

# MICROESTRUCTURA Y PROPIEDADES MECÁNICAS DEL MATERIAL MASIVO SUPERCONDUCTOR YBCO A 300 Y 77 K.

K. Konstantopoulou<sup>1</sup>, J. Y. Pastor<sup>1</sup>, J. J. Roa<sup>2</sup>, M. Segarra<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Ciencia de Materiales-CISDEM, Universidad Politécnica de Madrid. E. T. S. de Ingenieros de Caminos, C/Profesor Aranguren s/n, 28040, Madrid, España.  
E-mail: [konstantina@mater.upm.es](mailto:konstantina@mater.upm.es)

<sup>2</sup> Institut P<sup>2</sup> (UPR 3346), Département de Physique et Mécanique des Matériaux, CNRS-Université de Poitiers-ENSMA, Boulevard Marie et Pierre Curie, SP2MI-Téléport 2-BP 30179, F-86962 Futuroscope Chasseneuil Cedex

<sup>3</sup> Departamento de Ciencia de Materiales e Ing. Metalúrgica, Universidad de Barcelona, Facultad de Química, C/Martí y Franqués 1, 08028, Barcelona, España.

## RESUMEN

En este trabajo se realiza una caracterización mecánica y microestructural del material masivo superconductor YBCO. El material ha sido procesado mediante dos técnicas distintas, Top-Seeding Melt Growth (TSMG) y Bridgman, y este estudio profundiza en el efecto de la microestructura, el método de procesado y la temperatura de ensayo en el comportamiento mecánico de material. Con el fin de conseguir un amplio conocimiento de sus propiedades mecánicas se han realizado ensayos de resistencia a flexión, tenacidad de fractura y dureza Vickers a 300 y 77 K. Asimismo, se llevaron a cabo ensayos de nanoindentación y el tamaño crítico del defecto semielíptico. Los resultados obtenidos muestran que el comportamiento mecánico de los dos materiales está controlado por defectos y grietas, introducidas durante el procesado. También se ha encontrado un buen acuerdo entre el tamaño del defecto crítico detectado experimentalmente con los valores obtenidos mediante de análisis de mecánica de fractura.

## ABSTRACT

In the present study has been realized a characterization of the mechanical behaviour and microstructure of the YBCO superconductor bulk material. The studied material has been fabricated by two different methods: Top-Seeding Melt Growth (TSMG) and Bridgman and the aim of this paper is to analyse the influence of the microstructure, processing method and test temperature. Three point bending tests have been carried out, in order to determine the strength and the fracture toughness of the material and also has been evaluated the Vickers hardness at 300 and 77 K. Moreover have been developed nanoindentation tests and finally, it has been calculated the critical size of the semi-elliptic defect. The obtained results present that the mechanical behaviour of both materials is controlled by the defects and cracks that have been introduced during the processing. Also a good agreement was found between the experimental crack defects detected by means of scanning electron microscopy and those gathered from the fracture mechanic analysis.

**PALABRAS CLAVE:** YBCO, Fractura, Microestructura, superconductores.

## 1. INTRODUCCIÓN

Los materiales superconductores masivos presentan una alta densidad de corriente crítica y un alto campo magnético a su estado superconductor, además de una resistencia nula al paso de corriente a su través. El descubrimiento de materiales que pueden tener este comportamiento superconductor a temperaturas superiores a los 40 K (superconductores de alta temperatura crítica,  $T_c$ ) ha abierto una vía de gran interés tanto científico como tecnológico. Uno de los materiales superconductores que más se aplica hoy en día es el monocristal YBCO en forma de disco que presenta gran interés por sus propiedades superconductoras. Sin embargo, su aplicación industrial puede ser limitada por sus pobres propiedades

mecánicas, que aunque secundarias para su aplicación funcional, son cruciales para asegurar su durabilidad a medio y largo plazo.

Los materiales superconductores de alta temperatura crítica (SAT) intrínsecamente frágiles por su estructura tipo perovskita, y por ello su resistencia y tenacidad de fractura son bajas, y en general anisótropas. Por esta razón es muy importante estudiar, conocer y optimizar las propiedades mecánicas, a fin de conseguir una mínima fiabilidad estructural para sus aplicaciones funcionales. De otro lado se ha prestado muy poca atención a la caracterización mecánica de estos materiales, en especial en sus condiciones de trabajo, a 77 K. En este trabajo se pretende profundizar en el conocimiento de la microestructura y del

comportamiento mecánico de materiales superconductores de alta temperatura crítica del compuesto  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (YBCO).

