

# Nuevos métodos de preparación de polvos cerámicos superconductores y crecimiento de fibras superconductoras texturadas

G. F. DE LA FUENTE, Y. HUANG, M. T. RUIZ, A. SOTELO, F. LERA, C. RILLO, A. BADIA, R. NAVARRO, J. BARTOLOME

Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón, CSIC-Universidad de Zaragoza, Facultad de Ciencias, 50009 Zaragoza

D. BELTRAN, R. IBAÑEZ, F. SAPIÑA, A. BELTRAN

UIBCM, Departament de Química Inorgánica, Universitat de València, Dr. Moliner, 50, 46100 Burjassot (Valencia)

**RESUMEN.**—Nuevos métodos de preparación de polvos cerámicos superconductores y crecimiento de fibras superconductoras texturadas.

Se presenta un método preparativo fácil y rápido que permite obtener la fase  $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  de 110 K en 60 horas de sinterizado. El polvo obtenido se procesa en alambres y fibras orientadas mediante la utilización de dos técnicas de conformado desarrolladas recientemente en nuestro laboratorio. Se describen las características de los sistemas de trefilado de alambre y crecimiento por zona flotante inducida por láser (LFZ). Finalmente, se presenta un resumen de los resultados iniciales obtenidos con los dos métodos de procesado.

**ABSTRACT.**—New methods of ceramic superconductor powder preparation and textures superconductor filers growth.

A fast and relatively easy preparative method to obtain the 110 K  $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  phase, in 60 hours of sintering, is described. The powder thus obtained is processed into wires and oriented fibers by using two methods recently developed in our laboratory. The main features of a Wire Drawing system and a Laser Floating Zone (LFZ) growth system are described. Finally, the results obtained initially with the two above methods are briefly summarized.

## 1. INTRODUCCION

La obtención de la fase de 110 K, de composición  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x)_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  que denotaremos por 2223, es una tarea difícil (1), ya que normalmente aparece acompañada de otras fases superconductoras de temperatura crítica ( $T_c$ ) inferior, tales como  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  (llamada 2212,  $T_c \approx 80$  K) (2) y  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6\pm\delta}$  (denominada 2201,  $T_c \leq 20$  K) (3), aparte de otras fases aislantes. Generalmente este problema se soluciona ya sea cambiando la estequiometría de partida (4) o por tratamientos térmicos prolongados (de 100 a 600 horas) (5). La ventaja más obvia de la fase 2223 además de su alta  $T_c$  es su sorprendente plasticidad, que permite la utilización de técnicas convencionales de fabricación para conseguir conductores con un grado de textura controlado (6).

El conformado de los nuevos óxidos superconductores es uno de los problemas fundamentales de cara a conseguir propiedades mecánicas y de transporte de corriente adecuadas para su uso en dispositivos prácticos. El trefilado de tubos metálicos rellenos de polvo superconductor es una técnica convencional utilizada para la fabricación de alambres de los superconductores de alta temperatura crítica (SAT) de ytrio, talio y bismuto (7). Los mejores resultados se han obtenido recientemente con los compuestos de Bi, debido precisamente a su mayor plasticidad (8). Otra técnica utilizada para el texturado de los SAT de Bi es la de Zona Flotante fundida por incidencia láser (LFZ) (9) que por la anisotropía del crecimiento de los granos produce fibras con microestructuras muy orientadas (10).

En este trabajo se presenta un nuevo método preparativo de los materiales en polvo de partida, basado en el uso de polímeros en disolución, que ofrece reducciones considerables del tiempo de preparación de la fase 2223. También se describe un sistema LFZ recientemente desarrollado para la fabricación de fibras superconductoras largas ( $\approx 1$  m), además de la técnica y sistema utilizado para la fabricación de alambre superconductor. Finalmente se presentan los primeros resultados obtenidos mediante la utilización de estas técnicas.

## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1. Síntesis de polvos cerámicos superconductores

Una descripción detallada del procedimiento de síntesis de la fase 2223 de Bi, mediante la utilización de polímeros en disolución como materiales de partida, se ha descrito anteriormente (11) y por razones de espacio se resume de forma gráfica en el esquema de la figura 1. Cabe destacar el proceso de descomposición (pirólisis) altamente exotérmico que aparece al calentar en una placa calefactora un precursor obtenido por desecación de la disolución homogénea inicial. Medidas con pirometría óptica permiten determinar que mientras la superficie de la placa calefactora se encuentra a  $\sim 300^\circ\text{C}$ , en la superficie del material en proceso de descomposición se alcanzan temperaturas superiores a  $700^\circ\text{C}$ . Todo el proceso de preparación se lleva a cabo en aire.

