



ESCUELA UNIVERSITARIA DE
INGENIERIA TECNICA INDUSTRIAL
DE ZARAGOZA



PROYECTO FINAL DE CARRERA

ESTUDIO DE LA
ESTABILIDAD DE
SUSPENSIONES DE $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$
DOPADO CON ÓXIDO DE
CERIO

ALUMNO: ARANTXA LOPEZ BOROBIA

ESPECIALIDAD: MECÁNICA

DIRECTOR: HIPPOLYTE AMAVEDA

CONVOCATORIA: SEPTIEMBRE



1.	INTRODUCCION.....	4
2.	SUPERCONDUCTIVIDAD	5
2.1.	INTRODUCCIÓN.....	5
2.2.	BREVE HISTORIA DE LA SUPERCONDUCTIVIDAD	6
2.3.	PROPIEDADES DE LOS SUPERCONDUCTORES	7
2.4.	SUPERCONDUCTORES DE ALTA TEMPERATURA	8
2.5.	CLASIFICACIÓN DE HTS	9
2.6.	OTRAS CARACTERÍSTICAS	10
2.7.	APLICACIONES DE LOS SUPERCONDUCTORES.....	12
2.8.	SUPERCONDUCTOR $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	15
2.9.	PROCESO DE FABRICACIÓN DE $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	19
3.	MÉTODO DE LA RUTA COLOIDAL.....	23
3.1.	TÉCNICAS DE PROCESADO POR RUTA COLOIDAL	24
3.1.1.	SLIP CASTING	24
3.1.2.	DIP COATING	25
3.1.3.	SCREEN PRINTING.....	25
3.2.	TAPE CASTING O COLAJE EN CINTA.....	25
3.3.	COMPONENTES EMPLEADOS PARA LA PREPARACIÓN DE LAS SUSPENSIONES.....	27
3.3.1.	POLVO CERÁMICO	27
3.3.2.	DISOLVENTE	27
3.3.3.	DISPERSANTE	28
3.3.4.	AGLOMERANTE	33
3.3.5.	PLASTIFICANTE	34
3.4.	ETAPAS DEL PROCESO DE COLAJE EN CINTA (TAPE CASTING).....	35
3.4.1.	MOLIENDA Y MEZCLADO	35
3.4.2.	DEAIREACIÓN.....	36
3.4.3.	COLADO	36
3.4.4.	SECADO, CONFORMADO, EXTRACCIÓN DE ORGÁNICOS	38
3.4.5.	SINTERIZADO	38
4.	SEDIMENTACIÓN.....	40
5.	ANÁLISIS REOLÓGICOS	42
5.1.	REOLOGÍA.....	42
5.1.1.	DEFINICIÓN.....	42
5.1.2.	APLICACIONES DEL ESTUDIO DE LA REOLOGÍA	42
5.2.	LA VISCOSIDAD	43
5.2.1.	DEFINICIÓN.....	43
5.2.2.	TIPOS DE VISCOSIDAD	44
5.3.	FLUIDOS.....	45
5.3.1.	INTRODUCCIÓN.....	45
5.3.2.	TIPOS DE FLUIDOS	45
5.4.	TIPOS DE VISCOSÍMETROS	49
5.4.1.	VISCOSÍMETROS CAPILARES DE VIDRIO	50
5.4.2.	COPAS DE VERTIDO	51
5.4.3.	VISCOSÍMETROS ESPECIALES.....	52
5.4.4.	VISCOSÍMETROS ROTACIONALES	52
5.4.5.	REÓMETROS	54
5.5.	ELECCIÓN DE UN VISCOSÍMETRO DADA UNA MUESTRA.....	56
6.	PARTE EXPERIMENTAL.....	58
6.1.	CARACTERÍSTICAS DE LOS COMPONENTES EMPLEADOS EN LA PREPARACIÓN DE LAS SUSPENSIONES.....	58
6.1.1.	POLVO	58



6.1.2.	DISOLVENTE	59
6.1.3.	DISPERSANTE	60
6.2.	OBTENCIÓN DE SUSPENSIONES ESTABLES DE Y123 DOPADO CON ÓXIDO DE CERIO	62
6.2.1.	SEDIMENTACIÓN.....	62
6.2.2.	REOLOGÍA.....	70
6.2.3.	OBTENCIÓN DE SUSPENSIONES CONCENTRADAS	78
6.3.	FABRICACIÓN DE LÁMINAS	81
6.3.1.	COMPONENTES EMPLEADOS PARA LA PREPARACIÓN DE LA SUSPENSIÓN	82
6.3.2.	FABRICACIÓN DE LA LÁMINA.....	86
6.3.3.	CARACTERIZACIÓN DE LA LÁMINA	90
7.	CONCLUSIONES.....	93
8.	ANEXO.....	94
9.	BIBLIOGRAFIA	95



1. INTRODUCCION

El objetivo de este proyecto es obtener una suspensión estable y homogénea de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Y_{123}) dopado con CeO_2 (óxido de Cerio) en un medio no acuoso y con aditivos orgánicos. Esta suspensión se podrá utilizar para fabricar láminas empleando el método de colaje en cinta (tape casting).

Para obtener una suspensión estable, en primer lugar, se deben hacer análisis de sedimentación, utilizando como disolvente $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (etanol) y como dispersante GTO (glicerol trioletato o trioleina). Una vez sabido esto, debemos conseguir que el Y_{123} sea estable en función del contenido de trioleina, es decir, debemos conseguir el contenido óptimo de dispersante.

Estos resultados han de ser comparados con análisis reológicos, para justificar los resultados.

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

Para la optimización del dispersante se ha seleccionado como figura de mérito la curva de viscosidad. Aquella suspensión que tenga una menor curva viscosidad será la que presente el contenido óptimo de dispersante.

Otro de los componentes empleados en la fabricación de estas láminas es el aglomerante, aditivo orgánico que habitualmente se descompone o combustiona en atmósfera oxidante, causando cierta porosidad en las muestras. En calidad de aglomerante se ha seleccionado en este proyecto el Polivinil Butiral (PVB), analizando el efecto de los diferentes contenidos añadidos sobre las principales propiedades de las láminas, dentro de las cuales destacamos la densidad.



2. SUPERCONDUCTIVIDAD

2.1. INTRODUCCIÓN

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

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

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

La temperatura por debajo de la cual la resistencia eléctrica de un material se aproxima al cero absoluto se denomina temperatura crítica (T_c). Por encima de esta temperatura, al material se le conoce como normal y por debajo de la T_c se dice que es un superconductor. Además de la temperatura, el estado superconductor también depende de otras variables, como es el campo magnético (B) y la densidad de corriente (J). De este modo, para que el material sea superconductor, la temperatura crítica del material, su campo magnético y su densidad de corriente no deben superar unos valores específicos para cada caso, ya que para cada material superconductor existe una superficie crítica en el espacio de T , B , J .

La superconductividad también depende del campo magnético puesto que si un campo magnético suficientemente fuerte se aplica a un superconductor a cualquier temperatura que este por debajo de su T_c , el superconductor retorna a su estado



normal. El campo magnético aplicado necesario para restablecer la conductividad eléctrica normal en el superconductor se denomina campo crítico (H_c).

2.2. BREVE HISTORIA DE LA SUPERCONDUCTIVIDAD

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

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

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

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

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



Unos meses después, la temperatura crítica fue aumentada a 39 K. En febrero de 1986 Ching – Wu (Paul), Chu y su equipo de investigación de la Universidad de Houston, anunciaron haber desarrollado un superconductor con una temperatura de 98 K mezcla de óxido de cobre, bario e itrio (YBaCuO). Este descubrimiento causó un gran impacto en la comunidad científica mundial, pues la barrera impuesta por la necesidad de utilizar helio líquido había sido traspasada. El nitrógeno se licua a 77 K, una temperatura bastante inferior a la T_c alcanzada. El nitrógeno líquido es fácil de transportar en termos aislados, es muy barato, abundante y fácil de enfriar a diferencia del proceso con helio líquido que es costoso.

En 1988 el óxido de cobre, calcio, bario y talio (TlBaCaCuO) alcanzó una T_c de 125 K. Las investigaciones efectuadas en el laboratorio de la Escuela Superior de Física y Química Industrial de París en mayo de 1993, trabajando con películas de óxido mixto de cobre, calcio, bario y mercurio (HgBaCaCuO) lograron una T_c de 133 K. Este mismo equipo logró en diciembre de 1993 una T_c de 250 K a partir de un compuesto de bismuto, estroncio, calcio y óxido de cobre (BiSrCaCuO).

2.3. PROPIEDADES DE LOS SUPERCONDUCTORES

Los compuestos superconductores poseen tres importantes propiedades:

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

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



De la misma forma, el paso de una corriente intensa a través de un superconductor también puede hacer que éste pierda sus propiedades. La cantidad de corriente que un superconductor puede soportar manteniendo nula su resistencia se denomina densidad de corriente, la cual se mide en amperios por unidad de área.

Otra característica particular que tienen los materiales superconductores es la siguiente. Si en una unión formada por una delgada barrera de óxido colocada entre dos superconductores que se unen entre sí y se mide la corriente que pasa a través de la unión, cuando la unión se expone a campos magnéticos o radiación, se produce un flujo de corriente debido a que algunos electrones atraviesan la barrera de óxido (efecto túnel).

2.4. SUPERCONDUCTORES DE ALTA TEMPERATURA

En 1986 se descubrieron unos materiales superconductores cerámicos que presentaban una temperatura de transición superior a cualquiera de los materiales existentes en esas fechas, 135 K, bastante más alta que la temperatura de ebullición del nitrógeno líquido. El descubrimiento de este nuevo tipo de superconductores fue realizado por J. C. Bednorz y K. A. Müller en un laboratorio de investigación de la compañía IBM en Zurich, Suiza.

Estos superconductores estaban basados en Cobre, y pertenecen a la familia de las perovskitas, es decir, están formados por cristales constituidos por el apilamiento en todas las direcciones del espacio, de octaedros que contienen en su centro un átomo metálico, el cobre, con átomos de oxígeno en los vértices y otro átomo metálico ocupando los espacios entre los octaedros. Esta estructura cristalina, conduce a la formación de planos CuO_2 , responsables de las propiedades electrónicas de los superconductores de alta temperatura crítica (HTS). Los demás átomos contribuyen al balance de carga y a la estabilidad de la estructura. Los estados electrónicos, cerca de la energía de Fermi están formados por orbitales Cu-3d y O-2p, los cuales dan lugar a bandas híbridas con un carácter marcadamente casi bidimensional. El carácter bidimensional de los electrones de conducción se refleja en parte en la extrema anisotropía de las propiedades físicas. La resistividad en la



dirección $c(r)$ por ejemplo, llega a ser $\sim 10^5$ veces mayor que la correspondiente en el plano $ab(r)$.

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

Los HTS son metálicos y paramagnéticos, y para temperaturas menores a su T_c , son superconductores. Los sistemas de referencia se comportan como semiconductores y, antiferromagnéticos, pero a una temperatura se vuelven completamente aislantes. Un ejemplo de este comportamiento puede observarse en el compuesto $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$. El La_2CuO_4 con un valor de $x = 0$, es un aislante antiferromagnético; por el contrario el $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ es un superconductor paramagnético con una T_c aproximadamente de 40 K.

Otra de las propiedades más destacables de los superconductores basados en óxidos de cobre es, que tanto sus propiedades en el estado normal como en el superconductor, muestra una gran anisotropía. Los datos experimentales reflejan que la conductividad eléctrica es mucho mayor en la dirección de los planos de Cu-O (dirección ab) que en la perpendicular a los planos (dirección c). Existe una resistividad ab y una c . El $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ es un elemento moderadamente anisotrópico mientras que el $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ tiene una gran anisotropía.

2.5. CLASIFICACIÓN DE HTS

Los superconductores de alta T_c (HTS) conocidos hoy en día como $T_c > 35$ K, han sido clasificados de la siguiente manera:

- Primera clase, pertenecen a los compuestos del tipo $(\text{La-Sr})_2\text{CuO}_4$ (214), caracterizados por un único plano CuO_2 y T_c de 30 K.
- Segunda clase, es el compuesto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (123), descubierto por Chu y colaboradores en 1987, con una T_c de 95 K y dos planos de CuO_2 .
- Tercera clase, son los compuestos de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_n\text{Cu}_{1+n}\text{O}_{6+2n}$ ($n = 0, 1, 2$), es decir, compuestos del tipo Bi2201, Bi2212 y Bi2223 con T_c de 20 K, 85 K y 110 K, respectivamente, descubiertos por Maeda en 1988. También se incluyen en esta clase, los compuestos estructuralmente casi idénticos de



$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_n\text{Cu}_{1+n}\text{O}_{6+2n}$ ($n = 0, 1, 2$) con T_c de 125 K (TI 2223) descubiertos por Hermann y colaboradores en 1988; y los compuestos de la serie homóloga del Mercurio, $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+d}$, ($n = 1-4$), descubiertos en 1993 por Schilling-Ott, con el récord de temperatura crítica de 136 K (1223).

2.6. OTRAS CARACTERÍSTICAS

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

El incremento en el número de planos de cobre hace que aumente la T_c . Este comportamiento, válido hasta $n = 3$, llevó a la conclusión siguiente: "más planos adyacentes de CuO_2 producen mayor T_c ", pero la idea de fabricar compuestos superconductores con más planos de cobre resultó sorprendentemente difícil, ya que las estructuras se volvían inestables.

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

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

Hay que destacar, que los problemas debidos a la existencia de uniones débiles y movimiento de vórtices, son bastante apreciables en las aplicaciones de las cerámicas superconductoras en bloque, sin embargo, estas dificultades son menos dramáticas en las aplicaciones de los nuevos materiales en forma de películas delgadas. Películas delgadas fabricadas con Itrio (YBCO), por ejemplo, pueden conducir corrientes entre 10^6 y 10^7 A/cm²; esto es posible porque en películas



delgadas las uniones débiles no son un serio impedimento ya que los granos pueden alinearse con el sustrato sobre el que crece la película.

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

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

Hay que tener en cuenta, que quien trabaja con superconductores convencionales introducen en éstos defectos de manera controlada, pues cuanto más "sucio" sea un superconductor más corriente puede transportar. Tales impurezas "anclan" los vórtices e impiden que se muevan. En consecuencia, existe la posibilidad de introducir anclajes del flujo magnético (ya sea añadiendo impurezas atómicas o por bombardeo con iones energéticos), teniendo en cuenta que los mejores son aquellos que se ajustan al tamaño de la longitud de coherencia. El líquido de vórtices de un cristal desordenado se condensa en un estado de vidrio de vórtices, caracterizado por una distribución irregular y desordenada de vórtices, en vez de hacerlo en una red regular de vórtices; en consecuencia, la resistencia y las corrientes en el material disminuyen regularmente hasta cero, a medida que la temperatura se va acercando a



la temperatura de congelación del líquido. En cristales limpios, por el contrario, la transición de fase es brusca y presenta histéresis.

