



## **Mejora de propiedades de transporte en materiales Bi-2212, dopados con Pb y Ag, usando procesos químicos y prensado uniaxial en caliente.**



## 1. Resumen del trabajo propuesto.

**Objetivos y problemas abordados:** Los materiales superconductores preparados por vías convencionales poseen muy bajas propiedades de transporte, por lo que es necesario un nuevo enfoque que permita mejorar sus cualidades, como puede ser la disminución del tamaño de partícula inicial y la orientación de los granos por diferentes procesos.

**Metodología (enfoque y herramientas):** Se va a trabajar con un método de coprecipitación a partir de una disolución de nitratos metálicos, con lo que conseguiremos la preparación de materiales con tamaños de partículas muy pequeños, lo que permite mejorar la reactividad, produciendo fases más puras. Además, la orientación de los granos juega un papel fundamental en las propiedades de transporte. Esto se realizará por estado sólido utilizando procesos de prensado uniaxial en caliente.

**Resultados:** Partiendo del compuesto  $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ , se han añadido distintas proporciones de plata (Ag) en peso (0, 1, 3 y 5%). Conforme se ha aumentado el % de Ag, se comprueba que el material va adquiriendo mayor termofluencia y sus propiedades de transporte van cambiando. Se han realizado dos tratamientos de prensado uniaxial en caliente diferentes, cambiando la temperatura del proceso.

**Conclusiones:** Despues de los ensayos realizados, se puede concluir que el compuesto  $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  con un 3% de Ag en peso, y con un prensado uniaxial en caliente con 900Kg a 775°C es el que mejores resultados da, ya que se mejoran las propiedades eléctricas de transporte, respecto a las obtenidas en las demás muestras.

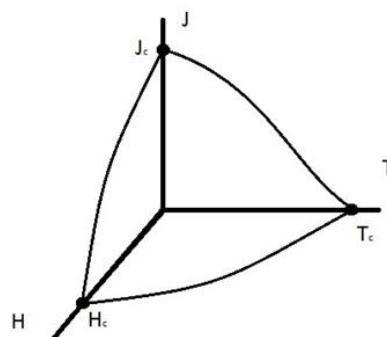
## Índice.

<b>1. Resumen del trabajo propuesto.....</b>	<b>2</b>
<b>2. Introducción.....</b>	<b>4</b>
2.1    Superconductor Bi-2212 .....	5
<b>3. Desarrollo del Proyecto.....</b>	<b>5</b>
3.1    Preparación de las muestras. ....	6
3.1.1    Disolución y coprecipitación de muestras. ....	7
3.1.2    Filtrado de la coprecipitación.....	9
3.2    Preparación de las cerámicas en verde.....	9
3.2.1    Tratamientos térmicos en estufas y hornos. ....	9
3.2.2    Prensado uniaxial en frío.....	10
3.3    Procesado de las cerámicas a texturar.....	11
3.4    Corte, preparación de contactos eléctricos y recocidos. ....	12
3.5    Pruebas desarrolladas sobre las muestras.....	13
3.5.1    FTIR de las muestras de los polvos recogidos. ....	13
3.5.2    Estudio del DTA-TGA de los polvos recogidos de las muestras.....	15
3.5.3    SEM de los polvos generados.....	17
3.5.4    SEM de las fracturas de las muestras.....	19
3.5.5    SEM del pulido de las cerámicas tratadas. ....	21
3.5.6    Difracción de Rayos X (DRX o XRD). ....	23
3.5.7    Determinación de temperatura crítica de los distintos productos. ....	25
3.5.8    Determinación de la densidad de corriente crítica de las distintas muestras. ....	27
<b>4. Conclusiones. ....</b>	<b>29</b>
<b>5. Bibliografía.....</b>	<b>30</b>

## 2. Introducción.

La superconductividad es la propiedad de ciertos compuestos (metales y cerámicas), que aparece a temperaturas muy bajas, provocando que la resistencia eléctrica desaparezca. Este suceso permite la circulación de la corriente eléctrica por estos materiales sin pérdidas de energía.

La temperatura a la que ocurre este fenómeno se le llama temperatura crítica o de transición ( $T_c$ ). También hay que considerar unos límites de campo magnético crítico ( $H_c$ ) y la densidad de corriente crítica ( $J_c$ ) en las que existe el estado superconductor, como se observa en la figura 1.



**Figura 1. Diagrama temperatura, campo magnético y corriente. Zona interior estado superconductor, zona exterior estado normal.**

Para conseguir esta superconductividad hay que trabajar con He líquido, cuya temperatura de ebullición a presión atmosférica es 4.2 K (-453 °F), o con Nitrógeno líquido, que permite trabajar hasta 77 K.

Las aleaciones superconductoras pueden ser de tres tipos [P. Coca Rebollero & J. Rosique Jiménez; Ciencia de materiales, teoría – ensayos – tratamientos, Ediciones Pirámide, 2003. (C.Mat 5/10)]:

- Aleaciones de dos superconductores.
- Aleaciones de un conductor y un superconductor.
- Aleaciones de dos conductores normales. ( $Au_2Bi$ ,  $T_c = 1.8$  K).

También se suelen diferenciar según la temperatura crítica, pudiendo ser de alta temperatura ( $>30$  K) o de baja temperatura. En este trabajo se estudia un superconductor de alta temperatura.

## 2.1 Superconductor Bi-2212.

En el presente trabajo se ha estudiado el comportamiento dentro de la familia de compuesto  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ , conocido como Bi-2212, superconductor de alta temperatura ( $T_c \approx 90$  K), y que presenta la ventaja de no tener en su composición ninguna tierra rara, que eleva el precio y disminuye su estabilidad.

Sin embargo, el Bi-2212 presenta una baja densidad de corriente crítica cuando se produce por el proceso de sinterizado por estado sólido. Para mejorar estas propiedades de transporte, se han realizado estudios en los cuales se apunta como posible solución un enfoque del problema basado en una sustitución de cationes. En concreto, se han realizado trabajos con una sustitución parcial de Bismuto (Bi) por Plomo (Pb), con la que se ha demostrado un incremento en las propiedades de los monocristales, lo que conlleva a mejorar sus propiedades eléctricas. Se concluyó que la cerámica  $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  era la que mejores resultados producía.

En esta misma línea, al compuesto de Bi-2212 también se le añadieron diferentes cantidades de Plata (Ag) en peso, de la cual se extrajeron diferentes conclusiones, puesto que las partículas de Ag rellenan los huecos entre los granos superconductores. Se demostró que la adición de plata en estos materiales superconductores densos produce una mejora en las propiedades eléctricas y mecánicas cuando se adiciona hasta el 5% en peso. Contenidos de plata mayores producen grandes acumulaciones de este metal, que actúan como defectos, concentrando las tensiones, destruyendo la textura, debilitando la conectividad de los granos y reduciendo la sección de material superconductor por el que puede pasar la corriente sin pérdidas resistivas.

## 3. Desarrollo del Proyecto.

Partiendo de estudios previos, se va a añadir al superconductor de la familia Bi-2212,  $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ , una cantidad de plata del 0, 1, 3 y 5 % en peso. Se va a estudiar el efecto de la cantidad de Ag en las propiedades de transporte de los materiales producidos por prensado uniaxial en caliente.

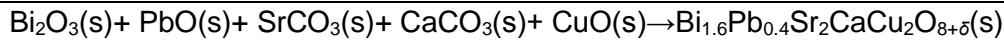
Como el proyecto se ha desarrollado en la Universidad de Zaragoza (UZ), se han tenido en cuenta las normas de trabajo en laboratorios UZ y la seguridad en los laboratorios de UZ (incluidas en los Anexos del trabajo).

### 3.1 Preparación de las muestras.

Para llegar al compuesto  $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  se ha partido de los reactivos comerciales siguientes (ver en Anexos hojas técnicas):

- Óxido de bismuto (III)  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (Panreac, 98+%).
- Óxido de plomo (II)  $\text{PbO}$  (Panreac, 99+%).
- Carbonato de estroncio,  $\text{SrCO}_3$  (Panreac, 98+%).
- Carbonato de cálcio precipitado,  $\text{CaCO}_3$  (Panreac, 98.5+%).
- Óxido de cobre (II),  $\text{CuO}$  (Panreac, 96+%).

A continuación se muestran los cálculos realizados para obtener 40 gr de superconductor  $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ .



$$\text{Pm} (\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}) = 759,664 \text{ gr/mol (sin contar oxígeno)}$$

40 gr de  $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  son 0,05265 moles, a partir de estos resultados se pueden calcular las cantidades de reactivo:

$$\text{Pm} (\text{Bi}_2\text{O}_3) = 465,96 \text{ gr/mol.}$$

$$\text{gr de Bi}_2\text{O}_3 = 0,05265 \times \frac{1,6}{2} \times 465,96 = \boxed{19,6239 \text{ gr de Bi}_2\text{O}_3}$$

$$\text{Pm} (\text{PbO}) = 223,19 \text{ gr/mol.}$$

$$\text{gr de PbO} = 0,05265 \times \frac{0,4}{1} \times 223,19 = \boxed{4,7004 \text{ gr de PbO}}$$

$$\text{Pm} (\text{SrCO}_3) = 147,62 \text{ gr/mol.}$$

$$\text{gr de SrCO}_3 = 0,05265 \times \frac{2}{1} \times 147,62 = \boxed{15,5444 \text{ gr de SrCO}_3}$$

$$\text{Pm} (\text{CaCO}_3) = 100,08 \text{ gr/mol.}$$

$$\text{gr de CaCO}_3 = 0,05265 \times \frac{1}{1} \times 100,08 = \boxed{5,2692 \text{ gr de CaCO}_3}$$

$$\text{Pm} (\text{CuO}) = 79,55 \text{ gr/mol.}$$

$$\text{gr de CuO} = 0,05265 \times \frac{2}{1} \times 79,55 = \boxed{8,3766 \text{ gr de CuO}}$$

Como hasta este punto se ha tenido en cuenta que 40 gr de compuesto se conseguirían con el  $\text{Pm}(\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}) = 759,664 \text{ gr/mol (sin contar oxígeno)}$ , para adicionar la plata en él % en peso adecuado, se tiene que considerar el oxígeno,

con lo que el  $Pm(Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}) = 887,664$  gr/mol, con lo que haciendo una regla de 3, se obtendría 46,74 gr de superconductor.

