

COMPORTAMIENTO MECÁNICO DE MATERIALES MASIVOS SUPERCONDUCTORES DE SEGUNDA GENERACIÓN EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA

K. Konstantopoulou, J. Y. Pastor

¹ Departamento de Ciencia de Materiales, E.T.S. de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos, Universidad Politécnica de Madrid, C/ Profesor Aranguren s/n, 28040 Madrid, España.

E-mail: konstantina@mater.upm.es

J. J. Roa, M. Segarra

² Departamento de Ciencia de Materiales e Ing. Metalúrgica, Universidad de Barcelona, Facultad de Química, C/ Martí y Franqués 1, 08028, Barcelona, España

E-mail: joanjosep_roa@ub.edu

RESUMEN

En este trabajo se han analizado dos materiales masivos superconductores de base YBaCuO, con el objetivo de analizar la influencia del método de procesado (método de Bridgman y método Top-Seeding melt growth) y de la temperatura de ensayo en su comportamiento mecánico. Ambos materiales se ensayaron a temperatura ambiente (300 K) y a baja temperatura (77 K), realizándose ensayos rotura y de tenacidad de fractura en flexión en tres puntos. Además, en uno de los materiales, que presentaba anisotropía microestructural, se realizaron ensayos en las dos direcciones microestructuralmente más relevantes. Los resultados obtenidos muestran que el comportamiento mecánico del material está controlado por los defectos y grietas introducidas durante el procesado y, por lo tanto, si se quiere mejorar las propiedades, debería reducirse la cantidad y el tamaño de estas imperfecciones.

PALABRAS CLAVES: YBaCuO, comportamiento mecánico, fractura, baja temperatura.

ABSTRACT

In the present study, have been researched two superconductor bulk materials of YBaCuO, with the aim of analyzing the influence of the processing method (Bridgman method and Top-Seeding Melt Growth method) and the test temperature in their mechanical behavior. Both of them have been tested at room temperature (300 K) and at low temperature (77 K) and have been carried out three point bending tests and fracture toughness from three point bending tests. Moreover, one of the two materials, which present microstructural anisotropy, has been tested for the both more relevant directions. The obtained results present that the mechanical behaviour of the material is controlled by the defects and the cracks, that have been introduced during the processing and therefore, if we want to improve the mechanical properties, we have to reduce the amount and the size of the defects.

KEY WORDS: YBaCuO, mechanical behavior, fracture, low temperature

1. INTRODUCCIÓN

Los materiales masivos superconductores presentan una densidad de alta corriente crítica y alto campo magnético en su estado superconductor, además de una resistencia nula al paso de corriente a su través. El descubrimiento de materiales que pueden tener este comportamiento superconductor a temperaturas superiores a los 77 K (superconductores de alta temperatura crítica, T_c) ha abierto una vía de gran interés tanto científico como tecnológico. Sin embargo, su aplicación industrial está bastante limitada por sus pobres propiedades mecánicas, que aunque secundarias

para su aplicación funcional son cruciales para asegurar su durabilidad a medio y largo plazo.

Los materiales superconductores tienen la fragilidad intrínseca por su estructura tipo perovskita, y por eso la resistencia y la tenacidad de fractura son bajas y, en general, anisótropas. Por esta razón, es muy importante estudiar y mejorar las propiedades mecánicas para conseguir fiabilidad estructural para sus aplicaciones. De otro lado, se ha prestado muy poca atención a la caracterización mecánica de estos materiales, en especial en sus condiciones de trabajo, es decir a 77 K. En este trabajo se pretende profundizar en el conocimiento del comportamiento mecánico de

materiales superconductores de alta T_c de segunda generación, cuya base son compuestos de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

2. PRODUCCIÓN DE LOS MATERIALES Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES DE CARACTERIZACIÓN

Se ha estudiado el comportamiento mecánico en función de la temperatura de dos tipos de material masivo de base YBaCuO , fabricados mediante dos métodos distintos. El primer material fue fabricado por el método *Top-Seeding Melt Growth (TSMG)* y el segundo, por el método *Bridgman*. El proceso de fabricación y caracterización se describe de forma más detallada a continuación.