### 2.2. Trefilado de alambre superconductor

En la figura 2 se esquematiza el sistema de trefilado desarrollado en nuestro laboratorio. Está compuesto de: 1) una mesa de alta estabilidad mecánica y solidez; 2) un motor-reductor de revoluciones variables y alto par; 3) un carro para estirar el tubo, que se desliza sobre una guía de precisión; 4) un sistema de cables para producir la transmisión requerida en el proceso, y 5) diversos soportes y guías plásticas para anclaje de hileras y disminución de rozamiento, respectivamente. El trefilado es un método industrial estándar de producción de grandes longitudes de alambres metálicos de todo tipo, y como tal se encuentra descrito en libros clásicos de ingeniería de materiales y metalurgia. En la técnica utilizada aquí el polvo superconductor se introduce en el interior de un tubo de plata que luego se hace pasar por sucesivas hileras de tamaño descendente hasta dar lugar a un alambre largo de diámetro reducido. El alambre, tubo de plata de pared delgada, contiene en su interior el polvo superconductor fuertemente compactado. La

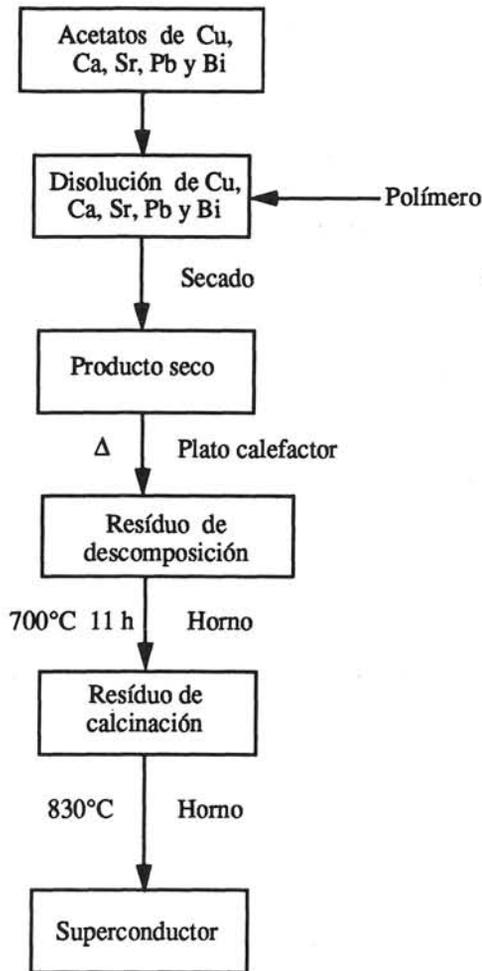


Fig. 1.—Esquema del procedimiento de síntesis basado en la utilización de polímeros en disolución.

plata proporciona una buena conducción térmica y cortocircuito eléctrico si localmente parte del SAT pasa a fase no superconductora (12).

### 2.3. Crecimiento de fibras orientadas

En la figura 3 se representa el sistema LFZ recientemente desarrollado en nuestro laboratorio y construido por CGF Industrial (Zaragoza). El sistema está compuesto primordialmente por: 1) un láser sintonizable de  $\text{CO}_2$  (50 W, 9-11  $\mu\text{m}$ ) que permite una alta estabilidad en todo el rango de potencia (0,3-50 W); 2) un conjunto óptico de modulación de haz que incluye un reflaxicon para trans-

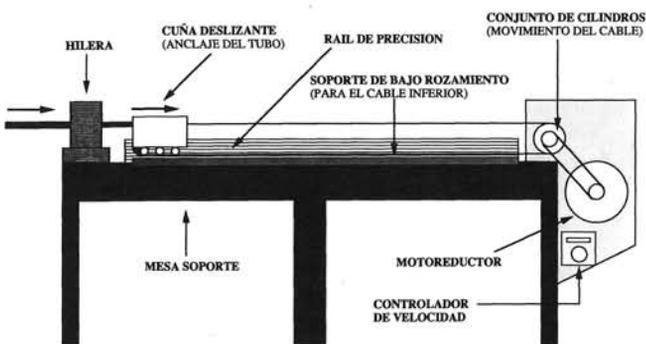


Fig. 2.—Esquema simplificado del sistema de trefilado de alambre superconductor.

