

## Microscheuren in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>-keramiek

**Citation for published version (APA):**

Severin, J. W., & With, de, G. (1988). Microscheuren in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>-keramiek. *KGK, Tijdschrift voor Klei, Glas en Keramiek*, 9(5), 122-125.

**Document status and date:**

Gepubliceerd: 01/01/1988

**Document Version:**

Uitgevers PDF, ook bekend als Version of Record

**Please check the document version of this publication:**

- A submitted manuscript is the version of the article upon submission and before peer-review. There can be important differences between the submitted version and the official published version of record. People interested in the research are advised to contact the author for the final version of the publication, or visit the DOI to the publisher's website.
- The final author version and the galley proof are versions of the publication after peer review.
- The final published version features the final layout of the paper including the volume, issue and page numbers.

[Link to publication](#)

**General rights**

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal.

If the publication is distributed under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license above, please follow below link for the End User Agreement:

[www.tue.nl/taverne](http://www.tue.nl/taverne)

**Take down policy**

If you believe that this document breaches copyright please contact us at:

[openaccess@tue.nl](mailto:openaccess@tue.nl)

providing details and we will investigate your claim.

# Microscheuren in $YBa_2Cu_3O_x$ -keramiek

## Samenvatting

Bulk materiaal van het recent ontdekte supergeleidende materiaal  $YBa_2Cu_3O_x$  blijkt een groot aantal microscheuren te bevatten. Deze beïnvloeden in hoge mate het mechanische gedrag, het zuurstoftransport door het materiaal en de chemische stabiliteit.

## Summary

Bulk material of the recently discovered superconducting material  $YBa_2Cu_3O_x$  contains a large number of microcracks. These cracks have a substantial influence on the mechanical behaviour, the oxygen transport through the material and the chemical stability.

## 1. Inleiding

Het recent ontdekte supergeleidende Y-Ba-Cu-oxide heeft een aantrekkelijke, hoge kritische temperatuur boven het kookpunt van vloeibaar stikstof. Dit is een gunstige primaire eigenschap. Uit het volgende zal echter blijken dat

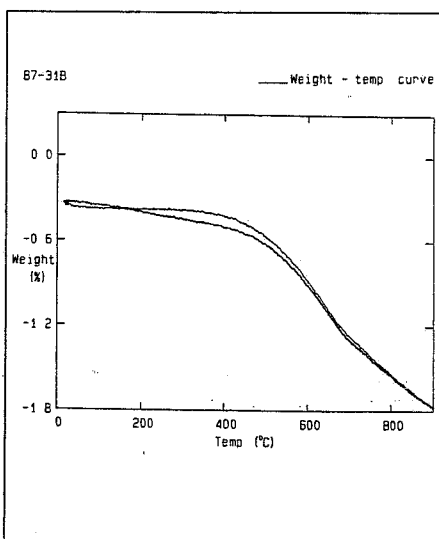


Fig. 1: Afhankelijk van 123-evenwichts-zuurstofgehalte van de temperatuur in zuurstofatmosfeer. Een gewichtsverlies van 1,5% komt overeen met een verandering in zuurstofgehalte  $x$  van bijv. 7 naar 6,5.

secundaire eigenschappen en met name het mechanisch gedrag een beslissende rol kunnen spelen in de toepasbaarheid van het keramische supergeleidende materiaal.

De chemische formule voor de nieuwe supergeleider is  $YBa_2Cu_3O_x$ , waarbij de waarde van  $x$ , het zuurstofgehalte van de verbinding, afhangt van de partiële zuurstofdruk in de omgeving en van de temperatuur. Deze verbinding wordt algemeen aangeduid als de 123-verbinding. In figuur 1 is het gewicht als functie van de temperatuur van een stukje 123-materiaal weergegeven, zoals gemeten met thermogravimetrische analyse. Een gewichtsverlies van ongeveer 1,5% komt overeen met een afname van  $x$  van b.v. 7 naar 6,5. Dit zuurstofgehalte heeft grote invloed op de supergeleidende eigenschappen van de 123-verbinding. Alleen voor  $x$  groter dan 6,7 à 6,8 heeft de verbinding een  $T_c$  van boven de 90 K. Een voorbeeld van zo'n

overgang van de metallisch geleidende naar de supergeleidende toestand is te zien in figuur 2. In figuur 3 is de eenheidscel van de 123-verbinding afgebeeld voor een  $x$ -waarde van 7. De zuurstofvacatures bevinden zich in dit geval op een geordende manier in het Y vlak en op de b-as. Daardoor zijn de a- en b-assen niet equivalent en is de structuur orthorhombisch.