2.1. Proceso de síntesis

El material de estudio para la fabricación del YBaCuO ha sido obtenido mediante la técnica de atrapamiento catiónico con alcohol polivinílico [1], con una composición de: 69% w/w $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Y-123), 30% w/w Y_2BaCuO_5 (Y-211) y un 1% w/w CeO_2 . Posteriormente, el material es sometido a un proceso de desnitrificación y de calcinación. Posteriormente, se moltura en un mortero de ágata. Las piezas superconductoras de YBaCuO en verde fueron obtenidas mediante prensado uniaxial en frío.

2.2. Proceso de texturación

Técnica de crecimiento inducido por semilla (TSMG)

Este método consiste en colocar una semilla de $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ en la parte superior de la pastilla que actuará como plantilla cuando la temperatura en el proceso de texturación se encuentra por debajo de la temperatura peritética (T_p). La reacción que se lleva a cabo se conoce como reacción peritética, donde el YBaCuO progresa a partir de un frente de crecimiento rico en Ba y Cu ($\text{BaCuO}_2 + \text{CuO}$) y una fase sólida existente, Y-211 [2], para obtener un monocristal. De ahora en adelante a este material se le denominará material YBaCuO-1 .

Técnica Bridgman

Este método consiste en desplazar una muestra con forma cilíndrica a lo largo de un gradiente térmico desde una temperatura superior a la T_p hasta una inferior. De esta manera se establece una interfase sólido-líquido produciendo un crecimiento direccional a lo largo del cilindro. El crecimiento monocristalino es debido a un proceso de competición entre granos nucleados en el extremo inicialmente más caliente del cilindro (zona de polidominio) [3]. De ahora en adelante a este material se le denominará material YBaCuO-2 .

2.3. Proceso de oxigenación

Finalmente, las muestras han sido sometidas en un proceso de oxigenación en un horno horizontal con un flujo de oxígeno de 99,999 % de pureza, a 0,4 l/min y 450 °C durante 240 h [1]. El proceso de oxigenación es la etapa limitante durante la obtención de los materiales superconductores. En esta etapa el oxígeno debe difundirse desde la superficie del material hasta su interior para transformar el material de fase tetragonal (no superconductora) a ortorrómbica (superconductora). Durante este proceso se genera la mayor cantidad de microgrietas en el material debido a la diferencia del parámetro de red entre ambas estructuras, por lo que se ha de ser especialmente cuidadoso en este proceso.

2.4. Preparación de muestras para su ensayo mecánico

Las muestras producidas por TSMG se obtuvieron en forma de paralelepípedos de dimensiones nominales unos 6x5 mm de sección y entre 10 y 20 mm de longitud. Estas muestras fueron embutidas en resina para proceder a su corte en proceder a su corte longitudinal de forma que de cada sección se obtuvieron cuatro probetas prismáticas con secciones nominales de 2,0x1,6 mm. Para desembutir las probetas, se realizó un calentamiento hasta 400 °C.

Las probetas que estaban fabricadas por el método Bridgman se obtuvieron en forma de cilindros de unos 6 mm de diámetro nominal y entre 15 y 30 mm de longitud. Dada la limitación de material cada cilindro fue embutido en resina y cortado longitudinalmente (Fig. 1, pasos 1 y 2) para obtener una superficie plana. A continuación se desembutió la probeta por calentamiento a 400 °C (Fig. 1, paso 3), y el proceso se repitió varias veces hasta conseguir las cuatro caras del prisma. Seguidamente, a partir de este prisma se extrajeron dos probetas en un proceso similar al descrito para el material producido por TSMG.

