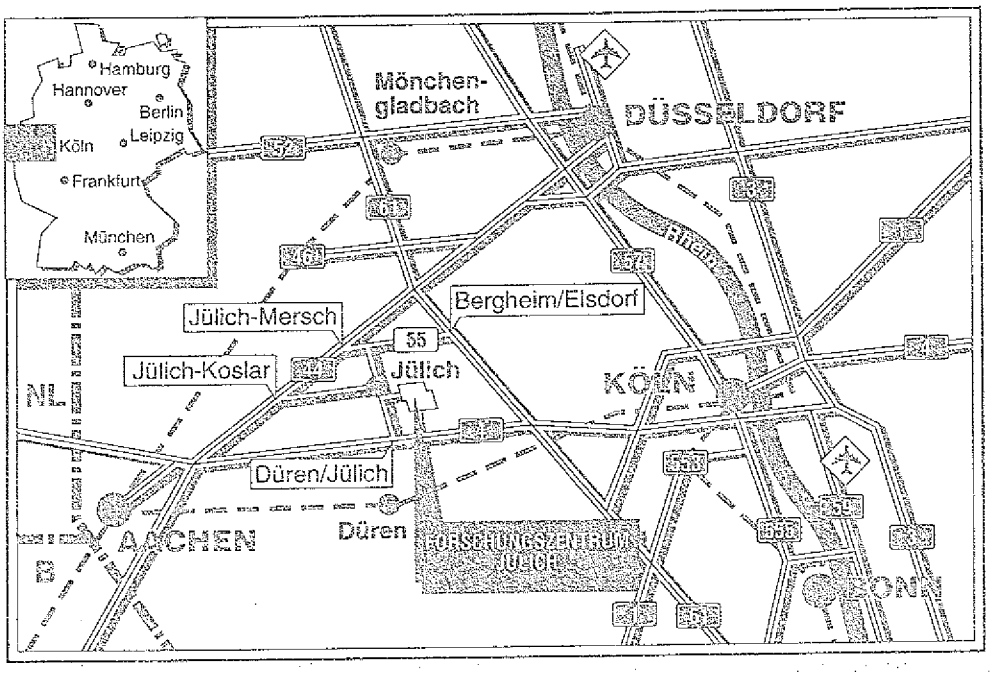
FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH KFA

Institut für
Angewandte Werkstofforschung

Herstellung und HIP-Nachbehandlung des keramischen Supraleiters $YBa_2Cu_3O_{7-x}$

Axel Wilhelm von Stumberg



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 2464
ISSN 0366-0885
Institut für Angewandte Werkstofforschung Jül-2464
D 82 (Diss. T.H. Aachen)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
Postfach 1913 · D-5170 Jülich · Bundesrepublik Deutschland
Telefon: 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · Telex: 833556-70 kfa d

Herstellung und HIP-Nachbehandlung des keramischen Supraleiters $YBa_2Cu_3O_{7-x}$

Axel Wilhelm von Stumberg

Herstellung und HIP Nachbehandlung des keramischen Supraleiters $YBa_2Cu_3O_{7-X}$

von

Axel Wilhelm von Stumberg

Kurzfassung

In dieser Arbeit wird eine reproduzierbare Herstellung von Pulvern, Preßlingen und Sinterkörpern des neuen keramischen Supraleiters als Vorraussetzung für das Heißisostatische Pressen erarbeitet. Die durchgeführten Versuche behandeln unterschiedliche Kapseltechniken, Kupfer-, Glas- und Silberkapseln, und deren Wirkung beim Verdichten des Supraleiters. Das Verhalten des Supraleiters bei erhöhtem Sauerstoffdruck wird gesondert untersucht. Die Möglichkeiten und Grenzen des Heißisostatischen Pressens bei der Verdichtung des keramischen Hochtemperatursupraleiters (HTSL) werden anhand einiger Parameterstudien näher beschrieben und das Verfahren optimiert.

INHALTSVERZEICHNIS

A. Einleitung

1. Allgemeines

Das Phänomen "Supraleitung" fand Kamerlingh Onnes kurz nach der erfolgreichen Verflüssigung von Helium zur Kühlung von Quecksilber bei 4.2 Kelvin /Onn 14/. Über 50 Jahre Grundlagenforschung waren erforderlich, bevor technische Anwendungen, wie riesige Magnetwicklungen für die Hochenergiephysik, Kernfusionsreaktoren, Medizintechnik und hochempfindliche supraleitende Sensoren und Detektoren (SQUIDs) für die Kryoelektronik, möglich wurden. Die höchste supraleitende Sprungtemperatur bei intermetallischen Verbindungen von 23.3 Kelvin wurde 1973 an Niob-Germanium (Nb_3Ge) erreicht /Wols 87/ /Olse 87/.

Nach der Entdeckung der oxidischen Hochtemperatur-supraleitung mit einer Übergangstemperatur von T_c=30K durch K.A. Müller und J.G. Bednorz /Bedn 86/ verstärkten die Forschungslaboratorien in aller Welt ihre Aktivitäten. Die Wissenschaftler Bednorz und Müller vom IBM Forschungslaboratorium Rüschlikon bei Zürich erhielten für den Supraleiter $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ den Nobelpreis für Physik. Den Durchbruch brachte eine Gruppe unter der Leitung von Paul Chu der Universität Housten /Wu 87/ mit dem Supraleiter $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ und einer Sprungtemperatur von 92 K. Es wurde erstmals möglich Supraleiter mit billigerem flüssigem Stickstoff zu kühlen. Dies erklärt die enorme Bedeutung dieser Entdeckung für viele potentielle Anwendungsbereiche und die Aufmerksamkeit in Industrie, Wissenschaft und Politik. Zum anderen wurde die gültig anerkannte Theorie der Supraleitung von J. Bardeen, L.N. Cooper und J.R. Schrieffer (BCS Theorie) /Bard 57/ in Frage gestellt, da eine obere Grenze der Sprungtemperatur von etwa 40K erwartet wurde.

Diese neuen spröden Keramiken weisen ein pöröses, körniges Sintergefüge auf, das ihre Anwendung in vielen Bereichen problematisch macht. Der Perovskitkristall ist

bei Feuchtigkeit und Wasser chemisch unbeständig /Kita 87/ /Garl 88/ /Kuma 88/. Weiterhin ist das polykristalline Material stark vom Sauerstoffgehalt abhängig: Entzieht man durch Erhitzen den Sauerstoff, entsteht eine halbleitende, nicht supraleitende Verbindung. Die starke Richtungsabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit kann durch den Aufbau der geschichteten Kristallstruktur erklärt werden. Der Stromfluß parallel zu den kristallographischen Schichten ist um etwa eine Größenordnung höher als senkrecht zu ihr /Mann 80/. In Hinblick auf eine vermehrte Anwendung in Forschung und Industrie, müssen über alternative Herstellungs- und Nachbehandlungsverfahren einige Eigenschaften der Supraleitung verbessert werden /Riet 87//Apfe 87/ /Ding 87/.

2. Zielsetzung

Das Heißisostatische Pressen (HIP) ist nur eines von vielen fertigungstechnischen Formgebungsverfahren für pulverförmige Werkstoffe. Mit steigenden Anforderungen an die Werkstoffeigenschaften kommt das HIP-Verfahren häufiger zum Einsatz. Der HIP-Prozeß besteht in dem Aufbringen eines allseitig gleich stark (isostatisch) wirkenden Gasdruckes auf einen beliebig geformten Körper bei Temperaturen bis 2200°C und Gasdrücken bis zu 400 MPa. HIP kann als eine druckbeschleunigte Verdichtung betrachtet werden /Buch 88/. Die Temperaturen liegen dabei oft weit unterhalb der Solidustemperatur.

Der Supraleiter $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ gibt bei höheren Temperaturen und in Normalatmossphäre zunächst Sauerstoff ab. Bei geringem Sauerstoffdruck wandelt er sich zu benachbarten, nicht supraleitenden Phasen um. In einer Heißisostatischen Presse kann bei hohen Gasdrücken und Temperaturen der Supraleiters stabilisiert und gleichzeitig zu hohen Dichten gepreßt werden. Der hohe Druck und die hohe Sauerstoffkonzentration verhindern die Sauerstoffabgabe der Supraleiterkeramik. Gleichzeitig wird ein dichter polykristalliner

Formkörper hergestellt.

Ziel der Arbeiten ist die Herstellung eines dichten, einphasigen, homogenen Supraleiters mit verbesserten supraleitenden Eigenschaften, wie hohe Sprungtemperatur und hohe Stromtragfähigkeit im Magnetfeld und hoher mechanischer Festigkeit.

3. Vorgehen

In dieser Arbeit wurde eine reproduzierbare Herstellung von Pulvern, Preßlingen und Sinterkörpern des neuen keramischen Supraleiters als Vorraussetzung für das Heißisostatische Pressen erarbeitet. Die durchgeführten Versuche behandeln unterschiedliche Kapseltechniken und deren Wirkung beim Verdichten des Supraleiters. Das Verhalten des Supraleiters bei erhöhtem Sauerstoffdruck wurde gesondert untersucht. Die Möglichkeiten und Grenzen des Heißisostatischen Pressens bei der Verdichtung des keramischen Hochtemperatursupraleiters (HTSL) werden anhand einiger Parameterstudien näher beschrieben und das Verfahren optimiert.

B. Grundlagen

1. Grundlagen der Supraleitung

Es werden die physikalischen, elektrischen und kristallographischen Grundlagen der metallischen und der keramischen Supraleiter vorgestellt. Die Besonderheiten des supraleitenden Zustandes werden anhand einiger Experimente beschrieben.

1.1 Die Geschichte der Supraleitung

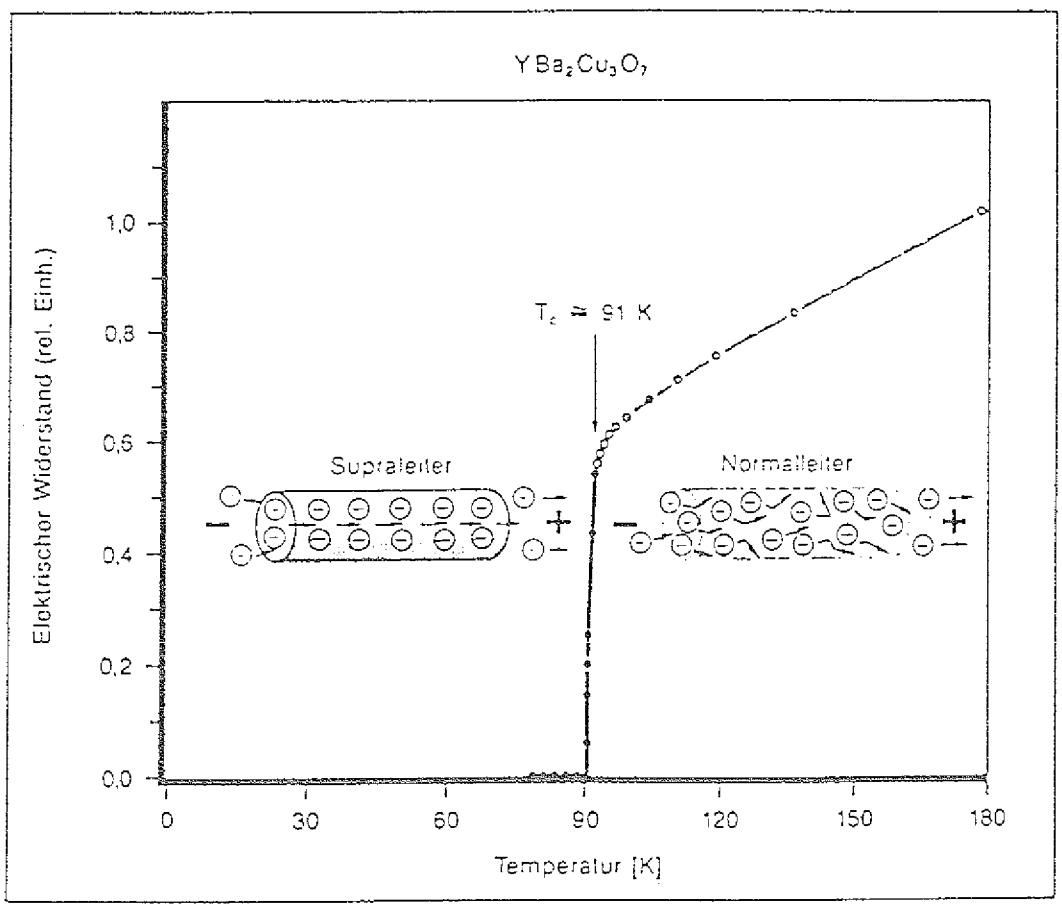


Abb. B1: Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes eines $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ Hochtemperatursupraleiters

Kennzeichnend für einen typischen Supraleiter ist der starke Widerstandsabfall bei einer charakteristischen Temperatur. Unterhalb dieser Temperatur fließen Ströme ohne meßbaren Spannungsabfall (Abb. B1). Dabei sind jedoch die Stromstärken Jc auf einen Maximalwert begrenzt, bei dem gleichzeitig die maximale Stromdichte durch ein Magnetfeld im Bereich des Leiters verringert wird.