Bij hoge temperatuur, zeg boven 600°C, en bij 1 atmosfeer  $O_2$  is het zuurstofgehalte laag en is die ordening niet meer aanwezig. De structuur is dan tetragonaal (1). De lagere symmetrie die gevolg is van de ordening van zuurstofvacatures bij hoge  $x$ , leidt tot anisotropie in een aantal eigenschappen van de verbinding. Zo blijkt de kritische stroom in het a-b vlak vijf keer zo groot te zijn als in de richting loodrecht daarop. De uitzettingscoëfficiënten langs de drie assen verschillen aanzienlijk (2) en tenslotte hebben we ook aanwijzingen dat de scheurweerstand in het a-b of 110-vlak lager is dan langs de a- en b-assen.

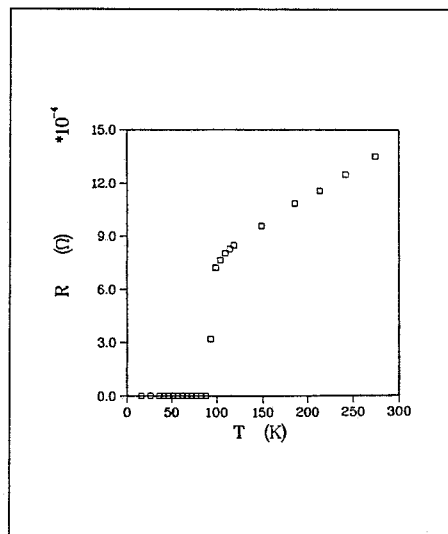


Fig. 2: Afhankelijkheid van de elektrische weerstand met de temperatuur. Bij 90 K verandert het weerstandsgedrag van metallisch in supergeleidend.

Een nadeel van het 123-materiaal is verder dat het erg snel aangetast wordt door water.

## 2. Werkwijze

123-Poeder werd bereid door middel van een vaste-stof diffusie reactie bij 950°C,

J.W. Severing en G. de With\*

Philips Natuurkundig Laboratorium  
Postbus 80000  
5600 JA Eindhoven

\*: ook verbonden aan het Centrum voor Technische Keramiek (CTK), Technische Universiteit Eindhoven.

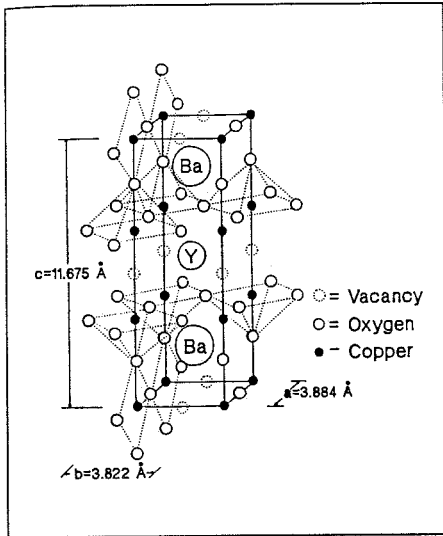


Fig. 3: Kristalstructuur van de orthorhombische 123-verbinding.

uitgaande van  $Y_2O_3$ ,  $CuO$  en  $Ba(NO_3)_2 \cdot 8H_2O$ . Ook werd soms uitgegaan van gesproei-droogde nitraatmengsels. Na malen werd

het poeder eerst geperst in een matrijs en vervolgens isostatisch bij 1, 4, 8, of 20 kbar. Na 2 uur sinteren bij  $975^\circ C$  werd materiaal verkregen met een relatieve dichtheid die, afhankelijk van de eerder aangelegde isostatische persdruk, varieerde van 87 tot 93%. De gemiddelde korrelgrootte nam met toenemende relatieve dichtheid, toe van 10 tot  $25 \mu m$ . De preparaten waren eenfasig voor zover met Röntgendiffractie na te gaan.

