

OBTENCION DEL ÓXIDO CERÁMICO $(Y_{0,8}Ca_{0,2})Ba_2Cu_3O_7$ POR EL MÉTODO SOL-GEL

Ana M. Osorio, Ángel Bustamante, Juan A. Feijóo, Marta Bravo, J.C. González, Rosa Aguirre, María H. Carhuancho, Óscar Cornejo, Óscar Ninán, Elvira Becerra, Rosa Lengua, Jeyssi Suárez, Marcos Zorrilla.

Facultad de Química e Ingeniería Química - Facultad de Ciencias Físicas.
Universidad Nacional Mayor de San Marcos.

RESUMEN

Sobre la base del cerámico superconductor $YBa_2Cu_3O_7$ obtenido por el proceso SOL-GEL¹ cuya temperatura crítica alcanzada fue 92 K, se ha sintetizado una nueva estructura dopada con calcio, en la que el Ytrio fue reemplazado por el calcio en proporción estequiométrica Y:Ca = 0,8: 0,2. Los precursores obtenidos a base de oxalatos fueron modificados estequiométricamente con nitrato de calcio, la matriz obtenida fue tratada térmicamente entre 860 °C y 880 °C.

La caracterización se ha llevado a cabo a través de la técnica de Difracción de Rayos X obteniéndose superconductores que presentan un alto grado de cristalinidad y una buena correspondencia en sus estructuras cristalinas y la fase superconductor.

Palabras clave: Cerámico superconductor, sol-gel, $YBaCuO$.

ABSTRACT

On the base of the ceramic superconductor $YBa_2Cu_3O_7$ obtained by SOL-GEL¹ process whose critic temperature reached was 92 K. A new doped structure has been synthesized with calcium, in which the Ytrio has been replaced by the calcium in stoichiometry proportion Y:Ca = 0,8: 0,2. The precursors obtained with the help of oxalate stoichiometry have been modified with calcium nitrate. The obtained matrix was treated thermally 860 °C and 880 °C.

The characterization has been carried through the technique of X Rays Diffraction obtained showed that the obtained materials present a high crystalline grade and a good correspondence in their crystalline structures corresponding to each superconductivity phase.

Keywords: Ceramic superconductor, sol-gel, $YBaCuO$.

INTRODUCCIÓN

Se propone un nuevo método de preaparación Sol-Gel para obtener los óxidos superconductores $(Y_{1-x}Ca_x)Ba_2Cu_3O_7$ de alta temperatura crítica.

La síntesis de los compuesto superconductores fue realizada mediante una solución precursora de oxalatos, la cual fue preparada disolviendo cantidades estequiométricas de $Y(OOCCH_3)_3 \cdot 4H_2O$; $Ba(OOCCH_3)_2$, $Cu(OOCCH_3)_2 \cdot H_2O$ y

$Ca(NO_3)_2$ en una solución alcohólica de ácido oxálico (HCOO-COOH). Luego para un mejor estudio el material obtenido fue dividido en dos partes para poder ser analizado en dos tratamientos térmicos de calcinado y sinterizado a entre temperaturas 880 °C y 860 °C.

La caracterización de la cerámica superconductor se realizó mediante las técnicas de la difracción de rayos X, para luego ser sometidos a espectroscopia Raman y Magnetometría SQUID.

DISEÑO EXPERIMENTAL

Teniendo como base el estudio del óxido superconductor $YBa_2Cu_3O_7$, realizado por el método Sol-Gel publicado anteriormente¹ y habiéndose alcanzado una buena homogeneidad química en el preparado de dicho compuesto, en esta oportunidad se prepararon nuevos materiales cerámicos de la línea de los superconductores $YBaCuO$ a los que se les agrega un componente más, el calcio a través del nitrato de calcio. Respecto a la estructura del $YBaCuO$ 123 se ha establecido un dopaje de Calcio con $x = 0,2$ para formar el compuesto $(Y_{0,8}Ca_{0,2})Ba_2Cu_3O_{7-d}$.

Contando con los reactivos de alta pureza se trabajó con cantidades estequiométricas de acetatos de Y, Ba, Cu y nitrato de Ca, se inició con la preparación de la mezcla etanol-agua como solvente. Luego se pasó a la preparación de una solución alcohólica de ácido oxálico $HCOO-COOH$. Una vez obtenida estas 2 soluciones, pasan a ser mezclados por reacción química de precipitación bajo un sistema de agitación prolongada de 12 horas a temperatura ambiente^{2,3,4,5}.