Eine weitere wichtige Eigenschaft der Supraleitung fanden die Physiker W.Meissner und R.Ochsenfeld 1933 /Meis 33/. Sobald der supraleitende Zustand abhängig von der Temperatur und dem Magnetfeld erreicht wird, wird das den Leiter durchdringende Magnetfeld aus dem Innern der Leiters verdrängt. Diese neue Eigenschaft (Meissner-Ochsenfeld-Effekt oder Verdrängungseffekt) der magnetischen Induktion B=0 im Innern des Leiters und die Tatsache, daß der Übergang normalleitend nach supraleitend reversibel ist, erklärt eine neue Phase im Sinne der Thermodynamik.
Nach Abb. B2 fanden nun Meissner und Ochsenfeld den gleichen supraleitenden Zustand mit Verdrängungseffekt über die Wege 1 und 2, obwohl bei dem Weg 2 keine Induktionsströme durch ein sich änderndes äußeres Feld auftreten, die als Dauerströme (R=0) das Eindringen der magnetischen Induktion in den Supraleiter verhindern.

Ebenso trat ein weiterer charakteristischer Effekt der Supraleitung bei der Messung der spezifischen Wärme auf. Beim Übergang in den Supraleitungs-Zustand bei der Sprungtemperatur Tc wurde ein Sprung in der spezifischen Wärme beobachtet, ohne daß latente Wärme, wie sie beim Schmelzen eines Stoffes nachgewiesen werden konnte, auftritt. Daher wurde von einem "Phasenübergang 2. Ordnung" gesprochen /Kees 32/.

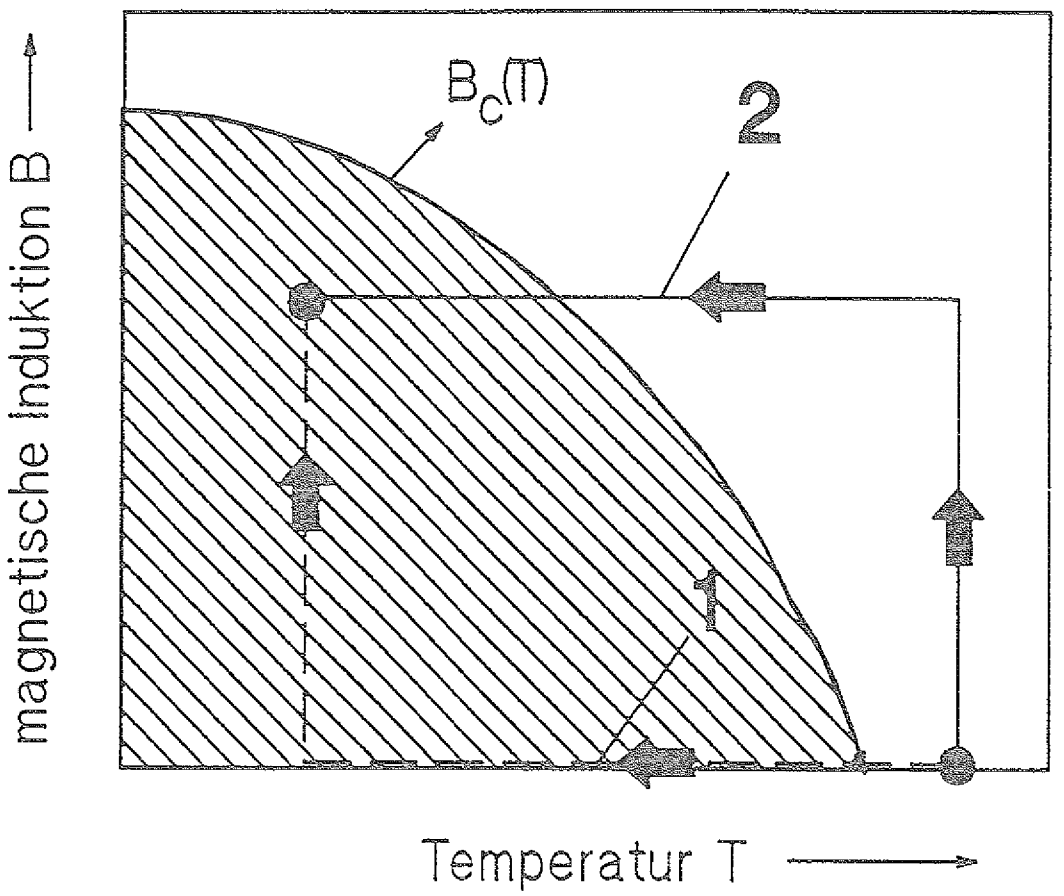


Abb. B2: Zur Bedeutung des Meissner-Ochsenfeld-Effektes

Weitere Forschungen von London, Shubnikov und anderen führten 1950 zu der Theorie von Ginzburg und Landau. Viele Eigenschaften der Supraleitung konnten so erklärt werden /Buck 87/. Bei Untersuchungen des magnetischen Verhaltens an <u>Legierungen</u> wurden zwei kritische Induktionen Bc1 und Bc2 entdeckt. Die Induktion dringt bei dem äußeren Magnetfeld Bc1 in den Supraleiter ein, der aber erst bei Bc2 > Bc1 zerstört wird. Dieser Bereich der Supraleitung mit Bc1 < B < Bc2 wurde "gemischter Zustand" (mixed state) oder auch Shubnikov-Phase genannt(Abb. B3) /Gins 50/.

Ausgehend von diesen Theorien konnte der russische Wissenschaftler Abrikosov 1957 rechnerisch nachweisen, daß in dem Supraleiter 2. Art die Induktion in magnetischen Flußschläuchen vorliegt /Abri 57/. Das Innere des Supraleiters teilt sich auf in eine mikroskopische Struktur von einzelnen Flußschläuchen, bei der jeder Flußschlauch gerade ein Flußquant enthält.

Diese Berechnungen wurden später experimentell bestätigt /Eßma 67/.

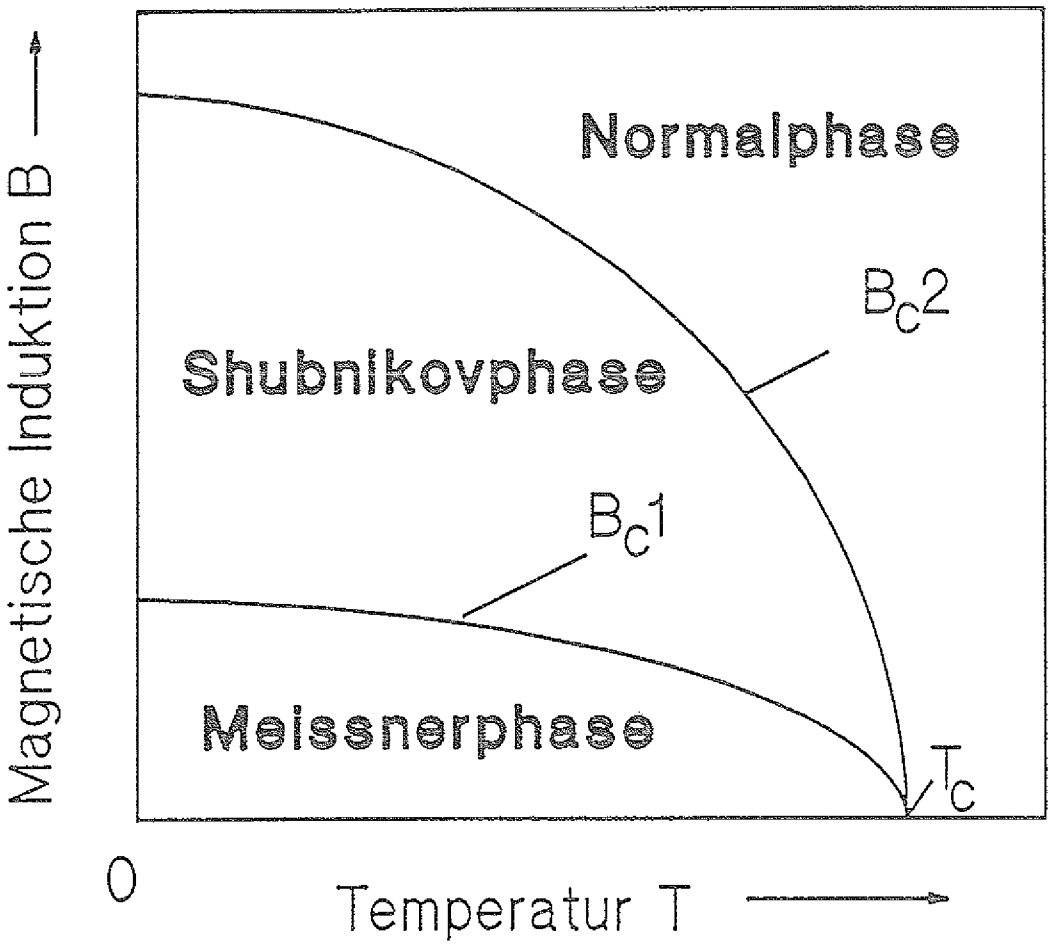


Abb. B3: Phasendiagramm des Supraleiters 2. Art (schematisch)

Fließt in einem Supraleiter 2. Art nun zusätzlich ein elektrischer Strom senkrecht zu dem Magnetfeld, wie das für einen Elekromotor erforderlich ist, so werden die magnetischen Flußschläuche infolge der Lorenzkraft ($B \perp J_c$) seitlich abgedrängt. Durch dieses seitliche Wandern der Flußschläuche kommt es zu Verlusten, die den supraleitende Zustand zerstören. Bei den Arbeiten mit supraleitenden Legierungen wurde erkannt, daß die Flußschläuche an Gitterfehlern, Kristallgrenzen, räumlichen Variationen in der Legierungskonzentration oder kleinen normalleitenden Ausscheidungen gehalten wurden und nicht seitlich abwandern konnten. Diese Haftzentren oder "pinning centers" versuchte man also im Werkstoff einzubauen, um große supraleitende Magnete mit hohen supraleitenden Strömen und hohen Magnetfeldern zu

verwirklichen. In guten Proben sind Werte bis $J_c = 10^5$ A/cm² erreicht worden /Olse 87/.

1957 veröffentlichten J.Bardeen, L.N.Cooper und J.R.Schrieffer eine weitgehend vollständige Theorie für die Supraleitung (BCS-Theorie) /Bard 57/. Die Thoerie geht von einer paarweisen Bindung der Elektronen aus, die bei niedrigen Temperaturen unterhalb T_c durch die Wechselwirkung der Leitungselektronen mit den quantisierten Gitterschwingungen, den Phononen, entstehen. Das heißt, daß infolge der Bewegung der Leitungselektronen durch das Metallgitter die Gitteratome durch Anziehungskräfte angeregt werden. Die angeregte Schwingung (Phonon) wirkt weiter im Kristall auf entferntere Leitungselektronen. Bei bestimmten Gitterschwingungen und einer gewissen Geschwindigkeit der Elektronen korrelieren jeweils 2 Elektronen zu Paaren im Kristall. (Ausdehnung eines Elektronenpaares etwa 10^2-10^3 nm, Abstand zweier Leitungselektronen dagegen etwa 10^{-1} nm /Kohl 89/) Die Korrelation zu Paaren (Cooper pairs) setzt bei der Übergangstemperatur ein und erfaßt mit sinkender Temperatur mehr und mehr Elektronen, man spricht von "Kondensation" der Elektronen. Alle Paare besitzen einen einzigen quantenmechanischen Zustand und können damit durch eine makroskopische Wellenfunktion beschrieben werden. Die Gitterschwingungen (Phononen) sind abhängig von deren Masse. So konnte ein Zusammenhang der Ionenmasse (Isotopenmasse) und der Sprungtemperatur aufgestellt werden $T_c = M^{-1/2}$, was bei den metallischen Supraleitern zu sehr guter Übereinstimmung führte und eine obere Begrenzung der Sprungtemperatur auf $T_c = 40$ K glaubhaft machte /Bard 57/.

