BLOQUE IV: CERAMICAS DE ALTAS PRESTACIONES

- **Cerámicas Funcionales**

Superconductores

Bibliografía:

- Solid State Chemistry and its applications: Anthony R. West (ed Wiley, (1990)
- "Solid State Chemistry: An introduction", L. Smart and E. Moore. 1992 (Cap. 8)
- "Superconductividad", M.A. Alario, J.L. Vicent. Ed. Eudema Universidad, 1991

Fechas claves de la superconductividad

- 1911.- descubrimiento del efecto de la superconductividad

  4.2K

  Hg → Hg (resistencia nula, sin pérdidad de energía)

- 1957.- John Bardeen, Leon Cooper y Robert Schrieffer (P. Nobel) ⇒ Teoría "estructura microscópica" de la superconductividad

- 1986.- Bednorz&Müller (P. Nobel) : descubrimiento de los superconductores (óxidos metal.) de alta temperatura

  Ba-La-Cu-O ($T_C \cong 30K$)

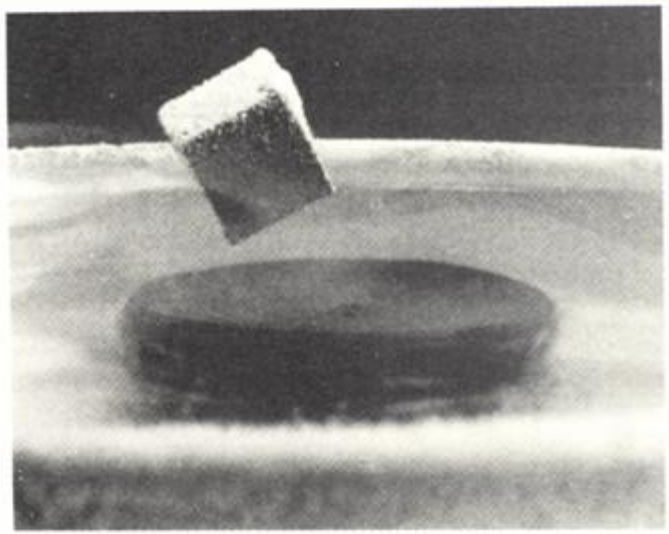


Figura 8.4 Imán permanente que flota encima de una superficie superconductora.

Características de un Superconductor

- Desaparición de resistencia eléctrica a $T<T_C$
  - (T_C : temperatura crítica)

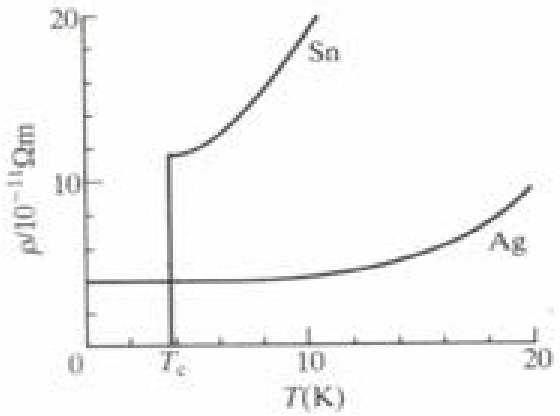
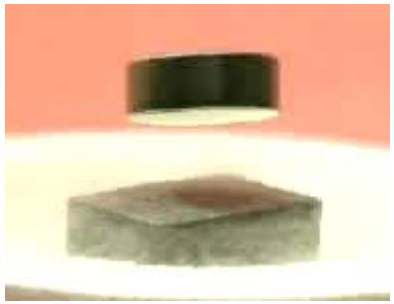


Figura 8.1 Gráfica de la resistividad, ρ, en función de la temperatura, T, que muestra la caída a cero a la temperatura crítica, T_c, para un superconductor, y la resistividad finita de un metal normal en el cero absoluto.

- Diamágnetico perfecto, χ=-1 (expulsa todo el flujo magnético de su interior)



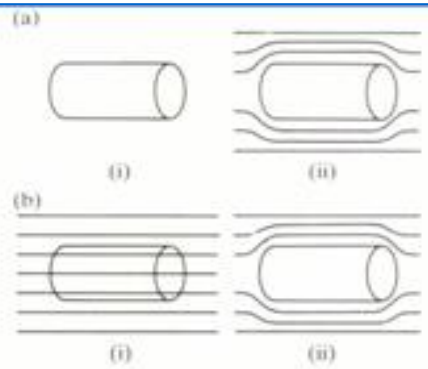


Figura 8.3 (a) (i) Superconductor sin campo magnético. Cuando un campo se aplica en (ii) el flujo magnético se repele. (b) (i) Sustancia superconductora por encima de la temperatura crítica, T_c, en un campo magnético. Cuando la temperatura cae por debajo de la crítica (ii), el flujo magnético es repelido del interior. Ambos se denominan efectos Meissner.

