

CU9200092

CEAC-R

1/71

COMISION DE ENERGIA ATOMICA DE CUBA

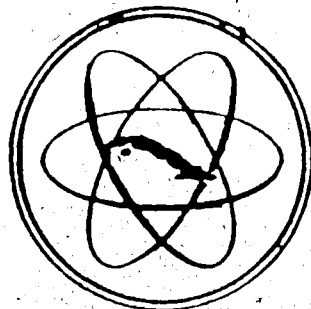
CEAC-R--1-91.

13 pages

OBTENCION DE CERAMICAS SUPERCONDUCTORAS CON EL EMPLEO DE REACTIVOS CUBANOS. OPTIMIZACION DEL METODO DE SINTESIS

PREPARATION OF HIGH TEMPERATURE SUPERCONDUCTOR CERAMICS USING CUBAN REACTIVES. OPTIMIZATION OF THE SYNTHESIS METHOD

Leyva Fabelo, A., Cruz Inclán, C.,
Aragón Fernández, B., Suárez Sandín, J.,
Morá Alfonso, M.



**We regret that some
of the pages in the
microfiche copy of
this report may not
be up to the proper
legibility standards,
even though the best
possible copy was
used for preparing
the master fiche**

Clasificación temática del INIS

B23.10

Preparation and fabrication

DESCRIPTORES

CHEMICAL PREPARATION

TYPE-II SUPERCONDUCTORS

SUPERCONDUCTIVITY

RARE EARTHS

BARIUM CARBONATES

COPPER

OXYGEN

Aprobado por el Tribunal de Física de /de los
Medios Condensados de la III Escuela para los
Problemas Actuales de las Ciencias Nucleares,
octubre de 1990.

**OBTENCION DE CERAMICAS SUPERCONDUCTORAS CON
EL EMPLEO DE REACTIVOS CUBANOS. OPTIMIZACION
DEL METODO DE SINTESIS**

**Leyva Fabelo, A., Cruz Inclán, C.,
Aragón Fernández, B., Suárez Sandín, J.,
Mora Alfonso, M.**

**Centro de Estudios Aplicados al Desarrollo
Nuclear (CEADEN), Ciudad de La Habana, Cuba**

OBTENCION DE CERAMICAS SUPERCONDUCTORAS CON EL EMPLEO DE REACTIVOS CUBANOS. OPTIMIZACION DEL METODO DE SINTESIS.

Antonio Leyva Fabelo, Carlos Cruz Inclán, Beatriz Aragón Fernández, Juan C. Suárez Sandín, Mario Mora Alfonso.

Centro de Estudios Aplicados al Desarrollo Nuclear, Ciudad de La Habana, Cuba.

RESUMEN Se presentan los resultados de la caracterización cristalográfica de un grupo de reactivos cubanos que son evaluados para determinar su posible uso en la obtención de cerámicas superconductoras de alta temperatura (SCAT). Son expuestos los primeros resultados de la síntesis de SCAT ($\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, $R = \text{Y, La, Nd}$) con el empleo de dichos reactivos. El método de síntesis conocido como "reacción en estado sólido" ha sido optimizado, lográndose temperaturas críticas superiores a los 93 K.

ABSTRACT Results of the crystallographic characterization of a group of Cuban products, which are evaluated to be employed in HTSC fabrication are presented in this paper. The first results of the synthesis of HTSC ($\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, $R = \text{Y, La, Nd}$) using Cuban reactivos, are presented. The so-called "solid state reaction" method of synthesis was optimized, obtaining a critical temperature of more than 93 K.

INTRODUCCION.

Es ampliamente conocido el interés que manifiesta la comunidad científica internacional hacia el estudio de las cerámicas superconductoras a altas temperaturas (SCAT) descubiertas en fecha aún reciente [1], especialmente las del tipo $RBa_2Cu_3O_{7-8}$, donde R es una tierra rara (TR) o mezcla de ellas, con algunas excepciones como el Pr y el Ce [2,3,4]. Estos materiales SCAT abren nuevos horizontes revolucionarios a la industria electrónica, la producción y transporte de energía, las comunicaciones, e innumerables ramas más de la ciencia y la técnica [5].