Die BCS-Theorie wurde in den folgenden Jahren in vielen Experimenten bestätigt. B.D.Josephson fand einen supraleitenden Gleichstrom zwischen zwei Supraleitern, die durch eine isolierende Schicht getrennt waren /Jose 62/. Dieser Tunnelstrom, der auch von Elektronenpaaren getragen wird, also als Suprastrom ohne elektrischen Widerstand fließt, wird jedoch schon durch kleinste Magnetfelder gestört. Über diesen Tunnelstrom, der ab

einer bestimmten Spannung einsetzt U = A/e (A = halbe Energielücke), konnte eine Lücke im Anregungsspektrum der Elektronen nach der BCS-Theorie bestätigt und quantitativ ausgemessen werden. Vermutet wurde diese Energielücke schon in den 30er Jahren von F.London /Buck 87/.

Weiterhin fand Josephson einen hochfrequenten Wechselstrom in der nichtleitenden Kontaktzone zwischen den Supraleitern mit der Frequenz $v = 2\ e\ U/h$ (e: elektrische Elementarladung, h: Plancksche Konstante, U: anliegende Spannung) und bestätigte damit die BCS-Theorie. Der Josephsen-Effekt dient heute zur Messung von Magnetfeldern, die kleiner sind als ein Milliardstel des magnetischen Erdfeldes. Die als SQUID (Superconducting Quantum Interferenz Device) bezeichneten Sonden werden z.B. zur Messung von Gehirnströmen eingesetzt /Zinn 88/.

Eine weitere wichtige Aussage der BCS-Theorie wurde 1961 bestätigt /Doll 61//Deav 61/. Die Flußschläuche der Supraleiter 2. Art werden jeweils durchsetzt von einem elementaren Flußquant Q_0, das den Wert $Q_0 = h/2e$ und nicht h/e besitzt, da es sich um Elektronenpaare (Cooper pairs) handelt, die ein entropiefreies Kondensat des supraleitenden Zustandes bilden. Die experimentellen Messungen lieferten eindeutig den Wert $h/(2e) = 2\ 10^{-5}$ Tesla m^2 , wie nach der BCS-Theorie zu erwarten war.

1972 erhielten Bardeen, Copper und Schrieffer endlich den Nobelpreis für Physik für die Theorie, die sie 15 Jahre zuvor veröffentlicht hatten.

Auch organische Supraleiter, die 1981 entdeckt wurden, können wieder über die Elektron-Phonon-Bindung der BCS-Theorie erklärt werden. Einige Phänomene blieben jedoch unklar. 1954 wurden amorphe Supraleiter gefunden, womit die Supraleitung scheinbar unabhängig vom kristallinen Zustand des Leitermaterials ist /Buck 54/.

1.2 Hochtemperatur-Supraleitung $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ Kristallstruktur

Auf der Herbsttagung der Material Research Society in Boston im Dezember 1986 wurde der keramische Supraleiter nach Bednorz und Müller weltweit bekannt /Riet 87/. Dieser Supraleiter von der Zusammensetzung $(La_xBa_{1-x})_2CuO_4$ hat eine Sprungtemperatur von ca. 30 Kelvin und ist ein Perowskitkristall mit Oxiden des Kupfers.

3 Monate später fand die amerikanische Gruppe unter der Leitung von Paul Chu in Houston den Supraleiter $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, dessen Sprungtemperatur mit 92 Kelvin oberhalb der des flüssigen Stickstoffs liegt. Von diesen Supraleitern nach der allgemeinen Formel $MBa_2Cu_3O_{7-x}$ (mit M: fast alle Lanthanide) werden einige schon bei 92 Kelvin supraleitend. In dieser Arbeit wird der Supraleiter $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ behandelt. Dieser ist auch ein Abkömmling der Struktur des Minerals Perowskit (z.B. $CaTiO_3$).
In Abb. B4 ist die Elementarzelle dargestellt. Der Aufbau einer Schichtstruktur ist zu erkennen. In b-Richtung sind die zwei Cu(1)O-Ketten und in der (a,b)-Ebene zwei Cu(2)O-Ebenen zu finden. Diese sind getrennt durch zwei zentral in der (a,b)-Ebene liegende Bariumatome und ein zentrales Yttrium Atom. Die Kupferoxid-Ketten und Kupferoxid-Ebenen sind in c-Richtung über Sauerstoffatome verbunden. Die Elementarzelle hat die Abmessungen a=0,3828 nm, b=0,3877 nm und c=1,1708 nm /Gree 88/. Der Supraleiter ist nichtstöchiometrisch. Ohne seine Kristallstruktur grundlegend zu verändern kann kristallchemisch der Sauerstoff der Cu(1)O-Ketten austreten. Dadurch verliert das Material seine supraleitenden Eigenschaften. Die Verbindung $YBa_2Cu_3O_6$ ist ein Halbleiter. Die beiden unterschiedlichen Konstellationen sind im Abb. B5 /Hege 88/ nochmals deutlich gemacht. Hier sieht man die einzelnen Bauelemente herausgestellt. Zum einen die CuO_4 Quadranten und zum anderen die CuO_5 Pyramiden in der sauerstoffreichen supraleitenden Phase.

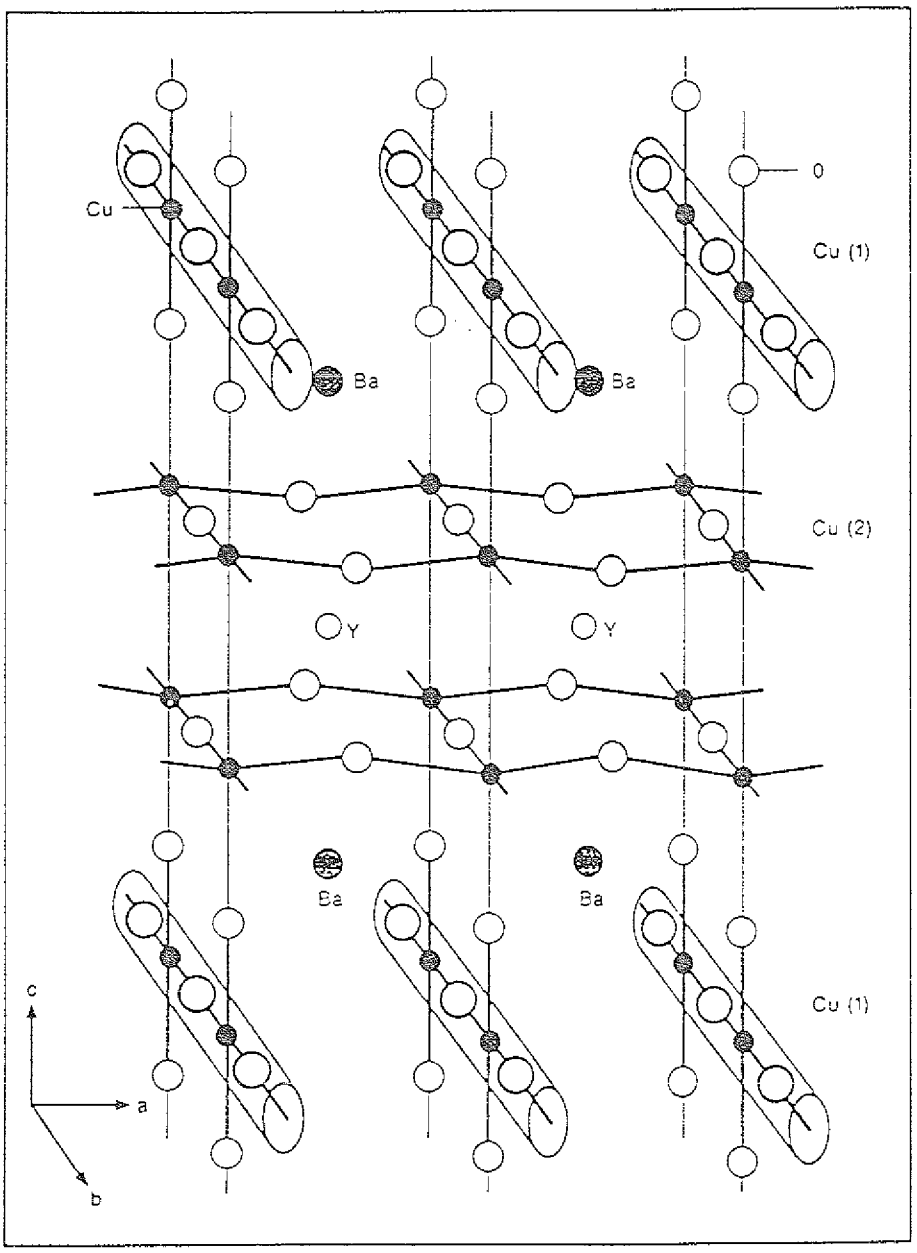


Abb. B4: Kristallstruktur des $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ Hochtemperatursupraleiters

Aufgrund seiner Kristallstruktur besitzt der Supraleiter eine starke Anisotropie bezüglich der Stromtragfähigkeit. Der maximale supraleitende Stromfluß in der (a,b)-Ebene des Kristalls ist um etwa eine Größenordnung höher als in der c-Richtung.

Fehlt ein Sauerstoffatom der Elementarzelle, so ergibt sich eine neue halbleitende Phase mit tetragonaler

Kristallstruktur. D.h. die a- und b-Achse sind gleich lang und die Winkel zwischen den Achsen betragen jeweils 90°. Ausgehend von der Kristallstruktur unterscheidet man zunächst zwischen der orthorhombischen Phase $YBa_2Cu_3O_7$ und der beschriebenen tetragonalen Phase.

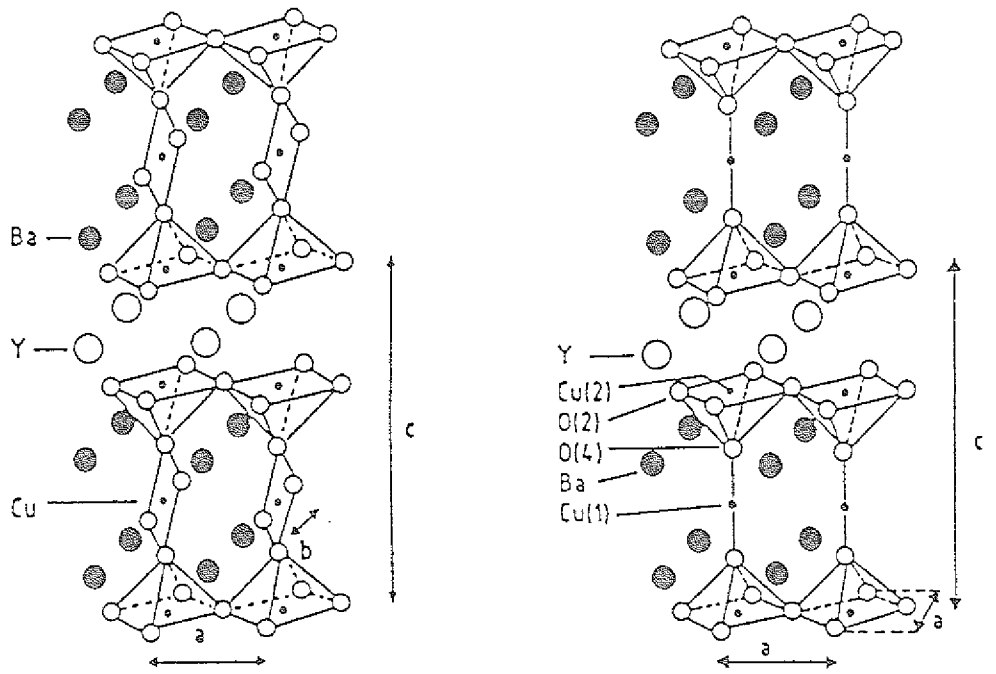


Abb. B5: Kristallstruktur des Supraleiters $YBa_2Cu_3O_7$ und des Halbleiters $YBa_2Cu_3O_6$

Untersuchungen mit verändertem Sauerstoffanteil haben offenkundig gemacht, daß sich die Gitterparameter im Bereich $6{,}26 < x < 7$ für $YBa_2Cu_3O_x$ stetig ändern /Meuf 88/. Abb. B6 stellt die Gitterparameter bei Raumtemperatur als Funktion des Sauerstoffanteils x dar. Die unterschiedlichen Längenänderungen der Achsen a, b, und c verdeutlichen die starke Anisotropie des keramischen Supraleiters. Hervorzuheben ist, daß das daraus resultierende Volumen der Elementarzelle sich bei der Sauerstoffaufnahme von 0,176 nm^3 auf 0,173 nm^3 verringert. Diese fast 2 %ige Volumenabnahme wirkt sich auf die Berechnung der theoretischen Dichte aus, die 6,365 g/cm^3 für $YBa_2Cu_3O_7$ beträgt (Tabelle B1 und B2).