In figuur 4 is van een van de preparaten een microstructuurfoto met enkele microscheuren te zien. Op de microstructuurfoto met de kleine indentatie in figuur 5 is rechtsonderaan ook een microscheur te zien, onafhankelijk van de indentatie. De aanwezigheid van microscheuren zal belangrijk blijken te zijn voor de rest van het werk.

Met behulp van Vickers indentaties werd de hardheid als functie van de relatieve dichtheid gemeten. Daarnaast werd aan het dichtste preparaat de hardheid als functie van de indentatiebelasting geme-

ten. Ook als functie van de relatieve dichtheid werden elasticiteitsmetingen met de puls-echo techniek uitgevoerd. Scheurweerstand en sterkte werden gemeten met behulp van de drie-punts buigmethode aan preparaten met een relatieve dichtheid van 92% en met een korrelgrootte van  $25 \mu m$ . Daarbij werd onderscheid gemaakt tussen preparaten die gesinterd werden met een opwarm- en afkoelnelheid van  $100^\circ C/uur$  en van  $30^\circ C/uur$ .

### 3. Resultaten en discussie

In tabel 1 staan de resultaten van de hardheidsmetingen. De hardheid bij een belasting van 1 N neemt toe met toenemende relatieve dichtheid of, anders gezegd, met afnemende porositeit. Een merkwaardig verloop heeft de hardheid bij toenemende belasting. Dit werd in verband gebracht met het scheuren en de uitbreking bij indentatie zoals te zien is in figuur 5. Volgens Lwan en Marshall kan voor indentatie een kritische belasting,  $P^*$ , uitgerekend worden (3). Bij een hogere be-