Tipos de Materiales superconductores

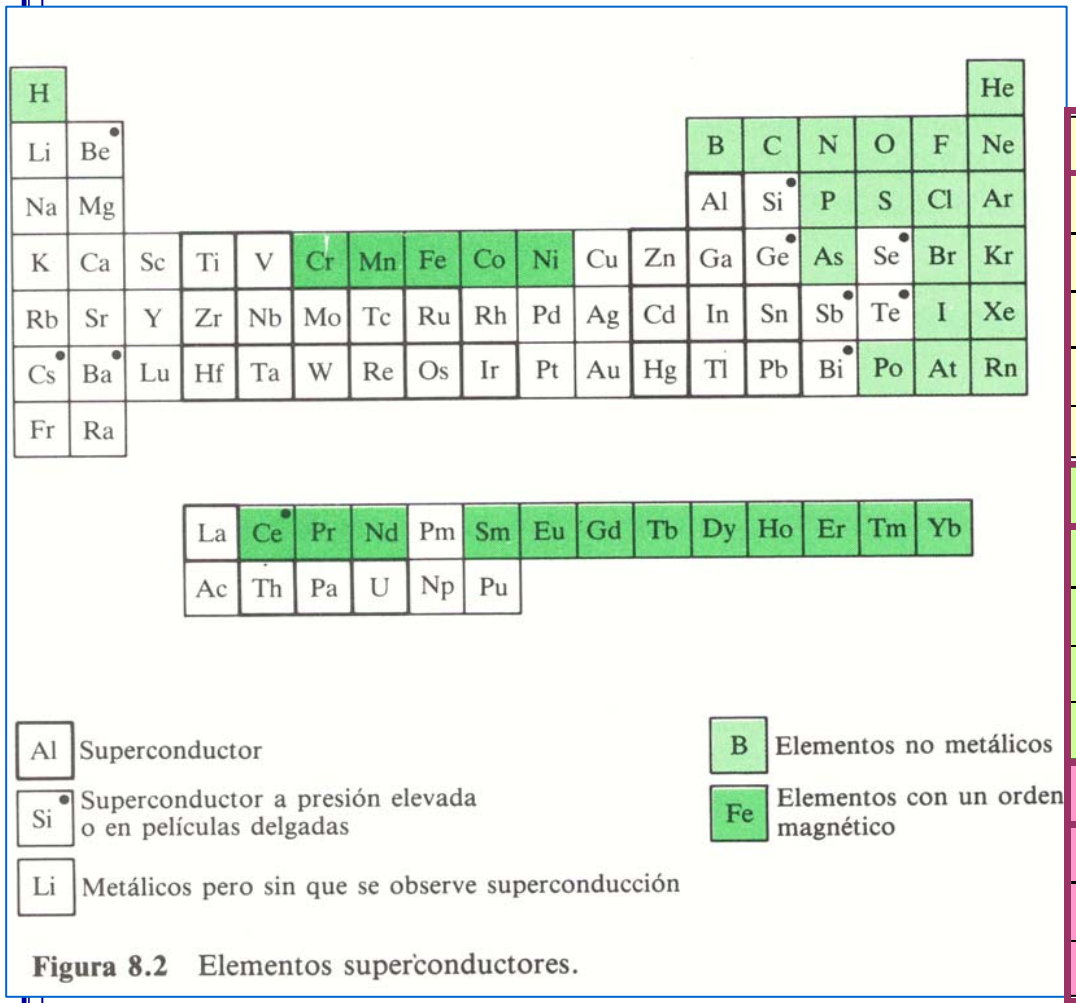


Figura 8.2 Elementos superconductores.

≅ 26 elementos metálicos
Cientos de aleaciones

Metales	T_c, K	H_0^*, T
Niobio, Nb	9,15	0,1960
Vanadio	5,30	0,1020
Tántalo, Ta	4,48	0,0830
Titanio, Ti	0,39	0,0100
Estaño	3,72	0,0306

0-10K

Compuestos Intermetálicos	T_c, K
Nb_3Ge	23,2
Nb_3Sn	21
Nb_3Al	17,5
NbTi	9,5

10-25 K

Compuestos Cerámicos	T_c, K
$Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_x$	122
$YBa_2Cu_3O_7$	90
$Ba_{1-x}K_xBiO_{3-y}$	30

30-150K

H_0^* = campo crítico en Teslas (T) a 0K

Parámetros críticos

- Aplicación de un campo magnético creciente > H_c (campo crítico)
- Densidades de corriente altas > J_c (corriente crítica) (efecto Silsbee)
- Temperaturas > T_c

Estado "NORMAL"

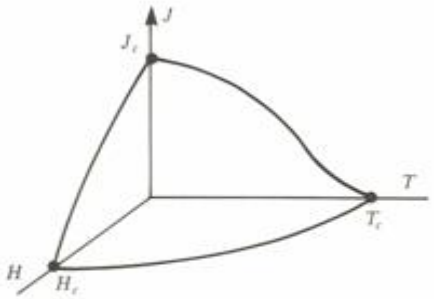


Figura 1.2. Diagrama temperatura, campo magnético y corriente. Zona interior estado superconductor, zona exterior estado normal.

Estado "SUPERCONDUCTOR":

- ↑ T_c
- ↑ H_c
- ↑ J_c

Clasificación de los Superconductores

Tipo I:

- elmtos. metálicos simples (no transición) (Sn, Al, Pb, Hg, In, ...)
- Bajas T_C

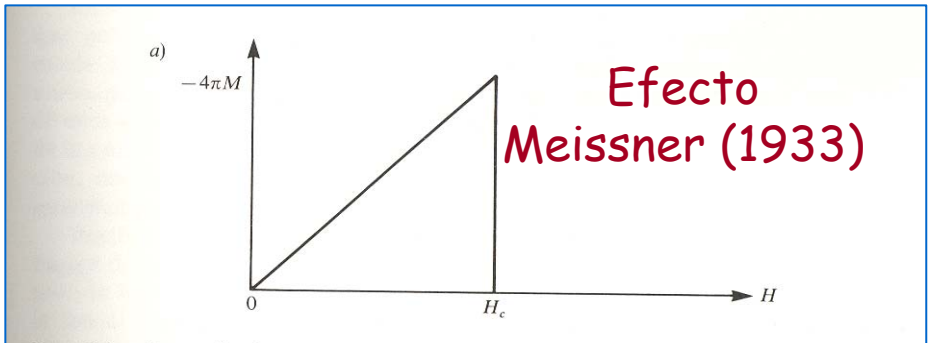


Figura 2.6a. Imanación frente a campo magnético aplicado para un superconductor de tipo I.

