



ESCUELA UNIVERSITARIA DE  
INGENIERÍA TÉCNICA  
INDUSTRIAL DE ZARAGOZA



PROYECTO FINAL DE CARRERA

“ESTUDIO DE  
SUSPENSIONES DE  
ZIRCONATO DE  
BARIO EN MEDIO  
ACUOSO”

**ALUMNO:** PATRICIA NAVARRO DUARTE  
**ESPECIALIDAD:** QUÍMICA  
**DIRECTORES:** HIPPOLYTE AMAVEDA  
MARIO MORA ALFONSO  
**CONVOCATORIA:** DICIEMBRE 2010



*Mi más sincero agradecimiento a Hippolyte Amaveda y Mario Mora por guiarme y ayudarme en la elaboración de este proyecto, a mi familia y a Rubén por apoyarme hasta el final.*



## ÍNDICE:

1	OBJETIVO DEL PROYECTO .....	5
2	INTRODUCCIÓN AL PROYECTO.....	6
3	MATERIALES ADECUADOS PARA LA FABRICACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS.....	9
4	SUPERCONDUCTIVIDAD .....	12
4.1	INTRODUCCIÓN .....	12
4.2	BREVE HISTORIA DE LA SUPERCONDUCTIVIDAD.....	13
4.3	PROPIEDADES DE LOS SUPERCONDUCTORES .....	15
4.4	TIPOS DE SUPERCONDUCTORES .....	16
4.5	SUPERCONDUCTORES DE ALTA TEMPERATURA .....	18
4.5.1	CLASIFICACIÓN DE HTS .....	20
4.5.2	OTRAS CARACTERÍSTICAS.....	21
4.6	APLICACIONES DE LOS SUPERCONDUCTORES.....	23
4.7	SUPERCONDUCTOR $YBa_2Cu_3O_{7-d}$ .....	27
5	SUSTRATO CERÁMICO $BaZrO_3$ (capa tampón) .....	30
5.1	POLVO CERÁMICO $BaZrO_3$ .....	30
5.2	APLICACIONES DEL $BaZrO_3$ .....	31
6	MÉTODO DE LA RUTA COLOIDAL.....	32
6.1	TÉCNICAS DE PROCESADO POR RUTA COLOIDAL.....	33
6.1.1	SLIP CASTING .....	34
6.1.2	DIP COATING .....	34
6.1.3	SCREEN PRINTING .....	35
6.2	TAPE CASTING O COLAJE EN CINTA .....	35
6.2.1	COMPONENTES DE UNA SUSPENSIÓN .....	37
6.2.1.1	POLVO CERÁMICO.....	37
6.2.1.2	DISOLVENTE .....	37
6.2.1.3	DISPERSANTE .....	38
6.2.1.4	AGLOMERANTE .....	44
6.2.1.5	PLASTIFICANTE .....	45
6.2.2	ETAPAS DEL PROCESO DE COLAJE EN CINTA (TAPE CASTING) .....	46
6.2.2.1	MOLIENDA Y MEZCLADO .....	46
7	SEDIMENTACIÓN .....	48
8	ANÁLISIS REOLÓGICOS .....	51
8.1	REOLOGÍA .....	51
8.1.1	DEFINICIÓN .....	51
8.1.2	APLICACIONES DEL ESTUDIO DE LA REOLOGÍA .....	52
8.2	LA VISCOSIDAD.....	53
8.2.1	DEFINICIÓN .....	53
8.2.2	TIPOS DE VISCOSIDAD.....	54
8.3	FLUIDOS .....	55
8.3.1	INTRODUCCIÓN .....	55
8.3.2	TIPOS DE FLUIDOS .....	55
8.4	TIPOS DE VISCOSÍMETROS .....	60



8.4.1	VISCOSÍMETROS CAPILARES DE VIDRIO .....	62
8.4.2	COPAS DE VERTIDO .....	63
8.4.3	VISCOSÍMETRO DE CAÍDA DE BOLA .....	64
8.4.4	VISCOSÍMETROS ESPECIALES .....	65
8.4.5	VISCOSÍMETROS ROTACIONALES .....	65
8.4.5.1	VISCOSÍMETROS ROTACIONALES RELATIVOS .....	65
8.4.5.2	VISCOSÍMETROS ROTACIONALES ABSOLUTOS .....	66
8.4.6	REÓMETROS .....	67
8.4.6.1	SISTEMAS DE MEDICIÓN .....	68
8.5	ELECCIÓN DE UN VISCOSÍMETRO DADA UNA MUESTRA .....	69
9	MEDIDA DE POTENCIAL ZETA .....	71
9.1	DEFINICIÓN .....	71
10	PARTE EXPERIMENTAL .....	77
10.1	MOLIENDA .....	77
10.2	POTENCIAL ZETA .....	80
10.2.1	TITRACIÓN (Potencial Zeta en función del pH) .....	80
10.2.2	POTENCIAL ZETA EN FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN Y EL TIEMPO DE AGITACIÓN .....	85
10.2.3	POTENCIAL ZETA EN FUNCIÓN DEL CONTENIDO DE DISPERSANTE Y TIEMPO DE AGITACIÓN .....	86
10.2.4	EFEECTO DE LA MOLIENDA (Potencial Zeta) .....	92
10.3	SEDIMENTACIÓN .....	93
10.3.1	PREPARACIÓN DE LAS SUSPENSIONES .....	97
10.3.2	ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS DE LA SEDIMENTACIÓN .....	99
10.4	REOLOGÍA .....	102
10.4.1	OPTIMIZACIÓN DEL CONTENIDO DE DISPERSANTE .....	103
10.4.2	OBTENCIÓN DE SUSPENSIONES CONCENTRADAS .....	106
10.5	FABRICACIÓN DE LÁMINAS .....	109
11	CONCLUSIONES .....	114
12	BIBLIOGRAFÍA .....	116



## 1 OBJETIVO DEL PROYECTO

El objetivo de este proyecto es obtener una suspensión estable y homogénea a partir de polvos de Zirconato de Bario ( $\text{BaZrO}_3$ ) en un medio acuoso. Esta suspensión se podrá utilizar para fabricar láminas empleando el método de colaje en cinta (tape casting).

Para obtener una suspensión estable, en primer lugar, se deben hacer análisis de sedimentación, utilizando diferentes cantidades de dispersante para obtener la cantidad óptima. Estos resultados han de ser comparados con análisis reológicos, medidas que realmente justifican los resultados.

La función del dispersante es mantener las partículas de polvo bien separadas en la suspensión, con lo que se disminuye su viscosidad, pudiéndose alcanzar mayores contenidos en sólidos y un mejor empaquetamiento de las partículas de la pieza colada.

Para la optimización del dispersante se ha seleccionado como figura de mérito la curva de viscosidad. Aquella suspensión que tenga una menor curva viscosidad será la que presente el contenido óptimo de dispersante. En calidad de dispersante se va a utilizar Duramax D3005.

Este proyecto se aplicará para conseguir procesar la capa tampón que se colocará entre el sustrato porcelánico y el superconductor de la familia de Y-Ba-Cu-O.



## 2 INTRODUCCIÓN AL PROYECTO

El descubrimiento de la superconductividad de alta temperatura en 1986 por Bernorz y Muller constituyó uno de los acontecimientos más sorprendente y trascendental del siglo XX. Este descubrimiento estimuló e intensificó la búsqueda de una enorme cantidad de nuevos materiales superconductores, con lo que la superconductividad ha dejado de ser un fenómeno aislado.

Dentro de los superconductores de alta temperatura (SAT) los más importantes son las cerámicas de las familias del YBa-Cu-O y del Bi-Sr-Ca-Cu-O, todos con temperaturas críticas superiores a 77K (temperatura del nitrógeno líquido). Estos compuestos son muy anisótropos y presentan muchas uniones intergranulares débiles, por lo que tengan que sufrir un proceso de textura para poder manifestar buenas propiedades superconductoras.

Una de las aplicaciones de potencia más atractiva y prometedora de los superconductores, sin equivalente clásico, lo constituyen los Limitadores de Corriente (LC). Estos dispositivos permiten aumentar la conectividad de las redes de distribución de potencia eléctrica, haciéndolas más fiables e inteligentes. La idea básica de este dispositivo de protección consiste en que el material superconductor posee una resistencia eléctrica nula en condiciones de operación y, al ocurrir el fallo o cortocircuito, transita al estado normal con una alta impedancia o resistencia. Al incrementar su impedancia disminuye la intensidad de la corriente de fallo en el circuito a proteger.

Los sistemas de distribución de energía eléctrica están sometidos actualmente a requerimientos cada vez mayores en cuanto a potencia demandada y a diversificación en sistemas de producción. En este contexto, la posibilidad de que ocurran situaciones de cortocircuito aumenta y es necesario implementar sistemas de seguridad más fiables. Este problema ha ido adquiriendo una importancia cada vez mayor desde los años 70, ya que se ha producido un



aumento continuado de carga en la red y, en consecuencia, de episodios de cortocircuito.

Actualmente, la práctica usual es dividir las redes de distribución en subredes y modificar la topología de la red de distribución, aunque estas acciones suelen incrementar la impedancia de la red. Este hecho además es insostenible manteniendo el actual incremento de demanda y reduce la estabilidad de la red. Evidentemente es sumamente atractivo el disponer de un sistema limitador de corriente que presente una respuesta rápida, fiable y efectiva ante un cortocircuito, que se recupere de forma automática y con una impedancia casi nula en condiciones de operación. Este sistema conlleva una gran cantidad de beneficios tecnológicos y económicos, permitiendo que aumente el grado de interconexión en la red y garantizando una mayor estabilidad en el voltaje.

El intenso trabajo desarrollado en los procesos de fabricación ha permitido obtener materiales con altas prestaciones y una alta reproducibilidad. Una vez logrado este objetivo, se han comenzado a desarrollar prototipos de demostradores de limitadores de corriente. En 1996, ABB instaló el primer sistema en la red de distribución suiza.

Desde entonces, se han ideado diferentes alternativas de materiales superconductores de alta temperatura para poder ser utilizados en limitadores de corriente. Actualmente los mayores esfuerzos en investigación y desarrollo se están centrando en el desarrollo de limitadores de corriente resistivos. En estos momentos, los limitadores de corriente superconductores no son sistemas comerciales, pero ya están apareciendo prototipos precomerciales.

Se ha estimado que el campo de aplicación más importante de los limitadores de corriente superconductores se centra en el acoplamiento de grupos de red de 110 kV. En la estructura actual, las redes de 110 kV están divididas en grupos de redes aislados, de cara a evitar corrientes de cortocircuito excesivamente altas. Estos grupos de red están conectados mediante



transformadores a las redes de 220 kV o 380 kV. El número de estos transformadores se diseña de manera que, si uno falla, se mantenga una impedancia suficiente en la red. Añadiendo limitadores de corriente superconductores, los grupos de red se podrían acoplar. Con esta configuración, los transformadores son innecesarios, lo cual supone un importante ahorro de coste.

Teniendo en cuenta todos estos aspectos anteriores, se ha comenzado a desarrollar materiales superconductores tanto de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  (Bi-2212) así como de Y-Ba-Cu-O (Y-123), en geometría plana, texturados con técnicas de fusión zonal inducida con láser. El objetivo fundamental es poder fabricar materiales superconductores en la geometría adecuada y con buenas prestaciones, así como la mejora de los principales aspectos que restringen su capacidad de limitación, para que finalmente puedan ser utilizados en dispositivos de limitadores de corriente.

Para poder cumplir con este objetivo, es imprescindible fabricar sustratos *económicos y adecuados que puedan ser empleados como soportes para el crecimiento de estas láminas superconductoras con una gran relación superficie / volumen y un tamaño de al menos  $100 \text{ cm}^2$ . Ésta es la principal tarea a la que se dedica esta investigación y su cumplimiento empieza por la selección de los materiales adecuados para la obtención de los sustratos.*

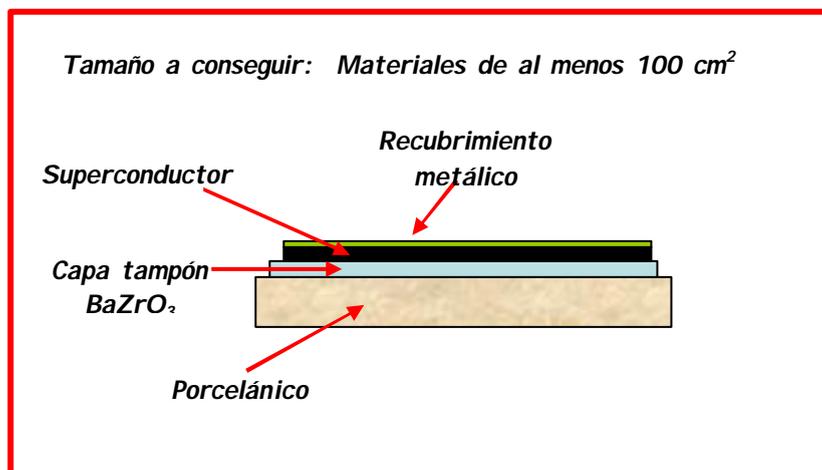


Fig 1. Esquema aclarativo del objetivo.



### 3 MATERIALES ADECUADOS PARA LA FABRICACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS

Para ser utilizado en un dispositivo limitador de corriente resistivo, un material superconductor debe cumplir ciertos requerimientos.

Como los generadores operan como fuentes de voltaje, las corrientes de cortocircuito pueden alcanzar valores muy altos, lo que puede ocasionar los siguientes problemas: daños térmicos por efecto Joule o daños mecánicos por las fuerzas electromagnéticas de Lorentz que se generan. El daño térmico se puede evitar si el sistema de protección puede operar en los primeros ciclos después del suceso de cortocircuito, es decir, minimizando el tiempo con altas corrientes. Por su parte, el daño mecánico se evita limitando el valor máximo de la corriente que circula por el sistema justo después del cortocircuito.

En el caso de un limitador de corriente resistivo superconductor, el tipo de mecanismo de limitación depende mucho de la longitud de material superconductor. En el caso de longitudes muy largas, el campo eléctrico,  $E$ , al que estaría expuesto el superconductor durante el episodio de limitación es muy pequeño. De esta manera, la densidad de corriente necesaria para limitar,  $j$ , es ligeramente superior al valor crítico y la densidad de potencia,  $Ej$ , es prácticamente despreciable, lo que supone que no se calienta el superconductor. Este proceso de limitación a temperatura constante es muy adecuado desde el punto de vista de la seguridad del material pero requiere tales longitudes del superconductor (del orden de km) que lo hace inviable económicamente. En el extremo contrario se encontraría el fabricar limitadores con muestras muy cortas, lo cual produce valores muy altos de campo eléctrico durante la limitación. Como el producto  $Ej$  es muy alto, el superconductor se calienta rápidamente y en unos centenaes de  $\mu\text{s}$  el material pasa al estado normal y limita el valor de la corriente. El problema es que la limitación inicial puede no ser suficiente y el alto valor de  $Ej$  puede conducir a la destrucción térmica del material, actuando de forma similar a un fusible. En una situación



intermedia, con longitudes en el rango de unos pocos metros, se puede limitar el valor máximo de la corriente a valores inferiores a 10 veces la corriente nominal con un calentamiento lento y controlado.

Un segundo aspecto a tener en cuenta es que en la mayor parte de los materiales superconductores de alta temperatura masivos confluyen una serie de factores como son una baja conductividad térmica, bajo intercambio de calor con el baño refrigerante y una elevada potencia a disipar. Debido a esto, las inhomogeneidades ocasionan la aparición de lo que se conoce como puntos calientes, que no es más que una transición electrotérmica en zonas localizadas del superconductor. En este proceso se produce una transición no reversible al estado normal que puede causar incluso la fusión local del material.

Las láminas gruesas de material superconductor pueden ser unos buenos candidatos para esta aplicación. En este caso la fabricación de láminas requiere disponer de un sustrato que sea aislante y presente propiedades adecuadas y compatibles con el superconductor. Hasta el momento se ha trabajado con recubrimientos sobre sustrato metálico (plata) o cerámico (MgO), siendo este último el más adecuado por ser un aislante y poseer propiedades compatibles con la cerámica superconductora Bi-2212. Sin embargo, estos materiales, que son ideales como sustratos, presentan serias limitaciones para ser utilizados en forma masiva. Las dificultades manifiestas para procesar piezas de MgO, los elevados precios con que se comercializan y la imposibilidad de conseguir muestras de gran tamaño limitan el empleo de dichos materiales sólo a escala de laboratorio.

Una alternativa es emplear un metal, siempre que su superficie esté recubierta con una capa cerámica que evite el contacto eléctrico metal-superconductor, y el limitador pueda funcionar correctamente en el estado resistivo. Una posible



solución sería emplear níquel metálico puro siempre y cuando su superficie esté oxidada (capa tampón de óxido de níquel). Láminas superconductoras de Bi-2212 han sido procesadas con éxito utilizando este tipo de sustrato.

Otra posible solución es emplear en calidad de sustrato cerámicas tradicionales. En esta ocasión también hay que emplear una capa tampón cuyas propiedades sean tales que, por un lugar se evite la contaminación de los elementos que forman parte de la cerámica tradicional, y por otro, que sea compatible con el material superconductor. Esta es la opción elegida en este trabajo.

Motivado por el interés mostrado empresas del sector cerámico tradicional en esta investigación, se ha optado por elegir como cerámica tradicional las del tipo “porcelánico” y como material para la capa tampón el zirconato de bario ( $BaZrO_3$ ) para el crecimiento de material superconductor de las familias de Y-Ba-Cu-O.

En el presente trabajo, se ha elegido *la ruta coloidal* el conformado del zirconato de bario ( $BaZrO_3$ ), lo *que implica la preparación de una suspensión estable y bien dispersa de polvos de este material en medio acuoso*. La caracterización y optimización de los polvos de partida, las suspensiones, así como de los materiales fabricados se llevarán a cabo empleando las técnicas de caracterización habituales en el procesamiento coloidal, como la sedimentación, la medida de *potencial zeta* y *reología*.



## 4 SUPERCONDUCTIVIDAD

### 4.1 INTRODUCCIÓN

La superconductividad es una propiedad de los materiales por la cual estos no oponen ninguna resistencia a la corriente eléctrica, siempre y cuando se encuentren en unas condiciones de temperatura, campo magnético y densidad de corriente determinadas.

Para comprender la superconductividad hay que saber cómo fluye la electricidad. La electricidad es un fenómeno producido por un flujo de electrones, a este flujo se le denomina corriente, es por ello que el material en el que fluyen los electrones se denomina conductor.

Hay cuatro grupos de materiales en función de la resistencia al flujo de corriente eléctrica, los materiales conductores, que tienen muy poca resistencia, los aislantes que oponen mucha resistencia al flujo, los semiconductores que presentan algo de resistencia y por último los superconductores.

Los materiales superconductores son materiales que no oponen resistencia alguna al paso de corriente ya que los electrones se desplazan sin colisiones y en zigzag a través de los cristales del átomo, es decir, materiales con resistencia nula con los cuales se puede ahorrar la energía que se disipa en forma de calor en los otros conductores. Además tienen otra característica muy importante que consiste en que expulsan de su interior los campos magnéticos mientras estos no sobrepasen un valor límite.

La temperatura por debajo de la cual la resistencia eléctrica de un material se aproxima al cero absoluto se denomina temperatura crítica ( $T_c$ ). Por encima de esta temperatura, al material se le conoce como normal y por debajo de la  $T_c$  se dice que es un superconductor. Además de la temperatura, el estado superconductor también depende de otras variables, como es el campo



magnético ( $B$ ) y la densidad de corriente ( $J$ ). De este modo, para que el material sea superconductor, la temperatura crítica del material, su campo magnético y su densidad de corriente no deben superar unos valores específicos para cada caso, ya que para cada material superconductor existe una superficie crítica en el espacio de  $T$ ,  $B$ ,  $J$ .

La superconductividad también depende del campo magnético puesto que si un campo magnético suficientemente fuerte se aplica a un superconductor a cualquier temperatura que este por debajo de su  $T_c$ , el superconductor retorna a su estado normal. El campo magnético aplicado necesario para restablecer la conductividad eléctrica normal en el superconductor se denomina campo crítico ( $H_c$ ).

## 4.2 BREVE HISTORIA DE LA SUPERCONDUCTIVIDAD

La superconductividad fue descubierta en 1911 por el físico holandés Heike Kamerlingh Onnes. Había estado trabajando en el comportamiento de la materia a baja temperatura cuando observó que el mercurio transmitía la electricidad sin pérdidas por debajo de 4,22 K (-269 °C).

En 1933 Walther Meissner y R. Ochsenfeld descubrieron que un campo magnético aplicado a un superconductor es expulsado completamente del interior de este por debajo de su temperatura de transición superconductor.

Algunos científicos que trabajaban con superconductores similares a los empleados por Onnes, intentaron subir ligeramente la temperatura crítica mezclando compuestos para formar aleaciones superconductoras. Hacia 1933 la  $T_c$  fue duplicada a 10 K (aún muy baja).

No fue hasta 1969 cuando la temperatura crítica volvió a duplicarse nuevamente alcanzando los 20 K. Este avance fue muy importante, puesto que el hidrógeno se licua a 20 K. Por primera vez podía utilizarse otro agente refrigerador.



En 1986, Alex Müller y Georg Bednorz, investigadores del IBM Research Laboratory, descubrieron un nuevo compuesto cerámico superconductor, un óxido de bario, lantano y cobre ( $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}$ ) con la más alta temperatura registrada hasta entonces (30 K). De inmediato se encontró que si se reemplazaba el bario por estroncio se lograban mejores superconductores. Se descubrió también que, en este compuesto ( $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}$ ), por encima de su temperatura crítica se exhibía una forma particular de magnetismo. Pero por debajo de la temperatura de transición, se modificaba la estructura cristalina, destruyéndose el magnetismo y el material volvía a ser superconductor. Este descubrimiento fue notable, ya que generalmente las cerámicas son aislantes y no conducen corriente eléctrica. Fue así como una nueva época en la historia de los superconductores nació dando paso a los superconductores de alta temperatura.

Unos meses después, la temperatura crítica fue aumentada a 39 K. En febrero de 1986 Ching – Wu (Paul), Chu y su equipo de investigación de la Universidad de Houston, anunciaron haber desarrollado un superconductor con una temperatura de 98 K mezcla de óxido de cobre, bario e itrio ( $\text{YBaCuO}$ ).

Este descubrimiento causó un gran impacto en la comunidad científica mundial, pues la barrera impuesta por la necesidad de utilizar helio líquido había sido traspasada. El nitrógeno se licua a 77 K, una temperatura bastante inferior a la  $T_c$  alcanzada. El nitrógeno líquido es fácil de transportar en termos aislados, es muy barato, abundante y fácil de enfriar a diferencia del proceso con helio líquido que es costoso.

En 1988 el óxido de cobre, calcio, bario y talio ( $\text{TlBaCaCuO}$ ) alcanzó una  $T_c$  de 125 K. Las investigaciones efectuadas en el laboratorio de la Escuela Superior de Física y Química Industrial de París en mayo de 1993, trabajando con películas de óxido mixto de cobre, calcio, bario y mercurio ( $\text{HgBaCaCuO}$ ) lograron una  $T_c$  de 133 K. Este mismo equipo logró en diciembre de 1993 una



Tc de 250 K a partir de un compuesto de bismuto, estroncio, calcio y óxido de cobre (BiSrCaCuO).

### 4.3 PROPIEDADES DE LOS SUPERCONDUCTORES

Los compuestos superconductores poseen tres ventajas sobre los compuestos conductores normales:

- Conducen la electricidad sin pérdida de energía, y por tanto, podrían utilizarse en lugar de los conductores para ahorrar energía.
- No tienen resistencia, y por consiguiente no generan calor cuando se hace pasar corriente eléctrica por ellos. En un conductor ordinario, la pérdida de energía debida a su resistencia se disipa en forma de calor.
- Tienen capacidad para crear campos magnéticos intensos. Estos campos pueden ser generados por imanes superconductores relativamente pequeños.

Las principales propiedades de los compuestos superconductores son las siguientes:

- Efecto Meissner:

Si un superconductor se enfría por debajo de su Tc en el seno de un campo magnético, el campo rodea al superconductor, pero no penetra en él. Sin embargo, si el campo magnético es demasiado intenso, el superconductor vuelve a su estado normal incluso estando a una temperatura inferior a su Tc.

- Densidad de corriente:

Aplicar un campo magnético intenso no es la única manera de destruir la superconductividad, una vez que el material ha sido refrigerado por debajo de su Tc. El paso de una corriente intensa a través de un superconductor también puede hacer que éste pierda sus propiedades. La cantidad de corriente que un superconductor puede soportar manteniendo nula su resistencia se denomina densidad de corriente, la cual se mide en amperios por unidad de área. Un



valor típico de la densidad de corriente en un hilo superconductor es de 100.000 amperios por centímetro cuadrado. Si pasara una corriente más densa por el hilo, éste ofrecería resistencia.

La mayor parte de los conductores normales, como el cobre, son isótropos, es decir, conducen la corriente con igual facilidad en todas las direcciones. Sin embargo, muchos de los superconductores de alta temperatura son anisótropos, es decir, conducen mejor en una direcciones que en otras. Algunos de estos materiales son capaces de conducir la corriente en una dirección a una velocidad 30 veces superior que en otra.

- Efecto de Josephson:

Este efecto está basado en otro fenómeno que recibe el nombre de efecto túnel. Si en una unión formada por una delgada barrera de óxido colocada entre dos superconductores que se unen entre sí y se mide la corriente que pasa a través de la unión, cuando la unión se expone a campos magnéticos o radiación, se produce un flujo de corriente debido a que algunos electrones atraviesan la barrera de óxido (efecto túnel). Estudios muy recientes han demostrado que el efecto Josephson puede producirse a temperaturas muy superiores a las  $T_c$  del material superconductor.

#### **4.4 TIPOS DE SUPERCONDUCTORES**

Atendiendo a la capacidad de un superconductor para repeler un campo o flujo magnético, es posible clasificar los superconductores en dos tipos:

- Superconductores de tipo I
- Superconductores de tipo II

Los superconductores de tipo I conocidos como superconductores blandos, presentan un valor de  $T_c$  y de  $H_c$  demasiado bajos para cualquier aplicación práctica. Algunos elementos metálicos como el plomo, estaño, mercurio y el aluminio pertenecen a este grupo. Estos repelen el campo magnético hasta que



alcanza su valor crítico. Una vez alcanzado su valor crítico, el superconductor vuelve a su estado normal perdiendo sus propiedades.

