

Resumen

Los materiales cerámicos superconductores de alta temperatura (*High Temperature Superconductors*, HTS) son capaces de transportar densidades electrónicas (J_c) del orden de 10^6 A/cm² y ser capaces de generar campos magnéticos muy por encima del límite máximo de 1,5 T de las aleaciones metálicas de hierro. El problema es que estas propiedades dependen fuertemente de su microestructura. El método *Top Seeded Melt Growth* (TSMG) es uno de los principales métodos que permite obtener una microestructura adecuada. Los tratamientos térmicos (TT) que se aplican pueden llegar a durar días y la información que se obtiene deriva únicamente de la forma de la pieza final obtenida.

El presente proyecto final de carrera (PFC) tiene como principal objetivo reacondicionar un horno de alta temperatura en desuso y readaptarlo con un sistema de captación por vídeo para la visualización del proceso TSMG *in-situ* para la obtención de monodominios de HTS, en concreto de $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ (Y_{123} , YBCO). La visualización *in-situ* permite, al observar todo el proceso, detectar los problemas y determinar en un menor tiempo los parámetros óptimos de procesado.

Se ha sintetizado el *composite* de $Nd_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ (Nd_{123} , NdBCO) mediante el método de atrapamiento catiónico con alcohol polivinílico o síntesis por PVA y se ha usado el proceso Bridgman para la obtención de semillas de NdBCO. Las piezas másicas de YBCO obtenidas mediante el proceso TSMG se han obtenido usando semillas de MgO y no de NdBCO ya que las semillas obtenidas no eran de calidad. Tanto el *composite* inicial de NdBCO preparado mediante el proceso PVA, como las barras obtenidas mediante el proceso Bridgman, así como las piezas másicas obtenidas mediante el proceso TSMG, han sido caracterizadas mediante diversas técnicas.

De la observación de los vídeos obtenidos se ha a podido determinar los parámetros óptimos, comprobar cómo, en la mayoría de los casos, los monodominios formados debajo de la semilla de MgO estaban girados 45° respecto del eje de la semilla y cómo su forma era rectangular y no cuadrada (ambos aspectos esperables cuando se usan semillas de MgO). Además, se ha observado la existencia de algún problema con las semillas de MgO, ya que no se ha conseguido obtener sectores de crecimiento tipo a (*a-Growth Sector*, a-GS), únicamente c-GS.



ÍNDICE

Resumen	1
1. Glosario	7
2. Prefacio	9
2.2. Origen del proyecto.....	9
2.3. Motivación	9
3. Introducción	11
3.1. Objetivos del proyecto	11
3.2. Alcance del proyecto.....	11
4. Estado del arte	13
4.1. Introducción.....	13
4.1.1. Breve historia de la superconductividad.....	13
4.1.2. Tipos de materiales superconductores.....	14
4.1.3. Volumen crítico	14
4.1.4. La curva de irreversibilidad	15
4.1.5. Aplicaciones de los HTS en forma másica.....	15
4.1.6. La familia de los cupratos superconductores o RE-BCO.....	16
4.2. El YBCO	17
4.2.1. Estructura cristalina	17
4.2.2. Diagrama de fases.....	18
4.3. Conformado en forma másica de piezas de YBCO.....	19
4.3.1. Causas de la necesidad de aplicar procesos de conformado que generen un crecimiento preferencial	19
4.3.2. Modelo para la difusión de itrio en los cupratos superconductores	20
4.3.3. Aditivos.....	22
4.4. Métodos de obtención de piezas másicas usados en el PFC	24
4.4.1. Método Bridgman.....	25
4.4.2. Método TSMG.....	26

4.4.3.	Relación entre la semilla y los sectores de crecimiento	27
4.4.4.	Estrategias para incrementar el tamaño de la pieza en <i>bulk</i>	29
5.	Introducción	31
5.1.	Objetivos	31
6.	Metodología experimental	33
6.1.	Preparación de semillas.....	33
6.1.1.	Semillas de NdBaCuO.....	33
6.1.2.	Semillas de MgO	39
6.2.	Pastillas usadas como soporte a las piezas másicas.....	40
6.3.	Tratamientos térmicos del proceso TSMG.....	41
6.4.	Estudio de las muestras másicas de YBCO tras el proceso TSMG	42
6.5.	Proceso de reconstrucción del horno de crecimiento	42
6.5.1.	Sustitución de la arcilla en polvo por lana de vidrio	43
6.5.2.	Soporte para los elementos calefactores.....	43
6.5.3.	Placa inferior.....	45
6.5.4.	Placas aislantes superiores internas	45
6.5.5.	Placa aislante superior externa.....	46
6.5.6.	Elemento calefactor	46
6.5.7.	Conexiones eléctricas	47
6.5.8.	Control de temperatura	47
6.5.9.	Ventana óptica del horno.....	48
6.5.10.	Estudio térmico y calibración del horno.....	48
6.5.11.	Soporte para los monodominios	50
6.6.	Sistema de grabación del proceso de crecimiento	50
6.6.1.	Iluminación	50
6.6.2.	Soporte estructural para el sistema de iluminación, refrigeración y espejo óptico.....	51
6.6.3.	Sistema de refrigeración externa	51
6.6.4.	Espejo plano.....	52
6.6.5.	Cámara de video	53
6.6.6.	Sistema informático de grabación	53

7. Resultados y discusión	55
7.1. Barras de NdBCO y semillas de NdBCO	55
7.1.1. Caracterización del polvo inicial de NdBCO	55
7.1.2. Caracterización de barras de NdBCO obtenidas	56
7.2. Muestras másicas de YBCO obtenidas	58
7.2.1. Estudio sobre la velocidad de enfriamiento (V_e)	58
7.2.2. Estudio sobre la ventana de crecimiento	61
7.2.3. Estudio sobre el tamaño máximo	67
7.2.4. Uso de semillas de NdBCO	71
7.2.5. Acortamiento del tratamiento térmico del proceso TSMG	73
7.2.6. Estudio sobre la ventana de crecimiento	73
8. Impacto ambiental	79
8.1. Gestión de residuos	79
8.1.1. Obtención del <i>composite</i> mediante el método PVA	79
8.1.2. Construcción del horno	79
8.2. Consumo eléctrico	79
8.3. Aspectos ambientales a destacar	80
9. Análisis económico	81
9.1. Presupuesto del proyecto	81
9.1.1. Costes relacionados con los Recursos humanos (RRHH)	81
9.1.2. Costes relacionados con la caracterización externa de muestras	81
9.1.3. Costes relacionados con el material usado	82
9.1.4. Costes energéticos	84
9.1.5. Total del presupuesto	84
Conclusiones	85
Agradecimientos	87
Bibliografía	89



1. Glosario

CERN	<i>Conseil Européen pour la Recherche Nucléaire</i>
DIOPMA	<i>Disseny i Optimització de Procesos i Materials</i>
EDS	<i>Energy dispersive spectroscopy</i>
ETSEIB	Escuela Técnica Superior de Ingeniería de Barcelona
GG	<i>Growth Sector</i>
GSB	<i>Growth Sector Boundarie</i>
H	Campo magnético
H _c	Campo magnético crítico
HRE	<i>Heavy Rare Earth</i>
HTS	<i>High Temperature Superconductor</i>
IPF	<i>Inverse Pole Figure</i>
ITER	<i>International Thermonuclear Experimental Reactor</i>
J	Densidad de corriente
J _c	Densidad de corriente crítica
LHC	<i>Large Hadron Collider</i>
LRE	<i>Light Rare Earth</i>
LTS	<i>Low Temperature Superconductor</i>
MagLev	<i>Magnetical Levitation</i>
NdBCO	NdBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ}
Nd ₁₂₃	NdBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ}
Nd ₂₁₁	Nd ₂ BaCuO ₅
OM	<i>Optical Microscopy</i>
PFC	Proyecto Final de Carrera
PVA	Alcohol Polivinílico
R(T)	Resistencia eléctrica frente a la temperatura
RE	<i>Rare earth</i>
RE-BCO	<i>Rare earth - BCO</i>
SEM	<i>Scanning electron microscopy</i>
SG	Subgrain
TEM	<i>Transmission electron microscopy</i>

TT	Tratamiento térmico
T	Temperatura
t	Tonelada
T_c	Temperatura crítica
T_{cr}	Temperatura crecimiento
T_e	Temperatura de ebullición
T_f	Temperatura de fusión
T_p	Temperatura peritética
TSMG	<i>Top seeded melt growth</i>
TT	Tratamiento térmico
UB	Universidad de Barcelona
UPC	Universidad Politécnica de Catalunya
XRD	<i>X-ray diffraction</i>
Y_{123}	$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$
Y_{211}	Y_2BaCuO_5
YBCO	$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$
ΔT	Grado de subenfriamiento

2. Prefacio

2.2. Origen del proyecto

Este PFC se enmarca dentro de la línea de investigación sobre materiales cerámicos superconductores de alta temperatura (*High Temperature Superconductor*, HTS) que lleva a cabo el centro de *Disseny i Optimització de Processos i Materials* (DIOPMA) de la Universidad de Barcelona (UB).

2.3. Motivación

La motivación principal del proyecto es llevar a cabo el PFC necesario para finalizar los estudios de Ingeniería de Materiales de segundo ciclo, impartidos conjuntamente por la UB y la Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial de Barcelona (ETSEIB) de la Universidad Politécnica de Catalunya (UPC), dentro de un grupo de investigación con años de experiencia en el campo de la obtención de HTS en concreto RE-BCO.

La elección del tema del presente PFC se debe al gran interés personal sobre los HTS.



3. Introducción

3.1. Objetivos del proyecto

Los principales objetivos del proyecto son:

- Obtención mediante procesos de síntesis de química verde del *composite* NdBCuO.
- Readaptación de un horno en desuso para la obtención de monodominios de HTS mediante el proceso TSMG con sistema de captación de vídeo para la visualización del proceso TSMG in situ.
- Determinación de parámetros del proceso TSMG mediante la observación directa del crecimiento de monodominios.
- Caracterización mediante diferentes técnicas de caracterización, tanto del *composite* de NdBCO como del YBCO, como de los monodominios de YBCO.
- Estudio del impacto ambiental y de la evaluación económica para valorar la sostenibilidad medioambiental y viabilidad económica de la preparación de los monodominios de YBCO.

3.2. Alcance del proyecto

Existe un gran número de aplicaciones en las que es necesario fabricar piezas másicas de HTS tales como distribución de energía eléctrica, levitación magnética, motores, etc.

Cabe destacar el gran impacto que tienen los dominios másicos de HTS obtenidos mediante el proceso TSMG para explicar el efecto de levitación magnética o efecto Meissner-Ochsenfeld, así como el de atrapamiento magnético en los kits de divulgación científica que explican la superconductividad.



4. Estado del arte

4.1. Introducción

4.1.1. Breve historia de la superconductividad

Heike Kamerlingh Onnes, el día 8 de abril de 1911, durante un estudio sobre la resistencia eléctrica frente a la temperatura $R(T)$ del Hg a bajas temperaturas, usando $\text{He}_{(l)}$ con temperatura de ebullición (T_c) = 4,22 K, y a una temperatura de unos 3 K, observó la pérdida total de $R(T)$ [1]. En 1933, Walter Meissner y Robert Ochsenfeld descubren la capacidad de un material en su estado superconductor de expulsar un campo magnético (B) externo y conservar el valor del B nulo en su interior (Figura 4.1B), el Efecto Meissner-Ochsenfeld [2]. Este fenómeno es el responsable de las propiedades levitantes de los superconductores.

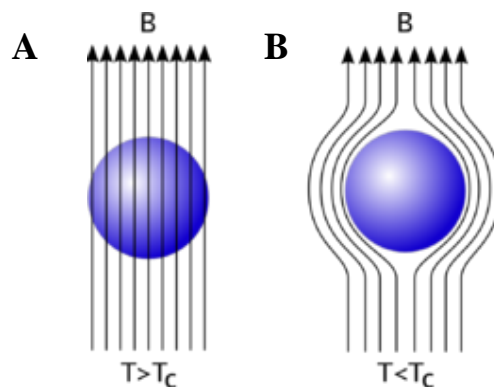


Figura 4.1 Material superconductor **A**) Atravesado por un B externo a Temperatura (T) > Temperatura crítica (T_c) **B**) Expulsando un B externo a $T < T_c$ [55].

En 1957, los científicos J. Barden, L. N. Cooper y T. R. Schrieffer postularon la primera teoría sobre la superconductividad, la teoría BCS, la cual explica los fenómenos microscópicos en los superconductores de baja temperatura crítica (T_c) (*Low Temperature Superconductors*, LTS) no en los de alta T_c , (*High Temperature Superconductors*, HTS) descubiertos a posteriori [2]. En 1986, los físicos K. A. Müller y J. G. Bednorz, del IBM *Zürich Research Laboratory*, descubren las propiedades superconductoras del cuprato de lantano dopado con bario ($\text{La}_{1.85}\text{Ba}_{0.15}\text{CuO}_4$), con T_c de 35 K y estructura perovskita [3], sintetizado por C. Michel [4]. En 1987, C. W. Chu substituyó La por Y obteniendo el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBaCuO o YBCO), con T_c de 93 K, superando así el umbral de temperatura de evaporación del $\text{N}_{2(l)}$ ($T_e = 77$ K), el primer HTS [5].

4.1.2. Tipos de materiales superconductores

Existen dos tipos de materiales superconductores que se diferencian según su comportamiento frente a $H(T)$. Los de Tipo I tienen un único campo magnético crítico o $H_c(T)$ por debajo del cual se encuentran en estado superconductor, presentando el efecto Meissner-Ochsenfeld (Figura 4.2A). Son, por lo general, metales de punto de fusión (P_f) bajo, muy puros y bastante libres de dislocaciones en su interior. Son los LTS, por requerir del uso de $He_{(l)}$. En cambio, los de Tipo II presentan dos $H_c(T)$ (Figura 4.2B). Por debajo de $H_{c1}(T)$ el material se encuentra en estado superconductor, presentando el efecto Meissner-Ochsenfeld. Entre $H_{c1}(T)$ y $H_{c2}(T)$ tenemos un estado mixto en el que sigue siendo superconductor pero en el que el campo magnético exterior penetra el material en forma de líneas de flujo cuantizadas (vórtices) una distancia λ (nm) denominada profundidad de penetración de London, la cual depende de la T . Los vórtices, en presencia de una corriente eléctrica, pueden crear una resistencia, lo que conlleva que el superconductor no se comporte como un conductor perfecto [6]. Son los HTS, por requerir el uso de $N_{2(l)}$.

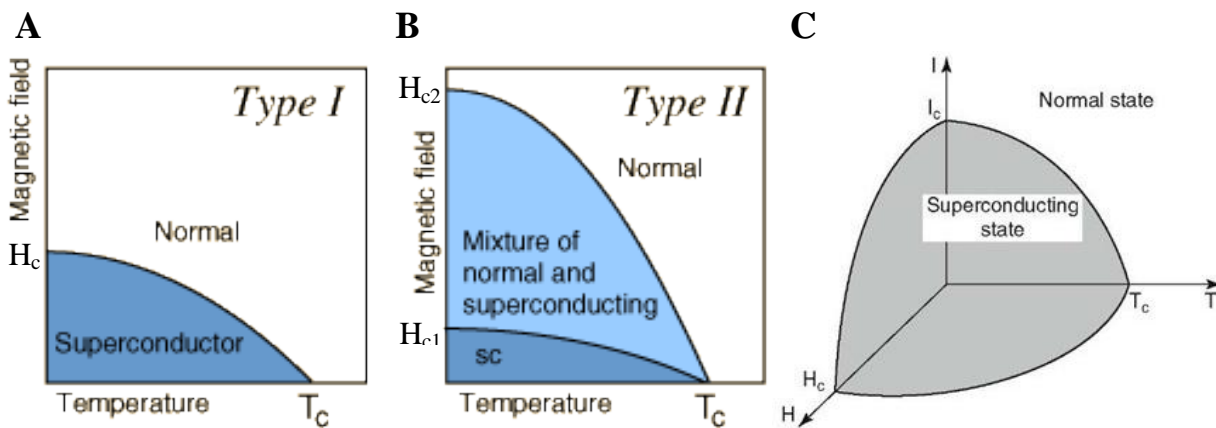


Figura 4.2 Clasificación de los materiales superconductores en función de T_c y H_c **A)** Tipo I **B)** Tipo II [56]. **C)** Volumen crítico de un LTS [57].

4.1.3. Volumen crítico

Un material superconductor presentará superconductividad siempre y cuando esté dentro del volumen crítico (Figura 4.2C) definido por los valores críticos de H_c , T_c e intensidad de corriente $I(A)$ o densidad de corriente $J(A/cm^2)$, definidos como I_c o J_c respectivamente.

4.1.4. La curva de irreversibilidad

La curva de irreversibilidad de un material superconductor muestra para cada $T(K)$ que $H(T)$ aplicado provoca que $J_c \sim 0 \text{ A/cm}^2$ (Figura 4.3). En aquellas aplicaciones donde es necesario trabajar bajo elevados H es casi obligatorio usar las aleaciones NbTi y Nb₃Sn; cuando priman aspectos económicos, es decir usar N_{2(l)}, es el YBCO el que mejor se comporta en presencia de elevados H .

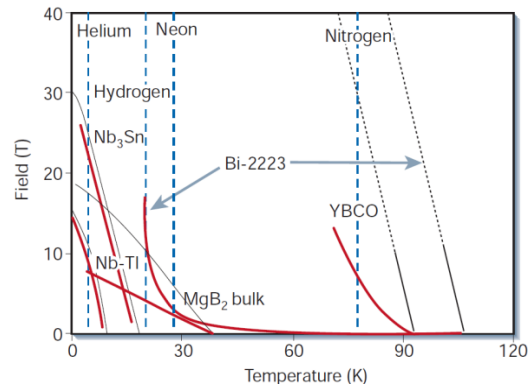


Figura 4.3 Curvas de irreversibilidad de diferentes LTS (NbTi y Nb₃Sn) y HTS (Bi-2223, YBCO, MgB₂) [13].

4.1.5. Aplicaciones de los HTS en forma másica

Si hablamos de HTS en forma másica o *bulk*, basados en la familia de los cupratos de tierras raras (*Rare Earth, RE*) (RE)-Ba-Cu-O o (RE)BCO, donde RE es Nd, Sm, Gd, Y, Yb, etc, las principales aplicaciones giran alrededor de su capacidad para generar campos magnéticos mayores que aquellos obtenidos mediante imanes permanentes, cuyo límite práctico está en los 1,5 Teslas [7][8].

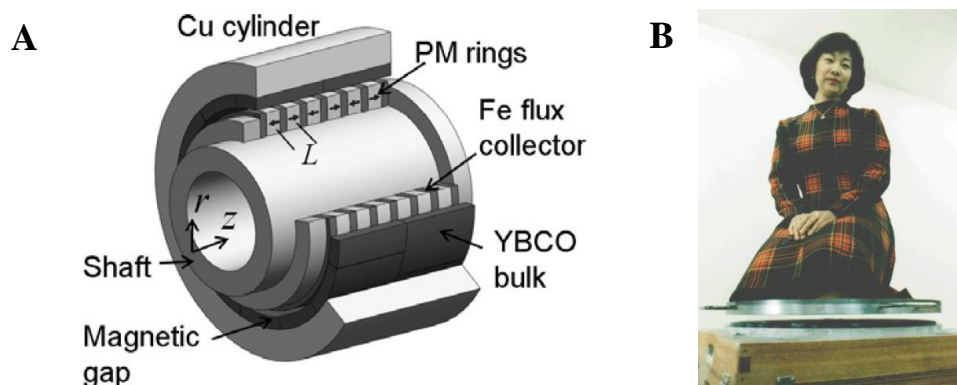


Figura 4.4 A) Concepto de cojinete magnético superconductor [12]. B) Mujer levitando sobre una pieza circular formada por imanes permanentes situada sobre piezas másicas de HTS [11].

En 2014 se alcanzó el valor máximo absoluto de campo magnético, 17,6 T a 26 K, usando piezas texturadas de Gd-Ba-Cu-O procesadas mediante el método *Top Seeding Melt Growth* (TSMG) [9].

La energía por unidad de volumen o densidad energética (J/m^3), que alcanza elevadísimos valores en un HTS, es el parámetro clave a tener en cuenta para cualquier dispositivo práctico, y gracias a su mayor volumen, los materiales superconductores másicos ofrecen claros beneficios que son inalcanzables con materiales superconductores en forma de cables, cintas o capas delgadas [7]. Existen cuatro aplicaciones generales para los HTS en forma de máscica: a) motores y generadores, b) dispositivos levitantes (como por ejemplo cojinetes magnéticos Figura 4.4A, volantes de inercia, sistemas de transporte mediante levitación, etc. Figura 4.4B), c) dispositivos de flujo magnético atrapado, y d) separadores magnéticos [7][10]. En el caso de los motores, el uso de HTS en *bulk* tiene el potencial de reducir el tamaño y el peso de los dispositivos, debido al incremento de la densidad de energía del material en *bulk* y la capacidad de reducir el contenido de hierro en las máquinas.

Uno de los factores que impide que los HTS en forma de piezas másicas se establezcan a gran escala es el relativo alto coste de las materias primas, así como los bajos rendimientos en la velocidad de crecimiento de las piezas mediante los métodos usados [8].

4.1.6. La familia de los cupratos superconductores o RE-BCO

Los compuestos superconductores de la familia de los RE-BCO se pueden denominar estequiométricamente como $\text{RE}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ o RE_{123} . En la Tabla 4-1 se pueden ver las temperaturas peritéticas (T_p) y la T_c de los principales compuestos RE_{123} [11][7].

Las tierras raras ligeras (*Light Rare Earth*, LRE), usadas normalmente en los compuestos RE_{123} , son principalmente La, Nd, Sm y Gd [11][12], aunque Sc, Ce, Pr, Pm y Eu son también LRE. Las tierras raras pesadas (*Heavy Rare Earth*, HRE) son el Y, Tb, Dy, Ho Er, Tm Yb y Lu.

Tabla 4-1 T_p y T_c para los compuestos RE_{123} .

RE	T_p (°C) [11]	T_p (°C) [7]	T_c (K) [7]	RE	T_p (°C) [11]	T_p (°C) [7]	T_c (K) [7]
La	1.090	1.068	-	Y	1.000	1.005	92
Nd	1.090	1.068	93,5	Ho	990	1.005	92
Sm	1.060	1.054	93	Er	980	990	92
Eu	1.050	1.046	92,5	Tm	960	-	-
Gd	1.030	1.030	92	Yb	900	960	92
Dy	1.010	1.010	92	Lu	880	-	-

4.2. EL YBCO

4.2.1. Estructura cristalina

Es el principal óxido de la familia de los cupratos superconductores. Es un compuesto cerámico con estructura perovskita aunque cristalográficamente se suele tratar como tres celdas pseudo-cúbicas (Figura 4.5A). Presenta dos capas que actúan como reservorio de cargas (Cu-O y Ba-O₂), las cuales se intercalan con dos planos CuO₂ (Figura 4.5B) [13]. Es un compuesto no estequiométrico ya que varía el contenido de oxígeno de los planos CuO.

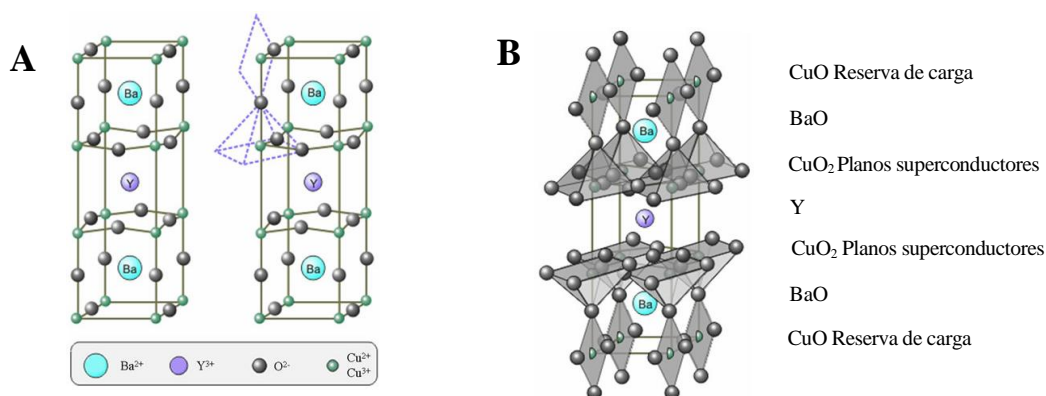


Figura 4.5 **A)** Estructura cristalina y celda básica del YBCO **B)** Representación de la estructura en capas del YBCO [58].

Es altamente anisotrópico como todos los cupratos, siendo en los planos CuO₂ donde la corriente en el estado superconductor fluye principalmente, paralelamente al plano ab Figura 4.5 [13]. El YBCO, al tener una estructura tan estratificada, hace que sus propiedades sean altamente anisotrópicas, tal como se puede observar en la Tabla 4-2.

Tabla 4-2 Propiedades del YBCO más relevantes dependiendo de la orientación [14].

	Paralelo al eje c	Paralelo al plano ab
ξ (Å)	~ 2-3	~ 15-20
λ (Å)	1500	7500
J_c (A/cm ² a 77 K)	10 ⁴	10 ⁶
H_{c2} (T)	150	30

Al variar el contenido de oxígeno (δ) varían los parámetros de la celda. Para un contenido $\delta < 0,6$ el YBCO presenta la fase ortorrómbica y superconductora, situándose el máximo de J_c para un valor de $\delta \sim 0,05$ y para $\delta > 0,6$ presenta la fase tetragonal y aislante (Figura 4.6A y B).

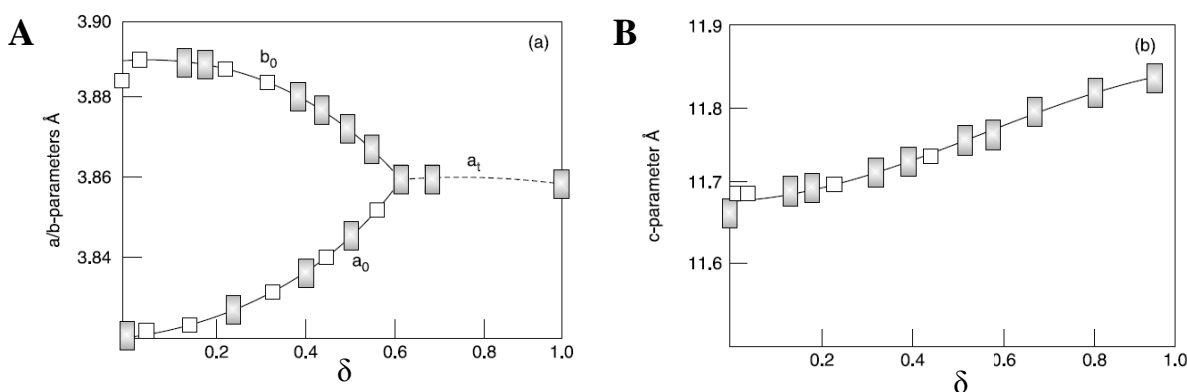


Figura 4.6 Variación de los parámetros de celda en función de δ para el YBCO A) parámetros a y b B) parámetro c [14].

4.2.2. Diagrama de fases

El YBCO es un compuesto cuaternario con un diagrama de fases ternario complejo formado por las especies $YO_{1.5}$ -BaO-CuO. En la Figura 4.7A podemos ver el diagrama a 900 °C y con una presión parcial de oxígeno de 0,21 atm [15]. Se pueden observar cuatro compuestos cuaternarios [$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (Y_{123}) o fase negra [16], Y_2BaCuO_5 (Y_{211}) o fase verde [16], $Y_2Ba_8Cu_6O_{18}$ (Y_{143}), $YBa_6Cu_3O_{11}$ (Y_{163})] y cinco tipos de compuestos ternarios [Y_2BaO_4 (Y_{210}), $Y_3Ba_3O_9$ (Y_{340}), Ba_2CuO_3 (Y_{021}), $BaCuO_2$ (Y_{011}), y $Y_2Cu_2O_5$ (Y_{101})] [15].

Debido a la complejidad de este diagrama ternario (Figura 4.7A), para un mejor entendimiento del proceso de crecimiento y para establecer los parámetros de crecimiento se suele trabajar con el diagrama pseudobinario (Figura 4.7B), una sección vertical del diagrama ternario que incluye las fases Y_{123} e Y_{211} .