## 2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

Las muestras producidas por TSMG y Bridgman se mecanizaron en forma prismática de dimensiones nominales  $2.0 \times 1.6$  mm en sección y entre 10 y 20 mm de longitud.

Para la caracterización mecánica de los materiales se realizaron ensayos de rotura y de tenacidad de fractura en flexión en tres puntos con una longitud entre apoyos entre 8.5 y 10 mm, dependiendo de las dimensiones de las probetas tras su mecanizado. Ambos ensayos se realizaron en dos dimensiones para el material (YBaCuO-1), a fin de analizar el efecto de la anisotropía microestructural en las propiedades mecánicas, y en una única dirección para el YBaCuO-2, dada la isotropía estructural del material. Todos los ensayos se realizaron en una máquina servohidráulica Instron 8501, equipada con una célula de carga de 100 N de capacidad y un LVDT de  $\pm 1$  mm de recorrido para medir la flecha del centro de la viga en los ensayos de rotura y fractura. Para los ensayos a baja temperatura se utilizó nitrógeno líquido como refrigerante. Los ensayos se llevaron a cabo en control de posición a una velocidad de actuador de  $100 \mu\text{m}/\text{min}$ .

La resistencia mecánica se calculó a partir de la carga máxima utilizando las ecuaciones clásicas de resistencia de materiales [1], mientras que la determinación de la tenacidad de fractura se hizo a partir de la carga máxima y la longitud *post-mortem* de entalla, mediante la ecuación desarrollada por Guinea *et al.* [2].

Asimismo, se determinó la dureza Vickers de los dos materiales tanto en la dirección longitudinal como en la transversal. Para este ensayo se utilizó un microdureómetro (AKASHI MVK-EIII) y se aplicó carga de 0.98 y 9.8 N durante 15 segundos. El ensayo se realizó a 300 K y a baja temperatura, por lo cual se adaptó en la máquina un nuevo dispositivo con el fin de poder utilizar el nitrógeno líquido como refrigerante.

La dureza a escala nano se midió también tanto en dirección longitudinal como en transversal, mediante nanoindentación (MTS Nano Indenter CSM/LFM Control Unit) utilizando un indentador tipo Berkovich [3]. La profundidad de la nanoindentación fue constante de  $h = 1 \mu\text{m}$  y la fuerza aplicada varía entre 130 y 160 mN.

Finalmente, después de los ensayos las probetas y sus superficies de fractura fueron analizadas mediante microscopía electrónica de barrido (JEOL 6130) y microscopía óptica, con el fin de encontrar los micro-mecanismos responsables del comportamiento macroscópico del material.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1. Análisis Microestructural

Para ambos materiales, se realizó un estudio microestructural. Las secciones transversales (T) y longitudinales (L) de cada material se embutieron primero en resina y fueron pulidas hasta un acabado de  $1 \mu\text{m}$ . A continuación las superficies pulidas se atacaron a 273 K con un reactivo formado por una disolución de un 95% de 2-butoxi-etanol y un 5% de ácido perclórico para conseguir revelar la microestructura. Finalmente, las superficies se estudiaron mediante microscopía electrónica de barrido (Fig. 1).

