

## Efecto de la adición de Ag en Bi-2212 texturado mediante laser

M. MORA, A. SOTELO, H. AMAVEDA, M.A. MADRE, J.C. DIEZ, L.A. ANGUREL, G.F. DE LA FUENTE  
Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón (C.S.I.C.- Univ. De Zaragoza), María de Luna 3, 50018-Zaragoza, España

La incorporación de Ag en los compuestos de Bi-2212 ha demostrado ser un método adecuado para mejorar tanto las propiedades mecánicas, térmicas como eléctricas de estos materiales. Las propiedades finales dependen fuertemente de la cantidad de Ag añadida al sistema pero también del tipo de procesado que sufre. En el presente trabajo se realiza un estudio del efecto de la adición de Ag en materiales masivos Bi-2212 texturados mediante fusión zonal inducida por láser, con el objetivo de comprender el efecto de la adición de Ag en sistemas Bi-2212 que pasan totalmente por un fundido. Para ello se prepararon muestras con diferentes contenidos en Ag (hasta el 40% en peso). Debido a la inmiscibilidad en estado sólido de la Ag y del Bi-2212, se ha utilizado un método de síntesis de estos materiales por medio de técnicas sol-gel para asegurar una buena homogeneidad y un tamaño de partícula reducido en la cerámica de partida. A partir de estos polvos se prepararon los precursores que posteriormente fueron transformados en materiales texturados tras pasarlos por un fundido inducido mediante láser. Posteriormente se analizan los cambios de las muestras en función del porcentaje de Ag, tanto antes como después de un recocido. Estos cambios se correlacionan con las propiedades mecánicas y eléctricas de las muestras.

*Palabras clave:* Bi-2212, Fusión Zonal, Plata, Propiedades mecánicas.

### Ag addition effect on laser textured Bi-2212 samples abstract

The addition of Ag into Bi-2212 compounds has demonstrated to be a suitable method to improve both, the thermal and mechanical properties as well as the electrical ones. The final properties have been found to be in strong dependence of Ag content and the processing technique. In the present work the influence of Ag addition on Bi-2212 bulk materials grown from the melt, using a laser floating zone melting technique, has been studied. Samples with different Ag contents (0 to 40 wt.%) were prepared for this work. The Bi-2212 + x wt.% Ag powders have been prepared by a sol-gel method via nitrates to assure total cation solution, small particle size and good homogeneity in the mixture. Cylindrical precursors, fabricated from these powders, were used as feed in a LFZ melting installation to obtain textured Bi-2212/Ag composites. The effect of the Ag addition on the microstructure is analysed as a function of Ag content. The changes on the microstructure are also correlated with the mechanical and superconducting properties.

*Keywords:* Bi-2212, Melting zone, Silver, Mechanical properties.

## 1. INTRODUCCIÓN

El desarrollo de aplicaciones comerciales basadas en superconductores de alta temperatura crítica precisa el uso de técnicas que doten de textura a estos materiales para que se puedan conseguir valores de corriente crítica ( $I_c$ ) suficientes para aplicaciones tecnológicas de potencia<sup>1</sup>. Los superconductores de la familia del Bi y, en particular, la fase  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  (Bi-2212) ha demostrado ser útil para numerosas aplicaciones de potencia cuando ha sido procesada adecuadamente. Entre las técnicas existentes para texturar estos materiales se puede destacar la conocida como de Zona Flotante inducida por Láser (LFZ), bien en forma de monolitos<sup>2,3</sup> o en forma de cinta<sup>4</sup>. Los materiales superconductores texturados utilizando esta técnica poseen cristales muy bien alineados, con el eje c perpendicular a la dirección de transporte de corriente y con uniones de grano fuertes a lo largo de los planos a-b, lo que permite obtener valores de  $I_c$  por encima de 5000 A/cm<sup>2</sup> en cilindros gruesos<sup>5</sup>. Estos materiales texturados por láser poseen, además, propiedades que los hacen atractivos para desarrollar aplicaciones eléctricas de potencia tales como barras de alimentación de corriente<sup>6</sup> y limitadores de corriente<sup>7</sup>. Una ventaja adicional de este método radica en que

los materiales pueden crecerse a velocidades elevadas gracias al alto gradiente térmico existente en la interfase líquido-sólido<sup>2</sup>. Una segunda ventaja del método radica en la ausencia de crisol, lo que evita la contaminación externa de las muestras en el procesado, especialmente importante en materiales tan agresivos en estado fundido como los que se estudian y las adversas consecuencias que pueden tener estas impurezas en las propiedades finales de estos materiales.