- Para conseguir un **1%** en peso de plata habría que añadir:

$$\frac{46,74 \times 1}{99} = 0,4721 \text{ gr de Ag.}$$

- Para conseguir un **3%** en peso de plata habría que añadir:

$$\frac{46,74 \times 3}{97} = 1,4455 \text{ gr de Ag.}$$

- Para conseguir un **5%** en peso de plata habría que añadir:

$$\frac{46,74 \times 5}{95} = 2,46 \text{ gr de Ag.}$$

### 3.1.1 Disolución y coprecipitación de muestras.

Los reactivos se introducen en un vaso de precipitados y se añade agua destilada y ácido nítrico ( $HNO_3$ ) al 65% para disolver los polvos, con ayuda de un agitador magnético. Se realiza la disolución con agua destilada y  $HNO_3$  ya que hay nitratos que no se disolverían en ácido nítrico concentrado, mientras que otros no lo harían en agua. Es por ello que se suele hacer la disolución con el 50 % de agua destilada y el 50 % de ácido nítrico. Se preparan con 0, 1, 3 y 5 % en peso de plata, teniendo en cuenta que cuanto más contenido en Ag, más tiempo tenemos que tener la disolución en agitación para que se disuelva completamente como se requiere. La disolución presenta un color azul eléctrico.



**Figura2. Disolución de  $H_2O$  y  $HNO_3$  con los reactivos para producir Bi-2212 con 0,4%Pb y distintas proporciones de Ag con agitación magnética.**

Cuando se ha conseguido toda la disolución (no se ve ningún sólido en el vaso de precipitados), se calienta la misma hasta 75°C durante 15' con agitación, y por último, se añade Ácido Oxálico 2-hidrato puro (Panreac, 99%) en exceso para que se produzca la coprecipitación (ver Anexos). Como el pH es muy ácido, con ayuda de Amoniaco ( $NH_3$  al 30%) subimos su valor hasta un pH en torno a 4'5, para conseguir la

coprecipitación de todos los cationes. La disolución presenta en este punto un color azul turquesa.



**Figura3. Coprecipitación de disolución tras haber adicionado Ácido Oxálico y con el pH en torno a 4,5.**

Se adicionará las siguientes cantidades de Ácido Oxálico 2-hidrato puro:

$$Pm(\text{Ácido Oxálico 2-hidrato puro}) = 126,07 \text{ gr/mol}$$

- Para conseguir un **0%** en peso de plata habría que añadir:

$0,05265 \text{ moles} \times 126,07 \text{ gr/mol} = 6,6376 \text{ gr}$ , pero como se va a poner en una proporción de 1 a 10, con lo que se añade **66,376 gr de Ácido Oxálico**.

- Para conseguir un **1%** en peso de plata habría que añadir:

En este caso los moles totales serían  $0,05265 + \frac{0,4721 \text{ gr Ag}}{107,87 \text{ gr/mol}} = 0,0570 \text{ moles} \times 126,07 \text{ gr/mol} = 7,1860 \text{ gr}$ , pero se va a poner en una proporción de 1 a 10, y se tiene que añadir **71,860 gr de Ácido Oxálico**.

- Para conseguir un **3%** en peso de plata habría que añadir:

En este caso los moles totales serían  $0,05265 + \frac{1,4455 \text{ gr Ag}}{107,87 \text{ gr/mol}} = 0,0661 \text{ moles} \times 126,07 \text{ gr/mol} = 8,3332 \text{ gr}$ , pero se va a poner en una proporción de 1 a 10, por lo que se añade **83,332 gr de Ácido Oxálico**.

- Para conseguir un **5%** en peso de plata habría que añadir:

En este caso los moles totales serían  $0,05265 + \frac{2,46 \text{ gr Ag}}{107,87 \text{ gr/mol}} = 0,0754 \text{ moles} \times 126,07 \text{ gr/mol} = 9,5057 \text{ gr}$ , pero al poner en una proporción de 1 a 10, se tiene que añadir **95,057 gr de Ácido Oxálico**.

### 3.1.2 Filtrado de la coprecipitación.

A continuación, con ayuda de filtros, un kitasato, embudos y de una trompa de agua, se procede a separar el precipitado de la parte líquida.



**Figura4. Filtrado de precipitado en el que empleamos kitasato, embudo, filtro y se realiza vacío, obsérvese acople con trompa de agua.**

Se comprueba si hay turbiedad en el kitasato por si se hubiese perdido algo de material, se lava con agua destilada dos veces el precipitado, y los papeles de filtro con el mismo se depositan sobre un vidrio de reloj para su secado.

### 3.2 Preparación de las cerámicas en verde.

Partiendo del producto obtenido, a través de tratamientos térmicos y aplicando presiones en frío, vamos a conseguir las cerámicas en verde de nuestro superconductor.

#### 3.2.1 Tratamientos térmicos en estufas y hornos.

Se realiza en primer lugar, un secado en estufa a una temperatura de 75°C y una vez seco, se procede al molido con un mortero de ágata, dejando el coprecipitado en forma de polvos, de los cuales se guardan muestras para estudiar sus características.



**Figura5. Mortero de ágata con el que se consiguen polvos para su posterior análisis y procesado.**

Los polvos los llevaremos en un crisol a un horno, donde se realiza un quemado del material orgánico, llegando a 150°C durante 15', a 250°C durante 20', 300°C durante 10' y 350°C durante otros 15', y después llevado a 450°C. Se deja enfriar lentamente, y se vuelve a moler con el mortero de ágata, recogiendo muestras de esta etapa de quemado, donde ya se ha eliminado todo el material orgánico presente.

Con estos nuevos polvos en un crisol, se lleva en un horno hasta una temperatura de 750°C durante un periodo de 12 horas, con el fin de destruir los carbonatos alcalinotérreos. En esta ocasión se extrae del crisol un compuesto duro, que se vuelve a moler con el mortero de ágata, recogiendo una muestra del mismo.

El polvo resultante se introduce con un crisol en el horno hasta 800°C durante 12 horas, para terminar de descomponer los carbonatos. Tras este proceso, se muele con el mortero de ágata y se recogen muestras.



**Figura6. Horno con los que se trabaja para el quemado y los tratamientos térmicos a 750°C y 800°C.**

### 3.2.2 Prensado uniaxial en frío.

Ya con los últimos polvos obtenidos, se procede a pesar 10 gr de material y realizar un prensado uniaxial en frío para obtener las cerámicas en verde. Para ello se utiliza una prensa manual y unos moldes cilíndricos de 25 mm de diámetro, como los de la siguiente figura:



**Figura7. Prensa manual en laboratorio de Departamento de Materiales y molde utilizados para conseguir monolito de superconductor.**

Después de montar el molde en el orden correcto, y aplicando en las paredes una disolución de ácido esteárico en alcohol para facilitar los procesos de desmoldeo, se monta en la prensa y se va incrementando la presión de 1 Tn en 1 Tn, manteniéndola cada vez en torno a 20-30 segundos, hasta alcanzar 17 Tn, ejerciendo esta presión durante 1 minuto.

Al final, se consigue un monolito de la cerámica en verde con forma circular, y de un espesor de 3-4 mm y superficies lisas.



**Figura8. Aspecto del monolito tras el prensado uniaxial en frío.**

Todos estos procedimientos se deben realizar para las 4 muestras con las que trabajamos, con 0, 1, 3 y 5% en peso de plata.

### 3.3 Procesado de las cerámicas a texturar.

La cerámica en verde se va a someter a un prensado uniaxial en caliente, para conseguir el producto final en las distintas proporciones en peso de plata. En este trabajo, se ha utilizado una máquina de prensado automático que permite conseguir una temperatura alta con una elevada presión. Se han utilizado dos condiciones diferentes, que son:

- Presión de 900Kg y 750°C durante 15 horas.
- Presión de 900Kg y 775°C durante 15 horas.

Para el proceso de prensado, el monolito se sitúa entre dos láminas de Ag que se ponen sobre unos bloques de alúmina rectificados. Para evitar que la plata se adhiera a estos bloques, en la superficie entre ambas se añade polvo de alúmina. Este conjunto se introduce entonces entre los pistones de una prensa hidráulica en el interior de un horno vertical.



**Figura9. Sistema de prensado en caliente utilizada en el proceso de texturado.**



**Figura10. Monolito de Superconductor tras prensado uniaxial en caliente.**

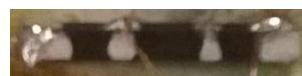
### 3.4 Corte, preparación de contactos eléctricos y recocidos.

Una vez finalizado el proceso de prensado en caliente, se retiran las láminas de plata adheridas al monolito y se llevan a cabo las siguientes acciones. Con ayuda de un disco de diamante, se realizan cortes en formas de barras de aproximadamente 3 mm de ancho de las distintas muestras obtenidas (con grosores que disminuyen al aumentar el contenido de Ag).



**Figura11. Disco de diamante, disco montado sobre máquina cortadora y barquillas con monolito prensado uniaxial en caliente y con barras cortadas con disco de diamante.**

Después de conseguir las distintas barras, se procede al pintado con una suspensión de plata, para utilizarlos como contactos eléctricos en las medidas a realizar. Dicho pintado se aplica en los extremos de la barra, para introducir la corriente, y en la parte central se pintaran dos conexiones más, con una separación aproximada de 10 mm, con los que se medirá el voltaje. Para facilitar el secado de la pintura, se colocaran las barras bajo lámparas de luz infrarroja.



**Figura12. Barra de superconductor con pintado con suspensión de plata para realizar medidas eléctricas.**

Por último, se realiza un recocido final para favorecer la formación de la fase superconductora, y formar los contactos metálicos de Ag a partir de la suspensión. Este proceso se realiza a 830 °C durante 72 horas y a 800°C durante 24 horas. Se ha trabajado así porque a mayor temperatura el compuesto de 5% en peso de plata se funde, y al ser la cerámica de menor punto de fusión, y a fin de conseguir unos resultados que se puedan comparar, se ha optado por este valor.

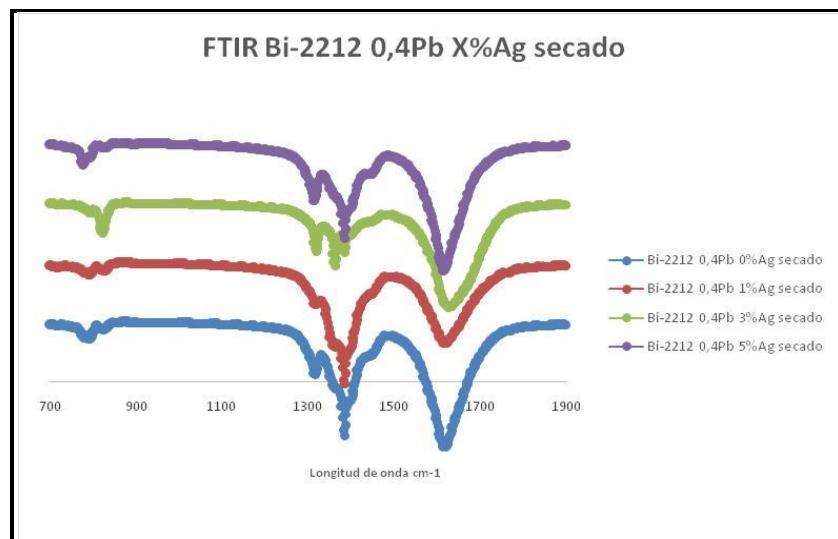
### 3.5 Pruebas desarrolladas sobre las muestras.