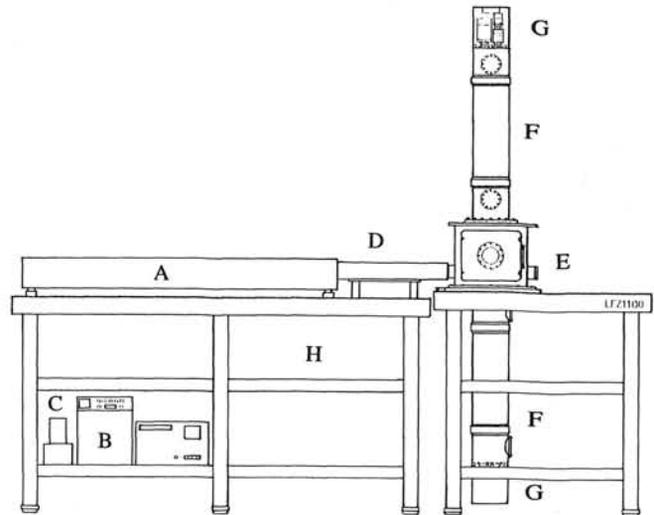


Fig. 3.—Esquema general del sistema LFZ, que incluye un láser  $\text{CO}_2$  (A) con su correspondiente sistema de alimentación (B) y control de flujo de gas (C), un conjunto óptico de modulación de haz (D), una cámara de crecimiento con múltiples entradas (E), dos extensiones rígidas que alojan los sistemas de transmisión (F), dos conjuntos de motores (rotación y traslación) (G), controlados por un sistema de ordenadores (H).

formar el haz láser en un anillo, un espejo plano a  $45^\circ$  y uno parabólico que permite concentrar toda la radiación sobre un punto focal en el que se halla el precursor cerámico incidiendo desde todos los ángulos posibles (figura 4); 3) un sistema rígido de crecimiento que incluye una cámara con múltiples ventanas y dos extensiones que alojan el sistema de transmisión; 4) control informatizado de transmisión, control de temperatura (pirómetro), y procesador de imagen mediante una cámara acoplada a un microscopio y a un ordenador dedicado al sistema. Las características principales del sistema son: 1) velocidad mínima de  $50 \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$ ; ii) resolución de movimiento (uniformidad)  $\sim 50 \text{ nm}$ ; 3) desplazamiento máximo 1.100 mm; 4) rotación 0-660 rpm; 5) velocidad máxima de desplazamiento,  $3.000 \text{ mm} \cdot \text{h}^{-1}$ ; 6) utilización de vacío ( $10^{-6}$  torr), atmósferas controladas y presión (hasta 3 bares, con pequeñas modificaciones).

El método se ha descrito en múltiples ocasiones (13), y a continuación sólo se resume brevemente el procedimiento de crecimiento: Se parte de barras de material precursor policristalino con la estequiometría deseada, en forma de paralelepípedos alargados. Estos bloques se montan en dos soportes metálicos sujetos a dos mordazas que por efecto de un conjunto de motores y transmisiones pueden girar independientemente y desplazarse verticalmente en la cámara de crecimiento. El conjunto óptico de modulación del haz

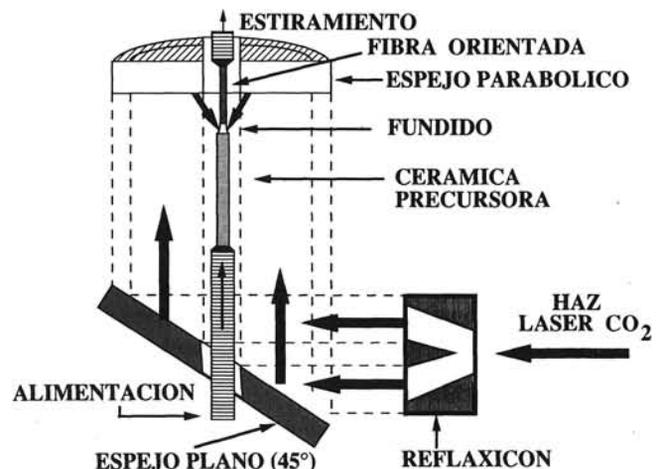


Fig. 4.—Conjunto óptico de modulación del haz láser.