En el CEADEN se ha sistematizado la obtención tanto de concentrados de TR, como son los de Y, La y Nd, entre otros, como también del carbonato de bario, productos éstos que podrían ser empleados en la producción de cerámicas superconductoras. En los casos del concentrado de Y y el $BaCO_3$, presentan el interés adicional de que han sido obtenidos a partir de cerámicas de $YBa_2Cu_3O_{7-8}$ que han perdido sus propiedades superconductoras, representando ésto una posibilidad de recuperar y reciclar estas importantes materias primas en la producción de SCAT.

Constituye pues el objetivo principal del presente trabajo evaluar estos productos nacionales con vistas a su utilización en la fabricación de SCAT, donde las exigencias en cuanto a pureza de los reactivos empleados es muy alta.

Se explican los métodos de síntesis empleados en la obtención de SCAT y por último se presentan los resultados de la medición de la temperatura crítica (T_c) en las cerámicas de Y, La y Nd sintetizadas mediante la metodología aquí descrita.

CARACTERIZACION DE LOS REACTIVOS DE PRODUCCION NACIONAL.

Las muestras analizadas, mediante la técnica de difracción de rayos X (DRX), fueron los óxidos de Y_2O_3 , La_2O_3 y Nd_2O_3 y el $BaCO_3$; todos ellos obtenidos o recuperados en el CEADEN.

Los métodos de obtención y purificación de estos productos son explicados en detalle en [6] y [7].

En el caso del Y, su óxido se corresponde, acorde a los análisis por DRX, al compuesto estequiométrico monofásico Y_2O_3 . Lo mismo ocurre con los concentrados de La y Nd, cuyos óxidos, obtenidos inmediatamente después de la calcinación a $900^\circ C$ del oxalato, se corresponden estequiométricamente con las fórmulas La_2O_3 y Nd_2O_3 , sin mezclas de otras fases.

Como se puede ver en la Tabla 1, donde se reportan los datos cristalográficos de los compuestos de Y, La, Nd y Ba estudiados y se comparan con los de los reactivos importados, no existen prácticamente diferencias entre los parámetros de la red determinados para los óxidos cubanos y los de sus similares ofertados por firmas extranjeras.

Se comprobó la alta propensión a la hidrólisis de estos óxidos, especialmente del La_2O_3 , al ser expuestos abiertamente al medio ambiente y en un menor grado, al ser conservados en una desecadora. El análisis por DRX mostró en todas las muestras, la formación creciente del hidróxido correspondiente hasta la completa descomposición del óxido inicial en un intervalo de tiempo relativamente corto. Sin embargo, la calcinación a $900^\circ C$ del producto hidrolizado en una mufla por espacio de 8 hs lo deshidrata completamente, obteniéndose finalmente la fase R_2O_3 .

(composición monofásica), con características similares la obtenida inicialmente del oxalato.

El análisis difractométrico de los carbonatos de bario mostró una ligera dispersión en los valores de los parámetros de la red, ver Tabla 1, aunque no se encontraron evidencias de la presencia de otras fases aparte del BaCO_3 ortorrómbico en todas las muestras, incluyendo la comercial.

Los resultados antes indicados, más los obtenidos de análisis complementarios realizados por otras técnicas como la FRX, nos permitieron concluir que los reactivos cubanos son perfectamente factibles de ser empleados en la síntesis de SCAT dada su alta pureza física, comparable a la de los reactivos comerciales reportados como PPA.

METODO DE SINTESIS DEL SCAT.

En la síntesis de las cerámicas SCAT del tipo 123 hemos empleado el " método de reacción en estado sólido " en una variante que ha dado resultados muy satisfactorios.

Consiste en el empleo de una mufla convencional que, por poseer mayor volumen de trabajo que los hornos tubulares usados habitualmente, permite sintetizar gran número de muestras simultáneamente.