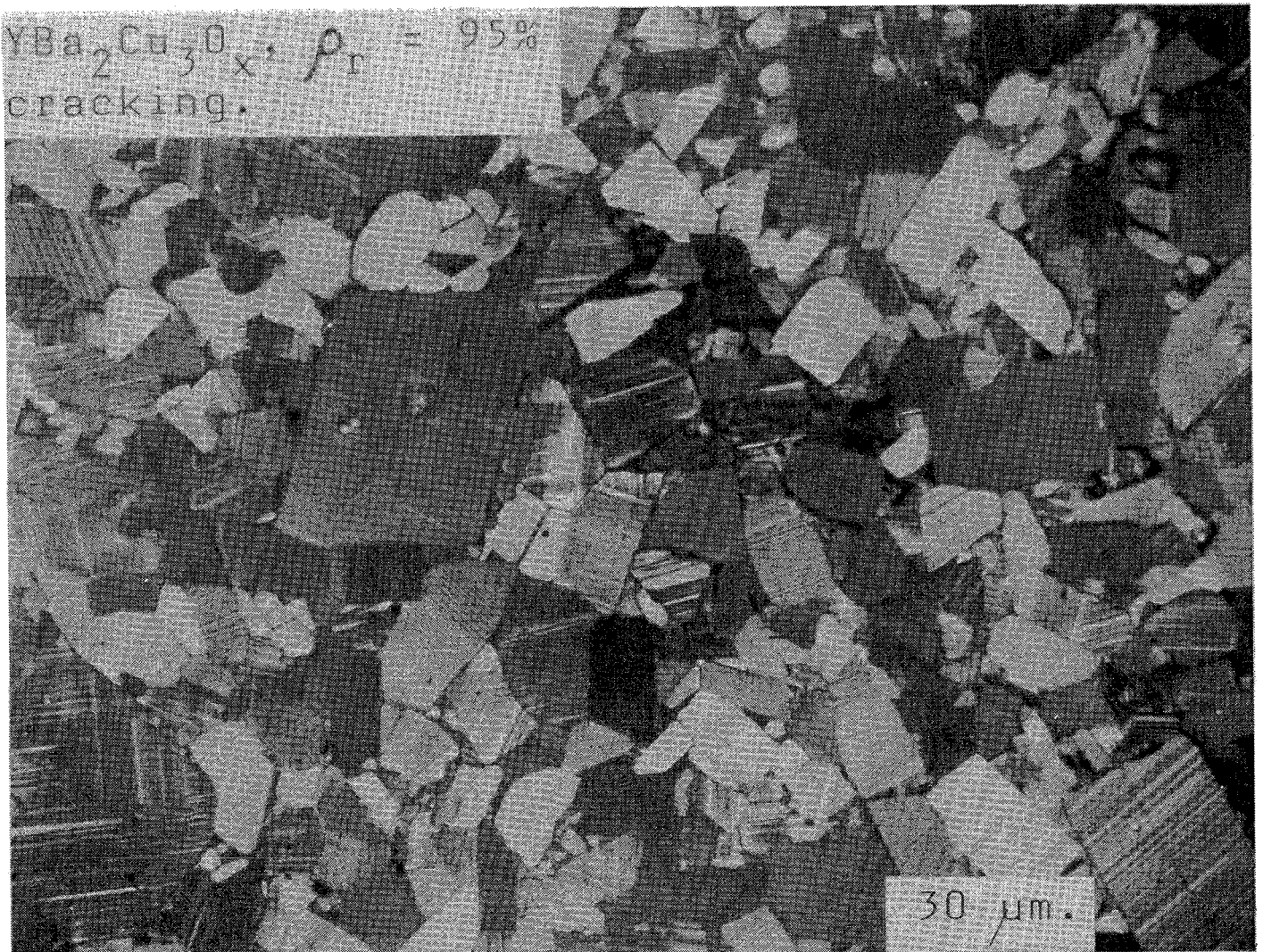


Fig. 4: Microstructuurfoto met scheuren door de korrels heen.

lastig dan deze kritische belasting ontstaan scheuren bij indentatie. Bij de berekening wordt de volgende formule gebruikt

$$P^* = LK_c^4/H^3$$

waarbij  $K_c$  de scheurweerstand en  $H$  de hardheid is. Voor 123-materiaal zijn de relevante waarden  $L = 1,6 \cdot 10^4$ ,  $K_c = 1,2 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  en  $H = 6,0 \text{ GPa}$ . De waarde voor  $L$  is constante die aan verschillende andere materialen bepaald is. De waarde voor  $K_c$  werd bepaald zoals verderop beschreven en voor de hardheid  $H$  werd de intrinsieke waarde gebruikt zoals die gemeten werd bij geen of weinig scheuren. Invullen van deze waarden resulteert in een kritische belasting  $P^*$  van 0,36 N. Bij indentaties met een hogere belasting werden inderdaad scheuren waargenomen.

De hardheid bij een belasting van 0,25 N heeft een afwijkende, hogere waarde en is ook de enige die onder de kritische belas-

ting ligt. Het zal duidelijk zijn dat de aanwezigheid van microscheuren uitbreking bij indentatie in de hand werkt.

In tabel 1 zijn Young's moduli van dezelfde vier preparaten gegeven. Het valt op dat er geen significant verband tussen de relatieve dichtheid en de elasticiteit blijkt te zijn. Verder valt een grote discrepantie op bij het vergelijken van de gemeten Young's moduli met literatuurwaarden die verkregen waren door de verandering van celconstanten te meten als functie van de druk op een poeder (4).

Zoals uit tabel 2 blijkt, leveren deze Young's moduli gecorrigeerd voor de porositeit van het keramiek, voor andere materialen zoals  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en  $\text{BaTiO}_3$ , binnen ongeveer 10% overeenkomende waarden op. Voor het 123-materiaal echter bedroeg de gemeten waarde slechts zo'n 30% van de uit de celconstanten bepaalde Young's modulus. Bij gegeven porositeit dragen microscheuren relatief sterk bij aan de vor-

ming van vrij inwendig oppervlak, waardoor de lage elasticiteit tenminste gedeeltelijk verklaard kan worden.

De scheurweerstand en sterkte werden gemeten aan twee typen preparaten. Het type preparaat was relatief snel, met  $100^\circ\text{C}/\text{u}$ , opgewarmd en afgekoeld tijdens de temperatuurbehandeling. Het andere type preparaat was opgewarmd met  $50^\circ\text{C}/\text{u}$  en afgekoeld met  $30^\circ\text{C}/\text{u}$ . De gemeten waarden zijn weergegeven in tabel 3. De langzaam opgewarmde en afgekoelde preparaten hadden een wat hogere  $K_c$  en een aanzienlijk hogere sterkte. De  $K_c$  waarden van de snel opgewarmde en afgekoelde preparaten vielen in twee groepen uiteen.