Uno de los problemas que presentan estos compuestos radica en las pobres propiedades mecánicas que poseen<sup>8</sup>, debido a su naturaleza cerámica, lo que impone importantes limitaciones para su utilización práctica. Debido a esto, se han realizado numerosos intentos por mejorar sus propiedades mecánicas, algunos de los cuales se basaron en la adición de Ag a estos compuestos superconductores<sup>9,10</sup>.

El objetivo de este trabajo radica en estudiar la influencia de la adición de Ag en el sistema Bi-2212, cuando este se procesa por medio de una técnica que funda completamente la muestra, como es el caso de la técnica LFZ. Para ello, se estudiarán los cambios obtenidos, relacionándolos con las propiedades mecánicas y superconductoras de las muestras.

## 2. EXPERIMENTAL

Los materiales Bi-2212 con diferentes cantidades de Ag en peso (0, 1, 3, 5, 10, 20, 30 y 40%) se prepararon utilizando un método sol-gel por medio de nitratos<sup>11</sup> para asegurar la total disolución de los cationes, y que dará lugar a la obtención de pequeños tamaños de partícula y una buena homogeneidad de la mezcla. El polvo obtenido se trató térmicamente dos veces, a 750 y 800 °C durante 12 h, con un molido intermedio para asegurar la descomposición completa de los carbonatos que se puedan formar en el proceso, lo que evitará que se formen burbujas en el posterior procesado LFZ a las que se someten las muestras. Para caracterizar los polvos prerreaccionados, se realizaron análisis por medio de difracción de rayos-X en polvo (XRD), utilizando un aparato EXAFS Rigaku, con 2θ entre 4 y 60 grados. Debido a que en el proceso de textura la fase Bi-2212 va a desaparecer prácticamente en su totalidad, no es necesario partir de polvos totalmente reaccionados. Otro motivo para utilizar polvo prerreaccionado es evitar el crecimiento de las partículas de Ag.

Los polvos obtenidos anteriormente se utilizaron para preparar precursores cilíndricos, con dimensiones aproximadas de 120 mm de longitud y 3 mm de diámetro, utilizando la técnica de prensado isostático en frío aplicando una presión de 200 MPa. Los cilindros así obtenidos se utilizaron como alimentación en una instalación LFZ<sup>5</sup>, lo que permitió la obtención de materiales compuestos Bi-2212/Ag texturados. Se utilizó un láser de CO<sub>2</sub> continuo ( $\lambda = 10.6 \mu\text{m}$ ), con una velocidad de crecimiento de 55 mm/h y una velocidad de rotación de 15 rpm. Tras el proceso de crecimiento, las muestras fueron cortadas en trozos de 4 cm de longitud y se les depositaron contactos de plata, después de lo cual se sometieron a un recocido en dos pasos en aire (60 h a 850 °C y 12 h a 800 °C), seguidos por un enfriamiento rápido a temperatura ambiente. Esta temperatura máxima de tratamiento se determinó por medio de análisis térmico diferencial (DTA) a 10°C/min en un equipo Universal V3.7A TA Instruments, sobre muestras texturadas.

Una vez realizados los recocidos, los cilindros fueron caracterizados eléctricamente, determinando la corriente crítica,  $I_c$ , a 77 K, utilizando la configuración estándar de cuatro puntas. También se midió la resistividad en función de la temperatura, para determinar la temperatura crítica,  $T_c$ , utilizando una corriente continua de 1 mA. La caracterización mecánica se realizó midiendo la resistencia a la flexión, utilizando un accesorio para flexión por tres puntos con una separación entre apoyos de 10 mm, en la Máquina Universal de Ensayos Instron 5565 y una velocidad de desplazamiento del punzón de 30  $\mu\text{m}/\text{min}$ . La microestructura de las muestras se determinó utilizando un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) JEOL 6000 con sistema de Espectroscopia de Energía Dispersada (EDX).