proporciona una distribución homogénea de radiación que permite calentar el precursor produciendo una zona fundida estable. Adicionalmente, la posibilidad de rotación permite mejorar la homogeneidad de la distribución de radiación sobre el precursor. Una varilla del material precursor, inmersa en la zona flotante un tiempo suficiente, permite que se realice la nucleación de cristales. Posteriormente se estira a velocidad constante y se regula el ritmo de alimentación de forma que el volumen de la zona fundida sea constante. De esta forma se obtiene una fibra que puede ser mono o poli-cristalina.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSION

#### 3.1. Síntesis de polvo cerámico superconductor

El diagrama de rayos X de la muestra preparada por el método de polímeros, aquí descrito, indica la presencia casi exclusiva de la fase 2223 (110 K). Sin embargo, las medidas de susceptibilidad magnética inicial,  $\chi_{ac}$  (ver figura 5) señalan la presencia de una cantidad reducida de fase 2212 (80 K). La utilización simultánea de ambas técnicas (difracción de rayos X y  $\chi_{ac}$ ) produce una mejora considerable en la caracterización de las fases superconductoras presentes. La existencia de la fase 2212 indica la utilización de un tratamiento inadecuado para la muestra ya sea en temperatura o en tiempo de sinterizado, como se ha confirmado recientemente (14). Cabe destacar que un sinterizado de 60 h proporciona una mejora considerable para la fase 2223 en casi todos los métodos preparativos existentes. Además, no es necesaria la utilización de estequiometrías tales que den lugar a la aparición de fases aislantes junto con la fase 2223, facilitando la utilización de dichos materiales (híbridos superconductor-aislante) en componentes cerámicos SAT de valor práctico.

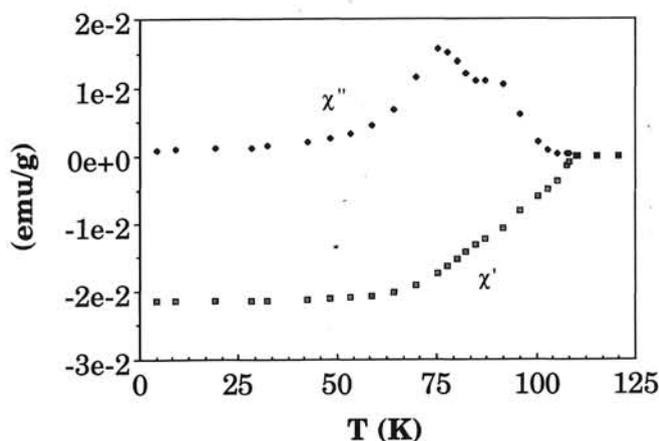


Fig. 5.—Susceptibilidad magnética inicial, en función de la temperatura, para una muestra policristalina sinterizada del material obtenido a partir del método de polímeros en disolución.

La fotografía de la figura 6 corresponde al interior de una barra cerámica obtenida por el método arriba descrito (polímero + acetatos) y muestra claramente los granos alargados (10-20  $\mu\text{m}$ ) y un buen grado de uniformidad en la distribución de tamaños a lo largo de la muestra. Un análisis semi-cuantitativo realizado por EDS sobre la misma muestra, indica un alto grado de uniformidad respecto a la composición elemental, a lo largo de la misma.

#### 3.2. Trefilado de alambre superconductor

La utilización de la técnica de trefilado para producir alambres de SAT recubiertos con una capa metálica, da lugar a orientación de los granos, como se ve en la figura 7, para un corte del interior del tubo. La figura 8 demuestra el comportamiento característico

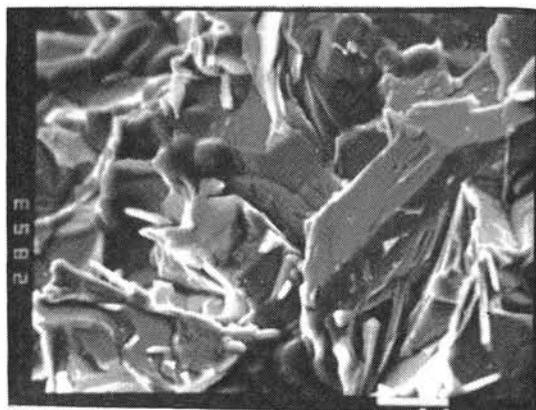


Fig. 6.—Micrografía electrónica de barrido del interior de la muestra a la que corresponden las medidas de la figura 5.