Preparaten uit de groep met lagere  $K_c$  waarden hebben op het breukoppervlak donkere plekkjes. Op de SEM foto's in figuur 6 is het verschil tussen het regelmatige, grijze breukoppervlak en het ruwe breukoppervlak op de donkere plekken te zien. De regelmatige breuk is zowel door de

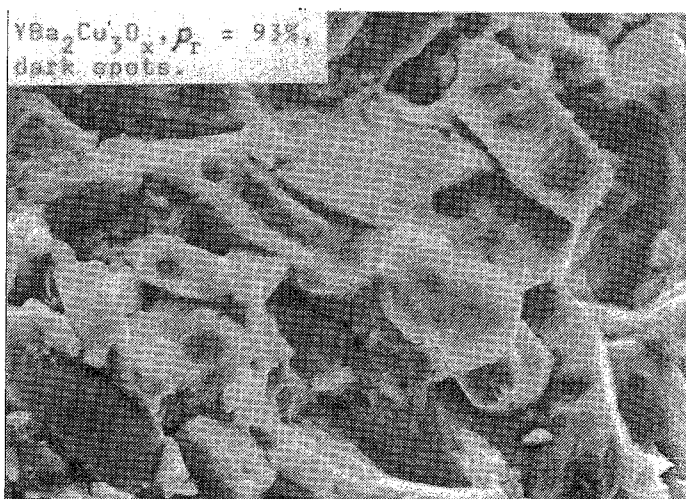
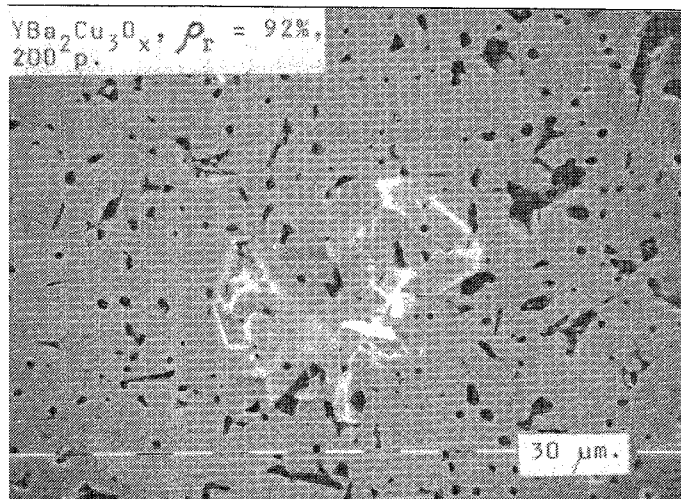
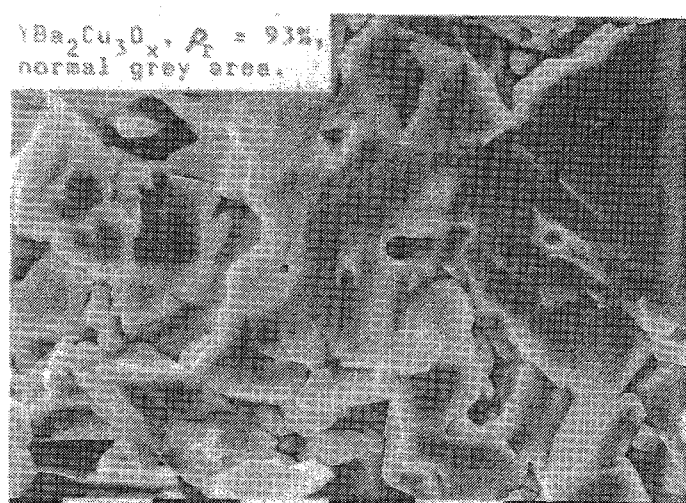
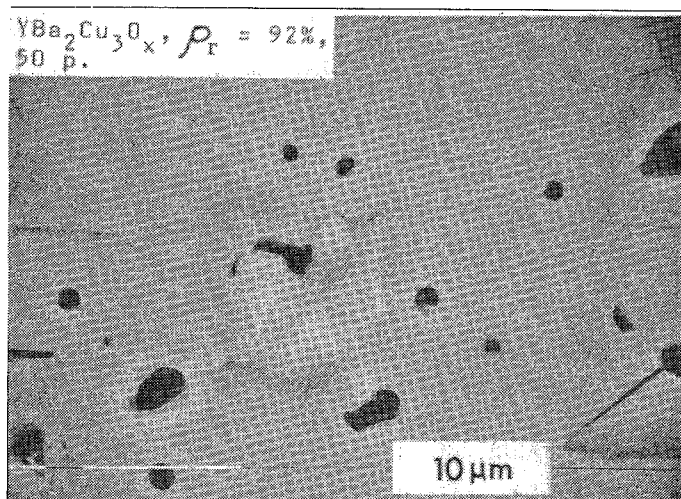