Tipo II:

- elmtos. metálicos transición (Nb, V, Nb_3Ge, Ni_3Sb, YBacuo...)
- Superiores T_C (> que tipo I)
- Superiores H_C (> que tipo I)

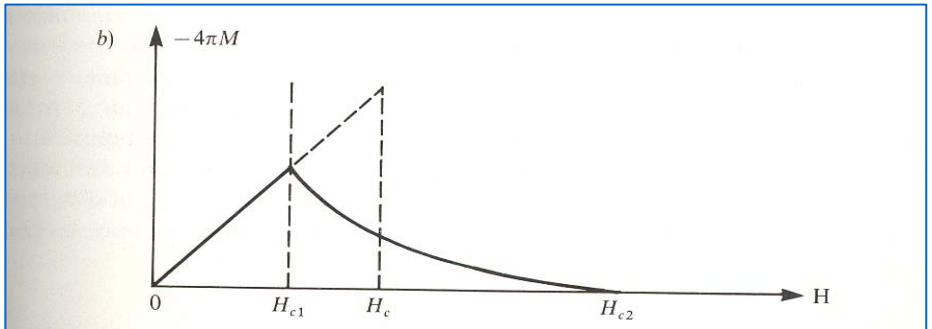


Figura 2.6b. Imanación frente a campo aplicado para un superconductor de tipo II.

¿Cómo influye el campo magnético en: I y II?

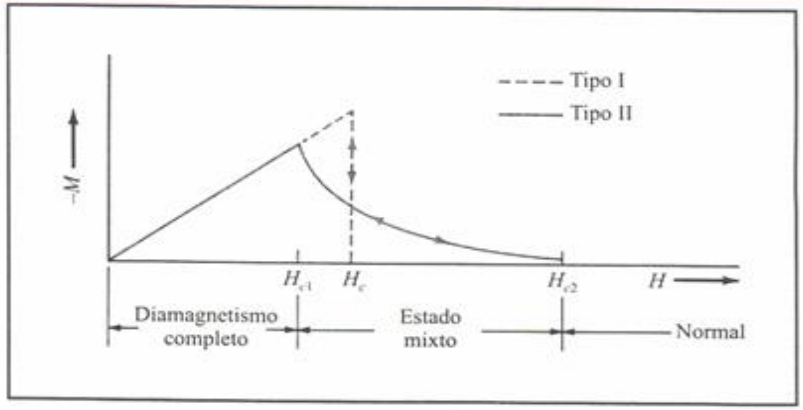


Figura 7.26. Curvas de magnetización para superconductores de los tipos I y II. Los superconductores del tipo II son penetrados por el campo magnético entre H_{c1} y H_{c2}.

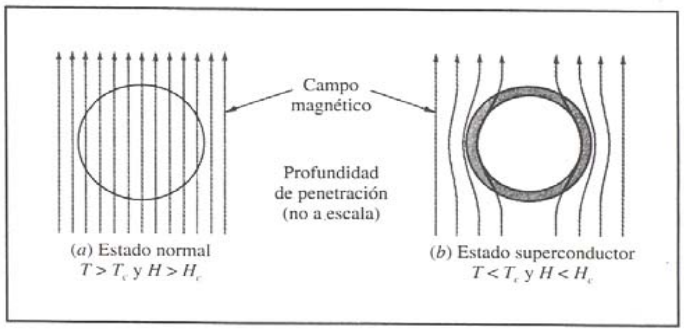


Figura 7.25. Efecto Meissner. Cuando la temperatura de un conductor del tipo I se reduce por debajo T_c y el campo magnético está por debajo de H_c, este campo es expelido del material, excepto en una pequeña capa superficial.

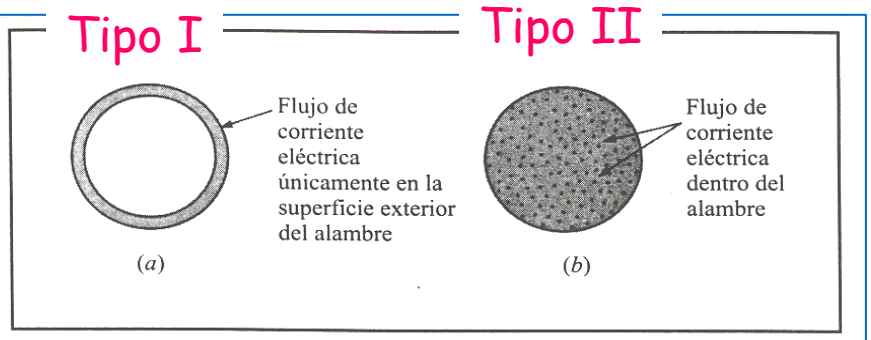
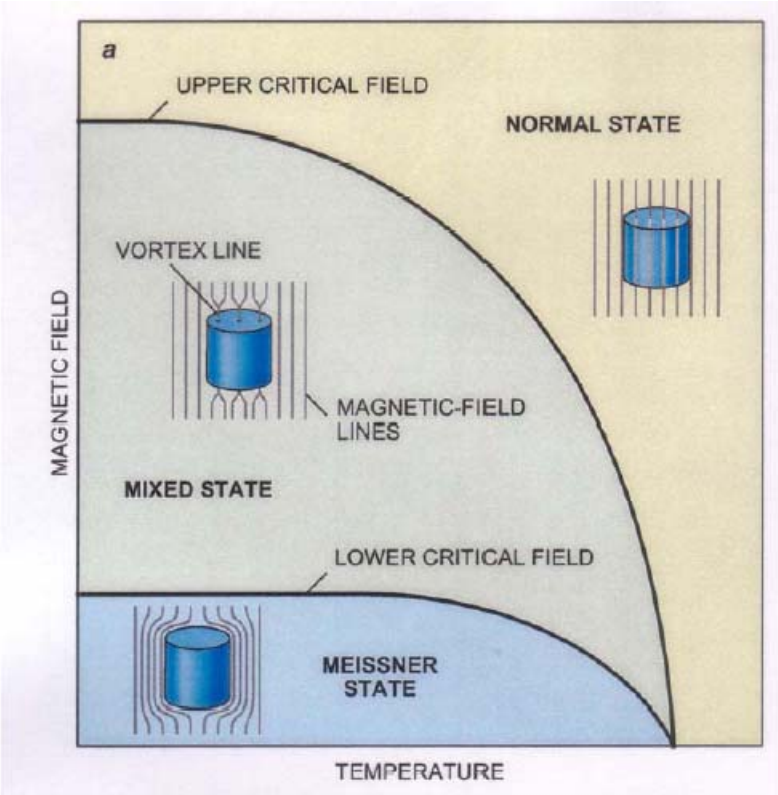