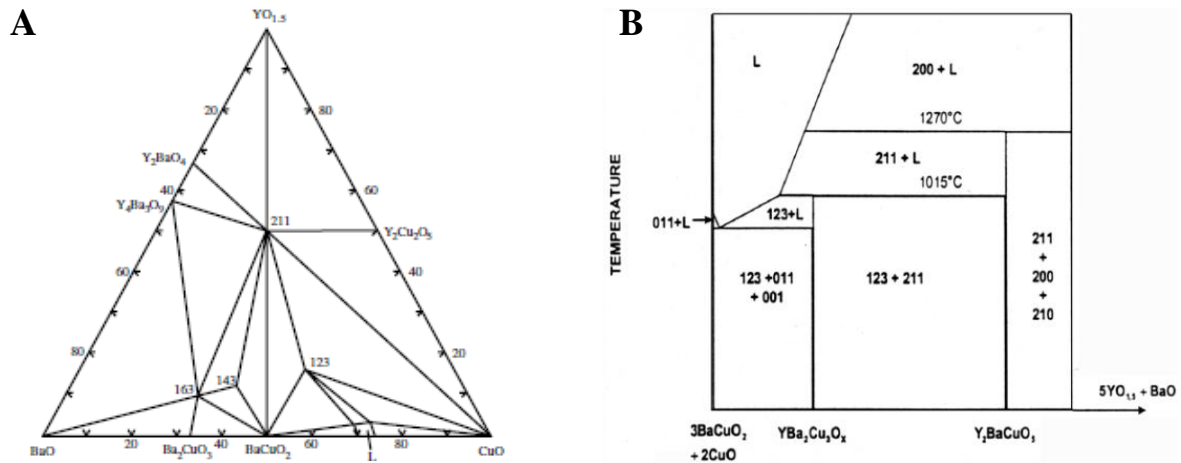


Figura 4.7 A) Diagrama de fases ternario del sistema $YO_{1.5}$ -BaO-CuO a 900 °C a una presión parcial de oxígeno de 0,21 atm [15]. B) Diagrama de fases pseudo-binario a través de la línea Y_{211} - Y_{123} [17].

4.3. Conformado en forma másica de piezas de YBCO

4.3.1. Causas de la necesidad de aplicar procesos de conformado que generen un crecimiento preferencial

Cuando se considera el uso de los HTS de la familia de los RE-BCO en forma másica para aplicaciones industriales, hay que tener en cuenta que la capacidad de transportar J_c del orden de 10^4 - 10^6 A/cm² depende de la microestructura porque no es una propiedad intrínseca [17]. El origen de este problema radica en el pequeño valor de ξ que se sitúa entre 15-20 Å para el YBCO [14] y de la estructura cristalina altamente anisotrópica, que provoca que la presencia de límites de grano actúen como uniones débiles [17][18]. También es importante la ausencia de anclaje de las líneas de flujo magnético (vórtices) ya sea mediante partículas o defectos del material [17][18]. Para solucionar el primer problema, es necesario plantear procesos que generen una orientación preferencial de los granos o textura, para pasar de valores de $J_c \leq 10^3$ A/cm² obtenidos mediante sinterización, a valores de J_c cercanos a los 10^7 A/cm² a 77K, mediante la tecnología de fabricación de monocristales o capas delgadas [17][13]. En la Figura 4.8 se puede observar la influencia de la desorientación entre granos (θ) respecto de J_c .

Claramente es visible un aumento exponencial de J_c para diferentes tipos de HTS al disminuir θ , en el que se demuestra que el propio grano actúa como una unión débil incluso para desorientaciones por debajo de 15° [17][18].

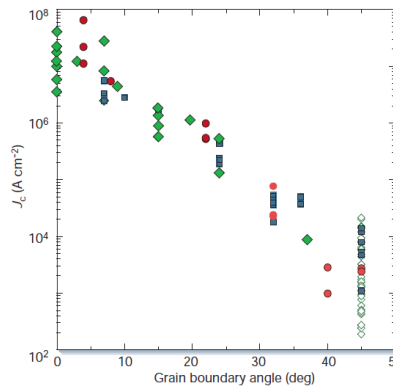


Figura 4.8 Dependencia exponencial de J_c respecto de θ para diferentes tipos de HTS [13].

El control de pO_2 durante el proceso de crecimiento a partir del fundido afecta de manera muy crítica a T_c , principalmente en los LRE [11]. En el caso de la influencia de pO_2 puede conllevar un aumento en la concentración de huecos, lo que puede cambiar la concentración de portadores [11].

4.3.2. Modelo para la difusión de itrio en los cupratos superconductores

La reacción que se da al enfriar desde el fundido es una reacción peritética a una temperatura peritética o T_p , tal como se deduce del diagrama de fases (Figura 4.7B) y que presentamos en la Reacción 1[17]:



En el proceso de solidificación, el crecimiento de la fase Y_{123} a partir del fundido en los métodos TSMG es facetado Figura 4.9A, ya que es un proceso de solidificación limitado por el transporte de masa. Esto es debido a que la reacción peritética está controlada por la difusión a través del líquido donde la difusión limitada del Y en el líquido está limitada por la baja solubilidad del Y_2O_3 .

Los fenómenos dominantes que afectan a la microestructura en los métodos de obtención de cerámicos máxicos a partir de un semisólido están descritos en la Figura 4.9B, y están relacionados con la fusión incongruente que se da a T_p (Reacción 1).

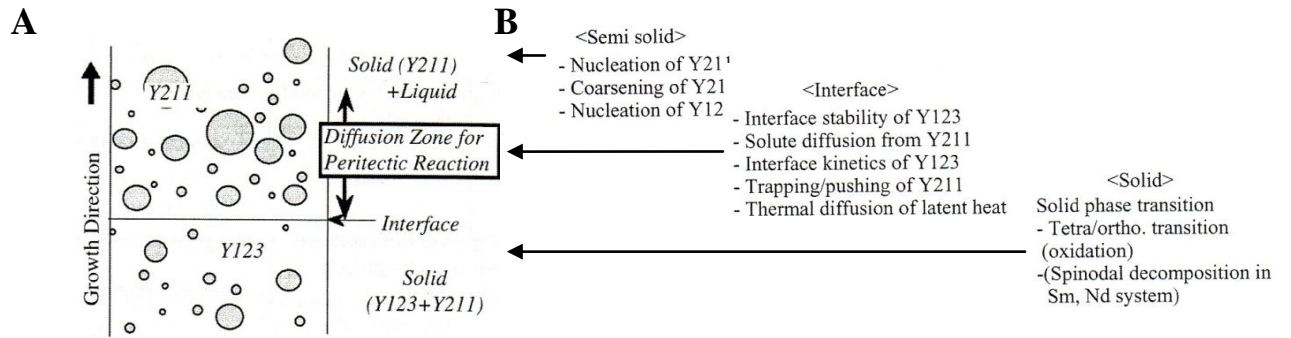


Figura 4.9 A) Estructura esperada cerca de la interfase en diferentes sistemas correspondientes a reacciones peritéticas [53]. B) Fenómenos asociados a la reacción peritética del YBCO [53].

Al enfriar el semisólido (L+Y₂₁₁) (Reacción 1) por debajo de la T_p comienza la nucleación de cristales de Y₁₂₃. Durante el crecimiento, las partículas de Y₂₁₁ (la fase estable de más alta temperatura), pueden quedar atrapadas dentro de la fase Y₁₂₃ que está creciendo. El modelo de Izumi [19] describe la diferencia en la concentración de Y como la fuerza impulsora que administra el soluto necesario para el crecimiento (Figura 4.10). Tal como se observa en la Figura 4.10, el líquido se satura de Y y se produce la nucleación de un cristal de Y₁₂₃, para volver al equilibrio C_{L123}. Se genera un gradiente de concentración de Y entre el frente de crecimiento y la zona fundida que actúa como fuerza impulsora del transporte de Y. Paralelamente, la C_{L211} baja debido a dicho transporte, por lo que se produce una disolución de parte de las partículas de Y₂₁₁, para permitir el continuo crecimiento de la fase Y₁₂₃. Se observa una disminución de volumen de la fase Y₂₁₁ desde el líquido a la fase Y₁₂₃ (Figura 4.9A).

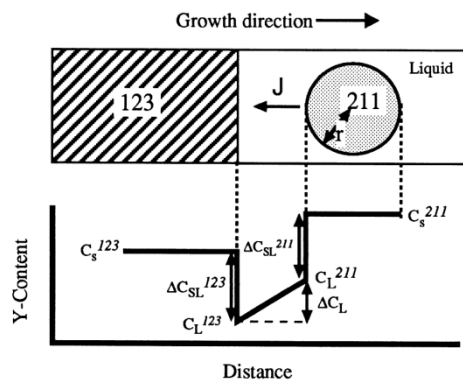


Figura 4.10 Perfil de la concentración de Y en el crecimiento direccional que se da en los procesos TSMG de HTS de la familia de los RE-BCO [19].

Si el subenfriamiento es el adecuado, se consigue mantener el frente de crecimiento plano, donde los nuevos cristales de Y_{123} que nuclean lo harán de manera epitaxial con los que ya han nucleado. La velocidad de crecimiento (R) de la fase Y_{123} se puede escribir como una ecuación de conservación de Y [20].

$$R (C_{S123} - C_{L123}) = D_L \frac{(C_{L211} - C_{L123})}{L} \quad (\text{Ec. 4.1})$$

Donde $C_{(s)123}$ es la concentración de Y en la fase Y_{123} cristalizada, C_{L123} y C_{L211} es la concentración de Y_{123} y Y_{211} en el líquido, D_L es el coeficiente de difusión de Y en el líquido, y L la distancia entre la partícula de Y_{211} y el frente de crecimiento. Como el coeficiente de difusión del itrio es $D_{(L)}=6 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$, sólo se pueden llenar fracciones de milímetro en 1 hora. Debido a esta restricción, una distribución de fase verde (211) inicial homogénea y de pequeño tamaño favorece el proceso de disolución y aporte de itrio al frente de crecimiento, optimizando las condiciones de texturización y favoreciendo el proceso de crecimiento.

4.3.3. Aditivos

4.3.3.1. Motivos para añadir aditivos a la composición del HTS

Aumentar la viscosidad del fundido obtenido durante el proceso de texturización de piezas máxicas permite prevenir la pérdida de fase líquida que imposibilita o dificulta la correcta obtención del monodominio, además de mantener la forma de la pieza. Pequeñas cantidades de CeO_2 aumentan la viscosidad del líquido formado a elevada temperatura [21][22].

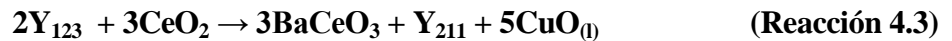
El valor de $\xi(T)$ está en la escala de los nanómetros [23]. Si queremos evitar que, debido a fuerzas de Lorentz, los vórtices que se generan entre H_{c1} y H_{c2} se muevan, lo que disipa energía y disminuye las propiedades, necesitamos defectos o partículas que anclen los vórtices, más efectivos contra más se acerque su tamaño a $\xi(T)$. Crear partículas de tamaño nanométrico que actúen como centros de anclaje es el objetivo [24].

Durante la fusión, por encima de T_p se produce un aumento en el tamaño de partículas de la fase secundaria verde Y_{211} o *coarsening*, donde las partículas pequeñas se disuelven para reprecipitar sobre las grandes. Al revertir el proceso durante la cristalización, las partículas de Y_{211} que quedan atrapadas son de mayor tamaño. Es por este motivo que se añaden diferentes tipos de aditivos con el objetivo de provocar un refinamiento de las partículas de Y_{211} . El CeO_2 es uno de

los principales óxidos, ya que pequeñas cantidades de permiten descomponer la fase Y_{211} según la Reacción 4.2 [21][25], provocando la formación de una dispersión de pequeñas partículas de Y_2O_3 donde posteriormente nuclea la fase Y_{211} , en el fundido sin tener que alcanzar temperaturas de 1400 °C evitando el agrandamiento o *coarsening* de las partículas de Y_{211} [21][26].



Estas partículas de Y_2O_3 actúan como puntos de nucleación de la fase Y_{211} [21]. El CeO_2 también puede reaccionar con la fase Y_{123} , mediante la Reacción 4.3[25]:



Se deben considerar los efectos secundarios de usar el Ce. Parte del Ce se introduce en la estructura del Y_{123} , por lo que las propiedades superconductoras de estos elementos son algo inferiores y por encima del 2% provoca un excesivo aumento de la viscosidad del fundido por la presencia de las partículas de $BaCeO_3$, impidiendo el crecimiento estable [27]. Añadir Pt provoca también una disminución en el tamaño de la fase Y_{211} , ya que facilita la nucleación de precipitados de la fase Y_{211} [28][29], pero es uno de los aditivos más caros [8][30]. Añadir $BaCeO_3$ a la composición inicial también tiene un efecto parecido [7].

En la Figura 4.11 se puede observar la correlación entre J_c con respecto el tamaño y la distribución volumétrica de partículas Y_{211} por cm, de la que se deduce que contra mayor sea ese incremento mayor J_c .

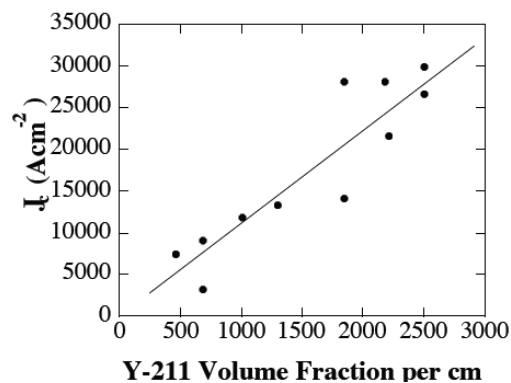


Figura 4.11 Correlación entre J_c con respecto el tamaño y la distribución volumétrica de partículas Y_{211} por cm [59].

Otro de los motivos de añadir aditivos es aumentar las propiedades mecánicas de las piezas másicas obtenidas. Estas presentan una muy baja tenacidad a fractura que causa que las piezas

tengan una elevada fragilidad [18]. La plata, se ha añadido para mejorar las propiedades mecánicas de los dominios [8][17][31]. Además, permite disminuir las fracturas, lo que mejora las propiedades mecánicas [32]. Adiciones entre 15-20 % de Ag permiten doblar el valor de tenacidad a fractura (K_{IC}) [31].

4.3.3.2. Teoría del empuje-atrapamiento de partículas Y_{211}

El mínimo radio de una partícula o radio crítico (r^*) para que ésta sea atrapada por un frente de crecimiento, decrece cuando la velocidad de crecimiento crítica (R^*) aumenta, según la Ecuación 4.3 [18], dónde α es un coeficiente que incluye tanto una diferencia entre energías interfaciales $\Delta\sigma_0$ como la viscosidad η , y n es un factor que va de 1 a 2.

$$R^* = \frac{\Delta\sigma_0}{\eta r^{*n}} = \frac{\alpha}{r^{*n}} \quad (\text{Ec. 4.3})$$

La R de la fase Y_{123} depende del grado de subenfriamiento $\Delta T = T_p - T_{cr}$ (T_{cr} = Temperatura de crecimiento). Una T_{cr} baja conlleva una R^* alta y un r^* pequeño. Por lo tanto, la variación de la T_{cr} durante el proceso de texturización de la fase Y_{123} , producirá una diferente concentración de partículas de Y_{211} , que dependerá también de la dirección de crecimiento. Controlando esta segregación, se puede conseguir un aumento de partículas de Y_{211} dentro de la matriz que conlleva un aumento del valor de J_c . La velocidad de crecimiento de los planos (100) o R_{ab} , es aproximadamente 2 veces más rápido que la de los planos (001) o R_c , en condiciones de crecimiento plano.

4.4. Métodos de obtención de piezas másicas usados en el PFC

Los dos métodos para obtener un sólido con orientación preferencial que se han usado en este PFC para la fabricación de piezas másicas de YBCO, son el método Bridgman que hace uso de un gradiente térmico y el método TSMG que se realiza de manera isoterma. Ambas técnicas pertenecen al grupo de técnicas de crecimiento a partir del fundido (*Melt-textured growth*, MTG) [17]. Las muestras obtenidas correctamente se denominan monodominios [33], entendiendo como monodominio a un cúmulo de cristales de fase negra o Y_{123} orientados preferencialmente en una dirección con límites de grano de muy bajo ángulo y con una distribución de fase verde o Y_{211} en el interior [17]. En el caso del método Bridgman el monodominio se genera después de

un proceso de competición cristalina (nucleación homogénea) y en el caso del método TSMG se genera justo debajo de la semilla (nucleación heterogénea).

4.4.1. Método Bridgman

Este método de crecimiento de monodominios de HTS se basa en un proceso de crecimiento orientado mediante nucleación homogénea. Se desarrolló en 1993 y se basa en el método Bridgman vertical [34], usado para obtener monocristales en forma de lingotes principalmente de semiconductores.

El método Bridgman conlleva calentar una muestra policristalina (en nuestro caso una barra sinterizada previamente[34]) por encima de una temperatura que provoca su fusión (en este caso una fusión incongruente como la que se da a T_p), dentro de un horno vertical (Figura 4.12).



Figura 4.12 Horno vertical tipo Bridgman usado para obtener semillas de NdBCO en el PFC.

La barra presinterizada de HTS en estado semisólido se hace desplazar hacia arriba, normalmente $\sim 1-2$ mm/h, o incluso más [35], a través de un gradiente de temperaturas axial, en nuestro caso de unos 20 °C/cm a la T_p [34][25][36]. Al pasar a través del punto a T_p , inicialmente aparecen granos con diferente orientación, pero la diferente velocidad de crecimiento entre ellos provoca que uno acabe dominando sobre los otros, obteniéndose un monodominio (Figura 4.13A).

La velocidad máxima de crecimiento R_{max} es igual a la velocidad de arrastre de la barra. En la Figura 4.13B podemos ver la relación que se establece entre los diferentes planos de crecimiento del cristal que se forma. Parámetros como la velocidad de arrastre o el contenido de fase 211

afectan a la relación entre las velocidades de crecimiento respectivas de cada plano (R_a , R_{ab} y R_c), y por lo tanto a la orientación final del monodominio [35].

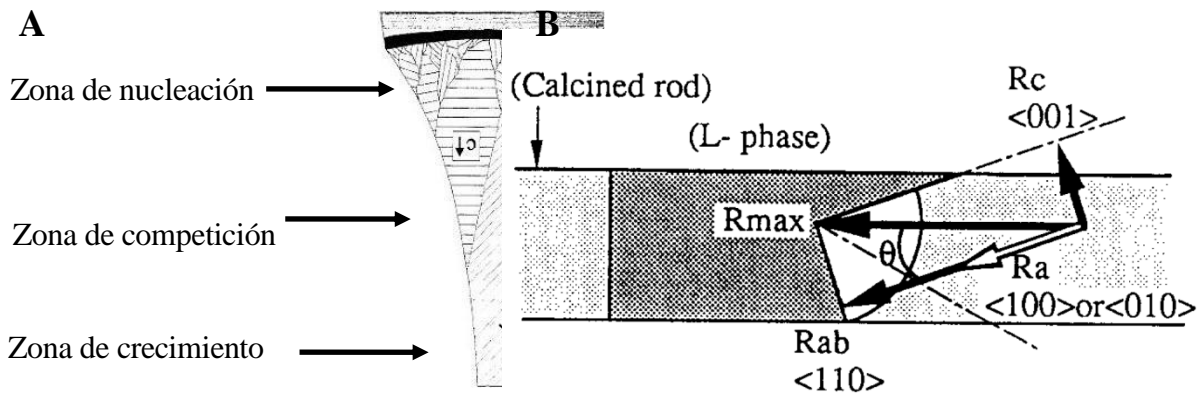


Figura 4.13 A) Distribución de granos en la zona inicial, zona de competición y de crecimiento de una barra por el método Bridgman [36]. B) Esquema de la interfaz longitudinal crecimiento en una solidificación direccional [18].

Al realizarse de manera vertical, el parámetro de viscosidad es muy importante para minimizar que la muestra fluya o caiga y maximizar la difusión atómica. Es sabido que la fase líquida suele migrar a la zona fría, por lo que, en este caso en el que la geometría del horno es vertical, se pierde la estequiometría correcta y se va formando una zona rica en fase 211 al final de la barra. Este fenómeno limita la longitud de la barra.

4.4.2. Método TSMG

Este método de crecimiento de piezas másicas de HTS se basa en un proceso de crecimiento mediante nucleación heterogénea a partir de un cristal que actúa como semilla. La semilla actúa como centro de nucleación favoreciendo la formación de la fase sólida alrededor de ésta, respecto de otros centros.

Los requerimientos que debe de cumplir esta semilla son: estructura cristalina similar a la del cristal que se va a crecer, un parámetro de celda lo más parecido posible, y tener una T_f o T_p mayor [37]. Existen tres tipos de semillas que se pueden utilizar: materiales no superconductores, como MgO [38], materiales superconductores en forma de monocristales o de piezas másicas texturadas obtenidas a partir de fundido de RE_{123} [39], o capas delgadas o gruesas de RE_{123} [40]. Es interesante también que la semilla sea estructural y químicamente compatible con el HTS.

Normalmente suele tener un tamaño entre 1-2 mm, y la forma suele ser cuadrada y clivadas por el plano ab y se sitúa en el centro de la pieza en “verde” Figura 4.14.

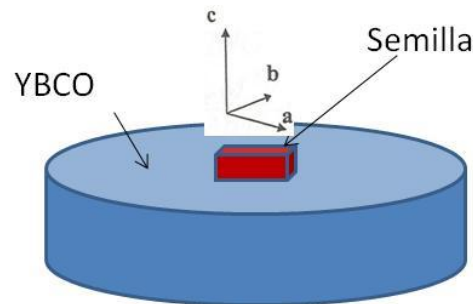


Figura 4.14 Situación de la semilla antes del proceso TSMG.

En el caso del método TSMG, una pieza en verde sólida es llevada a un estado semisólido por encima de T_p al formarse una fase líquida. A pesar de añadir ciertos aditivos como el CeO_2 que aumentan la viscosidad de ese fundido, normalmente antes del proceso de crecimiento, se pierde un 2-15% del peso inicial de la muestra en forma de líquido, dependiendo de la muestra [8].

4.4.3. Relación entre la semilla y los sectores de crecimiento

La primera etapa del crecimiento de la fase Y_{123} es muy rápida y se debe a que la barrera termodinámica para la nucleación es menor por la presencia de una superficie similar a la orientación cristalográfica de la fase Y_{123} .

La segunda etapa del crecimiento se sitúa fuera de la zona de la semilla y es inherentemente lenta. Se caracteriza por la aparición de un cristal que, al presentar diferentes planos de crecimiento presenta diferentes sectores de crecimiento (*Growth Sectors*, GSs) con diferente dirección de crecimiento [18]. Los GSs están separados por límites de sector de crecimiento (*Growth Sector Boundaries*, GSBs), los cuales representan la trayectoria del borde del cristal entre planos de crecimiento vecinos durante el crecimiento [18].

El cristal de la fase Y_{123} que crece en esta segunda etapa tiene la forma de un paralelepípedo, con tres tipos de planos de crecimiento, el (100), el (010) y el (001) [18]. Aunque existen tres modos de crecimiento de ese “cristal Y_{123} ” dependiendo de la orientación de la semilla, los tres modos se caracterizan por presentar 5 GSs [18].

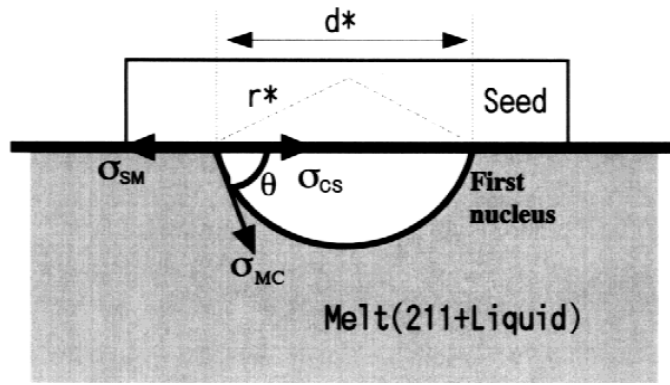


Figura 4.15 Nucleación heterogénea a partir de una semilla. El valor de r^* es el radio crítico para una partícula nucleada; d^* es el tamaño de contacto entre semilla y núcleo; y σ_{SM} , σ_{CS} , σ_{MC} son las energías superficiales de interfase entre semilla-fase semilíquida, cristal-semilla y fase semilíquida-cristal respectivamente [40].

En la Figura 4.16A se detalla el modo de crecimiento esperado cuando se usa una semilla de un compuesto RE_{123} con el eje c paralelo al eje c de la muestra, en el cual aparecen 4 GSs con planos de crecimiento perpendiculares a las direcciones $[100]$, $[\bar{1}00]$, $[010]$ y $[0\bar{1}0]$ o a-GSs, y 1 GSs con el plano de crecimiento perpendicular a la dirección $[001]$ o c-GS, que se desarrolla debajo de la semilla Figura 4.16B y C [18]. El ángulo que se establece entre los 4 a-GSs y el c-GS depende de la relación entre las velocidades de crecimiento de las direcciones a y c . La forma del hábito de crecimiento que se sitúa debajo de la semilla está relacionada con la forma de la semilla. Una semilla cuadrada genera un hábito cuadrado.

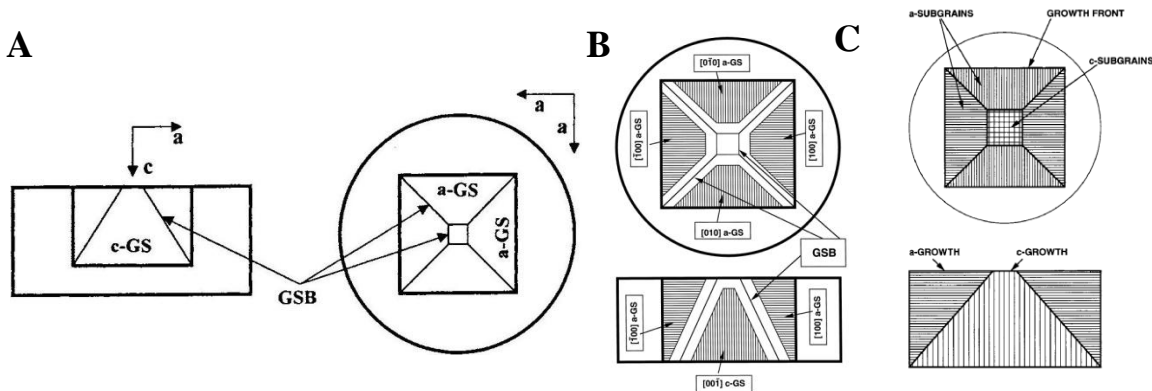


Figura 4.16 A) Esquema de crecimiento del polidominio de Y_{123} , formado por 5 GSs separados por GSBs en la técnica TSMG usando una semilla con el eje c paralelo al eje c de la muestra [18]. B) Identificación de los planos de crecimiento de cada sector [60]. C) Representación alternativa[18].

Semillas pequeñas con otras formas geométricas generan un esquema parecido aunque deformado en mayor o menor medida. Semillas de forma irregular se comportan como una semilla cuadrada, pero si el tamaño de la semilla irregular aumenta, se destruye el esquema de crecimiento. En el caso de usar una semilla clivada por el plano ab pero que supere en tamaño a la pastilla, solo generará el sector de crecimiento c-SG y si es alargada genera un plano de crecimiento rectangular inicial con una segunda etapa de crecimiento correcta. Las semillas policristalinas generan muestras policristalinas que replican el esquema de la semilla.

4.4.4. Estrategias para incrementar el tamaño de la pieza en *bulk*

4.4.4.1. Multisemillación

Con el objetivo de disminuir el tiempo de procesamiento de piezas másicas de gran tamaño, se ha planteado la vía de usar multisemillación [33]. Al usar más de una semilla se generan límites de dominio y es difícil controlar con precisión la nucleación de granos de similar orientación [33].

Los resultados del estudio demuestran que situando las semillas de tal manera que se creen límites de polidominio (110)/(110) se obtienen límites de polidominio más limpios (Figura 4.17).