Todos estos materiales se caracterizarán utilizando FTIR, DTA-TGA, microscopía FESEM (EDS), XRD y propiedades eléctricas de transporte.

#### 3.5.1 FTIR de las muestras de los polvos recogidos.

FTIR hace referencia a la transformada de Fourier de radiación infrarroja (IR), tecnología más reciente que utiliza IR en el análisis cuantitativo. Se emplea para determinar los componentes de los compuestos orgánicos. Se determina la absorbancia (o transmitancia) que posee un material a una longitud de onda determinada de la región infrarroja, que permite conocer los compuestos presentes en las muestras.

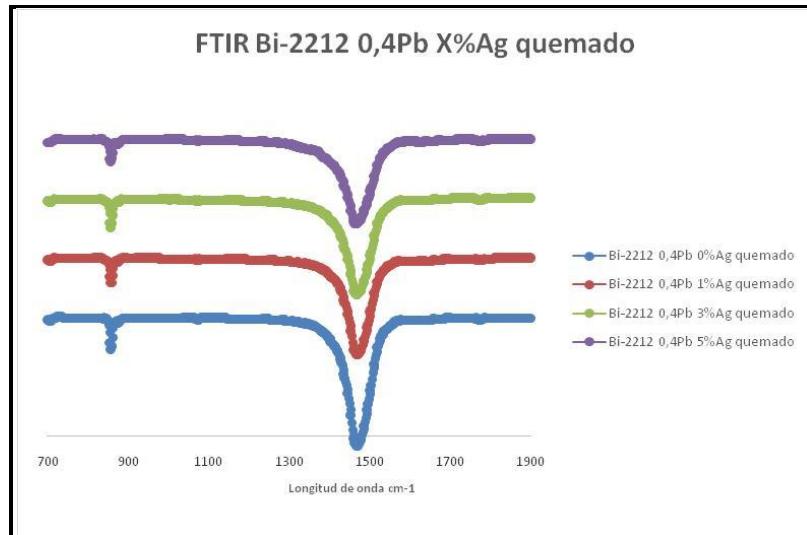
Solo se han estudiado desde una longitud de onda de 700  $\text{cm}^{-1}$  hasta 1900  $\text{cm}^{-1}$  que es la zona en la que se producen los picos de interés, se puede observar los siguientes resultados:



**Figura13. Gráficas reunidas del Bi-2212 0,4Pb y 0, 1, 3 y 5% de Ag de las muestras secadas, donde se puede estudiar a que longitudes de ondas se detectan picos.**

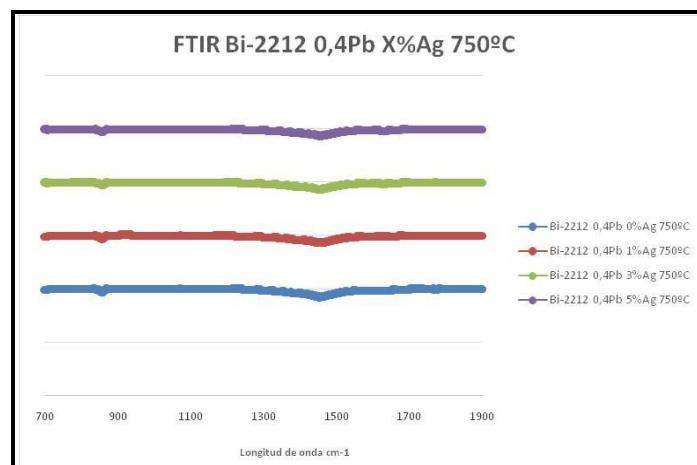
- En la curva de secado se observan picos en las longitudes de ondas aproximada de 790, 800, 850, 1310, 1390 y 1620  $\text{cm}^{-1}$ , con las curvas que aparecen en Anexos, de los distintos compuestos que se pueden considerar que hay en la muestra:
  - A 790 y 800  $\text{cm}^{-1}$  podrían tratarse de carbonato de bismuto, oxalato de bismuto y oxalato de estroncio.
  - A 850  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a oxalato de calcio y carbonato de estroncio.

- A  $1310\text{ cm}^{-1}$  corresponde a oxalato de calcio, estroncio y bismuto.
- A  $1390\text{ cm}^{-1}$  corresponde a carbonato de bismuto y estroncio, oxalato de calcio y estroncio.
- A  $1620\text{ cm}^{-1}$  corresponde a carbonato de bismuto.



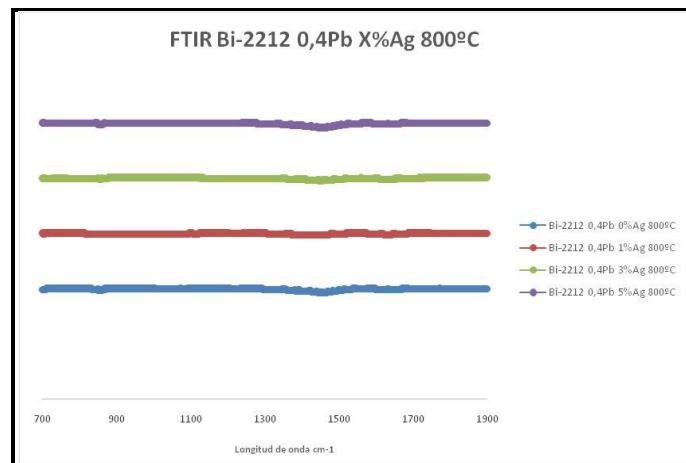
**Figura14. Gráficas reunidas del Bi-2212 0,4Pb y 0, 1, 3 y 5% de Ag de las muestras quemadas, donde se puede estudiar a que longitudes de ondas se detectan picos.**

- En la curva de quemado hay picos en  $700$ ,  $880$  y  $1470\text{ cm}^{-1}$ , lo que permite deducir los siguientes componentes:
  - $700\text{ cm}^{-1}$  corresponde a carbonato de calcio y de estroncio.
  - $880\text{ cm}^{-1}$  corresponde a carbonato de calcio y estroncio, oxalato de calcio y estroncio.
  - $1470\text{ cm}^{-1}$  corresponde a carbonato de calcio y de estroncio.



**Figura15. Gráficas reunidas del Bi-2212 0,4Pb y 0, 1, 3 y 5% de Ag de las muestras a 750°C donde se puede estudiar a que longitudes de ondas se detectan picos.**

- En la curva de 750°C hay picos en 880 y 1470 cm<sup>-1</sup>, lo que implica que hay los siguientes componentes:
  - 880 cm<sup>-1</sup> corresponde a carbonato de calcio y estroncio, oxalato de calcio y estroncio.
  - 1470 cm<sup>-1</sup> corresponde a carbonato de calcio y estroncio.



**Figura16. Gráficas reunidas del Bi-2212 0,4Pb y 0, 1, 3 y 5% de Ag de las muestras a 800°C donde se puede estudiar a que longitudes de ondas se detectan picos.**

- En la curva de 800°C hay picos en 880 y 1470 cm<sup>-1</sup>, aunque los picos son casi imperceptibles, lo que sugiere los siguientes componentes:
  - 880 cm<sup>-1</sup> corresponde a carbonato de calcio y estroncio, oxalato de calcio y estroncio.
  - 1470 cm<sup>-1</sup> corresponde a carbonato de calcio y estroncio.

Se puede observar que tras el quemado, se eliminan los carbonatos de bismuto y los oxalatos, y en los siguientes tratamientos prácticamente se elimina la totalidad de los carbonatos de calcio y los oxalatos de calcio y estroncio, aunque aún quedan pequeñas cantidades de estos últimos.

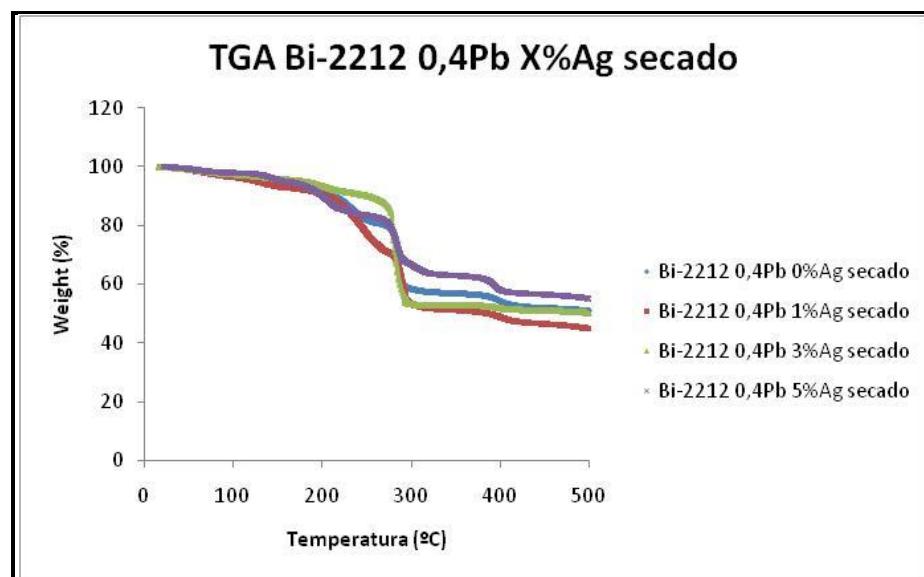
### 3.5.2 Estudio del DTA-TGA de los polvos recogidos de las muestras.