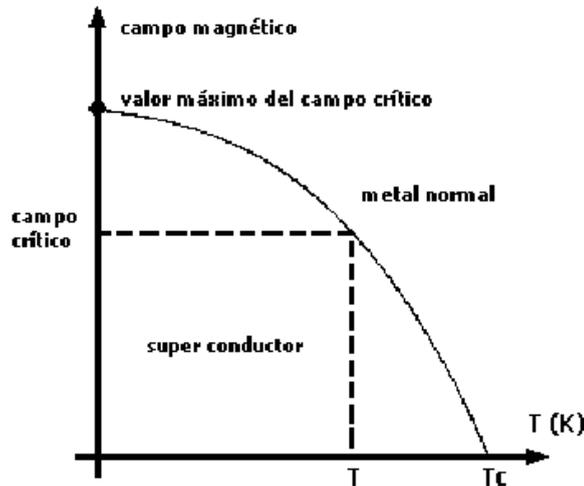


Fig 2. Comportamiento del campo magnético crítico para un superconductor de tipo I como función de la temperatura

Los superconductores de tipo II se comportan de forma diferente en un campo magnético a temperaturas por debajo de la  $T_c$ . Ellos son diamagnéticos, como los superconductores de tipo I, hasta un valor de un campo magnético aplicado llamado campo crítico inferior  $H_{c1}$ , y de este modo el flujo magnético es rechazado del material. Por encima de  $H_{c1}$  el campo empieza a penetrar en el superconductor de tipo II y continúa así hasta que alcanza el campo crítico superior  $H_{c2}$ . En el intervalo entre  $H_{c1}$  y  $H_{c2}$  el superconductor está en estado mixto y por encima de  $H_{c2}$  vuelve a su estado normal.

En la región  $H_{c1}$  y  $H_{c2}$  el superconductor puede conducir corriente eléctrica dentro del grueso del material y de esta forma esta región del campo magnético puede ser usada para superconductores de alto campo y alta corriente con el NiTi y Ni<sub>3</sub>Sb que son superconductores del tipo II.

Cuando se aplica un campo magnético entre  $H_{c1}$  y  $H_{c2}$ , el campo atraviesa el volumen del superconductor en forma de haces de flujos cuantizados e individuales, llamado fluxoides. Una supercorriente cilíndrica en torbellino rodea



cada fluxoide. Con el aumento de la fuerza del campo magnético, más y más fluxoides entran en el superconductor y constituyen una formación periódica. Para  $H_{c2}$  la estructura a base de vórtices de supercorriente colapsa y el material vuelve a su estado de la conducción normal.

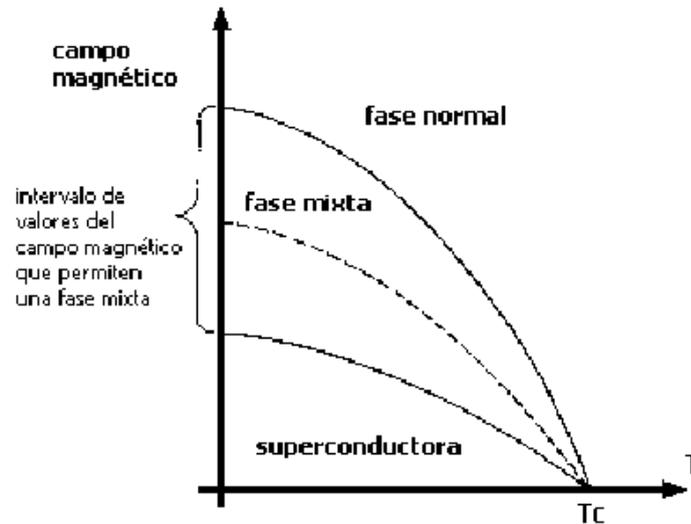


Fig 3. Comportamiento del campo magnético crítico para un superconductor de tipo II como función de la temperatura

Todos los materiales superconductores se pueden clasificar en tres grupos principales: elementos metálicos, aleaciones y compuestos. Los elementos metálicos pertenecen al tipo I, y no ofrecen grandes posibilidades de aplicaciones prácticas. Sin embargo, las aleaciones, en especial aquellas que contiene elementos de transición como el Nb-Zr, Nb-Ti y Mo-Re, tienen una  $T_c$  alrededor de 10 K, y un campo magnético crítico relativamente elevado. Estas aleaciones se han utilizado en la construcción de bobinas superconductoras para imanes.

#### 4.5 SUPERCONDUCTORES DE ALTA TEMPERATURA

En 1986 se descubrieron unos materiales superconductores cerámicos que presentaban una temperatura de transición superior a cualquiera de los materiales existentes en esas fechas, 135 K, bastante más alta que la



temperatura de ebullición del nitrógeno líquido. El descubrimiento de este nuevo tipo de superconductores fue realizado por J. C. Bednorz y K. A. Müller en un laboratorio de investigación de la compañía IBM en Zurich, Suiza.

Estos superconductores estaban basados en Cobre, y pertenecen a la familia de las perovskitas, es decir, están formados por cristales constituidos por el apilamiento en todas las direcciones del espacio, de octaedros que contienen en su centro un átomo metálico, el cobre, con átomos de oxígeno en los vértices y otro átomo metálico ocupando los espacios entre los octaedros. Esta estructura cristalina, conduce a la formación de planos  $\text{CuO}_2$ , responsables de las propiedades electrónicas de los superconductores de alta temperatura crítica (HTS). Los demás átomos contribuyen al balance de carga y a la estabilidad de la estructura. Los estados electrónicos, cerca de la energía de Fermi están formados por orbitales  $\text{Cu-3d}$  y  $\text{O-2p}$ , los cuales dan lugar a bandas híbridas con un carácter marcadamente casi bidimensional. El carácter bidimensional de los electrones de conducción se refleja en parte en la extrema anisotropía de las propiedades físicas. La resistividad en la dirección  $c(r)$  por ejemplo, llega a ser  $\sim 10^5$  veces mayor que la correspondiente en el plano  $ab(r)$ .

A cada HTS le corresponde un sistema de referencia, que aunque difiere levemente en composición, se diferencia sustancialmente en sus propiedades físicas.

Los HTS son metálicos y paramagnéticos, y para temperaturas menores a su  $T_c$ , son superconductores. Los sistemas de referencia se comportan como semiconductores y, antiferromagnéticos, pero a una temperatura se vuelven completamente aislantes. Un ejemplo de este comportamiento puede observarse en el compuesto  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ . El  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  con un valor de  $x = 0$ , es un aislante antiferromagnético; por el contrario el  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$  es un superconductor paramagnético con una  $T_c$  aproximadamente de 40 K.



Otra de las propiedades más destacables de los superconductores basados en óxidos de cobre es, que tanto sus propiedades en el estado normal como en el superconductor, muestra una gran anisotropía. Los datos experimentales reflejan que la conductividad eléctrica es mucho mayor en la dirección de los planos de Cu-O (dirección ab) que en la perpendicular a los planos (dirección c).

Existe una resistividad ab y una c. El  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  es un elemento moderadamente anisotrópico mientras que el  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  tiene una gran anisotropía.

#### 4.5.1 CLASIFICACIÓN DE HTS

Los superconductores de alta temperatura (HTS) conocidos hoy en día con Tc alrededor de 35 K, han sido clasificados de la siguiente manera:

- PRIMERA CLASE, pertenecen a los compuestos del tipo  $(\text{La-Sr})_2\text{CuO}_4$  (214), caracterizados por un único plano  $\text{CuO}_2$  y Tc de 30 K.
- SEGUNDA CLASE, es el compuesto  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (123), descubierto por Chu y colaboradores en 1987, con una Tc de 95 K y dos planos de  $\text{CuO}_2$ .
- TERCERA CLASE, son los compuestos de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_n\text{Cu}_{1+n}\text{O}_{6+2n}$  ( $n = 0, 1, 2$ ), es decir, compuestos del tipo Bi2201, Bi2212 y Bi2223 con Tc de 20 K, 85 K y 110 K, respectivamente, descubiertos por Maeda en 1988. También se incluyen en esta clase, los compuestos estructuralmente casi idénticos de  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_n\text{Cu}_{1+n}\text{O}_{6+2n}$  ( $n = 0, 1, 2$ ) con Tc de 125 K (TI 2223) descubiertos por Hermann y colaboradores en 1988; y los compuestos de la serie homóloga del Mercurio,  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+d}$ , ( $n = 1- 4$ ), descubiertos en 1993 por Schilling -Ott, con el récord de temperatura crítica de 136 K (1223).



#### 4.5.2 OTRAS CARACTERÍSTICAS

Los superconductores basados en planos de cobre tienen una estructura más simple que la de otros HTS como el YBCO, cuya base contiene seis capas atómicas; o el HgBaCaCuO, con una base compuesta por ocho planos atómicos.

El incremento en el número de planos de cobre hace que aumente la  $T_c$ . Este comportamiento, válido hasta  $n = 3$ , llevó a la conclusión siguiente: "más planos adyacentes de  $\text{CuO}_2$  producen mayor  $T_c$ ", pero la idea de fabricar compuestos superconductores con más planos de cobre resultó sorprendentemente difícil, ya que las estructuras se volvían inestables.

Especialmente existen dos dificultades inherentes a los nuevos superconductores cerámicos: la existencia de uniones débiles entre granos y el movimiento de vórtices; las cuales limitan en alto grado el flujo de corriente transportada y por lo tanto sus aplicaciones.

Los nuevos materiales superconductores son ante todo cerámicos, es decir, la fragilidad es una de sus características, lo que hace especialmente difícil su utilización en la fabricación de alambres y circuitos eléctricos. Adicionalmente, ellos son de naturaleza granular, lo que da lugar al fenómeno denominado de uniones débiles entre granos superconductores que dificulta el paso de corriente de un grano a otro por no estar éstos siempre acoplados de manera apropiada; es así como cualquier defecto de alineación, aún de unos pocos grados, inhibe el flujo de corriente sin resistencia reduciendo la cantidad de corriente transportada en dos o más órdenes de magnitud.

Hay que destacar, que los problemas debidos a la existencia de uniones débiles y movimiento de vórtices, son bastante apreciables en las aplicaciones de las cerámicas superconductoras en bloque, sin embargo, estas dificultades son menos dramáticas en las aplicaciones de los nuevos materiales en forma



de películas delgadas. Películas delgadas fabricadas con Itrio (YBCO), por ejemplo, pueden conducir corrientes entre  $10^6$  y  $10^7$  A/cm<sup>2</sup>; esto es posible porque en películas delgadas las uniones débiles no son un serio impedimento ya que los granos pueden alinearse con el sustrato sobre el que crece la película.

Se ha encontrado que las películas superconductoras con alto grado de textura y epitaxiales, reducen o anulan completamente la influencia de las uniones débiles, lo que permite un mejor aprovechamiento de la capacidad intrínseca de transporte de corriente de los granos superconductores.

Más difícil todavía es resolver el problema del movimiento de los vórtices producidos por la aplicación de un campo magnético suficientemente intenso, que puede penetrar en el superconductor en forma de haces discretos de líneas de flujo magnético denominados vórtices. Ahora bien, los HTS desafortunadamente no se comportan según el modelo de Abrikosov.

Sometidos a campos magnéticos de unos 10 T, la resistencia de algunos de estos nuevos materiales sólo disminuye hasta que su temperatura desciende al 20 o 30% de la  $T_c$ . En ciertos casos la resistencia en presencia de un campo magnético, en algunos materiales, se mantiene 100 veces mayor que la del cobre. La razón parece ser que las líneas de vórtice se comportan de manera inusual y no siempre se organizan en una red triangular rígida. Se encontró que la red de vórtices se "funde" como consecuencia de las fluctuaciones térmicas de las líneas de vórtice, creándose un estado adicional parecido al líquido: el líquido de vórtices (el fenómeno es similar al de la fusión del hielo a causa de las vibraciones térmicas de las moléculas de agua). Un estado tal, permite el movimiento de los vórtices por todo el material impidiendo el flujo de corriente.

Hay que tener en cuenta, que quien trabaja con superconductores convencionales introducen en éstos defectos de manera controlada, pues cuanto más "sucio" sea un superconductor más corriente puede transportar.



Tales impurezas "anclan" los vórtices e impiden que se muevan. En consecuencia, existe la posibilidad de introducir anclajes del flujo magnético (ya sea añadiendo impurezas atómicas o por bombardeo con iones energéticos), teniendo en cuenta que los mejores son aquellos que se ajustan al tamaño de la longitud de coherencia. El líquido de vórtices de un cristal desordenado se condensa en un estado de vidrio de vórtices, caracterizado por una distribución irregular y desordenada de vórtices, en vez de hacerlo en una red regular de vórtices; en consecuencia, la resistencia y las corrientes en el material disminuyen regularmente hasta cero, a medida que la temperatura se va acercando a la temperatura de congelación del líquido. En cristales limpios, por el contrario, la transición de fase es brusca y presenta histéresis.

En la siguiente figura se puede observar: (a) superconductores convencionales, (b) superconductores de alta temperatura.

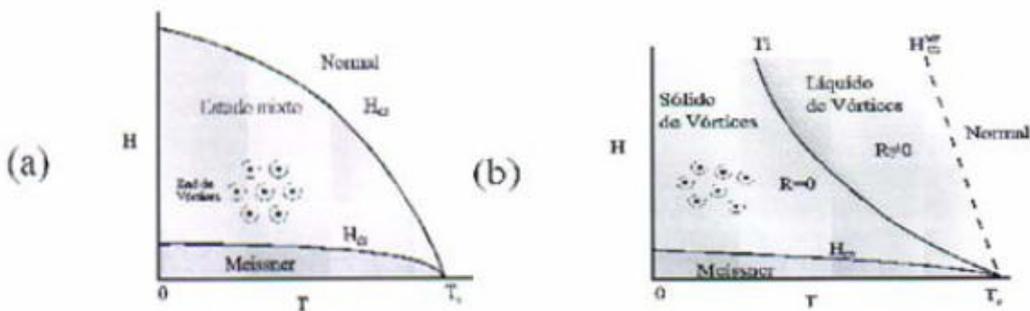


Fig 4. (a) Superconductores convencionales (b) superconductores de alta temperatura.

## 4.6 APLICACIONES DE LOS SUPERCONDUCTORES

Al principio, la aplicación ideal del descubrimiento de la superconductividad era la de hacer motores y generadores eléctricos de rendimiento elevado, pues gran parte de las pérdidas energéticas en las máquinas electromagnéticas se deben al calor generado por el paso de la corriente a causa de la resistencia de los bobinados. De poderse eliminar la resistencia haciendo los bobinados con hilos de material superconductor se evitarían esas pérdidas. Pero al descubrir



que la superconductividad desaparece en presencia de fuertes campos magnéticos esta idea se vino abajo, ya que los motores y generadores necesitan campos de gran intensidad para funcionar. Pero con la aparición posterior de los superconductores que continúan siendo superconductores en presencia de campos magnéticos muy elevados, se vuelve a considerar tal idea como más viable en el futuro. El empleo de hilos superconductores podría evitar el 15% de pérdida de energía, debida a la resistencia de los hilos eléctricos corrientes.

Por otro lado, la forma más evidente de crear un campo magnético es mediante una bobina que al ser atravesada por una corriente eléctrica crea un campo directamente proporcional a la intensidad de la misma. Con conductores normales, el campo máximo que se puede generar no es muy grande, ya que al incrementar la corriente los cables comienzan a calentarse debido a la resistencia eléctrica. Con los superconductores no pasa esto: su resistencia es cero con lo que pueden producir campos magnéticos altísimos.

La idea es tan atractiva, que en ciertos casos vale la pena invertir en instalar refrigeración por helio líquido para mantener fría la bobina superconductora. La energía que se ahorra al hacer desaparecer la resistencia de la bobina compensa con creces el costo de la refrigeración. Entre ellas se cuentan los bobinados de campo para los equipos de resonancia magnética nuclear empleados en medicina para la exploración del cuerpo, los espectrómetros de microondas utilizados en química y los grandes aceleradores de partículas

Un electroimán de construcción normal posee la cualidad poco envidiable de tener un rendimiento nulo, pues toda la energía de la corriente excitadora se disipa en la resistencia del hilo de la bobina. Si se redujera a cero esta resistencia mediante el uso de hilo superconductor podrían conectarse juntos los extremos del bobinado, y la corriente excitadora podría circular eternamente sin ayuda externa. Entonces podrían utilizarse grandes bobinas superconductoras (electroimanes) como fuente de almacenamiento de energía.



Estas bobinas superconductoras podrían acumular importantes cantidades de energía en su campo magnético. La corriente circularía indefinidamente en ellas, sin pérdidas, siendo posible extraerla por simple apertura del anillo de corrientes. Este sistema se ha propuesto, por ejemplo, para el almacenamiento de energía en vehículos eléctricos.

No es una tarea fácil fabricar un electroimán superconductor ni aun teniendo los materiales adecuados. Si alguna pequeña región del arrollamiento extingue su superconductividad por superar la densidad de corriente eléctrica, esa zona se comportaría como una conexión de alta resistencia y se vería sometido a un fuerte calentamiento resistivo.

Hay que tener en cuenta que los superconductores deben poseer unas propiedades para que se comercialicen:

- Deben poseer la mayor temperatura crítica posible
- El mayor campo magnético crítico posible
- La mayor densidad de corriente crítica posible
- La mayor estabilidad posible
- Facilidad de fabricación
- Costo mínimo

Así pues, algunas de las aplicaciones más importantes de los materiales superconductores son las siguientes:

- **ELECTROÍMANES SUPERCONDUCTORES** que son utilizados para diferentes fines: aplicaciones biológicas, químicas, médicas, para levitación, generación de energía, separación magnética, limpieza de aguas contaminadas, blindaje y modelaje de campos magnéticos o aceleradores de mucha energía.



- CIRCUITOS INTEGRADOS, que gracias a las conexiones hechas de hilos superconductores se pueden conseguir microprocesadores más rápidos, siempre y cuando el circuito pueda funcionar a la temperatura de refrigeración.

- LA COMPUTADORA CRIOGÉNICA. Este tipo de computadora se vale del hecho de que la superconductividad puede ser destruida por un campo magnético, que al contrario que en las aplicaciones de potencia, no es un inconveniente sino una ventaja, pues permite modificar la resistencia de un circuito desde cero hasta un valor pequeño pero finito, que es lo que constituye la base de un circuito de compuertas lógicas. Si pueden hacerse puertas de esta clase, entonces será posible también hacer circuitos de computación.

- REDUCCIÓN DEL RUIDO DE LOS AMPLIFICADORES incorporando superconductores en las primeras etapas de los receptores. Para las comunicaciones por satélite y espaciales sería muy interesante.

- REDUCCIÓN DEL TAMAÑO DE LAS ANTENAS DE RADIO, que generalmente se hacen de dimensiones que guardan relación con la longitud de onda.

- APARATOS DE FORMACIÓN DE IMÁGENES POR RESONANCIA MAGNÉTICA, más conocidos como RMN. Con esta técnica se coloca una sustancia en un campo magnético intenso que modifica el spin de los núcleos de determinados iones.

Después, se somete a la muestra a una onda de radio que reorienta los núcleos. Al desaparecer la excitación se libera un pulso de energía que proporciona información sobre la estructura molecular de la sustancia, y que puede transformarse en una imagen mediante técnicas informáticas.

- INVESTIGACIÓN ESPACIAL. En el espacio, protegidos de la luz solar, es fácil conseguir temperaturas dentro del rango funcional de los



superconductores de alta temperatura con lo que ya hay estudios en marcha sobre sensores y elementos de actuación electromecánicos con vistas a su utilización en naves espaciales.

#### **4.7 SUPERCONDUCTOR $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$**

A finales de febrero de 1987, Chu encontró un compuesto cerámico que tenía una temperatura crítica mayor de 90 Kelvin. La composición de este material está dada por  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ . Las propiedades superconductoras del compuesto de itrio (Y), bario (Ba) y cobre (Cu) (conocido como el Y123) dependen críticamente de la cantidad y el ordenamiento del oxígeno, que a su vez depende del proceso de obtención.

El interés por este material (YBCO), radicó en la movilidad de los átomos de oxígeno a temperaturas elevadas, lo que alteraba su comportamiento eléctrico.

Una de las aplicaciones del YBCO es como sensor de oxígeno debido a esta característica. La temperatura crítica decrece rápidamente cuando aumenta la distancia entre los grupos de planos de  $\text{CuO}_2$ . Las propiedades superconductoras se las da el Itrio, el Bario y el Cobre, muy condicionados por la cantidad de cada uno, la más aplicada es la 1-2-3, la cual depende críticamente de la cantidad del número de oxígenos.

El sistema 123 es una celda perovskita triple del tipo  $\text{ABO}_3$  con deficiencia de átomos de oxígeno. La estructura cristalina del sistema 123 ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ ) es una estructura ortorrómbica, siendo  $a = 3.8231 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.8864 \text{ \AA}$ ,  $c = 11.6807 \text{ \AA}$ . Tiene un tamaño de partículas de aproximadamente 2,5 micras de media.

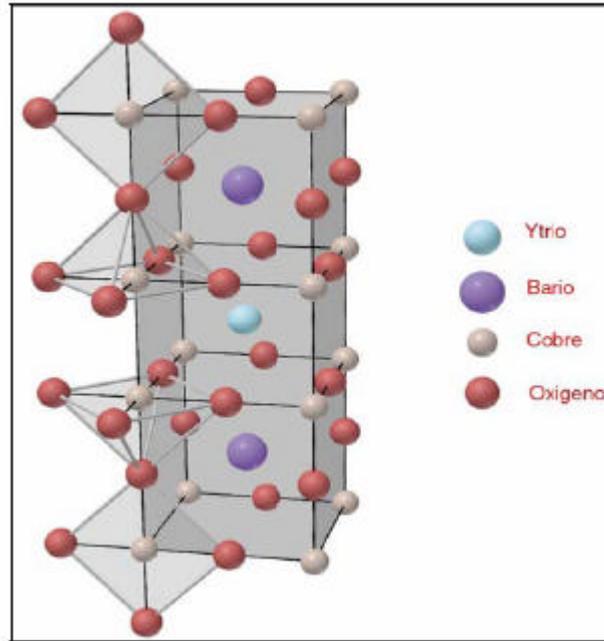


Fig 5. Red cristalina del YBCO.

Las posiciones A ocupadas por los cationes mas grandes, Ba e Y, las posiciones B ocupadas por los cationes de Cu, y las pociones O por los aniones de oxígeno. Las vacantes de oxígeno no son en realidad tal, pues se encuentran ordenadas, lo que se traduce en que el numero de coordinación del átomo de Cu sea menor que seis transformando los octaedros de la perovskita en pirámides y planos.

Así, hay átomos de Cu en los vértices de la celda unitaria y sobre las aristas de la celda unitaria en las coordenadas  $(0, 0, 1/3)$  y  $(0, 0, 2/3)$ . El átomo en el centro de la celda (esto es en el centro de la sección media) es ahora el átomo de Y. Los átomos de Ba están en los centros de los cubos superior e inferior.

A continuación se muestra una gráfica donde se representa el comportamiento que tiene la resistencia de este material ( $YBa_2Cu_3O_{7-d}$ ) a la corriente con respecto a la temperatura.

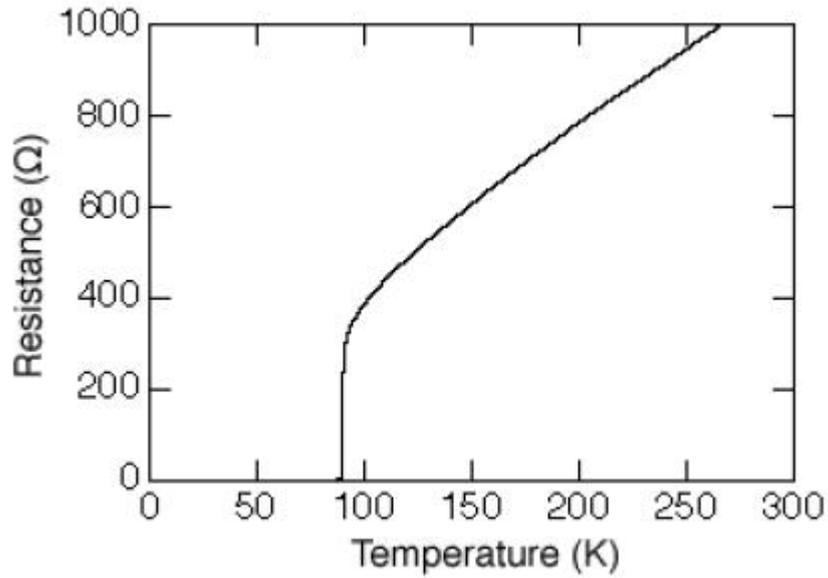


Fig 6. Comportamiento de la resistencia a la corriente vs. Temperatura.

El sistema Y123, es un sistema muy sofisticado y complejo pues posee problemas tales como equilibrio muy lento con la presión parcial de oxígeno y la contaminación que sufre del sustrato.

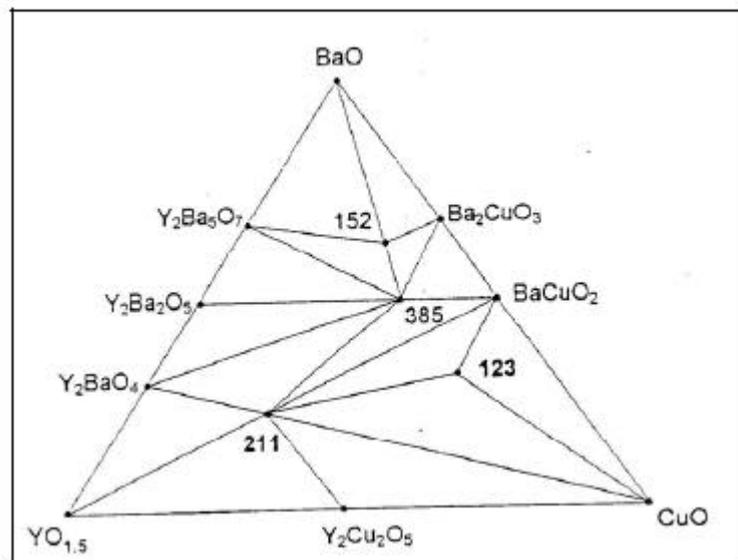


Fig 7. Diagrama fase ternario del sistema Y123.



