

# Preparación de polvos cerámicos superconductores de alta Tc basados en Bi-Sr-Ca-Cu-O por vía convencional y química

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

Dpto. Electrocerámica. Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC), 28500, Arganda del Rey (Madrid)

**RESUMEN.** Preparación de polvos cerámicos superconductores de alta Tc basados en Bi-Sr-Ca-Cu-O por vía convencional y química.

En el presente trabajo se estudian dos roturas diferentes de procesamiento dentro del campo cerámico para la obtención del compuesto con propiedades superconductoras a alta temperatura crítica basado en Bi-Sr-Ca-Cu-O con estequiometría 2212 y 2223. Una ruta está basada en reacciones en estado sólido por mezcla inicial de precursores tipo óxidos o carbonatos y otra mediante procesamiento químico o húmedo basado en la coprecipitación simultánea de hidróxidos a partir de sales de cobre y bismuto en el seno de una suspensión acuosa formada por los carbonatos de calcio y estroncio. Se han utilizado  $Sb_2O_3$  y  $PbO$  como dopantes y se ha establecido su papel favorecedor en la formación de la fase 2223 de mayor temperatura crítica, puesto que los materiales obtenidos sin la adición de dopantes muestran una presencia muy escasa de fase 2223. Se han caracterizado los materiales obtenidos microestructural y morfológicamente, así como desde el punto de vista de su comportamiento eléctrico. Los resultados han mostrado que el método de coprecipitación permite incrementar la reactividad del proceso rebajando los tiempos y temperaturas de síntesis y sinterización.

**PALABRAS CLAVE.** Superconductores, alta Tc, coprecipitación, bismuto.

## 1. INTRODUCCION

Los materiales basados en el sistema Bi-Sr-Ca-Cu-O que constituyen la segunda gran familia de óxidos superconductores con Temperaturas Críticas (Tc) en torno a 100 K, fueron descubiertas por Maeda et al. (1). El sistema es muy complejo, en él aparece un gran número de compuestos binarios, ternarios y cuaternarios. De entre ellos se han estudiado ampliamente los pertenecientes a la serie  $Bi_2Sr_2Ca_nCu_{n+1}O_{6+2n}$ ,  $n = 0, 1, 2$ , por presentar propiedades superconductoras a 20, 85 y 100 K, respectivamente (2-5). Estos materiales que contienen bismuto son más resistentes a la degradación por efecto de los agentes atmosféricos y su contenido en oxígeno es menos crítico para las propiedades superconductoras, que en el caso del  $YBa_2Cu_3O_x$ . Debido a ello se han publicado gran cantidad de trabajos acerca de este compuesto, hecho que demuestra el interés creciente que despierta este tipo de materiales. El modo de procesamiento influye notablemente en la obtención en mayor o menor proporción de una fase u otra. En el procesamiento de estos materiales cuando se parte de la estequiometría de  $n = 2$  (2223), se obtiene primeramente la fase de 85K  $n = 1$  (2212) requiriéndose temperaturas y tiempos de tratamiento muy elevados para transformar esta fase en la de 110 K, lo

**ABSTRACT.** Preparation of High Tc superconducting ceramic powders based on Bi-Sr-Ca-Cu-O by solid state and wet-chemical reaction.

In the present investigation two different processing routes to obtain high critical temperature superconducting compounds based in Bi-Sr-Ca-Cu-O with 2212 and 2223 stoichiometries are studied. One route is based in solid state reactions from the initial mixing of oxides or carbonates precursors and the other one by wet-chemical process based on the simultaneous coprecipitation of copper and bismuth salts as hydroxides in a aqueous  $CaCO_3$  and  $SrCO_3$  suspension.  $Sb_2O_3$  and  $PbO$  have been used as dopants, these compounds favor the formation of the 2223 phase of higher critical temperature, since the materials processed without these dopants showing a scarce presence of 2223 phase. The sintered materials have been microstructural and morphologically characterized and the electrical properties were also examined. The obtained results indicate that the coprecipitation method increases the reactivity of the process, and decreases the synthesis and sintering temperature and times.

**KEY WORDS.** High Tc, superconductors, coprecipitation, bismuth.

que indica una velocidad de formación muy baja (6). La adición de  $Pb(II)$  y/o  $Sb(III)$  como dopantes sustituyendo al bismuto acelera dicha formación (7-9).

En el presente trabajo se ha aplicado la ruta de coprecipitación de hidróxidos desarrollada previamente para la obtención de  $YBa_2Cu_3O_x$  (10) al sistema BiSrCaCuO, con objeto de aprovechar las ventajas que este método de procesamiento proporciona en relación a la vía de óxidos, como son una mayor reactividad de los precursores iniciales, por una mejor homogeneidad en la mezcla de éstos, lo que puede en principio permitir rebajar las temperaturas y tiempos tanto de síntesis como de sinterización.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

En primer lugar y antes de abordar el problema del procesamiento del material por la ruta de coprecipitación se llevó a cabo la síntesis a través de la vía convencional de mezcla de óxidos. El objetivo que se persigue con este primer planteamiento es el de obtener un material que contenga la fase de 110 K, la cual sirva como patrón o modelo para compararlo con el que se obtenga por la ruta de coprecipitación.

Recibido el 14-9-92 y aceptado el 12-11-92.

En la vía de óxidos se mezclan los componentes iniciales, todos ellos creativos de análisis de gran pureza ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{CaCO}_3$  y  $\text{SrCO}_3$ ), en la relación estequiométrica correspondiente a la fase 110 K (2223). Como dopantes se utilizan  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  y  $\text{PbO}$  en la proporción que se refleja en la siguiente fórmula:  $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.2}\text{Sb}_{0.1}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ . La mezcla de óxidos bien homogeneizada por molienda con bolsas se calcina a una temperatura de  $820^\circ\text{C}$  durante 40 horas. La sinterización del material, previamente prensado isostáticamente en barras a 200 MPa, se realizó a una temperatura de  $856^\circ\text{C}$  durante 7 y 10 días en atmósfera de aire.