Figura 7.27. Sección transversal de un alambre superconductor transportando corriente eléctrica. (a) *Superconductor tipo I o II sometido a campo bajo* ($H < H_{c1}$). (b) *Superconductor tipo II sometido a campos altos en los que la corriente se transporta por una red de filamentos.*

In the case of a type II superconductor such as YBCO things are a little more complicated. In low magnetic fields the superconductor expels the external magnetic field. If the Magnetic field is increase above the lower critical field Hc1 it enters the material but the filed lines are in discrete bundles. If the field is further increased beyond Hc2 supreconductivity is destroyed and the materials becomes non-superconducting (normal state).



Scientific American, Feb. 1993

Superconductores de Alta Temperatura Crítica (HTSC)

Evolución Histórica:

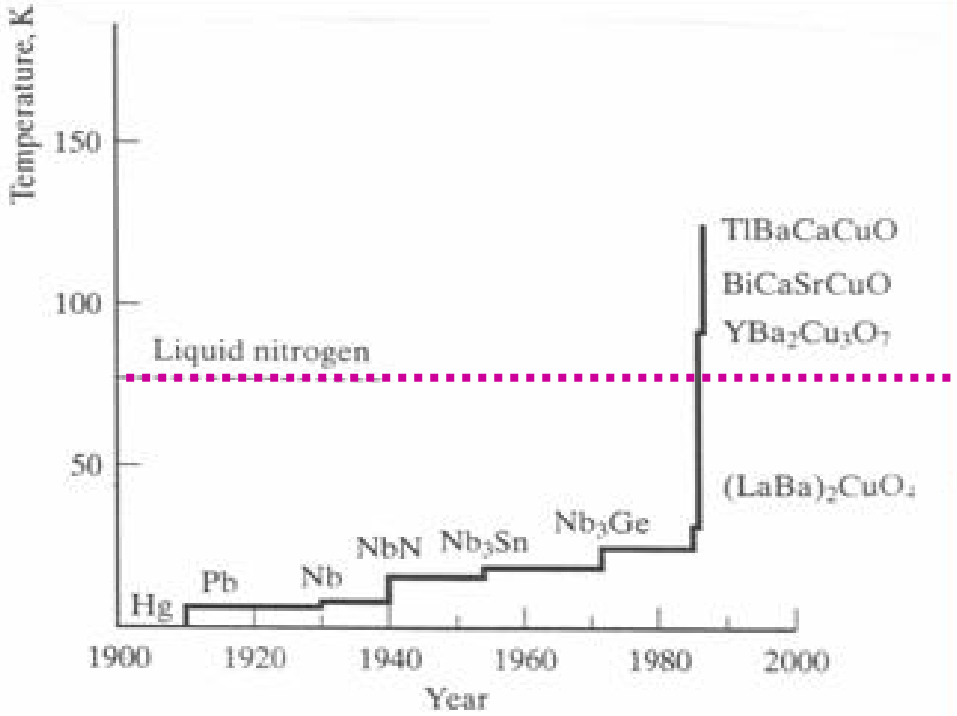


Fig. 3-20 Discovery of superconducting critical transition temperatures in the 20th century.

- Balacuo: $T_c \cong 35\text{-}40$ K

  SS: $Ba_xLa_{2-x}CuO_{4-y}$, x=0.2

- Ybacuo: $T_c \cong 93\text{-}95$ K

  Fase: $Ba_2YCu_3O_{7-y}$, $y \rightarrow 0$

- derivan estructura "Perovskita"
- "No estequiométricos en oxígeno"

Estructura Cristalina HTSC

Estructura Perovskita (ABX_3) : $CaTiO_3$

Cationes A (Ca) (más voluminoso): entre octaedros

Cationes B (Ti): dentro octaedros de Oxig.