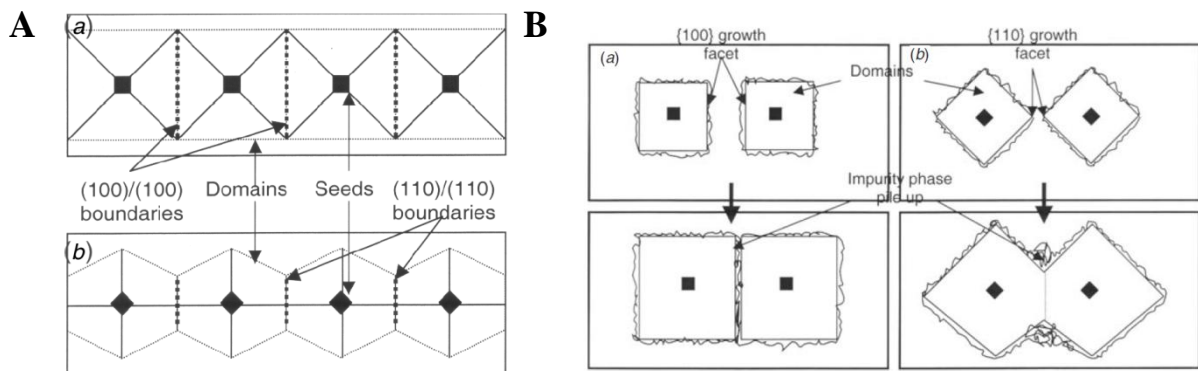


Figura 4.17 **A)** Situación y tipo de límites entre los dominios formados a) (110)/(110) y b) (100)/(100) [33]. **B)** Situación de las impurezas según el límite de dominio [33].

4.4.4.2. Semillas de mayor tamaño

La introducción de una semilla de mayor tamaño genera núcleos epitaxiales más grandes haciendo que estos puedan crecer mucho más rápidamente, donde la proporción de la fase Y_{123}

crecida a partir de la segunda etapa, entendida como X_2-x_2 (Figura 4.18), es mucho mayor que cuando se usan semillas más pequeñas [41]. Esta proporción también será más grande cuanto más grande es el subenfriamiento, entendido como $\Delta T = T_p - T_{cr}$.

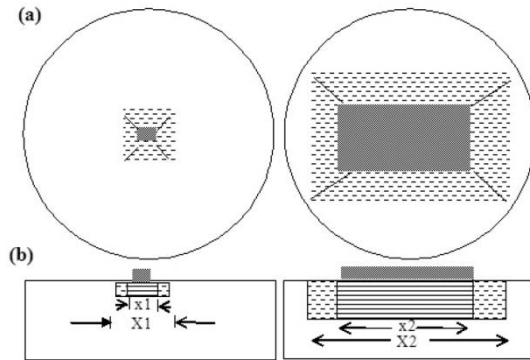


Figura 4.18 Relación entre el tamaño de grano Y_{123} crecido por reacción peritética y el tamaño de la semilla [41].

5. Introducción

5.1. Objetivos

Para cada composición preparada para obtener piezas másicas de HTS es necesario determinar los parámetros experimentales óptimos, tales como el tamaño de partícula inicial, pO_2 , tipos de aditivos, tamaño y forma de los precursores, ventana de crecimiento, número de etapas, etc. Es necesario por lo tanto realizar un gran número de experimentos, que teniendo en cuenta la elevada duración del proceso TSMG conlleva a una experimental muy larga, y por lo tanto costosa. El presente proyecto se plantea los siguientes objetivos:

- Readaptar un horno para poder aplicar el proceso crecimiento de monodominios de YBCO mediante el proceso TSMG.
- Readaptar ese mismo horno para poder incorporarle un sistema de seguimiento mediante vídeo del proceso TSMG.
- Optimización de las condiciones experimentales necesarias para el crecimiento de monodominios de YBCO para una composición del 70% Y_{123} , 30% Y_{211} e 1% CeO_2 .
- Caracterización de los monodominios obtenidos.



6. Metodología experimental

Para la preparación del *composite* de YBCO y de NdBCO podemos adquirir las diferentes fases 123 y 211 por separado o el *composite* directamente [26][41], los aditivos como el CeO₂ [26], o bien todos los precursores en forma de óxidos para obtener finalmente una composición determinada de fase 123 y 211 más los aditivos [22]. Mediante el método cerámico [12], que conlleva aplicar sucesivos molturaciones y tratamientos térmicos a elevada temperatura hasta conseguir la composición final. En el presente PFC se aplicará un proceso de síntesis de química verde, el cual está muy indicado para la obtención de óxidos complejos y que permite en un mismo proceso obtener un precursor a más baja temperatura y obtener la composición final en un único tratamiento a temperatura elevada.

6.1. Preparación de semillas

6.1.1. Semillas de NdBaCuO

6.1.1.1. Síntesis del *composite* de NdBCO

Las fases Nd₂₁₁, Nd₁₂₃ y CeO₂ se obtendrán a partir de un método de química verde, en concreto el método de atrapamiento catiónico con alcohol polivinílico o síntesis por PVA [42], un polímero lineal soluble en agua. Este método de síntesis ahorra una gran cantidad de tiempo y energía y permite obtener mejores resultados que con el método cerámico (también denominado de síntesis por estado sólido) [12].

El polvo de NdBCO lo consideramos un *composite*, ya que está formado por dos fases de propiedades diferentes: la fase de color verde (NdBa₂Cu₃O_{7-δ} o Nd₁₂₃) superconductora y la fase de color negra Nd₂BaCuO₅ o Nd₂₁₁ no superconductora. Al analizar la microestructura final de monodominio, una vez aplicado el proceso TSMG, es posible observar fases secundarias. Una de las principales es BaCeO₃ [22] cuando se usa como aditivo CeO₂, ya que durante las etapas de fundido, éste puede reaccionar con la fase líquida. Otra de las fases secundarias que puede formarse es CuO, la cual se observa principalmente como líquido residual en los límites de grano, debido principalmente a que átomos de Ba son consumidos por la reacción con el CO₂ atmosférico, con los aditivos, con el recipiente o con el sustrato durante los tratamientos

térmicos [43]. Una posible solución a este problema es añadir un exceso compensando esta pérdida de Ba [43].

En la **Tabla 6-1** se presentan los diversos reactivos usados para la síntesis del *composite* de NdBCO. El Cu usado se obtuvo mediante un proceso electrolítico preparado previamente en el laboratorio. El H₂O se obtuvo mediante destilación simple.

Tabla 6-1 Marca, pureza y calidad de los reactivos químicos usados en la síntesis del *composite* de NdBCO.

Compuesto Químico	Marca	Pureza (%)	Tipo
Nd ₂ O ₃	Alfa Aesar	99,9	REacton ® REO
CeO ₂	Alfa Aesar	99,9	REacton ® REO
Cu	-	≥99,99	-
H ₂ O	-	Destilada	-
Ba(NO ₃) ₂	Alfa Aesar	99+%	-
PVA	Sigma-Aldrich	-	M _w 89.000-98.000 99+% hidrolizada

En trabajos previos se ha optimizado la proporción de cada fase para maximizar la J_c, optimizándose el contenido de la fase Nd₂₁₁ así como de CeO₂ en función de la línea de irreversibilidad que presenta la fase Nd₁₂₃ [34]. A continuación se describe la proporción de cada compuesto:

- 69% w/w de Nd₁₂₃
- 30% w/w de Nd₂₁₁
- 1% w/w de CeO₂·nH₂O

En muchos trabajos de investigación sobre la obtención de cupratos superconductores de la familia de RE-BCO, se utiliza la misma proporción 70-30 % w/w ([26][8][44]) incluso en algunos de ellos también hacen uso del CeO₂ como aditivo [8][26]. En nuestro caso hacemos uso de CeO₂ ya que su precio es menor que Pt o Ag, aumenta la viscosidad de la pieza a elevada temperatura [21][22] y ayuda a la disminución del tamaño de partícula de la fase Nd₂₁₁ [21][26].

El método PVA se basa en la disolución en nuestro caso con la mínima cantidad de HNO₃ del 60% de los siguientes elementos y óxidos: Cu, Nd₂O₃ y CeO₂, este último después de ser reducido con H₂O₂ para pasar el catión +4(insoluble) a +3(soluble en medio ácido). En el caso del Ba(NO₃)₂ se disuelve directamente en la mínima cantidad de agua a 50°C. Una vez disueltos los diferentes elementos por separado, teniendo en cuenta las relaciones estequiométricas finales y el porcentaje de cada una de las fases finales, éstos se mezclan en un recipiente metálico, el

cual se mantendrá a unos 50°C. Una vez mezcladas las tres disoluciones, se obtiene una disolución azul debido al catión Cu^{2+} en disolución, y que es transparente (Figura 6.1A) lo que indica que no hay partículas en suspensión y que hay una total dispersión de los átomos.

Paralelamente, se disuelve la cantidad necesaria de PVA en agua caliente, la cual una vez disuelta se añade al recipiente donde están todos los elementos disueltos. De esta manera quedarán atrapados los iones en disolución dentro de su red polimérica. La cantidad de PVA que es necesario disolver se determina mediante la Ecuación 6.1[45]:

$$\text{Moles(PVA)} = \frac{\text{Moles de cargas positivas}}{4} \times 44 \quad (\text{Ec. 6.1})$$

La Ecuación 6.1 Esta fórmula asegura que tengamos suficientes grupos hidroxilo (-OH) del monómero que forma el PVA (-CH₂-CHOH-) para estabilizar en disolución todas las cargas positivas de los cationes, consiguiendo una buena distribución de cargas respecto del polímero.

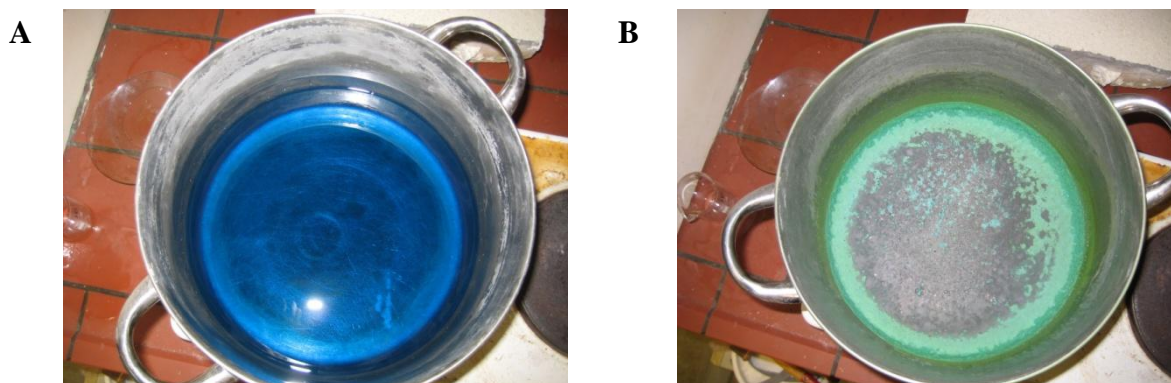


Figura 6.1 A) Disolución final B) Residuo que queda una vez evaporada la fase líquida; el color verde es característico de que aún quedan nitratos por descomponer.

El paso siguiente es evaporar el H_2O y el HNO_3 que hay en exceso, este último principalmente en forma de NO_x . Debido a la formación de NO_x , esta etapa del proceso debe realizarse en una campana de gases. La solución progresivamente aumenta su viscosidad hasta que llega un punto en que empieza a formarse un gel, a la vez que el color pasa del azul inicial al verde (Figura 6.1B).

Conforme se va formando el gel, éste atrapa en su interior de manera homogénea las sales disueltas, fenómeno que da nombre al método de atrapamiento catiónico por PVA. Al aumentar la temperatura progresivamente, se va formando una ceniza negra (Figura 6.1B), el precursor con un tamaño de partícula muy pequeño, y con una mezcla de los productos muy íntima y

homogénea, con una estructura esponjosa debido a la formación de poros por la evacuación de gases de combustión, a la que llamamos xerogel. Una vez completada esta etapa de eliminación del H₂O y el HNO₃, la ceniza obtenida se moltura en un mortero de ágata obteniéndose un polvo negro.

Finalmente, se le aplica un TT a 500 °C durante 20 minutos seguido de un TT a 990 °C durante 48 h y enfriamiento final dentro del horno. Se obtiene un tamaño de partícula tanto de las fases Nd₁₂₃ y Nd₂₁₁ como del CeO₂ muy pequeña y simultáneamente. En la Figura 6.2 tenemos un diagrama de flujo del proceso seguido para la obtención de los *composites*.

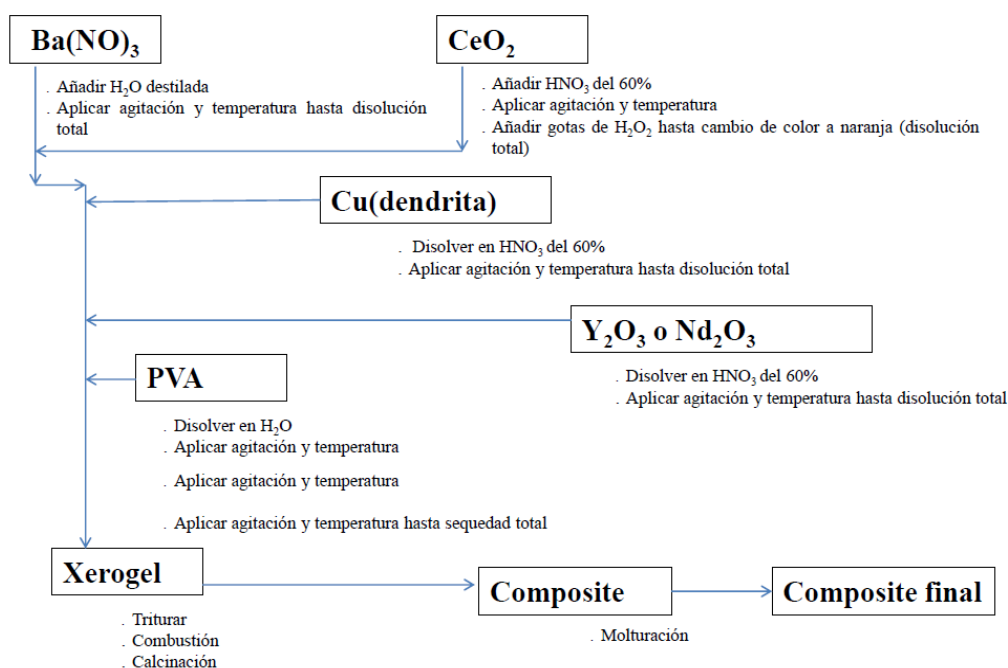


Figura 6.2 Diagrama de flujo del método PVA para la síntesis de RE-BCO.

6.1.1.2. Obtención de las semillas de NdBaCuO

El polvo del *composite* obtenido tras el tratamiento térmico se compacta de manera uniaxial dentro de un tubo de alúmina con un diámetro interior y exterior de 4 y 5 mm, respectivamente. El procedimiento que se sigue es el siguiente.

Primero se tapa uno de los dos extremos con lana de vidrio. Seguidamente, mientras se introduce el polvo, se va golpeando ligeramente la base del tubo contra una superficie plana (con esto tratamos de eliminar la mayor cantidad de aire posible y asentar al máximo el polvo). Esto permite obtener después una barra sinterizada con mejores propiedades mecánicas. Se va

compactando uniaxialmente el polvo progresivamente, con una barra metálica de 4mm de diámetro. Finalmente cuando se ha rellenado unos 10-12 cm se le aplica un TT de sinterización de 990 °C durante 24 h.

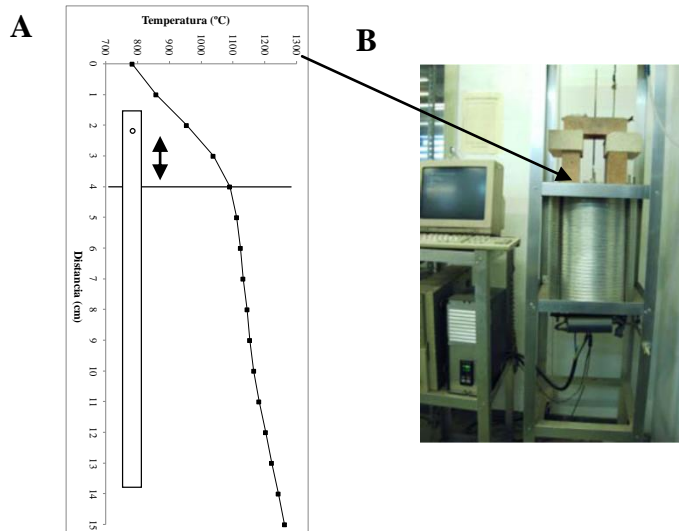


Figura 6.3 A) Perfil de temperaturas dentro del horno Bridgman y situación de la barra de NdBCO antes de aplicar el proceso de crecimiento a partir del fundido. B) Imagen frontal de horno.

Tras el TT, se extrae la barra sinterizada con facilidad, ya que el proceso de sinterización conlleva una contracción de la barra. Se agujerea a 0,5 cm de uno de los extremos con una broca de diamante de 0,3 mm. Se introduce un hilo de Pt ($P_f = 1769 \text{ }^\circ\text{C}$) en dicho agujero que a su vez se cuelga de otra barra cerámica de 3 mm de diámetro con la que queda unida. Esta segunda barra queda a su vez unida mediante un hilo de nylon a un motor paso a paso, con el que se controla el ascenso. Se introduce la barra por la parte superior de un horno vertical tipo Bridgman. Tal como se observa en la Figura 6.3. A, la barra sinterizada se coloca de tal manera que un punto situado a 2 cm aproximadamente del agujero, quede a 4 cm dentro del horno, la zona con un gradiente de aproximadamente $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{cm}$, a la T_p .

El horno se lleva a la temperatura de trabajo, para la cual el punto $x = 4 \text{ cm}$ es igual a la T_p del NdBCO (aproximadamente unos $1080 \text{ }^\circ\text{C}$) [22]. Una vez alcanzada, se sube la barra a una velocidad de 1 mm/h mediante un motor paso a paso. Dependiendo de la longitud de la barra, la duración del TT se sitúa entre 2-4 días. Una vez toda la barra ha sobrepasado el punto del horno

que está a T_p , se deja enfriar hasta temperatura ambiente. Posteriormente, se procede a clivar la barra por la zona donde se sitúa el monocristal. Normalmente suele ser a 45° del eje de la barra.

6.1.1.2.1 Calibración térmica del horno Bridgman

La calibración del horno Bridgman se ha realizado con un termopar tipo K, de 3 mm de diámetro y 1 m de longitud, con una salida de cable de 1 m de longitud, con conector mini y calibrado a 4 temperaturas: 100, 400, 800 y 1150 °C. La calibración tiene dos objetivos: determinar el perfil de temperaturas del horno Bridgman y determinar la posición en la cual se establece la zona con el gradiente térmico de $20^\circ\text{C}/\text{cm}$, donde situaremos la posición de la reacción peritética del NdBCO a 1080°C [22]. Tal como se puede observar en la Figura 6.4, este punto se sitúa a 4cm por debajo de la parte superior del horno.

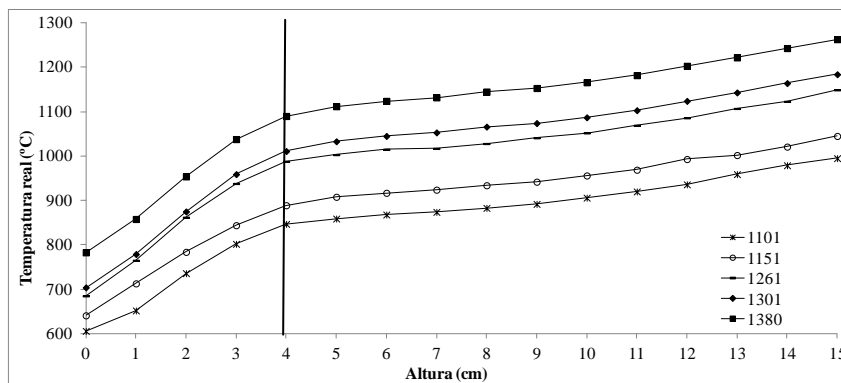


Figura 6.4 Calibración del horno Bridgman.

6.1.1.2.2 Calibración del motor paso a paso

El parámetro de arrastre de la barra a través del horno tipo Bridgman es importante. Por este motivo, se calibró el motor paso a paso para determinar qué posición del motor permitía una velocidad de arrastre de 1 mm/h.

En la Figura 6.5 se puede observar la recta de calibración obtenida, a partir de la cual se establece que la posición 0 del motor paso a paso corresponde a unos 0,8 mm/h, la velocidad deseada.

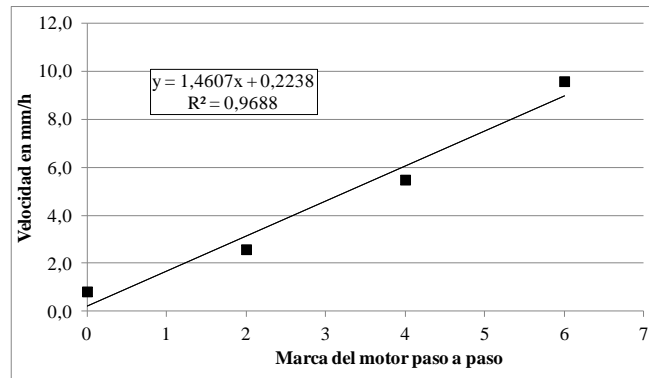


Figura 6.5 Calibración del motor paso a paso que moverá las barras de NdBaCuO.

6.1.2. Semillas de MgO

Usar monocristales de MgO como semilla tiene la ventaja que no se disuelve en la muestra cuando ésta está en estado semifundido[18], debido a su elevado T_f , mayor que cualquiera de los *composites* de RE-BCO, y que su solubilidad en el fundido es mucho menor, por lo que la contaminación debido a la semilla es mucho menor.

Pero su uso presenta algunas peculiaridades. La primera es que debido al desajuste entre los parámetros de celda entre el (100) MgO y el (100) Y_{123} , que es aproximadamente del 9% [46][47] existe un segundo modo de crecimiento en el que el plano a-b es paralelo al eje c de la muestra producida (Figura 6.6) [18][47].

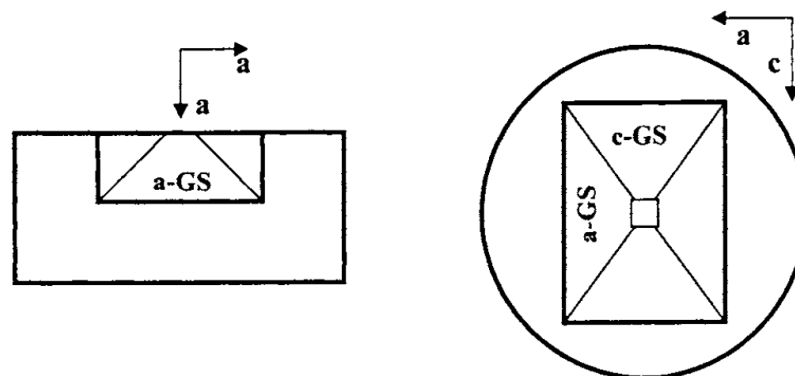


Figura 6.6 Modo alternativo de crecimiento para un monodominio de Y_{123} crecido con una semilla de (100) de MgO. Se observan 3 a-GSs y dos c-GSs [18].

La segunda peculiaridad es que debido al desajuste antes mencionado entre los parámetros de celda (Figura 6.7), se puede dar el modo teórico de crecimiento (Figura 4.16A) pero rotado 45° . En esta situación, la dirección $\langle 100 \rangle$ del Y_{123} es paralela a la dirección $\langle 110 \rangle$ del MgO. Por

último el número de dominios que se generan depende del subenfriamiento o ΔT , contra más pequeño sea menos dominios se forman[38][40].

Se han adquirido monocristales comerciales de MgO, de la empresa MTI *corporation*, clivados. El MgO es un óxido con temperatura de fusión $T_f = 2.852 \text{ }^\circ\text{C}$, de estructura cúbica con un parámetro de celda $a = 4,216 \text{ \AA}$. La textura de los monocristales presenta una orientación paralela a $\langle 100 \rangle \pm 0,2^\circ$. El tamaño de las muestras de los monocristales de MgO es de $10 \times 10 \times 0,7 \text{ mm}^3$. Se decidió partir cada uno de estos monocristales en 4 trozos aproximadamente de $5 \times 5 \times 1 \text{ mm}^3$ para aumentar el número de semillas disponibles.

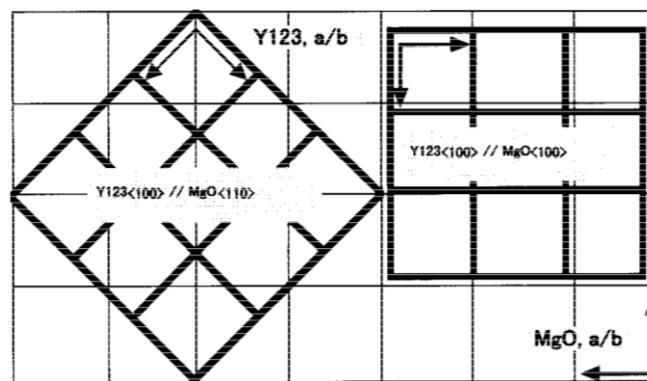


Figura 6.7 Los dos tipos de ajustes de celda entre un cristal (100) Y_{123} y otro de (100) MgO [40].

6.2. Pastillas usadas como soporte a las piezas másicas

Generalmente, se suele situar una placa de Al_2O_3 como soporte debajo de la pieza másica en verde de HTS a la cual se le va a aplicar el proceso TSMG [48]. El problema de usar Al_2O_3 es que absorbe fácilmente la fase líquida ($BaCuO_2 + CuO$) formada durante la reacción peritética y, por lo tanto, puede provocar cambios en la composición de las muestras, por lo que puede perjudicar el crecimiento del dominio [48].

Para evitar esta pérdida de fase líquida, se suele situar entre la pieza másica y la placa de Al_2O_3 una placa de MgO cristalina [27], monocristalina [49], o con una orientación determinada, principalmente la (001) [50][51]. A pesar de usar MgO como soporte entre la pieza en verde de HTS y la Al_2O_3 , el tiempo necesario para obtener piezas de mayor tamaño puede aumentar la probabilidad de que la pieza de MgO genere algún tipo de nucleación heterogénea a la pieza en

verde de HTS en la parte inferior de ésta. Por este motivo, se ha empezado a situar pastillas del mismo diámetro que la pastilla de HTS en verde debajo de ésta, pero de composiciones diversas y con objetivos diferentes. En algunos casos se suele colocar una placa de RE-BCO, del mismo elemento que la pieza a preparar, con una composición del 10-20% en Yb_2O_3 , con lo que esta placa tiene una T_p mucho menor, evitando que se genere una nucleación espontánea en la interfase entre la muestra y el MgO [48]. En otros casos, incluso se añade una segunda pastilla entera de Y_2O_3 [10] o de Yb_2O_3 [8] entre la pastilla de MgO y la pieza en verde.

En nuestro caso, se han preparado pastillas de MgO policristalinas. Para ello se han prensado uniaxialmente 2,5 g de MgO en un molde de 2,2 cm de diámetro aplicando 9 t. El TT de sinterizado es de 1200 °C durante 12 h. Una vez obtenidas, se rompen en piezas más pequeñas que se usarán como soportes.

6.3. Tratamientos térmicos del proceso TSMG

Las diferentes etapas del TT de TSMG que se ha aplicado a las piezas en verde de YBCO se encuentran descritas en la Figura 6.8. La etapa a 990 °C corresponde a la sinterización, mientras que la etapa a 1.050 °C corresponde a la etapa de formación de la fase semisólida. La tercera etapa corresponde a la etapa de nucleación y crecimiento del dominio bajo la semilla, en la que los tres parámetros de estudio iniciales han sido: T_1 y T_2 (°C), lo que nos define la ventana de crecimiento, y la velocidad de enfriamiento o V_e (°C/h). La diferencia entre T_p y T_1 corresponde a ΔT .

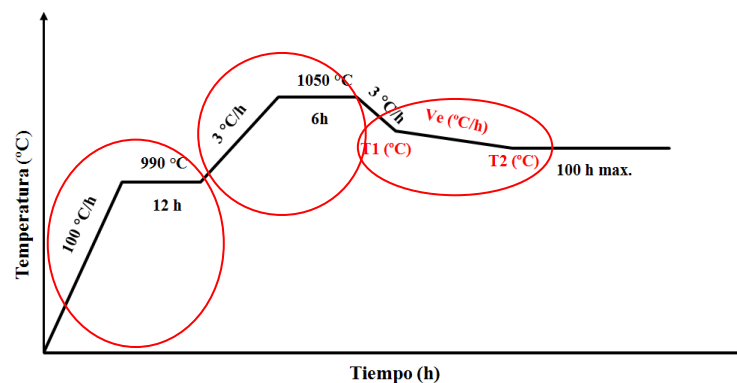


Figura 6.8 Perfil de temperaturas aplicado durante el proceso TSMG.