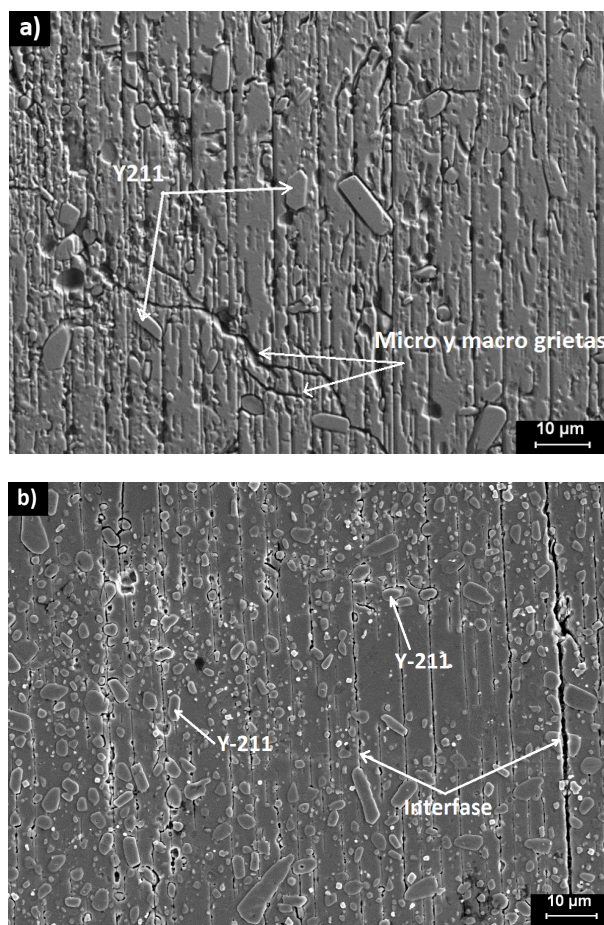


Figura 1. a) Microestructura de la sección longitudinal del YBaCuO-1. Se observa la cantidad de micro y macro agrietamiento. b) Microestructura de la sección longitudinal del YBaCuO-2, donde se puede ver la débil interfase entre los granos superconductores.

Tanto para el material YBaCuO-1 como para el YBaCuO-2 se pueden observar zonas de la fase Y-211, que no han reaccionado durante la reacción peritética Líquido + Y-211  $\rightarrow$  Y-123. Este fenómeno es más notable en el caso de YBaCuO-2 dando lugar a granos superconductores más densos, porque la fase de Y-211 mejora el crecimiento del cristal disminuyendo el tamaño de los poros y las macrogrietas [4]. Asimismo, se puede observar que hay una mejor adhesión entre las láminas en el caso del material YBaCuO-1 que en el material YBaCuO-2. Por último, en ambos materiales es

apreciable el tamaño de las micro y macro grietas que se han provocado, respectivamente, durante el proceso de oxigenación y texturación de los materiales [5].

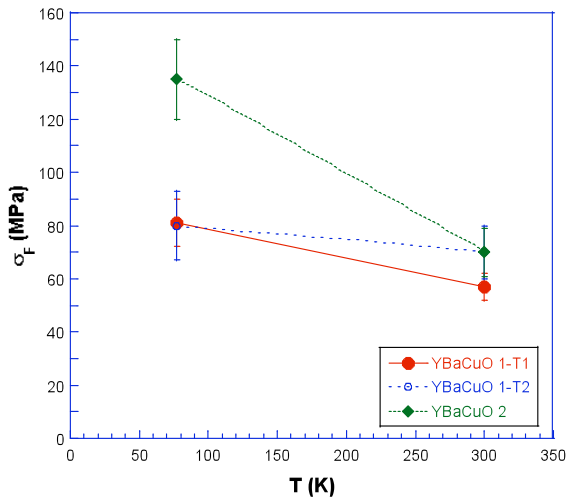


Figura 2. Evolución de la resistencia de flexión en función de la temperatura, dirección de ensayo y método de procesamiento. Cada punto corresponde al valor medio y las barras indican el error cuadrático medio.

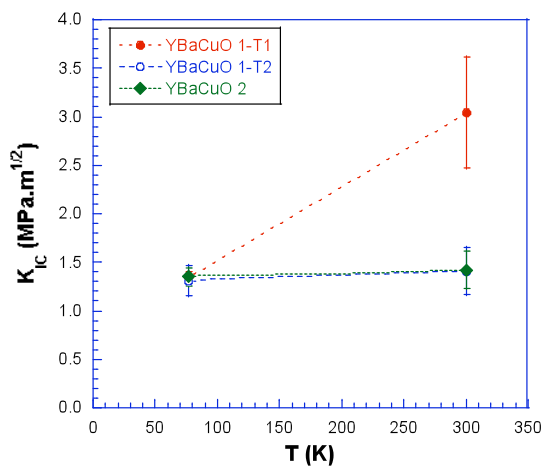


Figura 3. Evolución de la tenacidad de fractura en función de la temperatura, dirección de ensayo y método de procesamiento. Cada punto corresponde al valor medio y las barras indican el error cuadrático medio.