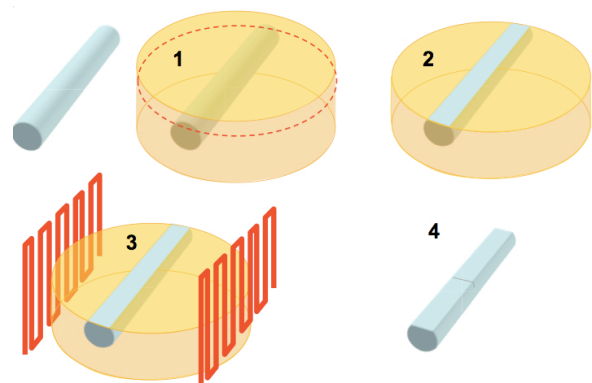


Figura 1. Método empleado para cortar las probetas obtenidas por el método Bridgman.

Las entallas fueron introducidas mediante un hilo diamantado de 130 μm de diámetro de forma que se consiguió un radio de fondo de entalla de unas 75 μm en todas las probetas. La longitud nominal de entalla fue de un 15% del canto de la probeta en todos los casos.

2.5. Caracterización mecánica

Para la caracterización mecánica de los materiales se realizaron ensayos de rotura y de tenacidad a fractura en flexión en tres puntos con una longitud entre apoyos de entre 8,5 y 10 mm, dependiendo de las dimensiones de la probeta tras su mecanizado. Ambos ensayos se realizaron en dos direcciones para el primer material (YBaCuO-1), a fin de analizar el efecto de la anisotropía microestructural en las propiedades mecánicas, y en una única dirección para el YBaCuO-2, dada la isotropía microestructural del material. Todos los ensayos se realizaron en una máquina servo-hidráulica, Instron 8501, equipada con una célula de carga de 100 N de capacidad y un LVDT de ± 1 mm de recorrido para medir la flecha del centro de la viga en los ensayos de rotura y fractura.

El dispositivo de ensayo fue similar en los ensayos a temperatura ambiente y a 77 K. En la línea de carga de la máquina de ensayos se acopló una cámara criogénica. El fondo de la vasija y el punto de la aplicación de la carga de la misma estaban conectados, respectivamente, al actuador y a la célula de carga de la máquina a través de sendas varillas huecas de acero inoxidable, lo cual impidió el enfriamiento excesivo de los dispositivos de medida.

Para los ensayos a baja temperatura se usó nitrógeno líquido como refrigerante, y también poliuretano como recubrimiento de la cámara, para mantener el sistema perfectamente aislado y la temperatura estable. Antes de empezar los ensayos se aplicaba una pequeña carga constante de flexión de 5 N con el fin de mantener el sistema en equilibrio y evitar el movimiento de la probeta durante el enfriamiento.

Tanto los ensayos de flexión en rotura en tres puntos como los ensayos de tenacidad de fractura en flexión en tres puntos, se realizaron en control de posición a una velocidad de actuador de 100 $\mu\text{m}/\text{min}$.

La resistencia mecánica se calculó a partir de la carga máxima utilizando las ecuaciones clásicas de resistencia de materiales, mientras que determinación de la tenacidad de fractura se hizo a partir de la carga máxima y la longitud *post-mortem* de entalla mediante la ecuación desarrollada por Guinea *et al.* [4].

Por último, después de ensayar las probetas sus superficies de fractura fueron analizadas mediante microscopía electrónica de barrido (JEOL 6130), a fin de encontrar los micromecanismos responsables del comportamiento macroscópico del material.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Resistencia de flexión

Se realizaron no menos de tres ensayos para cada material, dirección microestructural, y temperatura de ensayo. En todos los casos la rotura fue frágil y los resultados se muestran en la Fig. 2 (valor medio y error cuadrático medio). En esta gráfica se puede ver que las muestras de YBaCuO-1, y ensayadas con los planos cristalográficos *ab* perpendicular a la fuerza aplicada (*dirección T1*), la resistencia mecánica a flexión, σ_f , tiene un valor un 40% más alto que el mismo material ensayado con los planos cristalográficos *ab* paralelos a la fuerza aplicada (*dirección T2*). Por otro lado, cuando la temperatura de ensayo descienda a 77 K, la resistencia mecánica de tal forma que iguala los resultados obtenidos para las dos direcciones. Este efecto está bien documentado en la bibliografía [5] es debido a la formación de cristales de hielo durante el enfriamiento a partir de la humedad ambiente. Estos cristales son capaces de cerrar poros y grietas presentes en el material, disminuyendo de esta forma el tamaño de defecto crítico.