6.4. Estudio de las muestras másicas de YBCO tras el proceso TSMG

Las muestras obtenidas después de cada proceso de TSMG son escaneadas del reverso y del anverso para tener un registro visual. En este punto, para algunas muestras que se estime oportuno, sin desbastar ni pulir la superficie se observa la superficie o la microestructura mediante microscopía óptica (MO) usando para tal efecto el microscopio óptico disponible en el laboratorio o mediante microscopía electrónica (*Scanning Electron Microscopy*, SEM) usando para tal fin el Microscopio Electrónico ESEM Quanta 200 FEI, XTE325/D8395 de los Centros Científicos y Tecnológicos de la Universidad de Barcelona.

Tras estos pasos iniciales, se procede a aplicar un proceso de desbaste y pulido mecánico manual. Para el desbaste se usa papel de SiC marca Buehler de granulometrías 240, 600, 800 y 1200 en este orden, y para el pulido, pasta de diamante marca Struers de 6 y 1 μm en *spray*, en este orden. En ambos casos se usa etanol como medio humidificante.

En los casos en que se aplica un desbaste y pulido se realiza de nuevo un escáner de esa superficie. Si por algún motivo se decide realizar algún corte transversal de la muestra con una sierra de diamante, se aplica seguidamente el proceso de desbaste y pulido, y de nuevo se escanea la superficie. De nuevo se caracteriza la superficie, una vez pulida, mediante MO o SEM. Para alguna muestra se ha usado la difracción de electrones retrodispersados o (*Electron Back Scattered Diffraction*, EBSD).

Paralelamente, mediante el programa Windows Live Movie Maker v. 14.0.8091.0730 se monta el vídeo juntando todas las fotos obtenidas durante el proceso. Se intenta extraer principalmente el dato del momento en que empieza a crecer el dominio o polidominio, así como otras observaciones que se pudieran realizar.

6.5. Proceso de reconstrucción del horno de crecimiento

El método TSMG se caracteriza por aplicar un tratamiento térmico a la muestra de HTS en verde en un horno con una distribución uniforme de temperaturas [10], un horno con el menor gradiente térmico tanto vertical como horizontal. Es también interesante tener en cuenta que

contra más grande sea la zona isoterma del horno, piezas más grandes se podrían hacer. Con esta idea básica se ha rediseñado el horno en desuso en el laboratorio.

6.5.1. Sustitución de la arcilla en polvo por lana de vidrio

La parte interna del horno estaba rellena de polvo de arcilla. Este material refractario, tiene una gran inercia térmica, por lo que dificultaría un preciso control de la rampa de calentamiento y enfriamiento.

Se ha sustituido por una manta de Kaowool® de espesor de 13 mm y densidad 128 kg/m^3 . Es un material mucho menos denso debido a su estructura en forma de fibras de vidrio, entre las cuales tenemos aire. En la Figura 6.9 podemos ver las 4 zonas de la parte interna del horno en las cuales ha sido sustituido el polvo de arcilla por lana de vidrio.

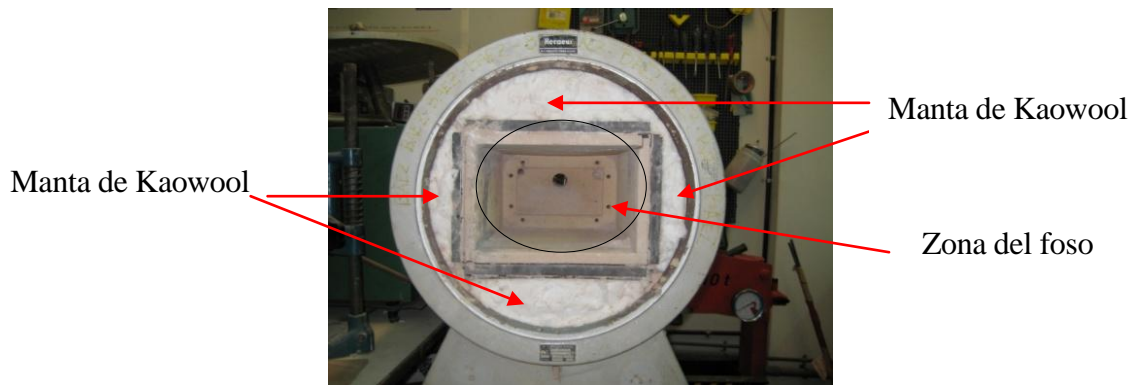


Figura 6.9 Situación de la lana de vidrio en la parte interna del horno y del foso.

6.5.2. Soporte para los elementos calefactores

Algunas de las 4 resistencias eléctricas del horno alojadas en la zona del foso (Figura 6.9) estaban rotas. Teniendo en cuenta que las resistencias siempre se reparan todas a la vez, se decidió usar otro tipo de material para las placas de soporte.

Como material para reemplazar las placas de soporte se han usado placas rígidas de Kaowool®, modelo Ceraboard 100, con una densidad de 300 kg/m^3 . Este material es una fibra cerámica inorgánica soplada, de alta pureza, blanca y no cristalina. Las justificaciones para el cambio de material para la placa de soporte fueron las siguientes:

- Material con una baja conductividad térmica permitiendo un aislamiento más delgado.

- Material con una baja masa térmica lo que permite diseñar hornos de baja inercia térmica, con ciclos más rápidos, con el consiguiente ahorro de energía.
- Material de una gran ligereza, 1/6 del peso de los ladrillos aislantes lo que conlleva un ahorro en soporte y estructura.
- Permite una mayor capacidad de diseño con las placas y una mejor facilidad para darle la forma necesaria.
- Excelente resistencia química.
- Material con una muy buena resistencia al choque térmico, admitiendo cualquier velocidad de calentamiento-enfriamiento.

Una vez cortadas las 4 placas con las dimensiones especificadas en la Figura 6.10A, en uno de los 2 lados grandes de cada placa se troquelan una serie de canales a lo largo de la placa por donde se insertan las resistencias eléctricas. Se troquelan el mismo número de canales por lado para una mejor homogeneización de la temperatura (Figura 6.11B).

El material que se ha usado para hacer estas placas adquiere las propiedades mecánicas finales una vez se le realiza un primer TT a elevada temperatura. Dichas propiedades distan mucho ser excelentes, por lo que se les dio la vuelta a las placas de tal manera que las resistencias quedaran contra la pared del horno y en caso de doblarse éstas se apoyaran en la propia pared interna del horno. En el lado contrario se realizaron una serie de agujeros para mantener una buena distribución del calor así como mejorar la estabilidad mecánica de las propias placas (Figura 6.11A).

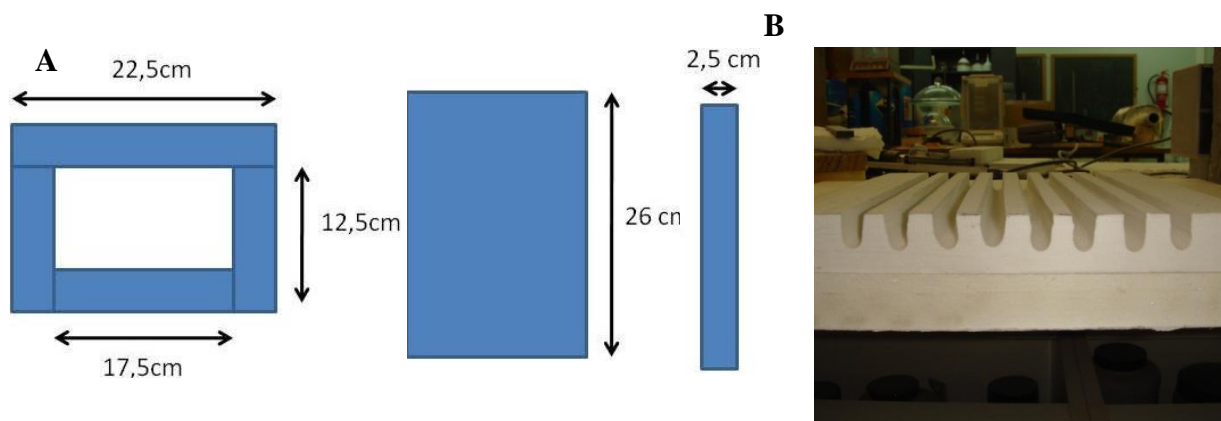


Figura 6.10 A) Dimensiones de las 4 placas. B) Placa con los canales realizados.

6.5.3. Placa inferior

Tal como se comentará seguidamente, fue necesario situar una pieza de ladrillo refractario en el interior del horno. Para poder fijar esta pieza en el fondo del horno, se usó una placa rígida del mismo material con el que se realizaron las placas donde se alojaban las resistencias eléctricas, cuyas dimensiones están especificadas en la Figura 6.11B. En la Figura 6.11A podemos ver situada esta placa en el fondo del horno.

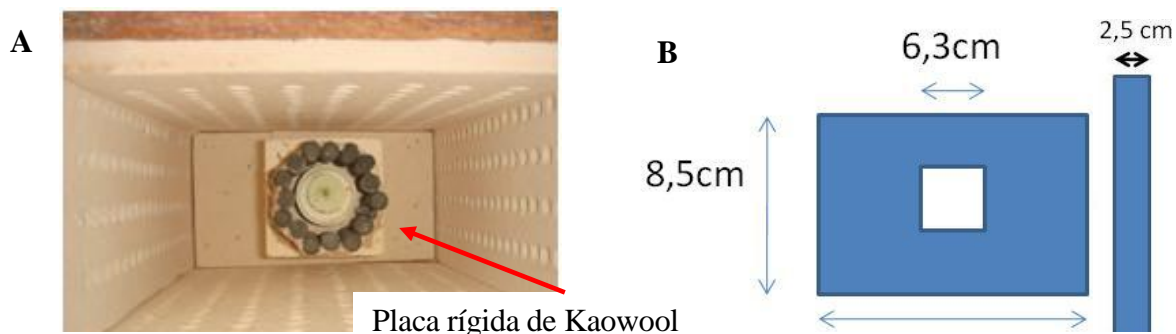


Figura 6.11 A) Situación de la placa de ladrillo refractario B) Dimensiones.

6.5.4. Placas aislantes superiores internas

Justo encima de las 4 placas de soporte de las resistencias y debajo de la tapa metálica, se sustituyeron 4 piezas de ladrillo (Figura 6.12C) por 2 placas rígidas del mismo material que las placas de soporte de las resistencias (Figura 6.12B).

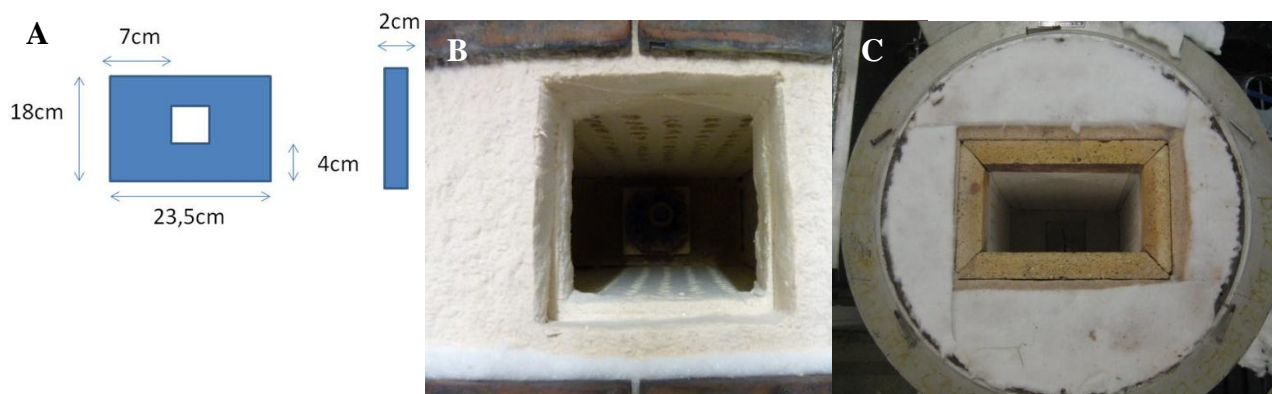


Figura 6.12 A) Dimensiones de las placas superiores internas. B) Vista desde arriba de las placas superiores internas. C) Piezas de ladrillo refractario a sustituir.

Tal como se observa en la Figura 6.12A, donde se especifican las dimensiones de las placas, en el centro se sitúa un hueco a través del cual se podrá observar el proceso de crecimiento. Encima de las 2 placas rígidas Kaowool® y debajo de la tapa metálica, se puso manta de Kaowool® para minimizar las pérdidas de calor por la tapa (Figura 6.12C).

6.5.5. Placa aislante superior externa

Encima de la tapa metálica se situaba una puerta metálica con la típica pieza cerámica interior (Figura 6.13A). Esta puerta se eliminó, y en el hueco que quedaba se situó una placa rígida del mismo material que los soportes de las resistencias, cuyas dimensiones están especificadas en la Figura 6.13B. En el centro de la placa se sitúa el hueco sobre el cual va situada la ventana de cuarzo.

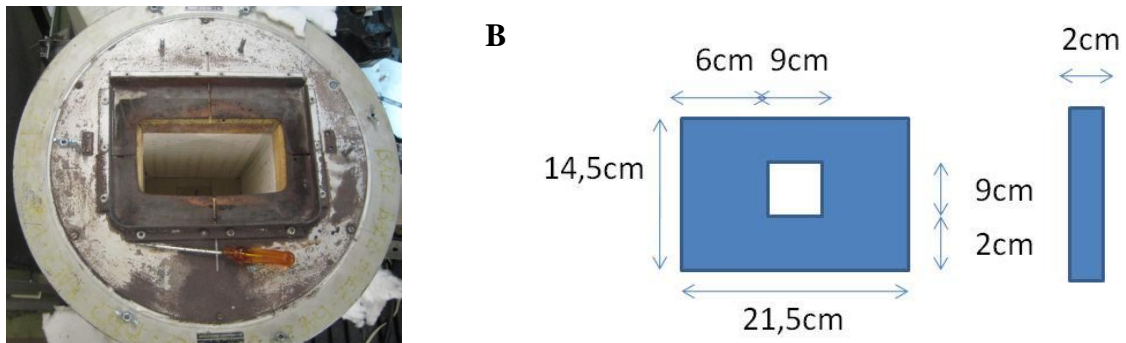


Figura 6.13 A) Tapa del horno. B) Dimensiones de la placa rígida de Kaowool®.

6.5.6. Elemento calefactor

Como elemento calefactor se usó hilo de Kanthal® tipo A1, de diámetro $\phi = 1,5$ mm, de temperatura máxima de trabajo en aire de 1.400 °C, y de un valor de resistencia de $R = 0,8050$ Ω/m . Es una aleación de FeCrAl que se puede comprar en forma de bobinas.

Se cortaron 2 hilos de 3 Ω y 2 de 6 Ω , añadiendo algo de hilo para las conexiones en la parte trasera del horno. Cada uno de los 4 hilos de Kanthal® se bobinó usando un alambre de grosor adecuado como plantilla. Se obtienen 4 bobinas de aproximadamente 1cm de diámetro, las cuales se insertan en las ranuras de las correspondientes placas rígida de Kaowool® (Figura 6.14). Los dos hilos de 6 Ω en los lados grandes y los de 3 Ω en los lados pequeños.



Figura 6.14 Hilo de Kanthal® bobinado y situado en las ranuras troqueladas de las dos placas grandes

6.5.7. Conexiones eléctricas

Las 4 resistencias de hilo de Kanthal® quedan unidas en serie mediante las conexiones eléctricas situadas en la parte trasera del horno (Figura 6.15A). Todas las conexiones han sido recubiertas con funda termoretráctil y con manta de Kaowool® para evitar contactos eléctricos (Figura 6.15A) . El agujero central de la parte trasera se ha tapado con manta de Kaowool® para evitar flujos de calor (Figura 6.15B).

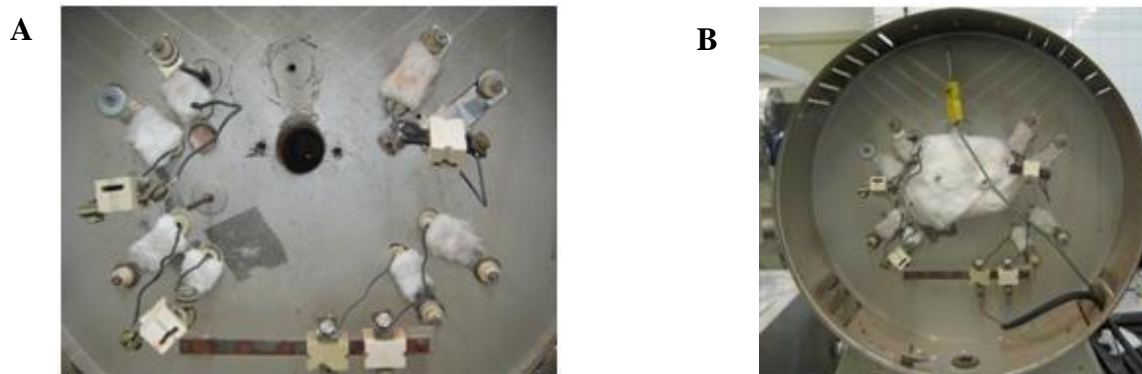


Figura 6.15 A) Conexiones eléctricas traseras de las 4 resistencias. B) Agujero central tapado.

6.5.8. Control de temperatura

Para controlar la temperatura del horno se introduce un termopar tipo K (de temperatura máxima de trabajo de 1200 °C), que al igual que el sistema de calefacción se conecta a un controlador de temperaturas Eurotherm 3208 (Figura 6.16). La peculiaridad de usar este controlador es que

tiene una resolución en el control de la temperatura de 0,1 °C, al contrario que los controladores disponibles en el laboratorio, con una resolución de 1 °C.



Figura 6.16 Controlador de temperaturas Eurotherm 3208.

6.5.9. Ventana óptica del horno

Sobre la placa rígida superior de Kaowool®, (Figura 6.13A), se sitúa la ventana óptica que permitirá visualizar el interior del horno durante el proceso TSMG (Figura 6.17). La ventana es de vidrio de cuarzo, con un pulido óptico y de dimensiones 90 x 90 x 3 mm³.



Figura 6.17 Fotografía del vidrio de cuarzo encima de la placa.

6.5.10. Estudio térmico y calibración del horno

El estudio del gradiente térmico inicial y la calibración final de temperaturas se ha realizado con un termopar tipo K, de 3mm de diámetro y 1 m de longitud, salida de cable de 1 m de longitud, con conector mini y calibrado a 4 temperaturas: 100, 400, 800 y 1150 °C. El objetivo es encontrar o conseguir de alguna manera una zona isoterma lo más grande posible [10], en la que

el gradiente vertical y horizontal sea igual al error experimental al evaluar la temperatura, es decir de 1°C .

Se analiza el gradiente térmico vertical en su punto central y tras encontrar la zona más isoterma se analiza el gradiente radial alrededor de esa zona. Al ser el gradiente radial elevado, se decide introducir una estructura radial que disminuya este gradiente.

Para ello, se aprovecha parte de unas resistencias de SiC en forma de barras rotas. Como la zona isoterma se encuentra a una altura entre 3 y 6 cm sobre la base del horno, se insertan barras de SiC sobre la parte superior de cubo de ladrillo refractario aislante tipo JM-32, sobresaliendo 4cm por encima de éste (Figura 6.18A) y formando un círculo de aproximadamente 3 cm de diámetro (Figura 6.18C).

Con cemento refractario, se tapan los huecos que quedan entre las barras y se fijan entre ellas (Figura 6.18B). En el centro del ladrillo refractario se ha realizado un agujero donde irá alojado el termopar.

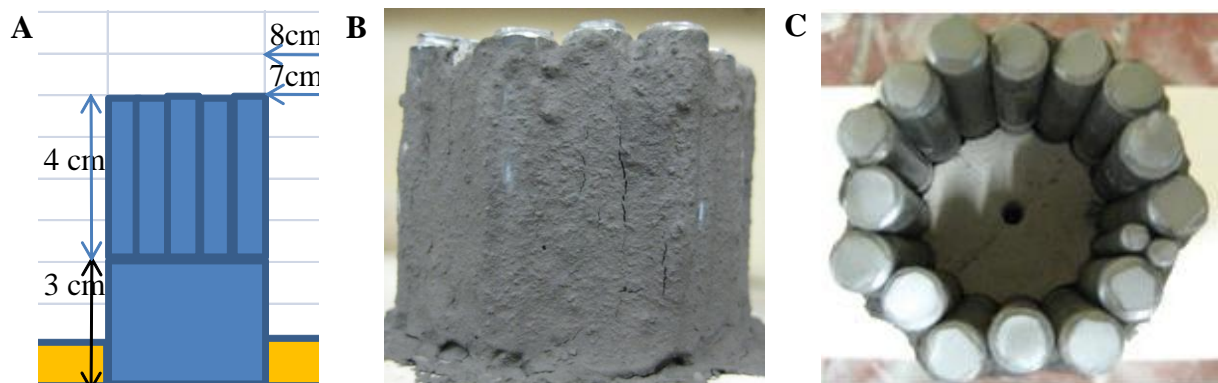


Figura 6.18 A) Soporte muestras nuevo. B) Cemento refractario recubriendo las barras de SiC situadas en la parte superior de un ladrillo refractario. C) Zona interna de SiC.

En la Figura 6.19 se puede apreciar el gradiente térmico vertical y horizontal final desde $y = 3$ cm (la base de las barras de SiC), hasta $y = 8$ cm (justo 1 centímetro por encima de las barras), además de a 1 cm en x y en y . El estudio del gradiente se ha realizado a 1.000°C . En la Figura 6.19, se puede observar cómo se ha conseguido un gradiente térmico de 1°C tanto vertical como horizontal.

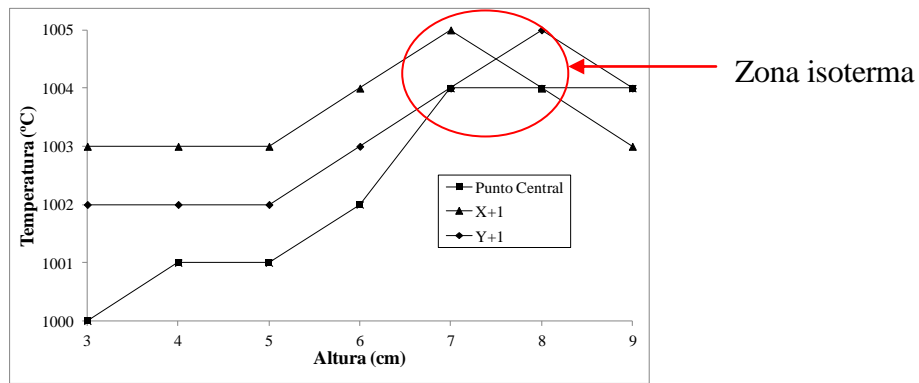


Figura 6.19 Gradiente térmico final e isoterma.

6.5.11. Soporte para los monodominios

Para situar las pastillas de 1 cm de espesor en la posición $z = 7$ cm, se usó una sección de 4 cm de un tubo cerámico de alúmina (Al_2O_3) modelo KER 610 (Figura 6.20C). Encima de este soporte, situamos la base de un crisol roto de alúmina (Figura 6.20A). Entre la pastilla verde y la base situamos trozos de MgO obtenidos mediante pastillas de MgO sinterizadas a 1.200 °C (Figura 6.20B).

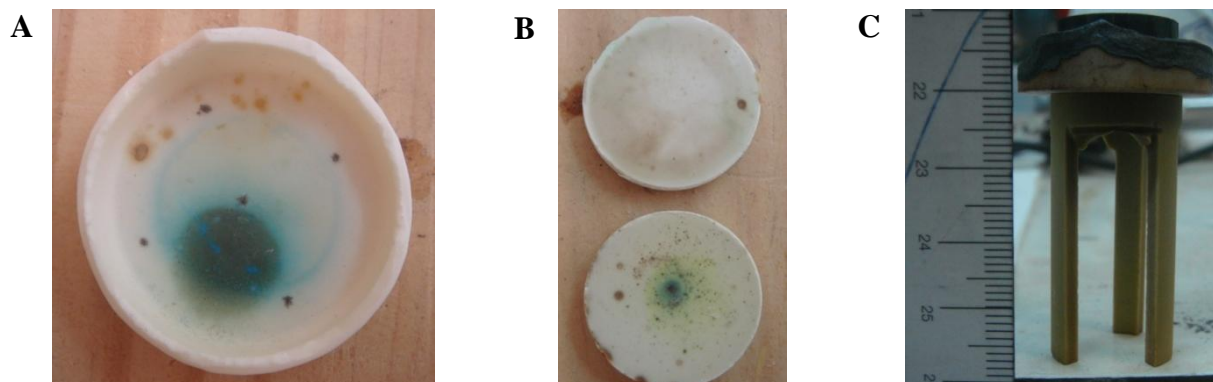


Figura 6.20 A) Base de un crisol de alúmina. B) Pastillas de MgO sinterizadas a 1.200 °C. C) Soporte de alúmina para situar las pastillas a $z = 7$ cm.

6.6. Sistema de grabación del proceso de crecimiento

6.6.1. Iluminación

Para generar la mayor cantidad de luz blanca se usan luces de gran potencia, normalmente halógenas [10]. Esto permite aumentar el contraste al observar el interior del horno mediante vídeo y compensar la excesiva luz generada dentro del horno. En nuestro caso, después de varias

pruebas, finalmente se han acabado usando para el sistema de iluminación 5 bombillas halógenas marca OSRAM, modelo HALOPIN Ref. 66675, de 230 V y conexión G9, de 75 W cada una (Figura 6.21B). Los conectores para dichas bombillas son 5 portalámparas cerámicos modelo G9 (Figura 6.21A).

Las 5 bombillas se encuentran montadas sobre una rejilla de acero, a la cual se le realizó un agujero de 3cm. De manera concéntrica a este agujero se situaron las 5 bombillas. El circuito de conexión de las bombillas a la corriente eléctrica está realizado sobre la rejilla de acero (Figura 6.21A).

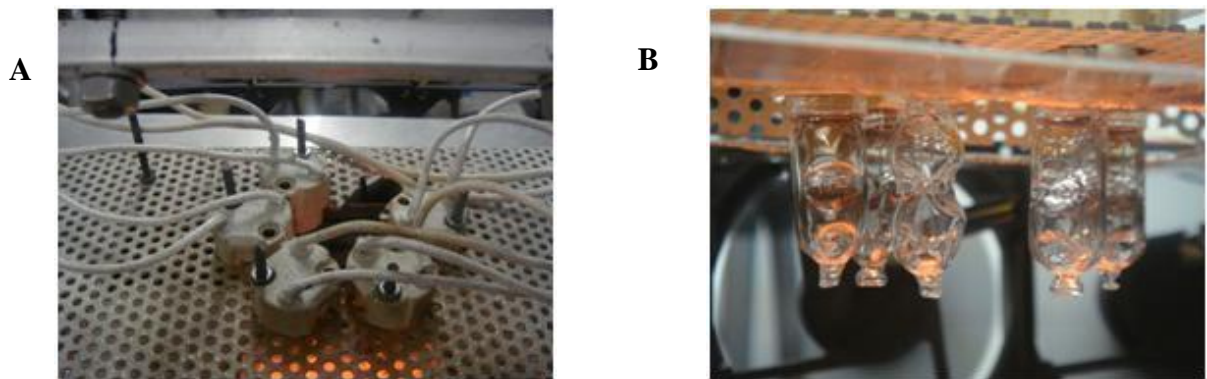


Figura 6.21 A) Imagen de la rejilla donde están los portalámparas cerámicos. B) Imagen de las bombillas halógenas.

6.6.2. Soporte estructural para el sistema de iluminación, refrigeración y espejo óptico

Tras varias pruebas usando unas barras metálicas agujereadas, se ha construido una estructura metálica fijada a la parte superior del horno que da soporte estructural al sistema eléctrico de iluminación, al sistema de refrigeración de las bombillas y al espejo óptico (Figura 6.22).