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los datos de difracción XRD (figura 1) muestran que los polvos prerreaccionados están formados por una mezcla de fases, principalmente Bi-2212 y Bi-2201 con Ca<sub>2</sub>CuO<sub>3</sub> (2:1), (Sr,Ca)CuO<sub>2</sub> (1:1), Cu<sub>2</sub>O y (Sr,Ca)<sub>14</sub>Cu<sub>24</sub>O<sub>41</sub> (14:24) como fases secundarias. La plata solo se ha podido detectar en muestras con contenidos superiores al 3% en peso. El contenido en plata afecta fuertemente el proceso de fusión, ya que al aumentar dicho contenido, se debe aumentar la potencia proporcionada por el láser para obtener condiciones similares en el fundido. De

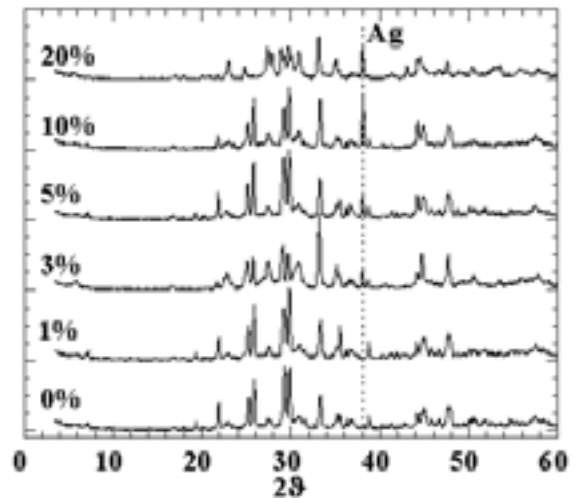
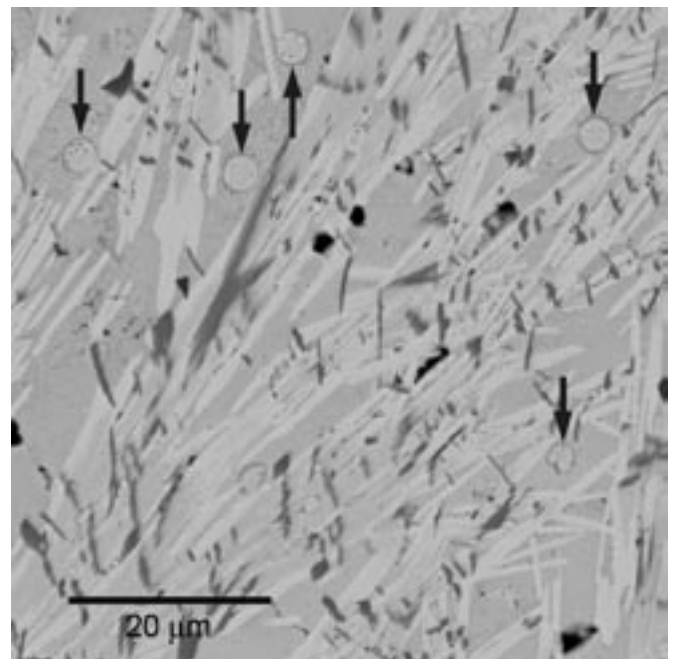


Fig. 1.- Difractogramas de rayos X ( $\text{Cu K}\alpha$ ) de muestras en polvos prerreaccionados. Por claridad solamente se destaca la reflexión del plano (111) de la Plata.

esta forma, resultó imposible crecer muestras con contenidos de Ag superiores al 20% en peso, debido a las inestabilidades producidas por la presencia de estas grandes cantidades de plata en el fundido. Esto es una consecuencia derivada de la baja solubilidad de la plata en el fundido de Bi-2212<sup>12</sup>. Las fases presentes, así como su morfología, tras el proceso de texturado es la típica que se obtiene en estos materiales tratados con LFZ<sup>3</sup>, apareciendo la plata en forma de partículas esféricas distribuidas por toda la muestra (figura 2a). Hay que destacar que la plata no modifica de forma significativa la textura del material, a diferencia de lo que ocurre cuando se añade titanio<sup>13</sup>, incluso en bajas concentraciones.