La mezcla de los productos iniciales se coloca en una cápsula dentro de la mufla a 900°C por un tiempo de 8 h, después de lo cual se desconecta el equipo y se espera a que la temperatura baje hasta la ambiental. El producto se homogeniza en un molino de bolas y se repite el mismo tratamiento 2 ó 3 veces más. Por último se prensan las pastillas y se sinterizan aplicando el mismo procedimiento

pero en atmósfera de oxígeno y con el mantenimiento adicional de la muestra a 450 °C por espacio de 8 horas. El SCAT resultante se caracteriza por su alta homogeneidad y elevadas T_c e I_c .

Hay que señalar que en la síntesis de las cerámicas donde se ha sustituido el Y por otra TR es necesario variar los regímenes de temperatura según el caso. Para las muestras con 100 % de La y Nd como TR empleamos 950 °C en lugar de 900 °C aunque mantuvimos los 450 °C de tratamiento en atmósfera de oxígeno.

RESULTADOS DE LA SÍNTESIS DE SCAT CON EL EMPLEO DE LOS REACTIVOS ANALIZADOS. DISCUSION.

En la Tabla 2 se presentan los resultados obtenidos en la medición de la temperatura crítica T_c (tomado como el punto medio de la transición) y del ancho de la transición de estado, en las muestras sintetizadas mediante el método reportado en este trabajo.

Vemos que las muestras N-1, 6 y 8, que fueron preparadas solo a partir de reactivos de alta pureza importados se caracterizan por su alta T_c y estrecha transición, en correspondencia con un coeficiente de noestequeometría muy pequeño ($\delta \sim 0$) y una alta homogeneidad. Al sustituir completamente Y1 por Y2 (N-2) se observa una disminución de la T_c , que sigue siendo alta y de estrecha transición, lo que corrobora la buena calidad del producto sustituyente. En la Fig. 1 se muestra la dependencia de la resistividad con la temperatura para la muestra N-2.

La sustitución en N-1 de B1 por B3 (muestra N-5) hace disminuir ligeramente la T_c , lo que también se observa en

N-4, muestra en la que se sustituyeron Y1 y B1 por Y2 y B3, y en un grado mayor, en N-3 donde se utilizaron Y2 y B2.

En todos estos casos, la disminución de T_c pudiera significar la presencia de algunas impurezas, en los reactivos, fundamentalmente en el $BaCO_3$, para el cual vimos algunas desviaciones de los parámetros de la estructura, no en cantidades significativas. A favor de la homogeneidad hablan los intervalos de transición que se mantienen pequeños.

Las muestras N-7 y N-9, en las que se sustituyó parcialmente el Y por La y Nd respectivamente y las dos tierras raras (TR) fueron separadas en el CEADEN, la T_c si se mantiene en el orden de la de las cerámicas hechas con todos los productos comerciales e incluso la de N-9 aumentó con respecto a N-8.

El único detalle que llama la atención en estas muestras es el ensanchamiento significativo de la transición en N-7, asociado, suponemos, a lo que ya se expuso sobre el $BaCO_3$, y que también se nota en N-9, aunque menos marcado.

En las cerámicas con 100 % de La como TR (N-10 y N-11) no se detectó la transición superconductoras en el intervalo de temperatura superior a los 13 K ni con los productos comerciales ni con los cubanos. En las que la TR fue 100 % de Nd (N-12 y N-13) sí se observa el cambio de estado, con características semejantes para ambas muestras.

En general, se puede señalar en relación con la evaluación final de los diferentes productos obtenidos en el CEADEN con vistas a su utilización en las síntesis, que para la obtención de cerámicas SCAT con propiedades superconductoras superiores, junto a la premisa de que estos muestren en los patrones de DRX un alto grado de

monofasicidad, resulta decisivo además, que posean un alto grado de pureza química y adecuada estequiometría. Esto último se pone de manifiesto en la DRX por la existencia de pequeñas desviaciones en la magnitud de los parámetros de la red de los productos con respecto a la de los patrones o de los correspondientes productos comerciales de alta pureza.