6.6.3. Sistema de refrigeración externa

Justo encima del vidrio de cuarzo, se midieron, con el termopar tipo K usado hasta ahora, temperaturas de 300 °C. Este es el origen de que las conexiones de las bombillas halógenas fallaran mucho. Para solucionar este problema se añadió un sistema de ventilación formado por 3 ventiladores marca AKASA de 80 x 80 x 25mm³, de 1.800 rpm cada uno (Figura 6.22B),

conectados en paralelo a una fuente de alimentación para PC de 600 W sin regulador de potencia (Figura 6.22A), y enfocados a la zona del sistema de iluminación.

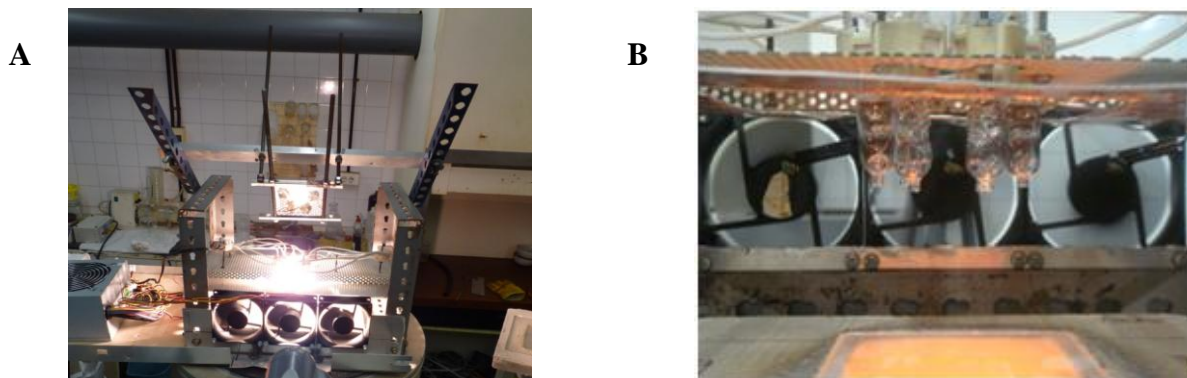


Figura 6.22 A) Estructura metálica de soporte al sistema eléctrico, de iluminación y de refrigeración. **B)** Los 3 ventiladores inyectando aire directamente a las bombillas.

6.6.4. Espejo plano

Ya que nuestra cámara de vídeo no estaba preparada para soportar la temperatura que se genera justo encima del vidrio de cuarzo [10], se planteó la opción de usar un espejo inclinado a 45° respecto de la vertical que permite alejar la cámara de la fuente de calor que podría dañarla y así independizar el sistema de captación del horno.

Con este motivo se ha utilizado un espejo plano de $75 \times 100 \times 3 \text{ mm}^3$ situado a 45° respecto del eje (Figura 6.23). Es un espejo de primera superficie de capa metálica de aluminio TCHSPEC®, de la marca Edmund Industrial Optics, ya que éstos son los más útiles para aplicaciones en las que se pretende producir un giro de 90° en el haz de luz. Este espejo está fijado a la estructura que mantiene la rejilla con las luces (Figura 6.23), de tal manera que se puede regular su altura y posición de manera fácil en los tres ejes.



Figura 6.23 Vidrio óptico fijado a la estructura metálica

6.6.5. Cámara de video

Para poder grabar las imágenes, usamos una cámara de video Canon MV900, de zoom óptico 25X. Con la pantalla LCD de que dispone podemos acceder al menú de opciones de captura y visualización de manera cómoda (Figura 6.24). Esta cámara se conecta mediante un cable *fireware* a la torre del ordenador.



Figura 6.24 Cámara de vídeo Canon MV900 y salida a la torre.

6.6.6. Sistema informático de grabación

Se utilizó un programa basado en MATLAB de un grupo de la UAB que permitía capturar la pantalla donde se estaba visualizando el proceso de crecimiento del monodominio para finalmente montar el vídeo asociado, pero no se consiguió que hiciera las funciones requeridas así que se pasó a usar diferentes programas de *software* libre. En consecuencia, se buscó en INTERNET algún programa de software libre que hiciera una o más de las funciones necesarias para poder grabar el proceso de crecimiento. Tras instalar y probar diversos programas, se seleccionaron 4 programas. El Reloj de Windows era uno de los 4. Este programa permite poner en la pantalla del ordenador un reloj, de manera que al capturar la pantalla nos permitía saber en qué momento del proceso se estaba.

El programa Debut Video Captur v. 1.2, permite ver en la pantalla de un ordenador la imagen recibida por una cámara de video externa y ajustar parámetros de iluminación como el brillo, el contraste o la gamma, etc. Los parámetros se ajustaron siempre a las temperaturas de crecimiento de los monodominios.

El programa Snagit v. 8.2.3. permite realizar una captura de una zona de la pantalla, programar el intervalo de captura y guardar esa captura en el formato que se quiera. En la Figura 6.25 podemos ver una de las capturas realizadas con el programa Snagit v. 8.2.3., donde se observa la ventana del programa Debut Video Captur v. 1.2. y el Reloj de Windows.

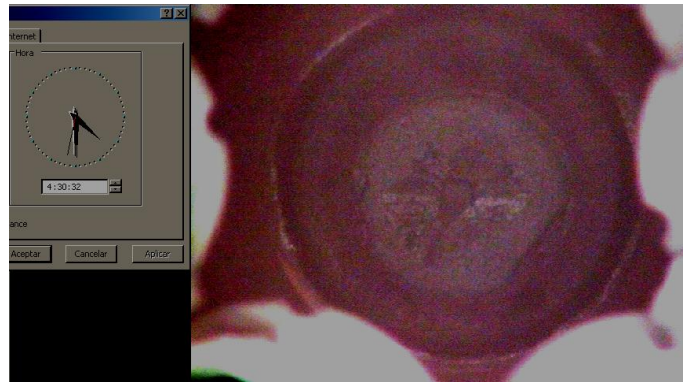


Figura 6.25 Captura realizada mediante el programa Snagit v. 8.2.3. de la ventana del programa Debut Video Captur v. 1.2. donde se observa el Reloj de Windows y la imagen *in-situ* del proceso TSMG.

Por último, con el programa Windows Live Movie Maker v. 14.0.8091.0730, se juntan juntas todas las imágenes capturadas y se genera un vídeo en el formato que más interese.

7. Resultados y discusión

7.1. Barras de NdBCO y semillas de NdBCO

7.1.1. Caracterización del polvo inicial de NdBCO

Para determinar la cristalinidad del polvo de NdBCO preparado y las fases presentes se realizó una caracterización mediante la técnica de difracción de rayos X (*X-ray Diffraction*, XRD) haciendo uso de un difractómetro de polvo de geometría Bragg-Brentano $\Phi/2\Phi$ Siemens D-500 de los CCiTUB. Para analizar el difractograma usamos el programa X'Pert HighScore Plus. El difractograma obtenido para el polvo de NdBaCuO se muestra en la Figura 7.2.

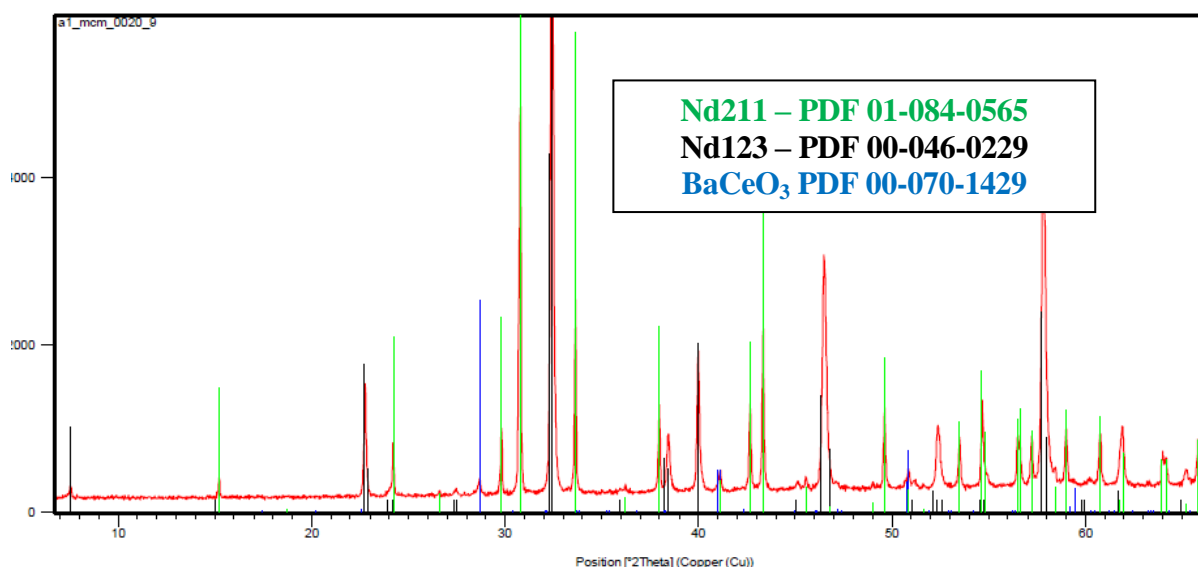


Figura 7.1 Difractograma θ - 2θ del polvo de NdBCO obtenido mediante el método PVA.

Se identifican diversas fases cristalinas: Nd₂₁₁, Nd₁₂₃ y BaCeO₃. De la estrechez de los picos se puede determinar que se ha obtenido un polvo muy cristalino. Cabe comentar que en el análisis de DRX no se han observado picos correspondientes a fases secundarias, aunque esto solo quiere decir que si existieran se encontrarían por debajo del límite de detección de la técnica del 3%.

Mediante microscopía electrónica (*Scanning Electron Microscopy*, SEM) se ha observado el tamaño de partícula y su morfología. Tal como se puede observar en la Figura 7.3, el tamaño de partícula se sitúa alrededor de 1 μm o menos.

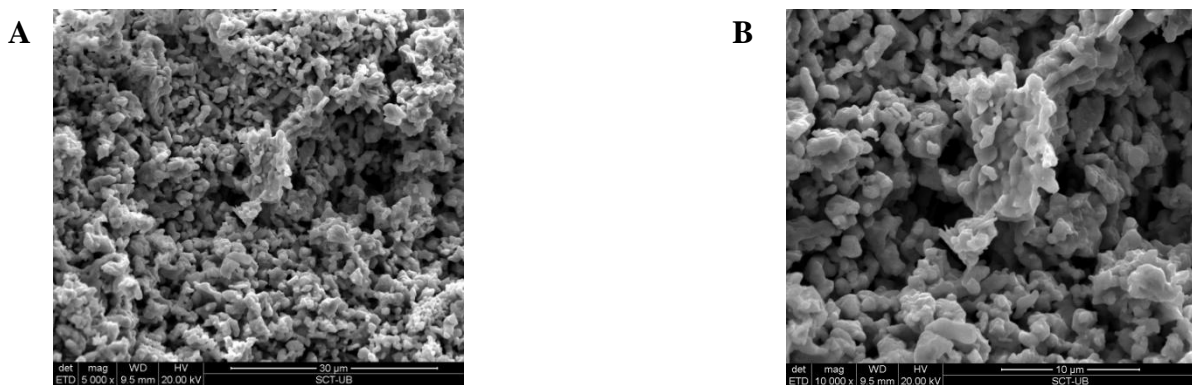


Figura 7.3 Imágenes de SEM del polvo de NdBCO. A) 5000 X. B) 10.000 X.

Para poder observar más en detalle las partículas presentes en el *composite* de NdBCO obtenidas mediante el método PVA, se usó el microscopio de transmisión electrónica (*Transmission electron microscopy*, TEM) del CCiTUB de la UB, en concreto el modelo TEM 300KV Philips CM30. En la Figura 7.4A y B podemos observar cómo esas partículas que anteriormente habíamos dicho que tenían un tamaño alrededor de $1\mu\text{m}$ o menos, están formadas a su vez por la aglomeración de partículas con un tamaño de apenas unos 30-40 nm. Esta observación nos permite corroborar la afirmación de que el método PVA nos ha permitido obtener un tamaño de partícula nanométrico.

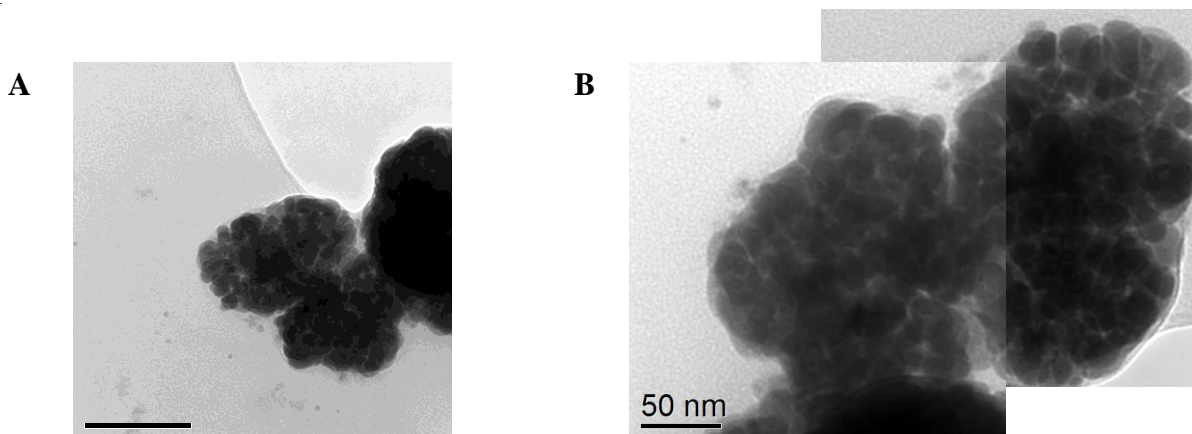


Figura 7.4 Imágenes de TEM del *composite* $\text{Nd}_{211}\text{-Nd}_{123}$ sintetizado mediante el método PVA. Condiciones de medida: A) 35.000 X. B) 81.000 X.

7.1.2. Caracterización de barras de NdBCO obtenidas

En la Figura 7.5 podemos ver una de las barras de NdBCO que se obtuvieron mediante el método de crecimiento direccional, haciendo uso de un horno tipo Bridgman. Como se puede

apreciar, el grosor es menor en la zona A de la Figura 7.5 ya que esta zona es la que está inicialmente a $T > T_p$ y por lo tanto, al estar en estado semisólido y colgando, disminuye su diámetro. En la intersección entre A y B es donde se sitúa el menisco que caracteriza a estas barras[22], y donde teóricamente se da inicialmente el crecimiento competitivo de muchos granos para finalmente solo quedar uno.

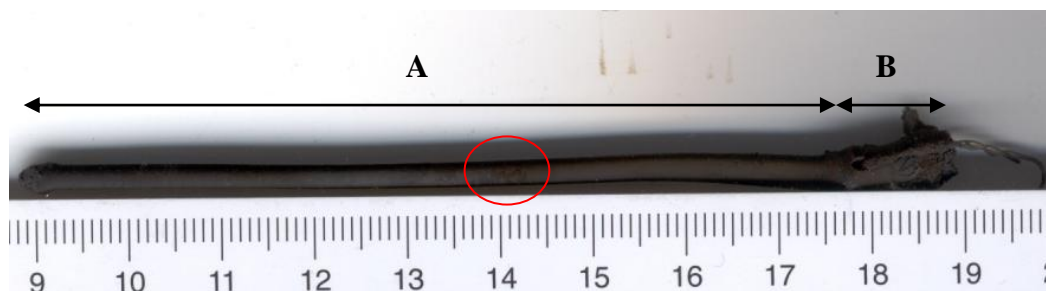


Figura 7.5 Barra de NdBCO obtenida mediante un horno tipo Bridgman.

En la zona B de la Figura 7.5 se aprecia el hilo de Pt que atraviesa la muestra y con el que se sustenta durante el proceso.

En la Figura 7.6 podemos ver la barra de NdBCO de manera longitudinal cortada longitudinalmente en dos trozos. Observamos en la zona de inicio que aparecen muchas grietas en multitud de direcciones y que progresivamente van desapareciendo. Esto podría indicar que hemos pasado de la zona de competición a la zona de crecimiento orientado. Pero al final de este trozo inicial hay un desajuste (círculo rojo de la Figura 7.5) y se insinúa de nuevo una competición entre granos, que no debería existir en este punto.

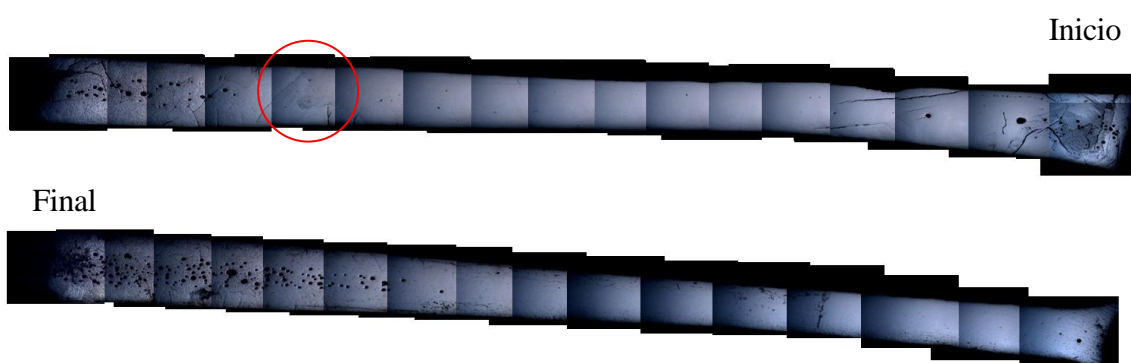


Figura 7.6 Sección longitudinal de la barra Bridgman presentada en la figura anterior.

De nuevo, una vez eliminado el problema de ese segundo punto de competición entre granos, pasamos en teoría a una situación de crecimiento orientado. Normalmente al final de la barra se genera una zona donde se acumula líquido que no ha reaccionado [25]. No observamos ninguna zona extensa donde se aprecian grietas situadas aproximadamente haciendo un ángulo de 45° con el eje de la barra [17][20][25], por lo que esta barra no está bien orientada, y de la cual no se podrían obtener semillas válidas.

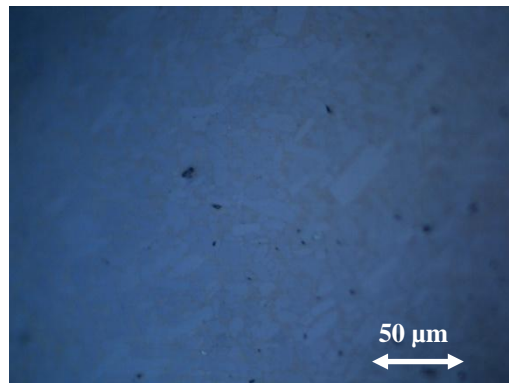


Figura 7.7 Tamaño de partículas Nd_{211} dentro de la fase Nd_{123} , de una muestra obtenida mediante el proceso de crecimiento direccional tipo Bridgman.

En la Figura 7.7 vemos que hay una gran acumulación de partículas de Nd_{211} , todas presentando una forma acicular [27], dentro de la fase Nd_{123} , morfología típica de las partículas de la fase 211 cuando se usa CeO_2 como aditivo. La elevada velocidad de crecimiento en las muestras obtenidas mediante el método Bridgman provoca una elevada concentración de partículas Nd_{211} .

Debido a que las barras se rompían al realizar el agujero en un extremo con mucha facilidad, o en algún caso se rompían durante el tratamiento térmico, o al intentar obtener semillas, éstas no eran de calidad y se decidió usar monocristales de MgO como semillas.

7.2. Muestras másicas de YBCO obtenidas

7.2.1. Estudio sobre la velocidad de enfriamiento (V_e)

Teniendo en cuenta el esquema del tratamiento térmico de la Figura 6.8, se empezó por evaluar el factor de la V_e (Tabla 7-1). Los valores de T_1 y T_2 se escogieron inicialmente teniendo en

cuenta que la T_p del YBCO está sobre $1.010\text{ }^\circ\text{C}$. El objetivo es, como mínimo, observar una nucleación desde la semilla y, si puede ser, observar el esquema de la Figura 4.16.

En la Figura 7.8 podemos ver la superficie pulida de las muestras de TSMG con T1 y T2 de 1.015 y $1.005\text{ }^\circ\text{C}$ y con V_e de $0,1$ y $0,2\text{ }^\circ\text{C/h}$ para la Figura 7.8 A y B, respectivamente. En ambas muestras obtenidas, se observa una nucleación desde la semilla, aunque no es de calidad. Se escogió la $V_e = 0,2\text{ }^\circ\text{C/h}$ por generar menos núcleos.

Tabla 7-1 Condiciones iniciales de T1, T2 y V_e aplicadas a las muestras de TSMG.

T1 ($^\circ\text{C}$)	T2 ($^\circ\text{C}$)	V_e ($^\circ\text{C/h}$)
1.015	1.005	0,1
1.015	1.005	0,2
1.015	1.005	0,4

También cabe destacar que en ambas muestras se observan macrogrietas, las cuales son paralelas a los planos ab. En un dominio típico de 4 a-GS y 1 c-GS, no deberían observarse en superficie, ya que son paralelas al plano ab y este plano es paralelo a la superficie.

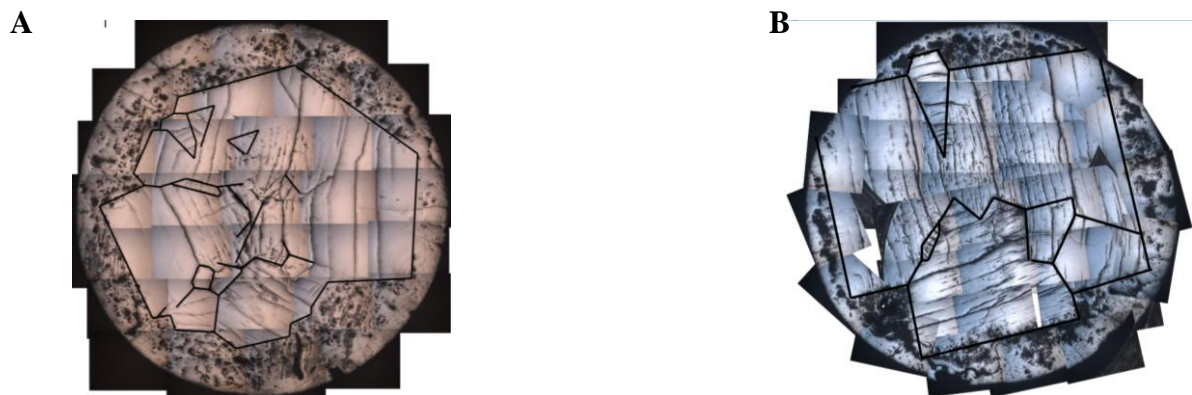


Figura 7.8 Macrográficas de las superficies pulidas de las muestras de TSMG con T1 y T2 de 1.015 y $1.005\text{ }^\circ\text{C}$ respectivamente, y de V_e de **A)** $0,1\text{ }^\circ\text{C/h}$ **B)** $0,2\text{ }^\circ\text{C/h}$.

totalmente optimizadas las condiciones. A partir de ahora usaremos esta observación de las macrogrietas para evaluar la calidad de las piezas obtenidas a la vez que determinaremos la presencia de los dominios. Es de destacar que, en ambos casos, es factible llegar a piezas másicas de $1,9\text{ cm}$ de ancho, ya que los diferentes polidominios llenan casi por completo la superficie.

Si nos vamos a la microestructura, uno de los aspectos que se observa en la muestra con T1 y T2 de 1.015 y 1.005 °C y $V_e = 0,2$ °C/h y que se observa con todas las muestras, es la aparición de micro y macrosegregaciones de partículas aciculares de Y_{211} dentro de la fase Y_{123} , tal como se puede observar en la Figura 7.9. Son debidas a muchos aspectos. En el caso de la Figura 7.9, esas zonas redondeas sin apenas partículas Y_{211} son debidas a la formación de poros, mediante las Reacciones 7.1 y 7.2 durante el proceso de fusión. Estos poros puede acomodar líquido dentro y al producirse el enfriamiento posterior, la fase líquida retenida dentro reacciona completamente con la fase Y_{211} , para formar la fase Y_{123} [16].

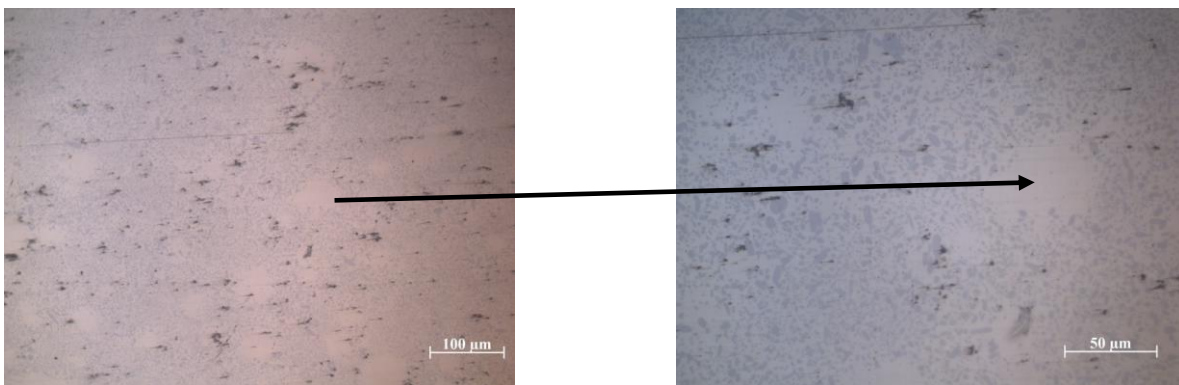


Figura 7.9 Imágenes de MO de la microestructura dentro de uno de los dominios. Partículas aciculares de la fase Y_{211} dentro de la fase Y_{123} . Muestra con T1, T2 y V_e de 1.015, 1.005 °C y 0,2 °C/h.

Otro aspecto importante que se observa en la microestructura de la muestra con T1 y T2 de 1.015 y 1.005 °C y $V_e = 0,2$ °C/h, y que de nuevo es un característica que se observa en muchas muestras, es la aparición de fases secundarias normalmente en la zona de unión de dominios.

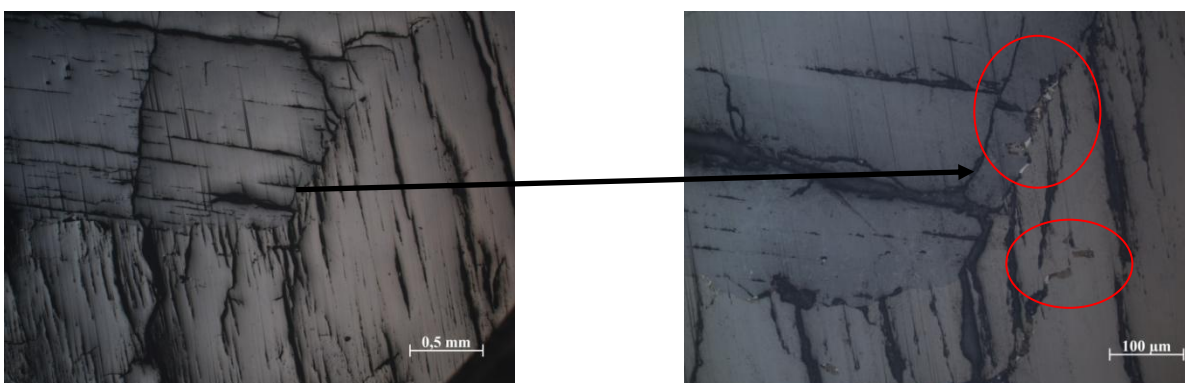
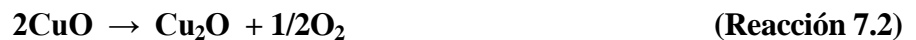


Figura 7.10 Imagen de MO de la microestructura entre dos dominios de la muestra con T1, T2 y V_e de 1.015, 1.005 °C y 0,2 °C/h.

En la Figura 7.10 podemos observar, en la confluencia de los dos dominios, la aparición, justo dentro del límite, de unas fases que bajo MO tienen una morfología totalmente diferente, aunque también se observa en este caso dentro del propio dominio. En la Figura 7.11 podemos ver una sección transversal de la muestra. De nuevo, una peculiaridad de las muestras de tipo TSMG, es la aparición de burbujas, cuya concentración aumenta cuanto más nos alejamos de la semilla. La formación de estas burbujas viene determinada por las Reacciones 7.1 y 7.2[16]:



El gas de las regiones externas de la pieza puede difundir lo suficiente para poder liberarse, el problema es el gas que se genera en la parte interior, que es atrapado lo que acaba formando poros.