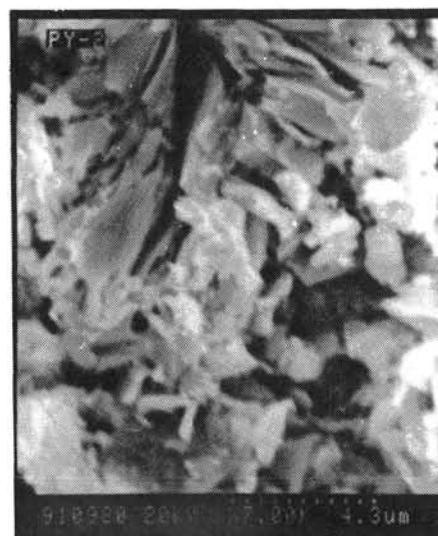


Fig. 7.—Micrografía electrónica de barrido del interior de un alambre superconductor obtenido por la técnica de trefilado descrita en el texto.

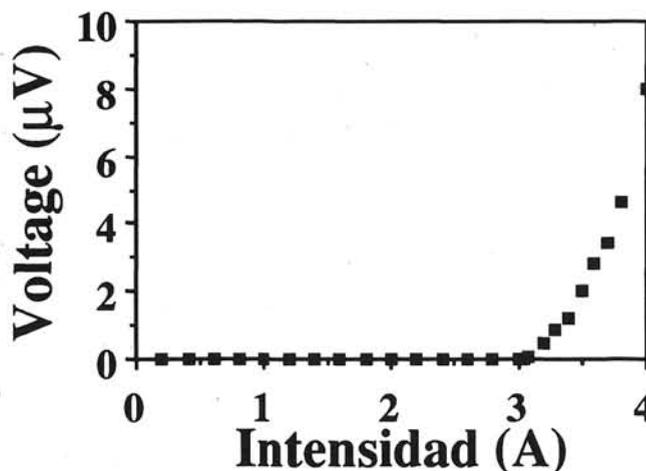


Fig. 8.—Curva característica V-I obtenida a 77 K para el alambre de la figura 7 (dimensiones de la muestra  $\sim 0,17 \text{ mm} \times 3,6 \text{ mm}$ ).

de un alambre (2223+Ag) superconductor, después de un recocido a 850°C durante 50 h. Este recocido es esencial para la obtención del alambre superconductor por dos razones: Primero, por la necesidad de un buen contacto eléctrico entre la cerámica (interior) y el recubrimiento metálico. En segundo lugar, para permitir el recrecimiento de los granos, la eliminación de las grietas que produce el trefilado en estos granos frágiles y buenos contactos intergranulares a lo largo del alambre. Los alambres superconductores que se obtienen por el método descrito presentan valores de la densidad de corriente crítica,  $J_c$ , muy bajos (a 77 K y campo nulo  $\sim 500 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) y es indudable la necesidad de una mejora sustancial del proceso, bien sea cambiando las características granulares de los materiales de partida o mediante variaciones incorporadas durante el trefilado que den lugar a nuevos alambres SAT con alta  $J_c$  y sin necesidad de tratamientos térmicos prolongados.

### 3.3. Crecimiento de fibras orientadas

Los primeros resultados en cerámicas de  $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  obtenidos con el sistema LFZ recientemente construido muestran mejoras notables con respecto a las fibras fabricadas con el sistema anterior (15). En la figura 9 se aprecia el alto grado de orientación granular presente en la fibra, pero inexistente en la cerámica precursora (ver figura 6). A velocidades de crecimiento de  $15 \text{ mm} \cdot \text{h}^{-1}$  la calidad microestructural es semejante a la de las fibras crecidas a  $5 \text{ mm} \cdot \text{h}^{-1}$  con el sistema anterior, lo que demuestra una mejora sustancial. Esto es consecuencia de las modificaciones introducidas en los sistemas mecánico y óptico. El sistema mecánico ofrece una estabilidad y uniformidad de movimiento muy superior, mientras que el sistema óptico de enfoque (ver figura 4) proporciona una alta homogeneidad en la distribución de radiación en la zona donde incide el láser sobre el fundido (con una banda intensa alrededor de  $360^\circ$ , en lugar de dos puntos sobre los cuales se concentra la misma energía). Esto evita problemas de evaporación y de inhomogeneidad durante el crecimiento, y da lugar a notables mejoras en la calidad de los materiales crecidos a velocidades más lentas.