La obtención de este compuesto por vía química se ha efectuado por coprecipitación.

Como precursores iniciales se utilizan acetato de Cu y nitrato de Bi, además de los carbonatos de Ca y Sr, todos ellos reactivos de análisis. Las soluciones acuosas (0.5M) mixtas de las sales de Cu y Bi se adicionan lentamente en el seno de la suspensión acuosa formada por los carbonatos de Ca y Sr. La estequiometría corresponde al compuesto 2223. Se mantiene una vigorosa y continua agitación durante la adición para conseguir una buena homogeneidad, y se controla el pH, manteniéndolo en su valor idóneo para lograr una precipitación cuantitativa en forma de hidróxidos de las sales de cobre y bismuto. Como agente precipitante se ha utilizado  $\text{KOH}$  (1M). El precipitado, después de lavado repetidamente, para eliminar los restos del catión utilizado como agente precipitante, y secado, se calcinó a  $800^\circ\text{C}$  durante dos horas, condiciones de tratamiento suficientes para completar la reacción de formación del  $\text{BiSrCaCuO}$  (2212). A una parte del polvo de síntesis se añadieron  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  y  $\text{PbO}$  como dopantes en las mismas proporciones utilizadas en la vía de óxidos y se mezclaron por molienda en molino de bolas. El polvo cerámico así obtenido se granuló, prensó y fue sinterizado a distintas temperaturas y tiempos en atmósfera de aire, junto con las correspondientes muestras de compuesto puro.

Los materiales obtenidos por ambas rutas fueron caracterizados en primer lugar por DRX para comprobar las fases presentes. Se midió la resistencia frente a temperatura por el método de cuatro puntas. El estudio microestructural se realizó por MOLR y MEB, además se efectuaron EDAX para determinar cualitativamente la composición de las distintas fases.

### 3. RESULTADOS

#### 3.1. Vía óxidos

Se efectuó un análisis por DRX del polvo de síntesis y de las muestras sinterizadas, fig. 1. Se ha podido establecer la formación de las fases de 85 y 110 K, junto con  $\text{CuO}$  no reaccionado en el polvo de síntesis. Se puede observar claramente, de acuerdo con la intensidad relativa de los picos, cómo el aumento de la temperatura y el tiempo de tratamiento en la sinterización favorece la formación en mayor proporción de la fase 110 K. El  $\text{CuO}$  que aparecía en el análisis correspondiente al polvo de síntesis, no está presente en los materiales sinterizados, parece como si el  $\text{CuO}$  y la fase de 85 K se hubieran consumido con el tiempo de tratamiento en favor de la fase 110 K. Además de los picos que aparecen identificados en los difractogramas hay

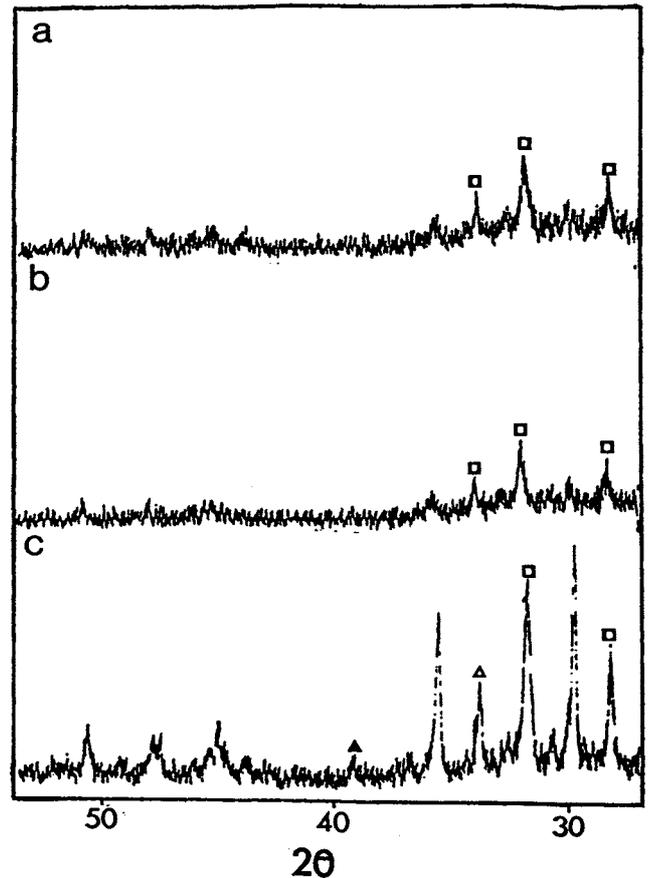


Fig. 1. DRX del  $\text{BiSrCaCuO}$  dopado con  $\text{Sb}$  y  $\text{Pb}$  vía óxidos. (a)  $820^\circ\text{C}$  (40 h) (b)  $865^\circ\text{C}$  (7 días) (c)  $865^\circ\text{C}$  (10 días). □ Fase 85 K (2212) Δ Fase 110 K (2223) ▲  $\text{CuO}$ .

otra serie de ellos que no han podido ser asignados dada la complejidad del sistema cuaternario que implica la aparición de numerosas fases de naturaleza desconocida.

Sobre las muestras sinterizadas se midió la  $T_c$  por el método de las cuatro puntas. La fig. 2 muestra las curvas de resistencia frente a temperatura. En ellas aparecen dos cambios bruscos de pendiente a 112 K y 95 K ( $865^\circ\text{C}$  7d) y 110 y 96 K ( $865^\circ\text{C}$  10d). Estos cambios corresponden a las transiciones de las fases descritas como 110 K y 85 K. En el primer caso la resistencia llega a anularse completamente a 84 K, en el segundo, la resistencia no llega a anularse. Parece por tanto que un tiempo de tratamiento superior a 7 días conduce a una cierta degradación del material y consecuentemente a la aparición de una o más fases no superconductoras o de  $T_c$  inferior a la temperatura correspondiente al nitrógeno líquido como, por ejemplo, la 2201.