Por otra parte, las muestras de YBaCuO-2 ensayadas a 300 K, muestran la misma resistencia mecánica que el YBaCuO-1 en la dirección T2, mientras que a 77 K el valor medio de la resistencia mecánica parece descender. No obstante, esto puede ser un mero artefacto dada la elevada dispersión que aparece en los resultados.

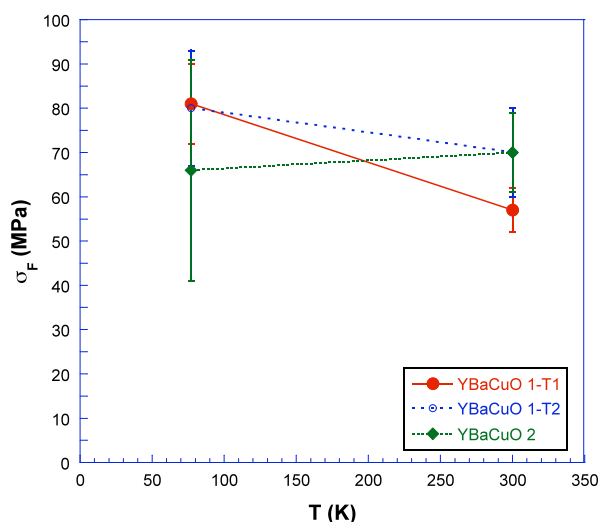


Figura 2. Evolución de la resistencia mecánica en función de la temperatura, dirección de ensayo y método de procesado. Cada punto corresponde al valor medio de al menos tres ensayos y las barras indican el error cuadrático medio.

3.2. Tenacidad de fractura

De nuevo se realizaron no menos de tres ensayos para material, dirección microestructural, y temperatura de ensayo. En todos los casos la rotura fue frágil y los resultados de tenacidad a fractura, K_{IC} ; se muestran en la Fig. 3 (valor medio y error cuadrático medio). Tal y como puede verse en esta gráfica las muestras de YBaCuO-02, ensayadas tanto en dirección T1 como en

dirección T2, tienen un valor similar de tenacidad a fractura a 300 K. La pequeña diferencia que aparece entre ellos queda dentro de la dispersión de datos experimental, por lo que se puede decir que haya diferencias apreciables entre ambas direcciones del mismo material. La falta de material para poder realizar más ensayos impidió la medida de la tenacidad a 77 K, pero dado lo sucedido con la resistencia mecánica es previsible que esta aumente al descender la temperatura de ensayo.

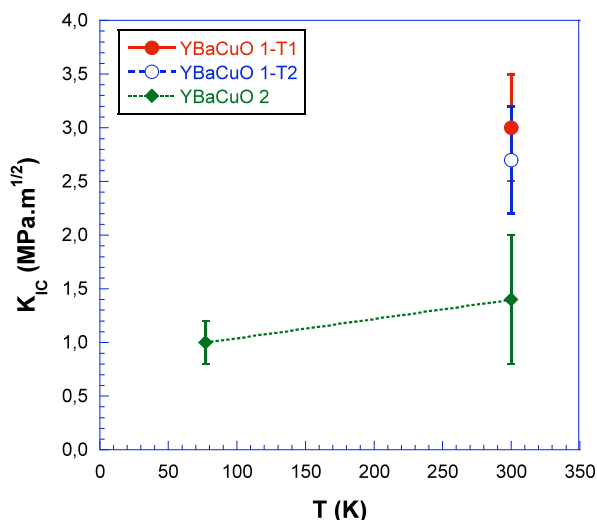


Figura 3. Evolución de la tenacidad de fractura en función de la temperatura, dirección de ensayo y método de procesado. Cada punto corresponde al valor medio de al menos tres ensayos y las barras indican el error cuadrático medio.