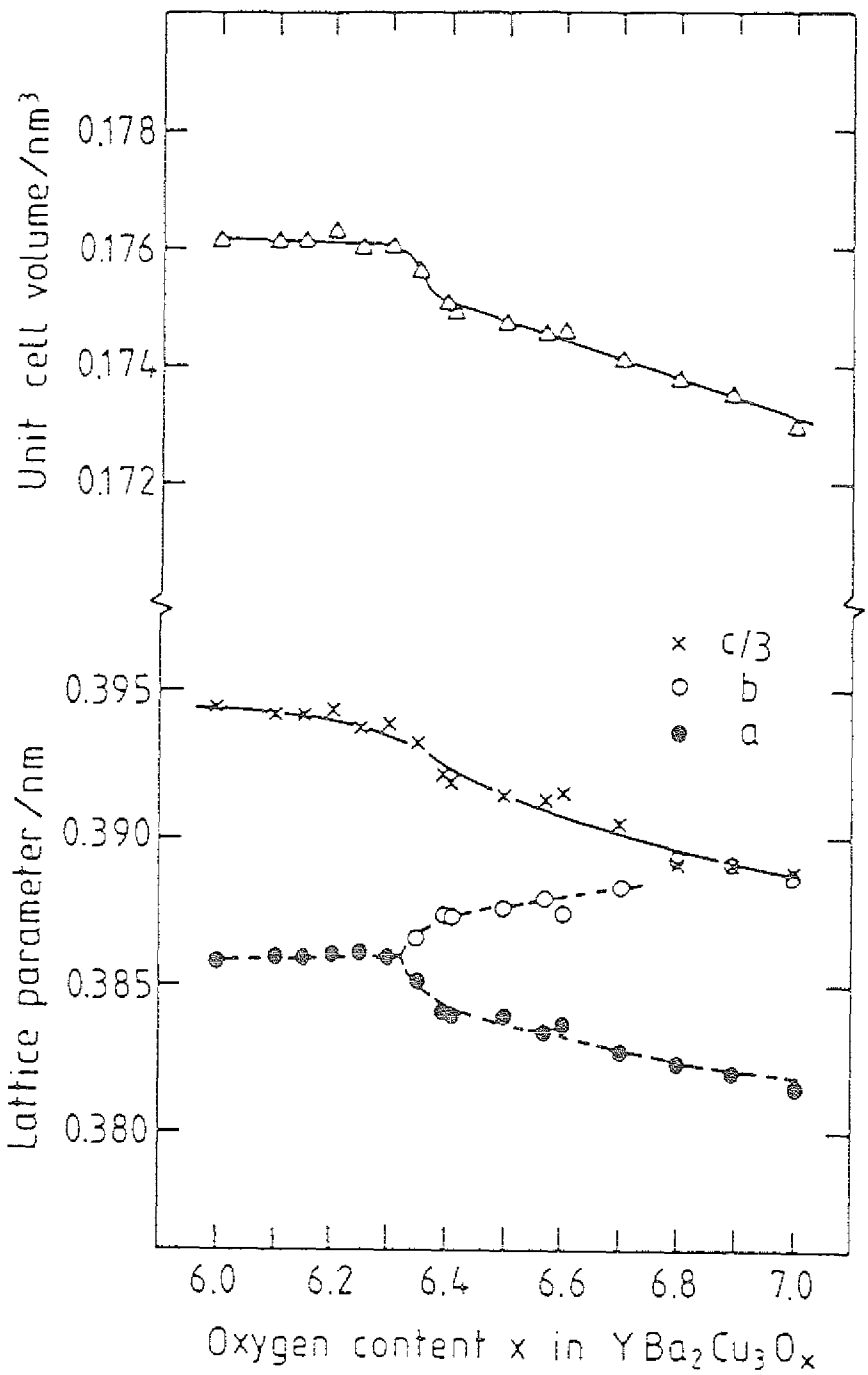


Abb. B6: Gitterparameter für den Supraleiter $YBa_2Cu_3O_x$ für $6{,}26 < x < 7$

Ganz entscheidenden Einfluß haben die Gitterparameter auf die elektrischen Eigenschaften des Supraleiters. Mit steigendem Sauerstoffanteil (Abb. B6) erhöht sich die Sprungtemperatur von 25 K bis auf 93 K an. Die senkrechten Balken geben die Breite des Übergangsbereiches an, d.h. die Temperatur zwischen dem erstem steilen Abknicken der Widerstandskurve ($T_{c\ onset}$) nach Abb. B1 und der Temperatur, bei der kein

Spannungsabfall mehr meßbar ist ($T_{c\,o}$). Dabei zeichnen sich sich bei 60 K und bei 90 K zwei Plateaus von zwei unterschiedlichen orthorhombischen Phasen ab. Man nennt diese Bereiche Ortho-I-Phase und Ortho-II-Phase /Meuf 88/ /Shi 88/.

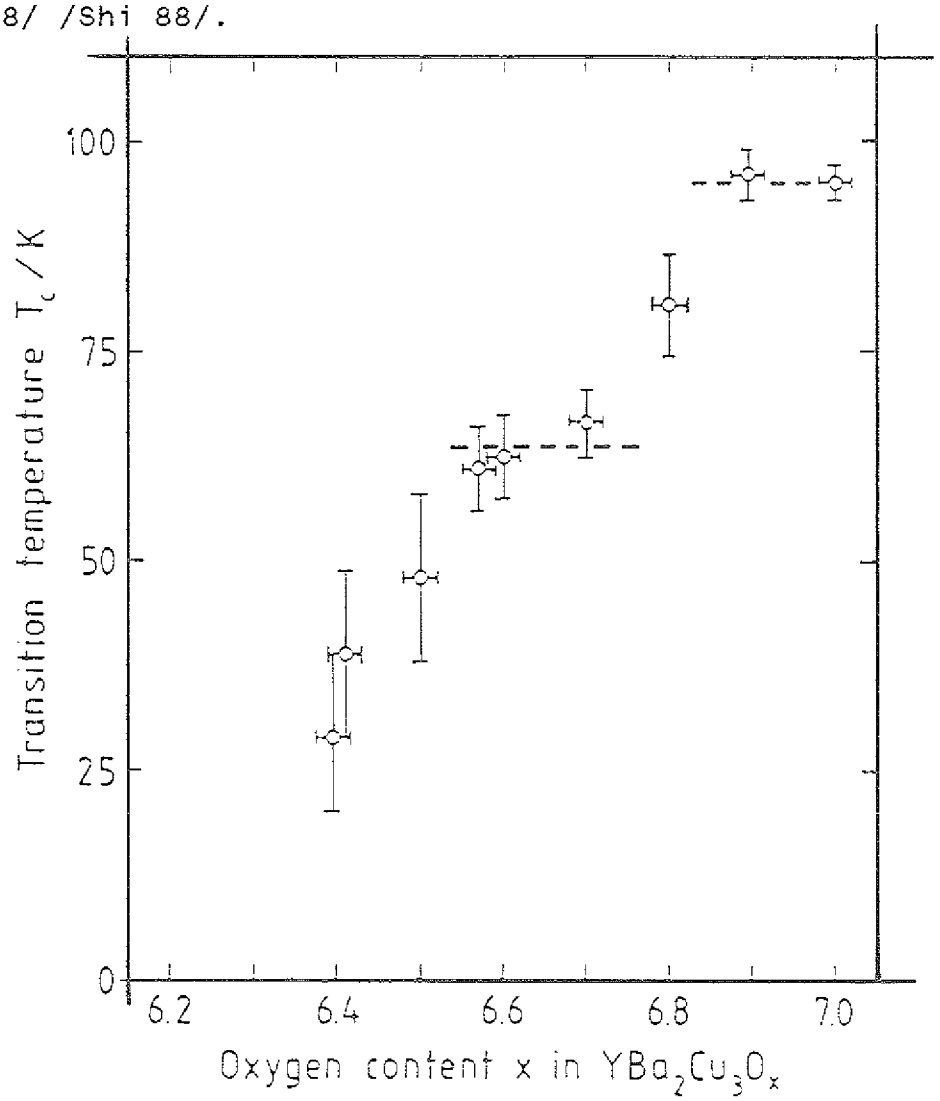


Abb.B7: Übergangstemperatur als Funktion des Sauerstoffgehaltes X in $YBa_2Cu_3O_x$

Mit Hilfe der Sprungtemperaturmessung kann eine Aussage über die Sauerstoffkonzentration des $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ gemacht werden. Aus Abb. B1 ist zu entnehmen, daß mit höherer Sprungtemperatur auch ein größerer supraleitender Strom sowie ein größeres äußeres Magnetfeld bei vergleichbarer Temperatur (z.B. 77 K) möglich sind. Somit ist eine hohe Sprungtemperatur, also ein ausreichender Sauerstoffanteil Voraussetzung für hohe Stromtragfähigkeiten.

Die Umwandlung der orthorhombischen Phase zur

tetragonalen Phase ist reversibel. Die Sauerstoffaufnahme und -abnahme ist abhängig von der Temperatur, der umgebenden Atmosphäre und dem Druck. Die Kinetik der Umwandlung wird gesteuert von den Sauerstoff-Diffusionswerten im Einkristall, von der Größe der Kristalle, von der Textur des polykristallinen Gefüges, von der Porosität, von der Korngrenzenbeschaffenheit (Korngrenzenfilme, Zweitphasen und Segregate) /Schu 89/.

Gitterparameter des Supraleiters $YBa_2Cu_3O_7$				
Abmessungen der Elementarzelle in den Richtungen a	b	c		
3,828	3,877	11,708		/Gree 88/
3,818 3,813 3,810	3,885 3,881 3,879	11,667 11,641 11,629	300 K 150 K 50 K	/Diet 87/
3,825	3,894	11,682	RT	/Port 87/
3,830	3,893	11,683		/Mei 88/
3,810	3,883	11,655	nach 350°C glühen rho=6,384	/Barb 88/
3,828 3,850 3,816 auch 400, 550, 600, 700, 800°C	3,882 3,872 3,883	11,710 11,789 11,698	nach 570°C glühen rho=6,326 nach 950°C glühen rho=6,136 25°C, X=0,02,	/Gall 87/
3,8185	3,8856	11,6804		/Roth 88/

Tabelle B1: Gitterparameter des Supraleiters $YBa_2Cu_3O_{7-x}$

Diese Gefügeparameter (Tabelle B1) bestimmen auch die elektrischen Eigenschaften der Supraleiter 2. Art. Gitterfehler, Kristallgrenzen, räumliche Variation in der Legierungskonzentration oder kleine Ausscheidungen wirken als Haftzentren für die magnetischen Flußschläuche. Das Herstellungsverfahren und eventuelle Nachbehandlungen spielen dabei eine entscheidende Rolle.

Ausdehnungskoeffizienten des Supraleiterkristalls $YBa_2Cu_3O_7$ in den Kristallrichtungen A, B, C, und des polykristallinen Gefüges P , in $10^{-6}/°C$				
A= 22	B= 3,5	C=30	20°C-600°C	/Obry 87/
P= 12,2			77 K bis RT	J.S.Park
P= 10,7 - 12,9				/Gall 87/
P= 17 - 29			RT - 900°C	(eigene Proben) /Lehn 87/
A=21		C=10	25-750°C tetr.(1atm Helium)	/Spec 88/
A=11	B=13	C=19	25-400°C ortho.(1atm Sauerstoff)	/Spec 88/

Tabelle B2: Ausdehnungskoeffizienten des Supraleiterkristalls $YBa_2Cu_3O_7$

1.3 Phasenschaubilder Y-Ba-Cu-O

In dem Vierstoffsystem Y-Ba-Cu-O (Quarternärsystem) sollen im folgenden die unterschiedlichen möglichen Phasen aufgezeigt werden. Roth et al. des National Bureau of Standards, USA haben viele eigene und fremde Untersuchungsergebnisse zusammengefaßt und ausgewertet. Zum Teil traten Widersprüche auf, da bestimmte Phasen nicht, wie in der Literatur beschrieben, experimentell bestätigt werden konnten. Durch einen Abkühlvorgang innerhalb von Bruchteilen von Sekunden können die Phasen bei einer bestimmten Temperatur und einer bestimmten molaren Zusammensetzung eingefroren werden /Roth 88/.