## 5 SUSTRATO CERÁMICO BaZrO<sub>3</sub> (capa tampón)

### 5.1 POLVO CERÁMICO BaZrO<sub>3</sub>

El zirconato de bario (BaZrO<sub>3</sub>) es un compuesto oxídico de la familia de la perovskita del tipo A<sup>2+</sup>B<sup>4+</sup>O<sup>6-</sup><sub>3</sub> con la estructura cristalina ideal de esta familia, es decir, cúbica, poseyendo un parámetro cristalino a 0 de 0,41929 nm, el parámetro de celda es 4,19 Å. El BaZrO<sub>3</sub> como cerámico presenta importantes aplicaciones como material refractario especial y además como electrocerámico debido a sus sobresalientes propiedades físicas.

Este material posee una alta estabilidad fisicoquímica a altas temperaturas y excelente resistencia al ataque de productos fundidos. Es un material sumamente promisorio para la fabricación de crisoles inertes y en general de piezas sometidas a altas temperaturas y al ataque de líquidos. Adicionalmente los zirconatos tienen importantes aplicaciones como electrocerámicos, como sensores y como sustratos de superconductores.

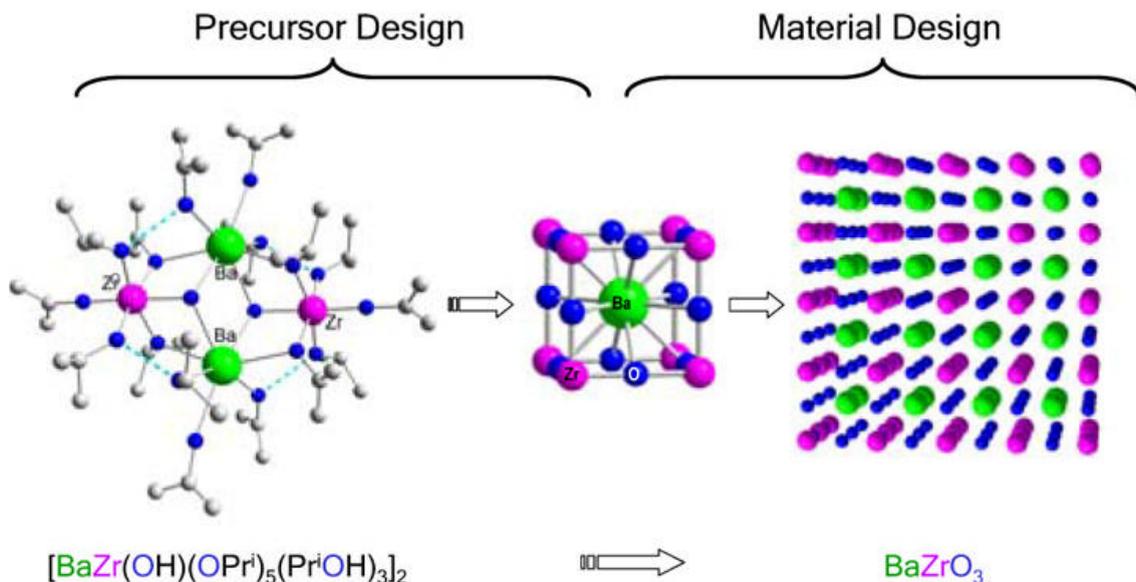


Fig 8. Estructura del zirconato de bario



## 5.2 APLICACIONES DEL BaZrO<sub>3</sub>

Las cerámicas de Zirconato de bario (BaZrO<sub>3</sub>) encuentran crecientes aplicaciones en la tecnología actual, debido a sus singulares propiedades físicas. El BaZrO<sub>3</sub> funde congruentemente a una temperatura aproximada de 2600°C, lo que lo convierte en un candidato aventajado para su uso como refractario, en el campo de las barreras térmicas, en la fabricación de composites cerámicos o en la industria aeroespacial. Además de su alto punto de fusión, su bajo coeficiente de dilatación, baja conductividad térmica y buenas propiedades mecánicas lo convierten en un candidato idóneo para su uso en la fabricación de capas tampón.

Estas propiedades, unidas a su estabilidad frente a la mayoría de ácidos y bases, y su resistencia al ataque de fundidos a altas temperaturas, convierten al sustrato cerámico BaZrO<sub>3</sub> en los más adecuados para el crecimiento de cristales superconductores de YBaCuO.

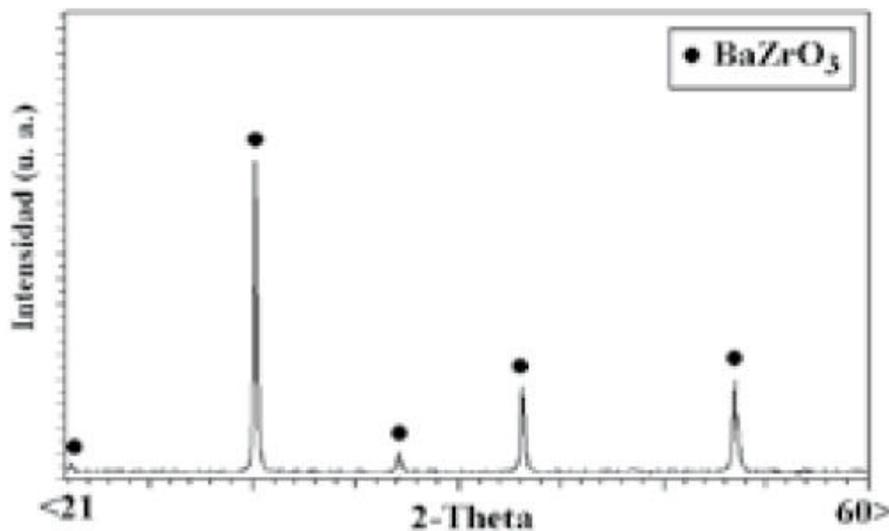


Fig 9. Análisis por Difracción de Rayos X del polvo de BaZrO<sub>3</sub>.



## 6 MÉTODO DE LA RUTA COLOIDAL

La ruta coloidal es una técnica de conformado de materiales cerámicos que depende principalmente de las propiedades del material de partida y de la forma y tamaño de las piezas que se desea obtener. Además de la ruta coloidal existe también la técnica de pulvimetalurgia, llamada así por su origen común con la metalurgia de polvos metálicos.

En concreto la ruta coloidal es un proceso físico-químico de fabricación que se inicia a partir de una disolución que contiene partículas dispersas llamadas coloides con un tamaño que puede variar desde los nanómetros hasta las decenas de micras.

Estas partículas se encuentran dispersas en un medio líquido en el que son normalmente insolubles. El sistema se consolida en forma de gel de mayor o menor estabilidad con la eliminación de la mayor parte del disolvente y además se puede conformar según la geometría final que se desea obtener.

El procesado por ruta coloidal permite operaciones que producen materiales con algunas características que no se pueden conseguir mediante los otros métodos convencionales.

La inhomogeneidad de los materiales preparados por estas técnicas es lo suficientemente pequeña como para conseguir que la densidad de las cerámicas sea alta tras sinterizados cortos.

Existen varias técnicas de procesamiento según el procedimiento empleado. Todas ellas se basan en conseguir una mezcla líquida homogénea y estable en el tiempo a partir de polvos del material cerámico, de la cual se pueda volver a obtener el material en forma sólida y con la geometría deseada, normalmente



en forma de lámina, recubrimiento o formas que no se pueden obtener fácilmente mediante compactación.

Para obtener una suspensión coloidal, los polvos cerámicos deben ser insolubles en el medio líquido, ya sea acuoso u orgánico. A veces es necesario añadir una serie de aditivos para que la estabilicen. Estos aditivos se clasifican en diferentes grupos según la función que tengan. Los dispersantes son unos aditivos que por mecanismos electrostáticos, estéricos o por combinación de ellos se oponen a las fuerzas atractivas de tipo Van der Waals entre las partículas de polvo cerámico, manteniéndolas separadas entre sí. De esta forma se evita la formación de aglomerados disminuyendo así la viscosidad de la suspensión. Con ellos se logra obtener una suspensión homogénea concentrada con la menor viscosidad posible.

También hay otros tipos de aditivos como los aglomerantes y plastificantes que dan consistencia y flexibilidad a la pieza una vez que se ha secado el disolvente.

## **6.1 TÉCNICAS DE PROCESADO POR RUTA COLOIDAL**

Para elegir un método de conformado (proceso para conseguir la forma final del producto), se debe tener en cuenta la geometría del material, la cantidad a producir, la reproductibilidad, la homogeneidad, la aplicación y la calidad de las propiedades del producto final que se quiere conseguir.

En el caso de las cerámicas superconductoras se procesan de varias formas: láminas, cintas, cables, materiales de grandes volúmenes en forma cilíndrica, etc.

Existen diferentes métodos para la obtención de piezas en verde, pero los más habituales son cuatro, el colado en molde poroso (slip casting), el colaje en cinta (tape casting), la inmersión (dip coating) y el screen printing.



Todos éstos tienen en común el empleo de una suspensión compuesta de aditivos orgánicos (dispersantes, disolventes, aglomerantes y plastificantes) y un polvo superconductor y además tras la obtención de la pieza, la lámina o recubrimiento por cualquiera de los métodos, se debe realizar un tratamiento térmico que elimine los aditivos que se han añadido durante el procesado y realizar la sinterización a alta temperatura para lograr la densificación del material. La lámina o recubrimiento sólido obtenido deben tener un espesor y una densidad uniformes a lo largo de toda su longitud y anchura.

### **6.1.1 SLIP CASTING**

El método de colado en molde consiste en verter la suspensión en un molde de escayola de forma que el disolvente se filtra a través de las paredes, quedando una pieza de material sólido compacto en su interior.

La suspensión, por lo general sin aglomerante o con una pequeña adición de éste, se vierte inmediatamente en el molde de escayola y se cierra para evitar la evaporación del disolvente. El yeso absorberá el disolvente gracias a su porosidad. La duración de este proceso dependerá de la facilidad que tenga el disolvente utilizado para absorberse en el yeso y el espesor de material que quiera obtenerse.

### **6.1.2 DIP COATING**

El moldeado por inmersión consiste en sumergir un sustrato en un recipiente que contiene la suspensión del material con el que se quiere realizar el recubrimiento, siendo este de unas 10-50 micras.

El recubrimiento consta de tres etapas:



1. El sustrato que se quiere recubrir se sumerge en la suspensión. El tiempo que permanece en reposo permite que el material se impregne o adsorba las partículas de la suspensión.
2. Se retira el sustrato a una velocidad controlada para que quede impregnado en la superficie.
3. Secado del recubrimiento, que puede forzarse mediante aire caliente o un tratamiento térmico en horno.

El proceso se repite varias veces hasta conseguir el espesor deseado.

### **6.1.3 SCREEN PRINTING**

Se denomina método de pintado de la muestra o impresión con máscara. Se emplea una pantalla de poliéster en forma de malla. Se recubre la máscara y se deposita la tinta del material superconductor. La tinta pasa a través de las áreas abiertas, recubriendo las zonas deseadas. Este recubrimiento suele ser de entre 3 y 100 micras.

### **6.2 TAPE CASTING O COLAJE EN CINTA**

Este método, también llamado técnica Doctor Blade, se emplea habitualmente para el conformado de láminas cerámicas superconductoras gruesas (entre decenas de micras y varios milímetros) de dimensiones mucho mayores que en el caso de los otros procedimientos, autosoportadas a partir de suspensiones de una forma directa

El proceso consiste básicamente en la preparación de una suspensión de polvos inorgánicos en medio líquido, acuoso o no acuoso. Dicho medio está compuesto por disolventes, dispersantes, plastificantes y aglomerantes.



Cuando se evapora el disolvente, las partículas coalescen para dar lugar a una pieza verde con densidad elevada. Se pueden realizar las láminas tan anchas como sea la cuchilla del carro y tan largas como se quiera.

La lámina se obtiene depositando la suspensión sobre una superficie lisa y enrasándola con una cuchilla que se desplaza a una altura fija. Se pueden distinguir dos variantes: carro fijo con cinta móvil y carro móvil con cinta fija.

La superficie debe de estar limpia y pulida y estar fabricada con un material que sea compatible con los componentes de la suspensión, que ni los adsorba ni se disuelva en ellos, ni que el aglomerante se adhiera a ella, ya que en el caso de quedar excesivamente adherido, la separación posterior será dificultosa, y con riesgo de rotura para la lámina. Los materiales más utilizados como superficie sobre la que se fabrica la lámina son el acero inoxidable, teflón, mylar, celofán, poliéster, polipropileno o acetatos.

A continuación la lámina se seca en una estufa o en un evaporador por corriente de aire a un ritmo controlado y lento. El secado se realiza a una temperatura cercana pero inferior a la de ebullición del disolvente. El resultado es una lámina densa y resistente pero flexible, que se puede cortar con las dimensiones deseadas.

Así pues, este procesado consta de 5 etapas:

- Molienda y mezclado.
- Deaireación, ya que las burbujas de aire pueden causar defectos.
- Colado.
- Secado, conformado y extracción de orgánicos.
- Sinterizado.



## **6.2.1 COMPONENTES DE UNA SUSPENSIÓN**

Las suspensiones son mezclas heterogéneas formadas por un sólido en polvo o pequeñas partículas no solubles (fase dispersa) que se dispersan en un medio líquido (dispersante).

### **6.2.1.1 POLVO CERÁMICO**

Es el ingrediente más importante de la mezcla, y a partir del cual se obtendrá la pieza final en el caso de que se procese. Los parámetros fundamentales que se necesitan conocer para obtener una buena suspensión son la distribución de tamaño de partículas, su forma, la superficie específica y la densidad.

### **6.2.1.2 DISOLVENTE**

El disolvente es la base de la suspensión, el que le confiere la fluidez y aglutina a todos los componentes que intervienen en el proceso. La elección del disolvente está supeditada a las propiedades físicas y químicas del material que va a contener.

También influye el dispersante y aglomerante utilizados, debido a la interacción que tendrán con el disolvente. Un requisito importante del disolvente es que posea un punto de ebullición bajo para que su eliminación pueda realizarse mediante evaporación, sin riesgo de afectar al resto de aditivos, evitando que se evaporen, quemem o reaccionen de alguna manera. Otro requerimiento es que también debe disolver fácilmente al dispersante y al resto de ingredientes.

El agua es el disolvente más utilizado por su facilidad de manejo, seguridad y bajo coste, a pesar de que sus propiedades no son las más adecuadas para la mayoría de suspensiones, por su alto punto de ebullición, alta tensión superficial y su incompatibilidad con muchas sustancias orgánicas o inorgánicas con las que reacciona, descompone u oxida.

Los disolventes orgánicos basados en alcoholes o cetonas resultan en ocasiones mucho más apropiados por tener puntos de ebullición menores y



disolver fácilmente muchos compuestos orgánicos. El etanol y el isopropanol son los disolventes más empleados por la buena combinación de sus propiedades. También resulta útil a veces usar mezclas aceotrópicas de disolventes. Una mezcla aceotrópica es una mezcla de dos o más compuestos químicos en una proporción tal que no puede variarse mediante evaporación. Esto se debe a que el vapor resultante posee la misma composición química que la mezcla original en fase líquida. Las mezclas aceotrópicas de varios líquidos se comportan como uno solo, combinando las propiedades de todos ellos.

### 6.2.1.3 DISPERSANTE

El dispersante o surfactante es el componente que permite que el polvo permanezca disperso en el disolvente sin que aparezcan aglomerados que puedan precipitar. Actúa separando físicamente las partículas mediante diversos mecanismos.

La estabilidad de la suspensión depende de las siguientes fuerzas de interacción entre partículas:

- Choques entre partículas.
- Fuerzas de van der Waals.
- Fuerzas entrópicas.
- Interacción electrostática.
- Fuerzas estéricas.

Las fuerzas que favorecen la estabilización son las estéricas, que actúan por interposición entre partículas, y las electrostáticas, basadas en la repulsión entre cargas del mismo signo. Por otra parte, las principales fuerzas que tienden a desestabilizar las suspensiones son la gravedad (o las fuerzas de flotación, si la densidad del sólido es menor que la del líquido) y las fuerzas atractivas de Van der Waals. La estabilidad se consigue cuando en el equilibrio de fuerzas las componentes repulsivas superan a las atractivas.



Precisamente, la solución se desestabiliza en el momento en el que la gravedad, ayudada por la energía cinética de las partículas, es capaz de superar las barreras impuestas por las fuerzas estabilizantes. La atracción mediante fuerzas de Van der Waals crece al disminuir la distancia media entre partículas, lo que también aumenta el número medio de choques. La agregación entre partículas para formar coágulos y posteriormente flóculos provoca que los efectos de las fuerzas atractivas sean aún mayores, de forma que el cambio es irreversible. Las suspensiones coloidales desestabilizadas y con un gran contenido en sólidos forman geles viscoelásticos.

Existen tres mecanismos de actuación de un dispersante:

- ELECTROSTÁTICO.

Consiste en la modificación de las cargas superficiales de las partículas. La mayoría de las sustancias adquieren una carga eléctrica superficial en contacto con un medio polar (por ejemplo el agua) que se puede describir a través de la doble capa, un modelo físico sobre el comportamiento de los iones de disoluciones y suspensiones en las cercanías de superficies cargadas. Este modelo se basa en la existencia de dos capas de iones que rodean las superficies de las partículas, la más cercana, de iones de signo opuesto a la carga superficial (capa de Stern) y a continuación una más amplia de signo contrario, y que se va diluyendo conforme se aleja de la partícula hasta volver a ser la mezcla neutra de iones de la disolución (capa difusa), tal y como se muestra en la siguiente figura:

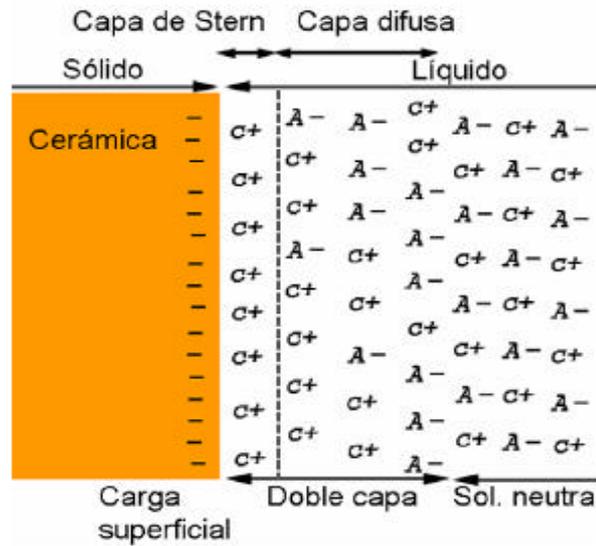
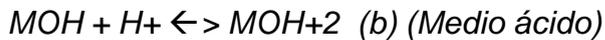
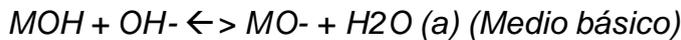


Fig 10. Doble capa eléctrica sobre una superficie. C+=cationes, A=-aniones

El equilibrio de esta capa condiciona al potencial de repulsión de las superficies, asociado a las siguientes reacciones de equilibrio:



Esta relación se verifica muy bien para medios acuosos, donde las partículas adquieren carga mediante estas reacciones de equilibrio y el mecanismo electrostático es factible. Este mecanismo de dispersión también puede ocurrir en el caso de los disolventes orgánicos, donde las partículas también pueden adquirir carga dependiendo de la relación ácido-base entre las mismas y el disolvente. Las partículas de óxido suelen tener una superficie básica, por lo que si el disolvente es un orgánico ácido, puede ocurrir un intercambio de protones entre el medio ácido y las partículas básicas y éstas adquirir cargas. Si el medio orgánico es básico esta reacción no se establecerá.

Mediante la adición de electrolitos se puede modificar el potencial de la superficie para aumentarlo, o disminuirlo hasta llegar a cero, y volver a cargar la capa con cargas de signo opuesto, según el objetivo que se desea alcanzar.



De esta forma, existe un valor de pH con el que se alcanza un potencial nulo en la superficie de la partícula. Se define el punto isoeléctrico como el valor del pH de un medio disperso con una suspensión coloidal en el cual el soluto no se mueve al aplicar un campo eléctrico. Dependiendo de los grupos funcionales que contenga el electrolito, el potencial puede volverse más positivo o negativo dependiendo de la ganancia o pérdida de iones  $H^+$ . El potencial zeta, abreviatura de potencial electrocinético, es el potencial entre el plano formado por la capa de Stern y la capa difusa y los puntos alejados del fluido. Expresa la energía potencial eléctrica en la doble capa eléctrica que rodea las superficies de los coloides de la suspensión.

- ESTÉRICO.

El impedimento estérico consiste en el apantallado de las superficies frente a otras partículas presentes en la disolución mediante las largas cadenas del polímero empleado como dispersante. Este efecto está asociado al hecho de que los átomos ocupan espacio y el solapamiento de orbitales electrónicos conlleva un coste de energía.

Existen dos mecanismos de estabilización polimérica o mediante interposición: la estabilización estérica y el mecanismo de depleción. A continuación se muestran esquemáticamente ambos sistemas de estabilización.

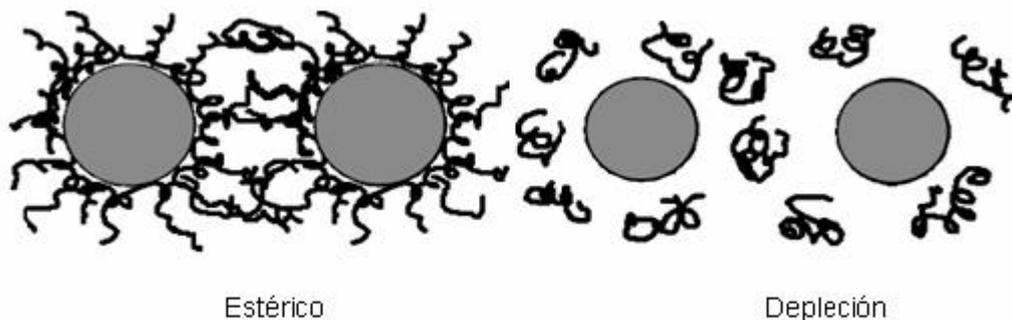


Fig 11. Esquema de los mecanismos de estabilización: estérico y por depleción



La estabilización estérica de las partículas coloidales se consigue al agregarse macromoléculas a la superficie mediante adsorción química. Las largas cadenas separan a las partículas de polvo.

La estabilización mediante depleción se consigue mediante macromoléculas que no se adsorben en la superficie, sino que están libres en la disolución. La concentración de macromoléculas en el medio disminuye en las cercanías de las partículas, de forma que hay un gradiente de densidad negativo. Para que el polímero se acerque a las superficies es necesario que se comprima o se distorsione, de forma que disminuye la energía libre. Lo mismo ocurre cuando las partículas se aproximan entre sí. Cuando la distancia entre partículas es menor que el diámetro medio de las moléculas del polímero, éstas últimas se ven expulsadas de la zona, permitiendo la unión entre las partículas y por tanto la floculación. Para evitar este proceso se requieren concentraciones grandes de polímero, como las empleadas en moldeo por inyección. La estabilidad solo aumenta al aumentar la concentración del dispersante depletivo.

La combinación de depleción y estabilización estérica es muy común cuando hay grandes concentraciones de polímero libre en la dispersión.

- **ELECTROESTÉRICO**

Actúa mediante el efecto combinado de los dos anteriores. El origen de la componente electrostática puede ser una carga neta en la superficie de las partículas o cargas asociadas a los polímeros adheridos a la superficie (polielectrolitos). También son posibles las combinaciones de estabilización mediante depleción y estabilización electrostática y estérica.

La estabilización electroestérica es el mecanismo más eficiente porque conjuga todas las ventajas de los mecanismos anteriores. A distancias cortas es más importante la repulsión estérica y a distancias grandes la repulsión electrostática.

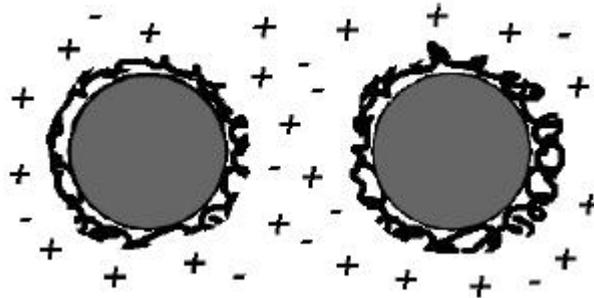


Fig 12. Esquema del mecanismo de estabilización electroestérico.

Los mecanismos de interposición, ya sean estéricos, electroestéricos o de depleción, requieren de moléculas poliméricas con cadenas largas. Sin embargo, existen sustancias con moléculas más pequeñas, con pesos moleculares inferiores a 3000, que también promueven la estabilización de suspensiones mediante su adsorción en superficie. Estos dispersantes, que son los más utilizados, se denominan surfactantes o tensoactivos.

Normalmente contienen dos partes dentro de sus moléculas, una porción liófila (o hidrófoba), que suele ser una cadena polimérica no necesariamente larga, unida a otra parte liófila (o hidrófila), un grupo funcional que mejora su solubilidad en agua. Los surfactantes tienen la capacidad de adsorberse sobre las superficies o interfaces de los líquidos y otros medios que pueden ser otros líquidos, gases o sólidos. En este último caso los surfactantes controlan la interfase sólido/líquido, mejorando el mojado de las partículas sólidas en el líquido en el que están inmersas. Forman micelas con la parte liófila o liófila hacia el interior, dependiendo del caso.

Las moléculas de surfactante se adhieren a la superficie de las partículas y modifican de esta forma sus propiedades. Los surfactantes también pueden proporcionar una carga eléctrica superficial, de forma que la separación se produce mediante repulsión electrostática.

Debido a que el dispersante debe entrar en contacto con todas las superficies del polvo, este aditivo es el primero que debe ser añadido al disolvente, para



que no tenga que competir con el resto por la superficie libre. El efecto que logra es aumentar la cantidad de sólido que se puede añadir a la suspensión, de forma que aumente la densidad de ésta, manteniendo a su vez la fluidez.

Además, al reducir la cantidad de disolvente el tiempo de secado por evaporación disminuye, y los cambios dimensionales durante el proceso son menores, con menor riesgo de aparición de defectos, un mejor empaquetamiento de las partículas y una menor porosidad en la pieza final.

#### **6.2.1.4 AGLOMERANTE**

Una vez obtenida la suspensión estable, hay que procesarla en forma de láminas. Para ello es necesario añadir otros dos componentes, que son el aglomerante y plastificante.

