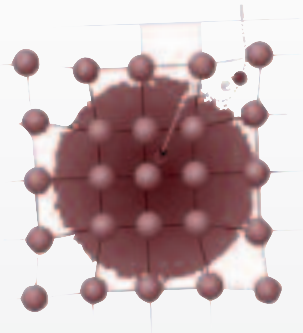
Elaboración de Superconductores de Alta Temperatura



En el transcurso de la investigación sobre instrumentos aptos para detectar adecuadamente los biomagnetismos generados por las actividades eléctricas de los seres vivos, los autores se adentraron en el conocimiento de los superconductores y sus numerosas aplicaciones en diferentes campos. Teniendo en cuenta la dificultad de poder obtener estos elementos localmente, evaluaron oportuno desarrollar las técnicas apropiadas para su elaboración, que es precisamente lo que se describe en este artículo. Para facilitar la comprensión de los lectores no familiarizados con este campo, también se incluyen algunos conceptos básicos sobre superconducción.

Autores:
Ings. Jorge Luis Cabrera (jcabrera@fra.utn.edu.ar), **Ing. Roberto Alfonso Battista**, del Laboratorio de Tecnología Biomédica, Facultad Regional Avellaneda, Universidad Tecnológica Nacional.

Introducción

La superconducción fue descubierta en 1911 por el físico y premio Nobel (1913) holandés Heike Karmeling Onnes, al comprobar que una muestra de mercurio exhibía una repentina desaparición de su resistencia eléctrica al ser enfriada con helio líquido a 4,2 ºK (-269 ºC). Este campo fue objeto de numerosos estudios científicos, pero dado que su comprensión genuina requiere de las herramientas que provee la física cuántica, durante la primera mitad del siglo pasado los avances se obtuvieron principalmente en base a la observación fenomenológica, como ocurrió en 1931 al descubrirse la propiedad de los superconductores de rechazar el flujo magnético (efecto Meissner).

En 1986 se produce una gran revolución que marca el comienzo de la era de superconductores de alta temperatura (HTS, High Temperature Superconductor), cuando el físico alemán Johannes Georg Bednorz y su colega suizo Karl Alexander Müller comprueban que una familia de materiales cerámicos —los óxidos de cobre con estructura de perovsquita— exhibe características de superconductividad con temperaturas críticas superiores a los 90 grados kelvin, hallazgo que les valió el Premio Nobel de Física en 1987.

Un superconductor se considera de alta temperatura si puede operar por encima de los 30°K. Conocer la existencia de superconductores que trabajaran a la temperatura del nitrógeno líquido (77°K ó -196°C) abrió la puerta a un nuevo mundo de aplicaciones tecnológicas más sencillas y convenientes que las posibles hasta ese momento. A su vez, se plantearon nuevos inconvenien-

tes debidos principalmente a las características mecánicas típicas de los materiales cerámicos, como la dificultad de fabricarlos para cables, bobinas y otras aplicaciones que requieran alta maleabilidad, ductilidad y flexibilidad.

A pesar de ello, la posibilidad de obtenerlos a un costo relativamente bajo determinó la decisión del Laboratorio de Tecnología Biomédica de la FRA-UTN de encarar la elaboración y caracterización de un superconductor cerámico de factura propia, desafío que contó con la colaboración del Departamento de Química de la misma Facultad Regional, a través de la participación del Ing. Roberto Battista, un especialista en química de cerámicas.

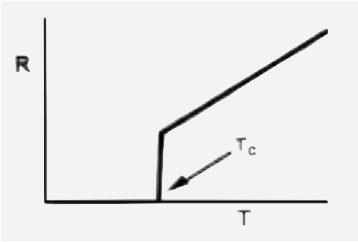
Características de los superconductores

Como indican las diferentes bibliografías especializadas —entre ellas, Arguello L (2004) y Christopher Lampton (1989)— en el estado superconductor los materiales manifiestan las siguientes propiedades:

- Resistencia cero al flujo de la corriente eléctrica.
- Capacidad de rechazar totalmente los campos magnéticos.
- Cuantificación del flujo magnético y efecto Josephson.