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

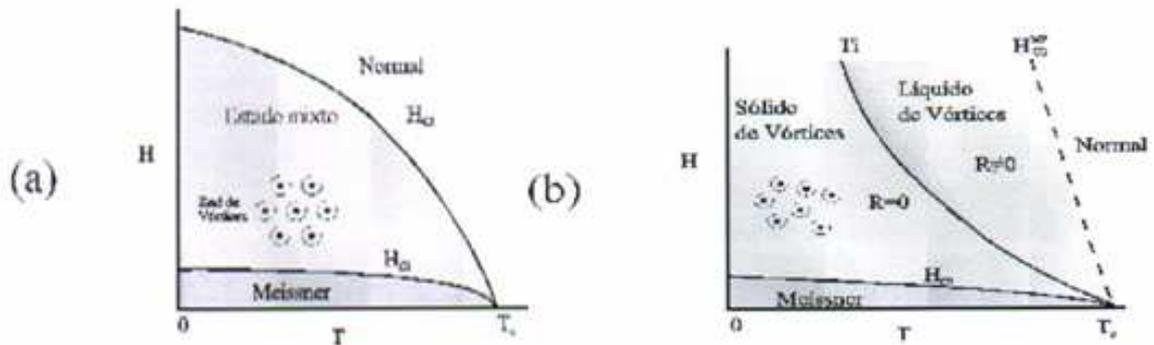


Ilustración 1.a) Superconductores convencionales (b) superconductores de alta temperatura.

2.7. APLICACIONES DE LOS SUPERCONDUCTORES

Al principio, la aplicación ideal del descubrimiento de la superconductividad era la de hacer motores y generadores eléctricos de rendimiento elevado, pues gran parte de las pérdidas energéticas en las máquinas electromagnéticas se deben al calor generado por el paso de la corriente a causa de la resistencia de los bobinados. De poderse eliminar la resistencia haciendo los bobinados con hilos de material superconductor se evitarían esas pérdidas. Pero al descubrir que la superconductividad desaparece en presencia de fuertes campos magnéticos esta idea se vino abajo, ya que los motores y generadores necesitan campos de gran intensidad para funcionar. Pero con la aparición posterior de los superconductores que continúan siendo superconductores en presencia de campos magnéticos muy elevados, se vuelve a considerar tal idea como más viable en el futuro. El empleo de hilos superconductores podría evitar el 15% de pérdida de energía, debida a la resistencia de los hilos eléctricos corrientes.

Por otro lado, la forma más evidente de crear un campo magnético es mediante una bobina que al ser atravesada por una corriente eléctrica crea un campo



directamente proporcional a la intensidad de la misma. Con conductores normales, el campo máximo que se puede generar no es muy grande, ya que al incrementar la corriente los cables comienzan a calentarse debido a la resistencia eléctrica. Con los superconductores no pasa esto: su resistencia es cero con lo que pueden producir campos magnéticos altísimos.

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

Un electroimán de construcción normal posee la cualidad poco envidiable de tener un rendimiento nulo, pues toda la energía de la corriente excitadora se disipa en la resistencia del hilo de la bobina. Si se redujera a cero esta resistencia mediante el uso de hilo superconductor podrían conectarse juntos los extremos del bobinado, y la corriente excitadora podría circular eternamente sin ayuda externa. Entonces podrían utilizarse grandes bobinas superconductoras (electroimanes) como fuente de almacenamiento de energía. Estas bobinas superconductoras podrían acumular importantes cantidades de energía en su campo magnético. La corriente circularía indefinidamente en ellas, sin pérdidas, siendo posible extraerla por simple apertura del anillo de corrientes. Este sistema se ha propuesto, por ejemplo, para el almacenamiento de energía en vehículos eléctricos.

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

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

- Deben poseer la mayor temperatura crítica posible



- El mayor campo magnético crítico posible
- La mayor densidad de corriente crítica posible
- La mayor estabilidad posible
- Facilidad de fabricación
- Costo mínimo
- Así pues, algunas de las aplicaciones más importantes de los materiales superconductores son las siguientes:
 - Electroimanes superconductores que son utilizados para diferentes fines: aplicaciones biológicas, químicas, médicas, para levitación, generación de energía, separación magnética, limpieza de aguas contaminadas, blindaje y modelaje de campos magnéticos o aceleradores de mucha energía.
 - Circuitos integrados, que gracias a las conexiones hechas de hilos superconductores se pueden conseguir microprocesadores más rápidos, siempre y cuando el circuito pueda funcionar a la temperatura de refrigeración.
 - La computadora criogénica. Este tipo de computadora se vale del hecho de que la superconductividad puede ser destruida por un campo magnético, que al contrario que en las aplicaciones de potencia, no es un inconveniente sino una ventaja, pues permite modificar la resistencia de un circuito desde cero hasta un valor pequeño pero finito, que es lo que constituye la base de un circuito de compuertas lógicas. Si pueden hacerse puertas de esta clase, entonces será posible también hacer circuitos de computación.
 - Reducción del ruido de los amplificadores incorporando superconductores en las primeras etapas de los receptores. Para las comunicaciones por satélite y espaciales sería muy interesante.
 - Reducción del tamaño de las antenas de radio, que generalmente se hacen de dimensiones que guardan relación con la longitud de onda.
 - Aparatos de formación de imágenes por resonancia magnética, más conocidos como RMN. Con esta técnica se coloca una sustancia en un campo magnético



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

- Investigación espacial. En el espacio, protegidos de la luz solar, es fácil conseguir temperaturas dentro del rango funcional de los superconductores de alta temperatura con lo que ya hay estudios en marcha sobre sensores y elementos de actuación electromecánicos con vistas a su utilización en naves espaciales.

2.8. SUPERCONDUCTOR $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

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

El interés por este material (YBCO), radicó en la movilidad de los átomos de oxígeno a temperaturas elevadas, lo que alteraba su comportamiento eléctrico. Una de las aplicaciones del YBCO es como sensor de oxígeno debido a esta característica. La temperatura crítica decrece rápidamente cuando aumenta la distancia entre los grupos de planos de CuO_2 . Las propiedades superconductoras se las da el Itrio, el Bario y el Cobre, muy condicionados por la cantidad de cada uno, la más aplicada es la 1-2-3, la cual depende críticamente de la cantidad del número de oxígenos.

El sistema 123 es una celda perovskita triple del tipo ABO_3 con deficiencia de átomos de oxígeno. La estructura cristalina del sistema 123 ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$) es una estructura ortorrómbica, siendo $a = 3.8231 \text{ \AA}$, $b = 3.8864 \text{ \AA}$, $c = 11.6807 \text{ \AA}$.

Tiene un tamaño de partículas de aproximadamente 2,5 micras de media.

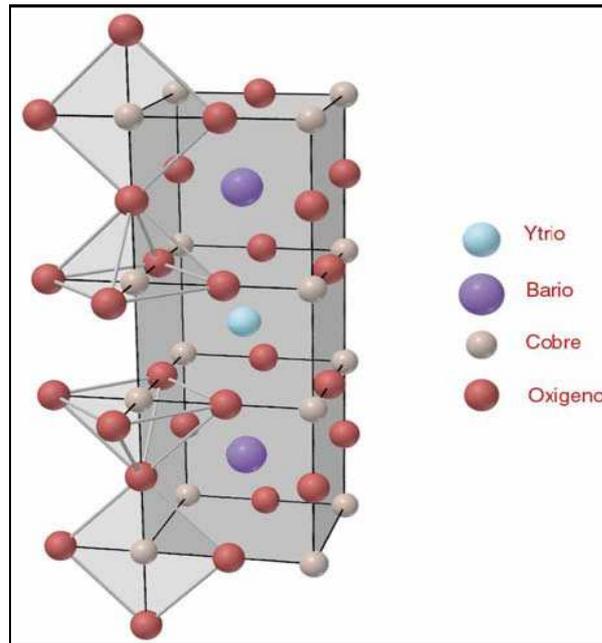


Ilustración 2. Estructura cristalina de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

Las posiciones A ocupadas por los cationes mas grandes, Ba e Y, las posiciones B ocupadas por los cationes de Cu, y las pociones O por los aniones de oxigeno. Las vacantes de oxigeno no son en realidad tal, pues se encuentran ordenadas, lo que se traduce en que el numero de coordinación del átomo de Cu sea menor que seis transformando los octaedros de la perovskita en pirámides y planos. Así, hay átomos de Cu en los vértices de la celda unitaria y sobre las aristas de la celda unitaria en las coordenadas $(0, 0, 1/3)$ y $(0, 0, 2/3)$. El átomo en el centro de la celda (esto es en el centro de la sección media) es ahora el átomo de Y. Los átomos de Ba están en los centros de los cubos superior e inferior.

A continuación se muestra una gráfica donde se representa el comportamiento que tiene la resistencia de este material ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$) a la corriente con respecto a la temperatura.

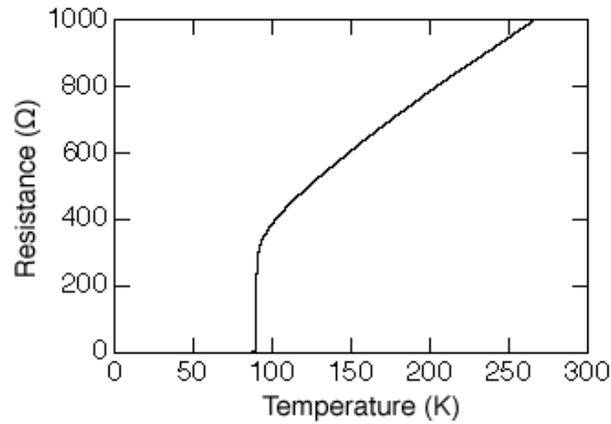


Ilustración 3. Comportamiento de la resistencia a la corriente vs. Temperatura.

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

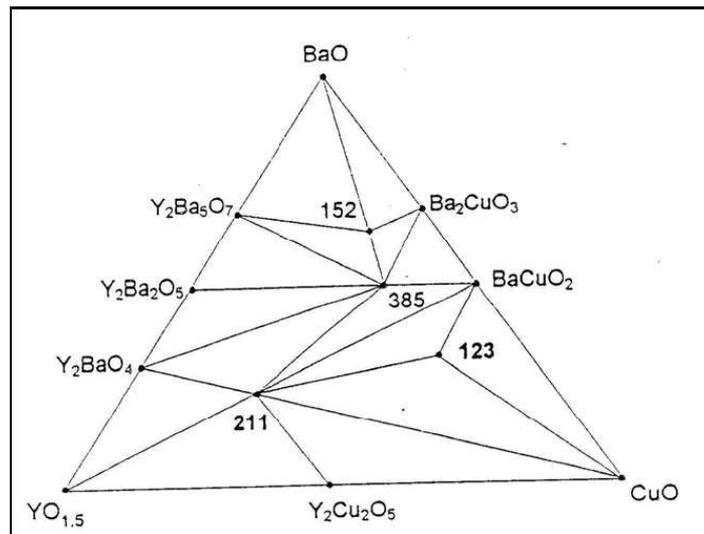


Ilustración 4. Diagrama fase ternario del sistema 123.

El compuesto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, se puede descomponer en otros dos compuestos que no son superconductores, el $\text{Y}_2\text{Ba}_1\text{Cu}_1\text{O}_5$ o fase verde y cuprato de bario ($\text{Cu}_5\text{Ba}_3\text{O}_8$) en fase líquida.

- Y_2BaCuO_5 (Y211)



Este compuesto también llamado Y211 o fase verde, está también formado por itrio, bario cobre y oxígeno, y al contrario que la fase Y123, no es superconductor, ya que tiene diferente composición y diferente número de planos de cobre.

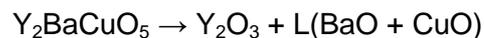
Hace su aparición durante la mezcla y recocido de cantidades apropiadas en polvo de Y_2O_3 , BaO y CuO.

Cuando cantidades apropiadas en polvo de Y_2O_3 , BaO y CuO son mezcladas y tratadas térmicamente a 1010 °C, el YBCO se descompone de acuerdo a la siguiente ecuación:



Es aquí donde el compuesto Y_2BaCuO_5 hace su aparición.

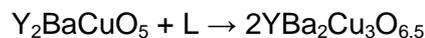
Para temperaturas entorno a 1300 °C el 211 no es estable y se descompone siguiendo la siguiente ecuación:



Donde:

$\text{L}(\text{Ba} + \text{CuO})$, es una fase líquida conteniendo BaO y CuO. Así la fase 123 se descompone en una fase 211 más una fase líquida y luego se descompone en Y_2O_3 más líquido que permanece estable hasta arriba de los 1500 °C.

A temperaturas próximas a los 1010 °C la fase 211 reacciona con el líquido para producir la fase superconductora 123 otra vez, por una solidificación peritética



Un lento enfriamiento en flujo de oxígeno conlleva a la presencia de la fase 123 con propiedades superconductoras.

- Cuprato de bario

Es la otra fase que junto a Y211 forman el compuesto superconductor cerámico Y123 aunque el por sí solo no tiene propiedades superconductoras. Se puede preparar



con carbonato de bario (BaCO_3) y óxido de cobre (CuO). En el apartado 6.1.3. se habla más en profundidad sobre este compuesto.

2.9. PROCESO DE FABRICACIÓN DE $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Para la obtención de material superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ existen numerosas técnicas, desde las primeras que se produjeron hasta los últimos descubrimientos en superconductividad.

A continuación se van a describir sólo algunas de ellas:

- $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ a partir de compuestos más sencillos, óxidos simples y carbonatos

Los compuestos utilizados son, óxido de itrio, Y_2O_3 (color blanco), carbonato de Bario, BaCO_3 (color gris) y óxido de cobre (II), CuO (color marrón oscuro). La primera etapa del proceso consiste en mezclar los óxidos y el carbonato en un mortero hasta que la mezcla tome un color homogéneo. A continuación se coloca el polvo en una cazoleta. Luego se calienta en el horno a $950\text{ }^\circ\text{C}$ durante 12 horas en una atmósfera de oxígeno y posteriormente se muele. Los últimos dos pasos anteriores se realizan dos veces más. Es decir, se vuelve a moler y a calentar para homogeneizar la mezcla.

Las temperaturas de transición más altas se obtienen cuando la muestra se calienta en una atmósfera de oxígeno y se deja enfriar lentamente desde $900\text{ }^\circ\text{C}$ hasta la temperatura ambiente en un proceso de varias horas. La preparación de la muestra 1-2-3 en el seno de una atmósfera inerte evita totalmente la obtención de una muestra superconductora. Se puede mezclar el material con un ligante para facilitar el proceso de prensado. Se puede utilizar polivinilbutiral (PVB). Este ligante puede estar diluido en alcohol isopropílico al 10% en peso. La cantidad adecuada del ligante sólido es 2% en peso con respecto al peso de la mezcla de óxidos.

Después hay que prensar. Se introduce el polvo en el molde y se comprime a una presión de 10.000 Kg/cm^2 . A continuación se prensan las pastillas a una presión menor, de unos 650 Kg/cm^2 .



Lo siguiente es el calentamiento de las pastillas (sinterizado) en oxígeno. Se calientan a 1-1,5 °C/min, hasta los 925 °C durante 24 horas. El enfriamiento es mejor hacerlo lento, a 1-1,5 °C/min. Después se calienta la pastilla sinterizada 12 horas a 450 °C.