La misión del aglomerante es proporcionar consistencia a la suspensión con el fin de que el polvo no se disgregue una vez que se haya retirado el disolvente. Su objetivo es contrario al del dispersante, mientras que aquel separa las partículas para evitar su aglomeración, el aglomerante las une para evitar que el conjunto se disgregue. El aglomerante solo se debe añadir una vez que el dispersante esté completamente distribuido por la superficie de las partículas y haya realizado su función. Las cantidades de cada componente ya han debido ser determinadas en las proporciones necesarias para obtener una suspensión concentrada, homogénea y estable, con sus propiedades reológicas optimizadas (comportamiento fluidificante y menor viscosidad), que de lugar a un material consistente y libre de defectos a ser posible.

El aglomerante tiene que ser compatible con el polvo y el disolvente, es decir, que se disuelva en el disolvente y que cree enlaces resistentes y estables entre las partículas pero que permita que la pieza tenga flexibilidad una vez se haya secado.



Conviene que pueda cumplir sus funciones con una cantidad mínima. Además debe ser estable a la temperatura usada durante la evaporación del disolvente, pero no debe requerir temperaturas excesivamente altas para su eliminación y no debe dejar residuos tras ella, ya que contaminarían la pieza final.

Los aglomerantes más usados son polímeros de cadena larga, que permiten una cohesión interna así como la adhesión a otras superficies externas pero con cierto grado de flexibilidad. Además, estos polímeros presentan una buena adhesión sobre materiales cerámicos. Se pueden agrupar en dos tipos principales: los polivinilos y los poliacrilatos.

#### **6.2.1.5 PLASTIFICANTE**

El último elemento en formar parte de la suspensión es el plastificante. Se añade normalmente a la vez que el aglomerante, o inmediatamente antes. Su función es aumentar la flexibilidad del conjunto sólido cohesionado por el aglomerante, facilitando su manipulación y almacenaje.

Existen dos grandes grupos de plastificantes, los plastificantes de tipo I y de tipo II. Esta clasificación se basa en el mecanismo con el que actúan estos aditivos.

El tipo I actúa disminuyendo la temperatura de transición vítrea del aglomerante por debajo de la temperatura ambiente, de forma que aumenta su comportamiento plástico. El tipo II únicamente facilita el desplazamiento de las cadenas en la matriz como si fueran un lubricante. Su interposición impide la unión entre cadenas por reticulación o mediante enlaces de Van der Waals.

La flexibilidad óptima se obtiene con la selección del sistema plastificante/aglomerante apropiado y con las proporciones adecuadas. El aumento de la proporción de plastificante mejora la flexibilidad de la lámina pero, por otro lado, disminuye la fuerza intramolecular del aglomerante



provocando una posible adhesión de la lámina sobre la cinta o sustrato donde se deposita.

## **6.2.2 ETAPAS DEL PROCESO DE COLAJE EN CINTA (TAPE CASTING)**

### **6.2.2.1 MOLIENDA Y MEZCLADO**

El primer paso para obtener una lámina por el método de colaje en cinta es la molienda en presencia de un dispersante disuelto en el disolvente elegido. Este proceso se realiza en 2 pasos:

- Se somete a una molienda el polvo con los disolventes, dispersantes y plastificantes.
- Se añaden los aglomerantes a la mezcla y se somete a una nueva molienda.

Los principales objetivos de la molienda son:

- Conseguir romper las partículas aglomeradas mediante esfuerzos mecánicos.
- Permitir que el dispersante actúe sobre la superficie de las partículas desaglomeradas.
- Mantener las partículas dispersas por efecto estérico, electrostático, o combinación de ambos.

El tiempo requerido en el proceso de molienda puede variar entre 4 y 48 horas, siendo el tiempo normal en un laboratorio de 24 horas.

El aglomerante debe ser el último aditivo que se añade a la suspensión debido a que, en algunos casos, puede actuar más fuertemente que el dispersante cambiando las propiedades de la lámina y empeorando la dispersión de la suspensión.



Una baja densidad final de la lámina, indica una dispersión insuficiente en el proceso de molienda o un tiempo excesivo de mezcla del aglutinante y plastificante.

Para esta etapa de mezclado se utiliza el molino de planetario, en el cual se pone un crisol de alúmina y 27 bolas de teflón.



## 7 SEDIMENTACIÓN

Los estudios de sedimentación son una referencia de los demás análisis realizados, asegurando así la elección del disolvente, dispersante y de su cantidad óptima. De esta forma se aprovecha para analizar el comportamiento de un abanico mayor de combinaciones de disolvente y dispersante.

El fundamento del ensayo de sedimentación es la medida de la velocidad de sedimentación de las partículas cuando únicamente actúa la gravedad sobre ellas.

Estos ensayos se pueden realizar atendiendo a dos parámetros diferentes según sea la suspensión diluida o concentrada.

En el caso de suspensiones diluidas se elige una cantidad de polvo cuyo volumen en la suspensión sea lo suficientemente bajo como para que el sistema se considere diluido, se mantiene fija la proporción de polvo y disolvente utilizado y se realiza un conjunto de suspensiones en las cuales se varía la cantidad de dispersante y, en su caso, el pH. Preparadas todas ellas en las mismas condiciones, se obtiene un conjunto de suspensiones en las que las partículas tenderán a sedimentar con el tiempo según la densidad del polvo usado y de la acción del dispersante. Como todas las suspensiones tienen la misma cantidad de polvo, las que tengan una cantidad insuficiente o excesivamente alta de dispersante sedimentan antes.

En estas suspensiones diluidas se pueden realizar ensayos de sedimentación en los cuales se mide el tiempo necesario para que las partículas se desplacen desde su posición en una suspensión hasta un colector bajo la acción de la gravedad. Se registra la evolución temporal de la altura de la sedimentación para conocer la estabilidad de la suspensión.



El método más sencillo de observación consiste en la medida visual (grabando las imágenes con cámara fotográfica) de la variación de la altura de la zona con partículas suspendidas con el tiempo en dispersiones en reposo en tubos de precipitados. Es de esperar, que la suspensión que más tiempo tarde en sedimentar será la más estable y por lo tanto la que tendrá la cantidad más adecuada de dispersante. Esto se debe a que el dispersante es eficaz dispersando las partículas y no se forman aglomerados que sedimenten fácilmente.

En el caso de suspensiones concentradas el procedimiento es similar, solo que la cantidad de polvo ahora es muy superior ya que la suspensión tiene que estar concentrada. Ahora lo que importa registrar no es la evolución de la altura con el tiempo sino la altura final del sedimento una vez que se observa que su altura ya no evoluciona, ya que al estar muy concentrada la sedimentación de las partículas va a ser muy rápida.

Este dato proporciona una idea de la compactación que puede alcanzarse en función del contenido de dispersante. El mejor resultado pues, será el que menor altura de sedimento tenga, es decir, el que tenga un sedimento más compacto. Esto significa que el dispersante ha separado las partículas lo suficiente como para que a la hora de sedimentar lo hagan de una forma más ordenada ocupando menos espacio.

De igual forma que para las suspensiones diluidas se realiza un seguimiento fotográfico a lo largo del tiempo de todas las suspensiones, registrando la variación de la altura que alcanza la zona del sedimento, región oscura de la suspensión localizada en la parte inferior del supernatán (zona clara o turbia).

En alguna ocasión puede ocurrir que las paredes del tubo interaccionen con la suspensión, quedando en algunos casos restos de polvo adherido a la superficie de los tubos. Sin embargo este fenómeno dificulta la observación del



proceso de sedimentación, por lo que se debe considerar tomar fotos con una mejor óptica.

Existen otras técnicas o métodos para efectuar un estudio de la sedimentación y estabilidad de las dispersiones. Las más modernas emplean un análisis de la dispersión y transmisión de la luz a través de la suspensión a estudiar en reposo, tanto para suspensiones diluidas como concentradas.

Gracias a estos ensayos de sedimentación es posible proporcionar una información cualitativa de la acción de cada dispersante o disolvente y el análisis de sus resultados puede servir para discriminar entre dos disolventes o dispersantes.



## 8 ANÁLISIS REOLÓGICOS

Finalmente y siempre que se necesite obtener una dispersión de calidad, ha de realizarse una caracterización reológica de las suspensiones. La optimización mediante ensayos de reología es un procedimiento más fiable que la sedimentación.

### 8.1 REOLOGÍA

#### 8.1.1 DEFINICIÓN

La reología es la ciencia del flujo que estudia la deformación de la materia bajo la influencia de una fuerza mecánica. Se refiere, especialmente, al comportamiento del material que no puede describirse por los modelos lineales simples de la hidrodinámica y elasticidad. Algunas de estas desviaciones son debidas a la presencia de partículas coloidales o a la influencia de superficies.

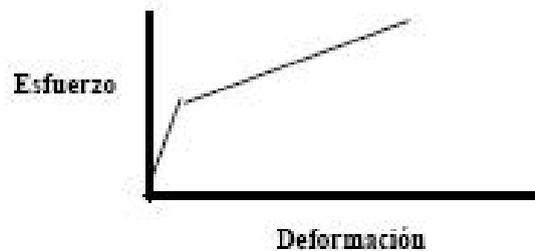


Fig 13. Gráfica que relaciona el esfuerzo con la deformación que sufre un fluido.

Su estudio es esencial en muchas industrias, incluyendo las de plásticos, pinturas, alimentación, tintas de impresión, detergentes o aceites lubricantes, por ejemplo.

La reometría es la determinación experimental de las propiedades reológicas.



### 8.1.2 APLICACIONES DEL ESTUDIO DE LA REOLOGÍA

- **CONTROL DE CALIDAD DE LOS ALIMENTOS:** este control se realiza en la propia línea de producción. Es determinante para la aceptación de productos como patatas fritas, cereales, quesos, aperitivos, yogures, dulces, chocolates, cremas, etc.
  
- **ESTUDIO DE LA TEXTURA Y CONSISTENCIA DE PRODUCTOS ALIMENTICIOS:** dichas propiedades son muy importantes a la hora de que un producto sea del agrado del consumidor.
  
- **PRODUCCIÓN DE PINTURAS:** una pintura debe ser esparcida de forma fácil pero sin que escurra.
  
- **PRODUCCIÓN DE PRODUCTOS COSMÉTICOS Y DE HIGIENE CORPORAL:** la duración de una laca sobre el pelo, la distribución de la pasta de dientes por toda la boca, la forma de cómo se esparce una crema, etc. Todas estas características se estudian con la reología para obtener la mayor eficacia del producto.
  
- **Producción de medicamentos:** se estudia su estabilidad química, su tiempo de caducidad y su facilidad de extrusión, entre otras.
  
- Caracterización de elastómeros y de polímeros tipo PVC.
- Estabilidad de emulsiones y suspensiones.
  
- Caracterización de gasolinas y otros tipos de hidrocarburos.
  
- Caracterización de metales (en situaciones de elevada temperatura), y de cristales líquidos.



- Control de sustancias que sean transportadas a lo largo de un recipiente cilíndrico (para evitar la reopexia).
- Estudio del magma en vulcanología: cuanto más fluido sea el magma más tendencia va a tener el volcán a que provoque una erupción.

## 8.2 LA VISCOSIDAD

### 8.2.1 DEFINICIÓN

La viscosidad se puede definir como una medida de la resistencia a la deformación del fluido. Es el débil rozamiento entre capas adyacentes que se produce en los líquidos y fluidos. Es lo que les confiere sus propiedades diferentes a las de los gases o sólidos y se mide en Pa·s. Dicho concepto se introdujo anteriormente en la Ley de Newton, que relaciona el esfuerzo cortante con la velocidad de deformación (gradiente de velocidad).

$t = D \cdot \eta$  (Ecuación 1) donde:

$t$  : esfuerzo cortante [mPa].

$\eta$  : viscosidad [mPa·s]

$D$ : velocidad de deformación [s<sup>-1</sup>]

Las unidades de viscosidad más utilizadas son los milipascales por segundo [mPa·s].

Además, el sistema cegesimal aún se sigue usando, siendo la unidad de medida el centiPoise [cp].



## 8.2.2 TIPOS DE VISCOSIDAD

Existen tres tipos de viscosidad: la viscosidad dinámica “ $\mu$ ”, la viscosidad cinemática y la viscosidad aparente.

La viscosidad dinámica o absoluta, se ha visto anteriormente en la ecuación 1.

Si se representa la curva de fluidez (esfuerzo cortante frente a velocidad de deformación) se define también como la pendiente en cada punto de dicha curva.

En cambio, la viscosidad aparente “ $\eta$ ” se define como el cociente entre el esfuerzo cortante y la velocidad de deformación. Este término es el que se utiliza al hablar de viscosidad para fluidos no newtonianos.

Por último existe otro término de viscosidad “ $\nu$ ”, denominado viscosidad cinemática, que relaciona la viscosidad dinámica con la densidad del fluido utilizado.

Las unidades más utilizadas de esta viscosidad son los centistokes [cst].

1 stoke = 100 centistokes =  $\text{cm}^2/\text{s}$

Su ecuación es la siguiente:

$$\eta = \nu \cdot \rho \quad (\text{Ecuación 2}) \quad \text{Siendo:}$$

$\nu$  : viscosidad cinemática.

$\mu$  : viscosidad dinámica .

$\rho$ : densidad del fluido.



## 8.3 FLUIDOS

### 8.3.1 INTRODUCCIÓN

Un fluido se define como una sustancia que se deforma continuamente bajo la aplicación de esfuerzos cortantes.

Las características reológicas de un fluido son uno de los criterios esenciales en el desarrollo de productos en el ámbito industrial. Frecuentemente, éstas determinan las propiedades funcionales de algunas sustancias e intervienen durante el control de calidad, los tratamientos (comportamiento mecánico), el diseño de operaciones básicas como bombeo, mezclado y envasado, almacenamiento y estabilidad física, e incluso en el momento del consumo (textura).

Las propiedades reológicas se definen a partir de la relación existente entre fuerza o sistema de fuerzas externas y su respuesta, ya sea como deformación o flujo.

Todo fluido se deforma en mayor o menor medida al someterse a un sistema de fuerzas externas. Dicho sistema de fuerzas se representa matemáticamente mediante el esfuerzo cortante " $\tau_{xy}$ ", mientras que la respuesta dinámica del fluido se cuantifica mediante la velocidad de deformación " $D$ ".

### 8.3.2 TIPOS DE FLUIDOS

Existen 3 tipos de fluidos:

- Newtonianos (proporcionalidad entre el esfuerzo cortante y la velocidad de deformación).
- No Newtonianos (no hay proporcionalidad entre el esfuerzo cortante y la velocidad de deformación)



- Viscoelásticos (se comportan como líquidos y sólidos, presentando propiedades de ambos).

La relación entre el esfuerzo cortante aplicado y la velocidad viene dada por la ecuación:

(Ley de viscosidad de Newton)

$$\tau_{xy} = \mu \cdot (du/dt) \text{ (Ecuación 3) siendo:}$$

$\tau_{xy}$  = esfuerzo cortante (mPa)

$\mu$  = viscosidad dinámica del fluido (mPa·s)

$du/dy$  = velocidad de deformación del fluido (s<sup>-1</sup>) = D

- FLUIDOS NEWTONIANOS

Un fluido newtoniano se caracteriza por cumplir la Ley de Newton, es decir, que existe una relación lineal entre el esfuerzo cortante y la velocidad de deformación (ecuación anterior). Si por ejemplo se triplica el esfuerzo cortante, la velocidad de deformación se va a triplicar también. Esto es debido a que el término  $\mu$  (viscosidad) es constante para este tipo de fluidos y no depende del esfuerzo cortante aplicado.

Hay que tener en cuenta también que la viscosidad de un fluido newtoniano no depende del tiempo de aplicación del esfuerzo, aunque sí puede depender tanto de la temperatura como de la presión a la que se encuentre.

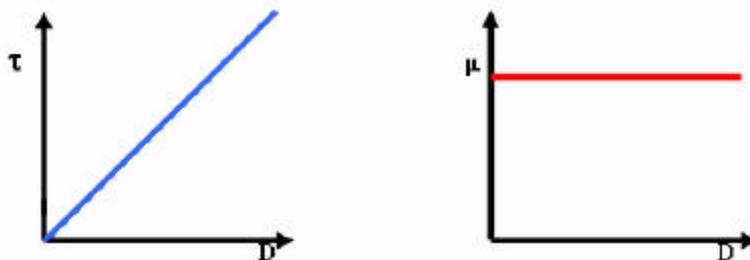


Fig 14. Curvas de fluidez y de viscosidad para un fluido newtoniano.



Como se puede observar en la curva de fluidez, el valor de la viscosidad  $\mu$  es la tangente del ángulo que forman el esfuerzo de corte y la velocidad de deformación, la cual es constante para cualquier valor aplicado. Además se observa en la curva de viscosidad que la viscosidad es constante para cualquier velocidad de deformación aplicada.

La ecuación que modela un fluido newtoniano es la vista anteriormente.

Ejemplos de este tipo de fluidos son el agua, el aceite, etc.

- **FLUIDOS NO NEWTONIANOS:**

Los fluidos no newtonianos son aquellos en los que la relación entre esfuerzo cortante y la velocidad de deformación no es lineal.

Estos fluidos se caracterizan porque su viscosidad no permanece constante cuando la temperatura y la composición permanecen invariables, sino que depende del esfuerzo cortante o gradiente de velocidad y, a veces, del tiempo de aplicación del esfuerzo. Ello es debido a que la constitución física varía al someter el producto a los efectos de rozamiento a lo largo del tiempo. Dado que en este tipo de fluidos la viscosidad no permanece constante, se emplean valores de viscosidad aparente para describir su comportamiento.

**Los fluidos independientes del tiempo** se clasifican en tres grupos: plásticos, pseudoplásticos y dilatantes, y se caracterizan por que la viscosidad aparente sólo depende de la temperatura, de la composición del fluido y del esfuerzo cortante o gradiente de velocidad aplicado, pero nunca del tiempo de aplicación de éste último.

- Pseudoplásticos:

Se caracterizan porque su viscosidad aparente decrece cuando aumenta el gradiente de velocidad de deformación. Cuando se realiza una curva de fluidez de líquidos con viscosidad pseudoplástica, las curvas ascendentes y descendentes son idénticas, es decir, una curva transcurre sobre la otra.



- Plásticos:

Son aquellos que no fluyen hasta que no son sometidos a un esfuerzo cortante límite determinado, llamado esfuerzo de deformación plástica o límite de fluidez. Se consideran fluidos plásticos tanto los sólidos como los líquidos. La curva de fluidez de estos no empieza en el cero, sino que transcurre un tramo sobre la ordenada para separarse en límite de fluidez de está.

- Dilatantes:

Tienen la característica de que al aumentar el gradiente de velocidad aumenta la viscosidad aparente. La dilatación en líquidos es rara. Como este comportamiento en general complica el proceso, es aconsejable reducir la dilatación mediante las variaciones adecuadas en la formulación de las sustancias.

**Los fluidos dependientes del tiempo** son aquellos en los que la viscosidad aparente depende, además de la velocidad de deformación, del tiempo de actuación de dicha velocidad. Los fluidos no newtonianos con propiedades dependientes del tiempo se subdividen en fluidos tixotrópicos y reopéticos.

- Tixotrópicos:

Son todos aquellos que al aplicarles una velocidad de deformación constante, muestran una disminución del esfuerzo cortante y de la viscosidad aparente con el tiempo. Esto es debido al cambio continuo de la estructura del material, que puede ser en cualquier caso reversible o irreversible. La tixotropía indica una continua ruptura o reorganización de la estructura dando como resultado una disminución de la resistencia al flujo.

La tixotropía se presenta en líquidos no newtonianos que al finalizar el cizallamiento solo recuperan su viscosidad inicial tras un periodo de tiempo. Estos líquidos presentan también en su mayoría un límite de fluidez.



- Reopéticos:

Tienen un comportamiento al flujo contrario a los tixotrópicos, es decir, la viscosidad aparente aumenta con el tiempo en que la muestra es sometida a un determinado gradiente de velocidad y la viscosidad original solo puede recuperarse transcurrido un periodo de tiempo después de finalizado el cizallamiento.

• FLUIDOS VISCOELÁSTICOS:

Los fluidos viscoelásticos se caracterizan por presentar a la vez tanto propiedades viscosas como elásticas. Esta mezcla de propiedades puede ser debida a la existencia en el líquido de moléculas muy largas y flexibles o también a la presencia de partículas líquidas o sólidos dispersos.

La ecuación que describe el comportamiento viscoelástico está basada en el modelo de Maxwell:

$$\tau + \lambda \dot{\tau} = \mu \cdot D \text{ (Ecuación 4) donde,}$$

$\tau$  = esfuerzo cortante aplicado

$\lambda$  = tiempo de relajación

$\dot{\tau}$  = *gradiente de esfuerzos cortantes* ( $\mu/G$ )

$\mu$  = viscosidad aparente

$D$  = *velocidad de deformación*

Ejemplos de fluidos viscoelásticos son la nata, la gelatina, los helados, etc.

Esquema de los tipos de fluidos:

Muestra la clasificación de los fluidos en dos grupos: el primero del tipo Newtoniano (a y b) y el segundo del tipo No Newtoniano (c, d y e), el segundo,



a su vez, muestra la clasificación de fluidos independientes del tiempo en: plástico de Bingham (c), pseudoplástico (d) y dilatante (e).

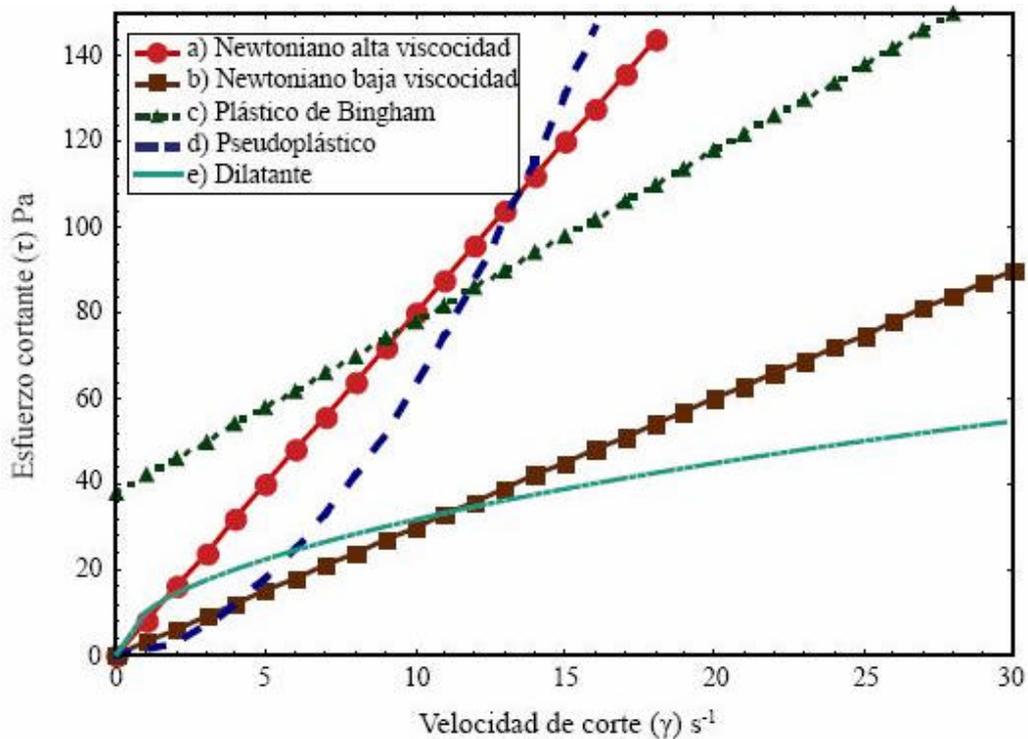


Fig 15. Gráfica de los distintos tipos de fluidos

## 8.4 TIPOS DE VISCOSÍMETROS

Las condiciones necesarias para realizar mediciones de viscosidad son: flujo laminar, corriente estacionaria, adherencia a las paredes, homogeneidad y no se presentar elasticidad.

El cizallamiento debe provocar sólo un flujo laminar de las capas. La corriente turbulenta consume de forma notable más energía que una corriente laminar y por ello se obtienen errores de un 50 % o más cuando se varían las condiciones del ensayo de manera que se superponen remolinos y turbulencias a una corriente inicialmente laminar.



Cuando las placas externas del fluido no se adhieren a la placa superior o inferior, es decir, que la placa en movimiento se desliza sobre una capa de fluido en reposo, eventualmente se podrían deducir conclusiones sobre el roce deslizante entre la placa y el fluido, pero estas condiciones de ensayo no tienen ninguna utilidad en mediciones de la viscosidad de fluidos.

Si la muestra es una mezcla de dos componentes de diferente densidad, el componente pesado puede sedimentar en el fondo quedando la mezcla restante diluida.

A consecuencia de la variación en la composición de la mezcla se puede producir un descenso de la viscosidad.

Cuando la componente elástica de la muestra se hace muy elevada, los resultados ya no pueden ser interpretados sólo como viscosidad.

Teniendo en cuenta estas condiciones para tomar medidas de viscosidad, se podría hacer una clasificación de los equipos que pueden suministrar información reológica

Existen dos clases de equipos, viscosímetros y reómetros. Un reómetro es un equipo capaz de medir los valores absolutos de las magnitudes reológicas asociadas con los fluidos viscosos. En cambio, un viscosímetro genera una única velocidad de cizalla constante, y mide el esfuerzo cortante. Los viscosímetros solo sirven para fluidos considerados cuasi-newtonianos.

En general la base de funcionamiento de todos estos sistemas es provocar una deformación sobre el fluido aplicando un esfuerzo cortante externo y medir esta deformación y el flujo de material que se produce. A partir del esfuerzo y del ritmo de deformación medido se pueden definir varias propiedades reológicas.



Las más importantes son la viscosidad aparente (?), los coeficientes de esfuerzo normal (N1 y N2), la viscosidad compleja y el módulo de almacenamiento y módulo de pérdidas.

A continuación se describen brevemente las características de cada uno de ellos:

- Viscosímetros capilares de vidrio
- Copas de vertido
- Viscosímetros especiales
- Viscosímetros rotacionales relativos
- Viscosímetros rotacionales absolutos
- Reómetros

#### **8.4.1 VISCOSÍMETROS CAPILARES DE VIDRIO**

Este tipo de viscosímetros son reómetros conducidos con presión y pese a que sólo pueden medir funciones de cizalla estacionaria, son los de uso más extendido en multitud de aplicaciones. Esto es debido a que su construcción es muy simple y son fáciles de manejar. Por otra parte, el flujo encerrado en un tubo no tiene superficies libres, lo que supone una limitación en otras técnicas como la geometría cono-placa.