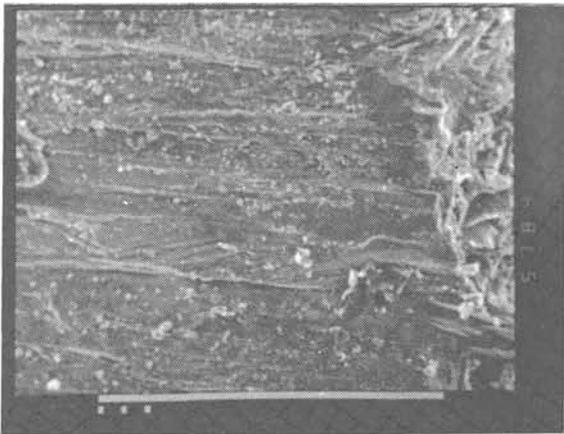


Fig. 9.—Micrografía electrónica de barrido del interior de una fibra crecida a  $15 \text{ mm} \cdot \text{h}^{-1}$  por LFZ a partir de la cerámica de la figura 6.

## 4. CONCLUSIONES

Se ha desarrollado un método sencillo de síntesis en disolución que permite la obtención de la fase 2223 de 110 K en 60 horas de sinterizado y sin la aparición de otras fases aislantes contaminantes.

Se ha llevado a cabo la construcción de un sistema de trefilado para la fabricación de alambres y cables superconductores de hasta 4 m. La densidad de corriente crítica de los cables obtenidos es baja por lo que son necesarias mejoras tanto en el procesado ini-

cial como en el reconocido posterior necesario para la aparición de la fase superconductora.

Se ha puesto en marcha un nuevo sistema LFZ para la fabricación de fibras SAT orientadas de hasta 1,10 m de longitud. Los primeros resultados obtenidos por este método indican una notable mejora sobre la calidad del sistema LFZ utilizado en anteriores estudios.

## AGRADECIMIENTOS

*Este trabajo se ha realizado con financiación de los programas MIDAS (CICYT-Red Eléctrica-UNESA) núms. 90/642, 89/3799. Y. Huang agradece la financiación proporcionada por el programa de F.P.I. del M.E.C. (tecnólogos extranjeros). A. Badía agradece la financiación proporcionada por una beca de F.P.I. G. F. de la Fuente agradece la colaboración inestimable de C. Estepa (I.C.M.A.), U. Brauch (DLR, Stuttgart), y de P. Sarría, A. Montón, S. Ferrero y su equipo (CGF Industrial) en la construcción de los sistemas LFZ y de Trefilado.*