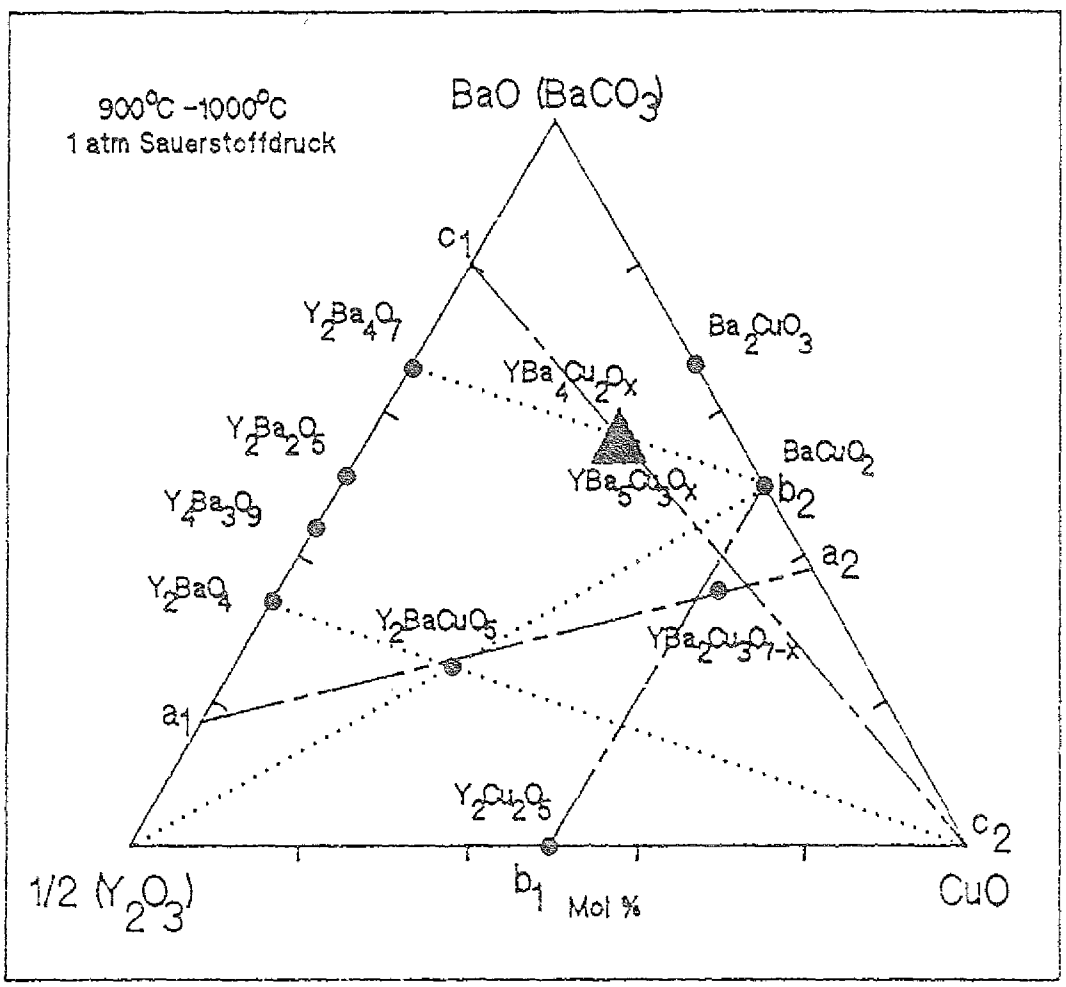


Abb. B8: Das Dreistoffsystem BaO($BaCO_3$) - 0.5 Y_2O_3 - CuO (ternäres System) zeigt die Mischkristallbereiche der "anderen Perovskite" /Roth 88/

Einen Überblick der nachgewiesenen Phasen gibt das Dreistoffsystem $BaO(BaCO_3)$ - 0.5 Y_2O_3 - CuO (ternäres System) nach Bild B8 an. Die Darstellung nach Abb. B8 ergibt sich aus der Zusammenfassung der experimentellen Untersuchungsergebnisse der vertikalen Schnitte in Abb.B8 einerseits und der Abhängigkeit von der Temperatur andererseits. In den Abb. B9 B10 B11 B12 sind diese binären Systeme (vertikalen Schnitte) dargestellt. Der Supraleiter $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ wird hier in der abgekürzten Schreibweise als B_2YC_3 oder 2:1:3 bezeichnet. Aus den in Punkten dargestellten Versuchsergebnissen nach Roth et al. und denen anderer wissenschaftlicher Arbeiten kann durch Interpolation ein Zustandsdiagramm nach Abb. B9 im System BaO:0.5(Y2O3) im Verhältnis 1:5 und BaO:CuO im Verhältnis 3:5 aufgestellt werden.

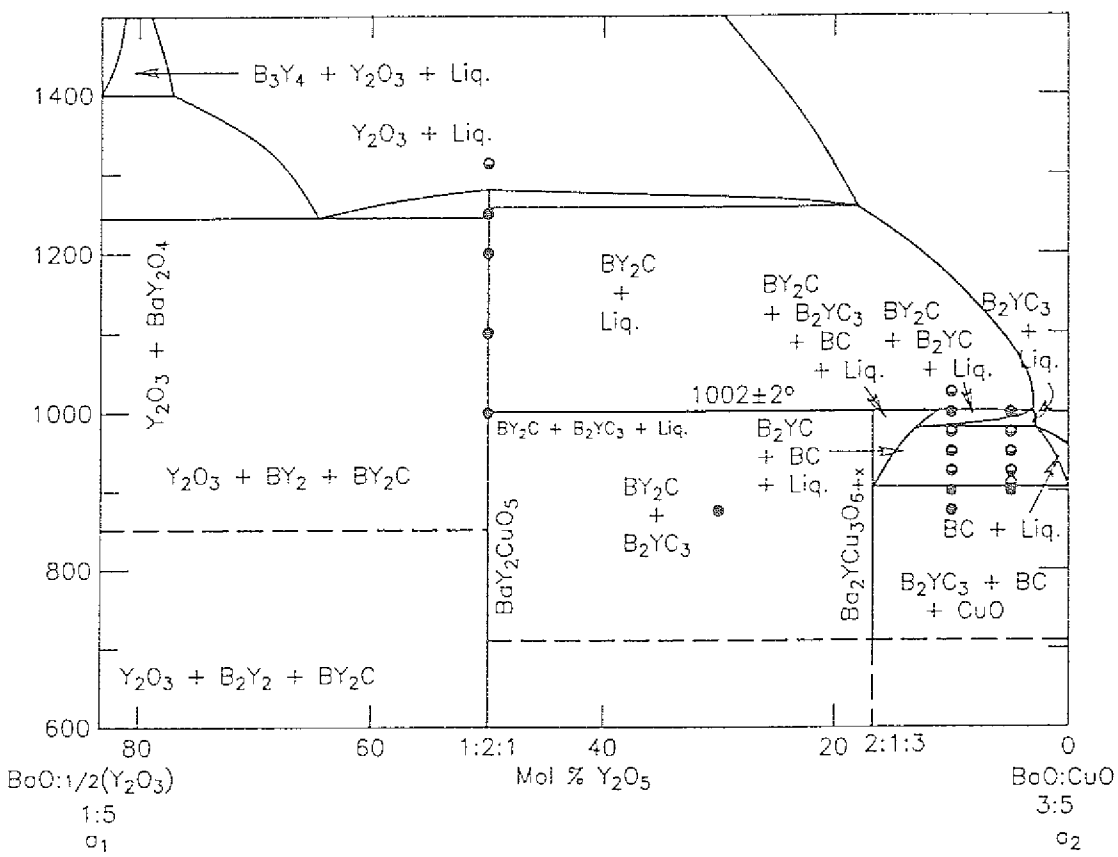


Abb. B9: Zustandsdiagramm $BaO:2,5Y_2O_3$ - $3BaO:5CuO$ nach Abb. B8 Schnitt a_1-a_2

Veränderlich ist hier der molare Anteil von Y_2O_5 und die Temperatur. Es handelt sich um den vertikalen Schnitt a_1-a_2 von Abb. B8. Der Supraleiter mit der Bezeichnung

"2:1:3" hat kein primäres Phasengebiet. Direkt benachbarte Phasen wie BaY_2CuO_5 (grüne Phase), $BaCuO_2$, Ba_2YCuO_x und CuO bilden sich bei etwa 16.6 Mol% Y_2O_5. Ab 900°C entstehen Bereiche mit bis zu 4 Phasen. Bei leicht veränderter Stöchiometrie mit weniger Y-Anteil tritt ein Flüssigphasenanteil schon ab 900°C auf. Für Y_2O_5 > 16,6 Mol% verläuft die Soliduskurve als Horizontale bei 1002+/-2°C bis zur "grünen Phase" (1:2:1). Bei über 50 Mol% Y_2O_5 liegt die Soliduskurve bei 1250°C.

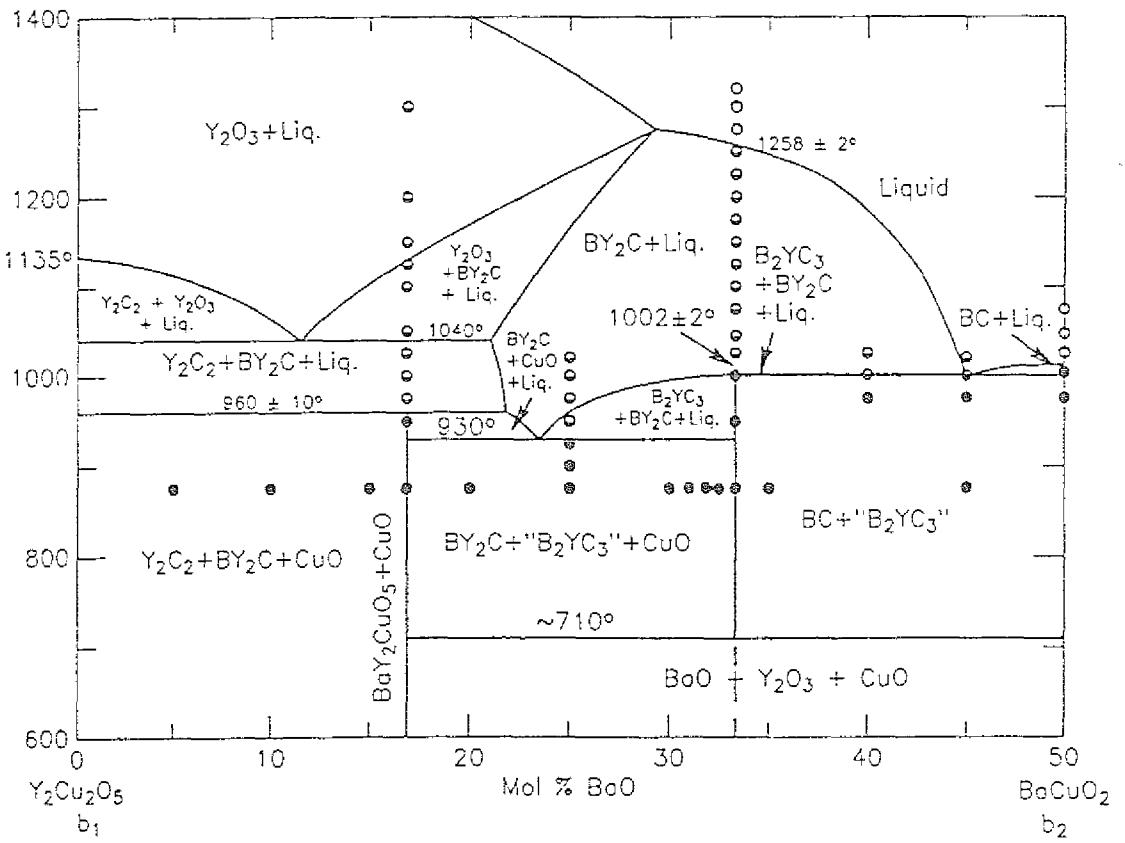


Abb. B10: Zustandsdiagramm $Y_2Cu_2O_5$ - $BaCuO_2$ nach Abb. B8 Schnitt b_1-b_2

Die Reaktionen bei unterschiedlichem Bariumgehalt erkennt man anhand von Abb. B10 (Schnitt b1-b2). Bei verringertem Ba-Gehalt des Supraleiters B_2YC_3 ($YBa_2Cu_3O_{7-x}$) wird ein erster Flüssigphasenanteil ab 930°C festgestellt. In der vergrößerten Darstellung sind diese 2,3 und 4 Phasenbereiche nahe der Soliduslinie

herausgestellt (Abb. B9).