Frente a reómetros rotacionales, además de la anterior, presentan otra ventaja y es que permiten eliminar la evaporación de disolventes. Finalmente, el reómetro capilar presenta importantes similitudes con diversos procesos, como el flujo a través de boquillas y conductos, la extrusión, etc., por lo que la medida en capilares da una idea de la procesabilidad. Geometría adecuada, buena relación L/D

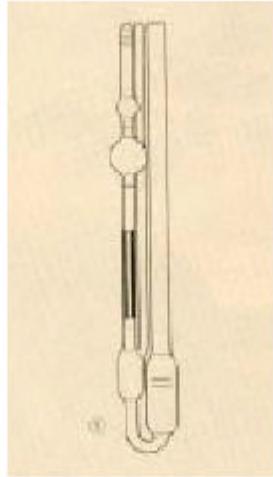


Fig 16. Viscosímetro capilar de vidrio.

#### 8.4.2 COPAS DE VERTIDO

Las copas de vertido son similares a los viscosímetros capilares en los que la gravedad es la fuerza conductora que impulsa al líquido, lo que permite caracterizar fluidos newtonianos. EN este tipo de instrumento el capilar es muy corto o, incluso, no existe, reduciéndose a un simple orificio situado en la base del depósito.

La longitud del capilar es importante de cara a minimizar los efectos negativos del flujo turbulento que tiene lugar en la entrada al capilar. Sin embargo, en las copas de vertido solo se mide el efecto de entrada, cuya relación con la viscosidad real de la muestra no es controlable. Por lo tanto, desde el punto de vista reológico, las copas de vertido no son adecuadas ya que no permiten obtener correlaciones razonables.

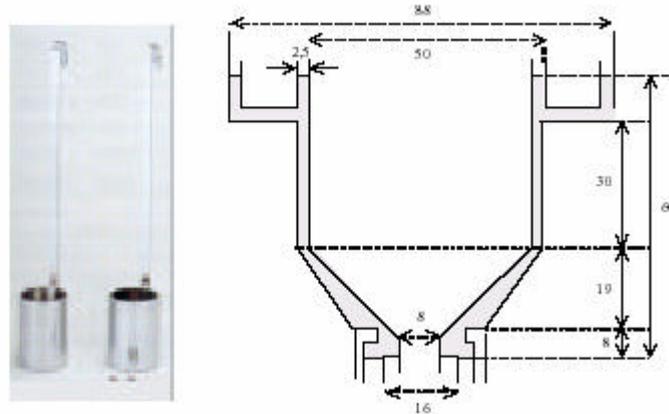


Fig 17. Copas de vertido.

### 8.4.3 VISCOSÍMETRO DE CAÍDA DE BOLA

Características de este tipo de viscosímetro:

- Geometría adecuada, buena relación  $L / D$
- Atemperación fácil
- Sólo para líquidos newtonianos transparentes
- Fácil de manejar
- No automatizable
- Muy exacto
- Muy bueno para viscosidades bajas



Fig 18. Viscosímetro de caída de bola.



#### 8.4.4 VISCOSÍMETROS ESPECIALES

Características de este tipo de viscosímetros:

- Geometría “a medida”
- Específicos
- Solo para mediciones comparativas
- Precio variable
- Ej: Laray, Bostwick, Placas de vidrio



Fig 19. Viscosímetros especiales

#### 8.4.5 VISCOSÍMETROS ROTACIONALES

Los viscosímetros rotacionales constituyen una amplia familia de equipos en los que se emplean diversas geometrías en el sistema de medida, cuya característica común es que la muestra se coloca entre dos partes del sistema de medida, una de las cuales (el rotor) rota con respecto a otra fija (el vaso de medición). Existe una amplia gama de instrumentos en el mercado que ofrecen un amplio abanico de posibilidades de medida en función de la tecnología de medida, de los sistemas de medida y su geometría y, por supuesto, del precio del aparato.

##### 8.4.5.1 VISCOSÍMETROS ROTACIONALES RELATIVOS

Características de este tipo de viscosímetros:

- Geometría no adecuada



- Solo para líquidos newtonianos (hay spindels absolutos en casos especiales)
- Precio razonable
- Normalizado. Se ha convertido en un método estándar
- Atemperación difícil



Fig 20. Viscosímetro rotacional relativo.

#### 8.4.5.2 VISCOSÍMETROS ROTACIONALES ABSOLUTOS

Características de este tipo de viscosímetros:

- Geometría absoluta
  - Cilindros
  - Cono-placa
  - Placa-placa
- Posibilidad de medir curvas de fluidez
- Para todo tipo de líquidos y pastas



Fig 21. Viscosímetro rotacional absoluto.



### 8.4.6 REÓMETROS

En este caso, se aplica un esfuerzo y se determina la deformación resultante y, si llega a alcanzarse el flujo estacionario, la velocidad de cizalla. Estas dos concepciones de medida se conocen como reómetros de velocidad controlada y de esfuerzo controlado o, abreviadamente reómetros CR (controlled rate) y CS (controlled stress). Existen diversos equipos comerciales que pueden medir tanto en modo CR como en modo CS (Haake, Bohlin, TA, etc). Los reómetros que operan en modo CS poseen mayor sensibilidad para diferenciar el comportamiento reológico a muy bajas velocidades de cizalla, por el contrario el CR trabaja con altas velocidades de cizalla.

Siempre es mejor utilizar un reómetro CS para evaluar procesos controlados por stress y utilizar un reómetro CR para evaluar procesos controlados por la velocidad de cizalla.



Fig 22. Reómetro.

Características de los reómetros:

- Caracterización reológica completa
- Medición de la elasticidad
- Medición de límite de fluidez
- Habitualmente con cojinete de aire: sin rozamiento interno



#### 8.4.6.1 SISTEMAS DE MEDICIÓN

Los reómetros usan diferentes tipos de sensores dependiendo de los rangos de velocidades de deformación y de la geometría del flujo.

Existe una amplia gama de geometrías de sensores de medida para adecuar el instrumento a las propiedades de la muestra. La fiabilidad de los resultados depende de diversos criterios que deben ser tomados en consideración: 1) la relación de radios, 2) efecto de las caras terminales, relacionado con las superficies superior e inferior del rotor.

- Sensores cilíndricos
  - líquidos de baja viscosidad (gran superficie del rotor)
  - sistemas con cargas (ranura amplia)
  - el flujo es estacionario, isoterma y laminar

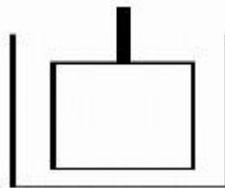


Fig 23. Sensor cilíndrico.

- Placa-Placa
  - mediciones dinámicas (oscilación)
  - materiales no homogéneos (partículas, fibras)



Fig 24. Sensor placa – placa.

El flujo entre placas paralelas no es homogéneo. Este tipo consta de un disco estacionario y otro que gira con una velocidad angular y se debe asumir que no hay un deslizamiento en las paredes ni fuerzas inerciales.



- Cono – Placa
  - sustancias de viscosidad media
  - fácil de limpiar
  - sin partículas
  - altas velocidades de cizalla

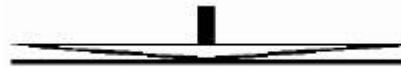


Fig 25. Sensor cono – placa.

Los sistemas cono–placa se usan para muestraS de mayor viscosidad. Una de las mayores limitaciones de la geometría cono – placa es que la ranura de separación entre el rotor y el vaso de medición aumenta continuamente desde la punta hasta el radio exterior.

- Doble cono

Los fabricantes de reómetros han diseñado una gran variedad de herramientas tratando de atender las necesidades de usuarios con intereses muy dispares y muestras de muy distinta naturaleza. Un sensor interesante, aunque menos conocido que los anteriores, es el constituido por una cavidad cilíndrica estacionaria y un rotor en forma de doble cono. La pieza inferior, es un cilindro de pequeña altura, que se puede asimilar al empleado en el sensor de cilindros concéntricos, ya que hay paredes laterales que impiden la migración de la muestra a alta cizalla.

## 8.5 ELECCIÓN DE UN VISCOSÍMETRO DADA UNA MUESTRA

Los criterios para seleccionar el viscosímetro adecuado son:

- El conocimiento de la sustancia.
- El conocimiento de los gradientes de velocidad que se presentan,



- Determinación de la versatilidad y del grado de automatismo que debe poseer el viscosímetro.
- Especificación de datos técnicos adicionales como los alcances de temperatura y la temperatura máxima.

En el presente proyecto se utiliza el reómetro HAAKE con el sistema de medición doble cono y se realizan mediciones en el modo CR y CS.



## 9 MEDIDA DE POTENCIAL ZETA

### 9.1 DEFINICIÓN

Es una medida de la estabilidad de una partícula e indica el potencial que se requiere para penetrar la capa de iones circundante en la partícula para desestabilizarla. Por lo tanto, el potencial zeta es la potencia electrostática que existe entre la separación de las capas que rodean a la partícula.

El potencial zeta describe la intensidad del campo eléctrico estático de la capa doble entre el límite entre el grano y el fluido (plano de corte). Una expresión del mismo obtenida por ajuste de datos por Pride y Morgan para concentraciones de sales menores a 0.5 mol/litro es:

$$\zeta = 0.008 + 0.026 \log_{10} (C)$$

Siendo C la concentración de sales del electrolito en mol/litro y  $\zeta$  el potencial zeta en voltios.

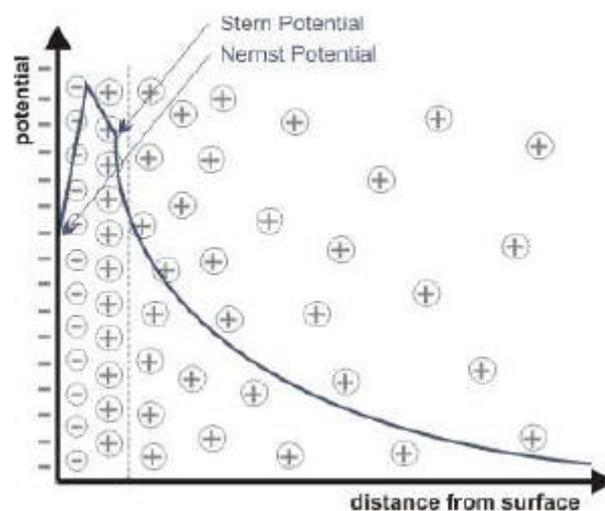


Fig 26. Definición del Potencial Zeta.



La mayoría de los líquidos contienen iones; éstos pueden estar cargados positivamente o negativamente, llamados Cationes y Aniones respectivamente.

Cuando una partícula cargada está suspendida en un líquido, los iones de carga opuesta serán atraídos hacia la superficie de la partícula suspendida.

Una muestra cargada negativamente atrae iones positivos y consecuentemente, una partícula cargada positivamente atrae iones negativos desde el líquido.

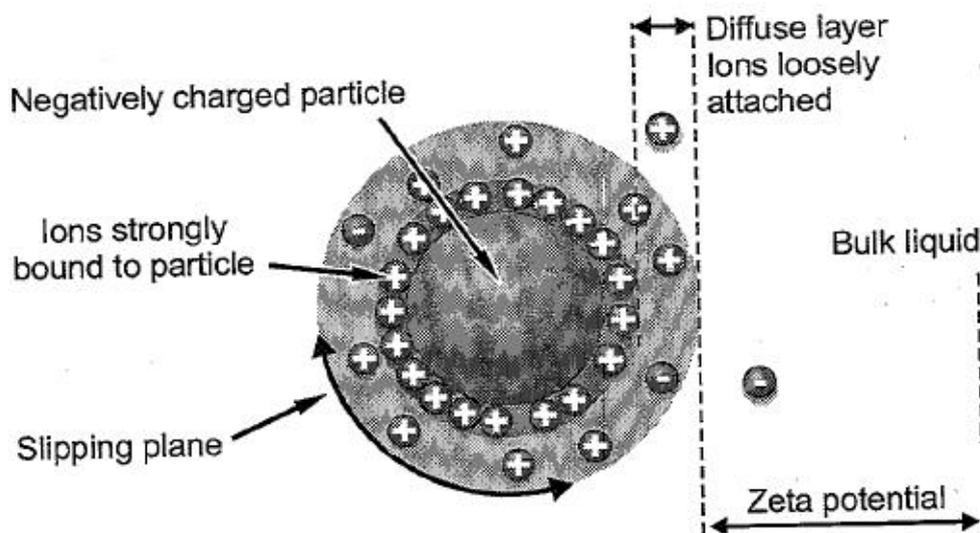


Fig 27. Potencial Zeta y Electroforesis.

Los iones cercanos a la superficie de la partícula estarán fuertemente unidos mientras que los iones que están más lejos estarán unidos más débilmente, lo que se conoce como **Doble capa difusa**. Dentro de la Doble capa difusa hay un límite teórico y cualquier ión dentro de este límite se moverá con la partícula cuando ésta se mueva en el líquido; pero los iones fuera de éste límite permanecerán donde están – a este límite se le llama el **Plano de deslizamiento**.

Se usa el modelo de la doble capa para visualizar la atmósfera iónica en la proximidad del coloide cargado y para explicar como actúan las fuerzas eléctricas de repulsión. Es posible entender este modelo como una secuencia



de etapas que ocurren alrededor de un coloide negativo, si los iones que neutralizan sus cargas son repentinamente separados (Coagulation & Flocculation, Zeta-Meter).

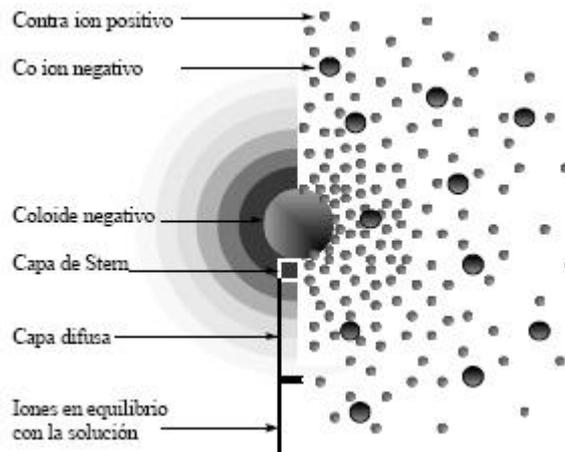


Fig 28. Modelo de doble capa.

La vista izquierda muestra el cambio en la densidad de carga alrededor del coloide. La derecha muestra la distribución de iones positivos y negativos alrededor del coloide cargado. Efecto del coloide sobre el ion positivo (llamado *contraion*) en la solución. Inicialmente, la atracción del coloide negativo hace que algunos iones positivos formen una rígida capa adyacente alrededor de la superficie del coloide; esta capa de contraiones es conocida como la *capa de Stern*.

Otros iones positivos adicionales son todavía atraídos por el coloide negativo, pero estos son ahora rechazados por la capa de Stern, así como otros iones positivos que intentan acercarse al coloide. Este equilibrio dinámico resulta en la formación de una *capa difusa* de contraiones, éstos tienen una alta concentración cerca de la superficie, la cual disminuye gradualmente con la distancia, hasta que se logra un equilibrio con la concentración de los contraiones en el seno de la disolución.



En forma similar, aunque opuesta, en la capa difusa hay un déficit de iones negativos, llamados *coiones* pues tienen la misma carga que el coloide. Su concentración se incrementa gradualmente al alejarse del coloide, mientras que las fuerzas repulsivas del coloide son compensadas por los iones positivos, hasta alcanzar nuevamente el equilibrio.

La capa difusa puede ser visualizada como una atmósfera cargada rodeando al coloide. A cualquier distancia de la superficie, la densidad de carga es igual a la diferencia de concentración entre iones positivos y negativos. La densidad de carga es mucho mayor cerca del coloide y gradualmente disminuye a cero cuando las concentraciones de iones positivos y negativos se asemejan.

Los contraiones de la capa de Stern y de la capa difusa son los que juntos llamaremos la *doble capa*. El espesor de esta doble capa depende del tipo y concentración de los iones de la solución.

La variación de la densidad de iones en la capa difusa se muestra en la figura 29. La primera muestra la variación en la concentración de iones positivos y negativos con la distancia de un coloide negativo, la segunda el efecto neto, esto es, la diferencia en la densidad de carga positiva y negativa.

El coloide negativo y su atmósfera cargada positivamente producen un potencial eléctrico relativo a la solución. Este tiene su valor máximo en la superficie y disminuye gradualmente con la distancia, aproximándose a cero fuera de la capa difusa. La caída del potencial y la distancia desde el coloide es un indicador de la fuerza repulsiva entre los coloides en función de la distancia a las cuales estas fuerzas entran en juego.

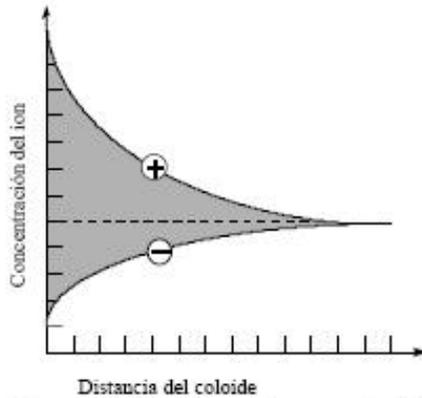


Figura 3. Variación en la concentración de iones

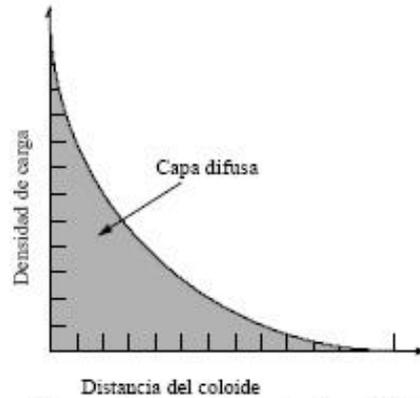


Figura 4. Variación en la densidad de carga

Fig 29. Variaciones en función de la distancia del coloide.

Un punto de particular interés es el potencial donde se unen la capa difusa y la de Stern.

Este potencial es conocido como el **Potencial Zeta**, el cual es importante por que puede ser medido de una manera muy simple, mientras que la carga de la superficie y su potencial no pueden medirse. El potencial zeta puede ser una manera efectiva de controlar el comportamiento del coloide puesto que indica cambios en el potencial de la superficie y en las fuerzas de repulsión entre los coloides.

El Potencial Zeta se mide usando una combinación de técnicas de medida:

- Electroforesis.
- Velocímetro Láser Doppler.

A esta técnica a veces se le llama **Electroforesis Láser Doppler**. Este método mide la rapidez con la que una partícula se mueve en un líquido cuando se aplica un campo eléctrico.



Una vez sabemos la velocidad de la partícula y el campo eléctrico aplicado, usando otras dos constantes de la muestra conocidas (viscosidad y constante dieléctrica) podemos hallar el Potencial Zeta.

En este trabajo, la medida de Potencial Zeta se ha llevado a cabo utilizando un software comercial **Zetasizer nano** de **MALVERN INSTRUMENTS**.



## 10 PARTE EXPERIMENTAL

El objetivo fundamental de este proyecto es encontrar las condiciones óptimas en las que la suspensión de Zirconato de Bario en medio acuoso sea lo más dispersa y estable posible.

Los productos que se utilizan para preparar la suspensión los podemos dividir en tres tipos:

- **SÓLIDO:** polvo comercial de BaZrO<sub>3</sub> de la casa Aldrich Chemical Company, Inc. con número de referencia [12009 – 21 – 1].

Las propiedades físicas más relevantes del BaZrO<sub>3</sub> es que se encuentra en forma de polvo con un color blancuzco-gris y es inodoro. No es un producto explosivo, tiene un punto de fusión de 2500°C y a temperatura ambiente su densidad es 5,52 g/cm<sup>3</sup>. Su peso molecular es de 276,56 g/mol.

- **LÍQUIDO:** agua destilada.

- **OTROS:** dispersante DURAMAX D3005 de la empresa Rohm And Haas France S.A.S. Es una sal de amonio poliacrílico.

Las propiedades físicas del DURAMAX D3005 es que se encuentra en estado líquido con un color amarillo. Está al 35% en peso, con un peso molecular de 2400 g/mol y una densidad a temperatura ambiente de 1,16 g/mL.

Aglomerante DURAMAX B1235.

### 10.1 MOLIENDA

La molienda se realiza para disminuir el tamaño de partícula del Zirconato de Bario comercial, ya que en la literatura se dice que a menor tamaño de partícula la suspensión tiene más estabilidad. También por estudios anteriores



con el Óxido de Níquel llevados a cabo por el grupo de investigación se ha llegado a la misma conclusión, a menor tamaño de partícula, las suspensiones son más estables.

Se lleva a cabo una molienda en agua destilada como medio líquido, que es el mismo disolvente que se utiliza en la preparación de las distintas suspensiones de este estudio.

Se pesan 165 gramos del Zirconato de Bario comercial y 75 gramos de agua destilada que se introducen en un crisol. Este crisol para la molienda está recubierto de alúmina 260 mL Retsch y su peso es 3670 gramos, la tapa pesa 834 gramos y el recipiente 2836 gramos.

Se añaden al crisol de alúmina 50 bolas de alúmina, se mezcla todo y su peso es 3978 gramos. Anteriormente se han pesado las bolas de alúmina:

1 bola de alúmina  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 2,1 g

50 bolas de alúmina  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 104,7 g

Estos datos son necesarios saberlos debido a que cuando se mete el crisol en el molino planetario, para ajustarlo y que no se mueva de su ajuste es necesario saber su peso exacto.



Fig 30. Molino planetario, crisol de alúmina y bolas de alúmina.

Este crisol tiene un volumen de 250 ml y solo son útiles entre 25 y 120 ml. De este volumen 1/3 va a ser ocupado por el polvo ( $\text{BaZrO}_3$ ), otro tercio va a ser



ocupado por el líquido (agua) y el otro tercio va a quedar libre para favorecer la mezcla.

La molienda es con un Molino Planetario de la casa Retsch, se asegura el crisol dentro del Molino Planetario y se pone en marcha con velocidad de 350 rpm. Muele 3 minutos y descansa 1 minuto, el tiempo total de molienda es 2 horas y media. Transcurridas las 2 horas y media se apaga el molino y se separan las bolas de alúmina de la suspensión y se deja secar.

Cuando se ha secado la suspensión se obtienen unos polvos que hay que medir su tamaño de partícula para cerciorarse que su tamaño ha disminuido, para ello, se mide su tamaño de partícula con software comercial **Zetasizer nano** de **MALVERN INSTRUMENTS**. Para ello se prepara una disolución de una concentración de 1 g/L. Se ha elegido esta concentración porque este equipo requiere trabajar con concentraciones muy diluidas. Como se utilizan 20 mL de agua destilada, la cantidad de BaZrO<sub>3</sub> que hay que coger:

$$c = \frac{M}{V} \rightarrow M = c \cdot V = 0,02g$$

Se coge más cantidad, el doble, por lo que las cantidades finales son, 0,0514gramos de BaZrO<sub>3</sub> en 51 mL de agua destilada.

Para mezclar bien la disolución se pone en el sonicador durante 3 minutos y se deja en agitación magnética durante 24 horas.

El software comercial **Zetasizer nano** de **MALVERN INSTRUMENTS** proporciona automáticamente opiniones de experto que permiten, en su caso, modificar la concentración de la suspensión con el objetivo de mejorar la medida y obtener resultados más fiables. Estas opiniones o sugerencias del experto automático pueden ser del tipo:



- *Data meets quality criteria* (los datos han encontrado un criterio de calidad)
- *First measurement deviates from rest of set – exclude it or repeat measurement* (la primera medida se desvía del resto – puede excluirla o repetir la medida)
- *Mean size is trending by – 18,3%* (el valor del tamaño promedio tiene una desviación de  $\pm 18,3\%$ )
- *Count rate and size are both decreasing – sample may be sedimenting or dissolving.* (la cantidad y el tamaño de partículas están decreciendo – la muestra puede estar disolviéndose o sedimentándose)

Se ha pasado de tener un tamaño del polvo promedio ( $d_{50}$ ) de Zirconato de bario comercial de  $0,8\ \mu\text{m}$  a tener un tamaño de partícula promedio ( $d_{50}$ ) del polvo molido de  $0,5\ \mu\text{m}$ .

## 10.2 POTENCIAL ZETA

### 10.2.1 TITRACIÓN (Potencial Zeta en función del pH)

Se realiza una titración para obtener a que pH, la suspensión es más estable. Por lo tanto, es la primera operación que se realiza en este proyecto para preparar las suspensiones para los distintos ensayos.

Esta operación se realiza con el software comercial **Zetasizer nano** de **MALVERN INSTRUMENTS**. A la muestra preparada de nuestra suspensión se va adicionando pequeñas cantidades de HCl para ir modificando el pH de un medio básico a uno ácido.

Se preparan las disoluciones de HCl 0,25M y 0,5M para llevar a cabo la titración variando el pH de la suspensión.

Datos para la preparación:



$$PM_{\text{HCl}} = 36,5 \text{ g/mol}$$

Disolución HCl 37% peso

$$\rho_{\text{HCl}} = 1,19 \text{ g/mL}$$

$$V = 250 \text{ mL}$$

- Disolución 0,25M:

$$\text{mol} = M \cdot V = 0,25\text{M} \cdot 0,25\text{L} = 0,0625 \text{ mol}$$

$$0,0625 \text{ mol} \cdot 36,5 \text{ g/mol} = 2,28125 \text{ g}$$

$$2,28125 \text{ g} \cdot (100/37) = 6,17 \text{ g}$$

$$6,17 \text{ g} / 1,19 \text{ g/mL} = \mathbf{5,18 \text{ mL}}$$

- Disolución 0,5M:

$$\text{mol} = M \cdot V = 0,5\text{M} \cdot 0,25\text{L} = 0,125 \text{ mol}$$

$$0,125 \text{ mol} \cdot 36,5 \text{ g/mol} = 4,5625 \text{ g}$$

$$4,5625 \text{ g} \cdot (100/37) = 12,33 \text{ g}$$

$$12,33 \text{ g} / 1,19 \text{ g/mL} = \mathbf{10,36 \text{ mL}}$$

Se calibra el pHmetro con disoluciones patrón de pH = 9 y pH = 4.

Las disoluciones preparadas de HCl también se miden para comprobar el pH que tienen:

$$\text{HCl } 0,5\text{M} \rightarrow \text{pH} = 1,55; \text{ con el otro pHmetro: } 0,88$$

$$\text{HCl } 0,25\text{M} \rightarrow \text{pH} = 1,41; \text{ con el otro pHmetro: } 0,72$$

Se prepara una suspensión de  $\text{BaZnO}_3$  de 1 g/L, para ello se pesan 60 mg de  $\text{BaZnO}_3$  y se diluyen en 60 mL de agua. Realmente se han pesado 64,2 mg de  $\text{BaZnO}_3$  por lo que se añaden 64,2 mL de agua, se tiene agitando la suspensión durante 3 minutos en el ultrasonidos y se tapa con film para evitar cualquier contaminación y se continúa agitando con el imán magnético durante 30 minutos en una placa.