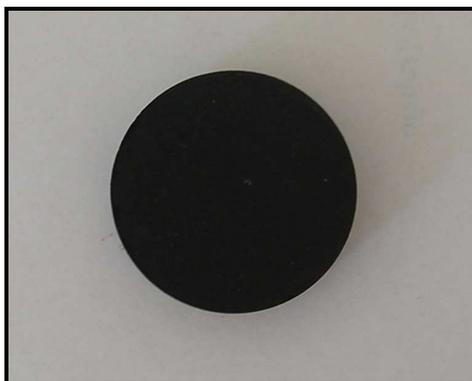


Ilustración 5. Pastilla de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-5}$

- Variante del proceso anterior

Una secuencia típica consiste primero en mezclar BaCO_3 , Y_2O_3 y CuO . En segundo lugar, cuando la mezcla se ve homogénea calcinarla durante 6 horas a 800 °C. Después de esto hay que moler en acetona seca durante 1 hora, compactar el polvo y sinterizar a 950 °C durante 12 horas. Para terminar se debe realizar un tratamiento de oxigenación a 400-450 °C durante otras 12 horas, repitiendo el tratamiento de molienda-oxigenación nuevamente.

La operación de sinterización puede hacerse soportando la muestra compactada sobre un crisol de naturaleza apropiada, por ejemplo alúmina sinterizada.

- Otra variante del proceso

El primer paso en el proceso es mezclar y calentar los óxidos de los metales itrio (Y), bario (Ba) y cobre (Cu) con ácido cítrico y etilenglicol. La mezcla se calienta inicialmente a unos 38 °C. Posteriormente, la mezcla ya caliente se mete en un horno, donde se cuece a unos 800 °C, con lo que se vaporizan los componentes líquidos, cristalizando el material restante en forma de polvos negros. El polvo es comprimido en un horno especial que genera aproximadamente 150 Kg/cm^2 de presión. El bloque resultante se enfría gradualmente durante varias horas.



Esta técnica y sus variantes, solo se utilizan para pequeños experimentos, pero en realidad no se aplica en nada, puesto que el Y123 que se obtiene es de muy mala calidad y no sirve para nada. Para conseguir el superconductor con algo más de calidad y poder emplearlo en alguna aplicación, es necesario texturarlo. Esto es, conseguir que los cristallitos de los granos de Y123 tengan todos la misma orientación, algo muy difícil de conseguir, y para la cual se puede emplear otras técnicas como las descritas a continuación:

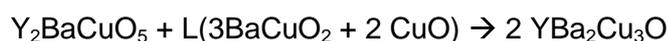
- Texturado por crecimiento en fundido

Esta técnica consiste en fundir el YBaCuO sinterizado y después enfriarlo lentamente en un gradiente térmico. El resultado es una fase YBaCuO altamente texturada.

En el sistema YBaCuO existen dos reacciones peritéticas, una a alta temperatura, sobre 1200 °C, donde se encuentra la fase Y_2O_3 más Líquido (L= BaO y CuO), que es estable. En el enfriamiento, estas dos fases reaccionan peritéticamente y se produce Y_2BaCuO_5 .



Alrededor de 1010 °C, Y_2BaCuO_5 reacciona con líquido para dar $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}$.



Para que al enfriar en la zona Y211+ L no se formen granos de Y211 de gran tamaño, existen mejoras de este mismo proceso. Para ello, a la hora de calentar la muestra se puede disminuir la temperatura de calentamiento hasta justo por encima de la peritética (1010 °C). Pero de esta forma pueden formarse numerosos poros. Para evitar el número de poros y que además los granos de Y211 no sean excesivamente grandes, se calienta durante cierto tiempo a una temperatura relativamente alta y luego se enfría rápidamente hasta la temperatura peritética seguido de un enfriamiento lento.

- Método de crecimiento por infiltración

Mediante esta técnica se obtiene Y123 a partir de una pastilla de Y211 y una mezcla 1:1 de Y123 y $\text{Ba}_3\text{Cu}_5\text{O}_x$. Consiste en colocar los diferentes compuestos en



una disposición dada para que a la hora de realizar el tratamiento térmico, estos reaccionen de una manera determinada. Así pues, la mezcla de los dos polvos se mezclan muy bien en un mortero y se prensan con la forma y dimensiones de la pastilla de Y211 para que después, por la técnica crecimiento por infiltración, esté en forma líquida. La pastilla de Y211 se coloca en la superficie de la mezcla de polvos en forma líquida, que a su vez se coloca sobre una fina capa de Y_2O_3 y Yb_2O_3 en relación 1:1, que sirven de soporte. Esta mezcla a su vez se coloca sobre una barra de itrio estabilizado en ZrO_2 colocado en un plato de alúmina.

Esta disposición se calienta en un horno a $1045\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 hora y luego se enfría hasta $1005\text{ }^\circ\text{C}$ en media hora y después lentamente hasta $960\text{ }^\circ\text{C}$. Para finalizar se enfría hasta la temperatura ambiente. Al realizar el tratamiento térmico se mezclan las fases formando el material superconductor.

Para que el proceso de crecimiento por infiltración se realice con éxito es imprescindible que la muestra de Y211 sea lo suficientemente porosa para que el líquido, rico en cuprato de bario, pueda penetrar en ella y la reacción peritética tenga lugar.



3. MÉTODO DE LA RUTA COLOIDAL

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

En concreto la ruta coloidal es un proceso físico-químico de fabricación que se inicia a partir de una disolución que contiene partículas dispersas llamadas coloides con un tamaño que puede variar desde los nanómetros hasta las decenas de micras. Estas partículas se encuentran dispersas en un medio líquido en el que son normalmente insolubles. El sistema se consolida en forma de gel de mayor o menor estabilidad con la eliminación de la mayor parte del disolvente y además se puede conformar según la geometría final que se desea obtener.

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

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

Existen varias técnicas de procesamiento según el procedimiento empleado. Todas ellas se basan en conseguir una mezcla líquida homogénea y estable en el tiempo a partir de polvos del material cerámico, de la cual se pueda volver a obtener el material en forma sólida y con la geometría deseada, normalmente en forma de lámina, recubrimiento o formas que no se pueden obtener fácilmente mediante compactación.

Para obtener una suspensión coloidal, los polvos cerámicos deben ser insolubles en el medio líquido, ya sea acuoso u orgánico. A veces es necesario añadir una serie de aditivos para que la estabilicen. Estos aditivos se clasifican en diferentes grupos según la función que tengan. Los dispersantes son unos aditivos que por mecanismos electrostáticos, estéricos o por combinación de ellos se oponen a las



fuerzas atractivas de tipo Van der Waals entre las partículas de polvo cerámico, manteniéndolas separadas entre sí. De esta forma se evita la formación de aglomerados disminuyendo así la viscosidad de la suspensión. Con ellos se logra obtener una suspensión homogénea concentrada con la menor viscosidad posible. También hay otros tipos de aditivos como los aglomerantes y plastificantes que dan consistencia y flexibilidad a la pieza una vez que se ha secado el disolvente.

3.1. TÉCNICAS DE PROCESADO POR RUTA COLOIDAL

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

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

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

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

3.1.1. SLIP CASTING

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



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

3.1.2. DIP COATING

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

El recubrimiento consta de tres etapas:

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

El proceso se repite varias veces hasta conseguirle espesor deseado.

3.1.3. SCREEN PRINTING

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

3.2. TAPE CASTING O COLAJE EN CINTA

Este método, también llamado técnica Doctor Blade, se emplea habitualmente para el conformado de láminas cerámicas superconductoras gruesas (entre decenas



de micras y varios milímetros) de dimensiones mucho mayores que en el caso de los otros procedimientos, autosoportadas a partir de suspensiones de una forma directa

El proceso consiste básicamente en la preparación de una suspensión de polvos inorgánicos en medio líquido, acuoso o no acuoso. Dicho medio está compuesto por disolventes, dispersantes, plastificantes y aglomerantes. Cuando se evapora el disolvente, las partículas coalescen para dar lugar a una pieza verde con densidad elevada. Se pueden realizar las láminas tan anchas como sea la cuchilla del carro y tan largas como se quiera.

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

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

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

Así pues, este procesado consta de 5 etapas:

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



3.3. COMPONENTES EMPLEADOS PARA LA PREPARACIÓN DE LAS SUSPENSIONES

Las suspensiones son mezclas heterogéneas formadas por un sólido en polvo no solubles (fase dispersa) que se dispersa en un medio líquido (medio dispersante). A continuación explicamos cada una de los componentes necesarios para la fabricación de una suspensión.

3.3.1. POLVO CERÁMICO

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

3.3.2. DISOLVENTE

El disolvente es la base de la suspensión que le confiere fluidez y aglutina a todos los componentes que intervienen en el proceso. La elección del disolvente está supeditada a las propiedades físicas y químicas del material que va a contener. También influye el dispersante y aglomerante utilizados, debido a la interacción que tendrán con el disolvente. Un requisito importante del disolvente es que posea un punto de ebullición bajo para que su eliminación pueda realizarse mediante evaporación, sin riesgo de afectar al resto de aditivos, evitando que se evaporen, quemem o reaccionen de alguna manera. Otro requerimiento es que también debe disolver fácilmente al dispersante y al resto de ingredientes.

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

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



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

3.3.3. DISPERSANTE

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

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

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

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

Precisamente, la solución se desestabiliza en el momento en el que la gravedad, ayudada por la energía cinética de las partículas, es capaz de superar las barreras impuestas por las fuerzas estabilizantes. La atracción mediante fuerzas de



Van der Waals crece al disminuir la distancia media entre partículas, lo que también aumenta el número medio de choques. La agregación entre partículas para formar coágulos y posteriormente flóculos provoca que los efectos de las fuerzas atractivas sean aún mayores, de forma que el cambio es irreversible. Las suspensiones coloidales desestabilizadas y con un gran contenido en sólidos forman geles viscoelásticos.

Existen tres mecanismos de actuación de un dispersante:

Electrostático.

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

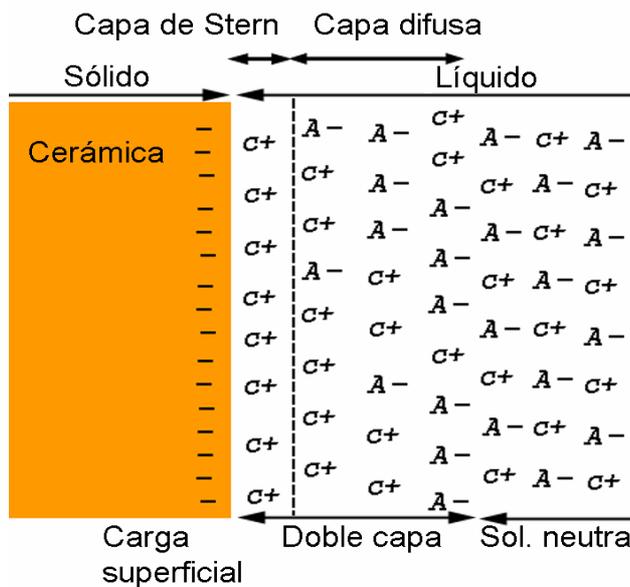


Ilustración 6. Doble capa eléctrica sobre una superficie. C+=cationes, A=aniones



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



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

Mediante la adición de electrolitos se puede modificar el potencial de la superficie para aumentarlo, o disminuirlo hasta llegar a cero, y volver a cargar la capa con cargas de signo opuesto, según el objetivo que se desea alcanzar. De esta forma, existe un valor de pH con el que se alcanza un potencial nulo en la superficie de la partícula. Se define el punto isoeléctrico como el valor del pH de un medio disperso con una suspensión coloidal en el cual el soluto no se mueve al aplicar un campo eléctrico. Dependiendo de los grupos funcionales que contenga el electrolito, el potencial puede volverse más positivo o negativo dependiendo de la ganancia o pérdida de iones H^+ . El potencial zeta, abreviatura de potencial electrocinético, es el potencial entre el plano formado por la capa de Stern y la capa difusa y los puntos alejados del fluido. Expresa la energía potencial eléctrica en la doble capa eléctrica que rodea las superficies de los coloides de la suspensión.

Estérico.

El impedimento estérico consiste en el apantallado de las superficies frente a otras partículas presentes en la disolución mediante las largas cadenas del polímero empleado como dispersante. Este efecto está asociado al hecho de que los átomos



ocupan espacio y el solapamiento de orbitales electrónicos conlleva un coste de energía.

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

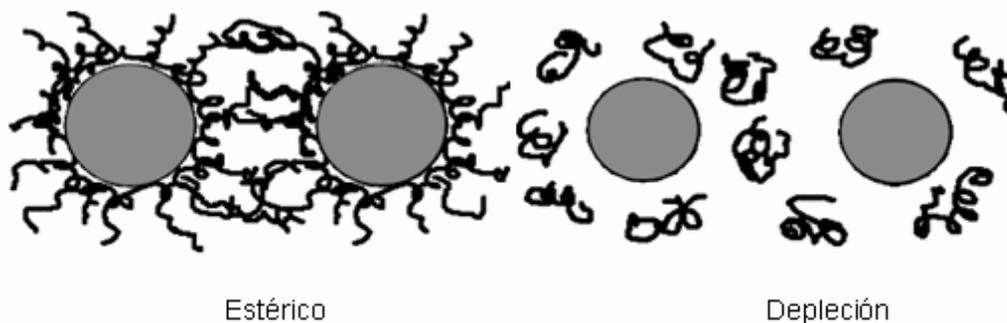


Ilustración 7. Esquema de los mecanismos de estabilización: estérico y por depleción

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

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

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

Electroestérico



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

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

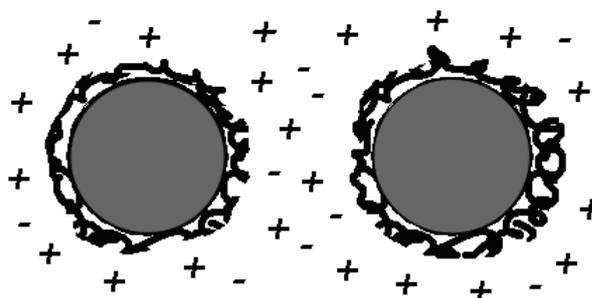


Ilustración 8. Esquema del mecanismo de estabilización electroestérico.

Los mecanismos de interposición, ya sean estéricos, electroestéricos o de depleción, requieren de moléculas poliméricas con cadenas largas. Sin embargo, existen sustancias con moléculas más pequeñas, con pesos moleculares inferiores a 3000, que también promueven la estabilización de suspensiones mediante su adsorción en superficie. Estos dispersantes, que son los más utilizados, se denominan surfactantes o tensoactivos. Normalmente contienen dos partes dentro de sus moléculas, una porción liófila (o hidrófoba), que suele ser una cadena polimérica no necesariamente larga, unida a otra parte liófila (o hidrófila), un grupo funcional que mejora su solubilidad en agua. Los surfactantes tienen la capacidad de adsorberse sobre las superficies o interfaces de los líquidos y otros medios que pueden ser otros líquidos, gases o sólidos. En este último caso los surfactantes controlan la interfase sólido/líquido, mejorando el mojado de las partículas sólidas en el líquido en el que están inmersas. Forman micelas con la parte liófila o liófila hacia el interior, dependiendo del caso.

Las moléculas de surfactante se adhieren a la superficie de las partículas y modifican de esta forma sus propiedades. Los surfactantes también pueden



proporcionar una carga eléctrica superficial, de forma que la separación se produce mediante repulsión electrostática.

Debido a que el dispersante debe entrar en contacto con todas las superficies del polvo, este aditivo es el primero que debe ser añadido al disolvente, para que no tenga que competir con el resto por la superficie libre. El efecto que logra es aumentar la cantidad de sólido que se puede añadir a la suspensión, de forma que aumente la densidad de ésta, manteniendo a su vez la fluidez. Además, al reducir la cantidad de disolvente el tiempo de secado por evaporación disminuye, y los cambios dimensionales durante el proceso son menores, con menor riesgo de aparición de defectos, un mejor empaquetamiento de las partículas y una menor porosidad en la pieza final.