### 3.2. Resistencia de flexión

Se realizaron al menos cuatro ensayos para cada material, dirección microestructural y temperatura de ensayo. En todos los casos la rotura fue frágil y los resultados se muestran en la Fig. 2 (valor medio y error cuadrático medio). En estas gráficas se puede ver que para las muestras de YBaCuO-1 y ensayadas con los planos cristalográficos *ab* perpendicular a la fuerza aplicada (dirección T1), la resistencia mecánica a flexión,  $\sigma_f$ , tiene un valor un 40% más bajo que el mismo material ensayado con los planos cristalográficos *ab* paralelos a la fuerza aplicada (dirección T2).

Por otro lado, cuando la temperatura del ensayo descienda a 77 K, la resistencia mecánica cambia de tal forma que iguala los resultados obtenidos para las dos direcciones. Éste efecto está bien documentado en la bibliografía [6,7] y es debido a la formación de cristales de hielo durante el enfriamiento a partir de la humedad ambiente. Estos cristales son capaces de cerrar poros y grietas presentes en el material, disminuyendo de esta forma el tamaño del defecto crítico.

Por otra parte, las muestras de YBaCuO-2 ensayadas a 300 K presentan la misma resistencia mecánica que el material YBaCuO-1 en dirección T2 mientras que a 77 K el valor medio de la resistencia mecánica aumenta, llegando a un valor que es casi el doble de lo que tiene el YBaCuO-1 a la misma temperatura. Este aumento se puede explicar por el menor tamaño de los poros que aparecen en el YBaCuO-2.

### 3.3. Tenacidad de fractura

De nuevo se realizaron no menos de cuatro ensayos para cada material, dirección microestructural y temperatura de ensayo. En todos los casos la rotura fue frágil y los resultados de tenacidad a fractura,  $K_{IC}$ , se muestran en la Fig. 3 (valor medio y error cuadrático medio). Como se puede ver en la gráfica y las muestras de YBaCuO-1, ensayadas en dirección T1 tienen un valor de tenacidad de fractura, que es casi el doble del valor que tiene el YBaCuO-1 en dirección T2 a 300 K.

De otra parte, el YBaCuO-2 a 300 K presenta el mismo valor de tenacidad que el YBaCuO-1 en dirección T2. Este resultado se analizará en detalle más adelante cuando se realice la caracterización fractográfica del material. Por último, en la Fig. 3 puede verse como para el material YBaCuO-2 y el material YBaCuO-1 en dirección T2 el valor medio de la tenacidad permanece casi constante a 77 K, mientras que para el material YBaCuO-1 en dirección T1 tenemos un gran descenso de la tenacidad a fractura.

### 3.4. Fractografía

Para ambos materiales, tras los ensayos, se estudió su superficie de fractura mediante microscopía electrónica de barrido. Según se muestra en las Figs. 4 y 5, tanto el YBaCuO-1 como el YBaCuO-2 presentan una porosidad apreciable, tanto en cantidad como en tamaño de poro. La diferencia entre ambos es que en el primero el tamaño de los poros es mayor, mientras que en el segundo tenemos más porosidad pero con tamaño de poros más pequeño.

Las superficies de fractura de los dos materiales son características de una frágil por clivaje en todos los casos independientemente del material, temperatura o dirección de ensayo. Lo que sí puede observarse es que en el YBaCuO-1 la superficie de fractura en dirección T1 es macroscópicamente más plana, que para la dirección T2, en la que además aparecen continuos cambios del plano en la superficie de fractura (Fig.5).



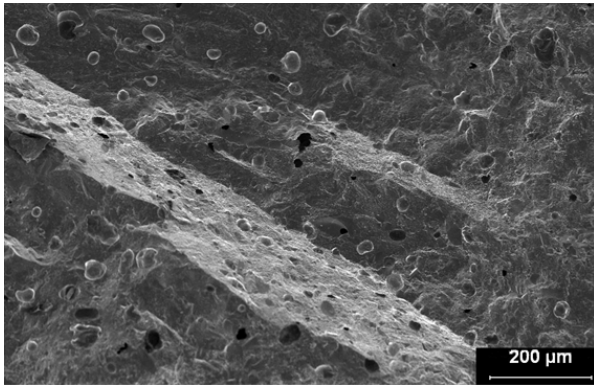


Figura 4. Superficie de fractura del YBaCuO-2 a 300 K. Se presenta la mayor cantidad de porosidad y el menor tamaño de los poros, en comparación con el material YBaCuO-1.