El producto de la precipitación, es secado en una estufa a $40\text{ }^\circ\text{C}$ por un tiempo de 48 horas para obtener el precursor en estado sólido al cual se le denomina la «matriz» del superconductor $(Y_{0,8}Ca_{0,2})Ba_2Cu_3O_7$.



Gráfico N° 1. Obtención de la matriz del óxido cerámico por Sol-Gel.

Esta muestra denominada también como Y123 - Ca pasa por un tratamiento térmico en un horno de alta temperatura.

Para un estudio más detallado, una parte de la matriz (SOLG-AB) se analizó por Difracción de Rayos X, con el fin de realizar el monitoreo de la transformación de la matriz al óxido cerámico. La muestra restante se pasó a dividir en 2 fracciones para realizar tratamientos térmicos diferentes para cada uno y obtener datos que nos orienten a encontrar las temperaturas óptimas de calcinado y sinterizado.

Las dos partes de la muestra llamadas también Y123 - Ca $x = 0.2$ preparados por el método SOL-GEL se les asignó un nombre:

Muestra 1: SOLGA [880 °C]

SOLGA1 [RX - calcinado 880 °C]

SOLGA2 [RX - Sinterizado 880 °C]

Muestra 2: SOLGB [860 °C]

SOLGB1 [RX - calcinado 860 °C]

SOLGB2 [RX - Sinterizado 860 °C]

RESULTADOS OBTENIDOS

Difracción de Rayos X de la MATRIZ SOLG-AB [RX - antes de calcinar]

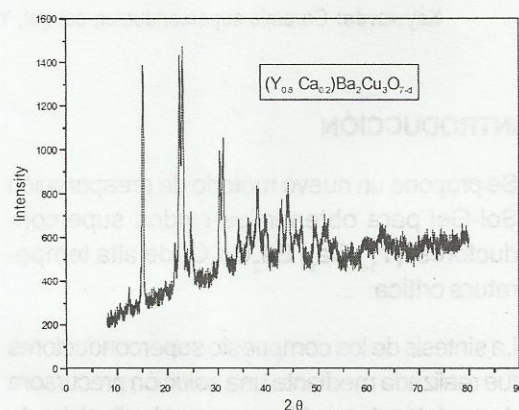


Fig. N° 1. Difractograma de la matriz.

TRATAMIENTOS TÉRMICOS

1. Tratamiento Térmico SOLGA [880 °C]

La muestra Y123 - Ca fue puesta dentro de una barqueta de (6,0 x1,0x3,0) cm previamente limpiada con ácido clorhídrico, la barqueta se colocó dentro de un tubo de cuarzo de 2.5 cm de diámetro por 85 cm de altura, para luego colocarlo en el interior del Horno (HONEY WELL BLUEM Electric Company).

Datos del proceso ejecutado:

Temperatura	:	880 °C
Tiempo	:	12 horas
Tipo	:	polvo y grumo
Color	:	Celeste claro
Bajada de T°	:	50 °C/hora

El proceso de calcinación de la muestra es muy importante debido a la variación del cambio de temperatura y tiempo, es decir, la curva de recocido cambia la muestra en su forma física y química.

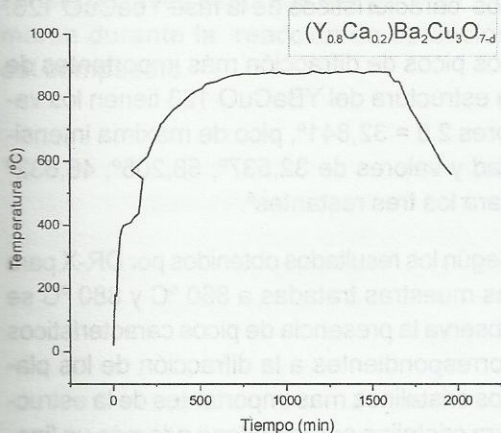


Fig. Nº 2. Curvatura del recorrido de la Temperatura Vs Tiempo en su etapa de calentamiento y enfriamiento de la muestra.