3.3.4. AGLOMERANTE

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

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

El aglomerante tiene que ser compatible con el polvo y el disolvente, es decir, que se disuelva en el disolvente y que cree enlaces resistentes y estables entre las partículas pero que permita que la pieza tenga flexibilidad una vez se haya secado. Conviene que pueda cumplir sus funciones con una cantidad mínima. Además debe ser estable a la temperatura usada durante la evaporación del disolvente, pero no



debe requerir temperaturas excesivamente altas para su eliminación y no debe dejar residuos tras ella, ya que contaminarían la pieza final.

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

3.3.5. PLASTIFICANTE

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

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

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

La flexibilidad óptima se obtiene con la selección del sistema plastificante/aglomerante apropiado y con las proporciones adecuadas. El aumento de la proporción de plastificante mejora la flexibilidad de la lámina pero, por otro lado, disminuye la fuerza intramolecular del aglomerante provocando una posible adhesión de la lámina sobre la cinta o sustrato donde se deposita.



3.4. ETAPAS DEL PROCESO DE COLAJE EN CINTA (TAPE CASTING)

3.4.1. MOLIENDA Y MEZCLADO

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

Se somete a una molienda el polvo con los disolventes, dispersantes y plastificantes.

- Se añaden los aglomerantes a la mezcla y se somete a una nueva molienda.
- Los principales objetivos de la molienda son:
 - Conseguir romper las partículas aglomeradas mediante esfuerzos mecánicos.
 - Permitir que el dispersante actúe sobre la superficie de las partículas desaglomeradas.
 - Mantener las partículas dispersas por efecto estérico, electrostático, o combinación de ambos.

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

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

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

Para esta etapa de mezclado se utiliza el molino de bolas, en el cual se pone un crisol de ágata.



Ilustración 9. Crisol de ágata

3.4.2. DEAIREACIÓN

La deaireación consiste en eliminar el aire que se haya podido introducir durante el proceso de molienda o de mezclado, ya que las burbujas de aire pueden causar defectos en el producto final del método. Para realizar la deaireación, lo más común, es mediante vacío y agitación, extraer el aire de la suspensión. En el laboratorio se suelen emplear vacíos de entre 635 y 700 mm de Hg mediante bomba por efecto Venturi, basándose en el principio de Bernoulli. En caso de un vacío muy elevado, se disminuye el volumen del disolvente y de las burbujas de aire.

El tiempo a emplear depende de la suspensión, pero puede oscilar entre 8 minutos y una hora. Se recomienda que el tiempo de aireación sea constante. Una forma de saber cuando ha finalizado el proceso es observar como actúan las burbujas sobre la superficie de la suspensión. Este proceso, también está condicionado por la viscosidad de la suspensión, ya que si la misma es alta, se necesitará un mayor tiempo de proceso. En este proyecto se ha empleado un tiempo de 5 minutos para esta etapa.

3.4.3. COLADO

El proceso de colado consiste en hacer pasar el material cerámico depositado sobre una superficie, eliminando mediante una cuchilla el exceso de material y obteniendo de éste modo una lámina de espesor uniforme. La suspensión se deposita sobre un soporte fijo que comúnmente es de plástico. A medida que la suspensión recubre el soporte, una cuchilla elimina el exceso de material, controlando el espesor.



Existen varios tipos de colado:

- Proceso de colado con Cuchilla: es el proceso utilizado en este caso. La suspensión se deposita sobre la cinta al pasar por la abertura que queda entre la cuchilla y la cinta. La distancia entre la cuchilla y la cinta se puede regular por medio de un tornillo micrométrico.
- Colado con papel: se deposita una capa de suspensión de espesor controlado sobre un soporte móvil constituido por papel de bajo contenido en cenizas, el cual, posteriormente se elimina por calcinación.
- Colado a través de rodillos: la suspensión depositada en la cinta se hace pasar entre dos rodillos que giran en sentido contrario con una determinada separación entre ambos.

Es fundamental en la elección de un soporte el conocimiento de las posibles interacciones de los componentes de la suspensión, tales como disolventes, aglutinantes, plastificantes y dispersantes, con el mismo. Un soporte debe proporcionar una superficie limpia, pulida, impermeable e insoluble con la suspensión. Además la lámina no debe unirse al soporte, tan sólo adherirse lo suficiente como para controlar la concentración del secado y que éste tenga lugar en dirección perpendicular a la cinta. Si la lámina queda excesivamente adherida al sustrato, la separación será dificultosa y se perderá parte de esta.

Los materiales más utilizados como soporte son el acero inoxidable, el teflón, el mylar, el celofán y el acetato de celulosa.

Control del espesor de la cinta: es el objetivo principal del colado para ello se tiene en cuenta los siguientes factores:

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



Las relaciones entre todas ellas han de establecerse para cada caso. La concentración de secado en la dirección del espesor suele ser del orden del 50% de la abertura de la cuchilla.

Para algunas aplicaciones se requiere un control dimensional muy preciso. El principal requerimiento es tener una abertura uniforme entre la cuchilla y el substrato móvil. Este ha de tener un espesor controlado y deslizar sobre la mesa con la mínima fricción.

3.4.4. SECADO, CONFORMADO, EXTRACCIÓN DE ORGÁNICOS

Durante el secado la suspensión se convierte en una lámina semirrígida y flexible, siendo el objetivo del secado la evaporación del disolvente, el cual requiere un minucioso control de la operación. Para el secado puede utilizarse una estufa, donde se calienta la banda a una temperatura inferior a la temperatura de ebullición del disolvente con el fin de acelerar el secado.



Ilustración 10. Estufa

Posteriormente al secado, la lámina se corta en la forma y dimensiones deseadas.

3.4.5. SINTERIZADO

En el proceso de sinterizado, la pieza adquiere la resistencia y fuerza para realizar su función para la cual se ha fabricado. El termino Sinterizado Tiene el



propósito de incrementar la 'fuerza' y las resistencias de la pieza creando enlaces fuertes entre las partículas.

Para describir este proceso basta con decir que ocurre una difusión atómica y las partes unidas durante el proceso de compactación se fortalecen y crecen hasta formar una pieza uniforme. Esto puede inducir a un proceso de recristalización y a un incremento en el tamaño de los granos.

La fase de sinterización consiste en el tratamiento isotérmico de la lámina durante un tiempo de operación, t_s , y a una temperatura, T_s , habitualmente inferior a la de fusión de sus partículas, e inferior a las de cambio alotrópico si lo tuviera.

Por medio de la sinterización, la lámina se transforma en una pieza con la resistencia necesaria para ser aplicada con fines tanto industriales como científicos, lo que se logra por la consolidación y extensión de las uniones intersuperficiales. Posteriormente se le pueden hacer a la pieza terminada todos los tratamientos térmicos y acabados necesarios para que tenga un óptimo diseño.

Para la descomposición de los aditivos orgánicos y la posterior sinterización de nuestras muestras cerámicas se utilizan hornos como los mostrados en la siguiente figura.



Ilustración 11. Tres hornos que se usan en los procesos de sinterización



4. SEDIMENTACIÓN

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

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

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

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

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

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



En el caso de suspensiones concentradas el procedimiento es similar, solo que la cantidad de polvo ahora es muy superior ya que la suspensión tiene que estar concentrada. Ahora lo que importa registrar no es la evolución de la altura con el tiempo sino la altura final del sedimento una vez que se observa que su altura ya no evoluciona, ya que al estar muy concentrada la sedimentación de las partículas va a ser muy rápida. Este dato proporciona una idea de la compactación que puede alcanzarse en función del contenido de dispersante. El mejor resultado pues, será el que menor altura de sedimento tenga, es decir, el que tenga un sedimento más compacto. Esto significa que el dispersante ha separado las partículas lo suficiente como para que a la hora de sedimentar lo hagan de una forma más ordenada ocupando menos espacio.

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

En alguna ocasión puede ocurrir que las paredes del tubo interaccionen con la suspensión, quedando en algunos casos restos de polvo adherido a la superficie de los tubos. Sin embargo este fenómeno dificulta la observación del proceso de sedimentación, por lo que se debe considerar tomar fotos con una mejor óptica.

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

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



5. ANÁLISIS REOLÓGICOS

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

5.1. REOLOGÍA

5.1.1. DEFINICIÓN

La reología es la ciencia del flujo que estudia la deformación de la materia bajo la influencia de una fuerza mecánica. Se refiere, especialmente, al comportamiento del material que no puede describirse por los modelos lineales simples de la hidrodinámica y elasticidad. Algunas de estas desviaciones son debidas a la presencia de partículas coloidales o a la influencia de superficies. Su estudio es esencial en muchas industrias, incluyendo las de plásticos, pinturas, alimentación, tintas de impresión, detergentes o aceites lubricantes, por ejemplo.

La reometría es la determinación experimental de las propiedades reológicas.

5.1.2. APLICACIONES DEL ESTUDIO DE LA REOLOGÍA

- Control de calidad de los alimentos: este control se realiza en la propia línea de producción. Es determinante para la aceptación de productos como patatas fritas, cereales, quesos, aperitivos, yogures, dulces, chocolates, cremas, etc.
- Estudio de la textura y consistencia de productos alimenticios: dichas propiedades son muy importantes a la hora de que un producto sea del agrado del consumidor.
- Producción de pinturas: una pintura debe ser esparcida de forma fácil pero sin que escurra.



- Producción de productos cosméticos y de higiene corporal: la duración de una laca sobre el pelo, la distribución de la pasta de dientes por toda la boca, la forma de cómo se esparce una crema, etc. Todas estas características se estudian con la reología para obtener la mayor eficacia del producto.
- Producción de medicamentos: se estudia su estabilidad química, su tiempo de caducidad y su facilidad de extrusión, entre otras.
- Caracterización de elastómeros y de polímeros tipo PVC.
- Estabilidad de emulsiones y suspensiones.
- Caracterización de gasolinas y otros tipos de hidrocarburos.
- Caracterización de metales (en situaciones de elevada temperatura), y de cristales líquidos.
- Control de sustancias que sean transportadas a lo largo de un recipiente cilíndrico (para evitar la reopexia).
- Estudio del magma en vulcanología: cuanto más fluido sea el magma más tendencia va a tener el volcán a que provoque una erupción.

5.2. LA VISCOSIDAD

5.2.1. DEFINICIÓN

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

$$\tau = D \cdot \eta \quad (\text{Ecuación 1) donde:}$$

τ : esfuerzo cortante [mPa].



η : viscosidad [mPa·s]

D: velocidad de deformación [s^{-1}]

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

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

5.2.2. TIPOS DE VISCOSIDAD

Existen tres tipos de viscosidad: la viscosidad dinámica “ μ ”, la viscosidad cinemática y la viscosidad aparente.

La viscosidad dinámica o absoluta, se ha visto anteriormente en la ecuación 1. Si se representa la curva de fluidez (esfuerzo cortante frente a velocidad de deformación) se define también como la pendiente en cada punto de dicha curva.

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

Por último existe otro término de viscosidad “ ν ”, denominado viscosidad cinemática, que relaciona la viscosidad dinámica con la densidad del fluido utilizado. Las unidades más utilizadas de esta viscosidad son los centistokes [cst].

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

Su ecuación es la siguiente:

$$\boxed{\nu = \frac{\mu}{\rho}} \quad (\text{Ecuación 2}) \text{ Siendo:}$$

ν : viscosidad cinemática.

μ : viscosidad dinámica .

ρ : densidad del fluido.



5.3. FLUIDOS

5.3.1. INTRODUCCIÓN

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

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

Las propiedades reológicas se definen a partir de la relación existente entre fuerza o sistema de fuerzas externas y su respuesta, ya sea como deformación o flujo. Todo fluido se deforma en mayor o menor medida al someterse a un sistema de fuerzas externas. Dicho sistema de fuerzas se representa matemáticamente mediante el esfuerzo cortante " τ_{xy} ", mientras que la respuesta dinámica del fluido se cuantifica mediante la velocidad de deformación "D".

5.3.2. TIPOS DE FLUIDOS

Existen 3 tipos de fluidos:

- Newtonianos (proporcionalidad entre el esfuerzo cortante y la velocidad de deformación).
- No Newtonianos (no hay proporcionalidad entre el esfuerzo cortante y la velocidad de deformación)
- Viscoelásticos (se comportan como líquidos y sólidos, presentando propiedades de ambos).

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

(Ley de viscosidad de Newton)



$$\tau_{xy} = \mu \cdot \frac{du}{dy}$$

(Ecuación 3) siendo:

τ_{xy} = esfuerzo cortante (mPa)

μ = viscosidad dinámica del fluido (mPa·s)

du/dy = velocidad de deformación del fluido (s⁻¹) = D

FLUIDOS NEWTONIANOS

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

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

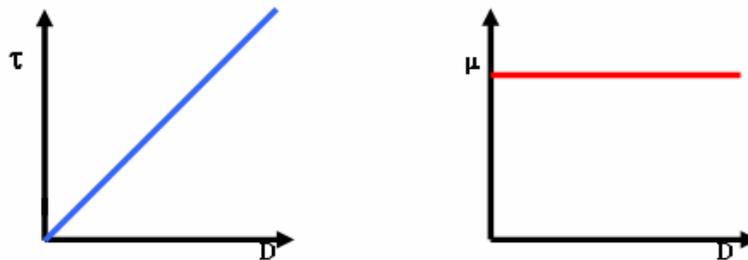


Ilustración 12. Curvas de fluidez y de viscosidad para un fluido newtoniano.

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

La ecuación que modela un fluido newtoniano es la vista anteriormente. Ejemplos de este tipo de fluidos son el agua, el aceite, etc.

FLUIDOS NO NEWTONIANOS:



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

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

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

- Pseudoplásticos:

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

- Plásticos:

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

- Dilatantes:

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



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

- Tixotrópicos:

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

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

- Reopécticos:

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

FLUIDOS VISCOELÁSTICOS:

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

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

$$\tau + \lambda \cdot \dot{\tau} = \mu \cdot D$$

(Ecuación 4) donde,

τ = esfuerzo cortante aplicado



λ = tiempo de relajación

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

μ :=viscosidad aparente

D =velocidad de deformación

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

5.4. TIPOS DE VISCOSÍMETROS

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

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

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

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

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

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



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

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

En general la base de funcionamiento de todos estos sistemas es provocar una deformación sobre el fluido aplicando un esfuerzo cortante externo y medir esta deformación y el flujo de material que se produce. A partir del esfuerzo y del ritmo de deformación medido se pueden definir varias propiedades reológicas. Las más importantes son la viscosidad aparente (η), los coeficientes de esfuerzo normal (N_1 y N_2), la viscosidad compleja y el módulo de almacenamiento y módulo de pérdidas.