De otra parte, el YBaCuO-02 a 300 K presenta menor tenacidad (del orden del 50%) que el YBaCuO-01. Este es un resultado sorprendente que será analizado en detalle más adelante cuando se realice la caracterización fractográfica del material. Por último, en la Fig. 3 puede verse como para el YBaCuO-02 el valor medio de la tenacidad disminuye apreciablemente a 77 K, lo cual justificaría la reducción de la resistencia mecánica observada en el apartado anterior.

3.3. Fractografía

Para ambos materiales, tras los ensayos, se estudió su superficie mediante microscopía electrónica de barrido. Según se muestra en las Figs. 4 y 5, tanto el YBaCuO-1 como el YBaCuO-2 presentan porosidad apreciable, tanto en cantidad como en tamaño de poro. La diferencia entre ambos es que en el primero el tamaño de los poros es mayor, mientras que en el segundo tenemos más porosidad, pero con tamaño de poros más pequeño.

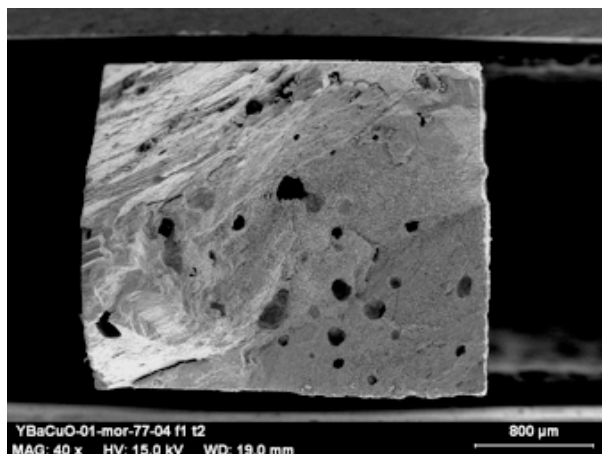


Figura 4. Superficie de fractura de YBaCuO-1, dirección T2 a 77 K. Se muestra la cantidad y el tamaño grande de los poros.

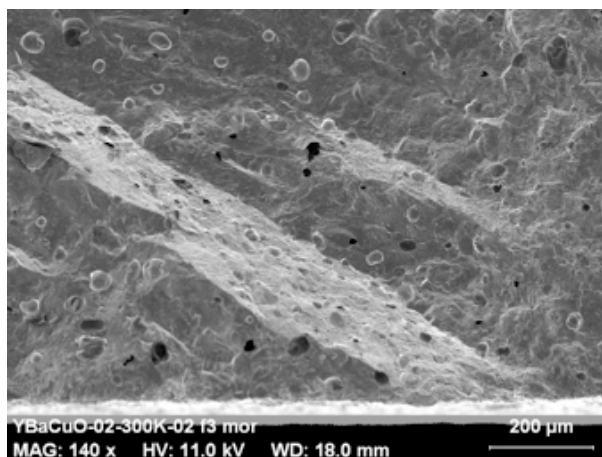


Figura 5. Superficie de fractura de YBaCuO-2 a 300 K. Se muestra porosidad y el tamaño más pequeño de los poros.

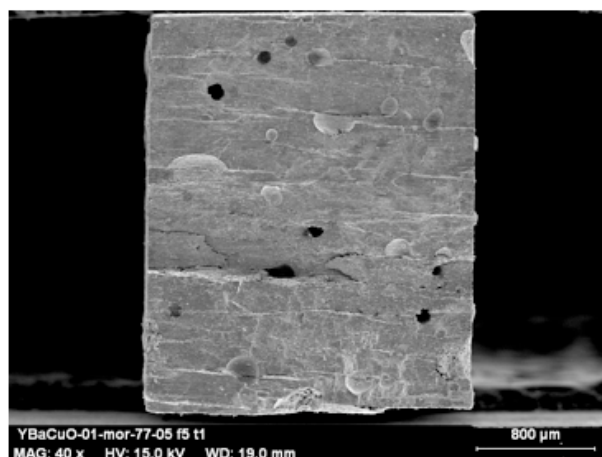


Figura 6. Superficie de fractura de YBaCuO-1 en dirección T1. Fractura frágil y macroscópicamente plana.