A 60 mL de agua se añade un poco de amoníaco 1M para llegar a un pH básico. El pH obtenido es 10,54. Ahora a esta disolución básica se añaden 60 mg de  $BaZnO_3$  y se agita en el sonicador y después en la placa magnética, igual que antes.

Como el electrodo va muy lento se va a preparar otra disolución de HCl 1M, con la que se obtiene un pH de 0,57.

pH del  $NH_3$  es 11,40.

pH de la muestra es 10,54.

Con el software comercial **Zetasizer nano** de **MALVERN INSTRUMENTS** que se ha mencionado antes se realiza la titración, para ello hay que tener en cuenta que:

Fill → es rellenar, sólo tiene que trabajar el 40% de la bomba. Agitar + 50% y 1 ciclo.

Se utiliza para la medida de pH una celda capilar, para ello se introduce la suspensión realizada mediante una pequeña jeringuilla alrededor de 1 y 1.5 cm de altura de la celda, que es la cantidad necesaria que indica la máquina para poder realizar medidas. La cubeta de vidrio es la siguiente:



Fig 31. Cubeta de vidrio

Esta cubeta de vidrio se tapaná con su correspondiente tape y se introducirá en su respectivo sitio con la pirámide invertida que aparece en la parte superior de



la cubeta mirando hacia la persona que la introduzca. Hay que tener sumo cuidado en no contaminar la zona de medida de la celda con los dedos por lo que hay que sujetarla por las otras aristas. Lugar donde debe depositarse esta cubeta:



**Fig 32. Deposito de cubeta**

En la imagen se observa que el dispositivo lleva un dibujo aclarativo donde explica claramente la cantidad necesaria (entre 1 y 1.5 cm) de suspensión que hay que introducir y el agujero donde hay que introducir la celda.

Las medidas se realizarán en cuanto se cierre esa tapa y se de a inicio en el programa. Cada vez que se realice una medida hay que limpiar bien la cubeta para evitar que intoxique las siguientes medidas.

Comparamos las suspensiones realizadas con el polvo no molido y el polvo molido para asegurarnos que la opción elegida es la correcta, es decir, la suspensión es más estable.

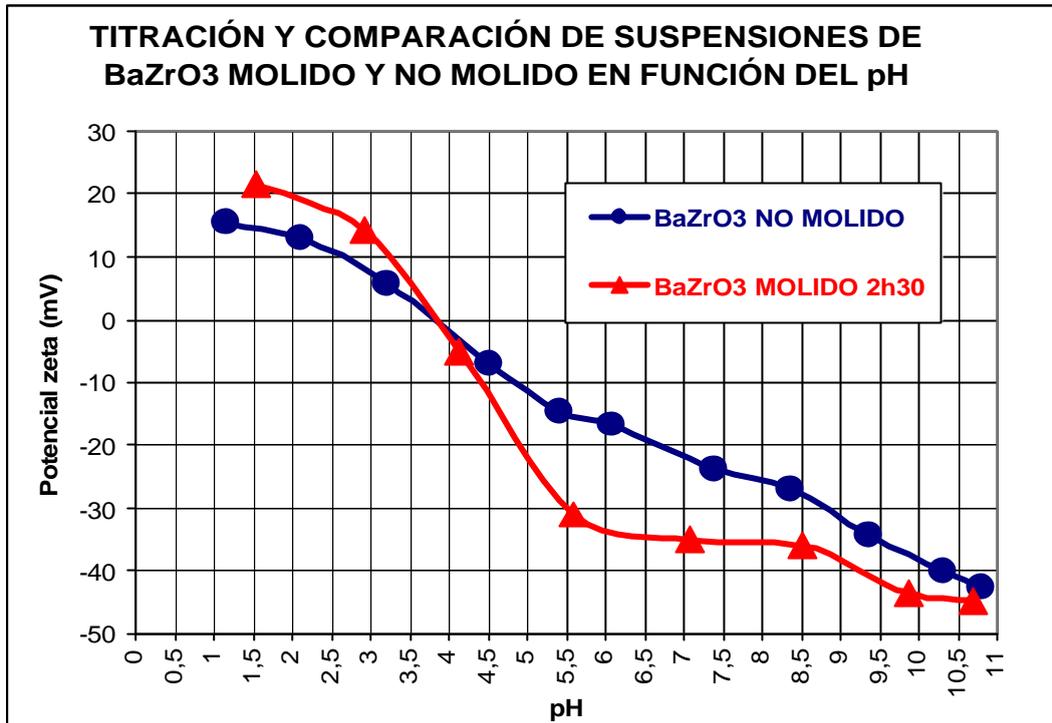


Fig 33. Gráfica de variación del Potencial Zeta en función del pH del polvo no molido y el polvo molido.

Los resultados de la titulación nos dan los puntos isoeléctricos, esto quiere decir que el Potencial Zeta en ese punto tiene un valor de cero. La muestra del polvo no molido tiene un valor de pH en el punto isoeléctrico de 3,78 y el polvo molido de 3,82.

Las muestras son estables con unos valores de Potencial Zeta (V) mayores a 30 mV o menores de - 30 mV.

Según los resultados obtenidos con la comparación de las dos gráficas, las suspensiones con Zirconato de Bario molido son más estables que las suspensiones con el polvo no molido, por lo que se realizarán los ensayos posteriores con dicho polvo.

Observando la gráfica obtenida se considera que el pH óptimo para la realización de los distintos estudios que se realizarán en este proyecto será un pH básico, ya que las suspensiones tienen un Potencial Zeta muy por debajo



de  $-30$  mV, lo que da una gran estabilidad a la suspensión preparada de  $\text{BaZrO}_3$ .

### 10.2.2 POTENCIAL ZETA EN FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN Y EL TIEMPO DE AGITACIÓN

Se realiza la medida del Potencial Zeta en función de la concentración y del tiempo de agitación para obtener cual es el contenido óptimo para trabajar satisfactoriamente y cual es el tiempo adecuado en el cual la suspensión es estable.

Para ello, igual que antes, se utiliza el software comercial **Zetasizer nano** de **MALVERN INSTRUMENTS**. El procedimiento a seguir para conseguir las pertinentes medidas es el mismo que el desarrollado para la obtención del pH al cual se realizarán las medidas, ya que se trata también de una titración.

La gráfica que se observa a partir de los datos obtenidos es:

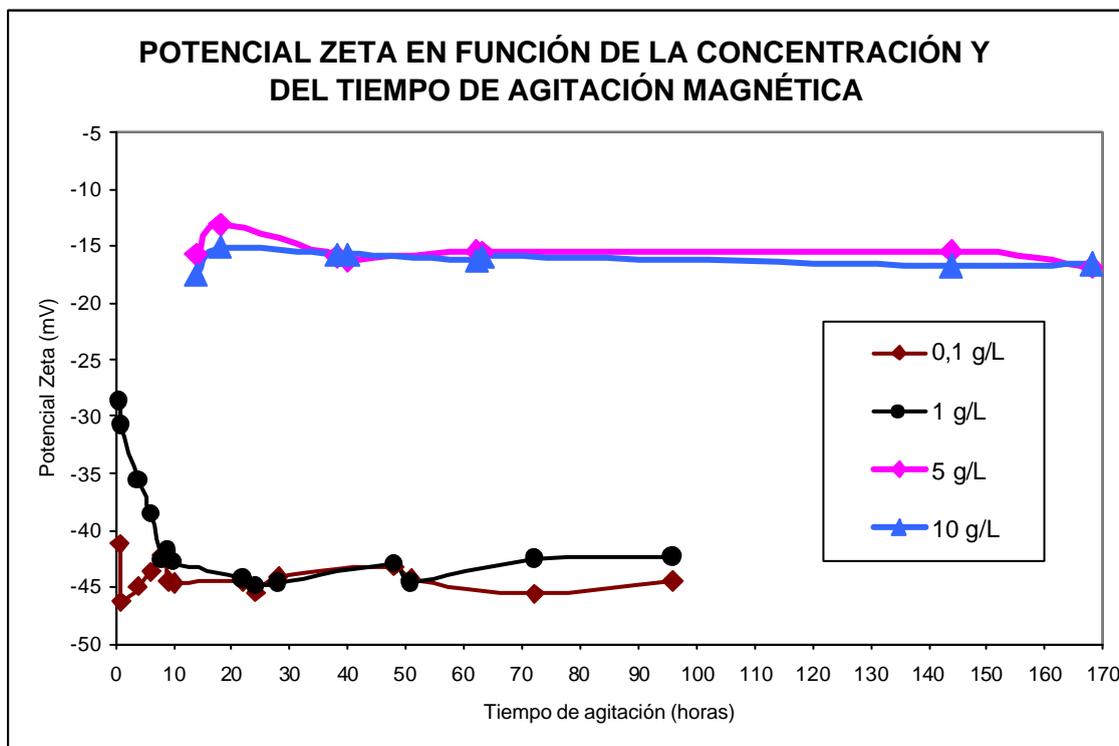


Fig 34. Gráfica del potencial zeta en función de la concentración y el tiempo de agitación



La gráfica nos indica que a concentraciones más diluidas la suspensión de Zirconato de Bario es más estable, ya que como se ha explicado anteriormente, los valores del Potencial Zeta obtenidos son mucho menores de  $-30$  mV.

De aquí se ha decidido realizar los estudios posteriores con la concentración de  $1$  g/L, se ha elegido esta concentración porque resulta menos complicado realizar los pesajes para preparar las suspensiones de  $1$  g/L que de  $0,1$  g/L

Después de un determinado tiempo de agitación magnética, la estabilidad de las suspensiones se mantiene constante, ya no cambia el valor del potencial zeta en función del tiempo de agitación.

Respecto al tiempo necesario de agitación en el que la suspensión tiene un comportamiento estable, es aproximadamente  $4$  horas, aunque se puede observar que las concentraciones diluidas son estables desde el primer momento.

Para la realización de los estudios pertinentes en este proyecto se han elegido realizar las suspensiones de  $1$  g/L como se ha mencionado antes y mantenerlas en agitación durante  $4$  horas aproximadamente.

### **10.2.3 POTENCIAL ZETA EN FUNCIÓN DEL CONTENIDO DE DISPERSANTE Y TIEMPO DE AGITACIÓN**

Como dispersante se usará DURAMAX D3005, de la empresa ROHM AND HAAS FRANCE S.A.S. que anteriormente se han dicho sus características.

La cantidad de dispersante que hay que añadir puede oscilar del  $0$  al  $1\%$  en peso respecto al polvo, cantidad de Zirconato de bario, por lo que los cálculos correspondientes, teniendo en cuenta que el peso molecular de Duramax D3005 es  $2400$  g/mol y la densidad es  $1,16$  g/mL son:



En 100 g de D3005 hay 35 g de D3005 puro:

$$35\text{g} / 2400\text{g/mol} = 0,0146 \text{ moles}$$

$$100\text{g} / 1,16\text{g/mL} = 86,21 \text{ mL}$$

La molaridad de D3005  $\rightarrow M = 0,0146\text{mol} / 86,21 \cdot 10^{-3}\text{L} = \mathbf{0,169 \text{ M}}$

Por la conclusión obtenida anteriormente se prepara una suspensión de Zirconato de bario de 1 g/L de concentración. Si el volumen final es de 10 mL:

$$\left. \begin{array}{l} 1\text{gBaZrO}_3 \rightarrow 1000\text{mL} \\ x \rightarrow 10\text{mL} \end{array} \right\} x = (1\text{g} \cdot 10\text{mL}) / 1000\text{mL} = \mathbf{0,01\text{g de BaZrO}_3}$$

Como se necesita el 1% en peso de Duramax D3005, la masa tiene que ser:

$$m_{\text{D3005}} = 0,01 / 100 = \mathbf{10^{-4} \text{ g}}$$

Y en volumen, la cantidad que se necesita de D3005 es:

$$V_{\text{D3005}} = 10^{-4}\text{g} / 1,16\text{g/mL} = \mathbf{8,62 \cdot 10^{-5} \text{ mL}}$$

La molaridad máxima que se puede obtener en los 10 mL de disolución preparada es:

$$M = \frac{10^{-4} \text{ g} / 2400 \text{ g/mol}}{10 \text{ mL} \cdot 10^{-3} \text{ L/mL}} = 4,17 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

Para calcular la molaridad de la suspensión se pueden realizar los siguientes cálculos, siendo:

z = volumen de la suspensión.

k = molaridad inicial

t = molaridad final

x = volumen que hay que añadir



$$\frac{k \cdot x}{x + z} = t$$

$$k \cdot x = t \cdot (x + z) = t \cdot x + t \cdot z \rightarrow k \cdot x - t \cdot x = t \cdot z \rightarrow x \cdot (k - t) = t \cdot z$$

$$x = \frac{t \cdot z}{k - t}$$

Con el software comercial **Zetasizer nano** de **MALVERN INSTRUMENTS** no se puede realizar la titración porque salen resultados erróneos, por lo que se opta por realizar las medidas manualmente, añadiendo distintas concentraciones de dispersante Duramax D3005 a las suspensiones preparadas de concentración 1 g/L de BaZrO<sub>3</sub>.

Se van a preparar suspensiones 1 g/L de BaZrO<sub>3</sub> en agua con Duramax D3005 de unos porcentajes de: 0.25%, 0.5%, 0.75% y 1.0%. Los cálculos necesarios son:

- Para 0.25% de D3005:

Masa de BaZrO<sub>3</sub> = 0,04 gramos

Densidad D3005 = 1,16 g/mL

Densidad H<sub>2</sub>O = 1g/mL

Volumen de H<sub>2</sub>O = 40 mL

$$0,25\% D3005 = \frac{0,25 \cdot 0,04g}{40mL(agua)} = 1 \cdot 10^{-4} g = 0,0001g D3005$$

$$V_{0,25\% D3005} = \frac{1 \cdot 10^{-4}}{1,16} = 8,62 \cdot 10^{-5} mL D3005$$

La cantidad de dispersante Duramax D3005 que hay que medir es demasiado pequeña por lo que se va a diluir (1/100) para que sea más sencillo poder pesar la cantidad deseada. Por tanto nos queda:

$$D3005 \text{ diluido } (1/100) = 8,62 \cdot 10^{-3} \text{ mL}$$

$$\text{Exceso de H}_2\text{O} = 8,62 \cdot 10^{-3} - 8,62 \cdot 10^{-5} = 8,53 \cdot 10^{-3} \text{ mL de agua}$$



Agua a añadir =  $40 - 8,53 \cdot 10^{-3} = 39,99147$  mL de agua

Recopilando, las cantidades necesarias para preparar una suspensión de 1 g/L de BaZrO<sub>3</sub> en agua con un 0,25% de Duramax D3005:

- 0,04 gramos BaZrO<sub>3</sub>
- $8,62 \cdot 10^{-3}$  mL D3005 (1/100)
- 39,99147 gramos de H<sub>2</sub>O

De la misma forma se realizan los cálculos para los demás porcentajes de dispersante que hay que añadir que se recogen en la siguiente tabla.

D3005 (%)	BaZrO <sub>3</sub> (g)	D3005(1/100)(g)	H <sub>2</sub> O (g)	% REAL
0,25	0,04	0,00863	39,99147	0,39
0,50	0,04	0,01727	39,98293	0,44
0,75	0,04	0,02590	39,97440	0,79
1,00	0,04	0,03454	39,96586	0,86

## PREPARACIÓN DE LAS SUSPENSIONES

Se prepararan de la misma forma que está indicada en los cálculos sobre la sedimentación. Se utilizan concentraciones de 1 g/L y durante una agitación de 2 horas aproximadamente se empiezan a hacer las medidas.

En este caso se utilizará una cubeta distinta a la utilizada en la titración con variación de pH. La cubeta es la siguiente:



**Fig 35. Celda capilar (plástico)**

Para rellenar esta celda, se debe poner boca abajo y por uno de los agujeros meter la jeringuilla con la suspensión, e ir vertiendo dentro de la cubeta la suspensión hasta la mitad, en el momento que se llega a la mitad de la cubeta hay que darle la vuelta a la misma y seguir vertiendo la suspensión hasta llenarla y ponerle los tapones correspondientes a la cubeta.

**IMPORTANTE**, hay que evitar todo lo posible que en la jeringuilla no haya ninguna burbuja de aire, ya que puede falsear las medidas.

Una vez puestos los tapones hay que introducir la cubeta en la máquina de forma que la parte de la cubeta que en su parte superior se ve como está pegada este mirando hacia la persona.

Una vez realizadas las medidas la gráfica obtenida es:

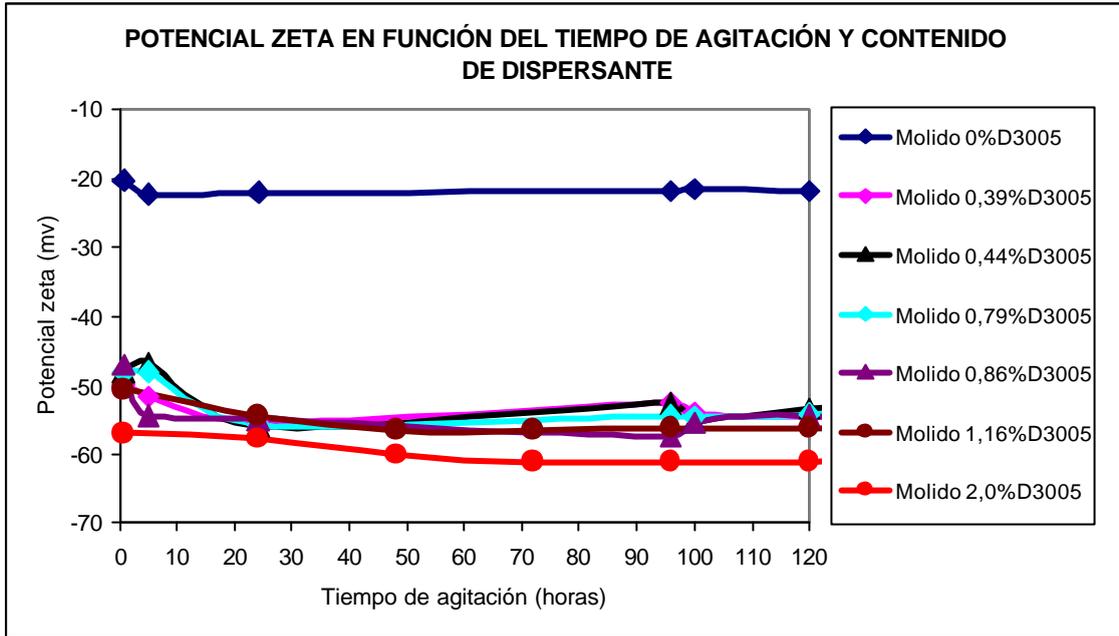


Fig 36. Gráfica del potencial zeta en función del tiempo de agitación y contenido de dispersante.

Sin dispersante, el valor del potencial zeta es menor. Las suspensiones con dispersante se estabilizarán mucho mejor por pequeña que sea la cantidad de dispersante. El valor óptimo de dispersante se determinará mejor con el análisis reológico.

Ahora se calcula el promedio de los valores de potencial zeta obtenidos de las distintas suspensiones medidas y se realiza otra gráfica con el fin de poder obtener un valor óptimo de dispersante Duramax D3005.

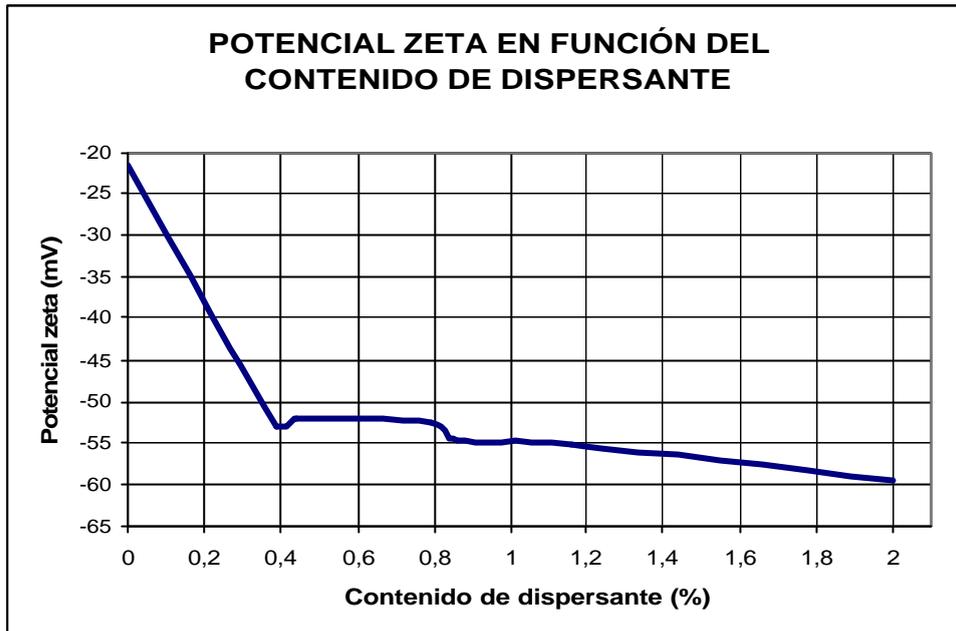


Fig 37. Gráfica del potencial zeta en función del contenido de dispersante.

El contenido óptimo para una mejor estabilización es aproximadamente de 0,4% de Duramax D3005. Éste se comprobará con el análisis reológico que se realizará posteriormente.

#### 10.2.4 EFECTO DE LA MOLIENDA (Potencial Zeta)

Después de obtener los datos de sedimentación nos damos cuenta que la suspensión de Zirconato de Bario del polvo no molido es más estable que la suspensión del polvo molido, por lo que ahora se va a estudiar su comportamiento.

Lo primero que hacemos es calcular el potencial zeta para las dos suspensiones. La preparación de las muestras y los cálculos necesarios se realizan como en el caso del polvo molido. La gráfica obtenida es:

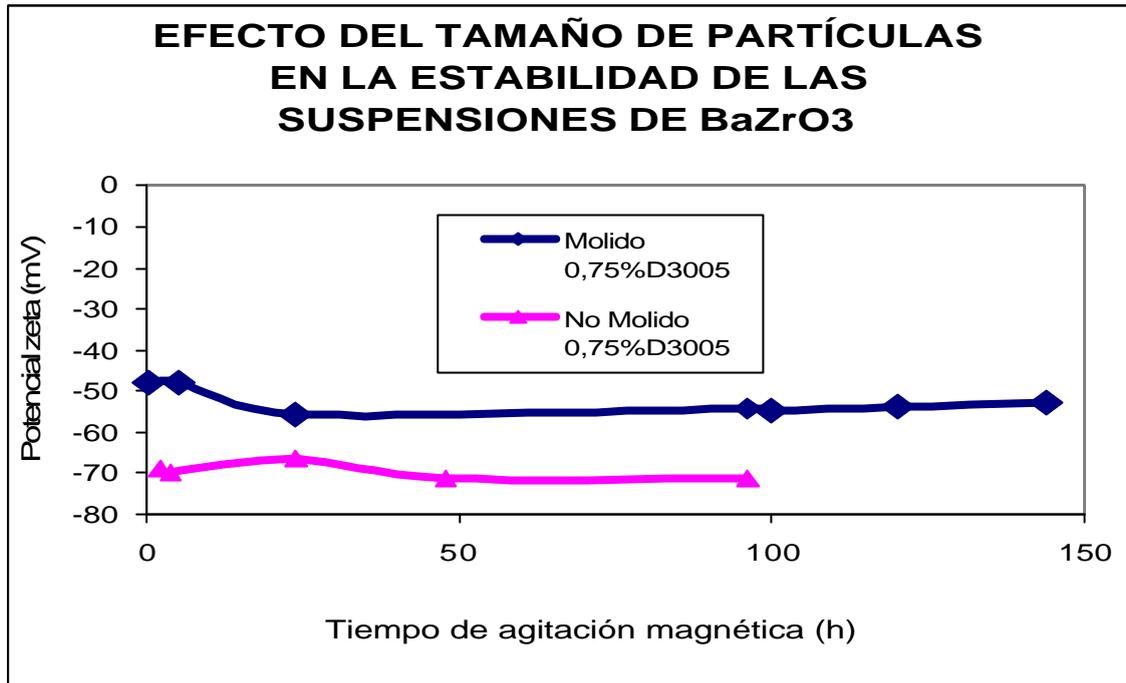


Fig 38. Gráfica del efecto del tamaño de partículas en la estabilidad de las suspensiones de  $BaZrO_3$ .

El polvo sin moler es mucho más estable que el molido. Para los próximos estudios, se recomienda utilizar el polvo sin moler.

La curva que se encuentra por debajo es la más estable, y nuevamente se trata de la suspensión del  $BaZrO_3$  sin moler.

### 10.3 SEDIMENTACIÓN

El contenido del sólido en la suspensión tiene que ser lo bastante pequeño para que ésta se considere diluida. Se decide establecer un contenido en polvo del 3% en volumen del total de la suspensión por la literatura sobre coloides y a la experiencia anterior en Ruta Coloidal.

Las operaciones necesarias para conocer el contenido en sólidos en la suspensión son las siguientes:



$V_{Total} = \text{Volumen del s\u00f3lido} + \text{Volumen del l\u00edquido} = \text{soluto (BaZrO}_3\text{)} + \text{disolvente (H}_2\text{O)} + \text{dispersante (D3005)}$

Se parte de % de s\u00f3lido en volumen =  $p \sim$  concentraci\u00f3n de los s\u00f3lidos en medio l\u00edquido ( $p=3\%$ ).

$$V_T = V_{BaZrO_3} + V_{H_2O} = V_S + V_L$$

$$p(\%) = \frac{V_S}{V_T} = \frac{V_S}{V_S + V_L}$$

$$M = r \cdot V \Rightarrow V = \frac{M}{r}$$

$$V_S = \frac{M_S}{r_S} \Leftrightarrow V_S = \frac{M_S}{r_S}$$

$$p = \frac{V_S}{V_T} = \frac{V_S}{V_S + V_L} \rightarrow p = \frac{\frac{M_S}{r_S}}{\frac{M_S}{r_S} + V_L} = \frac{M_S}{M_S + r_S \cdot V_L}$$

$$p \cdot [M_S + r_S \cdot V_L] = M_S \rightarrow p \cdot M_S + p \cdot r_S \cdot V_L = M_S$$

$$M_S(p - 1) = -p \cdot r_S \cdot V_L \rightarrow M_S = \frac{-p \cdot r_S \cdot V_L}{p - 1} = \frac{p \cdot r_S \cdot V_L}{1 - p}$$

Para  $V_L = 20 \text{ mL}$ :

$$M_S \frac{0,03 \cdot 5,52 \frac{\text{g}}{\text{mL}} \cdot 20 \text{ mL}}{1 - 0,03} = 3,414 \text{ g BaZrO}_3$$

Se prepararon 10 muestras para el ensayo de sedimentaci\u00f3n. De estas 10 muestras, hay dos suspensiones preparadas sin a\u00f1adir dispersante: el primero con el polvo comercial “**sin moler**” y el segundo con el mismo polvo pero “**molido**” durante 2h30 en el molino planetario (RETSCH). La comparaci\u00f3n entre estas dos suspensiones sin dispersante permitir\u00e1 analizar el efecto de la molienda sobre la sedimentaci\u00f3n.



