de la resistencia a tracción en dirección transversal, que se redujeron al disminuir la velocidad de crecimiento. El menor valor de σ_t se obtuvo para los materiales A y B donde la alineación de los planos *ab* con el eje de la fibra fue mejor y la dirección cristalográfica *c* resultó orientada en la dirección transversal. Según los resultados del módulo de Young el alineamiento fue similar en ambos materiales y es de resaltar que la resistencia a tracción en la dirección transversal también lo fue. Por el contrario, el grado de alineamiento fue peor para el material C y esta fibra presentó el valor más alto de σ_t .

5. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha estudiado la resistencia a tracción, en las direcciones longitudinal y transversal, y la resistencia a flexión de SCAT altamente texturados $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ fabricados mediante fusión zonal inducida por láser a diferentes velocidades de crecimiento. La resistencia a flexión de las fibras estudiadas fue comparable e incluso mayor que las medidas en otros superconductores BSCCO fabricados por sinterización bajo presión. Las fibras resultaron ser muy anisótropas: la resistencia a tracción en la dirección longitudinal estuvo comprendida entre 26 y 43 MPa mientras que esta magnitud se encontraba entre 6 y 11 MPa en la dirección transversal. El grado de anisotropía aumentó al disminuir la velocidad de crecimiento. La reducida resistencia a tracción en la dirección transversal se debió a la fractura por clivaje entre capas de Bi_2O_2 formadas por dos láminas paralelas de BiO orientadas perpendicularmente al eje *c* del cristal.

La resistencia a tracción en la dirección longitudinal aumentó al disminuir la velocidad de crecimiento debido principalmente a la reducción de la fracción volumétrica de poros formados por burbujas atrapadas durante la solidificación del material. Por otra parte, el alineamiento de los planos *ab* paralelamente al eje de la fibra mejoró al reducir la velocidad de crecimiento. Los planos *ab* se caracterizan por un enlace fuerte y este hecho contribuyó a aumentar la resistencia de la fibra en la dirección longitudinal. Por el contrario la dirección *c* se caracteriza por un enlace débil y quedó orientada en la dirección transversal disminuyendo la resistencia a tracción del superconductor en esa dirección.

6. AGRADECIMIENTOS

Los materiales estudiados en esta investigación fueron fabricados por J. C. Díez y L. A. Angurel en el Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón. Esta investigación fue parcialmente financiada por CICYT (MAT97-0673-C02 y 2FD97-546C04-03) y Red Eléctrica de España (proyecto REE-ID-97017).

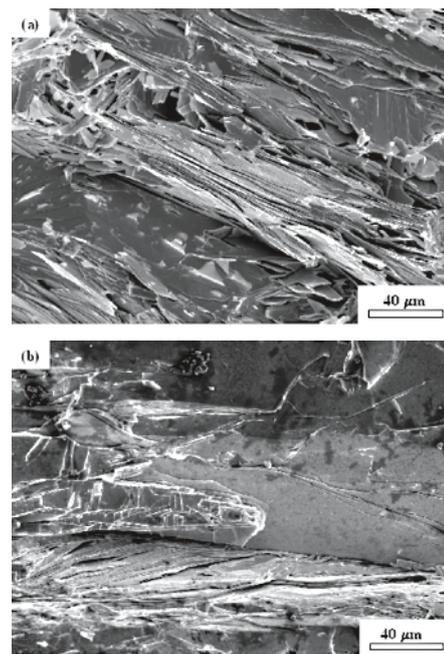


Figura 3. Superficie de fractura de las fibras rotas en el ensayo de compresión diametral. a) Zonas lisas y rugosas. b) Detalle de una zona lisa formada por el clivaje de granos orientados con el eje *c* paralelo a la tensión de tracción.

7. REFERENCIAS

1. J. P. Singh, H. J. Leu, R. B. Poppel, E. Van Voorhees, G. T. Goudley, K. Winsley y D. Shui, "Effect of silver and silver oxide additions on the mechanical and superconducting properties of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ superconductors", *J. Appl. Phys.*, **66** (7), 3154-3159 (1989).
2. K. C. Goretta, M. L. Kullberg, D. Bä, G. A. Risch y J. L. Routbort, "Fracture toughness of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ containing $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ and ZrO_2 ", *Supercond. Sci. Technol.*, **4**, 544-547 (1991).
3. J. Joo, J. P. Singh, T. Warzynki, A. Grow y R. B. Poeppel, "Role of silver additions on mechanical and superconducting properties of high- T_c superconductors", *Appl. Supercond.*, **2** (6), 401-410 (1994).
4. K. C. Goretta et al., "Processing and properties of bulk BiSrCaCuO superconductors", *Appl. Supercond.*, **2** (6), 411-415 (1994).
5. J. P. Singh, R. A. Guttschow, J. T. Dusek y R. B. Poppel, "Role of Po_2 in microstructural development and properties of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ superconductors", *J. Mater. Res.*, **7** (9), 2324-2332 (1992).
6. C.-Y. Chu, J. L. Routbort, N. Chen, A. C. Blondo, D. S. Kupperman y K. C. Goretta, "Mechanical properties and texture of dense polycrystalline $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ ", *Supercond. Sci. Technol.*, **5**, 306-312 (1992).
7. K. C. Goretta, M. E. Loomans, L. J. Martin, J. Joo, R. B. Poppel y N. Chen, "Fracture of dense, textured $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ ", *Supercond. Sci. Technol.*, **6**, 282-286 (1993).
8. N. Murayama, Y. Kodama, S. Sakaguchi y F. Wakai, "Mechanical strength of hot-pressed Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O superconductor", *J. Mater. Res.*, **7** (1), 34-37 (1992).
9. L. A. Angurel, J. C. Díez, E. Martínez, J. I. Peña, G. F. de la Fuente y R. Navarro, "Growth rate effects on thin $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ textured rods", *Physica C*, **302**, en imprenta.
10. G. F. de la Fuente, Díez J. C., L. A. Angurel, J. I. Peña, A. Sotelo y R. Navarro, "Wave length dependance in laser floating zone processing. Acase study with Bi-Sr-Ca-Cu-O superconductor", *Adv. Mater.*, **7** (10), 853-856 (1995).
11. E. Martínez, "Imanación y corrientes críticas en fibras gruesas BSCCO: texturado y anclaje de flujo", Tesis doctoral, Universidad de Zaragoza, (1997).
12. J. Y. Pastor, P. Poza y J. Llorca, "Mechanical properties of textured $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ high temperature superconductors", *J. Am. Ceram. Soc.*, en imprenta (1999).
13. P. Venugopal Reddy, "Elastic behaviour of some high T_c superconductors", pp. 69-123 en "Studies of high temperature superconductors", vol. 19, Nova Science Publishers, New York (1996).

Recibido: 19.10.00

Aceptado: 22.09.00