Las superficies de fractura de los dos materiales son características de una frágil por clivaje (Figs. 4-12) en todos los casos, independientemente del material, temperatura o dirección de ensayo. Lo que sí puede

observarse es que en el YBaCuO-01 la superficie de fractura en la dirección T1 es microscópicamente más plana que para la dirección T2, Figs. 7 y 8, en la que además aparecen continuos cambios de plano en la superficie de fractura.

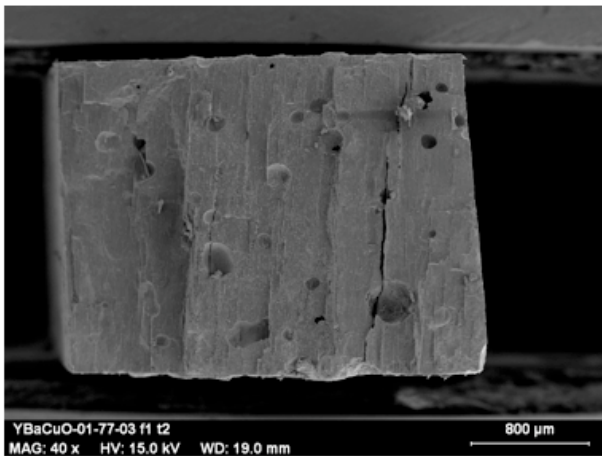


Figura 7. Superficie de fractura de YBaCuO-1 en dirección T2 y a 77 K.

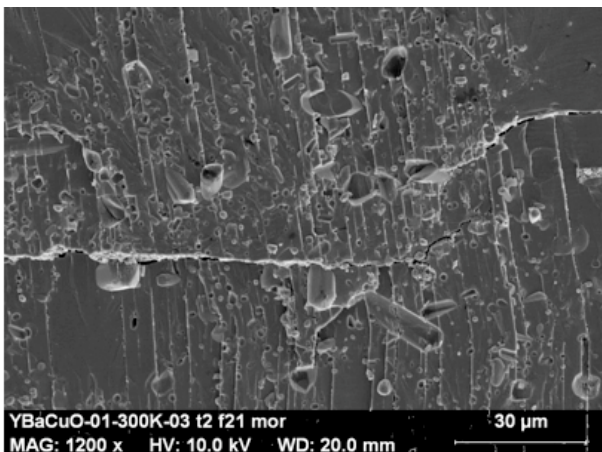


Figura 8. Superficie de fractura de YBaCuO-1 en dirección T2. Superficie de fractura en la que hay cambio del plano de fractura.

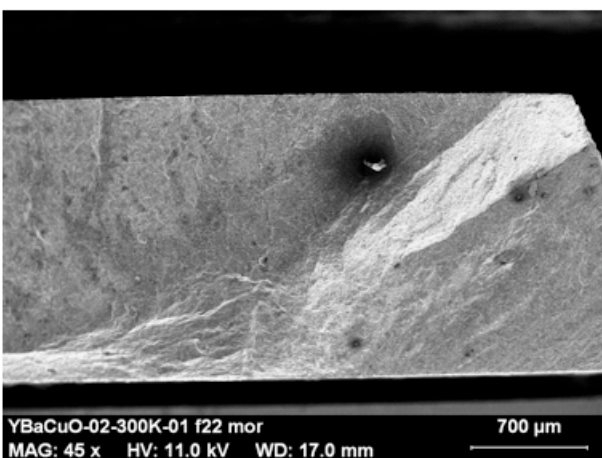


Figura 9. Superficie de fractura de YBaCuO-2 a 300 K. Es una superficie frágil y curvada.

Por otro lado, la superficie de fractura de YBaCuO-2 (Fig. 10) es abrupta y curvada, siendo más similar a la de YBaCuO-1 en dirección T2 que a la de la dirección T1. Además, se observa que tanto para el material YBaCuO-2 como para el YBaCuO-1 en la dirección T2 durante los ensayo de resistencia mecánica aparecen fisuras en dirección perpendicular al plano de propagación de la grieta principal (Figs. 7-10); esto que supone una ramificación a nivel local del proceso de fractura, con el consecuente aumento del consumo de energía y por tanto de la resistencia mecánica del material. Este proceso explica la mayor resistencia obtenida para estos caros respecto de la dirección T1 del material YBaCuO-1.