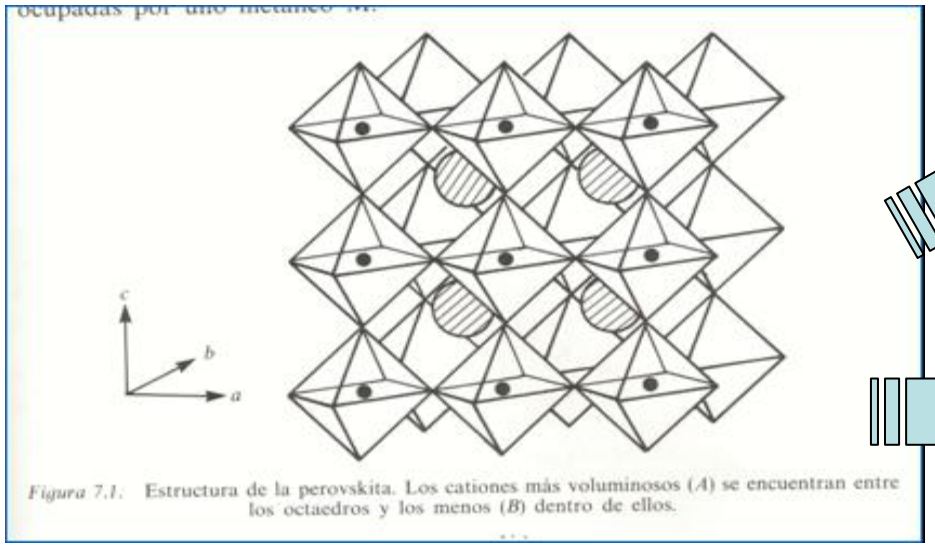
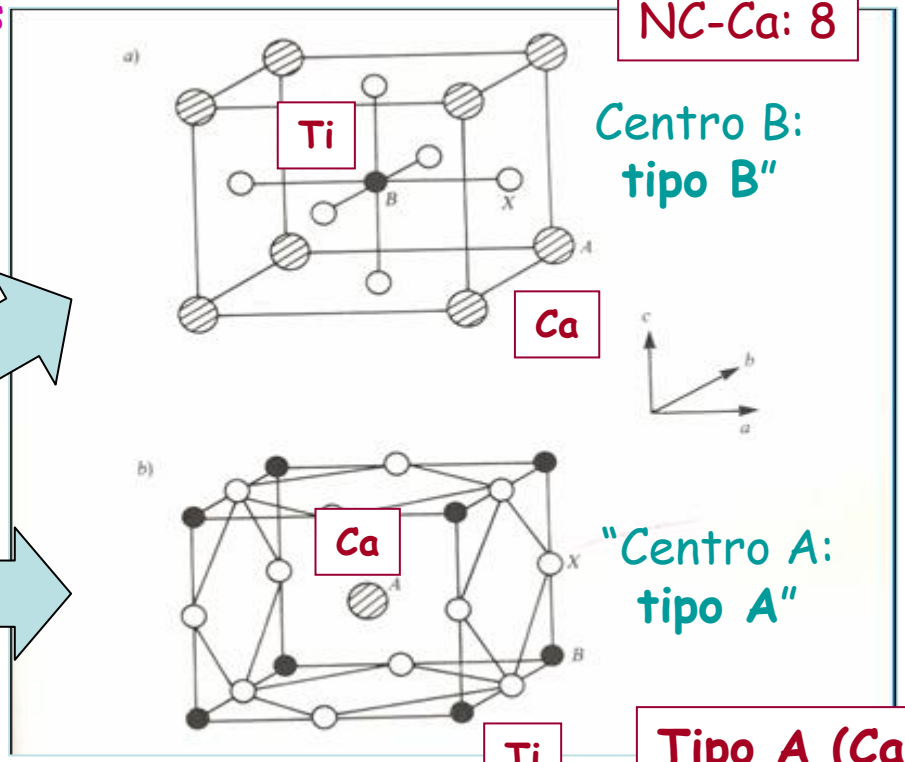


Figura 7.1. Estructura de la perovskita. Los cationes más voluminosos (*A*) se encuentran entre los octaedros y los menos (*B*) dentro de ellos.



Tipo B:
NC–O: 6
NC-Ca: 8

Centro B:
tipo B"

"Centro A:
tipo A"

Tipo A (Ca):
NC–Ti: 8
NC-O: 12

Balacuo ($La_{2-x}Ba_xCuO_4$), x=0.2, Tc=45K

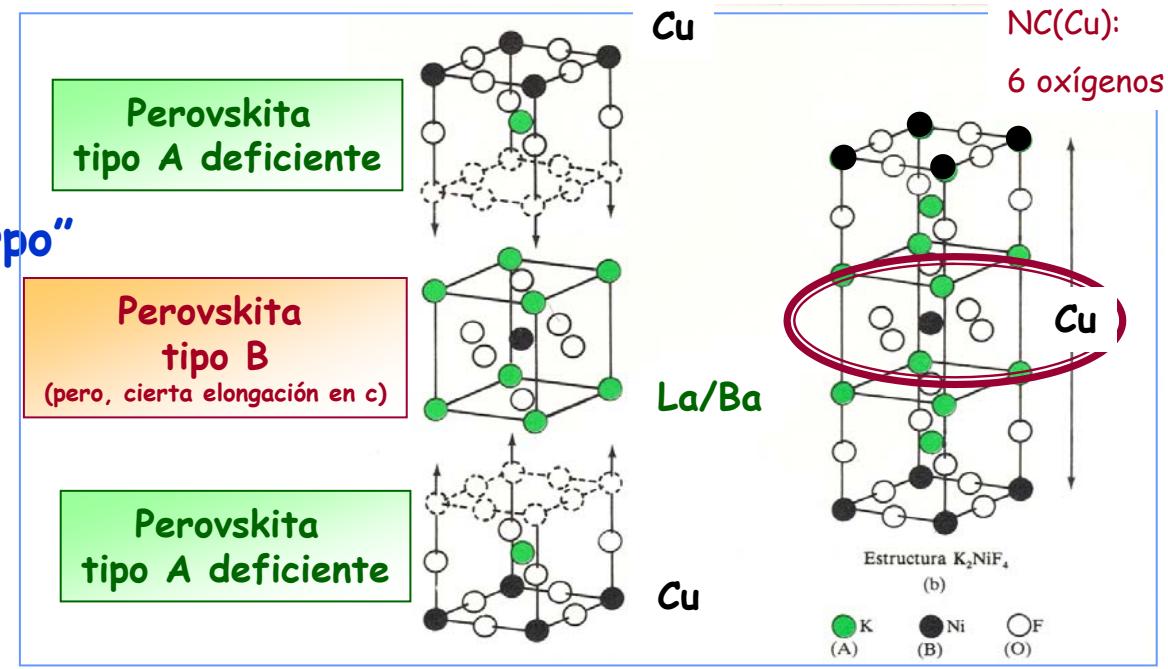
- **Estrut. tipo K_2NiF_4**
- **Celda: "tetrag. centrada cuerpo"**