Por tanto, mediante esta técnica de procesamiento se consigue obtener la fase 110 K, acompañada de la fase 85 K. Nuestra experimentación conduce a pensar que haya un tiempo límite en el cual se consiga un aumento en la proporción de la fase de 110 K en relación a la de 85 K sin provocar la degradación de éste.

#### 3.2. Vía química

Se efectuaron análisis por DRX del coprecipitado, del polvo de síntesis y de los materiales sinterizados a distintas temperaturas y tiempos. Los resultados se recogen en las figs. 3 a 5. En el diagrama correspondiente al coprecipitado

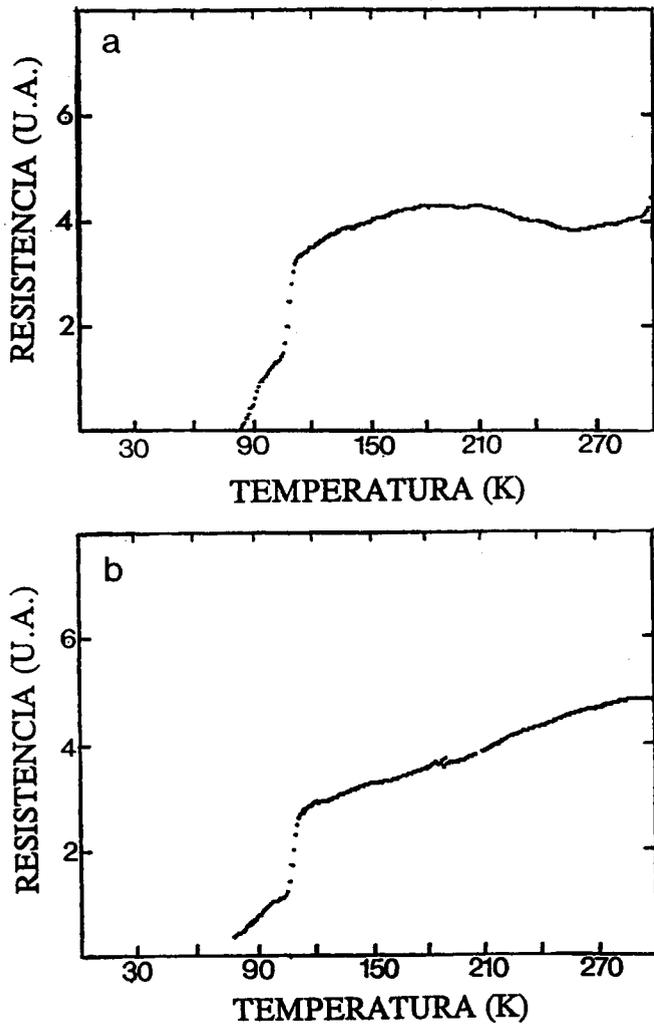


Fig. 2. Curvas de Resistencia frente a T.  
(a) 865 °C (7d) (b) 865 °C (10d).

sin dopar aparecen definidos los picos correspondientes a los carbonatos de calcio y de estroncio, únicas sustancias cristalinas detectables por el difractómetro. El hidróxido de cobre y el óxido de bismuto, formado este último a partir del correspondiente hidróxido, se encuentran formando aglomerados de polvos amorfos de pequeño tamaño. En cuanto al polvo de síntesis, a 750 °C no se completa la reacción, apareciendo CaCO<sub>3</sub> y CuO. A 800 °C y dos horas ya se ha completado la reacción de los hidróxidos de partida y se forma la fase de 85 K. Mayores temperaturas y tiempos de tratamientos más largos no permiten, sin embargo, obtener la fase de 110 K. En los diagramas correspondientes a las muestras dopadas ya sinterizadas, se observa que tanto a 830 como a 840 °C no se obtienen fase 110 K si no es con tratamientos largos (cuatro días), a tiempos ligeramente inferiores únicamente se identifica la fase 85 K. El aumento del tiempo de tratamiento conduce a una mayor formación de fase 110 K, hecho que se puede apreciar claramente en las figs. 4 y 5.

Se efectuaron las medidas de T<sub>c</sub> de los materiales sinterizados obtenidos por esta vía de coprecipitación, figs. 6 y 7. Con estas medidas se verifica lo antes comentado, en base al análisis por DRX. A tiempos cortos de tratamiento, fig. 6, se observa en la curva un único cambio brusco de pendiente, que se produce en torno a 90 K, temperatura correspondiente a la fase 85 K. La resistencia llega a anularse totalmente

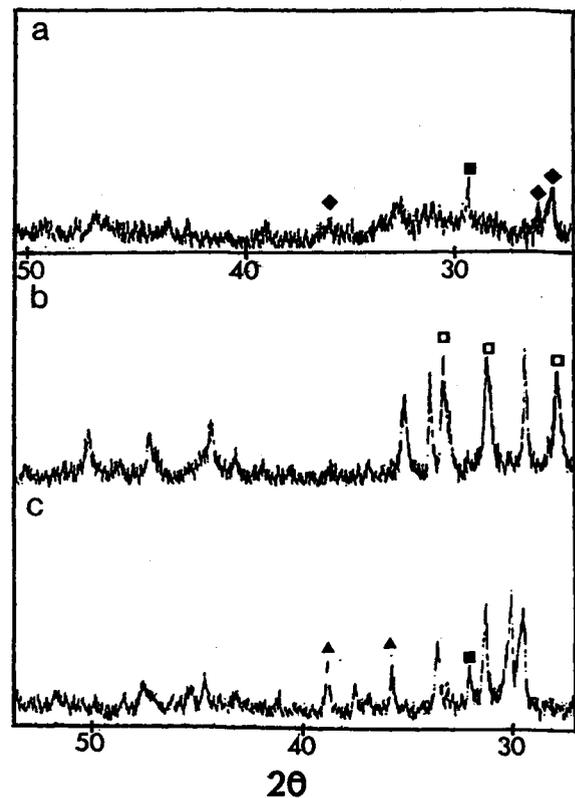


Fig. 3. DRX del BiSrCaCuO obtenido por coprecipitación.  
(a) Coprecipitado (b) Polvo obtenido a 800 °C (2h).  
(c) 750 °C (2h) ■ CaCO<sub>3</sub> ◆ SrCO<sub>3</sub> ▲ CuO □ Fase 85 K.