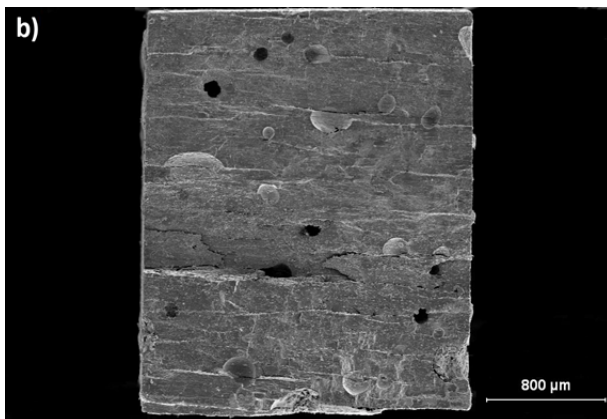
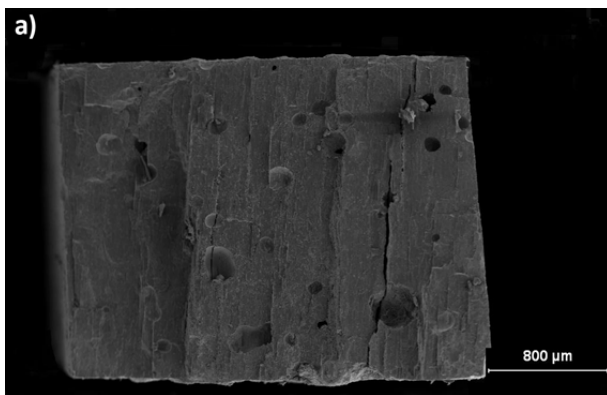


Figura 5. Superficies de fractura a 77 K. a) Superficie de fractura frágil que corresponde al material YBaCuO-1 en dirección T2 y b) Superficie de fractura frágil y macroscópicamente plana que corresponde al material YBaCuO-1 en dirección T1.

Por otro lado, la superficie de fractura de YBaCuO-2 es abrupta y curvada siendo más similar a la de YBaCuO-1 en dirección T2, que a la dirección T1. Además se observa que tanto para el material YBaCuO-1 en dirección T2 como para el material YBaCuO-2 durante los ensayos de resistencia mecánica, aparecen fisuras en dirección perpendicular al plano de propagación de la grieta principal (Fig. 4 y 6); esto supone una ramificación a nivel local del proceso de fractura, con el consecuente aumento del consumo de energía y por

tanto de la resistencia mecánica del material. Este proceso explica la mayor resistencia obtenida, respecto a la dirección T1 del material YBaCuO-1.

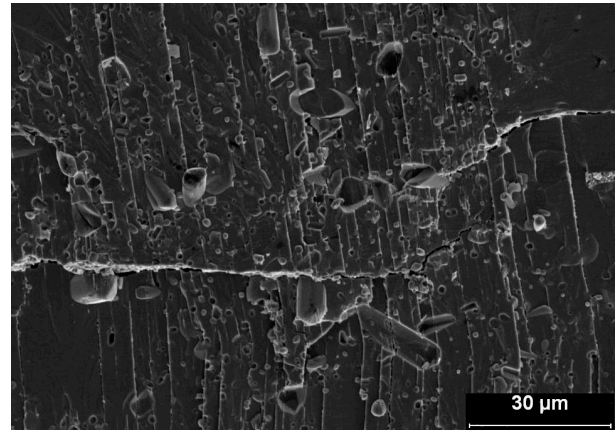


Figura 6. Superficie de fractura del YBaCuO-1 en dirección T2, ensayado a 300 K. Se puede observar el cambio del plano de la propagación de la grieta.

Asimismo, se han observado en los dos materiales zonas de material mal sinterizado. Estas zonas parecen ser más extensas en el caso del YBaCuO-2, lo que provoca descohesión entre los granos (Fig. 7), siendo este defecto responsable de la menor tenacidad a fractura que en el material procesado por el método TSMG.