El Análisis Térmico Diferencial (DTA) permite comprobar si los tratamientos realizados a los productos son adecuados, habiéndose eliminado toda la materia orgánica, carbonatos y otras sustancias indeseables. En el análisis de DTA se controla la diferencia de temperatura entre una muestra y una referencia interna en función del tiempo y de la temperatura. Esta diferencia de temperatura que se detecta equivale a un flujo de calor, pudiéndose observar transiciones endotérmicas y exotérmicas en

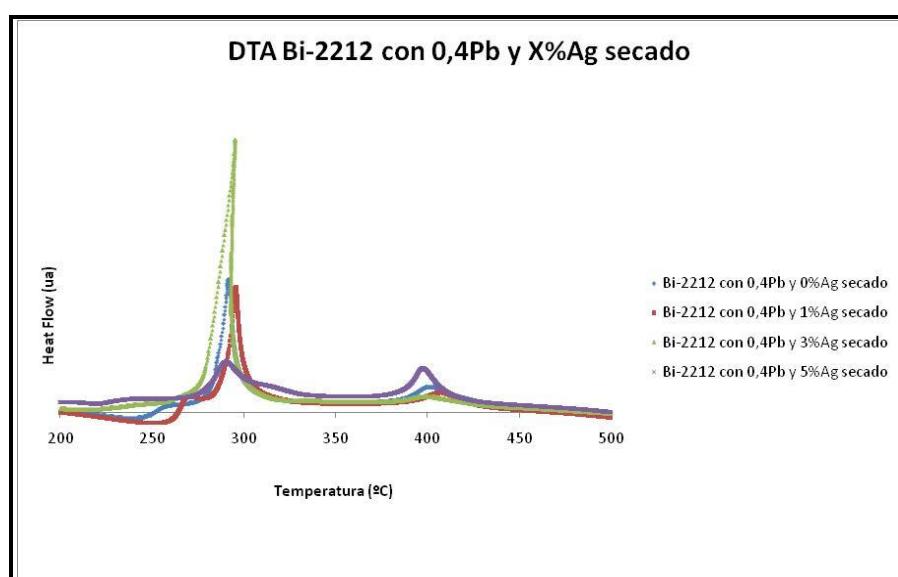
función de dicha temperatura, indicando que algo se quema o que se descompone, respectivamente.

El Análisis Termogravimétrico (TGA) se utiliza para medir el cambio de masa de una muestra, en una atmósfera determinada, durante un programa de temperatura controlada. Con esta técnica se pueden estudiar los procesos térmicos que conllevan cambios en la masa.

A continuación, se pueden ver las distintas gráficas obtenidas en función de los polvos de cerámica estudiados:



**Figura17. TGA de cerámica Bi-2212 con 0,4Pb y X% Ag secado de los distintas muestras recogidas tras las etapas en los tratamientos térmicos de los polvos.**



**Figura18. DTA de cerámica Bi-2212 con 0,4Pb y X% Ag secado de los distintas muestras recogidas tras las etapas en los tratamientos térmicos de los polvos.**

Se aprecia en la figura del TGA correspondiente a las muestras secadas, que hay dos escalones de pérdida de peso importante a 300 y 400°C, que también se detecta en el DTA de las muestras secadas, correspondientes a dos picos exotérmicos (picos hacia arriba), que indican descomposición de materia orgánica, desprendiendo energía. Los picos hacia abajo indican reacciones endotérmicas, que indicarían descomposición de carbonatos, que requieren energía.

Se puede comprobar que queda una masa en torno al 40-50% en el secado de la muestra (eliminación de materia orgánica, sobretodo oxalatos). De este tipo de gráficas, donde más información se puede extraer es de las secadas, por lo que el resto de las mismas no aparecen aquí, aunque si la información extraída. Para ver las figuras, ir a anexos.

En el caso del quemado, se eliminan carbonatos y oxalatos (reacción endotérmica), quedándose en el 88% de masa, volviendo otra vez a comprobarse la correlación entre las gráficas TGA-DTA. A 750°C prácticamente la muestra no sufre cambios, manteniendo en torno al 98,5% de la masa, aunque aun se puede considerar que hay carbonatos y oxalatos, y a 800°C se mantiene hasta casi el 99% de masa. También se observa que las curvas a 750 y 800°C son muy similares, por lo que se puede deducir que el compuesto permanece ya prácticamente inalterable.

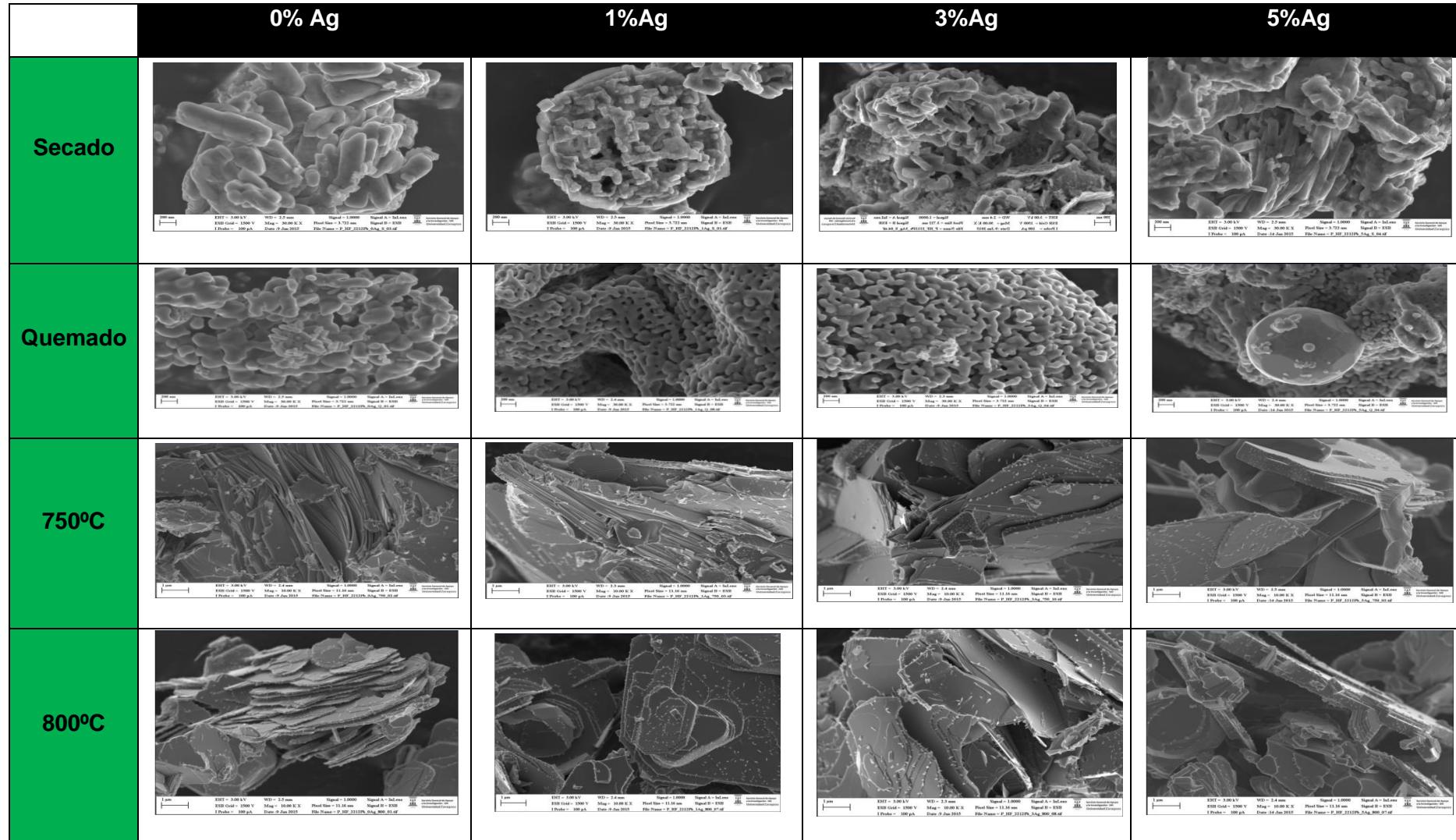
Estos resultados están de acuerdo con las especies identificadas en el FTIR, lo que indica que los análisis presentan una buena correlación.

### 3.5.3 SEM de los polvos generados.

El Microscopio electrónico de barrido o SEM (Scanning Electron Microscope), utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz que permite observar una imagen, con una gran profundidad de campo y de alta resolución, pudiéndose apreciar la muestra examinada a muchos aumentos.

Se han realizado pruebas a los distintos polvos que se han secado, quemado, calcinado a 750°C y a 800°C. En la siguiente tabla vemos imágenes de las muestras a 0, 1, 3 y 5% de Ag en peso, y después de los tratamientos térmicos a los que han sido sometidos, para poder estudiarlas de manera adecuada, se han seleccionado las imágenes más representativas de las mismas, siempre con los mismos parámetros de medida.

Tabla 1. Imágenes de los distintos SEM efectuadas a las muestras recogidas tras el secado, quemado, calcinación a 750°C y a 800°C.



Se puede apreciar en las muestras secadas que hay figuras rectangulares que serían los oxalatos detectados en el FTIR, y las zonas grises sería materia orgánica que aún se tiene que descomponer. Las 4 muestras son a 30.000 aumentos, pudiéndose apreciar la escala nanométrica (ver anexos para mayor claridad).

En las muestras quemadas, se puede apreciar que los oxalatos se están descomponiendo, ya que la forma rectangular se va perdiendo. Las 4 muestras son a 30.000 aumentos, pudiéndose apreciar la escala nanométrica. En la muestra del 5% de Ag en peso se observa una forma que tiende a ser esférica, que sería de Ag.

En las muestras de 750°C, ya se están generando granos de superconductor, estando las 4 muestras a 10.000 aumentos y la escala ya esta del orden del micrómetro. Se han eliminado casi por completo los oxalatos y carbonatos, lo que corrobora las pruebas realizadas de FTIR.

En las muestras de 800°C, los granos de superconductor tienen mayor tamaño aún, ya que a mayor temperatura y tiempos aumentan, estando las 4 muestras a 10.000 aumentos y la escala también es del orden del micrómetro. Oxalatos ya prácticamente no quedan, como indican los picos muy pequeños de FTIR, y carbonatos lo mismo, aunque de estos sí que habría más cantidad, de todas formas en muy pequeñas proporciones.