Al margen de la utilización de otras metodías de análisis, la DRX puede ser utilizada en este caso como técnica fundamental, para evaluar la calidad de los óxidos de TR y el $BaCO_3$.

CONCLUSIONES.

Se caracterizaron cristalográficamente todos los reactivos producidos en el CEADEN que pueden ser empleados en la obtención de SCAT, llegándose a la conclusión de que efectivamente estos cumplen con las exigencias de pureza física y adecuada estequiometría para ser introducidos en las síntesis. Se lograron producir cerámicas SCAT de buena calidad con la sustitución parcial o completa de los reactivos importados por sus similares producidos en el CEADEN. El método de síntesis empleado ha sido optimizado al punto de lograr cerámicas superconductoras con la temperatura de transición superior a los 93 k.

AGRADECIMIENTOS.

Queremos expresar nuestro agradecimiento a los compañeros Pupo González y Juan Estévez Álvarez del Departamento de Técnicas Analíticas y a Martha Rabilero y Guillermo

Esperanza del Departamento de Tecnología Química del CEADEN por sus valiosas contribuciones al trabajo.

LITERATURA.

- 1.-Rednorz, J. G., Muller, K. A., Z. Phys. B. 64 (1986) 189.
- 2.-Wu, M. K., Ashburg, C. J. y otros, Phys. Rev. Lett. 58 (1987) 908.
- 3.-Engler-E. M., Lee, V. Y. y otros, J. Am. Chem. Soc. 109 9 (1987) 2849.
- 4.-Luo H. L., Metallurgical Transactions A 91A (1988) 734.
- 5.-Proceedings of the IEEE, 77 8 (1989).
- 6.-Estévez, J., Pupo, I. y otros, Memorias "Quimindustria 90" (1990) 167.
- 7.-Aguilera, Y., Esperanza G. y otros, Obtención de carbonato de Ba y Sr a partir del residuo de lixiviación de la baznesita, III Escuela para los problemas actuales de las Ciencias Nucleares, C. Habana, (1990).

TABLA 1 Datos cristalográficos de los compuestos de Y, La, Nd y Ba analizados.

MUESTRA	IDENT.	CARACT.	ESTRUCTURA	a [Å]	b [Å]	c [Å]
Y_2O_3	Y1	comercial BDH 99.9 %	cúbica tipo Bixbyte	10.602	-	-
Y_2O_3	Y2	recuperado en el CEADEN	cúbica tipo Bixbyte	10.599	-	-
La_2O_3	L1	comercial KOCH-LIGHT LTD 99.999 %	hexagonal	3.934	-	6.121
La_2O_3	L2	separado en el CEADEN	hexagonal	3.933	-	6.125
Nd_2O_3	N1	comercial BDH 99.9 %	hexagonal	3.818	-	5.985
Nd_2O_3	N2	separado en el CEADEN	hexagonal	3.823	-	5.983
Ba_2CO_3	B1	comercial BDH >99.0 %	ortorrómb.	8.835	6.469	5.256
Ba_2CO_3	B2	recuperado en el CEADEN	ortorrómb.	8.872	6.486	5.273
Ba_2CO_3	B3	separado en el CEADEN	ortorrómb.	8.851	6.459	5.262