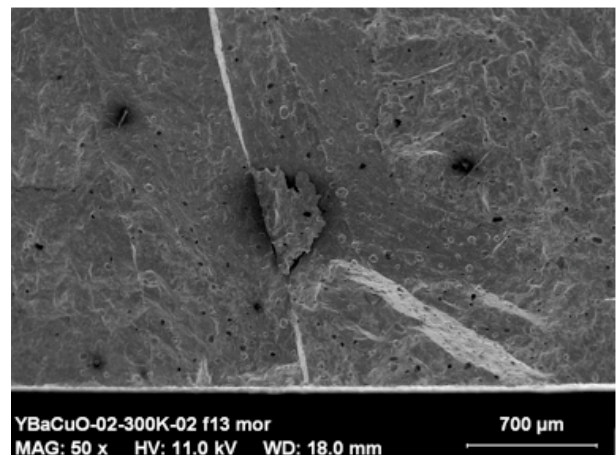


Figura 10. En la superficie de fractura de YBaCuO-2 se muestra una grieta perpendicular a la superficie de fractura generada durante el proceso de rotura.

En las Figs. 9 y 11 podemos ver claramente que tanto con el método de Bridgman como con el TSMG, se han obtenido materiales con zonas donde el sinterizado es imperfecto, lo cual ha sido, posiblemente, responsable de buena parte de la porosidad observada.

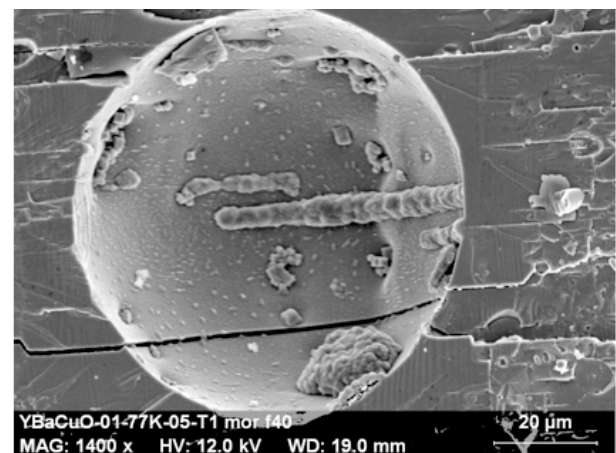


Figura 11. Zonas en la superficie de fractura de YBaCuO-1 en dirección T1 a 77 K. En el interior de la cavidad se pueden ver restos del mal sinterizado que ha provocado la oquedad.

En el caso del YBaCuO-2, estas zonas del material mal sinterizado son más extensas (Fig. 9), lo que provoca descohesión entre los granos (Fig. 12), siendo este efecto responsable de la menor tenacidad a fractura que en el material procesado por método Bridgman, y de la mayor dispersión en los resultados debido a la aleatoriedad del proceso. Este efecto parece agravarse durante el enfriamiento para el ensayo a 77 K del material. No obstante dada la elevada dispersión de resultados a temperatura ambiente no es claro que la tenacidad se reduzca al disminuir la temperatura de ensayo

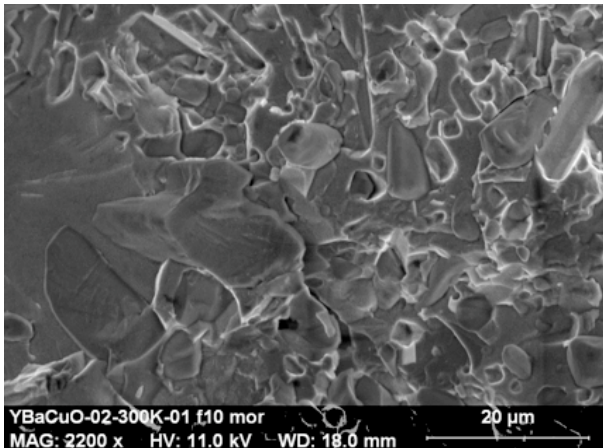


Figura 12. Superficie de fractura de YBaCuO-2 a 300 K en la que se aprecia la descohesión entre granos.