Las otras 8 suspensiones se prepararon con el polvo molido y variando el contenido de dispersante desde 0,25% hasta 2% (0.25%, 0.50%, 0.75%, 1.0%, 1.25%, 1.50%, 1.75% y 2%) con respecto a la cantidad de BaZrO<sub>3</sub>. La finalidad de este estudio es analizar el efecto del dispersante (Duramax D3005) sobre la sedimentación, y de ser posible determinar su contenido óptimo para el cual la suspensión es estable y muy dispersa.

Para los 2 tubos de ensayo sin dispersante que se van preparar, se preparan 2 vasos en los que pesar 3,42 gramos de BaZrO<sub>3</sub> y se añadirán 20 ml de agua destilada, la mezcla se agita con el sonicador durante 5 minutos para romper los aglomerantes y después se deja en la placa magnética agitándose.



Fig 39. Placa magnética y equipo de ultrasonidos

Para los 8 tubos de ensayo restantes hay que añadir dispersante, por lo que es necesario calcular la cantidad de volumen de agua destilada que hay que añadir para cada suspensión. A continuación se muestran los cálculos:

- Para el caso de añadir un 0,25% de D3005, hallamos la cantidad que tenemos que añadir del producto puro:

$$m_{D3005} (0,25\%) = (0,25 \cdot 3,42) / 100 = 8,55 \cdot 10^{-3} \text{ g D3005 puro}$$

$$V_{D3005} (0,25\%) = 8,55 \cdot 10^{-3} \text{ g} / 1,16 \text{ g/mL} = 7,37 \cdot 10^{-3} \text{ mL D3005 puro}$$



Como es muy difícil conseguir pesar esa cantidad de DURAMAX D3005 se prepara una disolución de dispersante diluida a 1/100, por lo que la cantidad de D3005 que hay que añadir:  $V_{D3005} (0,25\%) (1/100) = 0,737\text{mL de D3005 (1/100)}$ .

Si se añaden los 20 mL de antes de agua destilada se estaría añadiendo un exceso de disolvente por lo tanto hay que restar:

$$\text{Exceso de agua} = 0,737 - 7,37 \cdot 10^{-3} = 0,729 \text{ mL de agua}$$

$$\text{Agua a añadir} = 20 \text{ mL} - 0,729 \text{ mL} = 19,27 \text{ mL de agua}$$

Para más exactitud en la medida se transforman los datos de mL a gramos para usar la balanza que es más exacta su medición, por lo tanto:

$$\begin{aligned} \text{D3005 (0,25\%) (1/100)} &= 7,37 \cdot 10^{-3} \text{ mL D3005} + 0,729 \text{ mL H}_2\text{O} = \\ &= (1,16 \text{ g/mL} \cdot 7,37 \cdot 10^{-3} \text{ g}) + (1 \text{ g/mL} \cdot 0,729 \text{ g}) = 0,736 \text{ g D3005 (1/100)}. \end{aligned}$$

Recopilando, para preparar una suspensión de 0,25% de D3005 hay que añadir:

- 3,42 g BaZrO<sub>3</sub>
- 19,27 mL de H<sub>2</sub>O
- 0,74 g de D3005 (1/100)

De la misma forma se realizan los cálculos para las demás suspensiones que se recogen en la siguiente tabla.



% D3005	g BaZrO <sub>3</sub>	g D3005 (1/100)	g H <sub>2</sub> O
0 (sin moler)	3,42	0,00	20,00
0 (molido)	3,42	0,00	20,00
0,25	3,42	0,74	19,27
0,50	3,42	1,47	18,54
0,75	3,42	2,21	17,81
1,00	3,42	2,95	17,09
1,25	3,42	3,69	16,36
1,50	3,42	4,42	15,63
1,75	3,42	5,16	14,90
2,00	3,42	5,90	14,17

### 10.3.1 PREPARACIÓN DE LAS SUSPENSIONES

En primer lugar, hay que pesar el polvo. Para los ensayos de sedimentación se tienen que hacer todos a la vez para ver la evolución en el tiempo, por lo tanto se pesan 10 vasitos de plástico con 3,42 g de polvo cada uno. Esto se hace en una balanza de precisión, tarando el peso a 0 una vez puesto el vasito en la balanza. Después de pesar un vasito, este se tapa con parafilm con el fin de evitar que entre polvo contaminando la muestra.

El siguiente paso es medir el volumen de cada disolvente. Hacen falta 10 vasos de precipitados pequeños, uno para cada suspensión.

Para medir el agua destilada se echa en un vaso de precipitados y con una pipeta se va cogiendo y echando en cada vaso de precipitados mientras se está pesando a la vez.

Una vez que se ha pesado la cantidad necesaria de agua destilado se ajusta el pH a 10,5 con NH<sub>3</sub> 1M y se tapan los vasos de precipitados con parafilm para evitar que se evapore.



Para el caso en el que hay que añadir el dispersante, D3005 (1/100), se tara la balanza de precisión con el vaso de precipitado de agua destilada ajustada a pH 10,5 y con una pipeta o cuentagotas directamente del bote de D3005 diluido (1/100) preparado anteriormente o echar una pequeña cantidad en un vaso de precipitados y a partir de ahí coger la cantidad necesaria y echarla al vaso de precipitados correspondiente.

Posteriormente se ponen todas las suspensiones a agitar y se va añadiendo el sólido pesado anteriormente poco a poco. Durante unos 3 minutos se deja agitando las suspensiones en las placas magnéticas y después, durante 5 minutos se agita con el ultrasonido por si se han formado conglomerados y se pone de nuevo a agitar durante unos minutos en la placa magnética.

A los 10 minutos de agitación, se quita el imán y se trasvasa la suspensión a un tubo de vidrio con tapa roscada. Hay que tratar de echarlo rápido, ya que, si tiene tendencia a sedimentar rápido, se puede quedar todo el sólido en el fondo del vaso. Mientras se terminan de preparar el resto de las suspensiones, las que ya estén hechas se ponen en una gradilla, y se agitan manualmente de vez en cuando. Esto se hace para que las suspensiones no sedimenten mientras se terminan de preparar el resto.

Una vez estén todas listas, se agitan todas lo más a la vez posible y se colocan al mismo tiempo en una gradilla que esté en un lugar donde no se vaya a mover. En este instante se toma la primera fotografía para hacer el seguimiento. Las fotografías se toman siempre desde el mismo punto. Con ellas se pretende registrar la variación en la altura tanto del sedimento como de la superpatán.



### 10.3.2 ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS DE LA SEDIMENTACIÓN

Ahora se muestran algunas de las fotografías más representativas tomadas durante los 30 días que se llevo a cabo la sedimentación, al inicio, es decir a tiempo cero, a los 15 días y el último día de sedimentación, el día 30:

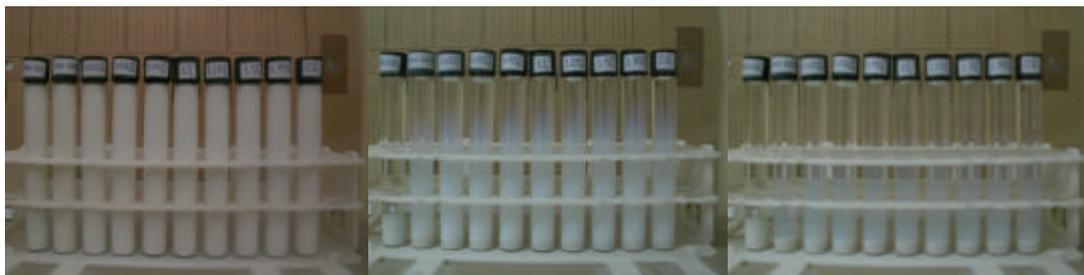


Fig 40. Fotos del inicio, a los 15 días y a los 30 días.

Con el programa informático Photoshop CS3 Extended, se han podido tomar los datos de altura tanto de sedimento como de superpatán, para después poder representarlo en una gráfica y sacar conclusiones. La gráfica obtenida es:

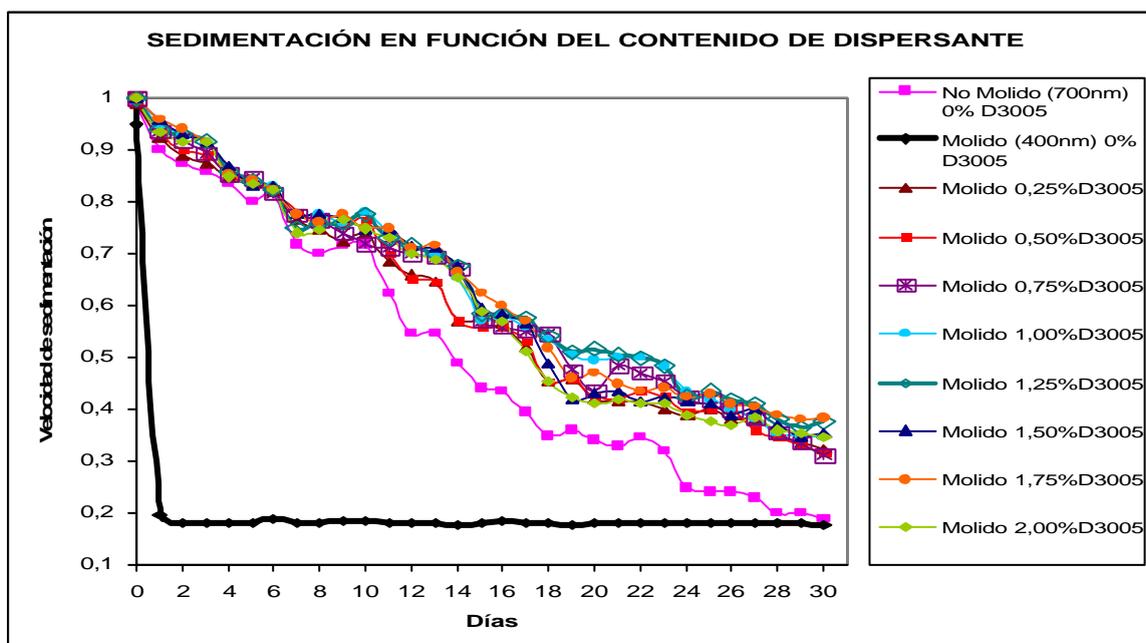


Fig 41. Gráfica de sedimentación en función del contenido de dispersante.



El polvo molido, es decir, con partículas de menor tamaño sedimenta más rápidamente que el polvo sin moler (mayor tamaño de partículas). Este resultado es contradictorio con los principios de sedimentación, donde por gravedad, sedimentan más rápido las partículas más gordas.

Puede ser que existan otros fenómenos físico-químicos que expliquen mejor esta situación.

Este resultado contradice, además, los obtenidos en la titración del potencial zeta en función del pH.

No es fácil deducir aquí cual sería el contenido óptimo de dispersante a partir de los ensayos de sedimentación. Lo que si se aprecia es el efecto del dispersante en la suspensión: mejora la estabilidad.

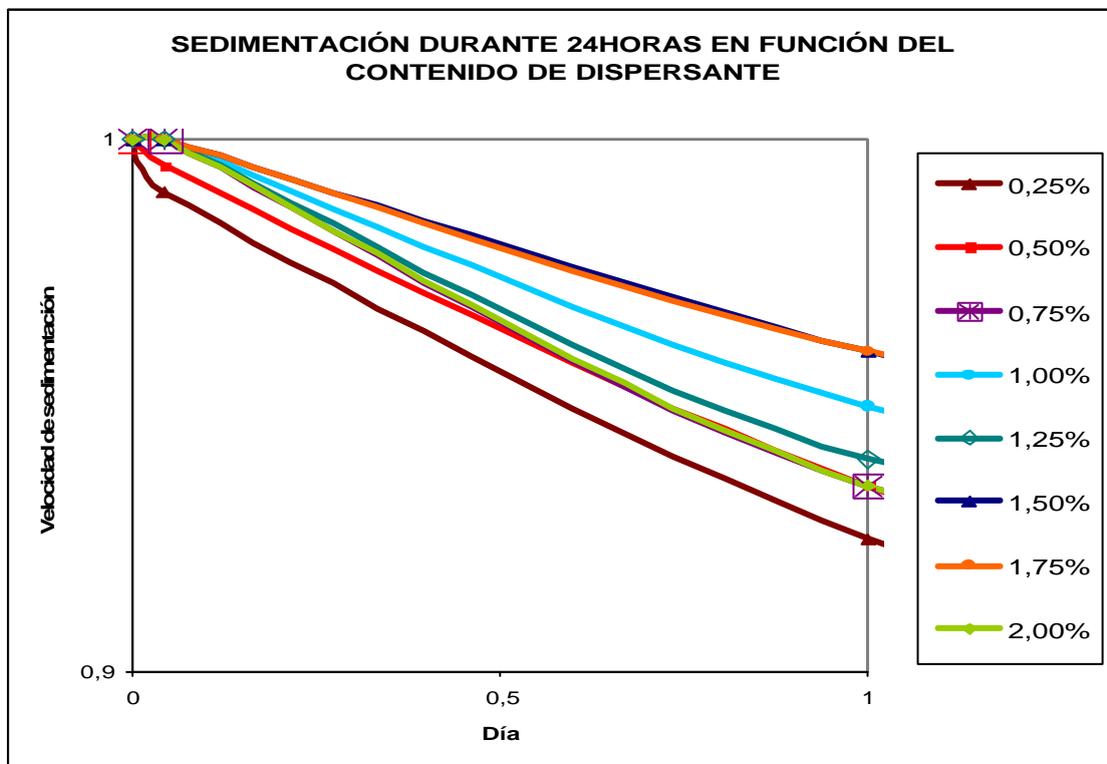


Fig 42. Gráfica de sedimentación durante 24 horas en función del contenido de dispersante.



Aun amplificando las curvas durante las primeras 24 horas de sedimentación, no es posible deducir el contenido óptimo de dispersante que permita que la suspensión sea estable.

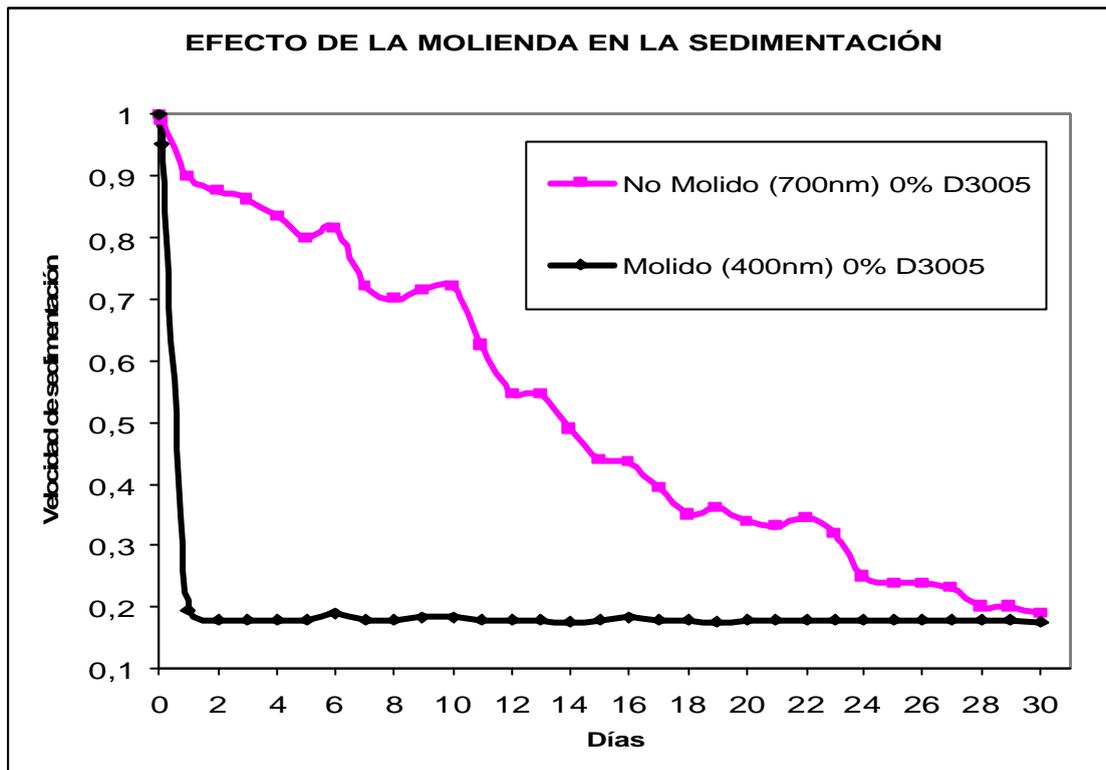


Fig 43. Gráfica del efecto de la molienda en la sedimentación.

Ídem que las primeras conclusiones de la primera gráfica de sedimentación.

Este resultado sorprendente y contraria en principio a la teoría, puede deberse a una posible aglomeración de las partículas del polvo molido, llegando a pesar más que las partículas individuales sin moler. De aquí, que se prevé que al añadir dispersante (Duramax D3005), actuaría y mantendría las partículas muy dispersas e impediría esta posible coalescencia de las partículas.

Se sabe que a menor velocidad de sedimentación la suspensión tiene una mayor estabilidad por lo que al observar la gráfica obtenida, cualquier adición de dispersante por pequeña que sea mejora la estabilidad. Por la gráfica de



sedimentación se puede observar que el contenido óptimo de dispersante está entorno a 0,25 – 0,5%, pero para saber en realidad el contenido óptimo de dispersante que hay que adicionar, habrá que realizar un estudio de reología.

En un estudio posterior se deberá realizar otro ensayo de sedimentación pero adicionando distintas cantidades de dispersante a las suspensiones de BaZrO<sub>3</sub> comercial sin moler, para saber que suspensión es más estable, si las realizadas con el polvo molido o sin moler.

## 10.4 REOLOGÍA

Los estudios de reología se hacen para determinar el contenido óptimo de dispersante necesario para obtener una suspensión estable y dispersa.

Los análisis se hacen con un reómetro rotacional Haake RheoStress 1, empleando un sensor de doble cono de 60 mm de diámetro y 2° de ángulo siendo el modo CR tixotropía y CS punto de flujo los empleados para ello. El programa de ordenador utilizado para la medición es el Rheowin3.

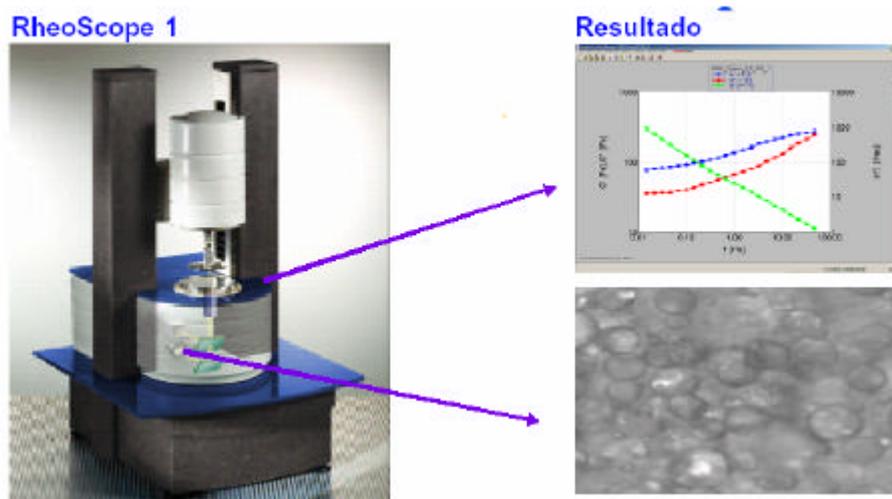


Fig 44. Reómetro rotacional.

El empleo de cada uno de los métodos de medida da información complementaria sobre el comportamiento de la suspensión. Así los ensayos de



en modo CS suelen emplearse para recoger datos a tensiones de cizalla ( $t$ ) y es muy útil para determinar la zona de transición visco-elástica (punto de flujo) y el comportamiento de la suspensión durante los procesos de conformado. Por su parte los ensayos en modo CR suelen utilizarse para analizar el flujo a altas velocidades de cizalla ( $\dot{\gamma}$ ) y dan información sobre la viscosidad de las suspensiones durante los procesos de agitación y molienda. Además, los parámetros que se obtienen dan información sobre la dispersión de las partículas en el seno de la suspensión. Independientemente del método de medida utilizado, las curvas de flujo son la representación de la velocidad de cizalla frente a la tensión. Dado que la viscosidad ( $h$ ) se define como:

$$h = \frac{t}{\dot{\gamma}}$$

La viscosidad a un valor determinado de cizalla vendrá dada por la pendiente de esta curva en dicho punto.

Para hacer el análisis de cada suspensión, se introducen en el reómetro las cucharillas de la dicha suspensión necesarias para cubrir el fondo. Tras obtener la medida, se limpian bien los accesorios y material empleado y se vuelve a tomar otra medida con la misma suspensión. Con esto garantizamos que la medida obtenida sea correcta.

#### 10.4.1 OPTIMIZACIÓN DEL CONTENIDO DE DISPERSANTE

A partir de los análisis reológicos que se han hecho a las suspensiones con un contenido de dispersante diferente, se va a elegir el contenido óptimo.

- PREPARACIÓN DE LAS SUSPENSIONES

Para preparar las suspensiones, todas proceden de la misma forma. Se añaden los componentes de la suspensión en un vaso de precipitados y mientras está en agitación se añade el polvo. Durante 3 minutos se le somete a



ultrasonidos y posteriormente, se continúa como se explica a continuación para cada una de las suspensiones:

Las suspensiones van a ser de 20 g, para poder repetir la medición, siendo el 60% de ellas el polvo de Zirconato de Bario molido.

Siguiendo el procedimiento habitual para hacer reología, se han dejado las suspensiones durante 4 horas en agitación antes de proceder a los análisis reológicos.

Este procedimiento se ha realizado para las suspensiones que contienen 0, 0.25, 0.5, 0.75 y 1.0% de D3005. Para las suspensiones de 0.25 y 0.5 % se usará D3005 (1/100) para facilitar la medición.

La preparación de las suspensiones es como anteriormente se ha redactado, ajustando el pH a aproximadamente un valor de 10.5, añadiendo la cantidad de dispersante Duramax D3005 apropiada y mientras se agita en la placa magnética se va añadiendo poco a poco la cantidad de  $BaZrO_3$  que se ha calculado. De vez en cuando se pasa por el ultrasonido para romper los posibles aglomerados que se hayan podido formar, y después de haber añadido toda la cantidad de sólido se agita durante 3 minutos en el ultrasonidos.

Las cantidades necesarias para preparar las suspensiones son:

% D3005	BaZrO3 (g)	D3005 (g)	H2O (g)
0,00	12	0,00	8,00
0,25	12	2,5903 (1/100)	5,4397
0,50	12	5,1807 (1/100)	2,8793
0,75	12	0,09	8,00
1,00	12	0,12	8,00



## RESULTADOS Y ANÁLISIS

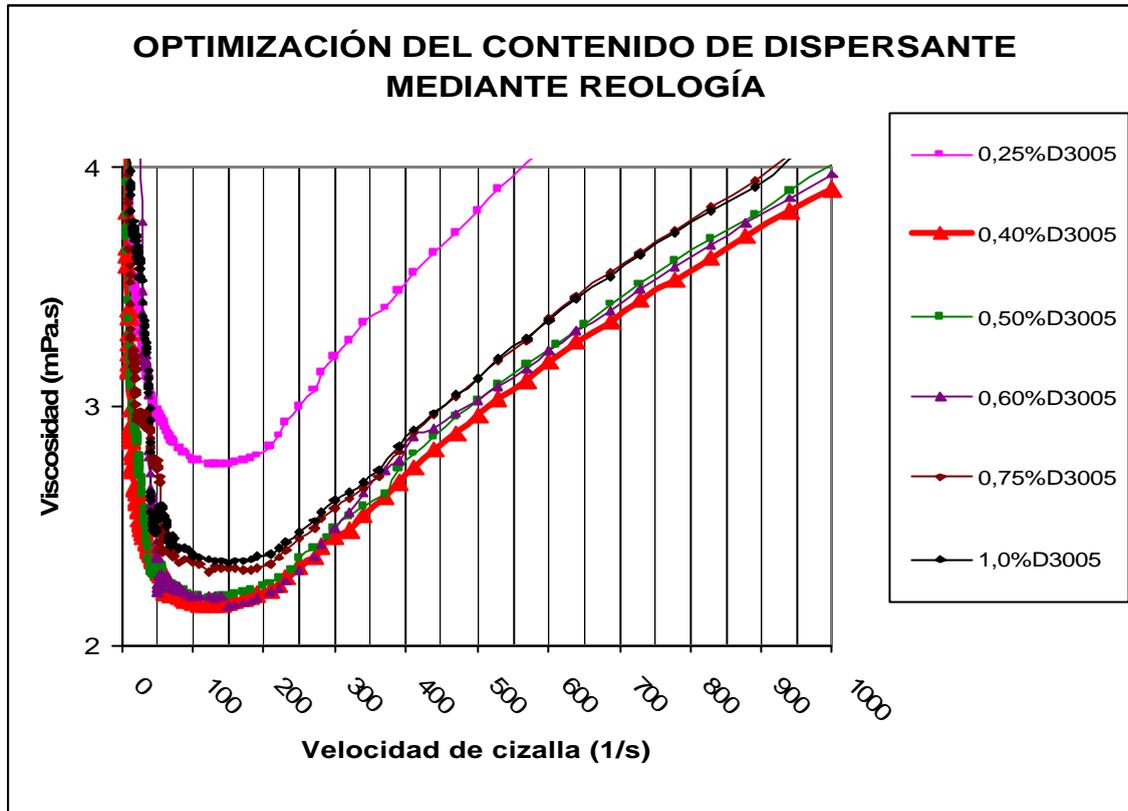


Fig 45. Gráfica de optimización del contenido de dispersante mediante reología.