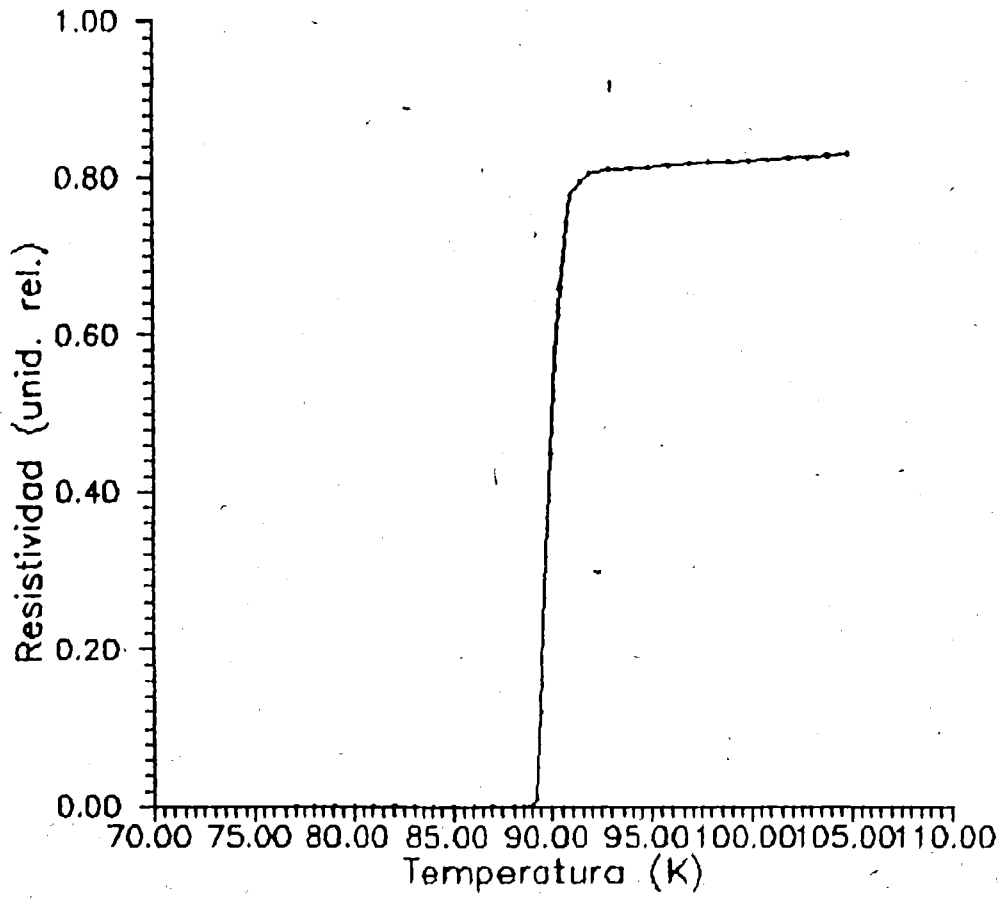
TABLA 2 Resultados obtenidos en la sintetización de SCAT con los productos nacionales.

Nº	MUESTRA	REACTIVOS	T _c [K]	ΔT _c [K]
1	YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ}	Y1, B1, C1	93.5	3
2	YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ}	Y2, B1, C1	90	2
3	YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ}	Y2, B2, C1	84.5	3
4	YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ}	Y2, B3, C1	88.8	3.5
5	YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ}	Y1, B3, C1	88	4
6	Y _{0.9} La _{0.1} Ba ₂ Cu ₃ O _{7-δ}	Y1, L1, B1, C1	90	4
7	Y _{0.9} La _{0.1} Ba ₂ Cu ₃ O _{7-δ}	Y2, L2, B2, C1	90	8
8	Y _{0.9} Nd _{0.1} Ba ₂ Cu ₃ O _{7-δ}	Y1, N1, B1, C1	91.5	3
9	Y _{0.9} Nd _{0.1} Ba ₂ Cu ₃ O _{7-δ}	Y2, N2, B2, C1	93	4
10	LaBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ}	L1, B1, C1	*	*
11	LaBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ}	L2, B2, C1	*	*
12	NdBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ}	N1, B1, C1	87.5	23
13	NdBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ}	N2, B2, C1	87.5	23

* - no SCAT a temperatura > 13 K.

C1 - CuO comercial REACHIM ppa.

FIGURA 1 Dependencia de la resistividad con la temperatura para la muestra N-2.



Impreso en el Centro de Información de la
Energía Nuclear, La Habana, noviembre de 1991