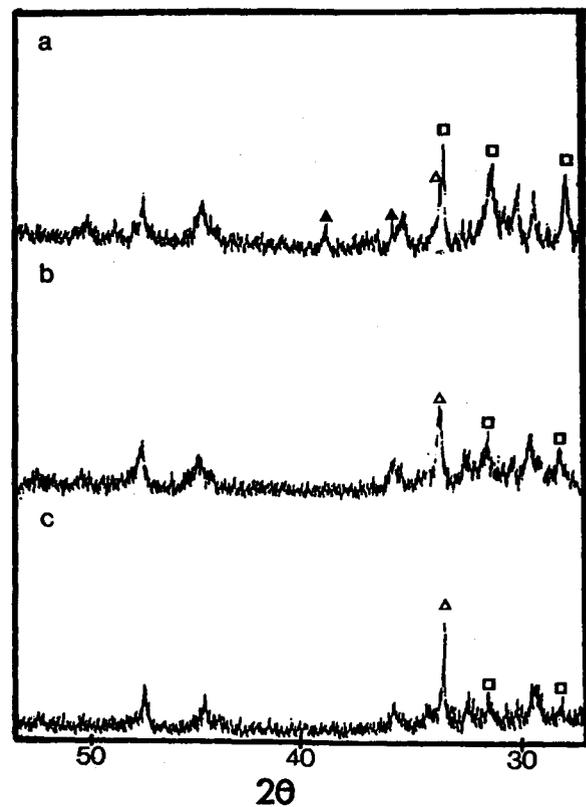


Fig. 4. BiSrCaCuO dopado con Pb y Sb sinterizado.  
(a) 840 °C (2h) (b) 840 °C (8h) (c) 840 °C (4d).  
▲ CuO □ 85 K Δ110 K

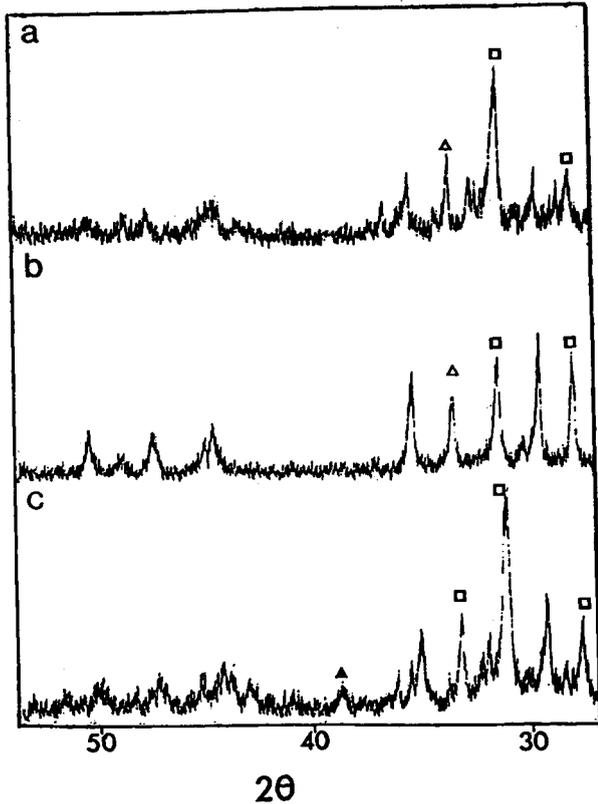


Fig. 5. Sinterizado a: (a) 830 °C (4d) (b) 830 °C (8d) (c) 850 °C (2h)  
 ▲ CuO □ 85 K △ 110 K.

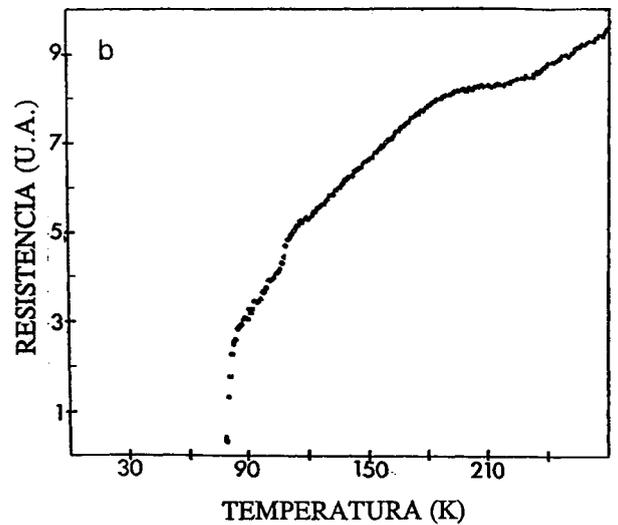
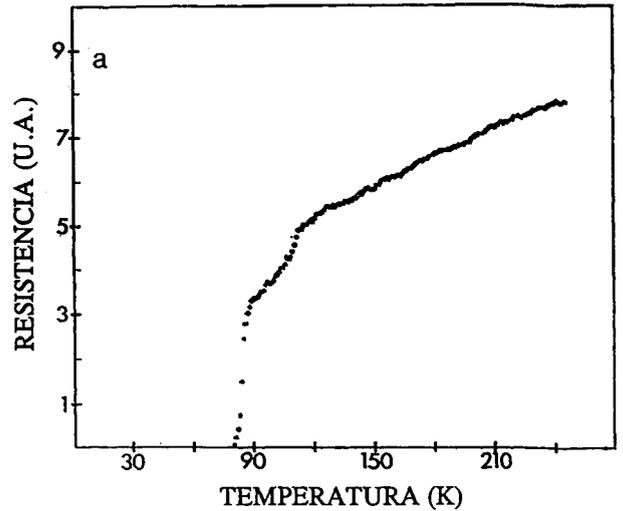


Fig. 7. Resistencia frente a  $T^{\circ}$ . (a) 840 °C (4d) (b) 830 °C (4d).