Además, se ha observado que en el caso del material YBaCuO-1 en dirección T2 y el YBaCuO-2, la fractura está controlada principalmente por la interfase. Por otra parte, en el caso de YBaCuO-1 en dirección T1, la fractura está controlada principalmente por la rotura de los granos superconductores. Por esta razón y teniendo en cuenta la mala adhesión entre los granos superconductores sucede más fácil la propagación de la grieta a través de la interfase que a través de los granos superconductores. Este resultado da lugar a un valor de tenacidad de fractura más bajo para el YBaCuO-1 en dirección T2 y el YBaCuO-2. No obstante, al disminuir la temperatura (77 K), el brusco descenso de la tenacidad de fractura del material YBaCuO-1 en dirección T1, se debe a la fragilización de los granos superconductores, mientras que la interfase no se ve afectada.

### 3.5. Microdureza Vickers y nanodureza

Se estudió el efecto de la carga y de la orientación microestructural para los dos materiales mediante dureza Vickers a escala micro y nano y los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 1. Se puede observar que en el caso de YBaCuO-1, la microdureza presenta un valor muy similar para las dos secciones a 300 K. Por otro lado, para el YBaCuO-2 la sección transversal presenta mayor dureza que la sección longitudinal y la diferencia entre las dos secciones se conserva con el aumento de la carga aplicada. En todos los casos, el YBaCuO-1 presentó mayor dureza Vickers que el YBaCuO-2 a temperatura ambiente, probablemente por



la menor cantidad de porosidad y la mejor adhesión entre los granos.

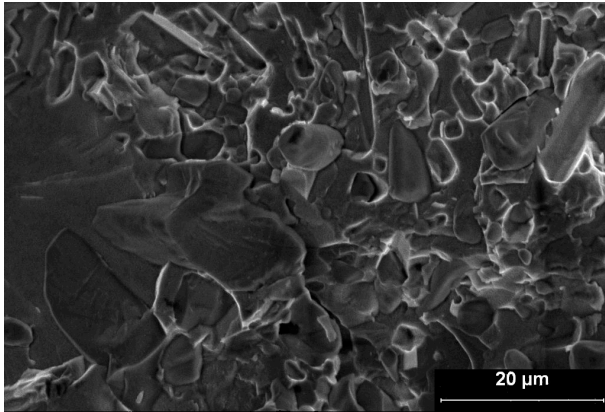


Figura 7. Superficie de fractura de YBaCuO-2 a 300 K, donde se aprecia la decohesión entre granos.

Tabla 1. Resultados obtenidos sobre la nanodureza y la dureza Vickers a 300 K. Carga aplicada, valor medio y error cuadrático medio.

300 K	YBCO-1 (L)	YBCO-2 (L)	YBCO-1 (T)	YBCO-2 (T)
Nanodureza (GPa) 130-160 mN	8.2 ± 0.2	8.8 ± 0.2	8.0 ± 0.1	9.3 ± 0.1
Hv (GPa) 0.98 N	7.5 ± 0.2	5.4 ± 0.2	7.1 ± 0.2	6.4 ± 0.2
Hv (GPa) 9.8 N	5.7 ± 0.2	4.4 ± 0.2	6.1 ± 0.1	5.5 ± 0.1

A escala nano se ha observado que para ambos materiales se muestra mayor valor de dureza en la sección transversal, pero en este caso el material YBaCuO-2 presenta mayor dureza que el material YBaCuO-1. Este resultado se podría explicar si se tiene en cuenta que en el caso de la microdureza, la carga se aplica a una zona más extensa de la superficie del material (Fig. 8), y como consecuencia la dureza corresponde a un grupo de granos y algunos defectos. Por otra parte, en el caso de la nanodureza se aplica menos carga y por lo tanto, la huella de la punta Berkovich es un orden de magnitud más pequeña que el tamaño del grano. De esta manera, el ensayo de nanoindentación permite estudiar la dureza de granos individuales del superconductor YBaCuO, mientras mediante la dureza Vickers se determina la dureza de parte de la microestructura global (defectos, poros, adhesión entre granos) del mismo material. Por lo tanto se puede decir que en el caso del YBaCuO-1 existe una mejor adhesión entre los granos superconductores, mientras el YBaCuO-2 presenta granos mejor texturados.