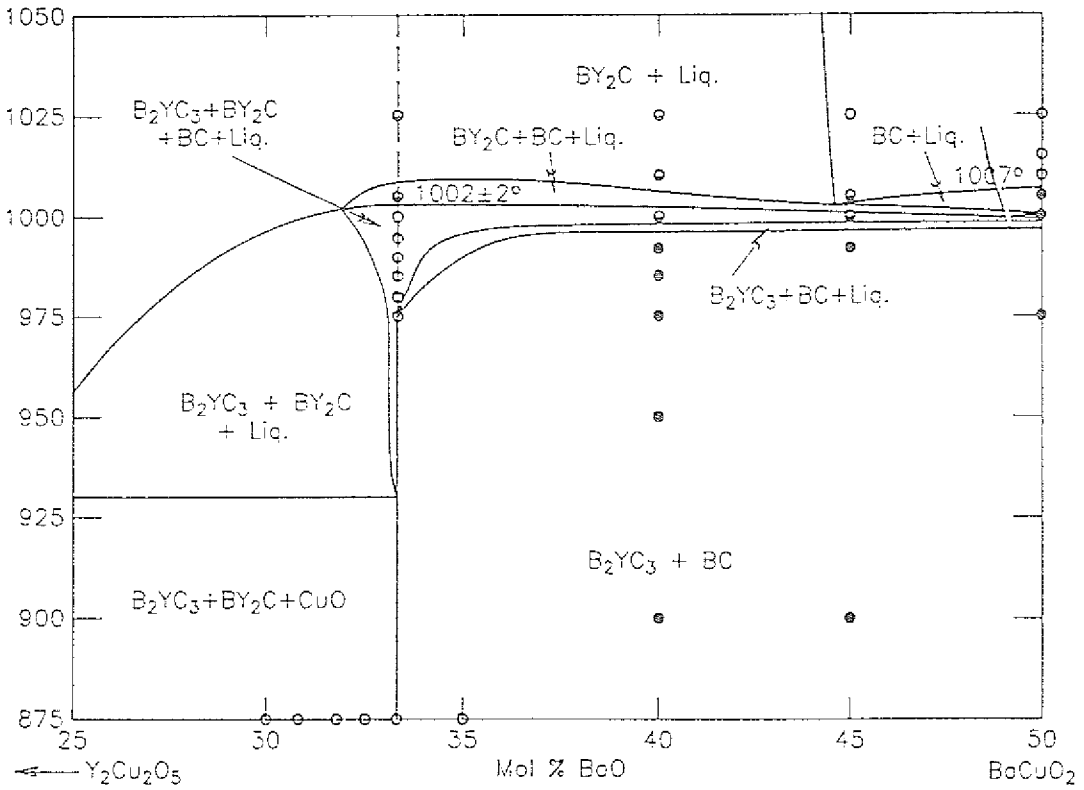


Abb. B11: Ausschnitt aus B8 mit 4 Phasen Gleichgewichtsbereiche

Desweiteren hat der CuO-Anteil eine starke Auswirkung auf die erste Flüssigphasenbildung beim Aufheizen. Bei zuviel CuO im Zustandsschaubild nach Abb. B10 fällt die Soliduskurve auf etwa 900°C. Hier ist der vertikale Schnitt c1-c2 nach Abb. B8 dargestellt. Mit Pss ist ein Mischkristallbereich unterschiedlicher Phasen bezeichnet, wie z.B. $Ba_3YCu_2O_x$, $Ba_4YCu_2O_x$ und $Ba_5YCu_3O_x$. Dieses sind Phasen, die wie der Supraleiter $Ba_2YCu_3O_{7-x}$ sehr schnell Sauerstoff aufnehmen können. Es wird auch angenommen, daß diese "Serie anderer Perovskite" Reaktionen mit CO_2 eingeht zu: $Ba_{3.2}\ Y_{0.8}\ Cu_{2-x}\ O_{6.4-x}$ * (yCO_2). Auch nahe der Zusammensetzung des 2-1-3 Supraleiters wurde ein 4-Phasenbereich ab 930°C - 1000°C festgestellt. Vermutlich ist dieser Bereich auf einen CO_2-Anteil in der Atmosphäre zurückzuführen.

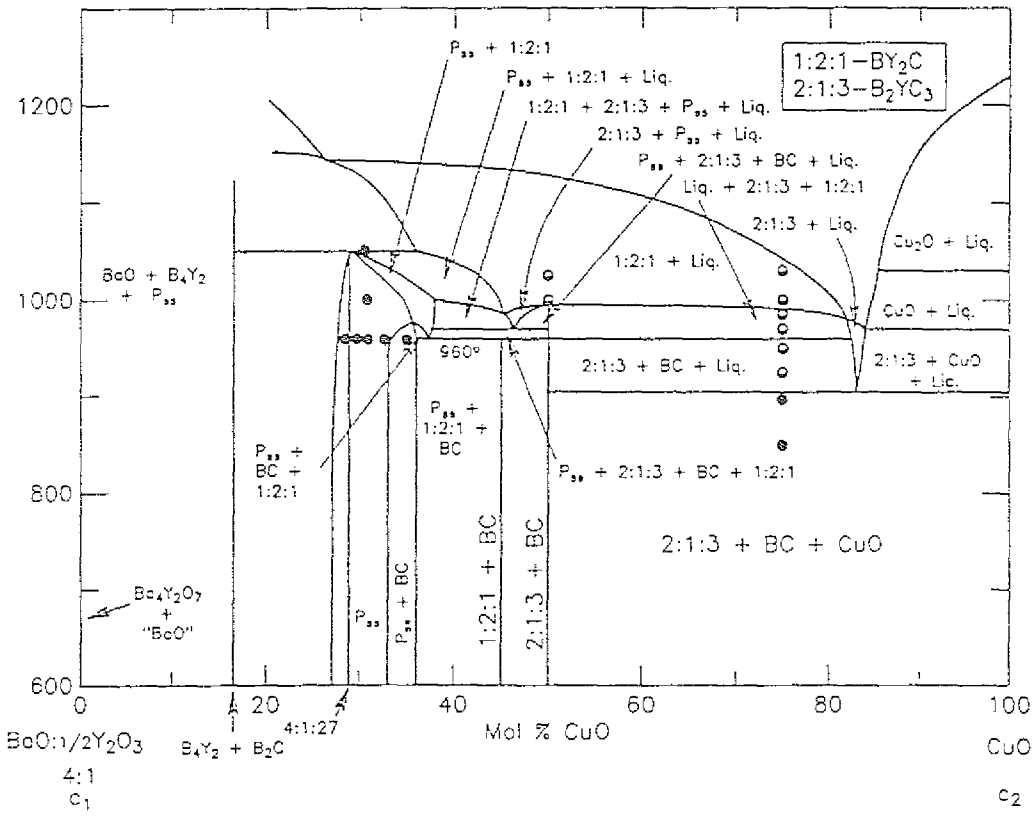


Abb. B12: Zustandsdiagramm 4BaO:0,5 Y_2O_3 - CuO nach Abb. B8 Schnitt c_1-c_2

In Abb. B13 sind die Bereiche zusammengefaßt, bei denen eine Phase vorherrschend auftritt. Für den $Ba_2YCu_3O_{7-x}$ Supraleiter konnte kein Einphasenbereich (Homogenitätsbereich) herausgearbeitet werden. Es existiert ein schmaler Bereich, in dem der 2:1:3 Supraleiter die primäre Phase ist (Abb. B13). Dies ist ein bevorzugter Bereich, in dem Schneemeyer et al. z.B. Supraleiter-Einkristalle hergestellt haben mit einer Ausgangszusammensetzung von 1:4:10 /Schnee 87/.

Die meisten Phasendiagramme aus der Literatur /Roth 88/ haben ihre Gültigkeit für Atmosphärendruck Luft oder Sauerstoff. Über das Reaktionsverhalten des Systems Y-Ba-Cu-O bei höheren Drücken gibt es nur wenige Untersuchungen.

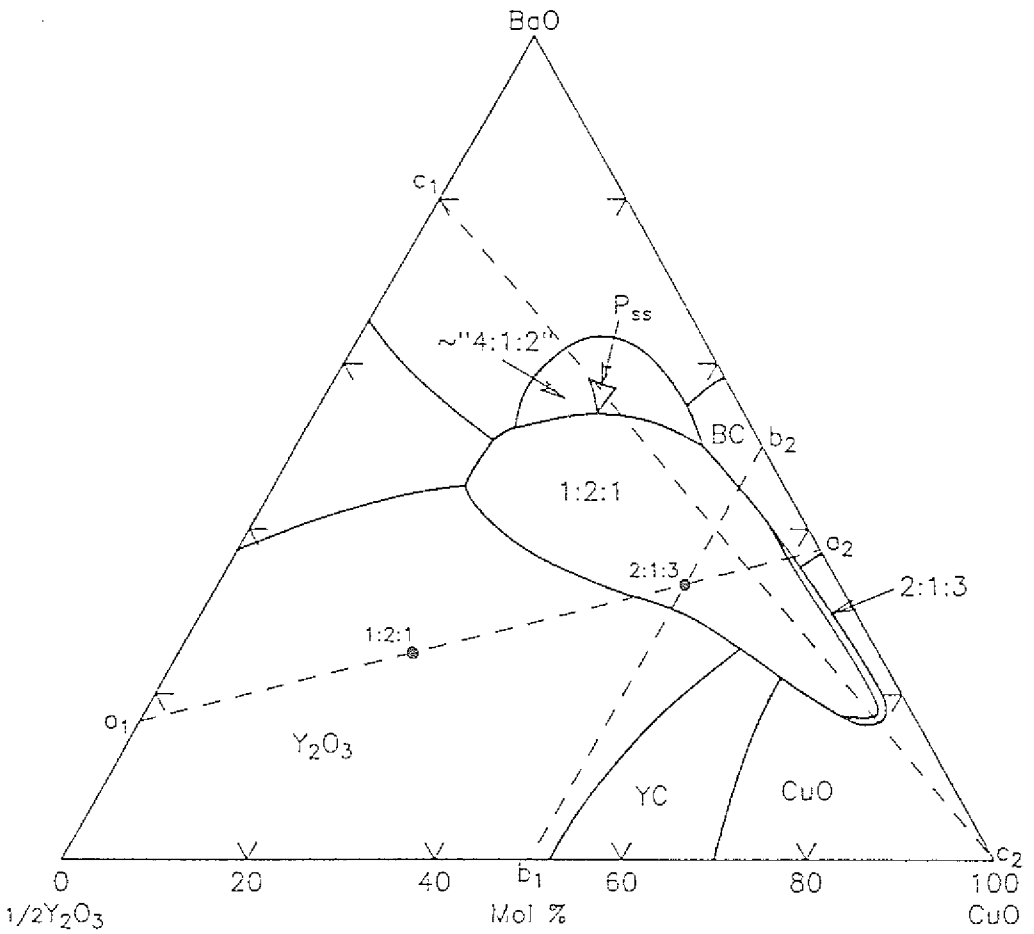


Abb. B13: Das Dreistoffsystem BaO - 0,5 Y_2O_3 - CuO zeigt die primären Phasenbereiche

Bei einem Druck von 0,1 MPa Sauerstoff wurde der Supraleiter $Y(Ba_{2-x}Y_x)Cu_3O_{7-x}$ mit x=0.5 entdeckt /Iqba 88/. Hier fand man die Ba-Stellen durch Y-Atome substituiert. Diese $Y_3Ba_3Cu_6O_{14+x}$ Phase bildete sich bei einer Temperatur von 650°C. Sie wird jedoch bei über 880°C und Drücken unter 0,1 MPa O_2 wieder instabil. Untersuchungen von Kinoshita et al. bei 0,3-0,8 MPa O_2 ergaben, daß ab 0,65 MPa O_2 die $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ Phase verschwand und sich die tetragonale Mischkristallphase $Y(Ba_{2-x}Y_x)Cu_3O_{7+z}$ bildete /Kino 88/. Neiser schließt aus diesen Experimenten, daß bei tieferen Temperaturen und erhöhten Sauerstoffdrücken die Phase $Y(Ba_{2-x}Y_x)Cu_3O_{7+x}$ mit X=0,5 stabilisiert wird /Neis 89/.