Posiciones A (K): La / Ba

$R_{La} \approx R_{Ba}$

Posiciones B (Ni): Cu

- **Atómos A (La/Ba): NC=9** de oxígenos, mientras Estrc. Perovskita NC-A: 12



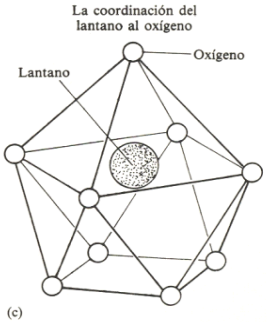


Figura 8.8 (a) y (b) muestran la estructura del K_2NiF_4 derivada de celdas unitarias (ABO_3) tipo perovskita, adoptada por el $La_{2-x}Ba_xCuO_4$. (c) Coordinación nónuple del lantano por el oxígeno en esta estructura.

Se ha observado:

$d(Cu\text{-}O)\downarrow \Rightarrow \uparrow T_C$

$\uparrow Cu^{3+} \Rightarrow \uparrow T_C$

Atm de Cu y cuatro Oxígenos ⇒"planos" ⇒ "propiedades superconductoras"

YBacuo ($YBa_2Cu_3O_{7-x}$), 1-2-3

- ≈ Estrut. $La_{2-x}Ba_xCuO_4$
- Estruct. Perovskita ABO3(B:Cu)

3 Perovskita tipo A "$YBa_2Cu_3O_9$"

(Oxigeno: ½ aristas)

- Celda ortorrómbica

a=3.820Å
b=3.887Å
c=11.687Å

~~(Cu^{3+} y Cu^{4+})~~

Superconductividad ⇒ direcciones // a los planos de Cu (pirámides de Cu-O y que están separadas por átomos de Ytrio)

tipo A "$YBa_2Cu_3O_{7-x}$"

(deficiente en Oxigeno)

(Cu^{2+} y Cu^{3+})

!! Ba y Y ordenados (eje c) !!

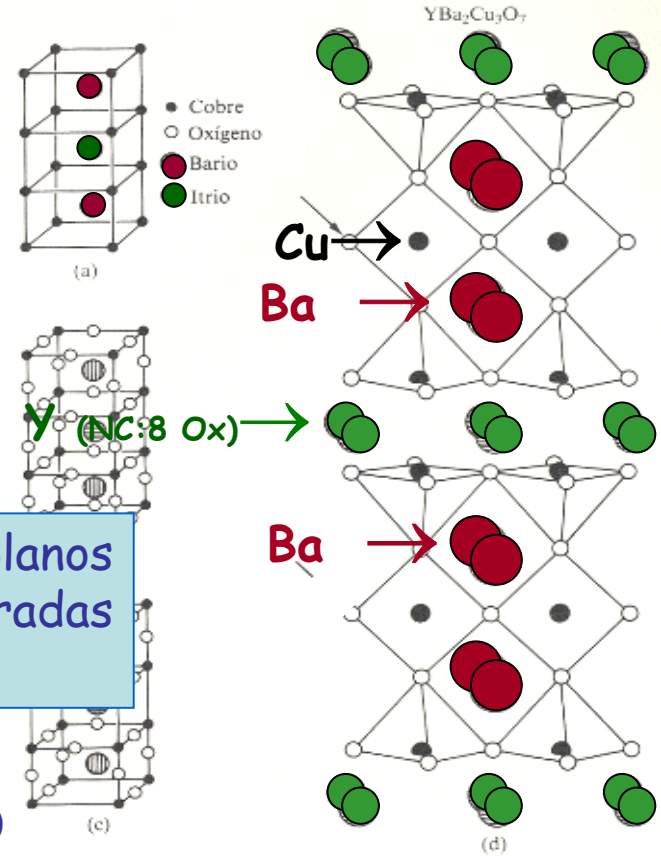


Figura 8.9 Estructura del 1-2-3: (a) posiciones metálicas; (b) celda unitaria idealizada del hipotético compuesto $YBa_2Cu_3O_9$, basado en tres celdas unitarias de perovskita tipo A; (c) estructura idealizada del $YBa_2Cu_3O_{7-x}$; (d) estructura del $YBa_2Cu_3O_7$; se muestran los planos cobre-oxígeno formados por las bases de las pirámides, con los diamantes cobre-oxígeno en medio.

¿Deficiencia en oxígeno?