## BIBLIOGRAFÍA

- ASTHANA, A., HAN, P. H., XU, Z., CHANG, L., PAYNE, D. A. y GILBERT, P. J.: Enhancement of the high-Tc phase in Bi-Ca-Sr-Cu-O by ceramic processing methods. *Physica*, C 174 (1991), 33-39.
- RAO, C. N. R., GANAPATHI, L., VIJAYARAGHAVAN, R., RANGA RAO, G., MURTHY, K. y MOHAN RAM, R. A.: Superconductivity in the  $\text{Bi}_2(\text{Ca}, \text{Sr})_{n+1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$  (N=1, 2, or 3) Series: Synthesis, characterization and mechanism. *Physica*, C 156 (1988), 827-833.
- MICHEL, C., HERVIEU, M., BOREL, M. M., GRANDIN, A., DESLANDS, F., PROVOST, J. y RAVEAU, B.: *Z. Phys.*, B 68 (1987), 421.
- MEADA, A., NODA, K., UCHINOKURA, K. y TANAKA, S.: Study on the preparation and the physical properties of a 110 K (Bi, Pb)SrCaCuO superconductor. *Jap. L. Appl. Phys.*, 28 (1989), L576-L579.
- KNAUF, N., HARNISCHMACHER, J., MÜLLER, R., BOROWSKI, R., RODEN, B. y WOHLLEBEN: Preparation and characterization of single-phase Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O high temperature superconductors. *Physica*, C 173 (1991), 414-424.
- RAY II, R. D. y HELLSTROM, E. E.: Ag-Clad Bi-Sr-Ca-Cu-O Wires. *Physica*, C 175 (1991), 255-260.
- WOOLF, L. D., RAGGIO, W. A., ELSNER, F. E., FISHER, M. V., STEPHENS, R. B., FIGUEROA, T. L., SHEARER, C. H., ROSE, J. D., SCHAUBEL, K. M., OLSTAD, R. A., OKHAWA, T., DUGGAN, D. M., DIMARTINO, M. y FAGALY, R. L.: Continuous fabrication of high-temperature superconductor coated metal fiber and multifilamentary wire. *Appl. Phys. Lett.*, 58 (1991), 534-536.
- MATSUBARA, I., TANIGAWA, H., OGURA, T., YAMASHITA, H. y KINOSHITA, M.: Flexible superconducting whiskers of the Li-doped Bi-Sr-Ca-Cu oxide. *Appl. Phys. Lett.*, 56 (1990), 2.141-2.143.
- DE LA FUENTE, G. F., BELTRÁN, D., IBÁÑEZ, R., MARTÍNEZ, E., BELTRÁN, A. y SEGURA, A.: Crystal fibers of Bi-Sr-Ca-Cu-O materials grown by the laser floating zone method. *J. Less-Common Met.*, 150 (1989), 253-260.
- RILLO, C., LERA, F., FLORÍA, L. M., NAVARRO, R., BARTOLOMÉ, J., IBÁÑEZ, R., BELTRÁN, A., BELTRÁN, D. y DE LA FUENTE, G. F.: Anisotropy in the diamagnetic properties of oriented  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  polycrystalline fibers. *Solid State Commun.*, 72 (1989), 1.003-1.009.
- DE LA FUENTE, G. F., HUANG, Y., SOTELO, A., RUIZ, T., LERA, F., BADÍA, A., RILLO, C., NAVARRO, R., BELTRÁN, D., IBÁÑEZ, R., SAPIÑA, F., BELTRÁN, A. y BERMEJO, M.: (Bi, Pb)-Sr-Ca-Cu-O High  $T_c$  Superconductor phase from novel polymer solutions. En preparación. A. SOTELO MIEG: Tesina licenciatura: Desarrollo de un método de síntesis del superconductor  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x)_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ . Universidad de Santiago de Compostela, 1991.
- KUMAKURA, H., TOGANO, K., MAEDA, H., MIMURA, M.: Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O superconducting composite tapes prepared by the powder method using an Ag sheath. *J. Appl. Phys.*, 67 (1990), 7, 3.443-3.447.
- DE LA FUENTE, G. F., LERA, F., RILLO, C., NAVARRO, R., BARTOLOMÉ, J., BELTRÁN, D., IBÁÑEZ, R., BELTRÁN, A. y SEGURA, A.: Crecimiento de fibras superconductoras de Bi- y Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O

mediante zona flotante inducida con láser. Yndurain, F. (editor): Superconductividad en España: Actividades investigadoras en 1989. Ed. Programa MIDAS (Red Eléctrica de España, UNESA, CICYT), Madrid, 1990, pág. 91.

14. DE LA FUENTE, G. F., SOTELO, A., HUANG, Y., RUIZ, M. T., BADÍA, A., LERA, F., NAVARRO, R., RILLO, C., BELTRÁN, D., IBÁÑEZ,

R., SAPIÑA, F. y BELTRÁN, A.: Polymer solution processing of (Bi, Pb)-Sr-Ca-Cu-O high  $T_c$  phase. Enviado a *Physica C*.

15. DE LA FUENTE, G. F., NAVARRO, R., LERA, F., RILLO, C., BARTOLOMÉ, J., BADÍA, A., BELTRÁN, D., IBÁÑEZ, R., BELTRÁN, A. y SINN, E.: LFZ growth of (Bi, Pb)-Sr-Ca-Cu-O superconducting fibers. *J. Mater. Res.*, 6 (1991), 4, 699-703.

*BOL. SOC. ESP. CERAM. VIDR.* 30 (1991) 6, 437-441

## Comportamiento a la sinterización de láminas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ obtenidas por «tape-casting»

J. TARTAJ, J. F. FERNANDEZ, C. MOURE, P. DURAN

Instituto de Cerámica y Vidrio, Departamento de Electrocerámica, 28500 Arganda del Rey, Madrid, España

**RESUMEN.**—Comportamiento a la sinterización de láminas de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  obtenidas por «tape-casting».