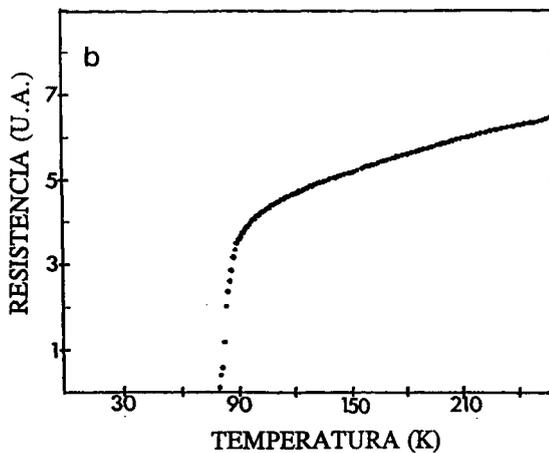
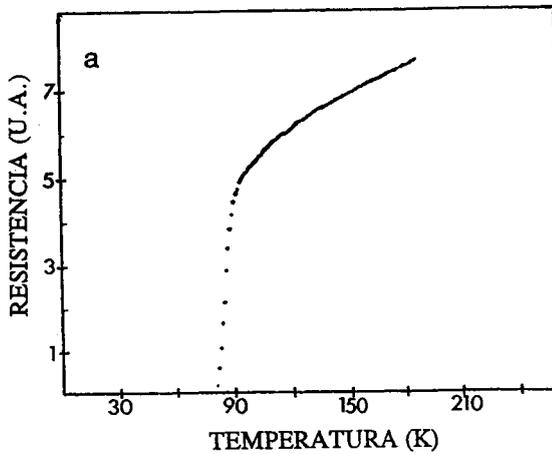


Fig. 6. Resistencia frente a  $T^{\circ}$ . (a) 840 °C (2h) (b) 850 °C (2h).

sobre los 80 K. A tiempos mayores de sinterización, fig. 7, aparecen ya dos inflexiones en la curva, que corresponden a las transiciones de las fases de 85 y 110 K, lo que confirma que tiempos de tratamiento considerablemente altos conducen a la formación de la fase 110 K. Una temperatura de 830 °C con un tratamiento de cuatro días de duración conduce a muestras con un valor de  $T_{r = \infty}$ , es decir, la resistencia no llega a anularse totalmente. Esta aparente degradación del material puede atribuirse a la aparición de otras fases al igual que ocurre en los materiales procesados vía óxidos: la 2201, e incluso fases binarias, no superconductoras tales como  $Sr_2CuO_3$ ,  $SrCuO$  etc. En todos los casos las muestras presentan un buen comportamiento metálico a temperaturas superiores a la  $T_c$ .

Se consigue pues mediante esta ruta de procesamiento obtener la fase 110 K previo dopaje del material con Pb y Sb, acompañada siempre de la fase 85 K a temperaturas y tiempos inferiores que en la ruta de óxidos.

### 3.3. Estudio microestructural

Mediante microscopía óptica con luz polarizada, fig. 8, y microscopía electrónica de barrido (MEB), fig. 9, se ha

efectuado un estudio de las microestructuras de los materiales sinterizados a partir del polvo obtenido por ambas vías.

La fig. 8a, 865 °C (7d) (óxidos) muestra un material con un tamaño de grano variable. Aparecen pequeños cristales en forma de agujas, constituidos por CuO, (11-13), junto a otros de mayor tamaño (10 µm) que constituyen el componente mayoritario y que pertenecen a las fases de 85 y 110 K. Las partículas con una tonalidad más clara están constituidas por Sr-Ca-Cu-O, que se encuentran embebidos en una matriz más oscura formada por aquellas fases superconductoras.

En las fig. 8b y 8c (coprecipitación), se aprecia claramente que el crecimiento cristalino es mucho mayor que en el caso anterior, y aparecen granos de hasta 200 µm. El material presenta también zonas más claras en las cuales ha fundido,