### 3.5.4 SEM de las fracturas de las muestras.

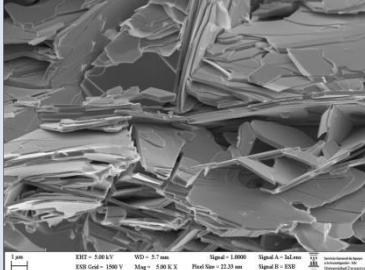
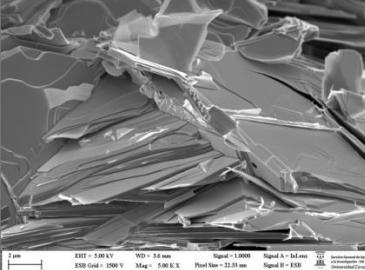
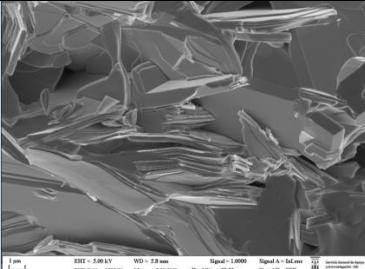
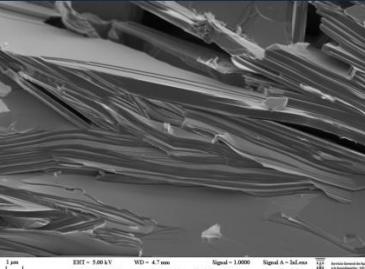
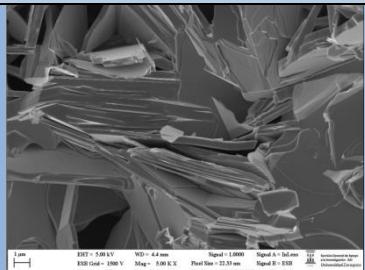
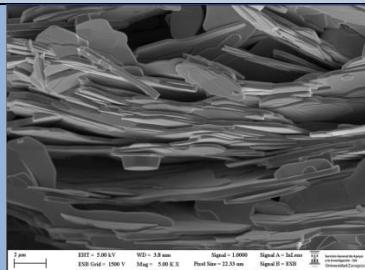
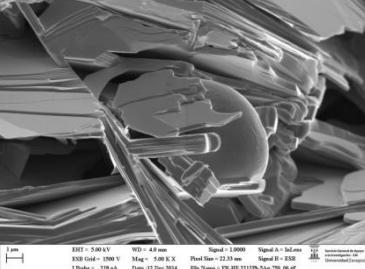
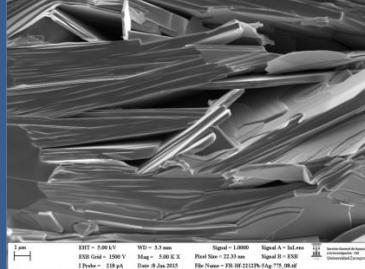
Las fracturas se realizan a las barras disponibles de superconductor, después se encapsulan con latón, encintadas con carbón para conseguir que sean conductoras. En ellas, se puede apreciar la orientación. En la siguiente figura se puede observar la fractura de varias barras generadas, presentando distintas alturas unas con otras.



**Figura19. Encapsula en latón de las fracturas de las distintas muestras.**

Se han realizado las fracturas a todas las muestras finales, por lo que hay que diferenciar también entre las generadas a presión de 900Kg y 750°C durante 15 horas, y las de presión de 900Kg y 775°C durante 15 horas.

Tabla 2. SEM de las fracturas de la muestra generadas.

	900Kg y 750°C	900Kg y 775°C
<b>Bi-2212 0,4Pb y 0%Ag</b>	 1 μm EHT = 5.00 kV WD = 5.7 mm ESB Grid = 1500 V Mag = 5.00 K.X Pixel Size = 22.33 nm File Name = PB_HF_2212B_0Ag_750_00.tif 1 Probe = 710 pA Date = 12 Dic 2014 File Name = PB_HF_2212B_0Ag_750_00.tif	 2 μm EHT = 5.00 kV WD = 3.0 mm ESB Grid = 1500 V Mag = 5.00 K.X Pixel Size = 22.33 nm File Name = PB_HF_2212B_0Ag_775_00.tif 1 Probe = 710 pA Date = 8 Jun 2015 File Name = PB_HF_2212B_0Ag_775_00.tif
<b>Bi-2212 0,4Pb y 1%Ag</b>	 1 μm EHT = 5.00 kV WD = 5.7 mm ESB Grid = 1500 V Mag = 5.00 K.X Pixel Size = 22.33 nm File Name = PB_HF_2212B_1Ag_750_05.tif 1 Probe = 710 pA Date = 17 Dic 2014 File Name = PB_HF_2212B_1Ag_750_05.tif	 2 μm EHT = 5.00 kV WD = 4.0 mm ESB Grid = 1500 V Mag = 5.00 K.X Pixel Size = 22.33 nm File Name = PB_HF_2212B_1Ag_775_05.tif 1 Probe = 710 pA Date = 8 Jun 2015 File Name = PB_HF_2212B_1Ag_775_05.tif
<b>Bi-2212 0,4Pb y 3%Ag</b>	 1 μm EHT = 5.00 kV WD = 5.7 mm ESB Grid = 1500 V Mag = 5.00 K.X Pixel Size = 22.33 nm File Name = PB_HF_2212B_3Ag_750_07.tif 1 Probe = 710 pA Date = 12 Dic 2014 File Name = PB_HF_2212B_3Ag_750_07.tif	 2 μm EHT = 5.00 kV WD = 4.0 mm ESB Grid = 1500 V Mag = 5.00 K.X Pixel Size = 22.33 nm File Name = PB_HF_2212B_3Ag_775_07.tif 1 Probe = 710 pA Date = 8 Jun 2015 File Name = PB_HF_2212B_3Ag_775_07.tif
<b>Bi-2212 0,4Pb y 5%Ag</b>	 1 μm EHT = 5.00 kV WD = 4.0 mm ESB Grid = 1500 V Mag = 5.00 K.X Pixel Size = 22.33 nm File Name = PB_HF_2212B_5Ag_750_06.tif 1 Probe = 710 pA Date = 12 Dic 2014 File Name = PB_HF_2212B_5Ag_750_06.tif	 2 μm EHT = 5.00 kV WD = 5.7 mm ESB Grid = 1500 V Mag = 5.00 K.X Pixel Size = 22.33 nm File Name = PB_HF_2212B_5Ag_775_06.tif 1 Probe = 710 pA Date = 8 Jun 2015 File Name = PB_HF_2212B_5Ag_775_06.tif

Todas las imágenes están a 5000 aumentos, lo que equivale a escala micrométrica (para más detalles de las mismas, ver anexos). Se puede observar que hay pocas diferencias entre unas y otras, son fracturas que no presentan una buena orientación, es un poco mejor en las procesadas a 775°C.

Si se trabajase con mayor presión o temperatura, es factible imaginar que la orientación de los granos sería mejor, aunque las muestras serían demasiado finas como para poder trabajar posteriormente con ellas.

### 3.5.5 SEM del pulido de las cerámicas tratadas.

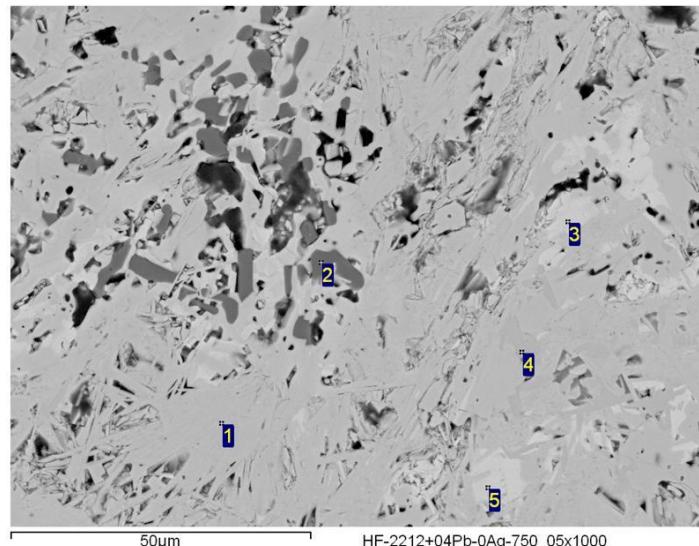
Se necesita empastillar la muestra en resina de cobre para que sea conductora, y después realizar un desbaste y pulido de la superficie para poder observarla en el SEM.



**Figura20. Empastillado en resina de cobre de distintas muestras con las que se ha trabajado.**

Se han seleccionado muestras de las cerámicas tratadas a 900 Kg de presión y 750°C, y 900Kg de presión y 775°C, que se han pulido para poder estudiar las distintas fases que se han producido, ya que no solamente se va a tener Bi-2212 con 0,4Pb y distintos % en peso de plata.

A continuación, se muestra una de las imágenes de Bi-2212 con 0,4Pb y 0%Ag tratada a 750°C y de la que extraeremos una serie de conclusiones:



Processing option : All elements analysed (Normalised)

Spectrum	In stats.	O	Ca	Cu	Sr	Pb	Bi
1	Yes	59.21	4.98	11.26	12.01	0.71	11.84
2	Yes	65.12	2.62	13.76	13.55	3.15	1.81
3	Yes	59.11	4.35	8.85	13.96		13.73
4	Yes	60.37	1.81	8.48	18.09		11.25
5	Yes	60.07	1.09	7.84	14.47		16.52

**Figura21. SEM de muestras pulidas de Bi-2212 con 0,4Pb y 0% de Ag tratada a presión uniaxial en caliente de 900 Kg y 750°C.**

En Anexos aparecen los distintos SEM para las muestras pulidas estudiadas de las cerámicas, con las que se han generado las siguientes tablas, que permiten extraer las distintas fases que se han obtenido.