Fig. 5: Scheuren en uitbreking bij hardheidsindentaties. Bij een lagere belasting van 0,5 N treedt minder uitbreking op. (a). Rechtsonderaan deze foto is een openstaande korrelgrens te zien.

Fig. 6: SEM foto's van breukoppervlakken. Op het regelmatige grijze gebied op foto A is de breuk hoofdzakelijk door de korrels heen terwijl op de donkere plekken op foto B breuk langs de korrelgrenzen heeft plaatsgevonden.



**Tabel 1. Meetresultaten "snel" gekoelde monsters.**

| nr. | r.d. | k.g.  | E (GPa) | v     | H (GPa) | s (GPa) | tam d |
|-----|------|-------|---------|-------|---------|---------|-------|
| 1   | 87.2 | 4-10  | 105     | 0.262 | 2.8     | 0.3     | 0.24  |
| 2   | 89.5 |       | 102     | 0.287 | 3.8     | 0.3     | 0.33  |
| 3   | 91.3 |       | 105     | 0.255 | 4.2     | 0.4     | 0.25  |
| 4   | 93.0 | 10-24 | 112     | 0.250 | 6.0*    | 0.6*    | 0.25  |
|     |      |       |         |       |         | 4.6*    | 0.5*  |
|     |      |       |         |       |         | 4.8*    | 0.3*  |
|     |      |       |         |       |         | 4.6*    | 0.2*  |

r.d. : relatieve dichtheid  
 k.g. : korrelgrootte  
 E : Young's modulus  
 tan d : Verlies tangens bij 10 MHz longitudinale golfsnelheid

\* : Gemeten bij resp. 0.25, 0.5 1.0 en 2 N belasting  
 v : Poisson verhouding  
 H : Vickers hardheid  
 s : Standaarddeviatie

korrels als langs korrelgrenzen gelopen. Op de onregelmatige delen heeft breuk voornamelijk langs korrelgrenzen plaatsgevonden. Een mogelijke verklaring is dat water via de microscheuren in het materiaal is binnengedrongen, waardoor daar korrelgrenzen werden aangetast.

Microscheuren ontstaan als gevolg van spanningen. Die spanningen kunnen veroorzaakt worden door een volumeverandering bij een faseovergang of door anisotropie in de thermische uitzetting. Dit laatste effect is groter naarmate de korrels groter zijn. Een kritische facetgrootte, dat wil zeggen een facetgrootte waarboven microscheuren optreden, kan berekend worden uit een balans tussen opgeslagen elastische energie en scheurenergie. De uitdrukking voor de kritische facetgrootte ziet er als volgt uit:

$$f^* = Cg/E(\Delta\alpha\Delta T)^2$$

Waarbij:

- f\* = Kritische facetgrootte
- g = Korrelgrensenergie
- $\Delta\alpha$  = Verschil in uitzettingscoëfficiënten
- $\Delta T$  = Temperatuurtraject
- E = Young's modulus
- C = Constante

Verskillende auteurs maken een verschillende schatting voor C. Een conservatieve schatting gebaseerd op een model dat een realistisch verloop van spanningen aan de korrelgrenzen aanneemt is, gegeven door Davidge (5):

$$C = 88(1 - \nu^2)^2$$

waarbij  $\nu$  de dwarscontractie - of Poisson constante is. Voor de andere parameters kunnen de volgende waarden geschat worden:

$$\Delta\alpha = 20 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1} \text{ (ref. 2)} \quad \Delta T = 600 \text{ K} \quad \nu = 0.25$$