A partir de los resultados de la optimización reológica, se deduce que el contenido óptimo de dispersante es de 0,4% con respecto a la cantidad de sólido ( $\text{BaZrO}_3$ ) en la suspensión. Este resultado coincide con lo obtenido con el potencial zeta.

Si se hace un corte a todas las gráficas cuando la velocidad es de 100/s, la gráfica que se obtiene es:

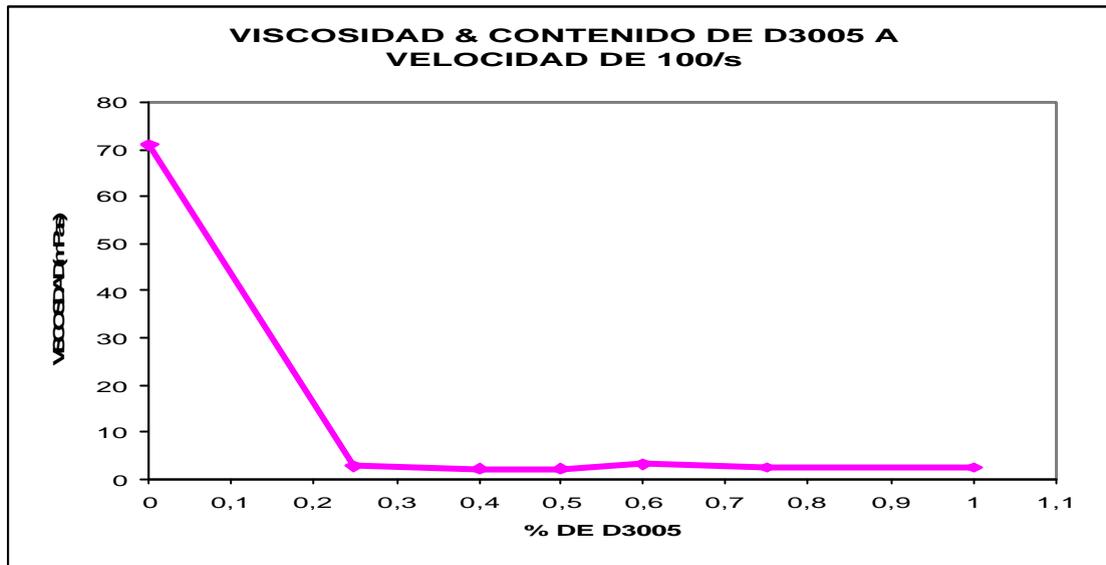


Fig 46. Gráfica de la viscosidad y el contenido de dispersante a la velocidad de 100/s.

Corroborar el resultado obtenido en la gráfica anterior, se observa que se produce un mínimo de viscosidad para una cantidad del 0,4 % de dispersante.

#### 10.4.2 OBTENCIÓN DE SUSPENSIONES CONCENTRADAS

Una vez escogida la concentración de dispersante óptima, se va a averiguar la cantidad máxima de polvo que se puede suspender.

Para ello, se han hecho análisis con diferentes contenidos de sólido manteniendo la misma concentración de dispersante, 0.4% de Duramax D3005.

Se han preparado las siguientes suspensiones:

- 30 g con 85% Zirconato de Bario + 0.4% Duramax D3005
- 40 g con 90% Zirconato de Bario + 0.4% Duramax D3005
- 50 g con 95% Zirconato de Bario + 0.4% Duramax D3005

#### PREPARACIÓN DE LAS SUSPENSIONES

Se preparan las suspensiones como anteriormente se han descrito, de la misma forma. Se pesa la cantidad de agua que se ha calculado y se ajusta el



pH a 10,5 con  $\text{NH}_3$  1M. Mientras está en agitación en la placa magnética se añade el polvo poco a poco pasando por el ultrasonidos si es necesario. Después de añadir toda la cantidad de Zirconato de Bario pesado, durante 3 minutos se le somete a ultrasonidos y posteriormente se deja agitando durante 4 horas en la placa magnética.

Las cantidades necesarias para preparar las suspensiones son:

Suspensión (g)	% Sólidos	BaZrO <sub>3</sub> (g)	D3005 (g)	H <sub>2</sub> O (g)
30	85	25,5	0,1020	4,5
40	90	36	0,1440	4,0
50	95	47,5	0,1900	2,5

Se ha intentado realizar una suspensión del 98% de sólido, pero no se puede hacer, ya que a mayor velocidad de giro más se solidifica.

La gráfica obtenida es:

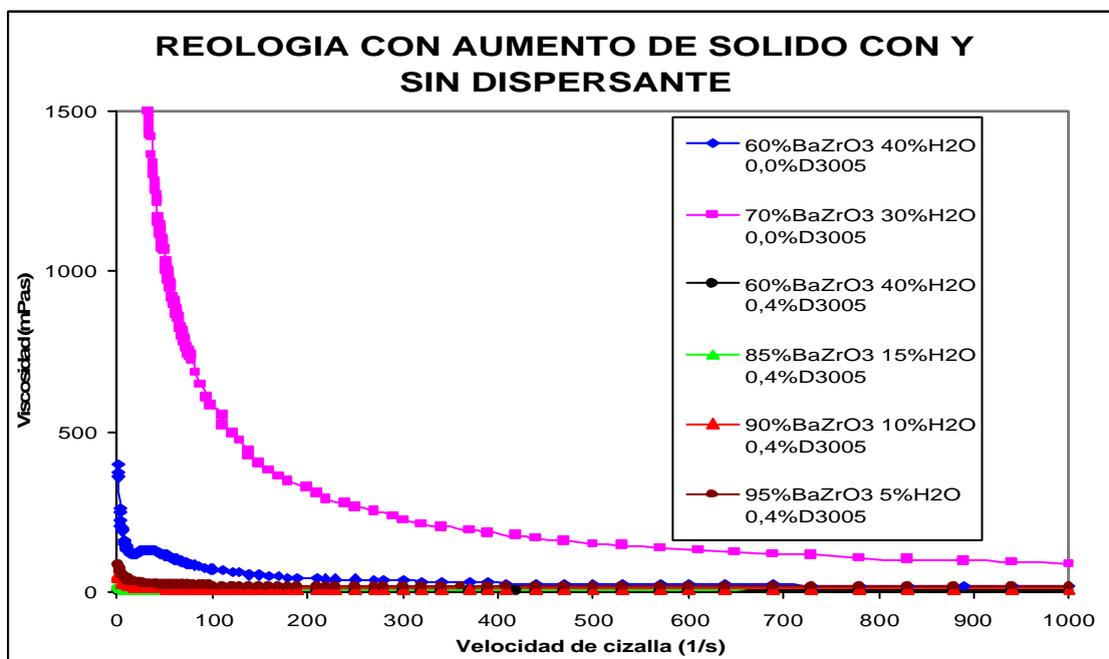


Fig 47. Gráfica de reología con aumento de sólido con y sin dispersante.



Sin dispersante, el comportamiento de las suspensiones es pseudoplástico. El dispersante hace que disminuya la viscosidad de las suspensiones y propicia el aumento del contenido de sólido. Sin embargo, a medida que se aumenta el contenido de sólido, las suspensiones se vuelven dilatantes y con esto, es imposible realizar el posterior colaje en cinta.

Habrá que estudiar la reología con aumento de sólidos pero utilizando el polvo comercial sin moler y estudiando la viabilidad de otro dispersante que permita la pseudoplasticidad de estas suspensiones con el objetivo de realizar finalmente el colaje en cinta para obtener láminas de mayores dimensiones que servirán de capa tampón para el crecimiento de superconductores de la familia Y-123.

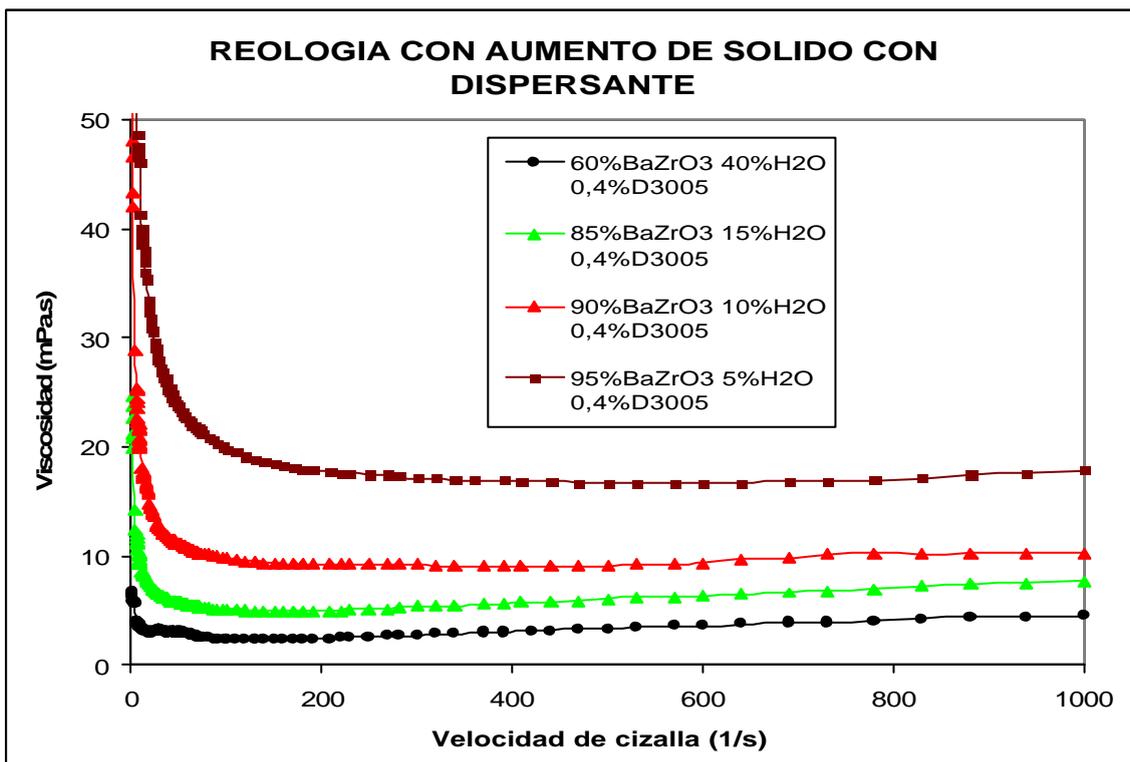


Fig 48. Gráfica de reología con aumento de sólido con dispersante.

El polvo no molido es mucho mejor, en cuanto a la estabilidad que el polvo de BaZrO<sub>3</sub> molido.



A medida que aumenta el contenido de sólido ( $\text{BaZrO}_3$ ), la suspensión se vuelve dilatante, lo que no favorece el posterior colaje en cinta.

Para hacer un colaje en cinta, lo mejor es tener una suspensión pseudoplástica, dispersa, estable y con el mayor contenido posible de sólido.

## 10.5 FABRICACIÓN DE LÁMINAS

Una vez obtenidas las suspensiones estables, se van a realizar láminas con las mismas, mediante el proceso de conformado de colaje en cinta o tape casting.

El proceso de tape casting consiste básicamente en la preparación de una suspensión de polvos inorgánicos en medio líquido, acuoso o no acuoso. Dicho medio está compuesto por disolvente, plastificantes, dispersante y aglomerante.

La suspensión se deposita sobre una superficie plana deslizante (vidrio con una lámina de mylar), pasando por el espacio que deja libre una cuchilla que nivela la suspensión, dando lugar a una lámina de anchura y espesor controlados. Cuando se evapora el disolvente, las partículas coalescen para dar lugar a una pieza verde con densidad elevada.

La lámina no debe unirse al soporte, tan sólo adherirse lo suficiente como para controlar la concentración del secado y que éste tenga lugar en dirección perpendicular a la cinta. Si la lámina queda excesivamente adherida al sustrato, la separación será dificultosa y se perderá parte de esta, por ello se usa el mylar como soporte, que permite que la lámina no quede excesivamente adherida.

El proceso de colaje en cinta puede dividirse en 5 etapas:



1. Molienda de la mezcla de polvo con el dispersante disuelto en una cierta cantidad de disolvente, adición del plastificante y aglomerante y de nuevo se muele.
2. Aireación de la suspensión por medio de una bomba a vacío y filtración para eliminar restos de aglomeraciones y aglutinante no disuelto.
3. Deposición de la suspensión sobre la superficie deseada, y nivelado del espesor de la mezcla, creandose así una lámina. Medición previa de la viscosidad de la suspensión resultante. Secado para eliminar el disolvente.
4. Extracción de compuestos orgánicos y sinterización, evaporándose finalmente los aditivos orgánicos en un horno a alta temperatura.
5. Finalmente, se comprueban para ver si el material cumple las características deseadas, como por ejemplo, la densidad.

El objetivo principal del colado es el control del espesor de la cinta, para ello se deben de tener en cuenta los siguientes factores:

- Viscosidad de la suspensión.
- Altura de la cuchilla.
- Velocidad del sustrato o de la cuchilla.
- Concentración en el secado.

La concentración de secado en la dirección del espesor suele ser del orden del 50% de la abertura de la cuchilla.

El principal requerimiento es tener una abertura uniforme entre la cuchilla móvil y el sustrato. Este ha de tener un espesor controlado y deslizar sobre la mesa con la mínima fricción.

Para la fabricación de esta lámina se han utilizado los siguientes componentes:

- Polvo cerámico, que es el Zirconato de Bario.
- Disolvente ( $H_2O$ ) y Dispersante (D3005)



- Aglomerante (B1235). Es un aditivo para aglomerar las partículas que antes se habían dispersado para que tenga consistencia.

Para hacer el procesado de láminas se ha utilizado el equipo de colaje en cinta mostrado a continuación:

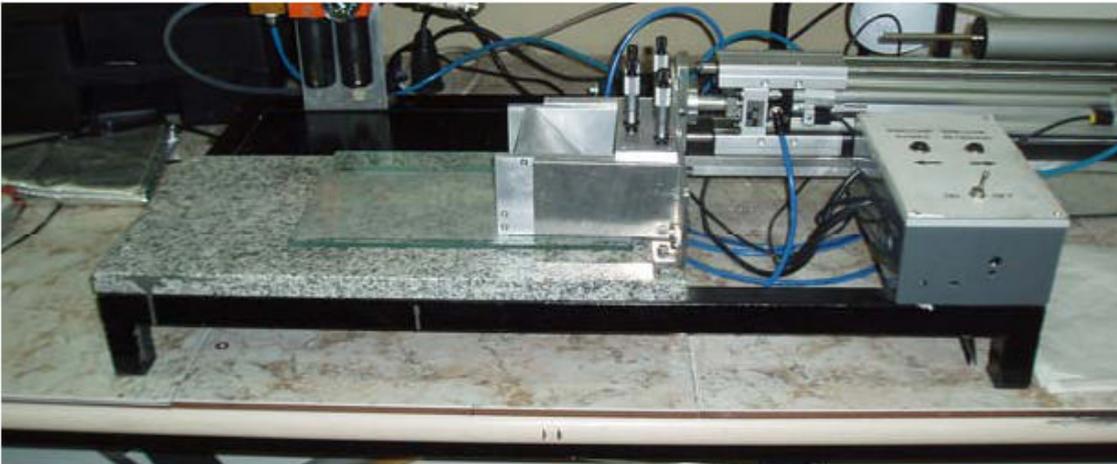


Fig 49. Dispositivo para realizar una lámina.

Se prepara una suspensión de 100 g que contenga un 95% en peso de polvo ( $\text{BaZrO}_3$ ), 0,4% referente al polvo de D3005 y 5% de agua. La suspensión se realiza siguiendo los pasos de siempre, ajustando el pH a 10,5.

En un crisol de alúmina se introduce la suspensión y 27 bolas de teflón. El peso total es de 3782 gramos, y se coloca en el molino planetario para agitar. La velocidad que se pone es de 100 rpm, la mínima que tiene el molino, durante 2 horas y 30 minutos, agitando 3 minutos y parando 1 minuto.

Después de las 2 horas y 30 minutos se añade el 10% en peso respecto al polvo de aglutinante Duramax B1235 y se deja agitando durante media hora más. Transcurrido ese tiempo se filtra a vacío para eliminar las posibles burbujas que se hayan formado. En nuestra suspensión aparecen unas espumas y la suspensión no es demasiado espesa.



Para la realización de la lámina se toma un espesor de la cinta de 0,5 mm. Esta distancia entre la cuchilla y el soporte se puede regular por medio de tornillos micrométricos. La velocidad del carro es de 50 mm/s.

Se ha colado esta suspensión sobre dos placas:

La primera placa tiene en la superficie superior el plástico Mylar engrasado (con la “grasa de caballo”) para facilitar el despegue posterior de la lámina de suspensión colada cuando este se seque a una temperatura de 45° C en una estufa. El resultado obtenido es el que está en la siguiente imagen:



**Fig 50. Lámina colada sobre el Mylar engrasado.**

Como se puede observar, la superficie del plástico Mylar engrasada repele la lámina.

Después de observar esta situación se ha probado colar la suspensión sobre el cristal sin ninguna grasa. Esta colada sí se ha adherido a la superficie del cristal, pero al secarla, no hay manera de obtener una lámina adecuada.

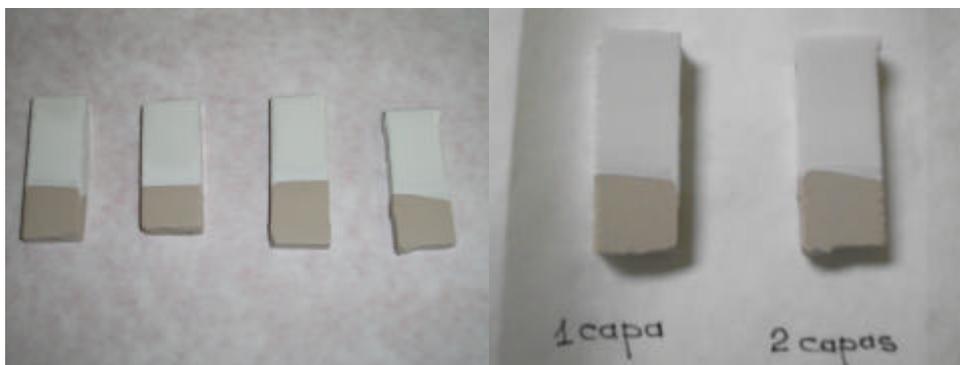


**Fig 51. Lámina colada sobre el cristal sin Mylar.**



Estos experimentos, nos indican que se tiene que estudiar otros aditivos que permitan la obtención no sólo de una suspensión estable y dispersa, sino también la posterior colada y separación de la lámina del cristal.

Se ha realizado también un recubrimiento de muestras porcelánicas por medio del método de inmersión. En algunas muestras se ha recubierto el gres con una sola capa y en otras con dos.



**Fig 52. Método de inmersión.**

A estas muestras recubiertas por inmersión, se les va a realizar los posteriores tratamientos (eliminación de orgánicos, sinterización, etc.) y analizar la eficacia de este método.



## 11 CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en este estudio permiten sacar las siguientes conclusiones:

- En medio básico, la estabilidad de la suspensión es mayor.
- Con el Potencial Zeta se demuestra que las muestras más diluidas se estabilizan mejor. Por esta razón todos los estudios se han realizado la concentración de 1 g/L. Además se ha comprobado que después de un determinado tiempo de agitación magnética, la estabilidad de las suspensiones se mantiene constante y no cambia el valor del Potencial Zeta.
- La adición del dispersante Duramax D3005 aumenta considerablemente el valor del Potencial Zeta por lo que las suspensiones se estabilizan mucho mejor.
- El contenido óptimo de dispersante es de 0,4%. Este valor óptimo se ha obtenido tanto por los estudios reológicos como por mediante el potencial zeta.
- Midiendo el Potencial Zeta de una suspensión de polvo molido y otra de polvo no molido, las dos con un 0,75% de dispersante, se observa que el polvo sin moler es mucho más estable que el molido, por lo que para estudios posteriores se recomienda utilizar el polvo sin moler.
- La sedimentación indica que el polvo molido, es decir, con partículas de menor tamaño, sedimenta más rápidamente que el polvo sin moler (mayor tamaño de partículas). Este resultado es contradictorio con los principios de sedimentación, donde por gravedad, sedimentan más rápido las partículas más grandes. Puede que existan otros fenómenos físico-químicos que expliquen



mejor esta situación. Estos resultados de sedimentación contradicen los obtenidos por la titración del potencial zeta en función del pH

- No es fácil deducir cuál sería el contenido óptimo de dispersante a partir de los ensayos de sedimentación, aunque sí se aprecia el efecto del dispersante en la suspensión.

- El dispersante hace que disminuya la viscosidad de las suspensiones y propicia el aumento del contenido de sólido. Sin embargo, a medida que se aumenta el contenido de sólido, las suspensiones (con dispersante) se vuelven dilatantes y con esto es imposible realizar el posterior colaje en cinta. No obstante, las suspensiones sin dispersante y con aumento de sólido tienen un comportamiento pseudoplástico y podrían ser adecuadas para fabricar láminas por colaje en cinta.

- Se recomienda estudiar la reología con aumento de sólidos pero utilizando el polvo comercial sin moler y estudiando la viabilidad de otros aditivos (dispersante, aglomerante, etc.), incluso de disolventes orgánicos (etanol, mezcla azeotrópica MEK/etanol, etc.) que permitan la obtención de suspensiones adecuadas para fabricar láminas de mayores dimensiones por el método de colaje en cinta. Estas láminas podrían emplearse como capa tampón para el crecimiento de superconductores de la familia Y-123.



## 12 BIBLIOGRAFÍA

### ARTÍCULOS

- [1] J.G.Bednorz, K.A.Muller, Z Phys B 64 (2) (1986) 189
- [2] W. Paul, M. Lakner, J. Rhyner, P. Unternährer, Th. Baumann, M. Chen, L. Widenhorn, A. Guérig, Supercond. Sci. Technol. 10 (1997) 914
- [3] M. Noe, B.R. Oswald, “*Technical and economical benefits of superconducting fault current limiters*”, IEEE Trans. Appl. Supercond. **9** (1999) 1347-1350
- [4] W. Paul, M. Lakner, J. Rhyner, P. Unternährer, T. Baumann, M. Chen, L. Widenhorn, A. Guérig, “*Test of 1.2 MVA high- $T_c$  superconducting fault current limiter*”, Inst. Phys. Conf. Ser. 158 (1997), 1173-1178
- [5] T. Verhaege, Y Laumond, “*Fault current limiters*”, in Handbook of Applied Superconductivity, editado por B. Seeber, Institute of Physics, 1998, pp 1691-1702
- [6] R.F. Griese, “*Fault current limiters*”, in Handbook of Superconducting Materials, editado por D.A. Cardwell y D.S. Ginley, Institute of Physics, 2003, pp 1625 - 1632
- [7] M. Noe, M. Steurer, “*High-temperature superconductor fault current limiters: concepts, applications and developments status*”, Supercond. Sci. Technol. **20** (2007) R15-R29
- [8] M. Mora, F. Gimeno, L.A. Angurel, G.F. de la Fuente, “*Laser zone melted  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+d}$  thick films on (100) MgO substrate*”, Supercond. Sci. Technol., **17** (2004) 1133-1138
- [9] W. Paul, M. Chen, M. Lakner, J. Rhyner, D. Braun, W. Lanz, “*Fault current limiter based on high temperature superconductors-different concepts, test results, simulations, applications*”, Physica C **354** (2001) 27-33.
- [10] Y. Iwasa, H. Lim, M.I. Yunus, IEEE Trans. Appl. Supercond. 5 389 (1995).



- R. Grabovickic, J. W. Lue, M. J. Gouge, J. A. Demko, R. C. Duckworth, IEEE Trans. Appl. Supercond. 13 1726 (2003)
- [11] M. Mora, J.C. Díez, C.I. López-Gascón, E. Matínez, G.F. de la Fuente, IEEE Trans. Appl. Supercond. 13 (2003) 3188
- [12] M. Mora, C. López-Gascón, L.A. Angurel, G.F. de la Fuente, “*The influence of support temperature on Bi-2212 monoliths textured by diode laser zone melting*”, Supercond. Sci. Technol., **17** (2004) 1329-1334
- [13] E. Natividad, J.A. Gómez, L.A. Angurel, A. Salazar, J.Y. Pastor, J. Llorca, “*Influence of the post-annealing cooling rate on the superconducting and mechanical properties of LFZ textured Bi-2212 rods*”, Supercond. Sci. Technol. **15** (2002) 1512-1518
- [14] S. Recuero, N. Andrés, J. Lobera, M.P. Arroyo, L.A. Angurel, F. Lera, “*Application of DSPI to detect inhomogeneous heating on superconducting ceramics*”, Meas. Sci. Technol. **16** (2005) 1030-1036
- [15] F. Lera, L.A. Angurel, J.A. Rojo, M. Mora, S. Recuero, M.P. Arroyo, N. Andrés, “*Microstructure origin of hot spots in textured laser zone melting Bi-2212 monoliths*”, Supercond. Sci. Technol., **18** (2005) 1489-1495
- [16] Y. Yamada, T. Hattori. “*Development of cost-effective HTS superconductor. Simple heat treatment and low-cost substrate Ni/NiO*”. Physica C **335** (2000) 78–82.

## LIBROS

- [17] Rodrigo Moreno Botella, Reología de suspensiones cerámicas, Consejo superior de investigaciones científicas.  
ZetaSizer Nano Series User Manual (Malvern Instruments)

## INTERNET

<http://boletines.secv.es/upload/20070113111858.45%5B6%5D396-400.pdf>

<http://www.secv.es/publicaciones/boletin/pdf/vol45n6.pdf>



---

[http://www.unizar.es/icma/depart/superconductivity/proyectos/documents/21\\_02\\_08MAT2005\\_06279.pdf](http://www.unizar.es/icma/depart/superconductivity/proyectos/documents/21_02_08MAT2005_06279.pdf)

[http://www.tdr.cesca.es/TESIS\\_UAB/AVAILABLE/TDX-1215104-163810/ocl1de7.pdf](http://www.tdr.cesca.es/TESIS_UAB/AVAILABLE/TDX-1215104-163810/ocl1de7.pdf)

<http://www.materiales-sam.org.ar/sitio/biblioteca/posadas/trabajos/1211.pdf>

[http://digital.csic.es/bitstream/10261/5875/1/2259564\\_B1.pdf](http://digital.csic.es/bitstream/10261/5875/1/2259564_B1.pdf)