Finalmente, aunque los resultados obtenidos de estos dos ensayos son diferentes, se consigue información complementaria para la caracterización de los materiales. Al aumentar la carga aplicada, se observa un descenso de la dureza Vickers tanto a temperatura ambiente, como a 77 K. Este efecto es consecuencia del mayor daño que se produce al material (descohesión de

los granos y rotura de las láminas superconductoras) con el aumento de la carga aplicada.

Tabla 2. Resultados obtenidos sobre la dureza Vickers a 77 K. Carga aplicada, valor medio y error cuadrático medio.

77 K	YBCO-1 (L)	YBCO-2 (L)
Hv (GPa) 0.98 N	9.6 ± 1.0	14.1 ± 2.0
Hv (GPa) 9.8 N	8.1 ± 0.5	12.7 ± 0.7

A temperatura de servicio (Tabla 2) la dureza Vickers aumenta significativamente para ambos materiales resultando un 50% más alta que a 300 K. Asimismo, a 77 K el YBaCuO-2 presenta mayor dureza que el YBaCuO-1, es decir, lo contrario de lo que sucede a temperatura ambiente. Este efecto se podría también justificar por la formación de cristales de hielo.

Se realizó un estudio de las superficies ensayadas mediante microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido. Se observa que la propagación de las grietas se realiza preferentemente en dirección paralela a los granos y a través de la interfase (Fig. 8). Asimismo, las superficies con alta cantidad de Y-211 presentaron desviación de la propagación de las grietas, porque se propagan bordeando la fase Y-211 y no atravesándola, debido a su mayor dureza [8].

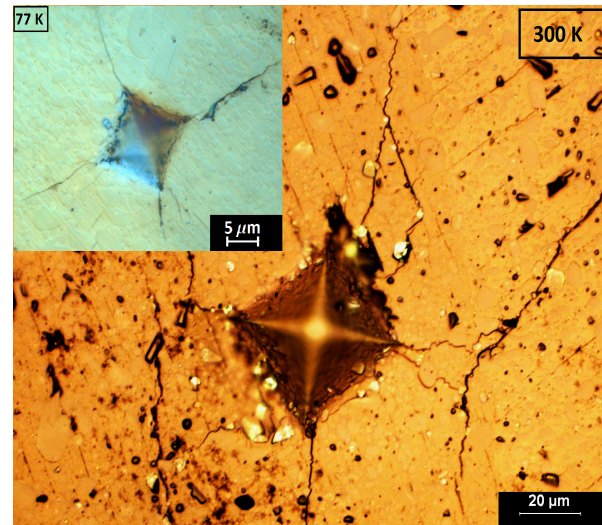


Figura 8. Indentación a 300 K en la sección transversal y a 77 K en la sección longitudinal de YBaCuO-2 aplicando carga de 0.98 N.

### 3.6. Tamaño crítico del defecto semiéptico

Después de la realización de los ensayos mecánicos se calculó el tamaño crítico “ $\alpha$ ” del defecto semiéptico en el ensayo de resistencia de flexión, en función de la tenacidad de fractura y la resistencia de flexión. El defecto semiéptico se obtuvo por la expresión (1) [9].

$$K_{Ic} = 1.29 * \sigma_f * \sqrt{a} \quad (1)$$

En la Tabla 3 se presentan los valores del tamaño crítico obtenidos para ambas temperaturas. Se puede ver que para baja temperatura el valor del tamaño crítico es más pequeño independientemente del material y la dirección de ensayo. En la Figura 9 se puede observar que para el YBaCuO-2, el valor calculado está de acuerdo y corresponde al tamaño semielíptico de defectos que se han obtenido experimentalmente. Lo mismo sucede para el material YBaCuO-1, relacionando los defectos microestructurales y las propiedades macroscópicas.

Tabla 3. Valor calculado del tamaño crítico del defecto semielíptico en la superficie del material ensayado.

	YBCO-1 (T1) $\alpha$ ( $\mu\text{m}$ )	YBCO-1 (T2) $\alpha$ ( $\mu\text{m}$ )	YBCO-2 $\alpha$ ( $\mu\text{m}$ )
300 K	1700.0	240.0	243.8
77 K	166.9	158.7	60.0

Se puede además ver en la Tabla 3, que a temperatura ambiente el YBaCuO-1 presenta el mayor valor del defecto crítico y eso sucede porque cerca de este defecto existen zonas del material mal sinterizado y otros pequeños defectos que contribuyen a un alto valor de tamaño. Este resultado está de acuerdo con los resultados obtenidos de los ensayos de resistencia a flexión, donde el YBaCuO-1 300 K presenta una baja resistencia.