Todo material superconductor está acotado por tres factores muy importantes:

- Temperatura crítica (Tc): es la temperatura más alta en la cual ocurre el fenómeno de superconducción. Por debajo de este valor, la resistencia es igual a cero.



- Campo magnético crítico (Hc): por encima de este valor de un campo magnético aplicado externamente, el material deja de comportarse como superconductor.
- Densidad de corriente crítica (Jc): es el valor máximo de corriente eléctrica por unidad de área transversal que un superconductor puede conducir sin resistencia.

Los valores de estos tres factores no son constantes ni independientes, sino que cada parámetro depende del otro.

Clasificación de los Superconductores

Tipo I: también conocidos como "blandos", son los que presentan un comportamiento diamagnético perfecto frente a los campos magnéticos externos, o sea que el campo magnético en su interior es siempre nulo. Por supuesto que esto se cumple para valores de magnetización inferiores al Hc.

Experimentalmente se encuentra que el valor del campo crítico depende de la temperatura, cayendo desde un valor H_o a temperaturas muy bajas, hasta un valor nulo (cero) para la temperatura de transición T_c. Los datos experimentales revelan que la variación del campo crítico en función de la la temperatura queda bastante bien descrita (dentro de 2% o 3%) por una parábola de la forma mostrada en la Figura 1.

Los materiales superconductores de Tipo I fueron los primeros en ser descubiertos y no tienen aplicaciones prácticas debido a su muy bajo campo crítico Hc y su también muy baja densidad de corriente crítica Jc, ya que la corriente no puede penetrar en el material excepto en una capa muy delgada y superficial. Ejemplos: Hg (mercurio, Tc: 4,15°K); Pb (plomo, Tc: 7,19°K); Al (aluminio, Tc: 1,19°K); Sn (estaño, Tc: 3,72°K).

Tipo II: conocidos también como "duros", son los que presentan dos campos críticos

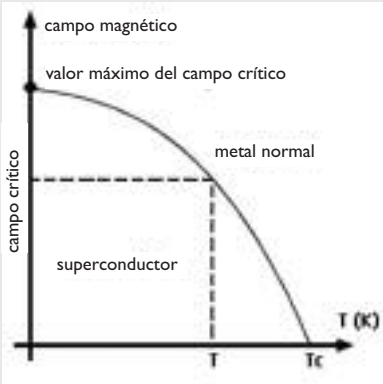


Figura 1. Diagrama de fases de superconductor de Tipo I, H vs. T.

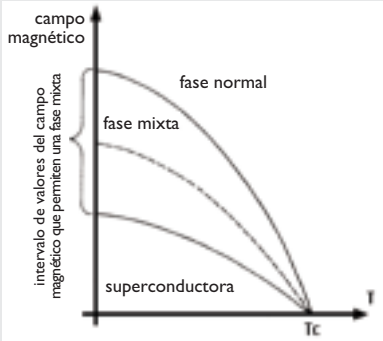


Figura 2. Diagrama de fases de un material superconductor de Tipo II.

(Hc1 y Hc2). Por debajo de Hc1 se comportan como los de tipo I; entre Hc1 y Hc2, exhiben un estado mixto —conocido como **estado Shubnikov**— en donde el campo magnético penetra en el material a través de una red de vórtices; finalmente, para el nivel Hc2 el flujo penetra todo el material y éste deja de ser superconductor (ver Figura 2). Fueron descubiertos más recientemente y corresponden a los anteriormente nombrados como "de alta temperatura" o HTS.