Tras el proceso de texturado, las muestras se recocieron para obtener la fase Bi-2212<sup>3</sup>. Durante el proceso de recocido, la fase Bi-2212 aparece como la mayoritaria y, además, se



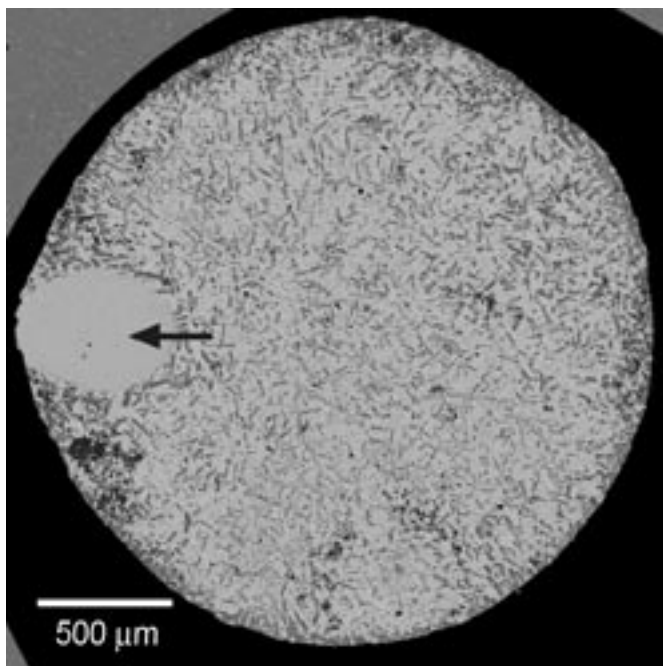
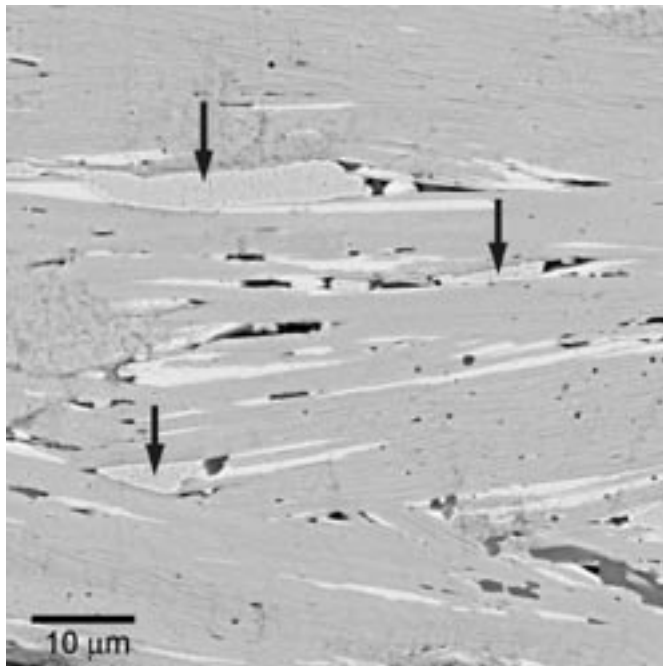


Fig. 2.- Micrografías SEM de muestras pulidas: a) sin recocer; b) recocida; c) sin recocer con gran contenido en plata (20%). Las partículas de Ag se indican con una flecha. Fases identificadas en las micrografías SEM: fases libres de Bi (negras), Bi-2201 (gris clara), Bi-2212 (gris oscuro).

puede observar que las partículas de plata rellenan los huecos entre los granos superconductores (figura 2b). Este cambio de forma de las partículas de Ag se debe a la formación de una fase líquida, debido a la existencia de un punto eutéctico<sup>12</sup>. Este líquido migra hacia los huecos alargados que se originan en el proceso de formación del Bi-2212 a partir del Bi-2201 y otras fases secundarias presentes en las muestras. El tamaño de estas partículas de plata aumenta con el contenido de la misma. Para contenidos de plata superiores al 5% en peso, aparecen también grandes partículas esféricas de plata que pueden llegar a observarse a simple vista (figura 2c).