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

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

5.4.1. VISCOSÍMETROS CAPILARES DE VIDRIO

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



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

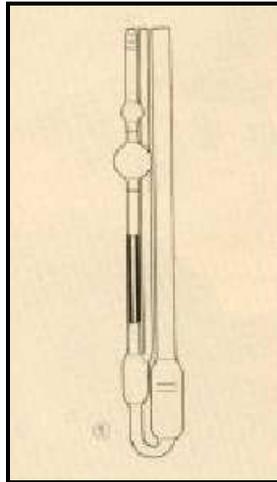


Ilustración 13. Viscosímetro capilar de vidrio

5.4.2. COPAS DE VERTIDO

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

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

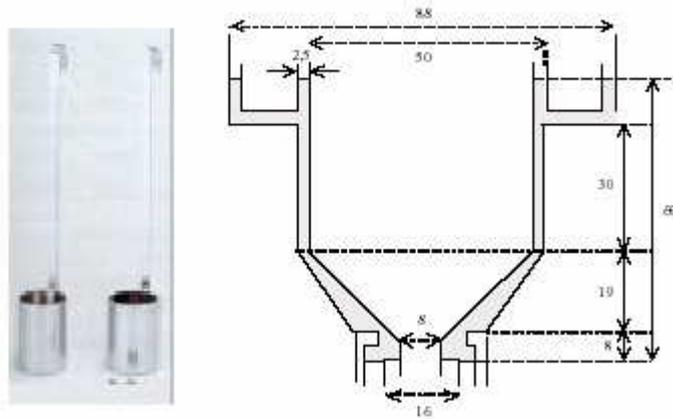


Ilustración 14. Copas de vertido

5.4.3. VISCOSÍMETROS ESPECIALES

Características de este tipo de viscosímetros:

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

5.4.4. VISCOSÍMETROS ROTACIONALES

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

VISCOSÍMETROS ROTACIONALES RELATIVOS

Características de este tipo de viscosímetros:



- Geometría no adecuada
- Solo para líquidos newtonianos (hay spindels absolutos en casos especiales)
- Precio razonable
- Normalizado. Se ha convertido en un método estándar
- Atemperación difícil



Ilustración 15. Viscosímetro rotacional relativo

VISCOSÍMETROS ROTACIONALES ABSOLUTOS

Características de este tipo de viscosímetros:

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



Ilustración 16. Viscosímetro rotacional absoluto

5.4.5. REÓMETROS

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

Características de los reómetros:

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



SISTEMAS DE MEDICIÓN

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

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

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

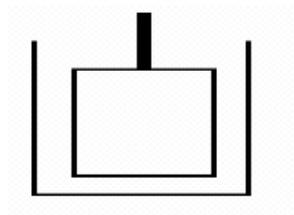


Ilustración 17. Sensor cilíndrico

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

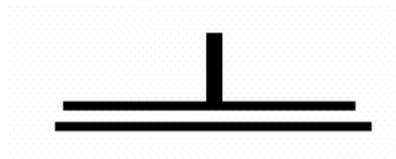


Ilustración 18. Sensor placa – placa



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

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



Ilustración 19. Sensor cono – placa

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

- Doble cono

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

5.5. ELECCIÓN DE UN VISCOSÍMETRO DADA UNA MUESTRA

Los criterios para seleccionar el viscosímetro adecuado son:



- El conocimiento de la sustancia.
- El conocimiento de los gradientes de velocidad que se presentan,
- Determinación de la versatilidad y del grado de automatismo que debe poseer el viscosímetro.
- Especificación de datos técnicos adicionales como los alcances de temperatura y la temperatura máxima.

En el presente proyecto se utilizan los reómetros con el sistema de medición doble cono y se realizan mediciones en el modo CR y CS.



6. PARTE EXPERIMENTAL

6.1. Características de los componentes empleados en la preparación de las suspensiones

6.1.1. POLVO

El polvo utilizado es cerámico superconductor de la familia del YBaCuO. Se trata del Y123 dopado con cerio. Algunas de sus características son:

-Densidad: $6,3 \text{ g/cm}^3$

-Composición química: 1,00 mol % YBCO

0,25 mol % Y-211

1,00 % peso de óxido de cerio

-Impurezas: Si 20 ppm

Al 60 ppm

Cr < 10ppm

Ni < 10ppm

Fe < 20 ppm

-Factores de riesgo: Causa irritación en la piel.

Causa seria irritación en los ojos.

Puede causar irritación en las vías respiratorias.



6.1.2. DISOLVENTE

En las siguientes tablas vienen las principales características del etanol

Tabla 1. Propiedades físicas del etanol

Estado de agregación	Líquido
Apariencia	Incoloro
Densidad	0,789 g/cm ³
Constante dieléctrica	25,5
Tensión superficial (mN/m)	22,3
Peso molecular	46,07 u
Punto de fusión	158,9 K (-114,3 °C)
Punto de ebullición	351,6 K (78,4 °C)
Temperatura crítica	514 K (°C)

Tabla 2. Propiedades químicas del etanol

Acidez (pKa)	15,9
Solubilidad en agua	Miscible



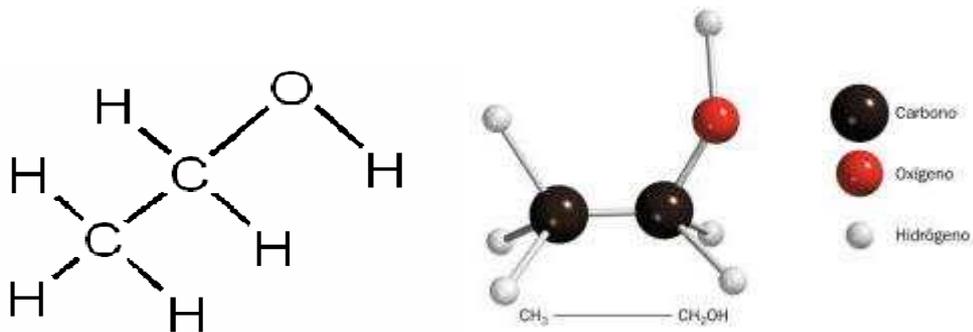
Tabla 3. Propiedades termoquímicas del etanol

$\Delta fH_{0\text{gas}}$	-235,3 kJ/mol
$\Delta fH_{0\text{líquido}}$	-277,6 kJ/mol

Además de las propiedades expuestas, el etanol tiene una buena velocidad de secado, coste, seguridad y es poco dañino para el medio ambiente.

Debido al bajo punto de ebullición hay que tener cuidado cuando se utilice, tapándose rápidamente los recipientes donde se introduzca, para evitar su rápida evaporación.

Su fórmula molecular es $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, su fórmula semidesarrollada es $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$, y su fórmula estructural es la siguiente



6.1.3. DISPERSANTE

El glicerol trioleato (GTO) es un surfactante cuya estructura es la siguiente:

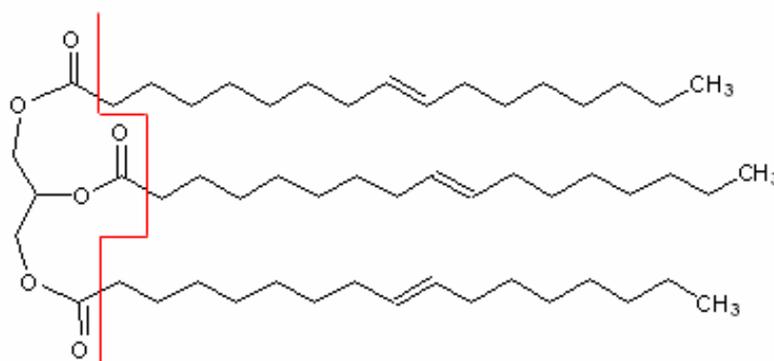


Ilustración 20. Estructura del glicerol trioleato.

En este tipo de moléculas es importante definir el balance hidrófilo-lipófilo HLB, que es una medida del grado de hidrofilia o lipofilia de una molécula, teniendo en cuenta sus diferentes regiones. Un valor de HLB de 0 significa una molécula completamente hidrófoba, mientras que un valor de 20 se corresponde a una molécula completamente hidrófila. El glicerol trioleato presenta un valor de HLB=3. El valor pequeño de HLB indica, por tanto, que la molécula es muy hidrófoba.

En suspensiones basadas en disolventes orgánicos, la parte hidrófila de esta molécula se dirige hacia la superficie de las partículas coloidales, mientras que las cadenas hidrófobas se extienden hacia el medio orgánico.

Tabla 4. Propiedades GTO

Densidad (g/ml)	0,914
Fórmula química	$C_{57}H_{104}O_6$
Peso molecular	885,44
Temperatura de ebullición (°C)	235 - 240



6.2. OBTENCIÓN DE SUSPENSIONES ESTABLES DE Y123 DOPADO CON ÓXIDO DE CERIO

6.2.1. SEDIMENTACIÓN

En este proyecto tratamos de preparar una suspensión estable con polvos de Y123, etanol como disolvente y glicerol trioleato como dispersante.

Buscamos el contenido óptimo de dispersante (GTO), partiendo de unos valores fijos de sólido y disolvente. El volumen mínimo por el que comenzaremos será del 3% de sólido en volumen de disolvente.

$$p = 3\% \text{ vol} \quad p = \text{vól.sól/ vól. total susp.} = V_s/(V_s+V_L)=0.03$$

$$M=p \cdot V \quad V_s=M_s/ \rho_s$$

$$M_s= p \cdot V_L \cdot \rho_s/(1-p)$$

Fijamos el volumen de líquido a 20 mililitros, por lo tanto hallamos la masa del Y123:

$$M_{Y123} = (0.03 \cdot 20 \text{ ml} \cdot 6.3 \text{ g/ml}) / (1 - 0.03) = 3.896 \text{ g.}$$

$$M_s = M_{Y123} \approx 3.9 \text{ g.}$$

Nuestra suspensión se queda en 3.9 g. de Y123 + 20 ml. de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (etanol). A partir de aquí vamos incrementando el porcentaje del dispersante (GTO) siempre respecto del sólido.

Preparamos 7 muestras con diferente cantidad de dispersante a partir de estos datos calculados:



Tabla 5. Características de las diferentes suspensiones

Nº Vaso	Y123 (g)	GTO (%)	GTO(g)	GTO diluido 1/10(g)	EtOH Real Añadir (g)
1	3,9	0	0	0	15,78
2	3,9	0,3	0,0117	0,1025	15,689
3	3,9	0,5	0,0195	0,1709	15,629
4	3,9	0,6	0,0234	0,2050	15,598
5	3,9	0,75	0,0292	0,2563	15,553
6	3,9	0,9	0,0351	0,3076	15,508
7	3,9	1	0,0389	0,3417	15,477

Para comenzar preparamos la muestra de GTO diluido en etanol 1/10 ml. Esto quiere decir que por cada 1 ml. de GTO añadimos 9 ml. de etanol. Preparamos también la balanza , 7 vasos pequeños de plástico de precipitado y una pequeña espátula que nos ayudara en las adicciones. Por supuesto tenemos que estar completamente protegidos frente a estos productos químicos con unas gafas, guantes, mascarilla y bata. Una vez contemplado todos estos aspectos comenzamos con los experimentos.



Nuestro primer paso será añadir a cada vaso de precipitado los 3.9 g. de Y123. Para ello utilizamos la balanza, la cual calibramos justo antes de cada medición, introduciendo el cubilete totalmente vacío y cerrando todas las ventanitas. Cuando ya lo tenemos a cero, comenzamos a echar el polvo de Y123 con mucho cuidado y ayudándonos de una espátula .

Terminado esto, tenemos 7 vasos de precipitado con la misma cantidad de Y123 en cada uno. A partir de aquí, las cantidades a añadir son diferentes. Cada uno de ellos lleva un porcentaje diferente de GTO y al estar éste diluido en etanol, la cantidad de disolvente a añadir varía también.

Para el vaso nº 1 no añadimos nada de GTO, por lo tanto a esta primera muestra simplemente hay que añadirle, como muy bien pone en la tabla, 20 ml o 15.78 g. de etanol con la ayuda de una pipeta, la cual sólo la usaremos cuando estemos manipulando etanol. El polvo se adiciona poco a poco a un vaso de precipitados que contenga la cantidad de disolvente y dispersante correspondiente en cada caso mientras éste se encuentra en agitación. Terminado el primer vaso de precipitado, lo llevamos al equipo de ultrasonidos unos dos minutos. Este equipo aporta una gran cantidad de energía para romper cualquier aglomerado que se hubiera formado. Es necesario mover continuamente la suspensión mientras se somete a ultrasonidos, para que se repartan bien por toda la suspensión.

Cada máquina, herramienta o utensilio que usemos debemos de dejarlo en las mismas condiciones en las que no lo hemos encontrado, por ello cada vez que utilicemos el equipo de ultrasonidos debemos de limpiarlo con etanol, así no quedara ninguna partícula de nuestra suspensión para los siguientes usuarios que vayan a utilizar el equipo con otros productos.

El paso siguiente es colocarlo inmediatamente en el agitador magnético e introducir un imán en el interior del cubilete, para que se cree dicho campo magnético.



Ilustración 21. Sonicator



Ilustración 22. Agitadores magnéticos

Para conseguir una correcta homogeneización del producto, debemos mantener el cubilete tapado con papel de aluminio para evitar pérdidas o evaporaciones, y en las condiciones antes mencionadas de agitación al menos durante un periodo de 30 minutos. Para no llegar a ningún tipo de confusión, sería conveniente marcar con un rotulador permanente la tapa con el número del cubilete o en su defecto el porcentaje de GTO contenido.

Pasada los 30 minutos y de forma inmediata para que no empiece a sedimentar en el vaso de precipitado se trasvasa la suspensión a un tubo de vidrio de base circular con tapa roscada.



Para el vaso nº 2 debemos añadirle el 0.3% de 3.9 g. de GTO, es decir, 0.011691 g. de GTO. Al estar éste diluido en etanol en la proporción 1/10 conseguimos que sea mucho más factible trabajar con estas cantidades tan pequeñas. Debemos tener en cuenta que al añadir esa cantidad de GTO, estamos añadiendo 9 veces esa cantidad en etanol. La última columna de la tabla 1 nos muestra el resto de etanol que debemos añadir a la suspensión en gramos para tener los 20 mililitros fijados al principio.

Añadiremos cada líquido con su pipeta correspondiente. Para finalizar nuestro segundo vaso de precipitado, debemos de llevarlo al equipo de ultrasonidos durante dos minutos. Recordamos que no basta con dejar el vaso quieto cuando el equipo de ultrasonidos esté en funcionamiento. Debemos de moverlo por toda la suspensión para que los ultrasonidos se dispersen uniformemente por todo el vaso. Sólo nos falta dejarlo en el agitador magnético 30 minutos y trasvasar la suspensión a otro tubo de vidrio de base circular y tapa roscada.

Realizamos el mismo procedimiento llevado a cabo con el anterior vaso de precipitado para las 5 muestras que nos quedan. Simplemente deberemos de cambiar el porcentaje de GTO en cada suspensión y con ello la cantidad de etanol real a añadir para llegar a los 20 mililitros fijados.

Cada vez que llenemos un tubo de vidrio, no debemos de olvidarnos de agitar los que ya tengamos hechos continuamente, para evitar que se produzca la sedimentación. Buscamos empezar desde un tiempo cero igual para las 7 suspensiones.

Una vez tengamos listas las 7 suspensiones las agitamos a la vez, podemos pedir ayuda a uno o dos compañeros para que sea lo más a la vez posible. Las pondremos ordenadas respecto del tanto por ciento de GTO en una gradilla que esté en un lugar donde no se va a mover en las semanas próximas en las que durará el estudio. Ese momento será el tiempo cero en nuestro seguimiento y lo plasmaremos haciendo una foto. En este tiempo cero, la altura de sedimentación será igual a la altura total de la suspensión en cada una de las muestras.