En el ámbito de los superconductores de tipo II, cuando el campo magnético incide sobre la superficie del material se forman torbellinos o vórtices que crean una pequeña región no superconductora, en torno a la cual circula una pequeña corriente eléctrica, siendo ésta la que da lugar a lo que se denomina **fluxón** o cuanto de **flujo magnético**. También se conocen, al referirse a este campo de la física, como **vórtices de Abrikosov**.

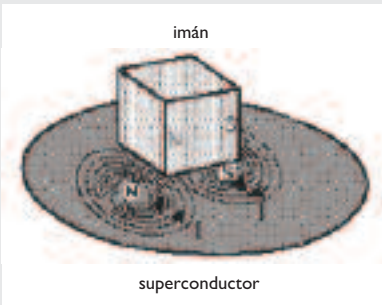


Figura 3. Levitación de un imán por efecto Meissner

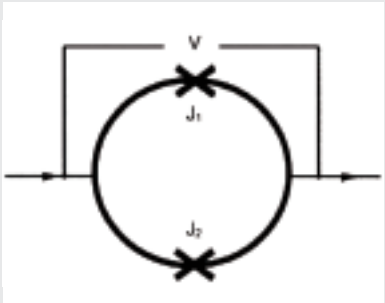


Figura 4. DC-SQUID.

Efecto Meissner

La levitación magnética con imanes permanentes forma sistemas inestables; en cambio, al utilizar superconductores se constituyen sistemas totalmente estables.

El efecto Meissner se produce por la creación de corrientes de apantallamiento (*screeening currents*) superficiales que rechazan el campo magnético externo (diamagnetismo perfecto). Al aproximar un imán a un material superconductor se produce en este último una imagen especular que rechaza al objeto, y si dicha repulsión equilibra su peso, el imán levita (ver Figura 3).

Todos los tipos de superconductores presentan fuerzas de repulsión por debajo de Hc1. Cabe destacar la diferencia entre el diamagnetismo y el efecto Meissner. El primero —por la Ley de Lenz— se opone al cambio del campo magnético dentro de un material y si éste es perfectamente conductor, al producirse variaciones en el campo externo creará un campo interno de igual magnitud y sentido contrario. A su vez y a pesar de que el superconductor también presenta resistencia nula, *siempre manifiesta el efecto Meissner que expulsa al campo magnético externo, varíe éste o no.*

Efecto Josephson

La juntura Josephson se obtiene colocando dos porciones de material superconductor separadas por una capa aislante muy delgada.

El **efecto Josephson continuo** (DC-Josephson) se manifiesta como un efecto túnel superconductor, que permite la circulación de una corriente eléctrica continua y espontánea de pares de electrones (pares Cooper) entre las regiones de dos superconductores separados por una delgada capa —del orden de los nanometros— de material aislante, o sea, sin que exista resistencia y sin necesidad de que haya voltaje aplicado a la juntura ni campo magnético alguno presente.

El **efecto Josephson alterno** (AC-Josephson) tiene lugar cuando se aplica una tensión eléctrica continua a una juntura Josephson, generándose una corriente alterna cuya frecuencia es:

$$f_{Josephson} = 2\ e\ V / h$$

siendo ***e*** la carga del electrón, ***h*** la constante de Plank y ***V*** la tensión aplicada (1 V produce 483.597,9 GHz).

De manera inversa, al aplicar una radiofrecuencia se genera una tensión eléctrica de valor:

$$V = h\ f_{Josephson} / 2\ e$$

Esta propiedad se emplea, por ejemplo, para elaborar patrones de tensión eléctrica.

Propiedades de los anillos superconductores

Una propiedad fundamental de los anillos superconductores es la de cuantización del flujo magnético, o sea, de encerrar flujos magnéticos solamente en múltiplos de cuantos de flujo magnético o fluxones (es una evidencia macroscópica de la naturaleza cuántica de la energía).

Otra importante propiedad es la de retener el campo magnético constante en el interior del anillo, aún en ausencia de campo externo y mediante una supercorriente generada por el anillo. Esto se aprovecha para crear los sistemas de almacenamiento de energía magnética denominados SMES.