**Tabla 3. Fases presentes en la cerámica Bi-2212 0,4Pb 0%Ag a 900Kg de presión y 750°C.**

Fase	Bi	Pb	Sr	Ca	Cu	Fórmula presente en la muestra
1	2,1	0,1	2,1	0,9	2,0	$Bi_{1,6}Pb_{0,4}Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ . Aunque hay exceso de Bi y falta Pb
2						Óxido de Estroncio básicamente
3	2,4		2,4	0,9	2,0	$Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ .(exceso de Bi y Sr)
4						$Bi_{2+x}(Sr,Ca)_2Cu_2O_{6+\delta}$ . También conocida como fase de Raveau
5						Principalmente Plumbatos
6						$(Sr,Ca)_{14}Cu_{24}O_{41-x}$ . También conocida como 14x24

**Tabla 4. Fases presentes en la cerámica Bi-2212 0,4Pb 1%Ag a 900Kg de presión y 750°C.**

Fase	Bi	Pb	Sr	Ca	Cu	Fórmula presente en la muestra
1						Ag pura
2	0,1	1	0,2	1,9		$PbCa_2O_5$ . aproximado
3	2	0,2	1,9	1,1	2	$Bi_{1,6}Pb_{0,4}Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ . Aunque hay exceso de Bi y falta Pb
4						$(Sr,Ca)_{14}Cu_{24}O_{41-x}$ . También conocida como 14x24

**Tabla 5. Fases presentes en la cerámica Bi-2212 0,4Pb 3%Ag a 900Kg de presión y 750°C.**

Fase	Bi	Pb	Sr	Ca	Cu	Fórmula presente en la muestra
1		1,0	0,2	2,0		$PbCa_2O_5$ . se acerca
2	2,3	0,2	2,3	1	2,0	$Bi_{1,6}Pb_{0,4}Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ . Aunque hay exceso de Bi y falta Pb
3	2,3	0,2	2,3	0,9	2,0	$Bi_{1,6}Pb_{0,4}Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ . Aunque hay exceso de Bi y falta Pb
4						Óxidos de cobre
5						$(Sr,Ca)_{14}Cu_{24}O_{41-x}$ . También conocida como 14x24

**Tabla 6. Fases presentes en la cerámica Bi-2212 0,4Pb 5%Ag a 900Kg de presión y 750°C.**

Fase	Bi	Pb	Sr	Ca	Cu	Fórmula presente en la muestra
1	2,4	0,1	1,8	0,3	1,0	$Bi_{2+x}(Sr,Ca)_2Cu_2O_{6+\delta}$ . También conocida como fase de Raveau
2	2,1	0,1	1,9	1,1	2,0	$Bi_{1,6}Pb_{0,4}Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ . Aunque hay exceso de Bi y falta Pb
3						Óxidos de cobre
4						Principalmente Plumbatos

**Tabla 7. Fases presentes en la cerámica Bi-2212 0,4Pb 0%Ag a 900Kg de presión y 775°C.**

Fase	Bi	Pb	Sr	Ca	Cu	Fórmula presente en la muestra
1						$(Sr,Ca)_{14}Cu_{24}O_{41-x}$ . También conocida como 14x24
2						$PbCa_2O_5$ . se acerca
3						Otros Plumbatos.
4	2,4	0,1	2,3	1,0	2,0	$Bi_{1,6}Pb_{0,4}Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ . Aunque hay exceso de Bi y falta Pb
5						$Bi_{2+x}(Sr,Ca)_2Cu_2O_{6+\delta}$ . También conocida como fase de Raveau
6						Óxidos de Estroncio.

**Tabla 8. Fases presentes en la cerámica Bi-2212 0,4Pb 1%Ag a 900Kg de presión y 775°C.**

Fase	Bi	Pb	Sr	Ca	Cu	Fórmula presente en la muestra
1						Ag pura
2						$(Sr,Ca)_{14}Cu_{24}O_{41-x}$ . También conocida como 14x24
3						Plumbatos de Ca y Sr. $(CaSr)_2PbO_4$
4	2,0	0,2	1,9	1,0	2,0	$Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ . Aunque hay exceso de Bi y falta Pb
5						$Bi_{2+x}(Sr,Ca)_2Cu_2O_{6+\delta}$ . También conocida como fase de Raveau

**Tabla 9. Fases presentes en la cerámica Bi-2212 0,4Pb 3%Ag a 900Kg de presión y 775°C.**

Fase	Bi	Pb	Sr	Ca	Cu	Fórmula presente en la muestra
1						Ag pura
2						$(Sr,Ca)_{14}Cu_{24}O_{41-x}$ . También conocida como 14x24
3						Plumbatos de Ca y Sr. $(CaSr)_2PbO_4$
4	2,0	0,2	2,2	1,0	2,0	$Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ . Aunque hay exceso de Bi y falta Pb

**Tabla 10. Fases presentes en la cerámica Bi-2212 0,4Pb 5%Ag a 900Kg de presión y 775°C.**

Fase	Bi	Pb	Sr	Ca	Cu	Fórmula presente en la muestra
1						$Bi_{2+x}(Sr,Ca)_2Cu_2O_{6+\delta}$ . También conocida como fase de Raveau
2						Plumbatos de Ca y Sr. $(CaSr)_2PbO_4$
3						Ag pura.
4	2,2	0,2	2	1,2	2,0	$Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ . Aunque hay exceso de Bi y falta Pb
5						Óxidos de Cobre
6						$(Sr,Ca)_{14}Cu_{24}O_{41-x}$ . También conocida como 14x24

Con estas pruebas, se puede considerar que aunque se han llegado a producir cerámicas que se acercan a la composición química que se quiere conseguir, se han producido otras fases, que se indican en las tablas, y que tenderán a empeorar el comportamiento del superconductor Bi-2212 con 0,4Pb y distintas concentraciones de plata.

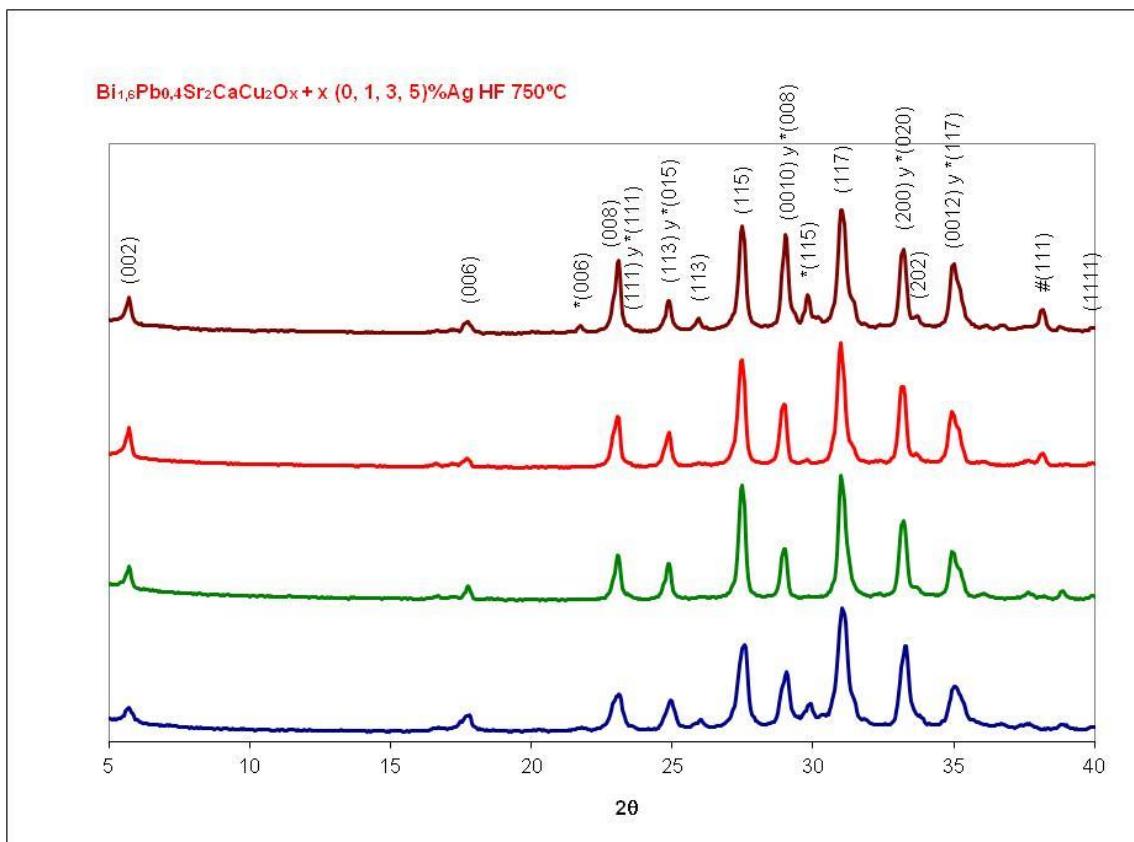
### 3.5.6 Difracción de Rayos X (DRX o XRD).

La Difracción de Rayos X (DRX o XRD) es un análisis adecuado para conocer las fases presentes en polvos policristalinos. El método se realiza mediante la comparación de patrones de difracción recopilados de una muestra desconocida con los patrones de difracción de compuestos conocidos.

Las medidas de difracción de rayos X se han realizado en el Servicio de Difracción de Rayos X y Análisis por Fluorescencia del Servicio General de Apoyo a la Investigación de la UZ. Los datos se han recogido con un difractómetro marca RIGAKU, modelo D/max 2500, provisto de un ánodo rotante. El difractómetro funciona

a 40Kv y 80 mA con un ánodo de Cu y se utiliza un monocromador de grafito para seleccionar la radiación CuKalfa.

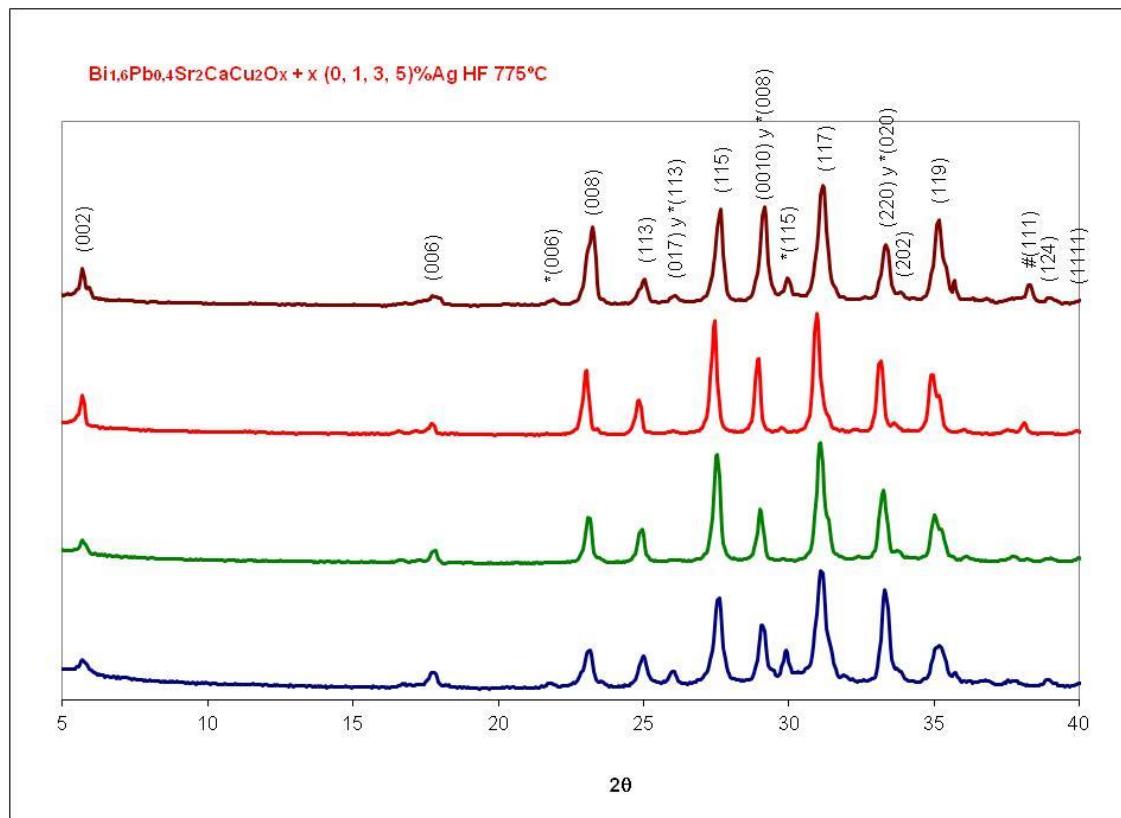
Se van a representar los picos de difracción, que dependen de la orientación de los cristales, pudiendo detectar los planos de difracción. Se puede tener presente las fases  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  y  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ , es decir, la Bi-2212 y la Bi-2201, las cuales la identificaremos como  $(xxx)$  y  $^*(xxx)$  respectivamente, siendo x un número entero. Como en muchas de las muestras hay plata pura, en este caso se designaran en la figura como  $#{(xxx)}$ . A continuación se presentan las gráficas con los planos de difracción identificados para 2 theta ( $2\theta$ ):