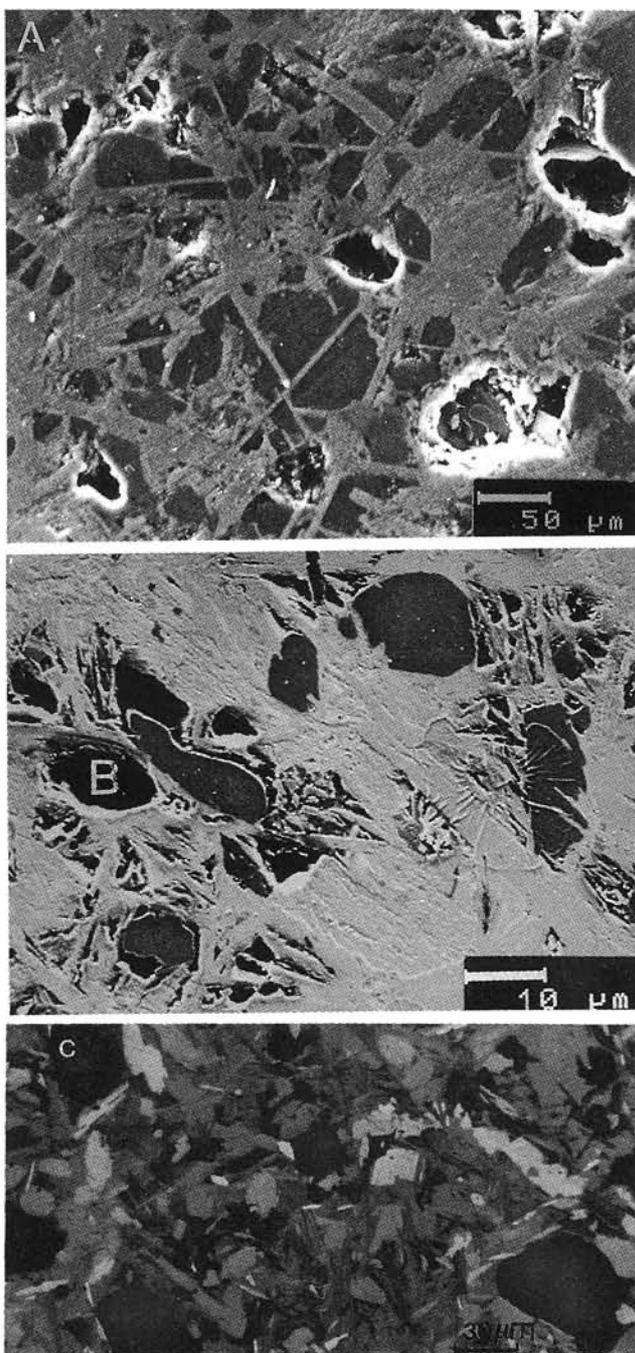


Fig. 8. Microscopía óptica con luz polarizada (a) Oxidos, 865 °C (7d) (b) Coprecipitación 830 °C (4d) (c) Copre. 840 °C (4d).

crystalizando posteriormente en el enfriamiento. Dichas zonas están formadas por Sr-Ca-Cu-O como en el caso anterior. El resto del material corresponde a las fases de 85 y 110 K, acompañados de cristales en forma de aguja compuestos probablemente de CuO. Las zonas completamente negras corresponden a arranques producidos durante el proceso de pulido. Temperaturas de sinterización más altas conducen a un mayor crecimiento cristalino.

En el estudio por MEB, fig. 9, proporciona la misma información ya descrita anteriormente. Aparecen, sobre todo en la fig. 9a, muestra obtenida por óxidos a 865 °C (7d), dos fases, una oscura en menor proporción y otra más clara conectada entre sí y que se extiende a través de la primera fase en forma de listones. Se ha realizado un microanálisis por energía dispersivas de rayos-X para identificar estas

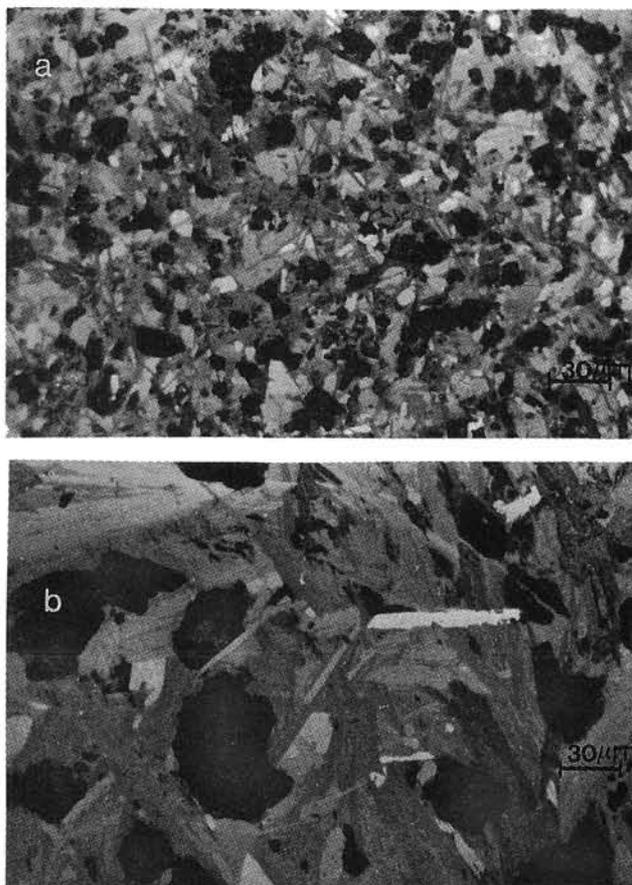


Fig. 9. Microscopía Electrónica de barrido (MEB). (a) Oxidos, 865 °C (7d) (b) Coprecipitación 830 °C (4d).

fases, fig. 10. La zona sombreada contiene de acuerdo con el análisis Cu, Sr y Ca, y confirma por tanto lo establecido anteriormente en función de la bibliografía consultada. La zona más clara está formada por Bi-Sr-Ca-CuO (fases 85 y 110 K).

#### 4. DISCUSION

Ambos tipos de procesamiento presentan los mismos problemas en las condiciones experimentales realizadas: mientras que la obtención de la fase de 85 K, prácticamente pura, no ofrece demasiadas dificultades, éstas sí aparecen en la obtención de la fase de 110 K. Cualquiera que sea el tipo de procesamiento sólo es posible obtener cierta fracción de