Las fotografías se harán siempre a la misma distancia. En los primeros días de seguimiento es aconsejable hacer fotos cada pocas horas. Con esto conseguiremos



estudiar con menos rango de error tanto las alturas de sedimentación de cada suspensión como las de superpatán.



Ilustración 23. Estudio y seguimiento en sedimentación

A continuación mostramos una tabla en la que mostramos los datos reales obtenidos tras las mediciones en la balanza, es decir, las cantidades exactas de cada componente en cada una de las muestras.



Tabla 6. Características reales de las diferentes suspensiones

Y123(g.)	GTO 1/10(g.)	EtOH(g.)	GTO%
3.9187	0	15.79	0%
3.9140	0.107	15.70	0.27%
3.9402	0.178	15.64	0.45%
3.9297	0.213	15.61	0.54%
3.918	0.27	15.559	0.689%
3.9137	0.309	15.52	0.789%
3.936	0.361	15.489	0.91%

Resultados y análisis

El seguimiento se hace durante aproximadamente 20 días.

A continuación se muestran 3 fotos representativas de los tubos en el inicio, un tiempo intermedio y el final.

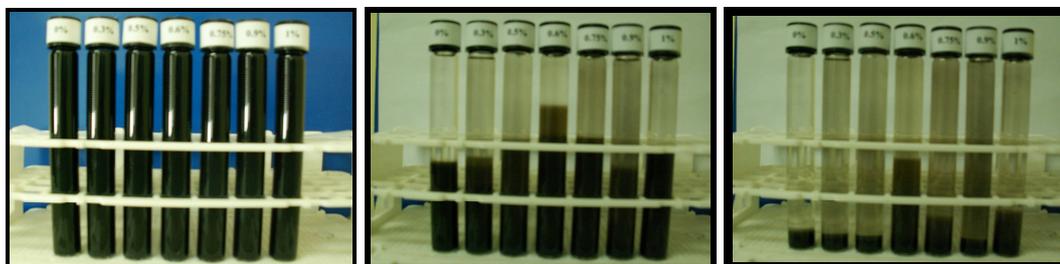


Ilustración 24. Secuencia de fotografía de suspensiones de Y123 dopado con óxido de cerio

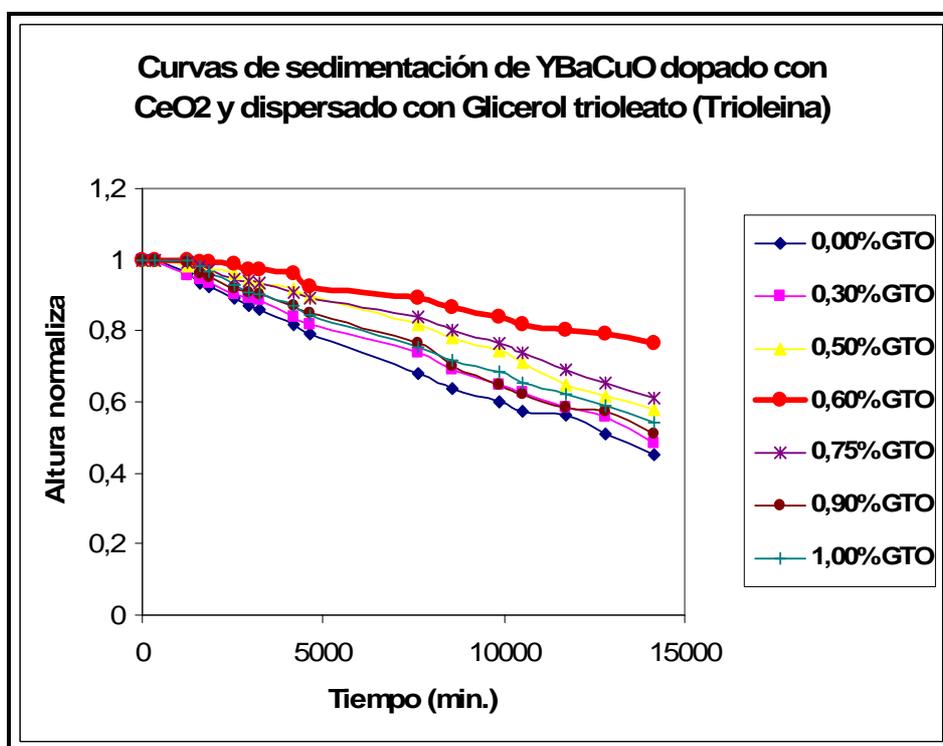
La imagen número 1 corresponde al tiempo cero, la imagen número 2 corresponde al día 10 del estudio y la imagen número 3 se hizo el día 20.



La altura del sedimento va aumentando conforme pasa el tiempo mientras que la de la superpatán va disminuyendo.

Al final del seguimiento se ve como el tubo correspondiente al 0,6% de dispersante es el que claramente más tarda en sedimentar.

Con el programa informático Photoshop CS3, se han podido tomar los datos de altura tanto de sedimento como de superpatán, para después poder representarlo en diferentes gráficas y analizar los resultados. A continuación se muestran los datos más representativos en la siguiente gráfica.



Gráfica 1. Curvas de sedimentación

Esta gráfica representa la altura de sedimentación entre la altura total del tubo, en función del tiempo y vemos una vez más que el valor óptimo de (dispersante) trioleína para obtener una suspensión dispersa y estable es de 0,6% respecto a la masa de Y123 (sólido). La gráfica concuerda con las imágenes mostradas anteriormente.



6.2.2. REOLOGÍA

Una vez hechos los ensayos de sedimentación necesarios donde se ha elegido una concentración de dispersante orientativa, aseguraremos con los análisis reológicos la concentración óptima de dispersante.

Los análisis se hacen con un reómetro rotacional Haake RheoStress 1, empleando un sensor de doble cono de 60 mm de diámetro y 2° de ángulo siendo el modo CR el empleado para ello.

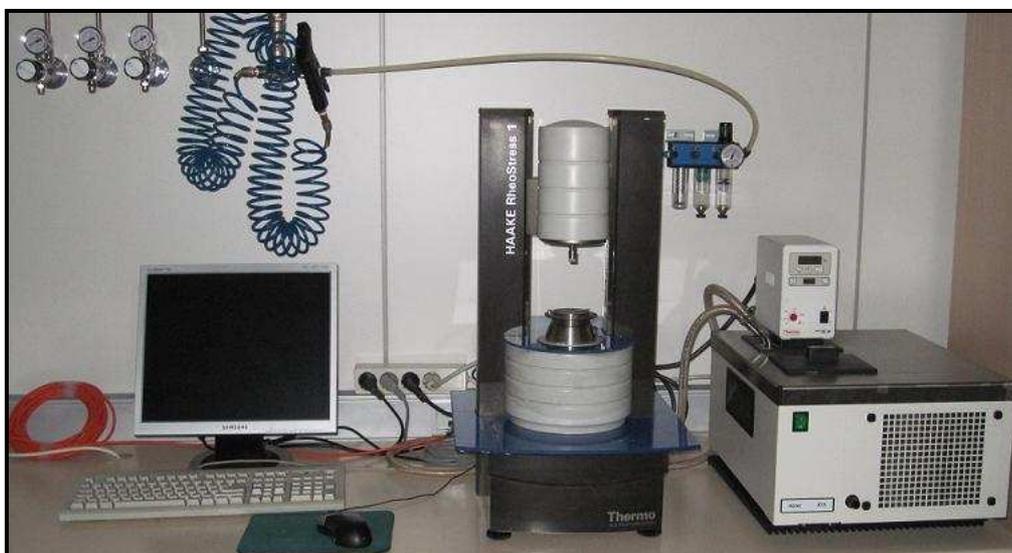


Ilustración 25. Equipo de reología

Para hacer el análisis de cada suspensión, se introducen en el reómetro aproximadamente tres cucharillas de dicha suspensión, hasta que la base quede totalmente cubierta. Tras obtener la medida, se limpian bien los accesorios y material empleado y se vuelve a tomar otra medida con la misma suspensión. Con esto garantizamos que la medida obtenida sea correcta.



Ilustración 26. Lugar donde se deposita el líquido a examinar

OPTIMIZACIÓN DEL CONTENIDO DE DISPERSANTE

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

PREPARACIÓN DE LAS SUSPENSIONES

Las suspensiones van a ser de 35 g, para poder repetir la medición, siendo el 60% de ellas el polvo de Y123.

Se pueden distinguir 3 tipos de medida en función de la forma de preparación de las suspensiones.

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

Este procedimiento se ha realizado para las suspensiones que contienen 0, 0.3, 0.6 y 0.9% de GTO (dispersante).

Las cantidades necesarias para preparar las suspensiones son:



Tabla 7. Características de las diferentes suspensiones para reología

% Sólido	Suspensión (g)	Y123 (g)	EtOH(g)	% GTO	GTO (g)	GTO (1/100) (g)	EtOH añadido (g)
60	20	12	8	0,3	0,036	3,1126	4,9234
60	20	12	8	0,6	0,072	6,2252	1,8468
60	20	12	8	0,9	0,108	9,3377	-1,2297

Las medidas experimentales reales están reflejadas en la siguiente tabla:

Tabla 8. Medidas reales de las diferentes suspensiones para reología

Y123	EtOH	GTO (g)	% GTO
12	8,0072	0,038	0,317
12	8,0075	0,075	0,625
12	0,119	0,119	0,992

Una vez preparadas las suspensiones como se ha explicado ya anteriormente, y tras 4 horas de agitación, se comienza con los análisis.

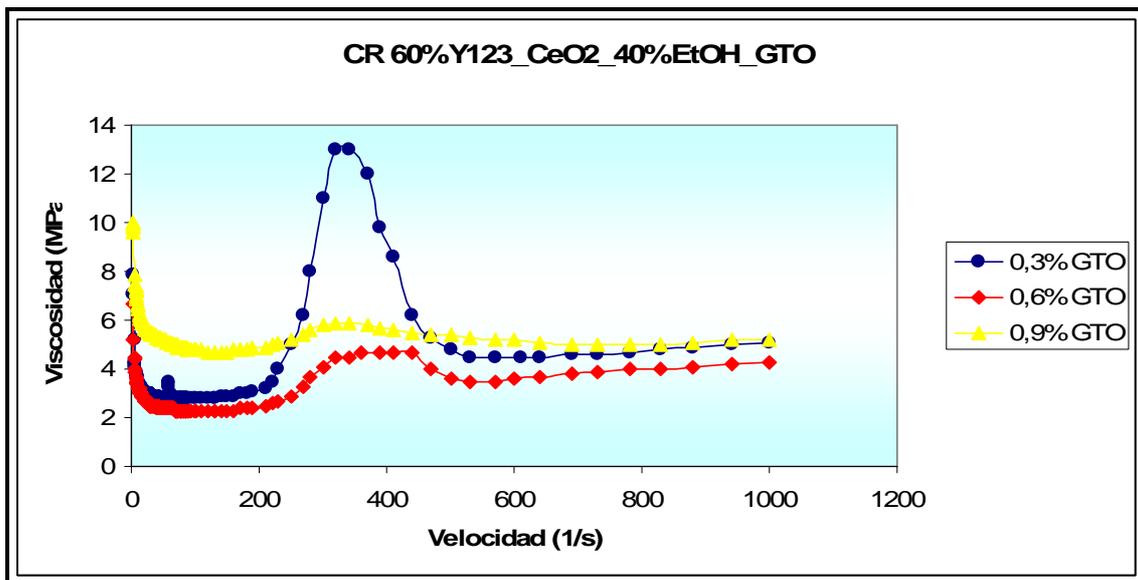
Empleando el reómetro rotacional Haake RheoStress 1, se registraron las *curvas de flujo* a temperatura en el modo de CR (Velocidad de cizalla controlada).

El empleo de este método de medida da información complementaria sobre el comportamiento de la suspensión. Así los ensayos en modo CR suelen utilizarse para analizar el flujo a altas velocidades de cizalla ($\dot{\gamma}$) y dan información sobre la viscosidad de las suspensiones durante los procesos de agitación y molienda.



Además, los parámetros que se obtienen dan información sobre la dispersión de las partículas en el seno de la suspensión.

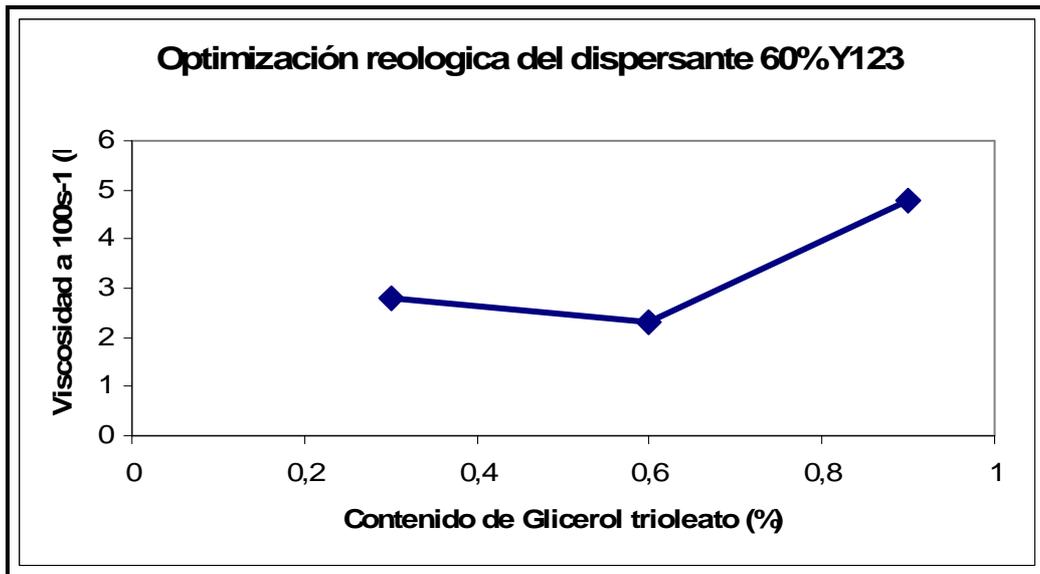
En la siguiente figura se presentan las curvas de viscosidad en función de la velocidad de cizalla obtenida en el modo CR para los diferentes contenidos del dispersante glicerol trioleato. Se puede observar claramente en dicha gráfica que la viscosidad de la suspensión con un 0,6 % en contenido de dispersante es inferior al resto de las suspensiones.



Gráfica 2. Curvas de reología

Todas las curvas de viscosidad muestran un comportamiento pseudoplástico hasta la velocidad de 200 s^{-1} , a partir de la cual se vuelven dilatantes.

Para esclarecer mejor los resultados anteriores, en la siguiente gráfica se ha representado el valor de la viscosidad a 100 s^{-1} en función de los tres contenidos de glicerol.



Gráfica 3. Optimización reologica del dispersante con 60% sólido

Como se puede observar se produce un mínimo de viscosidad para una cantidad del 0,6 % de dispersante. De aquí se deduce que el contenido óptimo del dispersante glicerol trioleato es del 0,6% respecto al polvo.

La elección del valor de cizalla de 100 s⁻¹ es debido a que la velocidad a la que se fabrican las láminas, produce la misma magnitud de cizalla. Esto se justifica por el hecho de que el sistema de colaje utilizado para este proyecto, utiliza una velocidad de avance del carro, v , fija de 50 mm/s y una altura de la cuchilla, h , de 500 μm (0.5 mm).