**Figura22. Gráfica de Bi-2212 con 0,4Pb y 0% Ag (línea azul), 1% Ag (línea verde), 3% Ag (línea roja) y 5% Ag (línea marrón), sometidas al tratamiento de 900Kg y 750°C.**

Cada pico representa un plano de difracción que depende de la orientación del cristal. Es interesante observar que todas las líneas presentan los picos en el mismo valor de  $2\theta$ , con lo que se ha conseguido el superconductor con un método repetible y reproducible. También se puede observar que la plata pura en el pico  $#{(111)}$  va creciendo de forma sistemática (en la línea azul es cero).

A continuación aparece la gráfica a 775°C que es la que mejor resultados ha dado, pero que se asemeja mucho a la anterior mostrada:



**Figura23. Gráfica de Bi-2212 con 0,4Pb y 0% Ag (línea azul), 1% Ag (línea verde), 3% Ag (línea roja) y 5% Ag (línea marrón), sometidas al tratamiento de 900Kg y 775°C.**

### 3.5.7 Determinación de temperatura crítica de los distintos productos.

En el Laboratorio de Propiedades Físicas del Departamento de Materiales de la UZ, en el Edificio Torres Quevedo de la EINA, se ha realizado la caracterización eléctrica (determinación de las propiedades superconductoras), de las distintas probetas fabricadas.

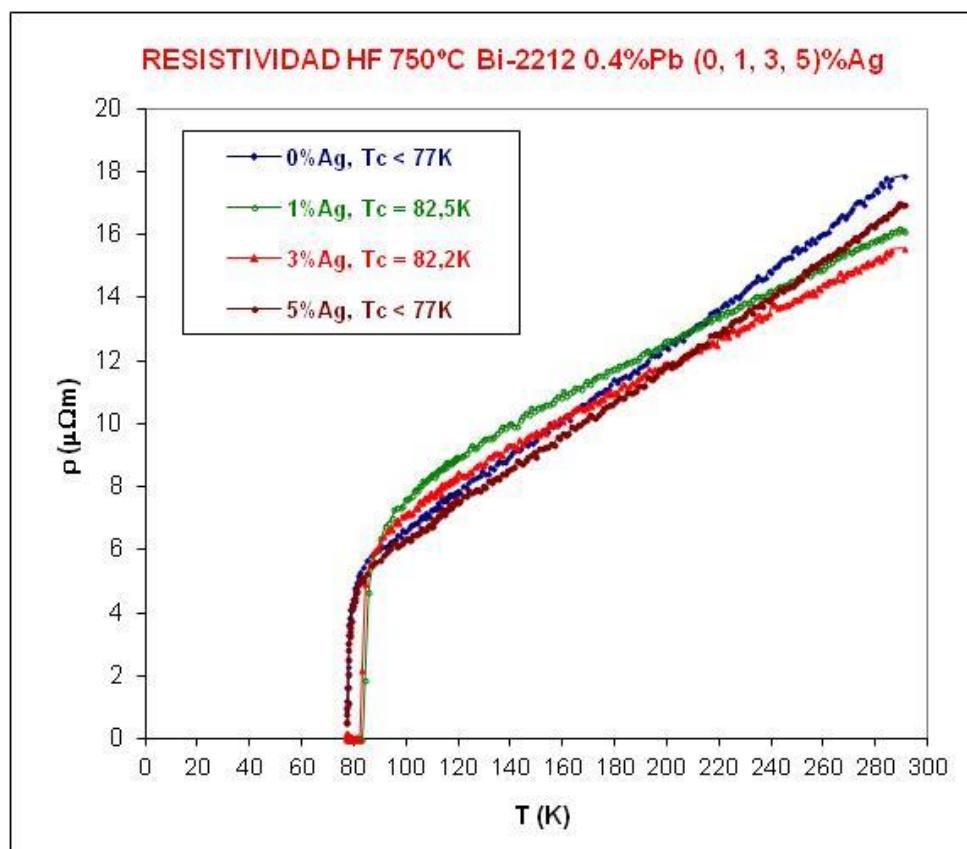
Para la determinación de la temperatura crítica ( $T_c$ ), se ha utilizado un portamuestras, en el cual se puede caracterizar simultáneamente tres barras de superconductor. Para ello se han realizado conexiones mediante soldadura, como se muestra en la siguiente figura:



**Figura24. Conexiones de 3 barras confeccionadas para el presente trabajo, que serán sumergidas en  $N_2$  líquido.**

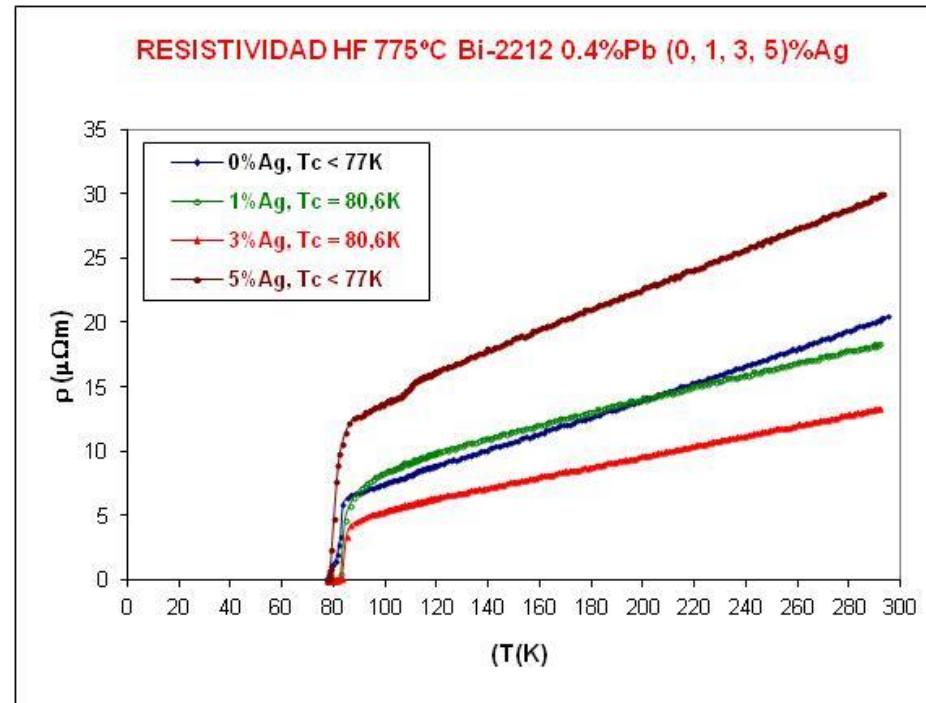
Una vez todo conectado y preparado, el portamuestras es sumergido en el nitrógeno ( $N_2$ ) líquido para determinar la variación de la resistividad de las muestras en función de la temperatura. Los datos recogidos se analizan para determinar la influencia de las distintas proporciones de plata en peso en las propiedades del superconductor.

Hay que tener en cuenta que se han realizado dos tratamientos de prensado en caliente diferentes, uno de ellos a 900 Kg y 750°C, y el otro a 900 Kg y 775°C, lo que también permite comprobar cómo afecta este tratamiento.



**Figura25. Gráfica con la que se puede determinar el  $T_c$  de las muestras tratadas a 900 kg de presión y a 750°C de temperatura.**

En esta primera gráfica se puede comprobar que el Bi 2212 con 0,4 de Pb y 1 y 3% de plata son los que presentan mayor  $T_c$ , en torno a 82 K, en el nitrógeno líquido, mientras que el Bi 2212 con 0,4Pb y 0 y 5% de Ag tienen la  $T_c$  por debajo de 77 K. En estos dos últimos casos, al presentar una brusca transición alrededor de 77 K y tener resistividades cercanas a 0  $\Omega m$ , se puede afirmar que presentarían una temperatura crítica inferior a 77 K. Para poder obtener con exactitud estas temperaturas críticas de las muestras con 0 y 5% de Ag, habría que caracterizarlas en otro medio con baja temperatura de ebullición (por ejemplo, en helio líquido).