TABLA I. RESISTENCIA A LA FLEXIÓN OBTENIDA POR TRES PUNTOS EN FUNCIÓN DEL CONTENIDO DE Ag.

% Ag	$\sigma_f$ (Mpa)	$[\sigma_f/\sigma_f(0\%Ag)]$ %
0	116.00	100
1	163.60	141
3	135.00	116
5	122.28	105
10	100.78	87
20	73.100	63

Para estudiar el comportamiento mecánico, se realizaron ensayos de flexión por tres puntos en muestras recocidas. Como puede observarse en la tabla 1, se obtiene una mejora muy importante de la resistencia mecánica para muestras con un contenido de plata del 1% en peso, pasando de 116 (sin plata) a 163 MPa. Para mayores contenidos de plata, la resistencia mecánica disminuye, pero todavía es mayor que la que posee el Bi-2212 puro para contenidos de plata de hasta el 5% en peso. Estas mejoras en las propiedades mecánicas se pueden relacionar con la nueva geometría de las partículas de plata, que se obtiene tras el proceso de recocido, y que rellenan los huecos intergranulares que aparecen en la matriz superconductora. La presencia de plata entre los granos superconductores proporciona en este material, intrínsecamente frágil, una región plástica que aumenta la resistencia a la propagación de las grietas<sup>10</sup>. La disminución observada en las propiedades mecánicas para contenidos de plata mayores del 5% en peso se debe a la formación de grandes granos esféricos de plata, que van a actuar como concentradores de tensiones (ver figura 3). Los cambios que se producen en los valores de resistencia a la flexión son mucho mayores que los observados en este material utilizando diferentes velocidades de enfriamiento, las cuales pueden producir variaciones máximas en torno a un 10% del valor medido, tal y como se ha demostrado en

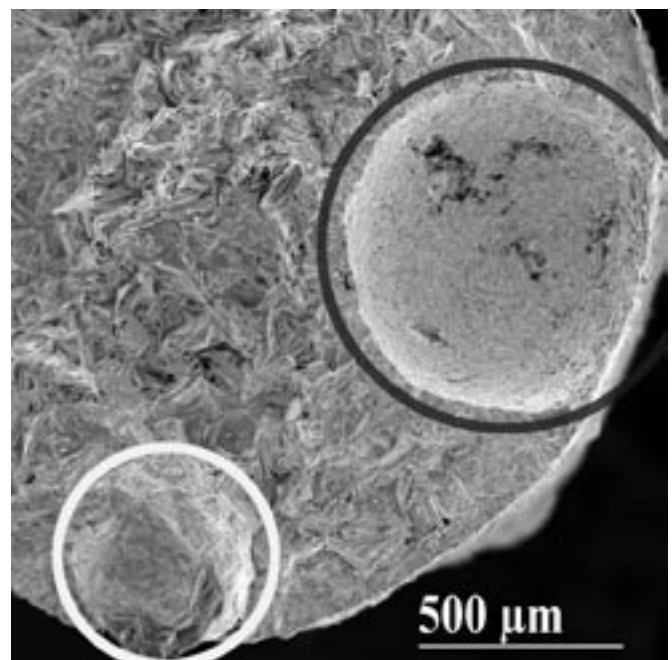


Fig. 3.- Micrografías SEM de fractura en una muestra del 20% en plata. La muestra se ha fracturado en la zona donde aparecen grandes partículas de plata. Con un círculo claro se enmarca la partícula de plata y con uno oscuro se encierra un hueco dejado por una partícula de Ag.

trabajos previos<sup>14</sup>. Es por ello que estas variaciones son debidas exclusivamente a la presencia de plata.