Dado que:

$$\gamma = v/h$$

Se obtiene una velocidad de cizalla de 100 s⁻¹.

·Seguimos estudiando el valor óptimo de GTO, ahora con el 70% de sólido (Y123 dopado con cerio).

En experimentos anteriores nos percatamos que su comportamiento es muy parecido al de la suspensión con 60% de sólido, es decir, comportamiento nada pseudoplástico. Por ello preparamos sólo una suspensión con el 0,6% de GTO.



Tabla 9. Característica de la suspensión con 70% de sólido

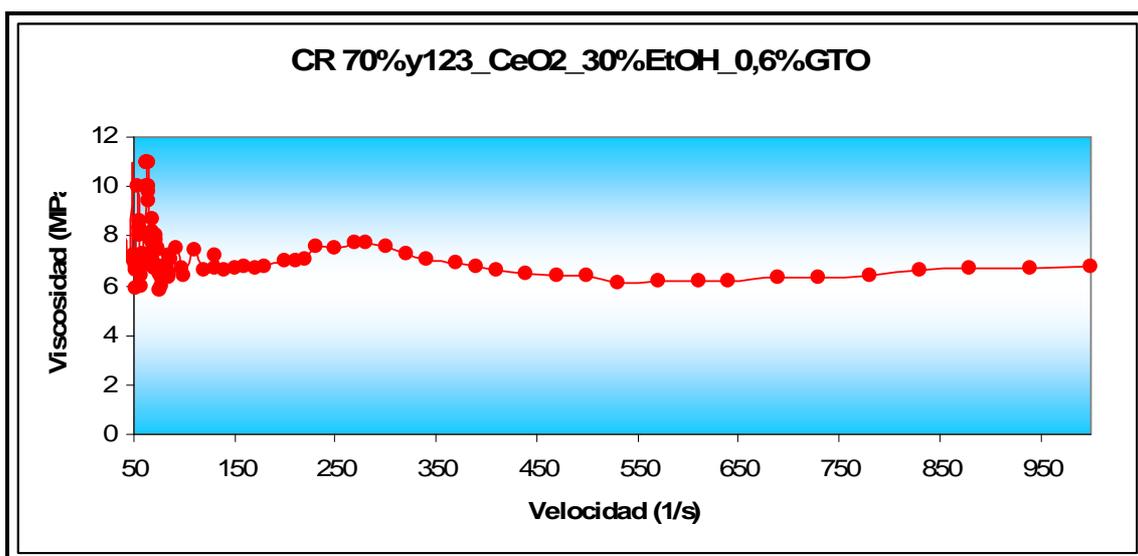
% Sólido	% EtOH	% GTO
70%	30%	0,6%

El procedimiento para la preparación de suspensiones es el mismo que el explicado anteriormente, salvo variando las cantidades de cada uno de los componentes.

Volvemos a emplear el reómetro rotacional Haake RheoStress 1, en el modo de CR (Velocidad de cizalla controlada).

Utilizamos el modo CR para analizar el flujo a altas velocidades de cizalla ($\dot{\gamma}$) y obtener información sobre la viscosidad de la suspensión.

En la siguiente figura presentamos las curvas de viscosidad en función de la velocidad de cizalla:



Gráfica 4. Curva de reología con 70% de sólido



Como ya hemos mencionado el comportamiento todavía es pseudoplástico y conviene seguir estudiando el contenido óptimo de glicerol trioleato.

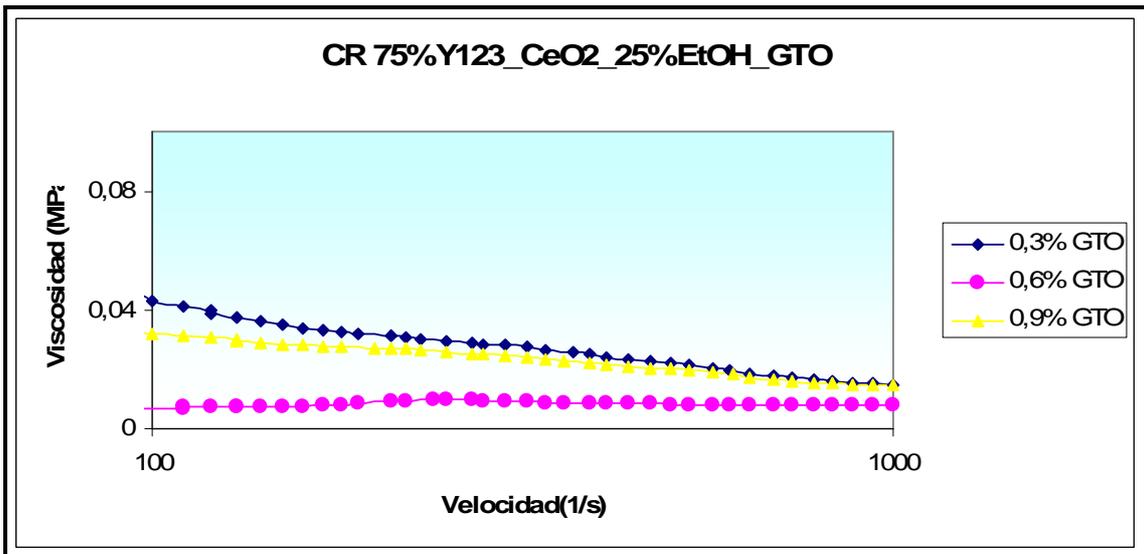
-Buscamos un comportamiento pseudoplástico con el 75% de sólido.

Tabla 10. Características de suspensiones con 75% de sólido

% Sólido	% EtOH	% GTO
75%	25%	0,3%
75%	25%	0,6%
75%	25%	0,9%

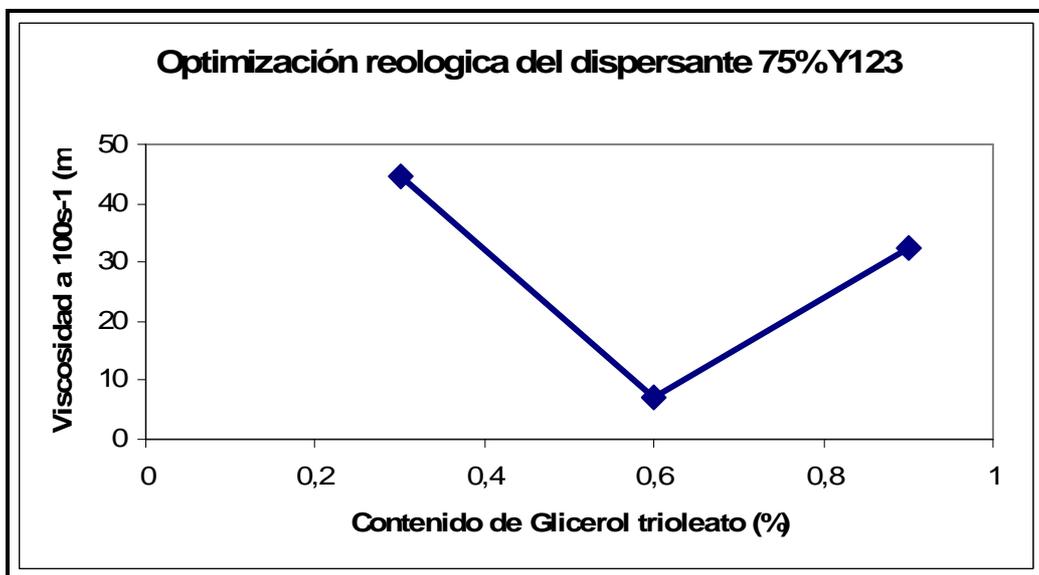
Empleamos el reómetro rotacional Haake RheoStress 1, en el modo de CR (Velocidad de cizalla controlada) para analizar el flujo a altas velocidades de cizalla ($\dot{\gamma}$) y obtener información sobre la viscosidad de la suspensión.

En la siguiente figura observamos las curvas de viscosidad en función de la velocidad de cizalla:



Gráfica 5. Curvas de reología con 75% de sólido

Aunque en esta gráfica se ve claramente que el contenido óptimo de GTO es de 0,6% respecto del sólido, en la siguiente gráfica se ha representado el valor de la viscosidad a 100 s⁻¹ en función de los tres contenidos de glicerol.



Gráfica 6. Optimización reologica con 75% de sólido

Se puede observar claramente en cada una de las tres gráficas que la viscosidad de la suspensión con un 0,6 % en contenido de dispersante es inferior al resto de las suspensiones.



Además vemos que los resultados obtenidos en el proceso de reología para la optimización de la concentración de dispersante coinciden con los logrados en sedimentación, por lo que no hay duda en que la concentración óptima de dispersante (Glicerol trioleato) es de 0,6% respecto del sólido.

Nota: Debido a la experiencia y a la falta de material, decidimos preparar y estudiar sólo estas suspensiones con las cuales nos ha bastado para dar con el resultado óptimo que buscábamos.

6.2.3. OBTENCIÓN DE SUSPENSIONES CONCENTRADAS

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

Para ello, se han hecho análisis con diferentes contenidos de sólido manteniendo la misma concentración de dispersante, 0.6% de glicerol.

Se han preparado las siguientes suspensiones:



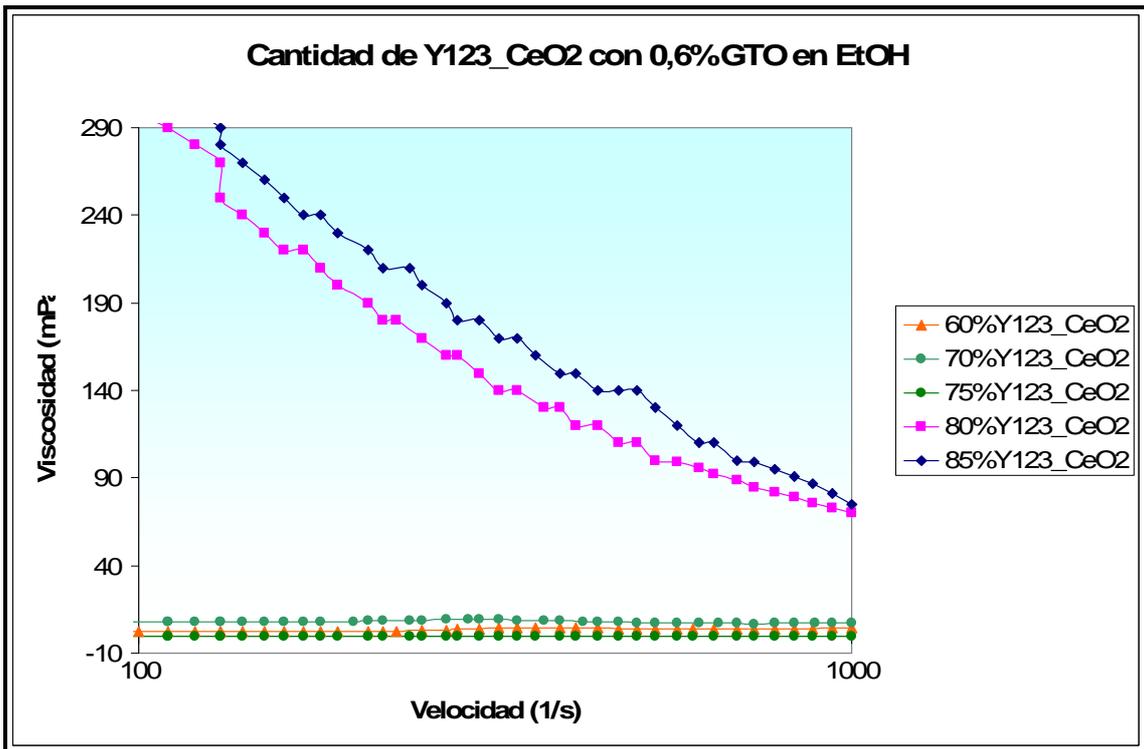
Tabla 11. Características de diferentes suspensiones concentradas

Y123_CeO ₂	EtOH	GTO
60%	40%	0,6%
70%	30%	0,6%
75%	25%	0,6%
80%	20%	0,6%
85%	15%	0,6%

Preparación:

Para preparar las suspensiones, todas proceden de la misma forma: Se añaden los componentes de la suspensión en un vaso de precipitados y mientras está en agitación se añade el polvo. Durante 2 minutos se le somete a ultrasonidos y posteriormente, se continúa con la agitación durante 4 horas más.

Los resultados se muestran en la siguiente gráfica:



Gráfica 7. Curvas de reología de suspensiones concentradas

Como se observa en la figura, al aumentar el contenido de sólido aumenta también la viscosidad, como es de esperar.

Es de destacar que las curvas de viscosidad de las suspensiones con un 80% y 85% en peso de polvo manifiestan un comportamiento pseudoplástico, es decir fluidificante, en casi todo el intervalo de velocidad de cizalla. Este comportamiento es el deseado en el método de colaje en cinta, porque se necesita que la suspensión fluya cuando se deposite, mientras que una vez depositada se requiere que la viscosidad sea lo más alta posible para que la lámina mantenga su forma. Por este motivo, y por ser la suspensión más concentrada, se ha decidido utilizar la del 85% en la fabricación de láminas mediante colaje en cinta. Se hace notar, que mientras mayor sea el contenido del polvo en la suspensión, manteniendo ésta las propiedades reológicas necesarias, la densidad del producto final, en este caso la lámina sinterizada, será mayor.



6.3. FABRICACIÓN DE LÁMINAS

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

El proceso de tape casting consiste básicamente en la preparación de una suspensión de polvos inorgánicos en medio líquido, acuoso o no acuoso. Dicho medio está compuesto por disolvente, plastificantes, dispersante y aglomerante. La suspensión se deposita sobre una superficie plana deslizante (vidrio con una lámina de mylar), pasando por el espacio que deja libre una cuchilla que nivela la suspensión, dando lugar a una lámina de anchura y espesor controlados. Cuando se evapora el disolvente, las partículas coalescen para dar lugar a una pieza verde con densidad elevada.

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

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

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



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

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

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

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

6.3.1. COMPONENTES EMPLEADOS PARA LA PREPARACIÓN DE LA SUSPENSIÓN

Como ya se ha dicho anteriormente, para la fabricación de esta lámina se han utilizado los siguientes componentes:

-**Contenido máximo de sólido** (Y123 dopado con cerio): 85%

-**Disolvente** (etanol): 15%

-**Contenido óptimo de dispersante** (Trioleína): 0,6% respecto del sólido

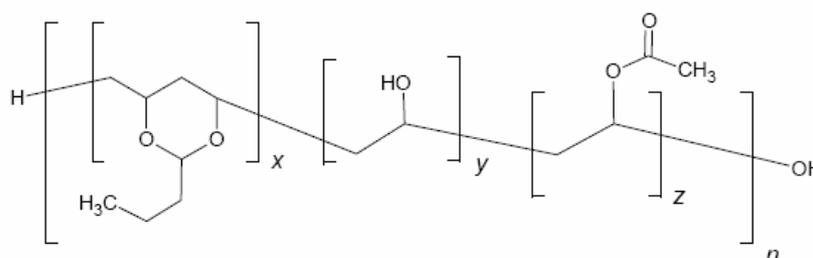
-**Aglomerantes:** igual que los plastificantes, es un aditivo para aglomerar las partículas que antes se habían dispersado para que tenga consistencia. El aglomerante utilizado es:

Polivinilbutiral (PVB)

Como aglomerante, es un aditivo que mantendrá unidas entre sí a todas las partículas de polvo. Se ha elegido el polivinil butiral, una resina orgánica artificial



usada comúnmente en aquellas aplicaciones que requieren el uso de disolventes orgánicos. Su estructura química está representada gráficamente a continuación, donde los valores de x , y y z son variables y dependen del tipo de PVB. En este caso se ha empleado el PVB 79, que tiene un peso molecular entre 50.000 y 80.000 y la proporción de grupos hidroxilo (y) está entre el 10.5 y 13%.