El DC-SQUID *(Superconducting QUantum Interference Device)*

El SQUID de corriente continua (o DC-SQUID) está formado por dos uniones Josephson conectadas en paralelo en un anillo superconductor (Figura 4). El RF-SQUID ó SQUID de alta frecuencia tiene solo una juntura Josephson.

Para una corriente constante levemente superior a Jc, el SQUID es algo resistivo. Bajo esas consideraciones la tensión V sobre el SQUID es una función periódica del flujo aplicado, con un periodo de un fluxón (Figura 5).

Teniendo en cuenta que el fluxón es una unidad muy pequeña, este efecto físico se puede explotar para construir —empleando un squid— el medidor de flujo magnético más sensible que existe. Es posible detectar incluso una variación $\delta\phi$ mucho más pequeña que un fluxón, utilizando un circuito de un lazo enganchado en flujo (*flux locked loop*, FLL) de manera tal de generar, mediante una corriente aplicada a una bobina auxiliar, un flujo $-\delta\phi$ que cancele el flujo neto; el valor de dicha corriente es proporcional al flujo a medir (Mr. SQUID User´s Guide, 2006).

Aplicaciones actuales de la superconducción

- **Medicina:** NMR (Resonancia Magnética Nuclear), MRI (Imágenes por Resonancia Magnética): por utilización de bobinas superconductoras para la creación de campos magnéticos intensos – MEG (Magnetoencefalógrafos) - MKG (Magnetocardiógrafos) - Magneto-Ferritómetro (medición de hierro en hígado): mediante el empleo de magnetómetros y gradiómetros a SQUID.
- **Electrónica:** junturas Josephson, antenas de alto rendimiento. Apantallamientos por efecto Meissner.
- **Volt patrón:** está definido como el voltaje requerido para producir una frecuencia 483.597,9 GHz ($f_{Josephson}$ = 2 e V / h, ver explicaciones anteriores).
- **Magnetometría ultrasensible:** mediante magnetómetros y gradiómetros a squid para aplicaciones en minería, prospección petrolera, fuerzas armadas, etc.
- **Transporte:** mediante bobinas superconductoras, se levitan por efecto Meissner trenes MAGLEV logrando altísimas velocidades y bajos niveles de ruido.