Amelinckx et al. berichtete, daß sich im Supraleiter $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ eine zusätzliche CuO-Ebene als Fehler der

Kristallstruktur einbauen kann /Tend 87/ /Bord 88/ /Krek 90/. Später wurden diese Phasen $YBa_2Cu_{3,5}O_{7+x}$ (T_c=40K) und $YBa_2Cu_4O_{8+x}$ (T_c=80K) bei Hochdruckuntersuchungen von Karpinski et al. zu großen Anteilen ab einem Sauerstoffdruck von 20 MPa gemessen /Karp 89a/. Cava et al., die die 1-2-4 Phase bestätigten, waren in der Lage den $YBa_2Cu_4O_{8+x}$ Supraleiter mit 80 k Sprungtemperatur auch bei 0,1 MPa Sauerstoffdruck und geringerer Temperatur, sowie sehr langen Reationszeiten, zu großen Anteilen herzustellen /Cava 89/.

D.Morris unternahm systematische Studien von 0,1 - 20 MPa O_2-Druck und erkannte bevorzugte Druckbereiche für diese kupferreicheren Phasen. Bei höheren Drücken und Temperaturen um 950°C verringert sich die Reaktionszeit in den Bereich von Stunden. Wesentlich für die Bildung der 1-2-3,5 ; 1-2-4 Phasen ist die Ausgangszusammensetzung /Morr 89a/: Wird das zusätzliche Cu bei den Versuchen in homogener Verteilung angeboten, so können diese Phasenumwandlungen stattfinden. Wird das Element Ca im genauen Mischungsverhältnis x = 0,1 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_4O_z$ vorgegeben so beschleunigt sich die Reationszeit erheblich. Dadurch wird es erst möglich einen Anteil von 90% der 1-2-4 Phase herzustellen. Dies macht deutlich, wie sehr die Bildung der Kristallstruktur von der Ausgangszusammensetzung und der Reaktionsenthalpie (Reaktionsfreudigkeit) abhängt /Haya 90/.

In den Experimenten in Verbindung mit dem Heißisostatischem Pressen wird der 1-2-3 Supraleiter betrachtet und die Möglichkeit seiner Verdichtung untersucht. Da die Sauerstoffpartialdrücke während des HIP-Prozesses veränderlich sind, werden die genannten Untersuchungen hier als Anhaltspunkte betrachtet und im Kapitel (HIP-Parameter C.3) im einzelnen diskutiert.

2. Grundlagen des Heißisostatischen Pressens

Beim Heißisostatische Pressen wird auf einen beliebig geformten Körper ein allseitig gleich stark (isostatisch) wirkender Gasdruck aufgebracht. Bei den hier verwendeten Anlagen kann mit Temperaturen bis 2200°C und Gasdrücken bis zu 400 MPa gearbeitet werden. Der Prozeß kann als eine druckbeschleunigte Verdichtung betrachtet werden /Buch 88/. Bei Auswahl geeigneter Drücke und Temperaturen lassen sich nahezu alle Werkstoffe verdichten. Das Heißisostatische Pressen kann vorteilhaft auch zum Fügen von Teilen aus verschiedenen Werkstoffen verwendet werden. Dabei entsteht eine Diffusionsschweißverbindung.

Ein wesentlicher Vorteil des Heißisostatischen Pressens ist das Verdichten keramischer und pulvermetallurgischer Werkstoffe bei niedrigen Sintertemperaturen und dadurch besserer Kontrolle des Kornwachstums /Boro 86/. Durch den hohen Druck kann die Verwendung von Sinterhilfsmitteln vermieden oder verringert werden. Die HIP-Technologie besitzt eine höhere Produktionsausbeute, da kleinere Fehler, wie Poren, Risse und weiche Einschlüsse beim Sintern unter Druck ausheilen.
Weitere Vorteile sind /Lark 90/:

- Herstellung vollständig dichter Werkstoffe mit äußerst geringen Dichteabweichungen
- hoher Maßhaltigkeit durch gleichförmiges Schrumpfen
- keine Gewichtsverluste beim Sintern in einer Kapsel.

Durch die Technik des Heißisostatischen Pressens wird ein feinkörniges Gefüge mit verbesserten mechanischen Eigenschaften erreicht. Hierzu zählt die hohe mechanische Festigkeit, hohe Warmfestigkeit, Biegebruchfestigkeit, extreme Härte und gute Verschleißfestigkeit. Die Lebensdauer hochbeanspruchter Teile kann durch eine Nachverdichtung mittels Heißisostatischem Pressen wesentlich verlängert werden.

2.1 Verdichtungmechanismen

Das Verdichten der Werkstücke bei relativ niedrigen Sintertemperaturen wird durch den äußeren Gasdruck beschleunigt. Die dabei ablaufenden Verdichtungsmechanismen treten gleichzeitig auf und leisten ihren Beitrag an der Verdichtung. In Abb B13 nach Ashby /Ashb 74/ sind diese Mechanismen grob aufgegliedert. Im Anfangsstadium der Verdichtung, bei hohem Porenanteil der Werkstoffprobe, herrscht die elastische Verformung und das viskoelastische Fließen vor. Hier werden extrem hohe Drücke an den kleinen Kontaktpunkten der Körner der Pulverschüttung abgebaut. Im weiteren Verlauf des Verdichtungsprozesses vermehrt sich die Zahl der Kontaktstellen bei gleichzeitigem Anwachsen der Berührungsflächen. Der Anteil freier Flächen wird verringert und es bilden sich zunehmend Grenzflächen zwischen den Pulverkörnern, die als charakteristisch für einen Sinterprozess anzusehen sind. In diesem Stadium tritt vorrangig das temperaturinduzierte Versetzungkriechen auf. Verfestigungsprozesse und Erholungsprozesse stellen sich ein.

Mit fortschreitender Verdichtung schließen sich die Verbindungswege zwischen den Poren im Gefüge. Die offene Porosität geht über zu geschlossener Porosität. Maßgebend wird hier der Fortgang der Verdichtung durch die Diffusion gesteuert. Man unterscheidet hierbei Vorgänge an den Grenzflächen, wie Korngrenzendiffusion, Phasengrenzendiffusion und Oberflächendiffusion sowie Vorgänge im Materialinnern, die mit Volumendiffusion bezeichnet werden.

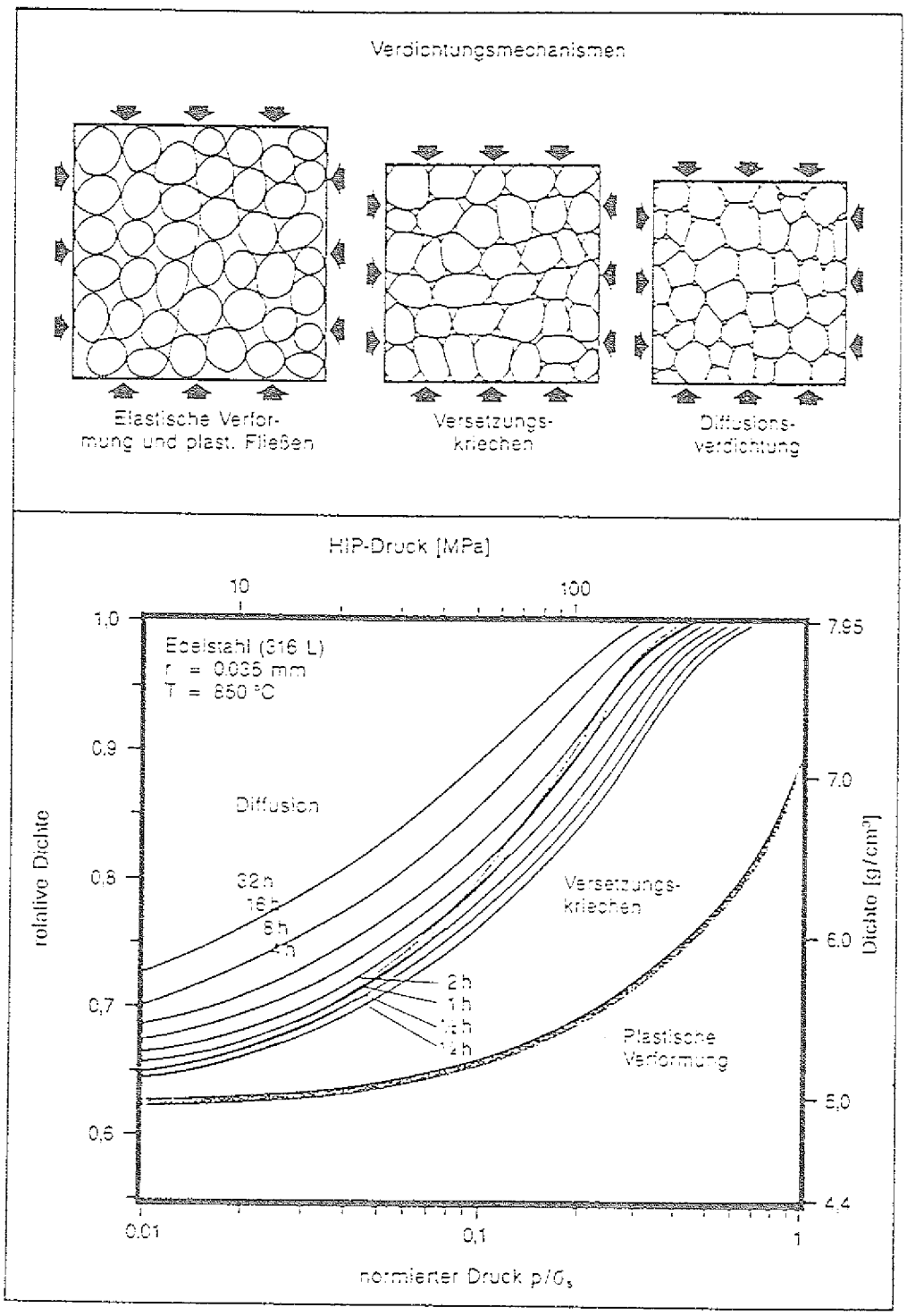


Bild B14: Verdichtungsmechanismen beim Heißisostatischen Pressen

Die Kinetik des Vorgangs wird im Falle der Diffusion durch die Diffusionsgeschwindigkeit der Elemente im Gefüge bestimmt. Diese läßt sich als Temperaturfunktion über die Arrhenius-Gleichung mathematisch beschreiben.

$$dV/dt = k_0 \exp(-Q_D / R\,T)$$

dt	Zeitabschnitt
dV	aktiviertes Volumen
dV/dt	Diffusionsgeschwindigkeit
k_0	Proportionalitätsfaktor
R	universelle Gaskonstante
Q_D	Aktivierungsenergie der Diffusion
T	absolute Temperatur

In diesem Endstadium der Verdichtung wachsen die Restporen zu bis die theoretischen Dichte erreicht ist. /Buch 88/ /Ondr 86/ /Ilsc 82/.

In Bild B14 ist die Dichte als Funktion der Temperatur, des Druckes und der Haltezeit beim Heißisostatischen Pressen von Edelstahl (316L) bei 850°C aufgezeigt. Punkte auf den Linien der Haltezeit (von 1/4 Stunde bis 32 Stunden) geben die erreichte Dichte bei gegebenem Druck und gegebener Temperatur an. Durch iteratives Vergleichen mit Meßwerten und Anpassen der Materialdaten können für einen bestimmten Werkstoff Voraussagen getroffen werden, z.B. um den Effekt einer veränderten Teilchengröße, Anfangsdichte oder um Materialdaten zu erfassen und einzugrenzen. Diese Rechnerprogramme geben nur eine Tendenz an, da die Materialdaten zum Teil geschätzt werden müssen und die Geometrie der Pulverschüttung nur modellhaft berücksichtigt wird /Tien 89/.

2.2 Anwendungsgebiete des Heißisostatischen Pressens.

Die HIP-Technologie bietet mannigfaltige Anwendungsbereiche. Diese werden aber eingeengt, da das Heißisostatische Pressen ein zeitintensives, diskontinuierliches Fertigungsverfahren ist /Huno 89/.