Base pieza

Superficie pieza



Figura 7.11 Sección transversal de la muestra con T1, T2 y V_e de 1.015, 1.005 °C y 0,2 °C/h. Se observa un aumento del número de burbujas conforme nos alejamos de la semilla.

Por lo tanto, en un principio la ventana de crecimiento se definió con los siguientes parámetros: T1, T2 y V_e de 1.015, 1.005 °C y 0,2 °C/h.

7.2.2. Estudio sobre la ventana de crecimiento

7.2.2.1. T1 a 1.010 °C, T2 a 1.000 °C, V_e 0,2 °C/h.

La primera variación de la ventana planteada fue disminuir la T1 y T2 de 1.015 a 1.010 °C y de 1.005 a 1.000 °C respectivamente manteniendo V_e en 0,2 °C/h. Tal como se puede observar en la Figura 7.12A, el dominio que se genera debajo de la semilla de MgO está girado 45°. El uso de MgO como semilla conlleva, para un determinado valor de ΔT y/o para un mejor ajuste, que el

domino que nuclea se gire 45° respecto del eje de la semilla (Figura 6.7). No obstante, también se observa cómo el crecimiento que se genera no tiene forma de cuadrado debido a la formación de 4 sectores a-GS, sino que parece más una estructura parecida a la Figura 6.6, en la que teóricamente se observan 2 sectores a-GS y 2 sectores c-GS en superficie.

Teniendo en cuenta que se bajaba de T_1 a 1.015 a 1.010 $^\circ\text{C}$, eso suponía un subenfriamiento inicial superior a los experimentos realizados anteriormente, lo que podría explicar este primer avance. Uno de los problemas del uso de MgO es que la ventana de crecimiento es mucho más pequeña que con semillas tipo REBCO [40], por lo que puede que con este cambio sea mucho más ajustada.

En la Figura 7.12B se puede apreciar la formación, en principio, de dos c-GS, ya que éstos son más largos y están enfrentados, mientras que para los otros dos no queda tan clara su formación.

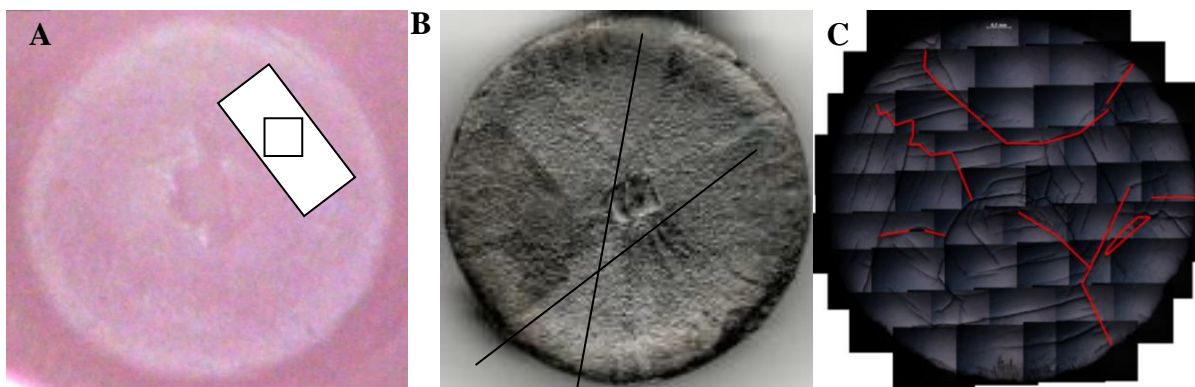


Figura 7.12 Muestra de YBCO con semilla de MgO, a T_1 , T_2 y V_e de 1.010, 1.000 $^\circ\text{C}$ y 0,2 $^\circ\text{C}$. Dominio de YBCO debajo de la semilla de MgO girado 45° . **A)** Fotograma obtenido del vídeo. **B)** Superficie obtenida. **C)** Superficie después de pulida.

En la Figura 7.12C queda claro que la mayoría son sectores tipo c-GS, ya que presentan macrogrietas en superficie. Es la primera muestra de TSMG que parece empezar un crecimiento orientado teórico, pero al final del proceso, tal como se ve en el vídeo, aparecen otros núcleos fuera de la semilla. Si nos fijamos en la sección transversal (Figura 7.13), al igual que en la Figura 7.11 se puede apreciar la existencia de un aumento en la formación de burbujas de aire atrapadas conforme nos alejamos de la superficie y de la semilla.

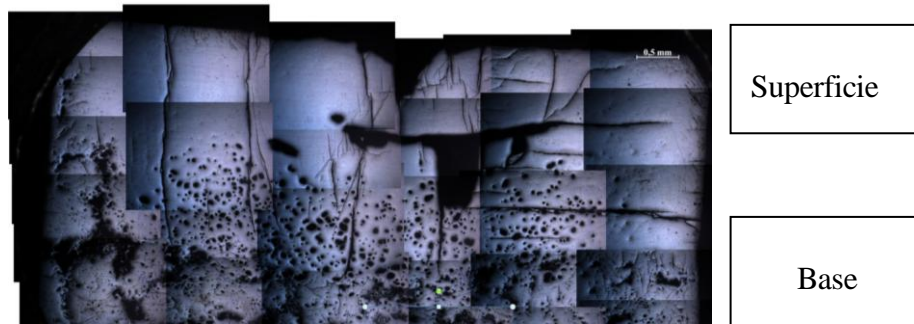


Figura 7.13 Sección transversal de la muestra de YBCO con semilla de MgO, a T1, T2 y V_e de 1.010, 1.000 °C y 0,2 °C.

Sobre el tamaño de las partículas de Y_{211} dentro de la fase Y_{123} , básicamente tenemos los mismos resultados, que son los esperables en todas las muestras. Partículas aciculares, de tamaños como mucho de 10 μm , y partículas de tamaño submicrómetro (Figura 7.14).

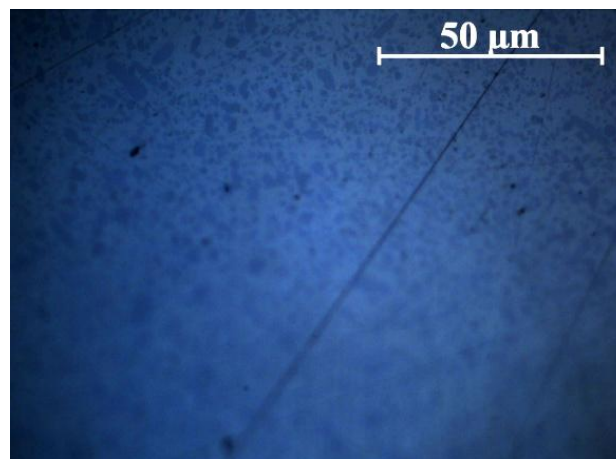


Figura 7.14 Imagen de MO. Tipo y distribución de partículas Y_{211} dentro de la fase Y_{123} dentro de un dominio para la muestra de YBCO con semilla de MgO, a T1, T2 y V_e de 1.010, 1.000 °C y 0,2 °C/h.

En la Figura 7.15 se puede observar cómo, con MO y luz polarizada, se observa una diferente coloración de la fase Y_{123} , que se corresponde con una diferente orientación cristalina, lo que podríamos asociar a un cambio de sector de crecimiento o de dominio. Además, las macrogrietas ayudan a determinar la presencia de dominios. No obstante, lo que no se aprecia en ninguna de las muestras, (ver Figura 7.15 como ejemplo), es la aparición de subgranos (*Subgrain*, SG) dentro de un mismo GS, lo que podría estar relacionado con la velocidad de enfriamiento tan baja aplicada, de solo 0,2°C[52].

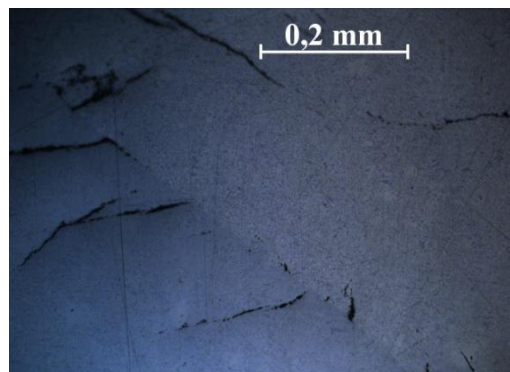


Figura 7.15 Imagen de MO sobre dos dominios para la muestra de YBCO con semilla de MgO, a T_1 , T_2 y V_e de 1.010, 1.000 °C y 0,2 °C.

Se repitieron las mismas condiciones de T_1 , T_2 y V_e de 1.010, 1.000 °C y 0,2 °C/h respectivamente, y, aunque no se obtuvo una imagen clara de vídeo, se obtuvieron unos resultados parecidos a los obtenidos hasta este momento. De nuevo, se observa una nucleación de dominios desde la semilla (Figura 7.16A), la formación de fases secundarias entre los límites de dominio (Figura 7.16B) y macrosegregación de las partículas de Y_{211} dentro de la fase Y_{123} (Figura 7.16C).

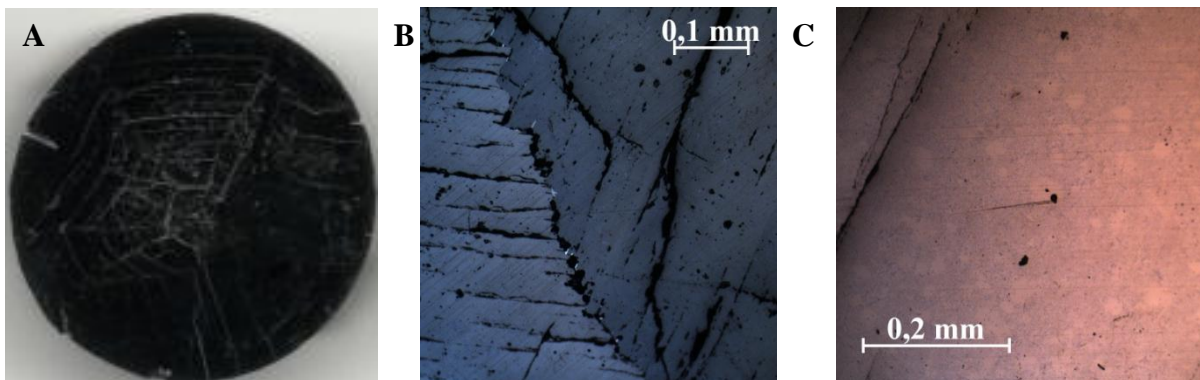


Figura 7.16 Repetición de la muestra de YBCO con semilla de MgO, a T_1 , T_2 y V_e de 1010, 1000 °C y 0,2 °C/h. **A)** Superficie pulida. **B)** Límite entre dominios. **C)** Macrosegregación de partículas Y_{211} .

7.2.2.2. T1 a 1.010 °C, T2 a 1.005 °C y V_e 0,2 °C/h.

La segunda variación de la ventana planteada fue disminuir la T1 de 1.015 a 1.010 °C pero mantener T2 a 1005 °C, lo que reduce la ventana de crecimiento a solo 5 °C, manteniendo V_e en 0,2 °C/h.

De nuevo, tal como se puede observar en la Figura 7.17A, se observa la formación de un dominio de crecimiento, girado 45° respecto de la semilla y con aparente forma de rectángulo. Al observar la superficie pulida (Figura 7.17B) se observa crecimiento en toda la superficie y se intuye la forma típica de dos c-GS y 2 a-GS.

Al igual que en la mayoría de las muestras, claramente se puede apreciar el frente de crecimiento plano característico de esta reacción peritética, si observamos una frontera entre el propio dominio y la fase líquida (Figura 7.17C). En otras muestras no es tan marcado, posiblemente por el momento en el que se apaga el TT.

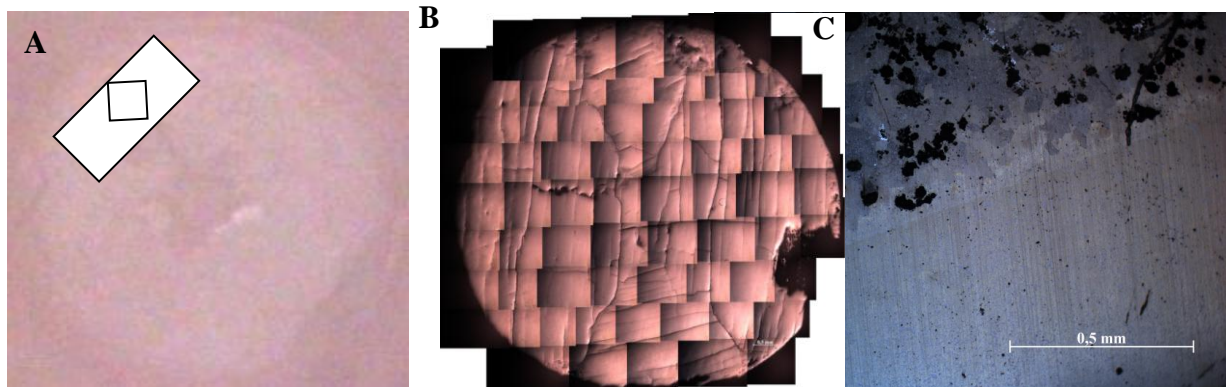


Figura 7.17 Muestra de YBCO con semilla de MgO, a T1, T2 y V_e de 1010, 1005 °C y 0,2 °C. A) Macrografía del momento inicial del TSMG. B) Superficie pulida. C) Límite entre dominio y fase líquida.

Se repitieron estas mismas condiciones de nuevo, T1, T2 y V_e de 1.010, 1.005 °C y 0,2 °C, respectivamente. En este caso no se obtuvo un crecimiento directamente desde la semilla, ya que en el vídeo parece formarse fuera de la semilla. En la Figura 7.18A es la primera vez que observamos la aparición de subsectores [Ref.] de crecimiento en la muestra sin tratar. No

obstante, al pulir la muestra seguimos observando las macrogrietas en la superficie, indicativo de que solo hemos tenido c-GS (Figura 7.18B).

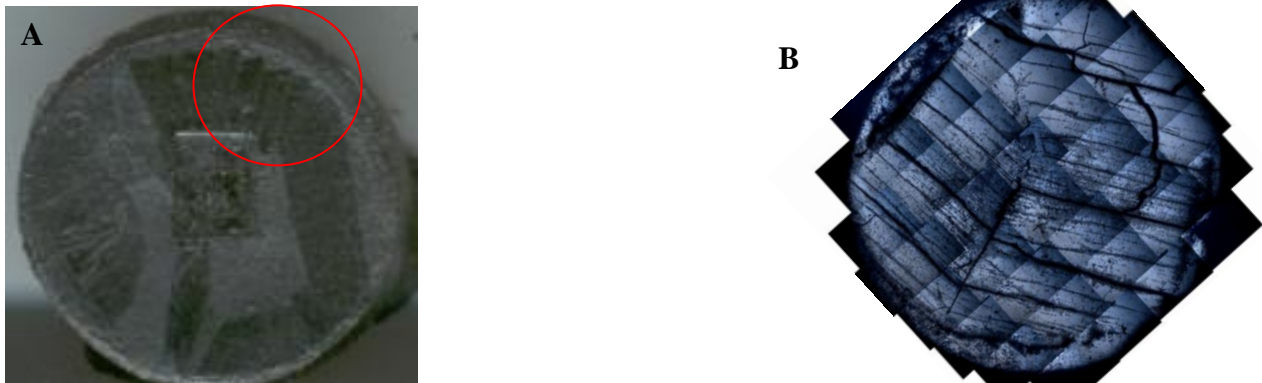


Figura 7.18 Muestra de YBCO con semilla de MgO, a T1, T2 y V_e de 1010, 1005 °C y 0,2 °C/h, repetición. A) Macrografía superficie sin pulir. B) Micrografía obtenida por MO de la superficie pulida.

7.2.2.3. T1 a 1.010 °C, T2 a 1.007 °C y V_e 0,2 °C/h.

La siguiente variación de la ventana planteada fue seguir manteniendo T1 a 1.010 °C pero T2 a 1007 °C, lo que reduce la ventana de crecimiento a solo 3 °C, manteniendo V_e en 0,2 °C/h.

De nuevo, en la Figura 7.19A, observamos la formación de un dominio girado 45° respecto de la semilla de MgO. No obstante se deteriora el crecimiento de ese dominio, apareciendo otros dominios. En la Figura 7.19B se observa claramente subsectores.

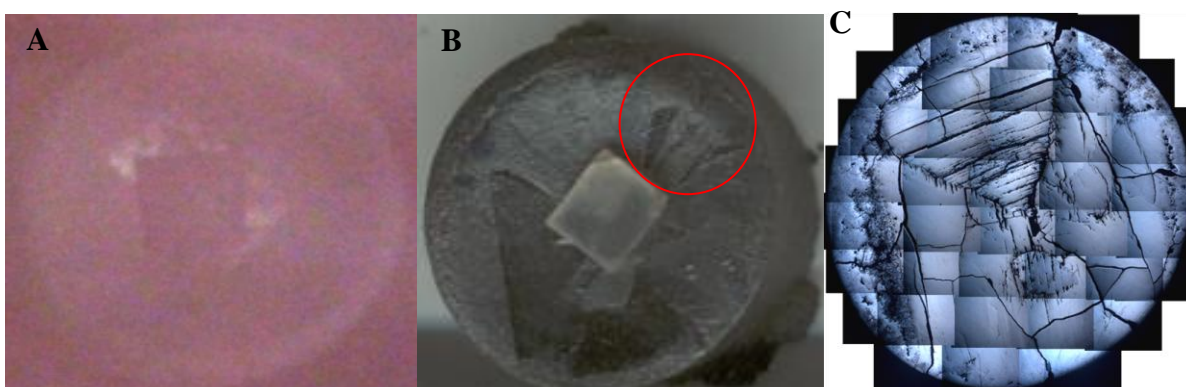


Figura 7.19 Muestra de YBCO con semilla de MgO, a T1, T2 y V_e de 1.010 °C, 1.007 °C y 0,2 °C/h. A) Captura del momento inicial en el vídeo. B) Superficie sin pulir. C) Superficie pulida.

Cuando observamos la superficie pulida Figura 7.19C, queda claro que es de las muestras en las que se ha observado mayor formación de sectores a-GS ya que solo en uno de los sectores se observan claramente macrogrietas en la superficie, por lo que podríamos suponer que corresponde a un sector c-GS.

7.2.2.4. T1 a 1.010 °C, T2 a 1.009 °C y V_e 0,2 °C/h.

Vistos los resultados que confirman el hecho de que la ventana de crecimiento cuando se usan semillas de MgO es muy pequeña [40], se redujo aún más la ventana. En este experimento se mantuvo T1 a 1.010 °C pero T2 a 1.009 °C, lo que reduce la ventana de crecimiento a solo 1 °C, manteniendo V_e en 0,2 °C/h.

Tal como se observa en la Figura 7.20A, ahora la forma del dominio formado justo debajo de la semilla, no está girado 45° y pasa a ser cuadrado. En la Figura 7.20B se observa cómo claramente tenemos un polidominio. En la Figura 7.20C, observamos cómo los dominios formados han crecido a partir de la semilla, aunque no todos eran del tipo a-GS, ya que se observan macrogrietas en la superficie solo en algunos.

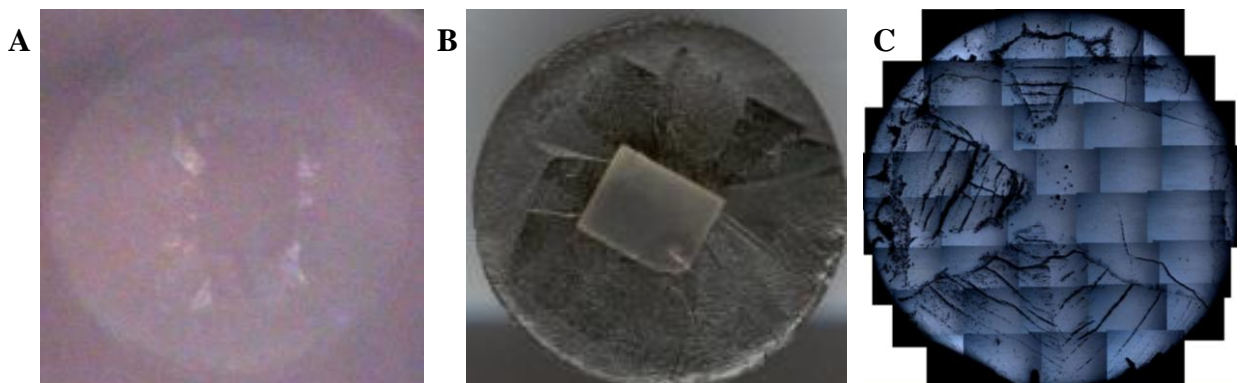


Figura 7.20 Muestra de YBCO con semilla de MgO, a T1, T2 y V_e de 1.010, 1.009 °C y 0,2 °C/h . A) Captura inicial del vídeo. B) Superficie sin pulir. C) Superficie pulida.

7.2.3. Estudio sobre el tamaño máximo

Se prepararon dos muestras de 2,5-2,6 cm de diámetro y 1cm de altura en vez de las típicas de 1,8-1,9 cm de diámetro. Las condiciones aplicadas serían T1 de 1.010 °C, T2 de 1.005 °C y V_e en 0,2 °C/h.



Figura 7.21 MO de la superficie pulida de las muestras con T1, T2 y Ve de 1.010, 1.005 °C y 0,2 °C/h. Muestra A) y B).

Se puede observar claramente en la Figura 7.21 cómo se han obtenido muestras de hasta 2,5-2,6 cm de diámetro ya que la superficie de las dos muestras preparadas están casi completamente crecidas, además de que el crecimiento claramente se ha originado en la semilla aunque en ningún caso ha sido tan bueno como en anteriores casos.

Seguimos observando macrogrietas en todos los dominios formados, por lo que no son a-GS sino en principio c-GS.

Un aspecto que faltaba por observar, y que normalmente en las muestras crecidas mediante el proceso TSMG se observa, era la macrosegregación debida al aumento de ΔT , ya que como V_c es 0,2 °C/h, y progresivamente la T de la muestra va disminuyendo, ΔT va aumentando.

La Figura 7.22 corresponde al rectángulo de la Figura 7.21. La derecha de Figura 7.22 corresponde a una zona donde no hay casi partículas de Y_{211} dentro de la fase Y_{123} , zona justo debajo o cerca de la semilla.

Esto es debido, entre otros factores, a un subenfriamiento pequeño, lo que conlleva que el radio crítico de nucleación sea grande y, por lo tanto, solo se capturen partículas grandes. Al aumentar el subenfriamiento (izquierda de la imagen), el radio crítico disminuye, por lo que más partículas quedan atrapadas por el frente de crecimiento[18][53].

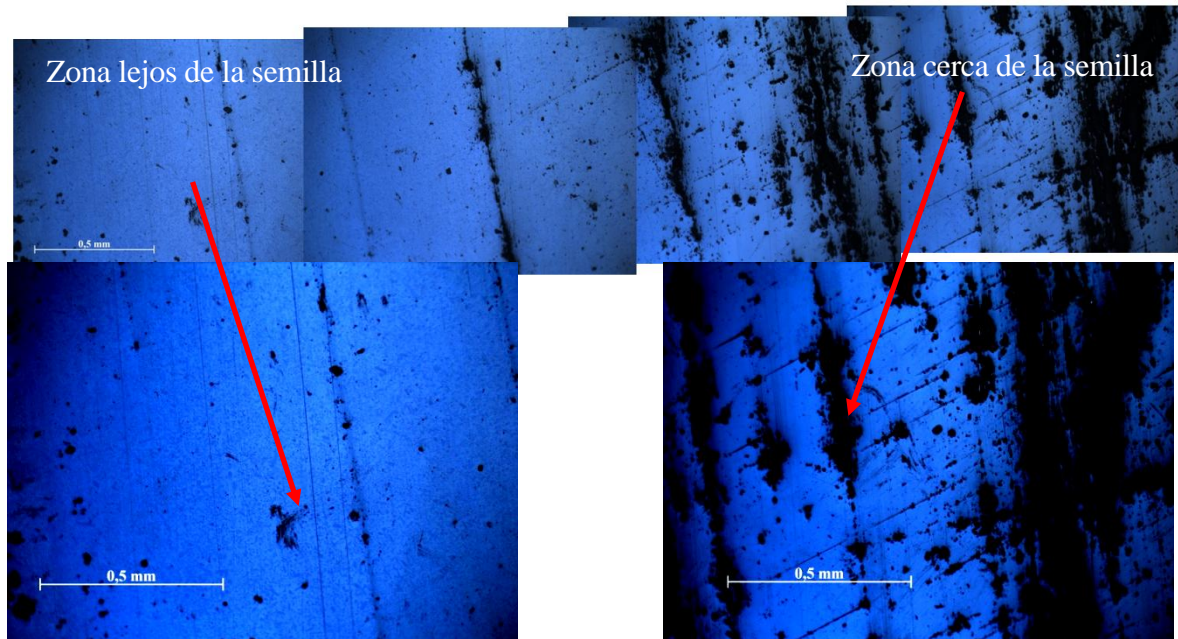


Figura 7.22 Imágenes de MO con luz polarizada de la superficie pulida de una muestra de TSMG con los parámetros T_1 , T_2 y V_e de 1.010, 1.005 °C y 0,2 °C/h.

Debido al mecanismo de crecimiento de los monodominios de Y_{123} mediante el proceso TSMG deberíamos de encontrar partículas de la fase Y_{211} atrapadas además de poder observar diversas partículas como $BaCeO_3$ debido a que usaremos $CeO_2 \cdot nH_2O$ como aditivo. Las partículas de la fase Y_{211} que nos encontramos tiene una geometría acicular o esférica, como en todos los casos.

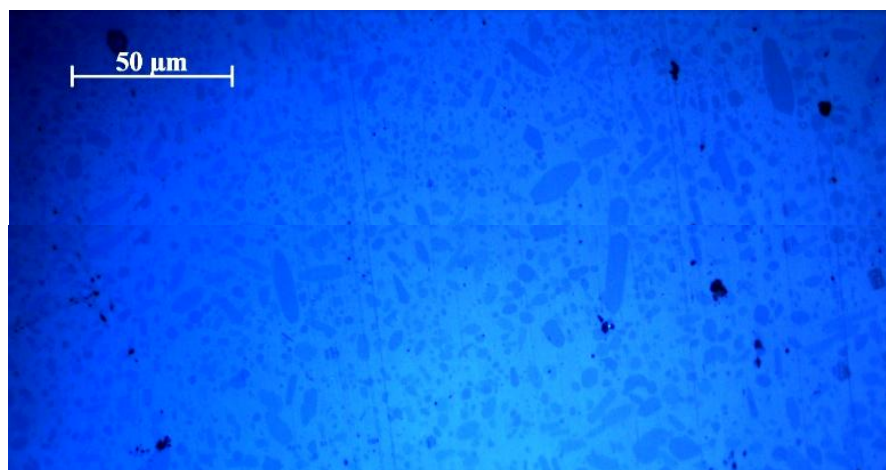


Figura 7.23 Imagen de MO dentro de un sector de la muestra TSMG24. Dentro de la matriz de Y_{123} se observa partículas de un tamaño heterogéneo, presumiblemente Y_{211} .

El tamaño de las partículas Y_{211} es parecido al que se puede encontrar en la bibliografía encontrando partículas con un tamaño máximo de entre 1-25 μm (Figura 7.23)[16].

Con el uso del SEM somos capaces de identificar la presencia de las diferentes fases y partículas presentes en la matriz Y123. Con los electrones retrodispersados (*Back scattered electrons*, BSE) podemos localizar su presencia debido a la variación en el peso atómico (mayor peso atómico, mayor número de electrones retrodispersados y mas brillante es la fase o la partícula). Con los rayos X generados por cada elemento podemos determinar cualitativamente la composición de las diferentes fases y partículas mediante la *energy dispersive spectroscopy* o EDS. Ya que el microscopio electrónico usado dispone de un patronaje interno y ajuste con matriz, podemos obtener una composición semi-cuantitativa correspondiente a cada fase.