En la tabla 2 se presentan las características eléctricas más importantes en función del contenido de Ag. Se puede observar que las muestras con el 3% en peso de plata exhiben los mejores valores de transporte de corriente ( $I_c$ ). Para contenidos de plata mayores los valores de  $I_c$  disminuyen. Este resultado demuestra que la presencia de grandes granos de plata va a modificar la conectividad eléctrica entre los granos superconductores, ya que estas grandes partículas de plata deterioran la textura<sup>9</sup> y reducen de forma significativa la sección superconductora de la muestra allí donde aparecen. Hay que hacer notar la baja  $I_c$  para las muestras del 0% en plata. Esto es debido a que todas las muestras han sufrido el mismo tratamiento térmico de recocido a 850 °C. Esta temperatura es baja comparada con la óptima, 870 °C, para barras Bi-2212 puras texturadas por LFZ<sup>15</sup>. Esto se ha realizado para evitar la formación de una gran cantidad de fase líquida, en las muestras con adiciones de plata, que puede llegar a provocar la destrucción de la textura obtenida en el proceso LFZ. Esto se puede ver claramente en la figura 4, donde se muestra como la temperatura de fusión disminuye al aumentar el contenido de plata.

El contenido óptimo de plata determinado en este trabajo es muy pequeño cuando se compara con otros trabajos

TABLA II. CARACTERÍSTICAS ELÉCTRICAS DE LAS MUESTRAS RECOCIDAS A 850 °C 60 H Y 800 °C 12 H.

% Ag	$T_c$ (K)	$\rho_{300K}$ ( $\mu\Omega\text{cm}$ )	$I_c$ (A)
0	90	8.4	15
1	88	8.6	75
3	88	8.7	90
5	89	9.5	80
10	90	8.5	64
20	90	9.6	16

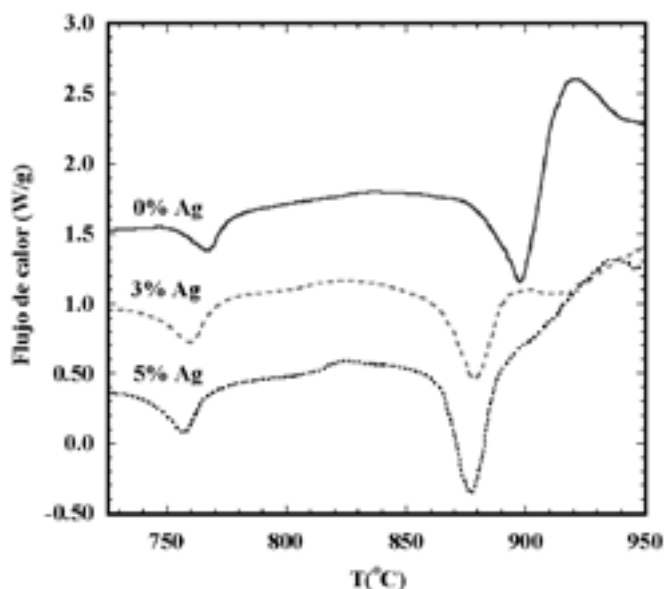


Fig. 4.-Diagramas DTA de muestras texturadas con contenidos en plata del 0, 3 y 5% en peso, donde se observa el desplazamiento del comienzo de la fusión hacia menores temperaturas.

publicados<sup>9,10</sup>, en los que las mejoras mecánicas producidas por la adición de plata se explican en términos de su utilidad para reducir de forma significativa la porosidad de las muestras. El material texturado por LFZ que se presenta en este trabajo

alcanza densidades mayores del 90% de la teórica, lo que permite explicar por qué el contenido óptimo de plata es tan pequeño comparado con los valores obtenidos para materiales preparados con otras técnicas de texturado que no pasan por un fundido<sup>9,10</sup>.

#### 4. CONCLUSIONES

Se han crecido muestras texturadas de Bi-2212 dopadas con plata, a partir del fundido, utilizando la técnica LFZ. En los cilindros texturados, la plata aparece como partículas esféricas, que van a cambiar de forma, dando lugar a partículas de formas alargadas tras el recocido. Estas partículas van a rellenar los huecos que quedan entre los granos superconductores y que se forman en el proceso de recocido. Se ha demostrado que la adición de plata en estos materiales superconductores densos produce una mejora en las propiedades mecánicas cuando se adiciona hasta el 5% en peso. Para contenidos de plata superiores al 5% en peso, las inclusiones de plata actúan como defectos, concentrando las tensiones, destruyendo la textura, debilitando la conectividad de los granos y reduciendo la sección de material superconductor por el que puede pasar la corriente sin pérdidas resistivas.