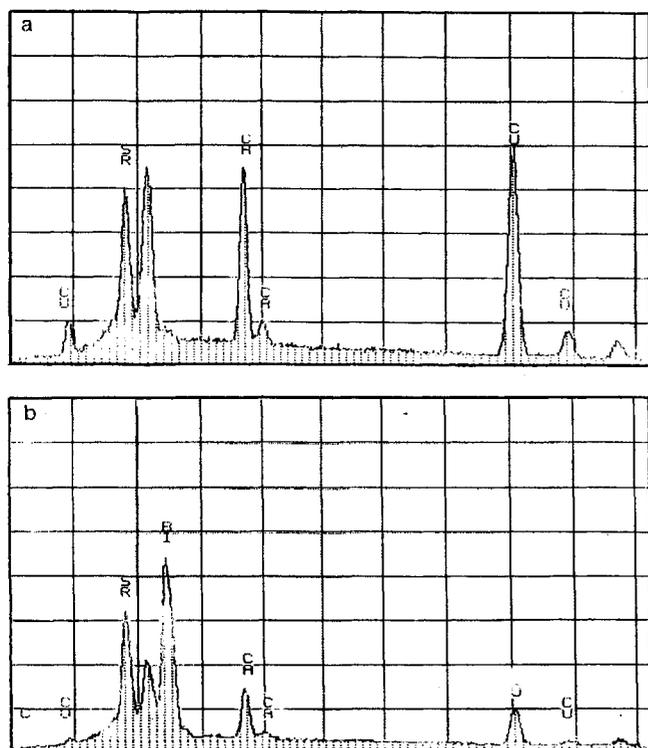


Fig. 10. EDX de la muestra obtenida por óxidos y sinterizada a 865 °C (7d). (a) Zona oscura (b) Zona clara. El Au presente corresponde a la metalización de la muestra para poder realizar el análisis por MEB.

esta fase acompañada mayoritariamente de la de 85 K. De esta forma la curva de variación de resistencia frente a temperatura aunque muestra un descenso brusco de la pendiente a 110 K, pasada esta temperatura la pendiente se suaviza, volviendo a aparecer otro cambio brusco de pendiente a 85 K, llegando la resistencia a anularse completamente a aproximadamente 80 K, lo que claramente refleja la presencia en el material de ambas fases. Ahora bien la presencia de otras fases puede provocar que no se alcance el cero de resistencia hasta temperaturas sensiblemente inferiores. Por tanto podemos llegar a tener simultáneamente dentro del material varias fases con sus correspondientes temperaturas críticas.

Mediante el método de coprecipitación se incrementa la reactividad en los componentes, rebajándose notablemente los tiempos y temperaturas de síntesis y sinterización. Mientras que en la ruta de óxidos se sintetiza el polvo a 820 °C durante 40 horas, sinterizando posteriormente a 865 °C durante siete días, mediante la ruta de coprecipitación se realizaron estos mismos procesos a 800 °C durante dos horas, condiciones a las cuales se produce la reacción total de los precursores, y 830 °C y cuatro días como condiciones de sinterización. La reducción es ciertamente considerable.

Por otra parte, el crecimiento cristalino del material es mayor que en los materiales sintetizados a partir de los correspondientes óxidos.

Ambas vías, con tiempos de sinterización superiores a los mencionados, conducen a una cierta degradación del material, de tal forma que la resistencia no llega a anularse totalmente a 80 K, lo que da idea de la aparición de otras fases, de menor temperatura de transición (2201) e incluso no superconductoras dentro del subsistema ternario Sr-Ca-Cu-O.

El PbO y Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilizados como dopantes aumentan la velocidad de formación de la fase 110 K. El Pb (II) con una configuración electrónica externa igual al Bi podría facilitar la formación de pequeñas cantidades de fase líquida a temperaturas por debajo del punto de fusión de la fase 110 K. El Sb (III), con un radio iónico inferior en un 20 % al de Bi (III), puede tener dificultades al sustituirlo, y así provocar la aparición de fases secundarias no superconductoras a tiempos de tratamiento suficientemente largos (9), aunque está comprobado que también facilita la formación de fases líquidas que aceleran la formación de la fase 110 K. El polvo calcinado y sinterizado sin la adición de estos dopantes dio lugar a un material con una presencia muy escasa de fase 110 K.

## 5. CONCLUSIONES

El procesado por vía química de los materiales basados en el sistema Bi-Sr-Ca-CuO conducen a una disminución en las temperaturas de síntesis de las fases superconductoras 2212 y 2223. Sin embargo, no mejora el rendimiento de la reacción de obtención de la fase 2223, respecto al proceso de síntesis vía estado sólido. La incorporación de PbO y de Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> incrementa el porcentaje de formación de dicha fase. Sin embargo, tiempos prolongados de tratamiento aunque conducen a una mayor cantidad de fase 2223, por otra parte inducen la aparición de fases no superconductoras, que degradan el comportamiento del material en la zona de bajas temperaturas.

## 5. BIBLIOGRAFIA

1. MAEDA, H.; TANAKA, Y.; FUKUTOMI, M. y ASANO, T.: A new high T<sub>c</sub> oxide superconductor without a rare earth element. *Jpn. J. Appl. Phys.* 27 (1988), L209-210.
2. CHAKOUMAKOS, B. C.; EBEL, P. S.; SALES, B. C. y SONDER, E.: Characterization and superconducting properties of phases in the Bi-Sr-Cu-O System. *J. Mater. Res.* 4 (1989), 4, 767-780.
3. YOSHIMURA, M.; SUNG, T. H.; NAKAGAWA, Z. E. y NAKAMURA, T.: Preparation of high-T<sub>c</sub> (110 K) Bi-Sr-Ca-Cu-O superconductors from amorphous films by rapid quenching after rapid melting. *J. Mater. Science Letter.* 8 (1989), 687-688.
4. TOGANO, K.; KUMURA, H.; MAEDA, H.; TAKAHASHI, K. y NAKAO, M.: Preparation of high-T<sub>c</sub> Bi-Sr-Ca-Cu-O superconductors. *Jpn. J. Appl. Phys.* 27 (1988), 3, 160-161.
5. ZHUANG, H. R.; KOZUKA, H. y SAKKA, S.: Preparation of superconducting Bi-Sr-Ca-Cu-O ceramics by the sol-gel method. *J. Mater. Science* 25 (1990), 4762-4766.
6. TARASCON, J. M.; LEPAGE, Y.; BARBOUX, P.; BAGLEY, B. G.; GREENE, L. H.; MCKINNON, W. R.; HULL, G. W.; GIROUD, M. y HWANG, D. M.: Origin of the 110-K superconducting transition in the Bi-Sr-Ca-Cu-O system. *Phys. Rev. B* 159 (1988), 9382-9387.
7. PISSAS, M. y NIARCHOS, D.: Preparation of the 110 K high T<sub>c</sub>-superconductor Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> by Pb and Sb substitution. *Phys. C* 159 (1989), 643-648.
8. CHEN, Y. L. y STEVENS, R.: The effect of tin dopant on the phase formation and superconductivity in Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O. *J. Mater. Science: Mater. in electronics I* (1990), 197-200.