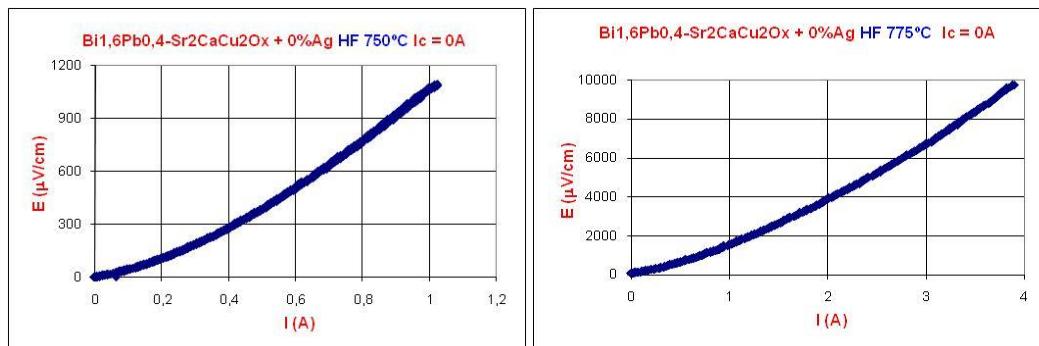


**Figura26. Gráfica con la que se puede determinar el  $T_c$  de las muestras tratadas a 900 kg de presión y a 775°C de temperatura.**

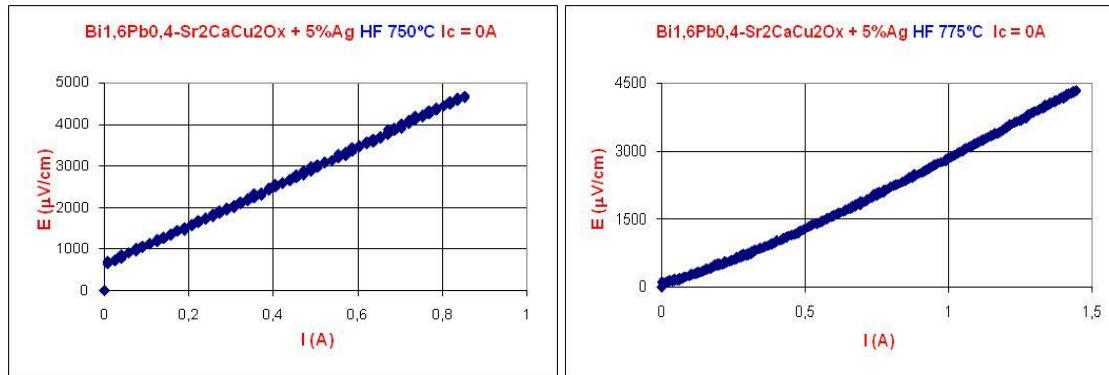
Como se puede observar en esta segunda gráfica, donde el tratamiento ha sido a 900 Kg de presión y 775°C, las muestras con 0 y 5% de Ag presentan un comportamiento similar al obtenido anteriormente con 0 y 5% Ag, pero tratadas térmicamente a 750°C. Las muestras con 1 y 3 % de Ag en peso sí que son superconductoras y tienen una temperatura crítica alrededor de 81 K.

### 3.5.8 Determinación de la densidad de corriente crítica de las distintas muestras.

Con esta prueba se va a poder conocer las intensidades de corriente que pasan por las barras de las cerámicas producidas, y conociendo su área se deduce la densidad de corriente crítica ( $J_c$ ).



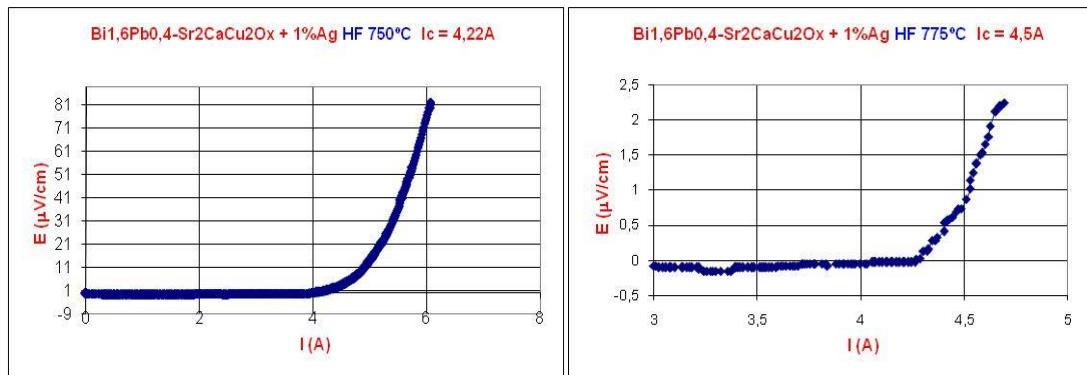
**Figura27. Bi-2212 con 0,4Pb y 0% de Ag en peso, con tratamientos a 900 Kg y 750°C y 900Kg y 775°C.**



**Figura28. Bi-2212 con 0,4Pb y 5% de Ag en peso, con tratamientos a 900 Kg y 750°C y 900Kg y 775°C.**

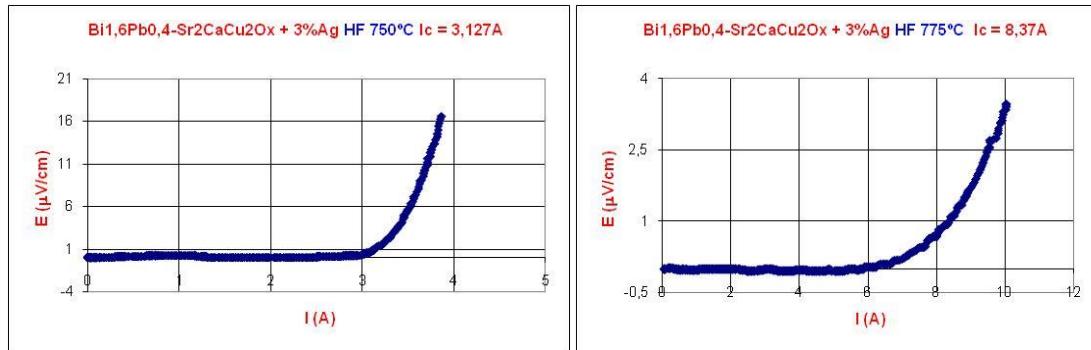
Se puede observar que, como se ha visto anteriormente, las muestras con 0 y 5% de Ag en peso, tratadas tanto a 750°C como a 775°C, no son ya superconductoras a 77 K, por lo que sus corrientes críticas ( $I_c$ ) son nulas (Figura 27 y Figura 28).

En estos caso, tanto al 0 como al 5% de Ag en peso, no se podría concluir cual de los dos tratamientos es mejor, si se puede deducir que las cerámicas estudiadas son superconductores a  $T_c < 77$  K, como se comprobó en el punto 3.5.7 de este trabajo.



**Figura29. Bi-2212 con 0,4Pb y 1% de Ag en peso, con tratamientos a 900 Kg y 750°C y 900Kg y 775°C.**

En el caso del 1% de Ag en peso, en el tratamiento de 750°C la  $I_c = 4,22$  A, y teniendo una superficie de 7,14 mm<sup>2</sup>, se tiene una  $J_c = 590573,22$  A/m<sup>2</sup>; y en el tratamiento de 775°C la  $I_c = 4,5$  A, con una superficie de 7,24 mm<sup>2</sup>, dando una  $J_c = 623895,76$  A/m<sup>2</sup>, por lo que se puede concluir que el tratamiento de 900 Kg y 775°C es el mejor para el Bi-2212 con 0,4Pb y 1% de Ag en peso.



**Figura30. Bi-2212 con 0,4Pb y 3% de Ag en peso, con tratamientos a 900 Kg y 750°C y 900Kg y 775°C.**

Para el 3% de Ag en peso, en el tratamiento de 750°C la  $I_c = 3,12$  A, y teniendo una superficie de 9,17 mm<sup>2</sup>, se tiene una  $J_c = 341003,27$  A/m<sup>2</sup>; y en el tratamiento de 775°C la  $I_c = 8,37$  A, con una superficie de 5,67 mm<sup>2</sup>, dando una  $J_c = 1476190,47$  A/m<sup>2</sup>, por lo que se puede decir que el tratamiento de 900 Kg y 775°C es el mejor para el Bi-2212 con 0,4Pb y 3% de Ag en peso, de hecho, esta cerámica generada es la que mejor resultados da.

#### 4. Conclusiones.

Teniendo en cuenta todo lo visto en este trabajo, se pueden extraer las siguientes conclusiones del mismo:

- ✓ El superconductor más prometedor de los estudiados es el  $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  con un 3% en peso de Ag, pudiéndose trabajar con nitrógeno líquido y con una  $J_c = 1476190,47$  A/m<sup>2</sup>, que ya es una densidad de corriente crítica considerable.
- ✓ El tratamiento final térmico se podría realizar a mayor temperatura, ya que en este trabajo, el mejor superconductor de los estudiados es el del  $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  con un 3% en peso de plata, y este tiene un punto de fusión superior a los 830°C, que es la que aguantaba el compuesto con el 5%, así se podría conseguir una mayor cantidad de fase superconductora.
- ✓ El prensado uniaxial en caliente se podría realizar a mayor temperatura y presión, eliminando las muestras con 5% en peso de plata.
- ✓ Mediante la coprecipitación, se han producido tamaños de grano muy pequeños, lo que ha permitido la descomposición de los carbonatos alcalinotérreos a temperaturas relativamente bajas debido a la gran reactividad de estos polvos.

## 5. Bibliografía.

### Libros:

- Alario, M.A. y Vicent, J.L. (1991) *Superconductividad*. Madrid: Eudema Universidad.
- Coca Rebollero, P. y Rosique Jiménez, J. (2003). Ciencia de materiales, teoría – ensayos – tratamientos. Madrid: Ediciones Pirámide.
- Faraldo, M. y Goberna, C. (2002). Técnicas de análisis y caracterización de materiales. Madrid: Biblioteca científica 3. Consejo Superior de Investigaciones Científicas.
- Langone, J. (1989). *Superconductivity (The new alchemy)*. Chicago: Contemporary book.
- Ortoli, S. y Klein, J. (1993). La súper-conductividad, historia y leyendas. Barcelona: Biblioteca científica Salvat. Salvat editores, S.A.
- Vanderah, T.A. (1993). *Chemistry of Superconductor Materials*. New Jersey: Noyes Publications.

### Artículos:

- Garnier, V., Caillard, R., Sotelo, A. and Desgardin, G., Relationship among synthesis, microstructure and properties in sinter-forged Bi-2212 ceramics. *Physica C*, 1999, 319, 197-208.
- Huang, Y., de la Fuente, G. F., Sotelo, A., Badía, A., Lera, F., Navarro, R. et al., (Bi,Pb)2Sr2Ca2Cu3O10+δ superconductor composites: ceramics vs. fibers. *Physica C*, 1991, 185-189, 2401-2402.
- Majewski, P., Phase diagram studies in the system Bi–Pb–Sr–Ca–Cu–O–Ag, PII: S0953-2048(97)80823-8.
- Mora, M., Sotelo, A., Amaveda, H., Madre, M.A., Diez, J.C., Capel, F., Lopez-Cepero, J.M., Properties variation of Bi-2212 directionally solidified induced by 0.4Pb substitution, *Bol. Soc. Esp. Ceram.* V., 44 [4] 199-203 (2005).
- Sotelo, A., Mora, M., Madre, M. A., Diez, J. C., Angurel, L. A. and Mayoral, M. C., Preparación y caracterización de vidrios cerámicos Bi-2212. In *Proceedings of VIII Congreso Nacional de Materiales*. Universidad Politécnica de Valencia, 2004. pp. 207-210.

- Sotelo, A., Mora, M., Madre, M. A., Amaveda, H., Diez, J. C., Angurel, L. A. et al., Study of the variation of the E-I curves in the superconducting to normal transition of Bi-2212 textured ceramics by Pb addition. *Bol. Soc. Esp. Ceram. V*, 2006, 45, 228-232.