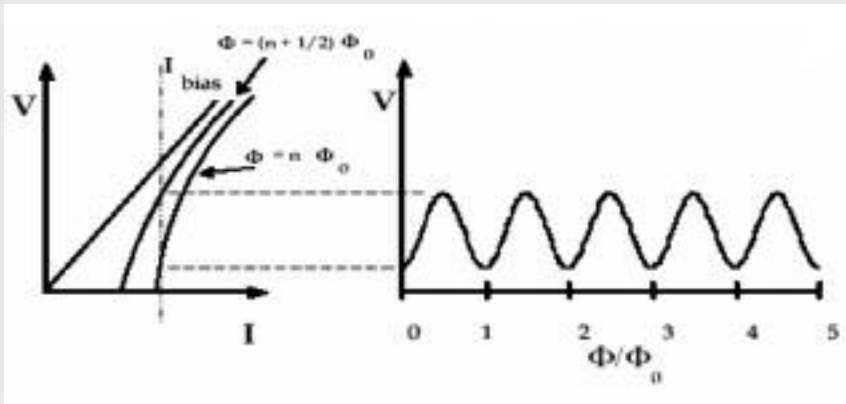


Figura 5. CURVA V – ϕ de un SQUID

Aplicaciones futuras de la superconducción

- **Sistemas eléctricos de potencia:** Generación con bobinados superconductores de altísima eficiencia. Distribución con pérdidas prácticamente nulas (actualmente se pierde el 20% de la energía generada en los cables de transporte).
- **Consumos optimizados:** motores con bobinados superconductores sin pérdidas y circuitos electrónicos sin disipación apreciable de energía: mediante la resistencia nula que presentan los superconductores.
- **Electrónica:** elaboración de integrados superconductores (sin disipación de calor, permitiendo reducir tamaños y aumentar velocidades de comunicación). Reemplazo de las junturas actuales por las de tipo Josephson, logrando conmutaciones 100 veces más rápidas. Construcción de supercomputadoras.
- **Transporte:** mediante eficientes motores eléctricos se creará una nueva generación de vehículos, barcos y submarinos eléctricos.
- **Defensa:** se perfeccionarán todo tipo de sensores y detectores haciéndolos más sensibles en rangos de operación más amplios.
- **Física:** contener el plasma de la reacción de fusión nuclear mediante una eficiente "Botella Magnética", permitiendo la construcción de centrales nucleares de fusión, siendo éstas de mucho mayor rendimiento y muchísima menor contaminación que las de fisión.
- **Sistemas eficientes de almacenamiento de energía:** construcción de grandes sistemas SMES (almacenamiento de energía magnética por superconducción) mediante anillos gigantes superconductores y sin pérdidas.

Elaboración del superconductor en el Laboratorio de Tecnología Biomédica (FRA-UTN)

En función de toda la documentación analizada y luego de estudiar las diversas alternativas de elaboración de los últimos materiales cerámicos superconductores descubiertos, se decidió encarar la elaboración con tecnología propia del superconductor denominado $YBa_2Cu_3O_7$ por su composición o "123" por su relación estequiométrica.

La elección de este tipo de material se basó en su alta temperatura crítica —Tc aprox. 90 ºK, dependiendo fundamentalmente del contenido de oxígeno— que le permite trabajar en superconducción con temperaturas por encima de la de ebullición del nitrógeno líquido (NL) a presión atmosférica (77 ºK ó -196ºC), que es un refrigerante mucho más barato y fácil de transportar y almacenar que el helio líquido. Además, del estudio de mercado realizado se concluyó que los componentes necesarios, si bien deben ser de alta pureza, se pueden obtener con facilidad.

Analizada la documentación técnica relativa a los procedimientos para la elaboración del superconductor YBaCuO: —Murakami (1992); Martirosyan et al. (2008); Murakami et al. (1993); Langbein, Werfeld (1995); Klemptner et al. (1988)— se decidió realizar experiencias con los diferentes métodos a fin de diseñar un procedimiento propio que permitiera buenos resultados con los medios disponibles.

Debido a la falta de antecedentes detallados respecto de las operaciones de mezclado, molienda, moldeado y desmoldado se desarrollaron técnicas innovadoras ya que, por ejemplo, en la operación de mezclado no se especificaba el grado de homogeneidad; en la molienda del calcinado no se especificaba el tamaño de partícula final; y en el moldeado y desmoldado tampoco se especificaban las características de terminación de la matricería ni el agregado de aditivos desmoldantes.

Proceso secuencial de elaboración

1. Pesada de los reactivos, según un peso-fórmula: se trabaja con óxido de cobre, óxido de ytrio y carbonato de bario de altísima pureza (99,98 %).
2. Mezclado: en mortero de porcelana hasta color gris homogéneo de la mezcla, observada a través de lupa estereoscópica, verificando ausencias de trazas blancas u otras.
3. Calcinación: la mezcla se

dispone dentro de una navecilla de porcelana de alúmina pura, la cual se coloca dentro un horno mufla y se calienta de acuerdo a un ciclo térmico determinado. Finalmente se apaga el horno, dejándolo enfriar hasta la temperatura ambiente.

4. Molienda: el sólido en forma de block de color negro —verificar que no contenga partículas de color verde, de lo contrario habrá que realizar una nueva calcinación— se despega de la navecilla de alúmina y se muele en mortero de porcelana de alta alúmina hasta polvo de 325 mallas por pulgada lineal (tamiz ASTM nº 325).