Se han utilizado composiciones con un hidrocarburo cíclico como disolvente, y un dispersante, un aglomerante y un plastificante, para el colado en cinta de materiales cerámicos superconductores. Los polvos de partida se añadieron en una proporción adecuada para la obtención de barbotinas. A partir de ellas, se han colado láminas de diferentes espesores. La sinterización se llevó a cabo entre  $920^\circ$  y  $940^\circ\text{C}$ . Las láminas sinterizadas se caracterizaron por DRX, MEB, y por medida de  $T_c$  por el método de las cuatro puntas.

La microestructura viene condicionada por la naturaleza de los polvos de partida. A su vez, las propiedades de superconducción dependen fuertemente de dicha microestructura final.

**ABSTRACT.**—Sintering behaviour of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  films obtained by tape-casting.

Tape-casting slips were prepared from superconducting ceramic powders and a non-aqueous system based on a cyclic hydrocarbon solvent and adequate organic dispersant, binder and plasticizer materials. From its, tapes with different thickness were casting. The sintering was performed between  $920$  and  $940^\circ\text{C}$ . The sintered tapes were characterized by XRD, SEM, and  $T_c$  measurement by four points method. The superconducting behaviour depends strongly on the sintering schedule and the final microstructure, which is related to the starting powder nature and morphology.

### 1. INTRODUCCION

Desde el reciente descubrimiento de los óxidos superconductores de alta temperatura de transición, basados en  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ , se ha dedicado una enorme cantidad de trabajo de investigación para la mejora de su procesamiento y de sus propiedades cerámicas y eléctricas, en particular la densidad de corriente crítica,  $J_c$  (1-5).

En aplicaciones electrónicas y microelectrónicas, la película, gruesa o delgada, es la forma más idónea para la utilización de los materiales superconductores. Por ello mucha investigación se ha focalizado hacia los procesos que conducen a la obtención de dichas películas: Crecimiento epitaxial (6), «sputtering» (7), «ion milling» (8), deposición en fase vapor (9), y otros para láminas delgadas ( $< 1\mu\text{m}$ ), y serigrafía (10), pulverización de soluciones y de sol-gel (11, 12), y colado en cinta («tape-casting») (13) para láminas intermedias y gruesas ( $> 10\mu\text{m}$ ).

El colado en cinta es uno de los procedimientos más comunes y económicos utilizados para la preparación de láminas cerámicas de espesores relativamente pequeños, en grandes superficies. El colado se realiza en condiciones óptimas cuando se parte de suspensiones no acuosas, compuestas de disolventes, surfactantes, y/o aglomerantes y plastificantes orgánicos. Este hecho lo convierte en una técnica muy adecuada para el procesamiento de materiales superconductores de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , pues es ya un lugar común la fuerte atacabilidad de estos compuestos en el agua (14). El objetivo del presente trabajo es el estudio del comportamiento a la sinterización y el desarrollo microestructural de láminas de

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  obtenidas por colado en cinta, en forma de cerámica autosoportada y depositada sobre un soporte cerámico de alúmina.

### 2. PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES

Se han utilizado dos polvos de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  de distintas características: un material débilmente aglomerado (polvo A), y un material fuertemente aglomerado con una distribución de tamaños más heterogénea (polvo B). La figura 1 muestra la morfología de ambos materiales por MEB. Ambos materiales son superconductores, con una temperatura de transición de  $90\text{ K}$ .

Las barbotinas se han preparado por un procedimiento cerámico en base a la utilización de tolueno como disolvente, y plastificante y ligante orgánicos. No se han empleado sustancias susceptibles de contaminar con iones no volátiles el material cerámico final. La relación sólido/líquido fue de 50/50 en peso. La homogeneización se realizó en un proceso de dos etapas de molienda con bolas y un tratamiento en ultrasonidos. La medida de la viscosidad de las barbotinas se llevó a cabo en un viscosímetro rotacional Rotovisco RV100 MV.

Láminas de espesores comprendidos entre  $20$  y  $200\mu\text{m}$  se colaron sobre superficies de vidrio, para preparar películas autosoportadas, y sobre sustratos de alúmina. Se secaron lentamente a una temperatura próxima a la ambiente, y se sinterizaron en el intervalo de temperaturas comprendido entre  $920^\circ$  y  $940^\circ\text{C}$  a distintos tiempos. El calentamiento se realizó a una velocidad de  $1^\circ\text{C}/\text{min}$