El PVB79 se suministra en forma de polvo sólido blanco, de baja densidad, soluble en disolventes orgánicos como etanol, MEK o acetona, donde adquiere transparencia. También es compatible con numerosos plastificantes y dispersantes como el aceite de sábalo. Otra propiedad importante son los bajos residuos que produce durante la combustión y su adherencia uniforme a metales conductores.

Tabla 12. Propiedades del PVB

Propiedades	PolivinilbutiralB-79
Peso Molecular (g/mol)	50000-80000
Densidad (g/cm ³)	1,083
Tg (°C)	62-72
Índice de refracción	1,485
Máximo contenido de dibutil ftalato	1:1



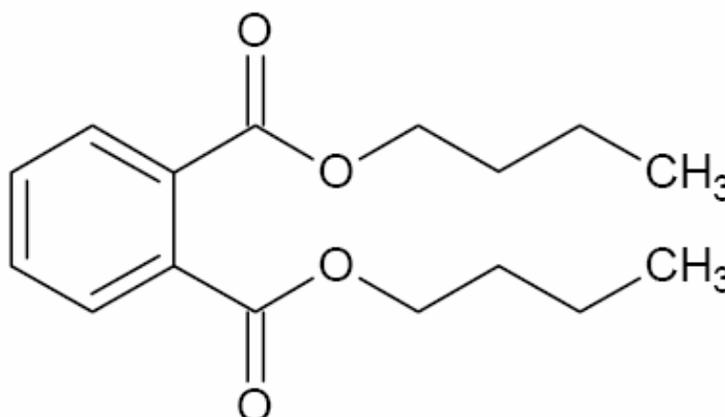
-Plastificantes:

Otro aditivo que se añade a la suspensión a la hora de preparar láminas, para dar flexibilidad y facilitar el manejo son los plastificantes. Para realizar esta lámina se han utilizado como plastificantes:

-Dibutil ftalato

Para mejorar la flexibilidad de las láminas se ha añadido también un plastificante, el más usado en asociación con el PVB es el dibutil ftalato (DBP) o dibutil benceno-1,2-dicarboxilato.

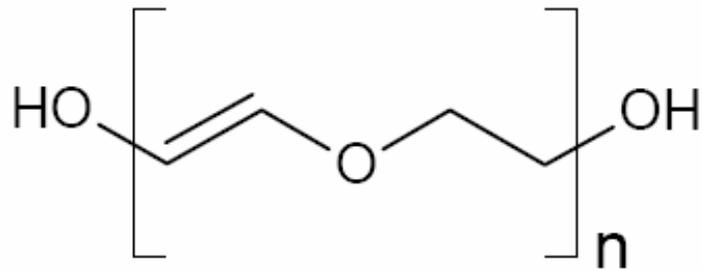
El DBP, cuya estructura química se muestra en la siguiente figura, es un líquido viscoso y denso de apariencia similar al aceite vegetal.



El DBP pertenece a la familia de compuestos ftalatos, muy usados en la industria de plásticos como plastificantes o lubricantes. La adición de DBP provoca un aumento de la plasticidad del PVB disminuyendo su temperatura de transición vítrea y, por tanto, es un plastificante del tipo I.

-Polialquilenglicol

Junto con el DBP se añade un segundo plastificante, el polialquilenglicol (PAG). Su fórmula genérica se muestra en la siguiente figura:



Este plastificante actúa permitiendo que las cadenas de PVB deslicen más fácilmente y, por lo tanto, es un plastificante del tipo II.

El polialquilenglicol es un líquido transparente, incoloro, ligeramente espeso como el almíbar. A temperatura ambiente es poco volátil, pero puede existir en el aire en forma de vapor. Es inodoro pero tiene un sabor dulce.

Se utiliza como anticongelante, lubricante, antiespumante, como difusor de calor, como disolventes en la industria de pinturas y plásticos, fluidos para frenos hidráulicos y en tinturas.



Tabla 13. Propiedades PAG y DBP

Propiedades	Polialquilenglicol	Dibutil ftalato
Fórmula química	-	$C_6H_4-1,2-[CO_2(CH_2)_3CH_3]_2$
Peso molecular (g/mol)	-	278,35
Punto de ebullición (°C)	197,3	340
Punto de fusión (°C)	4-8	-35
Densidad (g/cm ³)	1,12	1,043

6.3.2. FABRICACIÓN DE LA LÁMINA

La preparación de la suspensión final consta de dos fases. En la primera de ellas se preparan por separado dos suspensiones. Y en la segunda, mezclamos ambas suspensiones con ayuda de bolas de teflón.

PRIMERA FASE

·Para facilitar la acción del PVB y disminuir los tiempos de agitación de la suspensión en presencia del aglomerante, preparamos una mezcla de PVB al 25 % con los plastificantes antes mencionados y como disolvente etanol. Las composiciones y cantidades de la disolución se detallan en la siguiente tabla.



Tabla 14. Cantidades para la preparacion de aditivos

Sustancias	Cantidad (%)
Disolvente (Etanol)	50%
Aglomerante: Polivinil butiral (PVB)	25%
Plastificante: Polialquilenglicol (PAG)	12,5%
Plastificante: Dibutil ftalato (DBP)	12,5%

Para preparar esta suspensión se añaden en un vaso de precipitados mientras se encuentra en agitación los componentes.

A continuación se somete durante 2 minutos a ultrasonidos.

Debido a que el PVB se disuelve con cierta dificultad en etanol, la mezcla se realizó en un molino de bolas. Para esto se emplearon 44 bolas de ágata para una cantidad de 100 g y se mantuvo en agitación 4 horas.

Esta suspensión supondrá un 10% respecto de la masa del sólido.

·La segunda suspensión consta de los componentes en proporciones óptimas que hemos ido estudiando.



Tabla 15. Cantidad de cada componente para la suspensión final

Sustancia	Porcentaje (%)	Masa (g)
Y123_ CeO_2	85%	102 g
GTO	0,6% Y123	0,612 g
Etanol	15%	18 g

Para la preparación de la suspensión pesamos en una balanza analítica la cantidad de polvo Y123 a utilizar. El disolvente y dispersante se miden usando las pipetas correspondientes.

Una vez medidas las cantidades se mezclan el disolvente con el dispersante en un vaso de precipitados (tapado para evitar la evaporación del disolvente) y se pone en agitación magnética durante 5 minutos aproximadamente. Posteriormente se añade dicha mezcla en el tarro de teflón y se le va añadiendo el polvo poco a poco mientras se va agitando (para evitar que se aglutine). Durante el proceso de adición del polvo, para permitir que el dispersante actúe y evitar la aglomeración, la suspensión se somete dos o tres veces a ultrasonidos durante 1 minuto. Finalmente, al crisol se le añaden bolas de teflón, para la agitación de la suspensión en un molino de bolas.

La suspensión se mantiene en el molino de bolas durante 4 horas.



Ilustración 27. Componentes y molino de bolas



SEGUNDA FASE

Terminada la primera fase, se añaden 10,2 g (10% respecto al peso del sólido) de la mezcla de aglomerante, plastificante y disolvente a la muestra y se somete a agitación durante 30 minutos con bolas de teflón.

La siguiente tabla muestra los componentes y la proporción de cada uno de ellos en la suspensión final.

Tabla 16. Características de la suspensión final

Sustancia	Porcentaje (%)	Masa (g)
Y123	85%	102
EtOH	15% + 5% Y123	18 + 5,1 = 23,1
GTO	0,6% Y123	0,612
PVB	2,5% Y123	2,55
PAG	1,25% Y123	1,275
DBP	1,25% Y123	1,275

Después se procede al filtrado de la suspensión mediante un colador para separar las bolas de ágata de la suspensión y, posteriormente, se procede a extraer las burbujas que se han podido generar en el proceso vigoroso de agitación. Para esto se conecta la fiola al vacío (con una trompa de vacío) y se vierte despacio la suspensión. El proceso de extracción de las burbujas se realiza agitando suavemente la suspensión durante 10-15 minutos.



La suspensión sometida a de-aireación se deposita a 50 mm/s en un vidrio recubierto con mylar mediante colaje en cinta, empleando una cuchilla cuya altura se fijó en 500 μm . Finalmente, para la creación de la lámina en verde se procede a la etapa de secado empleando una incubadora a unos 30 °C.



Ilustración 28. Máquina utilizada en la etapa de colaje en cinta

6.3.3. CARACTERIZACIÓN DE LA LÁMINA

Una vez obtenida la lámina, ésta se ha caracterizado mediante medidas de su densidad en verde, para ello se ha empleado el método geométrico:

De la lámina obtenida, se cortan 6 rectángulos lo más idénticos posible con la ayuda de un dado de 14 y 10 milímetros de base y altura respectivamente y un cutter. Con la ayuda de un micrómetro o calibre digital medimos el espesor de la sublámina. Utilizando la balanza apropiadamente y en condiciones óptimas hallamos el peso de cada una. Debemos tener en cuenta que este tipo de manipulaciones las tenemos que hacer con sumo cuidado para no dañar las muestras. A partir del volumen y el peso, se calcula la densidad fácilmente.

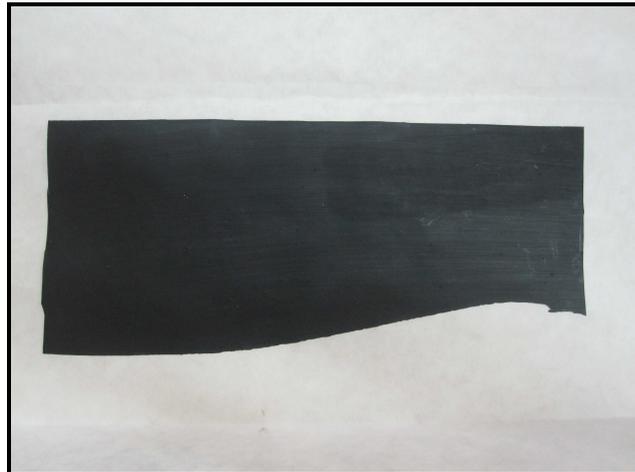


Ilustración 29. Lámina echa con polvos de Y123 dopado con óxido de cerio

A continuación se muestran los resultados:

Tabla 17. Características de mmuestras tomadas de la lámina final

muestra	masa (g)	e (mm)	a (mm ²)	v (mm ³)	ρ (m/v)
1	0,1208	0,26	140	36,4	$3,318 \text{ e}^{-3}$
2	0,1216	0,26	140	36,4	$3,3406 \text{ e}^{-3}$
3	0,1230	0,255	140	35,7	$3,6414 \text{ e}^{-3}$
4	0,1180	0,245	140	34,3	$3,4402 \text{ e}^{-3}$
5	0,1228	0,26	140	36,4	$3,3736 \text{ e}^{-3}$
6	0,1288	0,255	140	35,7	$3,6078 \text{ e}^{-3}$

Observamos que las densidades varían un poco, ya que el espesor no es el mismo en lo largo de toda la lámina.



La densidad media en verde de la lámina es de $3,45 \text{ g/cm}^3$ lo que corresponde a una densidad relativa del **54,8%** respecto de la teórica (tomando como la densidad teórica **6,3 g/cm^3**).



7. CONCLUSIONES

A través de este proyecto se han conseguido preparar suspensiones estables de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Y123) dopado con CeO_2 (óxido de Cerio). En resumen los resultados obtenidos son los siguientes:

Utilizando etanol como disolvente, y glicerol trioleato como dispersante, el contenido óptimo de este último es del **0.6%** respecto al polvo (Y123 dopado con óxido de cerio). Tanto los estudios de reología como los de sedimentación coinciden y justifican este resultado.

La máxima cantidad de polvo para obtener una suspensión manejable y no excesivamente viscosa para realizar colaje en cinta es del **85%**.

Al añadir los aditivos (plastificantes, aglomerante, etc.) se nota visualmente que la viscosidad de la suspensión disminuye considerablemente, con lo que se puede aumentar el contenido en sólido. No se han hecho estudios experimentales para cuantificar la influencia de estos aditivos en relación con el contenido máximo de sólido porque no se disponía de suficiente cantidad de Y123. Se ha trabajado teniendo en cuenta siempre el uso racional del polvo debido a su alto coste.

Mediante colaje en cinta se ha logrado obtener una lámina, a partir de la suspensión estable del polvo de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Y123) dopado con CeO_2 (óxido de Cerio), con una densidad en verde del 54,8% de la teórica.

Se recomienda estudiar la influencia de los aditivos en el contenido máximo de polvo para obtener una suspensión dispersa y estable, adecuada para la fabricación de láminas superconductoras en condiciones óptimas.

Se recomienda también realizar los tratamientos térmicos adecuados sobre la lámina fabricada para estudiar su compatibilidad con otros materiales (según aplicaciones a las cuales están destinados) y sus propiedades mecánicas y eléctricas.



8. ANEXO

Tabla 18. Anexo

Constituyente	Nombre	Suministrador
Disolventes	Etanol absoluto	Panreac química S.A., España
Dispersantes	Glicerol trioleato	Sigma Aldrich, Bélgica
Polvos	BaCO_3	Panreac química S.A.U, España
	CuO	Panreac química S.A., España
	Y211	Nexans Superconductors GmbH, Alemania
Plastificantes	Dibutilftalato	Sigma Aldrich, Bélgica
	Piloalquilenglicol	Richard E. Mistler, Inc Tape Casting. Warehouse
Aglutinantes	Polivinilbutiral	Richard E. Mistler, Inc Tape Casting. Warehouse



9. BIBLIOGRAFIA

ARTÍCULOS

- [1] X.Xu et al. / Journal of Colloid and Interface Science 259 (2003) 391-397
- [2] K. Iida, N. Hari Babu, Y. Shi and D. A. Cardwell / Superconductor Science and Technology 18 (2005) 1421-1427
- [3] Rongcan Zhou, Yuanzi Chen, Yong Liang, Feng Zheng and Jialin Li /Ceramics International 28 (2002) 705-709
- [4] Zhang Jingxian et al / Journal of the European Ceramic Society 24 (2004) 1471-155
- [5] Y.D. Yan, S.M. Glover, G.J. Jameson, S. Biggs /Int J. Miner. Process 73 (2004) 161-175
- [6] Wenjea J. Tseng, Chun-Liang Lin / Materials Chemistry and Physics 80 (2003) 232-238
- [7] Xin Xu, Marta I.L.L. Oliveira, Renli Fu, Jose M.F. Ferreira / Journal of the European Ceramic Society 23 (2003) 1525-1530
- [8] Xin Xu, Renli Fu, Jose M.F. Ferreira / Ceramics International 30 (2004) 745-749

LIBROS

- [9] Rodrigo Moreno Botella, Reología de suspensiones cerámicas, Consejo superior de investigaciones científicas.