5. Tamizado: por tamiz de hilos de poliéster malla 325, frotando el polvo molido con un pincel de pelo de marta. El polvo grueso retenido sobre el tamiz, se remuele y se vuelve a tamizar.

6. Moldeado: el polvo tamizado se humecta con una solución acuosa de un ligante polivinílico, se homogeniza por mezclado en mortero y se carga dentro de la matriz de acero inoxidable. Se comprime con un punzón también de acero inoxidable en una prensa a 4 Ton.

7. Sinterizado: las pastillas se disponen en la navecilla de alúmina que se coloca dentro del horno mufla y se calienta de acuerdo a un ciclo y un perfil térmico determinado y haciéndole pasar un flujo de oxígeno de 1 l/min., dejando luego enfriar hasta temperatura ambiente.

8. Control de calidad: las pastillas y anillos terminados se observan en la lupa estereoscópica para analizar el tamaño de grano, brillo, color, grado de sinterización y porosidad por absorción de agua.

Resultados

1. Ensayo de levitación

Se enfrían todas las pastillas por inmersión en nitrógeno líquido y se verifica la levitación de un imán de neodimio sobre cada una de ellas, constituyendo ésta una prueba irrefutable del estado superconductor de las mismas. La distancia de levitación para este caso es aproximadamente 4 mm (ver Figura 6).

2. Ensayos sobre una muestra de YBaCuO realizados por el Laboratorio de Bajas Temperaturas de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la UBA

En la Figura 7 se aprecia la curva de magnetización vs. temperatura de la muestra. Se evidencia la expulsión total del campo magnético dentro de la misma (efecto Meissner) cuando ésta llega a su temperatura crítica, en este caso es M aproximadamente 0 a una temperatura de 87,7 ºK. Es destacable la histéresis que se manifiesta durante el proceso de enfriamiento-calentamiento de la muestra. Según el laboratorio que realizó los ensayos, la irregularidad en el trazado de la curva se debió a problemas de ruido en el controlador de temperatura del equipo.

En la Figura 8 se muestra la curva de magnetización pero a bajo campo magnético y también a 82 ºK, deduciéndose de la pendiente de la zona Meissner el volumen superconduc-

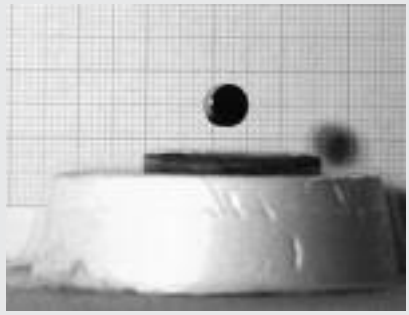


Figura 6. Fotografía de la prueba de levitación

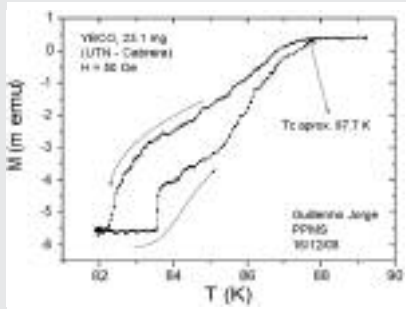


Figura 7. Curva M versus T.

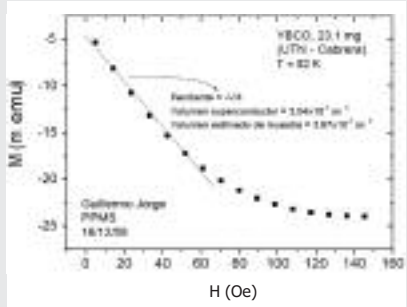


Figura 8. Curva M vs. H a bajo campo.

Figura 9. Fotografía del *kit*

tor, que representa un 80 % del volumen total de la muestra.