$YBa_2Cu_3O_7$, Tc=95K ⟷ $YBa_2Cu_3O_{6.5}$, T_C: 60K ⟷ $YBa_2Cu_3O_6$, No superconductor

Cu^{3+} (Coordinación cuadrada)

Cu^{2+}

X: deficiencia de atm de O en sitios específicos

Deficiente Oxígeno →

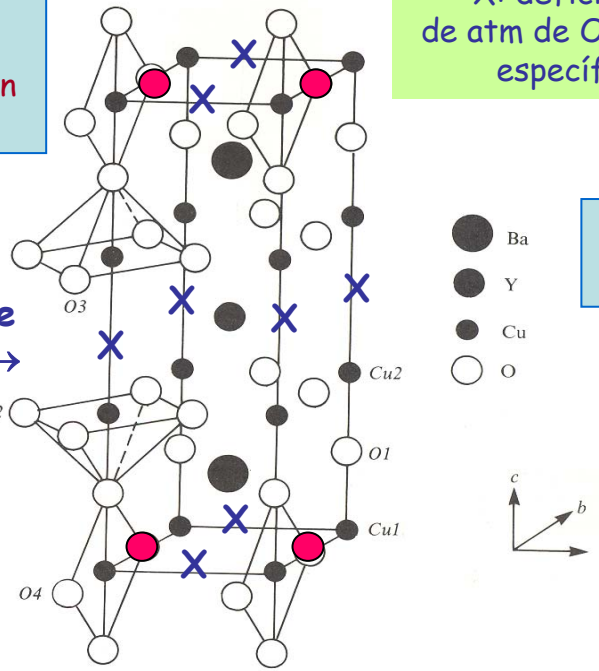


Figura 8.7a. Celda unidad de la estructura de $Ba_2YCu_3O_7$ (referencia 13). (Cortesía Drs. Chaillout y Marezio.)

Cu^{+} (Coord. Plana)

Cu^{2+} Alineados antiparalelamente

Deficiente Oxígeno → ●

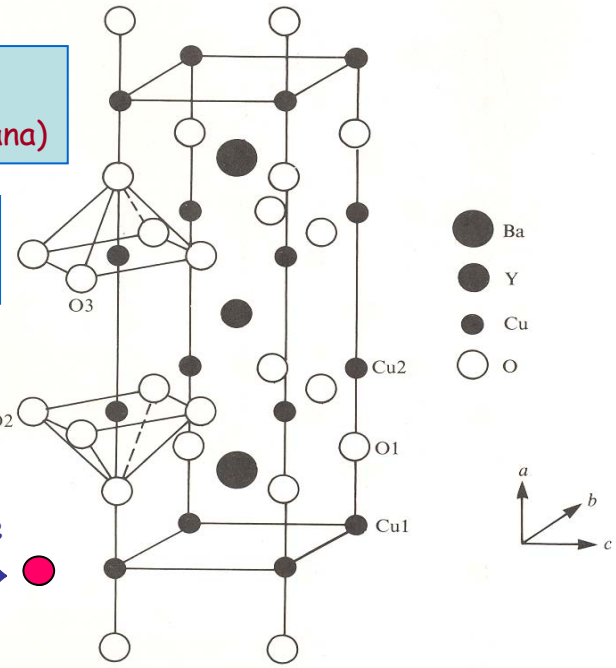


Figura 8.7b. Celda unidad de la estructura de $Ba_2YCu_3O_6$ (referencia 13). (Cortesía Drs. Chenavas y Capponi.)

Espines Cu^{2+}: ANTIFERROMAGNÉTICO

⇒ (alineación antiparalela de los espines)

Fenómeno de la Superconductidad

Presencia de capas de Cu-O situadas entre planos de otros elementos.

La superconductividad tiene lugar en estos planos,

Los elementos presentes y las distancias entre los planos cambian la temperatura de transición superconductora