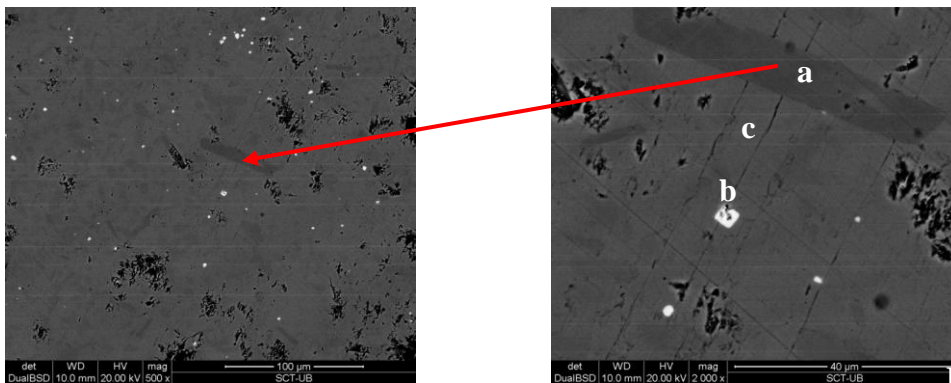


Figura 7.24 Imagen de SEM de electrones retrodispersados, de la muestra T1, T2 y V_e de 1.010, ± 1.005 °C y 0,2 °C/h. a) Y_{211} , b) Y_{123} y c) $BaCeO_3$.

de la fase Y_{123} , indicada con la letra (b). Las partículas que en la Figura 7.24 aparecen más oscuras corresponden a la fase Y_{211} (a), mientras que las partículas más brillantes y con aparente forma cuadrada corresponden a la fase $BaCeO_3$ (c).

En el caso de la Figura 7.25 se observan claramente tres fases. La fase (a) corresponde a la fase Y_{123} . La fase (b) es $BaCuO_2$, mientras que la fase (c), de forma cuadrada, son partículas de $BaCeO_3$. La presencia de estos ceriados puede ser altamente beneficiosa, ya que son partículas de pequeño tamaño que pueden ayudar al anclaje de los vórtices, mejorando las prestaciones del material. Las partículas Y_{211} tienen un tamaño considerable, lo que podría ser indicativo de que alguna etapa del tratamiento térmico podría ser acortada.

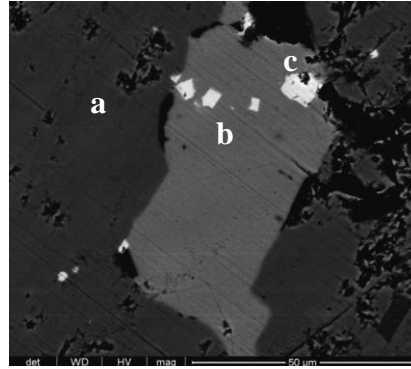


Figura 7.25 Imagen de SEM de electrones retrodispersados, de la muestra T1, T2 y V_e de 1.010, 1.005 °C y 0,2 °C/h. a) Y_{123} , b) $BaCuO_2$ y c) $BaCeO_3$.

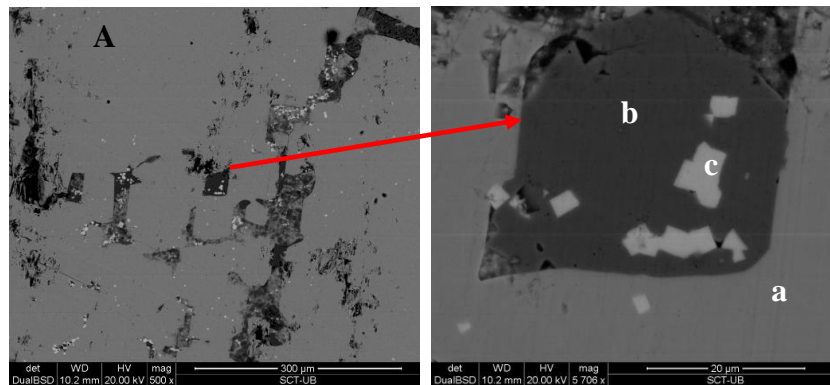


Figura 7.26 Imagen de SEM de electrones retrodispersados, de la muestra T1, T2 y V_e de 1.010, 1.005 °C y 0,2 °C/h. a) Y_{123} , b) CuO y c) $BaCeO_3$.

En la Figura 7.26 se pueden observar dos tipos de fases secundarias típicas del proceso TSMG. La fase (a) corresponde a la fase Y_{123} , la fase (c) en forma de partículas de forma cúbica son partículas $BaCeO_3$, mientras que la fase (b) corresponde a la fase CuO . Ambas fases son parte del líquido que ha podido quedar atrapado.

7.2.4. Uso de semillas de NdBCO

Se creció una muestra con los parámetros T1, T2 y V_e de 1.010, 1.005 °C y 0,2 °C/h respectivamente, pero con una semilla de NdBCO que no estaba en buenas condiciones.

Tal como se puede observar en la Figura 7.27A, se aprecia la formación de un polidominio debajo de la semilla, hecho que queda confirmado en la Figura 7.27C por la presencia de macrogrietas en diferentes orientaciones. No obstante, sí se aprecia, dentro del círculo rojo

Figura 7.27A, B y C, la formación clara de una de las esquinas características de un monodominio perfecto de 4 sectores a-GS superficiales. En la Figura 7.27B se observa como ese dominio ha mantenido su forma perfectamente durante el crecimiento y en la Figura 7.27C, como ese dominio no presenta macrogrietas, lo que quiere decir que corresponde a dos a-GS.

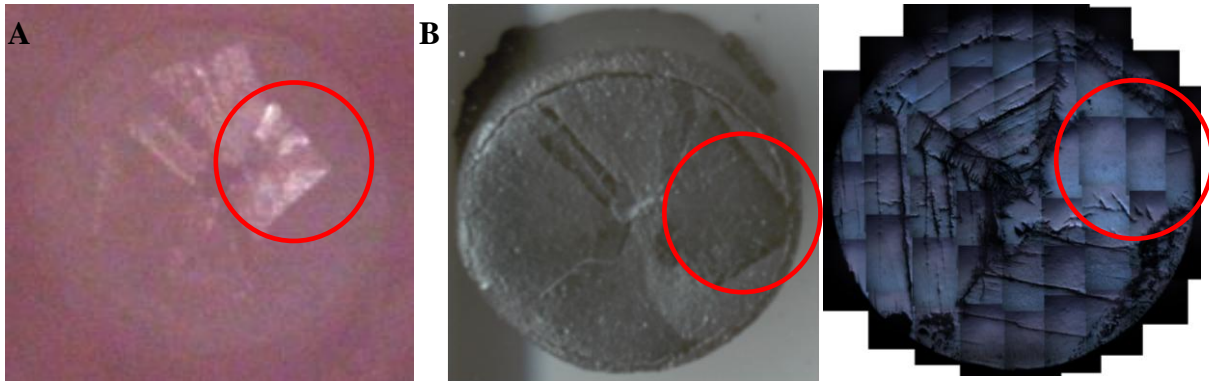


Figura 7.27 Muestra obtenida mediante TSMG, usando una semilla en mal estado de NdBCO y con los parámetros T_1 , T_2 y V_e de 1.010, 1.005 °C y 0,2 °C/h respectivamente. **A)** Captura del vídeo. **B)** Superficie sin pulir. **C)** Superficie pulida.

Una ampliación de este dominio (Figura 7.28), nos permite observar un límite entre dos a-GS, en los cuales el plano de crecimiento no eran el mismo.

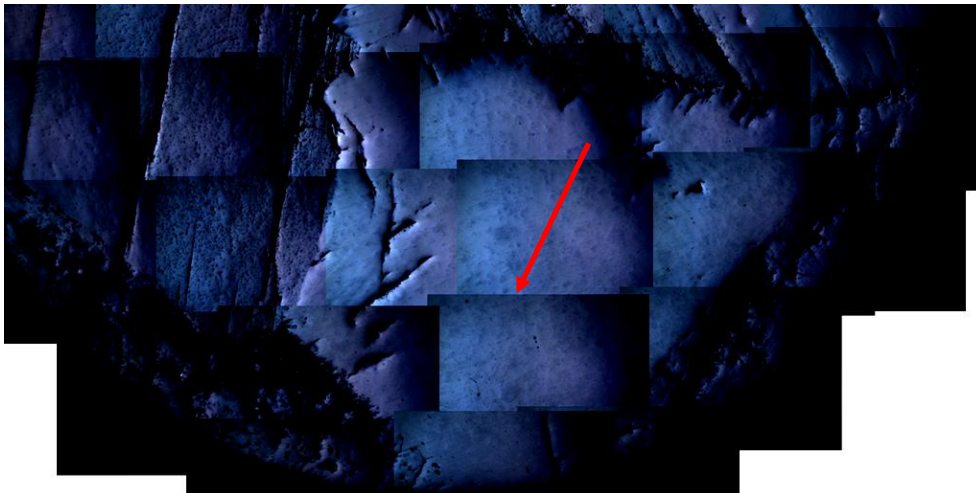


Figura 7.28 Ampliación del sector a-GS de la muestra obtenida mediante TSMG, usando una semilla en mal estado de NdBCO y con los parámetros T_1 , T_2 y V_e de 1.010, 1.005 °C y 0,2 °C/h respectivamente.

7.2.5. Acortamiento del tratamiento térmico del proceso TSMG

Una vez determinado aproximadamente el rango de temperaturas T1 y T2 necesario para obtener monodominios de YBCO usando semillas de MgO, se procede a evaluar la respuesta que supone eliminar la etapa de sinterización a 990°C durante 12 h (Figura 7.29).

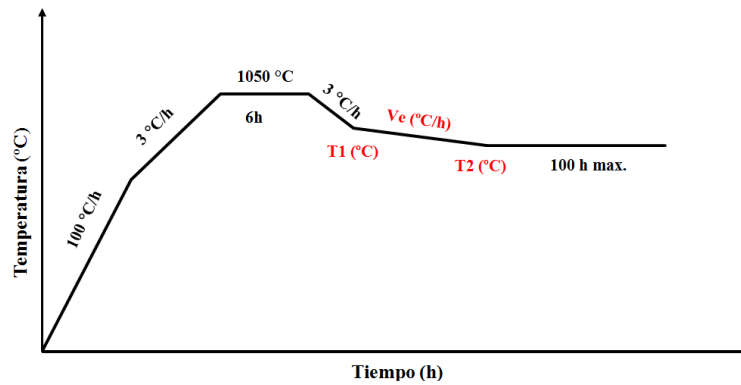


Figura 7.29 Segundo esquema térmico del proceso TSMG aplicado, sin etapa de sinterización a 990 °C durante 12h.

7.2.6. Estudio sobre la ventana de crecimiento

7.2.6.1. T1 a 1.010 °C, T2 a 1.009 °C y Ve 0,2 °C/h.

Tal como se puede observar en la Figura 7.30A, se forman núcleos fuera de la semilla, además de que debajo de la semilla se generan muchos dominios.

En la Figura 7.30B se puede observar claramente como de nuevo todos los dominios formados debajo de la semilla presentan macrogrietas en la superficie, por lo que son c-GS.

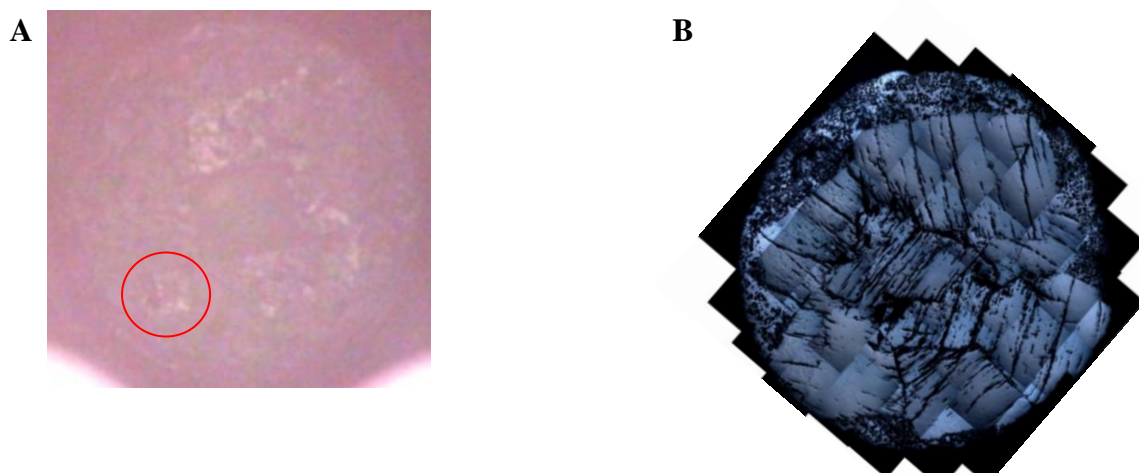


Figura 7.30 Muestra obtenida sin la etapa de sinterización a 990 °C. Condiciones T1 a 1.010 °C, T2 a 1.009 °C y V_e 0,2 °C/h. A) Captura de pantalla al inicio del crecimiento. B) Superficie pulida.

No obstante, el dominio formado fuera de la semilla (Figura 7.30A), sí que ha crecido correctamente ya que al observarlo en la Figura 7.30B no presenta macrogrietas en la superficie. Aunque no se obtiene ninguna mejora, al no observarse diferencias notables con los TT anteriores, se propone no aplicar el TT de 12 h a 900 °C.

7.2.6.2. T1 a 1.011 °C, T2 a 1.010 °C y Ve 0,2 °C/h.

Ya que en la muestra anterior se observó la formación de núcleos fuera de la semilla, se procedió a fue subir un grado los dos valores de temperatura. Tal como se puede observar en la Figura 7.31A, se forma un único dominio debajo de la semilla y de nuevo girado 45°. No obstante, aparece un segundo dominio pequeño justo debajo de la semilla, el cual está formado por algún defecto de la propia semilla (Figura 7.31B). En la Figura 7.31C de nuevo observamos macrogrietas en la superficie, por lo que no estamos observando a-GS sino c-GS.

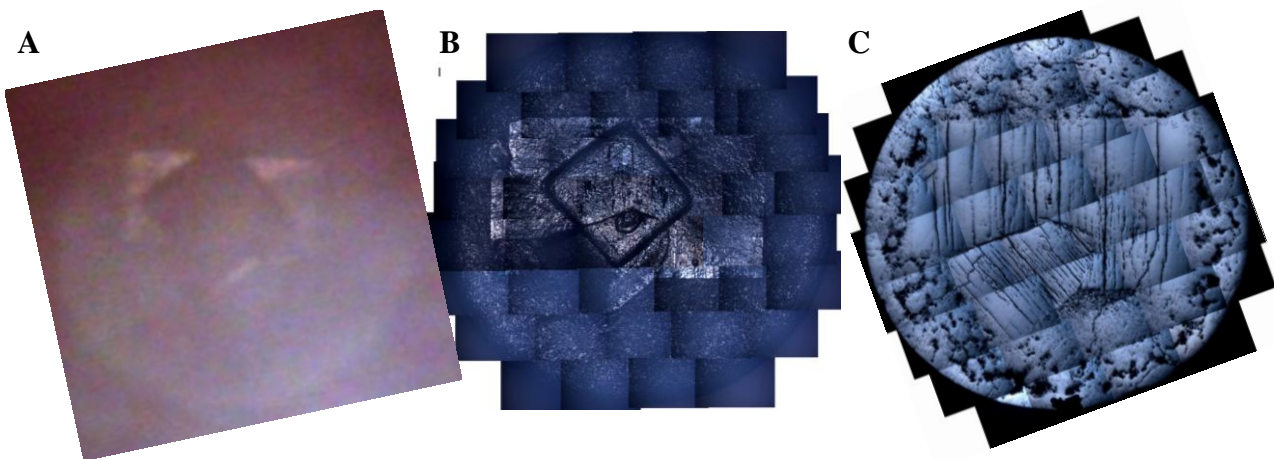


Figura 7.31 Muestra obtenida sin la etapa de sinterización a 990 °C. Condiciones T1 a 1.011 °C, T2 a 1.010 °C y Ve 0,2 °C/h. A) Captura de pantalla al inicio del crecimiento. B) Superficie sin pulir. C) Superficie pulida.

En las imágenes de MO se observó un patrón en la superficie. En la Figura 7.32 se puede observar cómo este patrón no es más que el resultado del crecimiento orientado y lento de la matriz de Y_{123} . Como se parte de un estado semifundido y de una nucleación desde la posición más superior de la pieza másica, al avanzar hacia los lados y hacia abajo los diferentes frentes de crecimiento, estos van dejando una estructura a capas en la parte superficial. Cabe destacar las líneas curvas de los escalones.

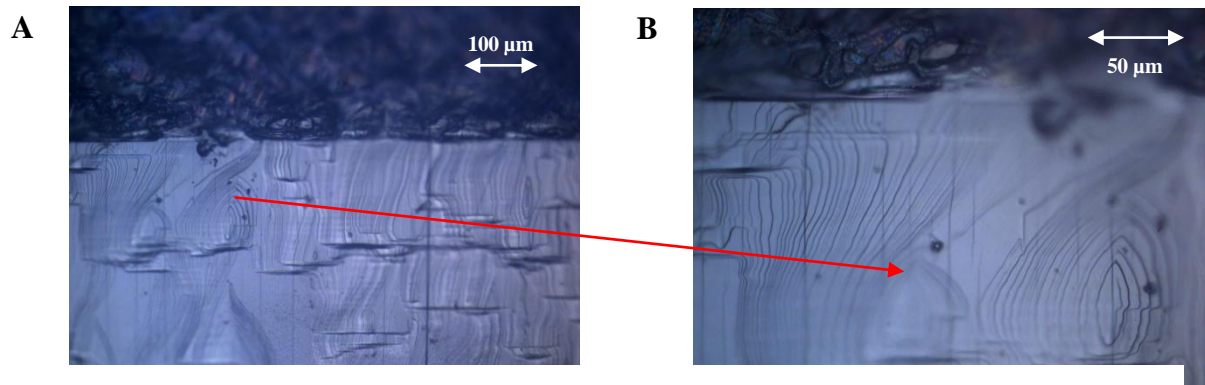


Figura 7.32 Muestra obtenida sin la etapa de sinterización a 990 °C. Condiciones T1 a 1.011 °C, T2 a 1.010 °C y V_e 0,2 °C/h. Imagen de MO de la interfase entre dominio y líquido A) 20X, B) 50X.

Se quiso observar con más detalle esta estructura. En la Figura 7.33 se puede ver claramente que estas estructuras son peldaños. Aunque el frente de crecimiento es plano, la altura en la superficie va disminuyendo y no forma estructuras formadas por líneas, sino estas estructuras con curvas superficiales. Se confirma esta estructura, tanto en la frontera entre dominio y fase líquida congelada, como dentro del dominio.

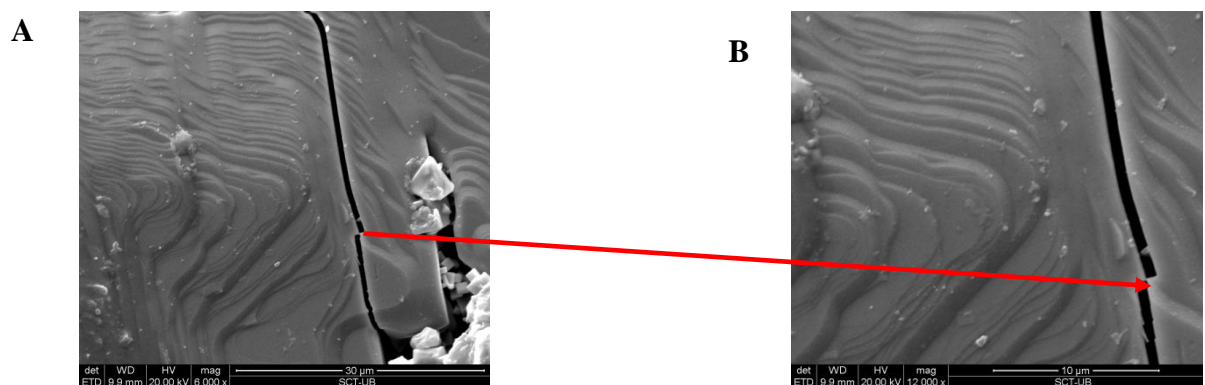


Figura 7.33 Muestra obtenida sin la etapa de sinterización a 990 °C. Condiciones T1 a 1.011 °C, T2 a 1.010 °C y V_e 0,2 °C/h. Imagen de ME de la interfase entre dominio y líquido A) 6.000X, B) 12.000X.

Esta muestra se quiso estudiar superficialmente mediante EBSD. Una vez pulida la muestra, situada la muestra dentro del Microscopio Electrónico ESEM Quanta 200 FEI y girada 70° respecto de la vertical, con el programa TSLOIM Data Collection 5 se capturan las señales de la difracción de electrones retrodispersados de una zona superficial (10 nm en profundidad) que con el programa TSLOIM Analysis 5 se interpretan. Solo se seleccionó la señal de la fase Y_{123} ,

por lo tanto, toda difracción de electrones superficial que se produjera en cualquier fase o partícula diferente de la fase Y_{123} , el programa la indexaría incorrectamente.

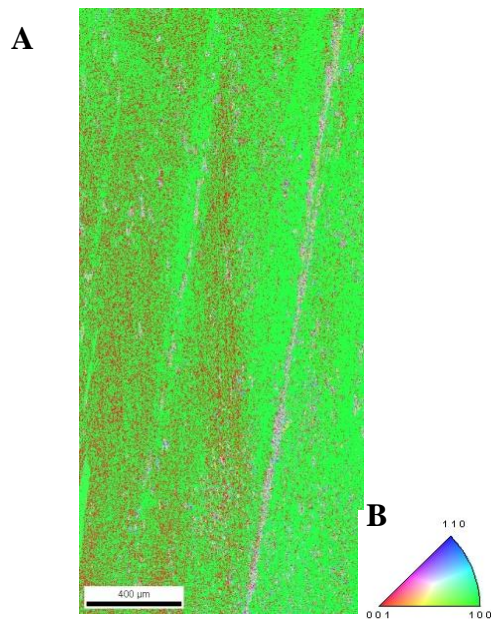


Figura 7.34 Imagen de EBSD. A) Figura inversa de polos (*Inverse Pole Figure*, IPF) B) Leyenda de la IPF

En la Figura 7.34A tenemos la imagen de la figura inversa de polos (*Inverse Pole Figure*, IPF). Tal como se puede deducir de la información de la leyenda de la Figura 7.34B, superficialmente tenemos el plano (100), por lo tanto el plano ab queda perpendicular a la superficie, por lo que vemos las macrogrietas en superficie. Esta prueba nos reafirma en que en todo momento estamos obteniendo c-GS.

7.2.6.3. T1 a 1.012 °C, T2 a 1.011 °C, V_e 0,2 °C/h.

Ya que en la muestra anterior en teoría mejoró el resultado de su predecesora, se quiso aumentar todavía más los valores de T1 y T2. Lo que se observa en la Figura 7.35A es algo esperable. Al aumentar los dos valores de la ventana de crecimiento, lo que hemos conseguido es ver un dominio formándose debajo de la semilla, pero sin sobrepasarla. Queda claro que de nuevo el dominio está girado 45° respecto de la semilla (Figura 7.35A y B), y que presenta macrogrietas en la superficie, por lo que son sectores c-GS (Figura 7.35C).

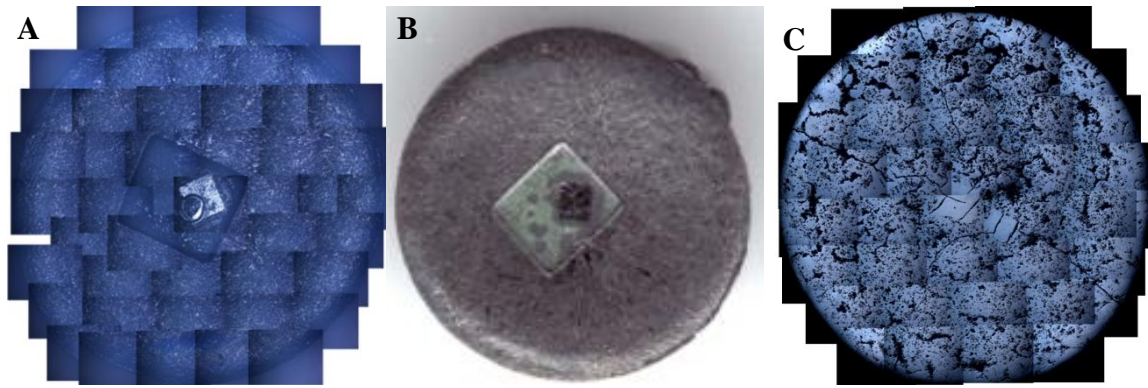


Figura 7.35 Muestra obtenida sin la etapa de sinterización a 990 °C. Condiciones T1 a 1.011 °C, T2 a 1.010 °C y V_e 0,2 °C/h. A) Sin pulir B) Sin pulir C) Sin Pulir.

7.2.6.4. Repetición T1 a 1.011 °C, T2 a 1.010 °C y V_e 0,2 °C/h.

Se repitieron las condiciones óptimas 3 veces. De los vídeos no se puede sacar información por diversos problemas técnicos. No obstante, el crecimiento se da debajo de la semilla aunque se forman dominios con macrogrietas, de nuevo sectores de crecimiento c-GS.

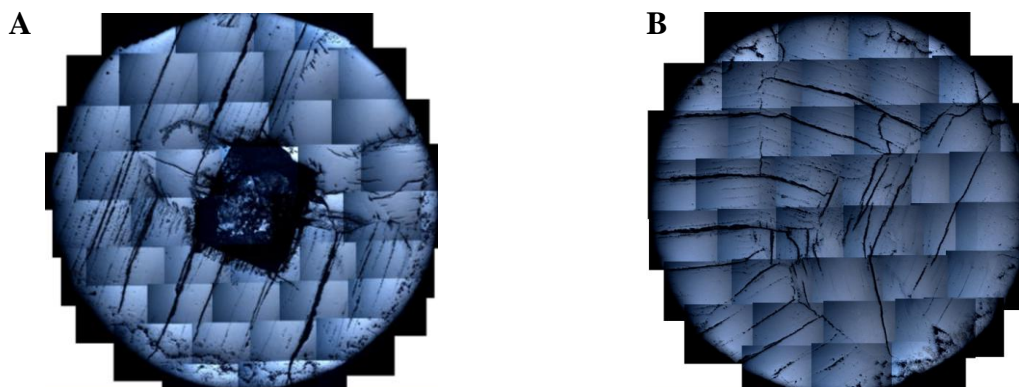


Figura 7.36 Muestra obtenida sin la etapa de sinterización a 990 °C. Condiciones T1 a 1.011 °C, T2 a 1.010 °C y V_e 0,2 °C/h. A) Repetición 1. B) Repetición 2.

No obstante, el crecimiento se da debajo de la semilla aunque se forman dominios con macrogrietas, de nuevo sectores de crecimiento c-GS.

8. Impacto ambiental

En este capítulo se hace referencia al impacto ambiental que se deriva del proyecto, considerando la gestión de residuos, el consumo eléctrico y diversos aspectos a destacar del presente trabajo

8.1. Gestión de residuos

Al evaluar la gestión de residuos en la parte experimental realizada en este trabajo, sólo hay que considerar el método PVA y la propia re-construcción y re-adaptación del horno.

8.1.1. Obtención del *composite* mediante el método PVA

Los diferentes elementos metálicos, óxidos, nitratos, así como el PVA, son disueltos en H_2O , HNO_3 o H_2O_2 según el caso. Todas estas disoluciones en su mayoría ácidas han sido evaporadas juntas hasta sequedad. Por lo tanto la síntesis mediante el método PVA no genera residuos líquidos apreciables. Sí cabe destacar la generación de gases tóxicos, principalmente NO_x , debido al uso del HNO_3 para disolver. Esta etapa está realizada en su correspondiente campana de gases, por lo que su generación se trata correctamente. Las cantidades de H_2O así como de HNO_3 necesarias se intentan minimizar al máximo para disminuir la cantidad de NO_x formado a la vez que se disminuye la cantidad de energía necesaria para su evaporación. Los únicos residuos líquidos o sólidos generados son derivados de la limpieza del material de laboratorio usado.

8.1.2. Construcción del horno

La arena de la parte interna del horno, al ser un material inorgánico no contaminante, no requería ningún tratamiento especial y se ha podido verter a residuos generales. De igual manera, se ha procedido con los trozos metálicos y cerámicos generados en las diversas etapas de fabricación el horno.