Terminado el calcinado se pulverizó la muestra para ser pasado por el Difractómetro de Rayos X (DRX-HGZ radiación Cu- $\lambda_{K\alpha}$), con un rango de 8° a 80° y paso de 0.02 segundos.

Resultado de los Rayos X:

SOLGA1 [RX- calcinado 880 °C]

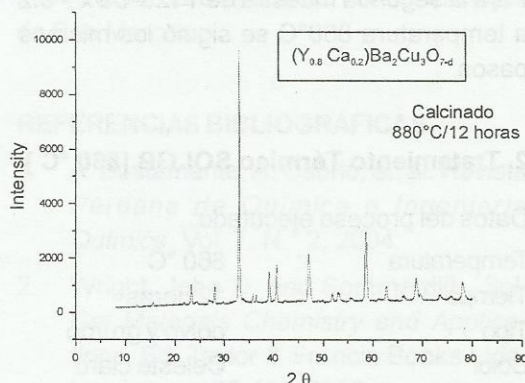


Fig. Nº 3. DR-X Muestra SOLGA1 Calcinado 880 °C.

Posteriormente la muestra pasó a ser empastillada con una prensa empastilladora (PE 0-16TN), utilizándose una presión de 7 TN por 4 minutos obteniendo una pastilla de 1.0 cm de diámetro por 1.5 cm de altura.

En la Fig. Nº 4 se observa el difractograma de la muestra sinterizada con flujo de oxígeno.

La muestra ya Sinterizada con flujo de Oxígeno y en pastilla se pasó a triturar para tenerlo en polvo y poder pasar por el Difractómetro de Rayos X.

SOLGA2 [RX- sinterizado 880 °C]

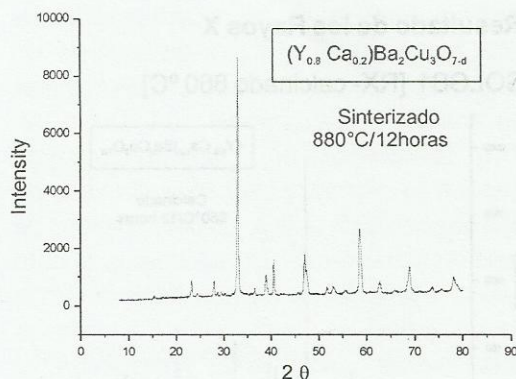


Fig. Nº 4. DR-X Muestra SOLGA1 Sinterizado 880 °C con flujo de Oxígeno.

Todos estos gráficos obtenidos del análisis con el Difractómetro de Rayos X, fueron realizados mediante el Programa ORIGIN.

Para la segunda muestra de Y123-Ca $x = 0.2$ a temperatura 860°C se siguió los mismos pasos.

2. Tratamiento Térmico SOLGB [860 °C]

Datos del proceso ejecutado:

Temperatura : 860 °C
 Tiempo : 12 horas
 Tipo : polvo y grumo
 Color : Celeste claro
 Bajada de T° : 50 °C/hora

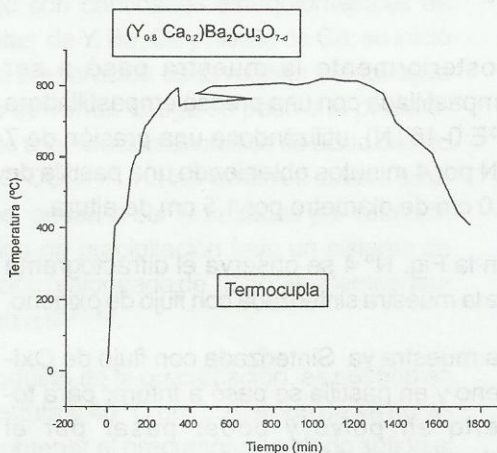


Fig. Nº 6. Curvatura del recorrido de la Temperatura vs Tiempo en su etapa de calentamiento y enfriamiento de la muestra.

Resultado de los Rayos X

SOLGB1 [RX- calcinado 860 °C]

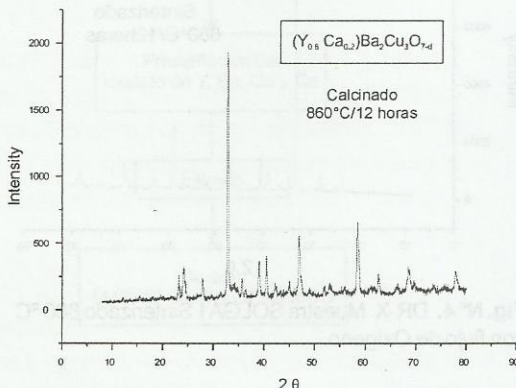


Fig. Nº 7. DR-X Muestra SOLGB1 Calcinado 860 °C.