3. Fabricación del *kit* de experimentación

Con las primeras pastillas elaboradas exitosamente se fabricó un kit para enseñanza (ver Figura 9), que como primera versión está diseñado para realizar experiencias de levitación de un imán por efecto Meissner. Consta de:

- Una pastilla superconductora de YBaCuO.
- Un imán de neodimio.
- Una pinza no-magnética.
- Manual instructivo en CD.
- Recipiente para la experiencia.

De este Kit Nº 1 se fabricaron cinco unidades. Cada una de ellas fue probada exitosamente, evidenciando un buen desempeño de sus componentes y una levitación mínima de 4mm. del imán sobre la pastilla. Cabe destacar que todas sus partes fueron realizadas en el Laboratorio de Tecnología Biomédica de la FRA-UTN, incluyendo la pinza acrílica y la bolsita de silica gel.

Conclusiones

De estos ensayos realizados y de la distancia mínima de levitación obtenida en nuestras pruebas, se concluye que el superconductor fabricado presenta muy buenas características eléctricas, magnéticas y mecánicas.

Asimismo y a fin de mejorar aún más las características del material, se deberá continuar investigando procedimientos para lograr una mejor granulometría mediante una molienda y tamizado que permitan disminuir el tamaño de partícula del polvo precursor. Además y a efectos de lograr temperatura crítica más alta, se considera conveniente ensayar etapas intermedias de oxigenación con mayores tasas de flujo y mayores tiempos; como así también sinterizando con diferentes perfiles térmicos.

También se prevé la incorporación de aditivos como la plata (Ag) para mejorar las características mecánicas de las pastillas y facilitar el soldado de terminales eléctricos, y ensayar el sellado de las porosidades mediante recubrimientos epoxídicos o con siliconas, a fin de evitar la degradación debida a la humedad.

Por último, con las características obtenidas a la fecha del YBaCuO elaborado, se proyecta desarrollar en el Laboratorio aplicaciones tecnológicas varias, comenzando por la fabricación de prototipos experimentales de anillos superconductores para almacenamiento de energía magnética (SMES) y protectores de sobrecorriente mediante barras superconductoras.

Agradecimientos

Los objetivos propuestos no se hubieran concretado sin el apoyo de todas las personas que forman nuestro grupo. Agradecemos muy especialmente al Ing. Gerardo A. Battaglia por el soporte técnico para la elaboración de los superconductores, incluyendo el diseño y fabricación de las matrices para pastillas y anillos, al Ing. Daniel Arana y al alumno Edgardo Porral por su compromiso con el proyecto.

Referencias:

1. Bibliográficas y artículos científicos

Arguello Luis López, (2004) "Física Moderna", Cap. 9 -Editorial Answer Just In Time.

Christopher Lampton, (1989) "Superconductors", Enslow Publishers.

Martirosyan K. S., Galstiyan E., Xue Y.Y and Luss D., (2008)- "The fabrication of YBCO superconductor pollicrystalline powder by CCSO", *Supercond. Sci. Technol,* 21, 1-5.

"Mr SQUID User´s Guide"- Version 2.2.1 (2006)- Star Cryoelectronics L.L.C.Santa Fe- USA.

Murakami M., (1992)- "Processing of bulk YBaCuO", *Supercond. Sci. Technol*, 5, 185-203.

2. Patentes

Klepmptner L., Hodge J., Halloran J.W., (1988)- "Method for preparation of superconductor powders" U S Patents Nº 5055436.

Langbein Gerhard, Werfel,Frank (1995)- "Method for manufacturing of high temperature superconductor material". US. Patents Nº 6136756.

Murakami Masato, Oyama Terutsugu, Fujimoto Hiroyuki, Koshizuka Naoki, Shiohara Yu, Tanaka Shoji - (1993)- "Process for preparing oxide superconductor". US. Patents Nº 5430010.

3. Internet

http://www.superconductors.org/

http://www.tristantech.com/products_research.html

http://www.starcryo.com/