8.2. Consumo eléctrico

En la parte de síntesis mediante el método PVA, el consumo eléctrico se minimiza mucho en comparación con el método cerámico, ya que en una sola etapa se obtiene el producto deseado,

aunque éste sea de composición compleja. Una de las razones de estudiar el proceso TSMG mediante la observación directa, es que permite disminuir el número de ensayos necesarios para determinar las condiciones óptimas, que a su vez permiten reducir el tiempo total. Tal como era de esperar, el consumo eléctrico para obtener muestras de TSMG es elevado, siendo el segundo

8.3. Aspectos ambientales a destacar

El primer punto a destacar en el marco medioambiental, es que el uso de piezas másicas de HTS para la fabricación de dispositivos tales como aerogeneradores sincrónicos excitados, permite obtener potencias específicas (potencia/peso) entre tres y seis veces superiores a las de un generador clásico [54]. En todas aquellas aplicaciones donde se puedan usar piezas másicas de HTS se obtienen resultados similares, por lo que la disminución en la necesidad de materias primas, así como el aumento drástico en la eficiencia energética son, ambientalmente hablando, dos puntos importantísimos y más hoy en día con la disminución de materias primas y aumento de demanda energética.

El segundo aspecto a considerar es que las piezas másicas de YBCO, así como las barras de NdBCO que no han salido bien, podrían reutilizarse, ya que hay métodos que permiten arreglar esas piezas [44][8].

El uso de un horno de alta temperatura con sistema de grabación del proceso que se desarrolla en su interior no está estrictamente restringido al estudio del método TSMG. Ampliar las posibilidades de uso de este horno permite disminuir los costes de otros posibles proyectos del grupo y permite prolongar la vida útil del propio horno mas allá de lo preestablecido.

9. Análisis económico

En este capítulo se realiza una estimación del presupuesto que ha supuesto la realización del presente proyecto.

9.1. Presupuesto del proyecto

A continuación se divide el presupuesto del coste de la realización de este proyecto en los diferentes apartados que lo componen, como el coste asociado a los recursos humanos, el coste relacionado con la caracterización externa de las muestras, el coste relacionado con el material usado, así como los costes energéticos. Se le aplicará un 15% en términos de *overheads* que normalmente se aplican a proyectos asociados a la UB. Finalmente, se aplicará el 21% del IVA.

9.1.1. Costes relacionados con los Recursos humanos (RRHH)

El trabajo de realización de un proyecto implica para un estudiante una dedicación orientativa de $2,25 \times NC \times 10$ horas según la normativa de la UPC, en que NC es el número de créditos que se otorga al PFC según el plan de estudios de la titulación. Para la titulación de Ingeniería de Materiales es de 15 créditos, dando un total de 337,5 horas. En realidad, para este PFC la dedicación ha sido total durante 4 meses y parcial durante los 4 meses siguientes. Considerando la jornada laboral total de 37,5 horas semanales, esto da un total de 1.125 horas. Se ha considerado el sueldo mínimo que recomienda la ETSEIB de 8 €/h para el estudiante. Todo queda englobado en la Tabla 9-1.

Tabla 9-1 Costes de recursos humanos.

Personal	Tiempo Invertido (h)	Coste Unitario	Coste Total (€)
Estudiante de Ingeniería de Materiales	1.125	8,00 €/h	9.000,00
Profesor agregado interino (DLG1T)	40	78,35 €/h	3.134,00
Ayudante con título de doctor (DLADT)	100	51,42 €/h	5.142,00
Subtotal base imponible			17.276,00

9.1.2. Costes relacionados con la caracterización externa de muestras

En la Tabla 9-2 se muestran los gastos asociados a la caracterización de las muestras realizada en los CCiTUB.

Tabla 9-2 Costes relacionados con las diferentes técnicas de caracterización.

Técnica de Caracterización	Nº de ensayos	Duración (h)	Coste Unitario	Coste Total (€)
DRX	-	5	6,1 €/h	30,50
SEM	2	3	8,3 €/h	49,80
TEM	1	3	21,3 €/h	63,90
Subtotal base imponible				144,20

9.1.3. Costes relacionados con el material usado

En las Tabla 9-3 y Tabla 9-4 se detallan los costes relacionados con el material usado para el desarrollo experimental del PFC.

Tabla 9-3 Costes de los materiales comprados para la realización del proyecto.

Material	Cantidad	Coste Unitario	Añadido	Coste Total (€)
Reactivos				
Agua destilada (H ₂ O)	2 L	0 €	-	0,00
Ácido Nítrico del 65% (HNO ₃)	5 L	40,85 €/5 L	-	40,85
Polivinil Alcohol (PVA)	500 g	198,00 €/ 500 g	-	198,00
Óxido de Cerio (CeO ₂)	500 g	68,50 €/ 250 g	-	137,00
Óxido de Neodimio (Nd ₂ O ₃)	500 g	167,00 €/ 250g	-	334,00
Nitrato de Bario (Ba(NO ₃) ₂)	500 g	35,10 €/ 500g	-	35,10
Peróxido de Hidrógeno (H ₂ O ₂)	2,5 L	74,42 €/2,5 L	-	74,42
Cobre (Cu)	-	-	-	-
Material de laboratorio				
Imán para agitador	4	11,69 €/u	-	46,75
Espátula	1	4,28 €/u	-	4,28
Vaso de precipitados 1.000 ml	1	15,58 €/u	-	15,58
Vaso de precipitados 400 ml	4	8,63 €/u	-	34,52
Guantes nitrilo azul sin polvos	1	11,75 €/u	-	11,75
Agitador magnético con calefacción	1	230,00 €/u	-	230,00

Tabla 9-4 Costes de los materiales comprados para la realización del proyecto.

Material	Cantidad	Coste Unitario	Añadido	Coste Total (€)
Sistema de grabación				
Torre	1	300,00	-	300,00
Monitor de 21"	1	100,00	-	100,00
Controlador fireware	1	15,00	-	15,00
Ventilador de 12cm	3	3,00	-	3,00
Fuente de 600 W	1	30,00	-	30,00
Cable fireware	1	3,00	-	3,00
Ratón	1	7,00	-	7,00
Teclado	1	7,00	-	7,00
Programario	1	0	-	0
Semillas				
Monocristales MgO	10	7,95 €/u	105,50 €	185,00
Horno				
Manta de Kaowool	1	35,94 €/rollo	-	35,94
Placa de Kaowool (1200x1500x25mm)	1	69,29 €/u	-	69,29
Ladrillo Refractario JM32	3	11,39 €/u	-	40,32
Resistencias Eléctricas	20Kg	32 €/Kg	-	640,00
Material diverso ferretería	1	40,00 €	-	40,00
Espejo óptico	2	24,70 €/u	-	
Vidrio de cuarzo transparente	1	87,80 €/u	8	111,13
Videocámara	1	150,00 €/u	-	150,00
Trípode cámara de vídeo	1	24,99 €/u	7,95	32,94
Controlador Eurotherm 3208	1	446,60 €/u	23,56	470,20
Montaje caja de maniobra controlador temperatura	1	270 €/u	-	270,00
Termopar tipo K	1	63,55 €/u	-	63,55
Termopar tipo K Calibración	1	87,55 €/u	-	87,55
Tubos alúmina KER 610 20mmx15mmx1030mm(1extremo cerrado)	5	35,00 €/u	-	175,00
Varios				
Material de oficina	1	50,00	-	50,00
			145,01	3.127,47
Subtotal base imponible			3.272,48	

9.1.4. Costes energéticos

Para el coste energético supondremos un precio del kWh de aproximadamente unos 0,14 €/kWh. En el caso del proceso TSMG, cuando el horno está a régimen solo proporciona potencia durante 25 s de cada 60, en cambio, cuando está calentando en rampa de subida, da potencia los 60 s. La intensidad es de 8A y el voltaje es de 220V. Teniendo en cuenta estos datos y el tiempo medio de un proceso TSMG, se calcula el número de kWh.

Tabla 9-5 Costes energéticos

Tipo de Proceso	kWh/u	Coste Total (€)
PVA	34,111	4,77
40 TSMG	137,989	772,74
10 Bridgman	107,360	150,30
Subtotal base imponible		927,81

9.1.5. Total del presupuesto

En la siguiente tabla se encuentran resumidos, por partidas, los costes del proyecto y calculado el presupuesto total.

Tabla 9-6 Coste total del presupuesto desglosado por partidas.

Resumen Presupuesto	Coste (€)
Costes recursos humanos	17.276,00
Técnicas	144,20
Costes materiales	3.272,48
Costes energéticos	927,81
Subtotal	21.620,49
15% <i>Overheads</i>	3.243,07
Total sin IVA	24.863,56
21 % I.V.A.	5.221,35
TOTAL PRESUPUESTO PROYECTO	30.084,91

Conclusiones

- El método PVA nos ha permitido obtener en una sola etapa el *composite* de NdBCO con un tamaño de partícula submicrométrico, evidenciando la mejora que supone respecto del método cerámico.
- La reconstrucción de la parte interna del horno en desuso que se ha usado en este PFC permitió obtener una zona isoterma suficientemente grande, tanto vertical como horizontal, como para poder obtener piezas másicas de YBCO mediante el método TSMG.
- Los diferentes elementos añadidos al horno, tales como sistema de iluminación, grabación, refrigeración, soportes, etc. han permitido obtener vídeos *in vivo* del proceso TSMG.
- Las condiciones óptimas de crecimiento de piezas másicas a partir del *composite* de YBCO disponible en el laboratorio mediante el uso de semillas monocristalinas de MgO clivadas por el plano ab, son una ventana de crecimiento de 1011-1010 °C y una velocidad de enfriamiento de $V_e = 0,2$ °C.
- El crecimiento de dominios de YBCO usando semillas de MgO clivadas por el plano ab, ha dado lugar a dominios girados 45° respecto el eje de la muestra y en forma de paralelogramo, en vez de en forma de cuadrado. Aunque estas dos observaciones son esperadas según la bibliografía, no obstante los GS eran en su mayoría c-GS, y casi no se han observado a-GS, lo que evidencia que ha habido algún tipo de problema con las semillas de MgO usadas.
- Se han obtenido dominios de hasta 2,5 cm de ancho.
- Se ha determinado que el *composite* de YBCO está formado por partículas aciculares de Y_{211} de un tamaño como máximo de 30-50 μm y mínimo submicrométrico, además de observarse la presencia de fases secundarias como CuO, BaCuO₂, y partículas de tamaño micrométrico de BaCeO₃. Todas estas fases y partículas son las esperadas por la composición usada en la fabricación de las piezas másicas de YBCO.



Agradecimientos

Espero no olvidarme de dar las gracias a nadie. Lo situaré un poco en el tiempo.

En primer lugar a mi directora de proyecto, la **Dra. Mercè Segarra**. Por después de aquella reunión con la hoy **Dra. M^a Elena Xuriguera** darme la oportunidad de investigar en el increíble mundo del desarrollo de piezas másicas de HTS mediante el método TSMG, además de motivarme a mejorar en todos los aspectos que se requiere de un científico.

Al increíble grupo del “*Instituto Florenshofer*”. Empezando por el **Dr. Xavier Capdevila**, un investigador como ninguno, que me ayudó a desenvolverme en un laboratorio de investigación sobre materiales y a realizar este trabajo de investigación. Y que me demostró que siempre hay un camino más sencillo para todo. Aprovecho para las gracias por la noche que a las 9:00 p.m. se pasó por mi casa, lloviendo, a ayudarme con mi primera presentación. Seguidamente al que ahora es **Dr. Miguel Morales**, por esos bolos, por desarrollar la “técnica especial” de los bolos, por esas conversaciones sobre cualquier tema bajando de “*Instituto Florenshofer*” o de dónde fuera, y que uno echa de menos hoy. Al que también es hoy **Dr. Joan Josep Roa**, por ser el máster en los “*gusanos*”, un ejemplo a seguir en el ámbito de la investigación. Y por último a la que también es hoy **Dra. Helena Navarro**, porque fue mi compi del Máster y de tantos momentos especiales. Aún me debes una, por lo de las llamas, tú ya sabes.

Quiero dar las gracias a toda la gente del grupo del aquel entonces Camila (que pasó brevemente por el “*Instituto Florenshofer*”), **Maria Niubó, Nuria Soria, Ferranet, Esther, Judit Gómez, Ricardo del Valle, Jessica Giró, Dra. Mónica Martínez, Dr. Joan Formosa, Dr. Chimenos, Dra. Inés Fernández, Dr. Ferran Espiell**. Muchas gracias a **Sergio González** por muchas cosas, tú ya sabes, sobran las palabras y a mi inesperada última compi de Ingeniería de Materiales, la **Dra. M^a Elena Xuriguera**, si antes sobraban, ahora no hay palabras. Y a los nuevos **Alejandro, Anabel, Jaume y Alex**. En el próximo libro ya os tocará a todos algo más.

A mis *friends* de la Quimipanda, los 4 fantásticos de Sants, del Uni colleagues. Y ya de paso al Xenx por ayudarme con el tema informático.

A mis padres, porque una vez una profe dijo :”Como puede ser que no se lo dediquemos a las madres”. Pues no fallaré. Gracias a ellos estaré en unas semanas defendiendo mi PFC, gracias

por tantos necesarios **NOs** y **SIs**, y por siempre apoyarme. A mis hermanos, por demostrarme que era yo el que tenía que aprender una gran lección, la de tener que aprender de ellos. Espero que con esto os devuelva aunque sea una mínima parte de lo que me habéis dado.

Y por último a la Eli, por aguantar tanto. Porque mis ganas de aprender, han hecho que se pasara muchas horas en casa sola mientras yo estaba en la biblioteca. Por recordarme siempre como es la realidad, por estar siempre a mi lado. Por ayudarme y ser siempre ese muro en el que apoyarse, para seguir y nunca parar.

Bibliografía

- [1] D. Van Delft and P. Kes *The discovery of superconductivity. Phys. Today*. 2010, pp. 38–43.
- [2] U. D. of E. (DOE) *At the Frontiers of Science. Superconductivity and Its Electric Power Applications*. 1998.
- [3] J. G. Bednorz and K. A. Müller *Possible High T_c superconductivity in the Ba-L-Cu-O System. Zeitschrift für Phys. B - Condens. Matter*. Vol. 64, 1986, 189–193.
- [4] C. Michel, L. Er-Rakho, and B. Raveau *The oxygen defect perovskite $BaLa_4Cu_5O_{13.4}$, a metallic conductor. Mater. Res. Bull.* Vol. 20(6), 1985, pp. 667–671.
- [5] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, and C. W. Chu *Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Yb-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure. Phys. Rev. Lett.* Vol. 58(9), 1987, pp. 908–910.
- [6] Institut de Ciencia de Materiales de Madrid - ICMM. [<http://www3.icmm.csic.es/superconductividad/investigacion/historia>] [Accessed: 14-Apr-2015].
- [7] D. a. Cardwell and N. Hari Babu *Processing and properties of single grain (RE)-Ba-Cu-O bulk superconductors. Phys. C Supercond.* Vol. 445–448, 2006, pp. 1–7.
- [8] Y. Shi, D. K. Namburi, M. Wang, J. Durrell, A. Dennis, and D. Cardwell *A Reliable Method for Recycling (RE)-Ba-Cu-O (RE: Sm, Gd, Y) Bulk Superconductors. J. Am. Ceram. Soc.* 2015, pp. 1–7.
- [9] J. H. Durrell, a R. Dennis, J. Jaroszynski, M. D. Ainslie, K. G. B. Palmer, Y.-H. Shi, a M. Campbell, J. Hull, M. Strasik, E. E. Hellstrom, and D. a Cardwell *A trapped field of 17.6 T in melt-processed, bulk Gd-Ba-Cu-O reinforced with shrink-fit steel. Supercond. Sci. Technol.* Vol. 27(8), 2014, 082001.

- [10] W. Yang, X. Guo, F. Wan, and G. Li *Real-Time Observation and Analysis of Single-Domain YBCO Bulk Superconductor by TSIG Process. Cryst. growth Des.* Vol. 11, 2011, pp. 3056–3059.
- [11] M. Murakami, N. Sakai, T. Higuchi, and S. I. Yoo *Melt-processed light rare earth element - Ba - Cu - O. Supercond. Sci. Technol.* Vol. 9, 1996, pp. 1015–1032.
- [12] F. N. Werfel, U. Floegel-Delor, T. Riedel, B. Goebel, R. Rothfeld, P. Schirrmeister, and D. Wippich *Large-scale HTS bulks for magnetic application. Phys. C Supercond. its Appl.* Vol. 484, 2013, pp. 6–11.
- [13] D. Larbalestier, A. Gurevich, D. M. Feldmann, and A. Polyanskii *High-Tc superconducting materials for electric power applications. Nature.* Vol. 414, 2001, pp. 368–377.
- [14] A. K. Saxena, *High Temperature Superconductors*, 2nd Edition. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010.
- [15] B. Lee and S. Komarneni, *Chemical Processing of Ceramics*. 2nd Edition, Taylor and Francis, 2005.
- [16] D. K. Namburi, Y. Shi, K. G. Palmer, A. R. Dennis, J. H. Durrell, and D. A. Cardwell, *An improved top seeded infiltration growth method for the fabrication of Y-Ba-Cu-O bulk superconductors. J. Eur. Ceram. Soc.* Vol. (in press), 2015.
- [17] G. Desgardin, I. Monot, and B. Raveau *Texturing of high-T_c superconductors. Supercond. Sci. Technol.* Vol. 12, 1999, pp. R115–R133.
- [18] P. Diko *Growth-related microstructure of melt-grown REBa₂Cu₃O_y bulk superconductors. Supercond. Sci. Technol.* Vol. 13, 2000, p.p.1202–1213.
- [19] T. Izumi, Y. Nakamura, and Y. Shiohara *Crystal growth mechanism of YBa₂Cu₃O_y superconductors with peritectic reaction. J. Cryst. Growth.* Vol. 128(1-4), 1993, pp. 757–761.

- [20] M. J. Cima, M. C. Flemings, A. M. Figueredo, M. Nakade, H. Ishii, H. D. Brody, and J. S. Haggerty *Semisolid solidification of high temperature superconducting oxides. J. Appl. Phys.* Vol. 72(1),1992, pp. 179–190.
- [21] S. Piñol, F. Sandiumenge, B. Martínez, V. Gomis, J. Fontcuberta, X. Obradors, E. Snoeck, and C. Roucau *Enhanced critical currents by CeO₂ additions in directionally solidified YBa₂Cu₃O₇. Appl. Phys. Lett.* Vol. 65(11), 1994, p. 1448.
- [22] F. Giovannelli, S. Marinell, I. Monot-Laffez, and G. Desgardin *Texturation of NdBa₂Cu₃O_y bars under air in a vertical Bridgman furnace. Phys. C.* Vol. 361, 2001, pp. 274–282.
- [23] C. Yang, S. Wang, Y. Huang, P. Chen, I. Chen, and M. Wu *The Optimal Growth of Single Grain Bulk Y – Ba – Cu – O Superconductors With Nd – Ba – Cu – O Thin Film Seed. IEEE Trans. Appl. Supercond.* Vol. 23(3), 2013, pp. 2–5.
- [24] A. Koblishka-Veneva, M. R. Koblishka, N. Hari Babu, D. A. Cardwell, and F. Mücklich *Embedded Y₂Ba₄CuNbO_x nanoparticles in melt-textured YBCO studied by means of EBSD. Phys. C.* Vol. 445–448, 2006, pp. 379–381.
- [25] N. Vilalta, F. Sandiumenge, S. Piñol and X. Obradors *Precipitate size refinement by CeO₂ and Y₂BaCuO₅ additions in directionally solidified YBa₂Cu₃O₇. J. Mater. Res.* Vol. 12(1), 1997, pp. 38–46.
- [26] M. Thoma, Y. H. Shi, A. R. Dennis, J. H. Durrell, and D. A. Cardwell *Effect of Y-211 particle size on the growth of single grain Y – Ba – Cu – O bulk superconductors. J. Cryst. Growth.* Vol. 412, 2015, pp. 31–39.
- [27] T. Meignan, A. Banerjee, J. Fultz, and P. J. McGinn *Effects of Ce-based additions during texturing of YBa₂Cu₃O_{7-δ}. Phys. C Supercond.* Vol. 281(2-3), 1997, pp. 109–120.
- [28] T. Izumi, Y. Nakamura, and Y. Shiohara *Doping effects on coarsening of Y₂BaCuO₅ phase in liquid. J. Mater. Res.* Vol. 8(6), 1993, pp. 1240–1246.
- [29] N. Ogawa, I. Hirabayashi, and S. Tanaka *Preparation of a high-J_c YBCO bulk superconductor by the platinum doped melt growth method. Phys. C Supercond.* Vol. 177, 1991, pp. 101–105.

- [30] M. Muralidhar, M. Tomita, K. Suzuki, M. Jirsa, Y. Fukumoto, and A. Ishihara *A low-cost batch process for high-performance melt-textured GdBaCuO pellets. Supercond. Sci. Technol.* Vol. 23(4), 2010, p. 045033.
- [31] K. C. Goretti, M. L. Kullberg, D. Bärt, G. A. Risch, and J. L. Routbort *Fracture toughness of $YBa_2Cu_3O_x$ containing Y_2BaCuO_5 and ZrO_2 . Supercond. Sci. Technol.* Vol. 4, 1991, pp. 544–547.
- [32] S. Nariki, N. Sakai, M. Matsui, and M. Murakami, “Effect of silver addition on the field trapping properties of Gd–Ba–Cu–O bulk superconductors,” *Phys. C Supercond.*, vol. 378–381, pp. 774–778, 2002.
- [33] E. S. Reddy, J. G. Noudem, M. Tarka, M. Noe, and G. J. Schmitz *Processing, microstructure and transport currents of $(100)/(100)$ and $(110)/(110)$ domain boundaries in multi-seeded $YBa_2Cu_3O_y$ fabrics. Supercond. Sci. Technol.* Vol. 15, 2002, pp. 48–53.
- [34] S. Piñol, V. Gomis, B. Martinez, A. Labarta, J. Fontcuberta, X. Obradors *Bridgman growth and enhanced critical currents in textured $YBa_2Cu_3O_7 - Y_2BaCuO_5$ composites. Journal of Alloys and Compounds.* Vol. 195, 1993, pp. 11–14.
- [35] Y. Imagawa and Y. Shiohara *Orientation control of Pt added $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ by the directional solidification method. Phys. B Condens. Matter.* Vol. 262, 1996, pp. 243–248.
- [36] M. Ullrich, A. Leenders, J. Krelaus, O. Kautschor, C. Freyhardt, L. Schmidt, F. Sandiumenge, and X. Obradors *High temperature deformation of Bridgman melt-textured. Mater. Sci. Eng. B.* Vol. 53, 1998, pp. 143–148.
- [37] C. Tang, X. Yao, J. Hu, Q. Rao, Y. Li, and B. Tao *YBCO melt-textured growth seeded by superheating YBCO/MgO thin film. Supercond. Sci. Technol.* Vol. 18, 2005, pp. L31–L34.
- [38] C. Cai, H. Mori, H. Fujimoto, H. Liu, and S. Dou *Crystal growth patterns in MgO seeded $Y_{1.8}Ba_{2.4}Cu_{3.4}O_y/Ag$ melt-texturing process. Phys. C.* Vol. 357–360, 2001, pp. 734–737.
- [39] S. Marinell, J. Wang, I. Monot, M. P. Delamare, and J. Provost *Top-seeding melt texture growth of single-domain superconducting. Supercond. Sci. Technol.* Vol. 10, 1997, pp. 147–155.

- [40] C. Cai and H. Fujimoto *Effects of Nd123 / MgO thin film and MgO single-crystal seeds in isothermal solidification of YBaCuO / Ag*. *J. Mater. Res.* Vol. 15(8), 2000, pp. 1742–1748.
- [41] E. S. Reddy, N. H. Babu, K. Iida, T. D. Withnell, Y. Shi, and D. a. Cardwell *The effect of size, morphology and crystallinity of seed crystal on the nucleation and growth of single grain Y–Ba–Cu–O*. *Supercond. Sci. Technol.* Vol. (18), 2005, pp. 64–72.
- [42] H. Tamura, H. Mineta, M. Tatsumi, J. Tanishita, and S. Yamamoto *Preparation of YBa₂Cu₄O₈ superconductor using Polymer-Gelation method with Polyvinyl Alcohol*. *Chem. Lett.* 1994, pp. 1147–1148.
- [43] Y. a Jee, C.-J. Kim, T.-H. Sung, and G.-W. Hong *Top-seeded melt growth of Y-Ba-Cu-O superconductor with multiseeding*. *Supercond. Sci. Technol.* Vol. 13, 2000, pp. 195–201.
- [44] Y. Shi, a R. Dennis, F. Hengstberger, N. Hari Babu, D. a Cardwell, and M. Strasik *A simple method for recycling GdBCO–Ag single grain bulk superconductors*. *Supercond. Sci. Technol.* Vol. 24(7), 2011, p. 075010.
- [45] M. a Gülgün, M. H. Nguyen, and W. M. Kriven *Polymerized Organic-Inorganic Synthesis of Mixed Oxides*. *J. Am. Ceram. Soc.* Vol. 82(3), 1999, pp. 556–560.
- [46] X. Yao, J. Hu, T. Izumi, and Y. Shiohara *Direct evidence and the mechanism of superheating in YBCO thin film*. *J. Phys. Condens. Matter.* Vol. 16, 2004, pp. 3819–3826.
- [47] M. Murakami, P. Diko, K. Nagashima, S. I. Yoo, N. Sakai, and M. Murakami, *Fabrication of large single-domain Sm123 superconductors OCMG method*. *Mater. Sci. Eng. B.* Vol. 53, 1998, pp. 104–108.
- [48] H. T. Ren, L. Xiao, Y. L. Jiao, and M. H. Zheng *Processing and characterization of YBCO superconductors by top-seeded melt growth method in batch process*. *Phys. C.* Vol. 412–414, 2004, pp. 597–601.
- [49] A. Endo, H. S. Chauhan, Y. Nakamura, and Y. Shiohara *Relationship between growth rate and undercooling in Pt-added Y₁Ba₂Cu₃O_{7-x}*. *J. Mater. Res.* Vol. 11(5), 1996, pp. 1114–1119.

- [50] C.-J. Kim, K.-B. Kim, G.-W. Hong, and H.-Y. Lee *Nonuniform distribution of second phase particles in melt-textured Y–Ba–Cu–O oxide with metal oxide (CeO₂, SnO₂, and ZrO₂) addition. J. Mater. Res.* Vol. 10(7), 1995, pp. 1605–1610.
- [51] C. Kim, S. H. Lai, and P. J. McGinn *Morphology of Y₂BaCuO₅ and segregation of second phase particles in melt-textured Y–Ba–Cu oxides with / without BaCeO₃ additio. Mater. Lett.* Vol. 19, 1994, pp. 185–191.
- [52] E. Sudhakar Reddy and T. Rajasekharan *Origin of subgrain structure within a domain in melt-processed YBa₂Cu₃O₇. Phys. Rev. B.* Vol. 55(21), 1997, pp. 14160–14162.
- [53] Y. Shiohara and A. Endo *Crystal growth of bulk high-T_c superconducting oxide materials. Mater. Sci. Eng. R Reports.* Vol. 19(1-2), 1997, pp. 1–86.
- [54] A. L. Rodrigues *Generador Eólico Superconductor. Inf. Tecnológica.* Vol. 21(2), 2010, pp. 37–44.
- [55] Wikipedia (Efecto Meissner) [www.wikipedia.com.] [Accessed: 14-Apr-2015].
- [56] J. W. Rohlf *Modern Physics from a to Z0*, 1st Editio. Wiley, 1994.
- [57] Universiteit Twente [[http://www.utwente.nl/tnw/ems/Research/AC loss Twente Press/AC_loss_and_stability_of_superconducting_cables_for_fusion/](http://www.utwente.nl/tnw/ems/Research/AC_loss_Twente_Press/AC_loss_and_stability_of_superconducting_cables_for_fusion/).] [Accessed: 18-Jun-2015].
- [58] Fusione Enea, G. Celentano, [<http://www.fusione.enea.it/SUPERCOND/ybco.html.en>.] [Accessed: 28-Oct-2015].
- [59] H. Search, C. Journals, A. Contact, M. Iopscience, and I. P. Address *Processing of bulk YBaCuO. Supercond. Sci. Technol.* Vol. 5, 1992, pp. 185–203.
- [60] P. Diko, S. Takebayashi, and M. Murakami *Origin of subgrain formation in melt-grown Y – Ba – Cu – O bulks. Phys. C,* Vol. 297, 1998, pp. 216–222.