SOLGB2 [RX- sinterizado 860°C]

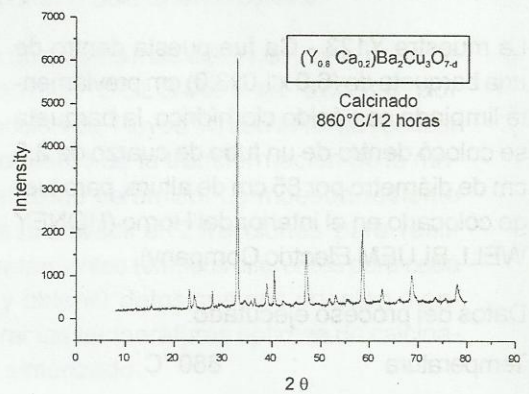


Fig. Nº 8. DR-X Muestra SOLGB1 Sinterizado 860°C con flujo de Oxígeno.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En los difractogramas de la matriz se observa un grado de cristalinidad incipiente, mientras que en los difractogramas obtenidos de las muestras calcinadas y sinterizadas, se observa picos bien definidos y angostos correspondientes a las difracciones de los planos característicos de la fase YBaCuO 123.

Los picos de difracción más importantes de la estructura del YBaCuO 123 tienen los valores $2\theta = 32,841^\circ$, pico de máxima intensidad y valores de $32,537^\circ$; $58,205^\circ$; $46,632^\circ$ para los tres restantes⁶.

Según los resultados obtenidos por DR-X para las muestras tratadas a 860 °C y 880 °C se observa la presencia de picos característicos correspondientes a la difracción de los planos cristalinos mas importantes de la estructura cristalina apreciándose además un ligero incremento del grado de cristalinidad para la muestra tratada a 880 °C.

En el período de calentamiento, las variaciones en la razón de calentamiento son escogidas de modo que los cambios de estado y las tensiones que surgen debido a la expansión térmica del material y la combustión del humus o de los aglomerantes no causen daño. El período de mantenimiento depende

mucho de la atmósfera del horno y de la composición del material inicial. El período de enfriamiento depende del proceso de cristalización y de la contracción térmica de la cerámica lo que puede provocar fisuras al cambiar el volumen.

CONCLUSIÓN

El análisis de la Difracción de Rayos X del polvo cerámico permitió la determinación de la estructura del compuesto sinterizado cuyos datos concuerdan con los reportados en bibliografía, observándose además que el dopaje no altera sustancialmente la estructura base.

Sobre la observación de los resultados de la difracción de rayos X, se concluye que se ha logrado obtener el óxido mixto de ytrio, bario y cobre dopado con calcio con un altísimo grado de cristalinidad.

En el método Sol-Gel son necesarios estudios adicionales para lograr una completa reacción de la solución precursora YBaCuO 123 - Ca debido a la posible presencia de fases espúreas que podrían formarse durante la reacción de obtención del compuesto.

AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen la financiación otorgada por el Consejo Superior de Investigaciones (CSI) de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. A. Bustamante, A. Osorio, et. al. *Revista Peruana de Química e Ingeniería Química*. Vol. 7, N.º 2, 2004.
2. Wright, John D. and Sommerdijk. *Sol-Gel Materials Chemistry and Applications*. Ed. Taylor & Francis Books Ltda. London, pp. 97-106, 2003.
3. Brinker, C.J and Scherer, G. W. *Sol-Gel Science: The physics and chemistry of Sol-Gel processing*. Ed. Academic Press. London, pp. 60-70, 1990.
4. Pierre, Alain C. *Introduction to Sol-Gel processing*. Ed. Kluwer Academic Publishers, pp. 124-129, 1998.
5. M. Kakinaha. J. *Sol-Gel Sci. and Technol.* 6. pp. 7-55, 1996.
6. JCPDS-International Centre for Diffraction Data. PCPDFWIN v. 2.1.