Propiedades Superconductoras: Influencia del Procesado

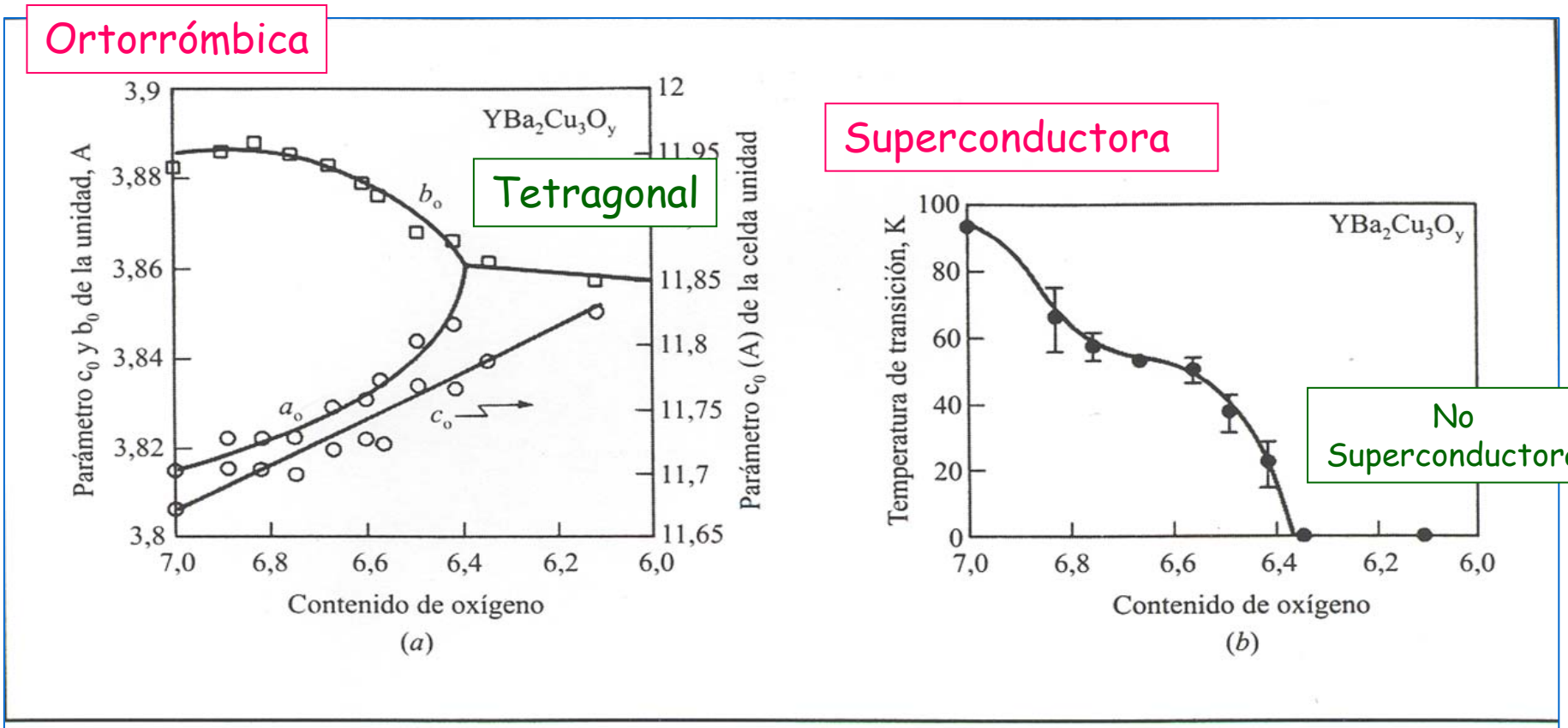


Figura 7.31. (a) *Contenido de oxígeno en función de la constante de la celda unidad para el* $YBa_2Cu_3O_y$. (b) *Contenido de oxígeno en función de* T_c *para* $YBa_2Cu_3O_y$. (Según J. M. Tarascon y B. G. Bagley, *MRS Bull.*, enero 1989, pág. 55.)

Aplicaciones

Basadas en:

- Carencia de resistencia eléctrica.
- Capacidad de crear imanes superconductores.
- Efecto Meissner ⇒ ! Levitación ! (⇒ expulsar el flujo magnético)
- Efecto Josephson ⇒ comutación a alta veloc. de tensiones sin consumo de Eg.

Criterios estrictos de Selección:

- Transportar corrientes de más de 10^9 Am^{-2}.
- Soportar campos magnéticos altos (hasta 5T).
- Propiedades mecánicas ⇒ motores y generadores
- Posibilidad en conformado en forma de alambre, cinta o película delgada

Aplicaciones Reales

Trenes levitados (MAGLEV)- Efecto Meissner

- Circulan suspendidos encima de un rail por fuerzas magnéticas.
- Utilizan imanes superconductores de baja temperatura ⇒ sustitución por HTSC abarataria los costes de refrigeración
- Alcanzan velocidades de hasta 400Km/h (Japón/Alemania/UK)

Speed record of a five-car train : 552 km/h in 1999

Aplicaciones Reales

Superimanes

- Se construyen con alambres de NbTi o Nb_3Sn (tipo II).
- Transportan densidades de corrientes >> a los cables de Cu, sin necesidad de amplificadores de núcleos de hierro.
- Con escasas pérdidas de energía y producen poco calor

Sustitución por HTSC

Aplicaciones Reales

Generadores: producción de eg al girar un imán dentro de una bobina

- Fabricados con imanes de baja temperatura ⇒ eficiente y barato
- Ahorro: sólo 1% ⇒ No compensa, no existen en fucionamineto

Líneas de sumistro

- Nula resistencia eléctrica, frente a pérdidas del 5 y 8% de los alambres de Cu y Al.
- Pequeña pérdida de Eg cuando llevan corriente alterna, debida a la producción de ondas de radio.
- Poco probable su uso en torres metálicas, ya que el cable no es lo suficientemente fuerte (↓prop. Mecánicas) ⇒ Posible Solución: enterramiento ⇒ ↑coste

Aplicaciones Reales

Almacenamiento de Energía Eléctrica

- Existe Unidad de almacenamiento de Energía supermagnética (SMES) sin pérdida de energía
- Utiliza aleación de NbTi refrigerado con $He_{líquido}$.
- Se utilizan ladrillos de Al muy puro en las paredes, que sirven de sumidero de calor y electricidad en caso de liberación.
- Podrían utilizarse para suavizar la transmisión de energía generada por fuentes muy erráticas.

Aplicaciones Reales

Ordenadores superconductores (Efecto Josephson)

- Capa delgada aislante entre capas de material superconductor
- Conmutan tensiones a altas velocidades.
- Bajo consumo de energía.
- Proyecto de IBM: Imposibilidad de fabricar memoria cache pequeña, fiable y de alta velocidad.
- Los japoneses continúan investigando .....

Aplicaciones Reales

Interferencia cuántica –SQUID (Efecto josephson)

- Circuito de alambre superconductor con una o varias uniones Josephson.
- Extremadamente sensible a cambios en campos magnéticos (cerebro, geología, existencia de acumulaciones petroquímicas, etc…
- Aplicaciones militares: presencia de submarinos

Procesos de Fabricación

1. Mezcla de polvo y un polímero que se moldea, forma apropiada (prefilado o laminado, compactación), se sinteriza.
   1. Hilos y cintas
2. Ablación laser
   1. Preparar películas delgadas
3. Tape Casting (Colado en barbotina)
   1. Preparar láminas superconductoras de gran superficie con un espesor determinado.
4. Métodos electroquímicos
   1. Electrodeposición: aplicando un potencial reductor.
   2. Electroforesis: aplicando una diferencia de potencial