Respecto a la resistencia mecánica, vemos que para el material 1 hay una tendencia clara al aumento de la misma al disminuir la temperatura. Este efecto es bien conocido en otros materiales porosos [5, 6] como el hormigón; durante el enfriamiento el vapor de agua presente en la atmósfera se condensa y da lugar a la formación de cristales de hiel que tienden a cerrar los poros o reducir su tamaño. Esto tiene como consecuencia un menor tamaño de defecto microestructural y por tanto una mayor resistencia mecánica del material. Esto explica que para el material YBaCuO-1 las dos direcciones de ensayo converjan en un mismo resultado resistencia mecánica en los ensayos a baja temperatura. Por otro lado, para el material YBaCuO-2 este efecto es menos notable (de hecho queda enmascarado por la dispersión en los resultados experimentales) debido al considerable menor tamaño de los poros.

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha fabricado material masivo superconductor de segunda generación (YBaCuO) mediante el método TSMG y el método Bridgman. Se ha observado que para el primer caso la microestructura es transversalmente isotropa, mientras que para el segundo tenemos una anisotropía microestructural que condiciona las propiedades mecánicas medidas macroscópicamente. El otro aspecto importante a resaltar es la presencia de una abundante porosidad que al presentar poros considerablemente mayores en el

material obtenido por el método Bridgman condiciona los resultados de la resistencia mecánica. Los principales hallazgos realizados en este trabajo respecto a las propiedades mecánicas son:

- Se observa una tendencia al aumento de la resistencia mecánica al disminuir la temperatura de ensayo, que se ha relacionado con una disminución del tamaño de defecto por efecto sellado del vapor de agua que pasa a forma sólida. Este efecto es tanto más evidente cuanto mayor es el tamaño de poro.
- La tenacidad de fractura es menor en el material isotropo debido a que en este caso el proceso de sinterizado ha sido peor y ha dado lugar a la descohesión de los granos. Esto también provoca un aumento de la dispersión de los resultados.
- EL material producido por método Bridgman presenta mejores propiedades (especialmente en la dirección T2) a pesar de tener poros más grandes que el YBaCuO-02, por lo que consideramos que el YBaCuO-02 probablemente presentaría mejor comportamiento mecánico, si se consiguiese optimizar el proceso de sinterización.

AGRADECIMIENTOS

Los autores quieren agradecer la financiación recibida del Ministerio de Ciencia e Innovación (MAT2009-13979-C03-02 y CSD00C-06-1410), de la Comunidad de Madrid (ESTRUMAT S-0505/MAT/0077) y del Comissionat per la Universitat i la Investigació del Departament d'innovació Universitari i d'Empresa de la Generalitat de Catalunya i el Fons Social Europeu.

REFERENCIAS

- [1] I. G. Serradilla, A. Calleja, X. G. Capdevila, M. Segarra, E. Mendoza, J. Teva, X. Granados, X. Obradors, F. Espiell. *Superconductors Science and Technology*, 15 (2002) 566-571
- [2] M. P. Delamare, H. Walter, B. Birngmann, A. Leenders, H. C. Freyhardt. *Physica C: Superconductivity and its applications*, 329 (2000) 160-167.
- [3] X. Granados, S. Piñol, B. Martín, J. Fontcuberta, F. Sandiumenge, *Spanish Patent Specification 2111435*.
- [4] Guinea, G., Pastor, J.Y., Planas, J., Elices, M., *International Journal Fracture*, 89 (1998) 103-116.
- [5] Salazar, A.; Propiedades mecánicas de cerámicos superconductores de BiSrCaCuO y sus compuestos. *Tesis doctoral*, Madrid 2003.
- [6] Planas, J. Maturana, P., Guinea, G.V., y Elices, M. *Advances in Frature Research ICF7*, Pergamon Press, Oxford 1989.