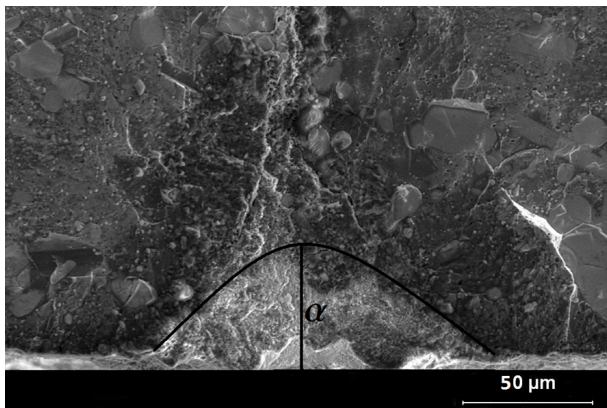


Figura 9. El tamaño del defecto semielíptico en la superficie de fractura de YBaCuO-2 a 77 K. El tamaño es muy parecido al valor calculado.

#### 4. CONCLUSIONES

Se ha estudiado la microestructura y el comportamiento mecánico de dos materiales masivos de YBCO a 300 K y a baja temperatura. Las conclusiones más relevantes se presentan en la siguiente párrafo.

Ambos materiales, presentan un aumento de su resistencia a flexión a 77 K, debido a la formación de cristales de hielo, que cierran pequeños defectos. La tenacidad de fractura del YBaCuO-1 (dirección T2) y del YBaCuO-2, se mantiene casi constante con el descenso de la temperatura, porque la fractura está controlada por la interfase. Por otro lado, para el YBaCuO-1 (dirección T1) la fractura está controlada

principalmente por la fractura de los granos superconductores que se fragilizan con el descenso de la temperatura. Asimismo, el YBaCuO-1 presenta a 300 K mayor dureza Vickers por la mejor adhesión entre los granos. Sin embargo, a 77 K y a escala nano la dureza del YBaCuO-2 es mayor, porque los granos están mejor texturados y porque el YBaCuO-1 presenta mayor cantidad de microgrietas. Por último, el material YBaCuO-2 presenta mejor comportamiento mecánico a la temperatura de servicio y se podría mejorar, si se pudiera controlar la adhesión entre los granos y el tamaño de los defectos durante el procesado.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer la financiación del Ministerio de Economía y Competitividad de España (MAT2009-13979-C03-02, DSD00C-06-1410) y de la Comunidad de Madrid (S-S2009/MAT-1585).

#### REFERENCIAS

- [1] S. Timoshenko, Gleason H. MacCullough, Strength of Materials, D. Van Nostrand Company, 3<sup>rd</sup>. Ed. 1955.
- [2] Guinea, G., Pastor, J. Y., Planas, J., Elices, M., International Journal Fracture, 89, pp. 103-116, 1998.
- [3] W. C. Oliver, G. M. Pharr, J. Mater. Res. 7, pp. 1564-1583, 1992.
- [4] Roa, J. J., E. Jiménez-Piqué, X. G. Capdevila, M. Segarra, Journal of the European Ceramic Society, 30, pp.1477-1482, 2010.
- [5] Roa, J. J., Dias, F. T., Martinez, M., Padilla, J. A., Segarra, M., Journal of the European Ceramic Society, 32, pp. 425-431, 2012.
- [6] Rocco, C., Planas, J., Guinea, G. V., Elices, M., Fracture mechanics of concrete structures, Sets and Zeitlinger, pp. 411-416, 2001.
- [7] Planas, J., Maturana, P., Guinea, G. V., Elices, M., Advances in Fracture Research ICF7, Pergamon Press, Oxford, 1989.
- [8] Roa, J. J., Capdevila, X. G., Martinez, M., Espiell, F., Segarra, M., Nanotechnology 18, 385701/1-385701/6, 2007.
- [9] Lawn Brian, Fracture of Brittle Solids- Second Edition, Cambridge Solid State Science Series, 1993.