$$g = 1 \text{ J/m}^2 \quad E = 300 \text{ GPa (ref. 4)}$$

Hieruit resulteert een kritische facetgrootte van 3  $\mu\text{m}$ . Omdat de korrels in onze monsters steeds groter waren, kunnen microscheuren als gevolg van anisotrope uitzetting inderdaad verwacht worden. Van microstructuurfoto's en uit metingen van mechanische eigenschappen werden dus al sterke aanwijzingen verkregen omdat microscheuren aanwezig zijn in het gesinterde materiaal. Om nu deze aanwijzingen te bevestigen werd met behulp van kwikintrusie en stikstofadsorptie het inwendig specifiek oppervlak bepaald. Beide metingen gaven te zien dat het gesinterde 123-materiaal een inwendig oppervlak van 1,2  $\text{m}^2/\text{g}$  heeft. Bij een relatieve dichtheid van 90% en een poriestaal van enkele micrometers kan slechts een of twee procent van dat inwendig oppervlak aan de normale porositeit toegeschreven worden. Bovendien bleek uit de porositeitsmetingen dat de meeste scheuren ongeveer 100 Angstrom breed zijn, en die zijn dus op de microstructuurfoto's niet meer te zien. Om een indicatie te geven van de mate waarin de scheuren voorkomen, het bo-

**Tabel 2. Vergelijking elasticiteitsmoduli**

| Materiaal               | $E_u$ (GPa) | $E_c$ (GPa) |
|-------------------------|-------------|-------------|
| $\text{Al}_2\text{O}_3$ | 400         | 380         |
| $\text{BaTiO}_3$        | 109         | 112         |
| 123-mat.                | 105         | 296         |

$E_u$  = ultrasoon bepaalde elasticiteitsmodulus  
 $E_c$  = uit compressie bepaalde

vengenoemde inwendig oppervlak is vergelijkbaar met wat verkregen wordt als men het materiaal in plakjes van een micrometer dikte zou snijden.

## 4. Consequenties

De aanwezigheid van microscheuren in dit materiaal heeft een aantal negatieve consequenties. Zoals eerder besproken is het een oorzaak van slechte mechanische eigenschappen.

Daarnaast zijn de microscheuren ook, op z'n minst gedeeltelijk, verantwoordelijk voor de relatief lage kritische stroomdichtheid in het bulk-123 materiaal. Wat dit betreft is ook de textuur van invloed zoals gebleken bij werk aan dunne 123-lagen. Het grote inwendige oppervlak dat door de scheuren gevormd wordt is een gemakkelijk aangrijpingspunt voor reactie van het materiaal met water uit de lucht. De chemische stabiliteit, die intrinsiek toch al gering is, wordt hierdoor nog verder verzwakt. Het lijkt dus wenselijk scheurvrij 123-keramiek te maken, door een kleinere korrelgrootte of door textuur in het materiaal. Heet geperste 123-pilletjes met een getextureerde microstructuur bleken echter geen supergeleidende overgang te laten zien. Dit wordt verklaard door dat het materiaal tijdens het afkoelen juist door het ontbreken van microscheuren niet genoeg zuurstof kon opnemen. Met Röntgen analyse werd ook een tetragonale fase aangetroffen.

De enige mogelijkheid die wij zien is het verdichten bij een voldoende hoog zuurstofgehalte, zodat  $\text{O}_2$  opname achteraf niet meer noodzakelijk is. Dit lijkt nu echter nog erg gecompliceerd.

## Referenties

1. F. Izumi et al., Jap. J. Appl. Phys. 26, 1987, L649.
2. W. Wong-Ng en L.P. Cook, Adv. Ceram. Mat. 2, 624, 1987.
3. B.R. Lawn, en D.R. Marshall, J. Amer. Ceram. Soc. 62, 347, 1979.
4. S. Block, G.J. Piermarini, R.G. Munro, en W. Wong-Adv. Ceram. Mater. 2, 640, 1987
5. R.W. Davidge, Acta Met. 29, 1695, 1981

**Tabel 3. Scheurweerstand en sterkte**

| afkoelen | $K_c$ (Mpa.m <sup>1/2</sup> ) | $S_1$ (MPa) |
|----------|-------------------------------|-------------|
| snel     | 1.21                          | 86          |
|          | 0.87*                         |             |
| langz.   | 1.40                          | 117         |

\*Preparaten met donkere plekje op het breukoppervlak.