9. CHEN, Y. L. y STEVENS, R.: Characterization and properties of antimony doped  $\text{Bi}_{1.6}\text{Sb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_x$  ceramics. *J. Mater. Science: Mater. in electronics I* (1990), 192-196.
10. TARTAJ, J.; MOURE, C.; DURAN, P.; GARCÍA-FIERRO, J. L. y COLINO, J.: Processing and properties of superconducting  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  powder by single-step calcining in air. *J. Mater. Science* 26 (1991), 6135-6143.
11. CHEN, Y. L. y STEVENS, R.: Synthesis and characterization of 110 K superconducting phase in Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-oxide. *J. Mater. Science: Mater. in electronics I* (1990) 185-191.
12. HAN, P. D.; ASTHANA, A.; XU, Z.; CHANG, L. y PAYNE, D. A.: Observations on crystal growth of superconductors in the system Bi-Ca-Sr-Cu-O. In proceeding of 2.º International Ceramic Science and Technology Congress & The American Ceramic Society's Electronic Division Meeting (Symposium of Ceramic Superconductor) Orlando, Fl, 1990. «Ceramic Transactions», Superconductivity and Ceramic Superconductors II, Ed. K.M. Nair, The American Ceramic Society, Inc., Westerville, Ohio, 18 (1991), 329-340.
13. FUKUHARA, M.; BHALLA, A. S.; MULAY, L. N. y NEWNHAM, R. E.: Aurivillius-Popper mixed superconductors in BiO-CuO-( $\text{Sr}_{0.5}$ ,  $\text{Ca}_{0.5}$ ) O system. *J. Mater. Res.* 4 (1989) 2, 273-282.



## SOCIEDAD ESPAÑOLA DE CERAMICA Y VIDRIO

Carretera de Valencia, Km. 24,300 - Teléfs.: 871 18 00 y 871 18 04  
28500 Arganda del Rey (Madrid)

# PUBLICACIONES EDITADAS POR LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE CERAMICA Y VIDRIO

## Materiales Refractarios y Siderurgia

(Jornadas de Arganda del Rey, 4-5 mayo 1984)

### CONTENIDO:

#### I. Experiencias y perspectivas de la utilización de materiales refractarios en la industria siderúrgica.

D. Ernesto Badía Atucha, Jefe de obras y refractarios de Altos Hornos de Vizcaya, y D. Ignacio Larburu Ereño: *Refractarios para hornos altos en AHV.*

D. Gabino de Lorenzo y D. Francisco Egea Molina: *Revestimientos refractarios en Horno Alto de ENSIDESA.*

D. Jesús María Valerio, de S.A. Echevarría: *Cucharas de tratamiento secundario de acero.*

D. Jesús Valera, ENSIDESA-Veriña: *Evolución de la duración de revestimientos en las acerías de ENSIDESA.*

D. J.A. Pérez Romualdo, Jefe de Colada Continua de Altos Hornos del Mediterráneo: *Refractarios en cucharas de acero y colada continua de slabs.*



#### II. Investigaciones en el campo de materiales refractarios en el Instituto de Cerámica y Vidrio.

Prof. Dr. Salvador de Aza, Director del ICV: *El Instituto de Cerámica y Vidrio. Estructura y objetivos.*

D. Emilio Criado Herrero: *El sector español de refractarios y la industria siderúrgica. Evolución y perspectivas.*

Dr. Francisco José Valle Fuentes: *Tendencias en el análisis de materiales refractarios.*

Dr. Serafín Moya Corral: *Materiales cerámicos tenaces basados en mullita-circón.*

Dra. Pilar Pena Castro: *Materiales refractarios basados en circón.*

D. Angel Caballero Cuesta: *Evolución de las propiedades refractarias y termomecánicas de las bauxitas.*

Dr. Rafael Martínez Cáceres: *Cementos refractarios.*

PRECIO: Socios, 4.500 ptas.

160 PAGINAS

No socios, 6.000 ptas.

## Vocabulario para la Industria de los Materiales Refractarios

ISO/R 836-1968



### CONTENIDO:

#### I. Terminología general.

#### II. Materias primas y minerales.

#### III. Fabricación.

#### IV. Tipos de refractarios.

#### V. Los hornos y la utilización de productos refractarios:

- Metalurgia.
- Industria del coque y gas.
- Generadores de vapor. Calderas.
- Industria vidriera.
- Cales y cementos.
- Cerámica.

#### VI. Características y métodos de ensayo.

- Contiene 4 índices alfabéticos en castellano, francés, inglés y ruso; con un código numérico que permite la localización de cada uno de los términos en los otros tres idiomas.
- Incorpora más de 1.100 términos relativos a la industria de refractarios e industrias consumidoras.

190 PAGINAS, 50 FIGURAS.

PRECIO: Socios, 4.500 ptas.

No socios, 6.000 ptas.

La reserva de ejemplares y los pedidos deben dirigirse a: SOCIEDAD ESPAÑOLA DE CERAMICA Y VIDRIO  
Ctra. Valencia, Km. 24,300  
ARGANDA DEL REY (Madrid)