El contenido óptimo de plata determinado en este trabajo es muy pequeño cuando se compara con otros trabajos publicados donde no se pasa por un fundido total.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al Ministerio de Ciencia y Tecnología (MCyT, MAT 2002-04121-C03-02) y al Gobierno de Aragón (Grupos Consolidados de Investigación) su apoyo financiero. También se desean agradecer las contribuciones y apoyos técnicos de C. Estepa, J.A. Gómez y R. Sanz.

#### BIBLIOGRAFÍA

1. J. R. Hull, "Applications of high-temperature superconductors in power technology", *Rep. Prog. Phys.*, **66**, 1865-1886 (2003).
2. R. S. Feigelson, D. Gazit, D. K. Fork, and T. H. Geballe, "Superconducting Bi-Ca-Sr-Cu-O fibers grown by the laser-heated pedestal growth method", *Science*, **240**, 1642-1645 (1988).
3. L. A. Angurel, J. C. Diez, E. Martínez, J. I. Peña, G. F. de la Fuente and R. Navarro, "Growth rate effects on thin  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  textured rods", *Physica C*, **302**, 39-50 (1998).
4. I. S. Oh and K. Mukherjee, "Texture formation in superconducting BSCCO 2212/Ag composite tapes. Effect of cold rolling and laser float zone melting technique", *Physica C*, **227**, 197-204 (1994).
5. J. C. Diez, L. A. Angurel, J. I. Peña, E. Martínez, G. F. de la Fuente, and R. Navarro, "Fabrication of textured superconductors with high critical currents by laser floating melting zone methods", *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, **36**, 159-163 (1997).
6. L. García-Tabarés, J. Calero, P. Abramian, F. Toral, L. A. Angurel, J. C. Diez, R. Burriel, E. Natividad, R. Iturbe, and J. Etxeandia, "Design, fabrication and test of a 600A HTc current lead for the LHC correction magnets", *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **11**, 2543-2546 (2001).
7. L. García-Tabarés, J. Calero, P. Abramian, F. Toral, A. Grau, L. A. Angurel, and J. C. Diez, "Study of superconducting to normal transition propagation in BSCCO 2212 fibers", *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **9**, 1880-1883 (1999).
8. J. Y. Pastor, P. Poza, and J. Llorca, "Mechanical properties of textured  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  high-temperature superconductors", *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 3139-3144 (1999).
9. A. Salazar, J. Y. Pastor and J. Llorca, "Strength and fracture toughness of hot-pressed bulk  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  and  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x/\text{Ag}$  at 77 and 300 K", *Physica C*, **385**, 404-414 (2003).
10. J. Joo, J. P. Singh, T. Warzynski, A. Grow and R. B. Poeppel, "Role of silver addition on mechanical and superconducting properties of high-Tc superconductors", *Appl. Supercond.*, **2**, 401-410 (1994).

11. M. T. Ruiz, G. F. de la Fuente, A. Badía, J. Blasco, M. Castro, A. Sotelo, A. Larrea, F. Lera, C. Rillo, and R. Navarro, "Solution-based synthesis routes to  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x)_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_3\text{O}_{10+n}$ ", *J. Mater. Res.*, **8**, 1268-1276 (1993).
12. P. Majewski, A. Sotelo, H. Szillat, S. Kaesche, and F. Aldinger, "Phase diagram studies in the system Ag-" $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ ". *Physica C*, **275**, 47-51 (1997).
13. L. A. Angurel, M. Mora, J. C. Diez, R. J. Drost and P. H. Kes, "Effects of Ti addition on LFZ Bi-2212 thin rods", *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, **42**, 159-163 (2003).
14. E. Natividad, J. A. Gómez, L. A. Angurel, A. Salazar, J. Y. Pastor, and J. Llorca, "Influence of the post-annealing cooling rate on the superconducting and mechanical properties of LFZ textured Bi-2212 rods", *Supercond. Sci. Technol.*, **15**, 1512-1518 (2002).
15. E. Natividad, J. C. Diez, L. A. Angurel and J. M. Andrés, "Successful application of simples methods to the optimization of textured superconducting ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **87**, 1216-1221 (2004).

Recibido: 10.01.05

Aceptado: 28.04.05