Die folgenden Anwendungsgebiete geben einen Überblick:

- **Nachverdichtung von Guß- und Schmiedeteilen** bei denen herstellungsbedingt Fehlstellen wie Porosität durch Gase, Einschlüsse, Seigerungen und Schrumpfungen auftreten

- **Verdichten gekapselter Superlegierungspulver** oder durch Kaltisostatisches Pressen (CIP) hergestellte Grünlinge

- Regeneration bzw. **Ausheilen von Ermüdungsrissen** bei Gebrauchtteilen wie Turbinenschaufeln aus Flugzeugtriebwerken /Seil 80/

- **Flüssigmetall-Imprägnierung** wie beispielsweise imprägnieren von Gußteilen aus Messing, oder Zuprägnierung von Kohlenstoff

- **Herstellung von Hochleistungskeramik** aus Aluminiumoxid Al_2O_3, -nitrid, Borcarbid B_4C, -nitrid BN, Siliziumcarbid Sic, -nitrid Si_3N_4, Zirkonoxid ZrO_2, Titandiborid TiB_2. Anwendungen dieser Keramiken als Kugellager, Ventile, Pumpen, Mundstücke, Präzisionsdüsen, Rotoren von Gasturbinen und Turboladern, Thermoschockschilde, Schneidwerkzeuge und Wärmetauscher /Erme 82/

- **Herstellung von Gasdruck-Diffusionsverbindungen** d.h. Verbinden gleicher oder ungleicher Materialien wie Metall und Keramik die mittels Schweißtechnologie nicht miteinander verbunden werden können

- **Druckoxidation** von Silizium für die Halbleiterindustrie

  /Boye 86//Lark 90//Kola 89/.

2.3 Verfahrensvarianten des Heißisostatischen Pressens

Bei der HIP-Technologie unterscheidet man drei grobe Verfahrensvarianten:

i: Verdichtung in einer Kapsel

Das zu verdichtende pulverförmige Material wird in einer Kapsel aus Stahlblech, hochschmelzenden Metallen oder Glas gefüllt. Das Kapselmaterial richtet sich nach der chemischen Verträglichkeit mit dem Pulvermaterial, dem Druckgas und der Betriebstemperatur in der HIP-Anlage. Die Kapsel wird daraufhin evakuiert und gasdicht verschlossen. Sie verhindert das Eindringen des Druckgases in das Gefüge des Materials und bewirkt somit die gleichzeitige Verdichtung des Pulvers. Nach der HIP-Verdichtung wird die Kapsel auf mechanischem oder chemischem Wege entfernt. Nachteilig ist der Arbeitsaufwand bei einer komplizierten Geometrie zur Herstellung und späteren Beseitigung der Kapsel.

ii: Kapselloses Heißisostatisches Pressen

Eine kapsellose Verdichtung ist nur bei geschlossener Porosität möglich, da hierbei das Druckgas nicht mehr zwischen die Pulverkörner wandern kann. Die Restporen im Mikrogefüge werden durch den äußeren Druck und die Temperatur verdichtet und Gefügefehler, wie Einschlüsse und Seigerungen, können beseitigt werden /Erme 82/.

iii: Sinter-HIP Verfahren

Hierbei wird das poröse Material in der HIP-Anlage unter Vakuum oder in definierter Atmosphäre gesintert und nachfolgend heißisostatisch verdichtet. Der Vorteil dieser Prozeßfolge liegt in der Vermeidung der

Verfahrensschritte Abkühlen und Wiedererwärmen des Materials nach dem Sintern bzw. vor dem Heißisostatischen Pressen. Durch die Kombination der Verfahren Sintern und "Hippen" in einer Anlage wird im wesentlichen Prozeßzeit eingespart. Zusätzliches Kornwachstum und unkontrollierte Eigenschaftsänderungen im Werkstück können vermieden werden /Kola 89/. Keramische oder metallische Werkstücke mit unterschiedlicher Ausgangsdichte, hergestellt über das Uniaxiale Pressen, Kaltisostatische Pressen oder Metallspritzgießen (MIM), werden bei einer bestimmten Atmosphäre gezielt gesintert bis geschlossene Porosität erreicht ist. Nun wird durch das Einleiten des Druckgases und einer Verminderung der Temperatur der Verdichtungsvorgang beschleunigt bis zum Erreichen der theoretischen Dichte.

2.4 Aufbau der Heißisostatischen Pressen.

Am Institut für angewandte Werkstofforschung des Forschungszentrums Jülich GmbH werden an zwei Heißisostatischen Pressen Experimente durchgeführt. Die Leistungsdaten der Anlagen sind in Tabelle B3 widergegeben.

Tabelle 1: Leistungsdaten der Heißisostatischen Pressen

		HIP I	HIP II
Nutzdurchmesser	/mm	90-100	150-200
Nutzlänge	/mm	150-200	450-600
Nutzvolumen	/dm^3	1-1,5	8-18
Maximaltemperatur	/ °C	2 000	2 200
Maximaldruck	/MPa	200	400
Druckmedium		Ar, N_2	Ar, He, N_2, O_2, Luft
Erreichbares Vakuum	/mbar	10^{-2}	10^{-3}
Anlagenhersteller		National Forge Europe	National Forge Europe

Tabelle B3: Leistungsdaten der Heißisostatischen Presse

Die kleinere Versuchsanlage "HIP I" mit einem Nutzvolumen bis zu 1,5 dm^3 steht seit einigen Jahren zur Verfügung. Die gößere, industriell nutzbare Anlage "HIP II" wurde während der Arbeiten mit Supraleitern neu errichtet. HIP II hat ein Nutzvolumen von etwa 10 dm^3 und kann mit einem Maximaldruck von 400 MPa betrieben werden. Zusätzlich kann die zweite Anlage mit Helium, Sauerstoffpartialdruck und Luft gefahren werden. Die Prinzipskizze nach Abb. B15 zeigt den Aufbau der HIP-Anlage und ihre Peripherie.

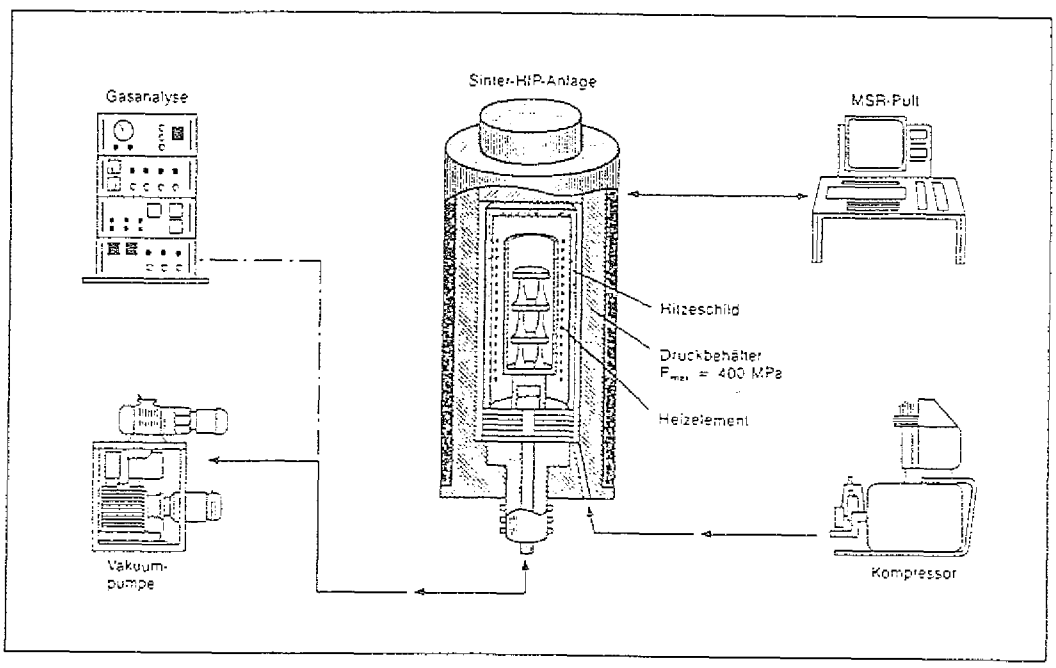


Abb. B15: Aufbau der Heißisostatischen Presse

Der Druck in der Anlage wird von einem dicken, wassergekühlten Druckbehälter aufgenommen, der durch eine Bodenplatte nach unten und einem Gewindedeckel nach oben verschlossen ist. Im Innern des Druckbehälters sind konzentrisch übereinander zwei Heizelemente eingebaut. Um den heißen Bereich im Innern vom kalten Druckbehälter nach außen zu isolieren, wird ein Hitzeschild zwischengeschaltet. Im Zentrum der Anlage werden die Versuchskörper in einem speziellen Ladebehälter aufgenommen. Diese unterscheiden sich je nach Werkstückgröße, Werkstückgestalt, Art der Kapselmaterialien und besonderen Vorrichtungen.

3. Grundlagen Analysemethoden

Dichtebestimmung

Die Dichtemessung nach dem Archimedes Prinzip wurde für die Dichtebestimmung von polykristallinem Supraleitermaterial verwendet. Messungen mit destilliertem Wasser der Dichte 0,997203 bei 20°C ergaben größere Schwankungen der Ergebnisse, da durch die Eigenspannung von Wasser und Supraleiter eine teils schlechte Benetzung vorliegt. Eine Verbesserung kann durch Zugabe von einem Netzmittel oder organischen Lösungsmittel erreicht werden. Wegen der Feuchteempfindlichkeit sollte jedoch kein Wasser verwendet werden /Garl 88/ /Kita 87/. Beste Ergebnisse werden mit Tetraclorkohlenstoff (CCL_4) erreicht /Taka 87/. Die hohe Dichte von CCL_4 (1,595 g/cm³ bei 20°C) und geringe Oberflächenspannung von 26,95 dynes/cm bei 20°C gegenüber Wasser von 72,75 dynes/cm bei 20°C hat den großen Vorteil, daß die Flüssigkeit sich auch an rauhen, riefenbehafteten und zerklüfteten Oberflächen dicht anlegt. Die Meßergebnisse zeigen eine deutlich niedrigere Standardabweichung.

Schwebeversuch bei 77 k

Zur Prüfung der Supraleitfähigkeit bei der Temperatur von flüssigem Stickstoff eignet sich besonders der Schwebeversuch. Das Verdrängen des Magnetfeldes aus dem Leiter im supraleitenden Zustand wurde in Kapitel 1.1 beschrieben (Verdrängungseffekt). Der Anteil supraleitender Phase eines Prüfkörpers im Zusammenhang mit dessen maximalen, supraleitenden Strom kann grob über die Stärke der Abstoßung abgeschätzt werden.

Röntgendiffraktometrie

Anhand der Röntgendiffraktogramme von pulverisierten YBa_2Cu3O_{7-x} nach unterschiedlichen Behandlungen (HIP, Sinter-HIP) ist eine Zuordnung bestimmter Reflexionen und deren Intensitäten von Cu-Kα Strahlung zu

verschiedenen Phasen möglich. Zum einen ist die Unterscheidung der tetragonalen Phase (T) von den orthorhombische Phase (O) von Bedeutung. Weiterhin sind Fremdphasen wie in Tabelle C2 anhand der Reflexionswinkel und Intensitäten zu bestimmen.

Glühbehandlungen bei 400°C von Shi et al. /Shi 86/ zeigten eine Umwandlung der teragonalen in die orthorhombische Phase mit zunehmender Glühdauer. Anhand der Röntgendiffraktogramme ist dies im Bereich 45°< 2θ <48° zu erkennen. Die Phasenumwandlung wird nach etwa 10 min. eingeleitet und bei maximaler Sauerstoffaufnahme (bei 400°C) nach 30 min beendet.

Gallagher et al. untersuchte die Stöchiometrie des Supraleiters durch unterschiedliche Nachglühtemperaturen sowie in Atmosphären von Luft und Stickstoff. Hierbei stellten sich Sauerstoffgehalte von $YBa_2Cu_3O_{5,98}$ bis $YBa_2Cu_3O_{6,98}$ ein. Nach den Röntgendiffraktogrammen ist eine Umwandlung T-O bei 2θ = 32° an den Kristallflächen 013, 110, 103 (Millersche Indizes) zu beobachten. Die Verteilung der Intensitäten bei 2θ = 47° durch Reflexion an den Netzebenen 006, 020, 200 läßt eine T-O Umwandlung erkennen. Die geringer werdenden Intensitäten an der Fläche 213 und gleichzeitig stärker werdenden Raektionen an den Flächen 116, 123 deuten auf eine Sauerstoffaufnahme des nichtstöchiometrischen Kristalls hin (2θ = 58°).

Studien von O'Bryan et al. /Obry 88/ beschreiben den Zusammenhang von tetragonalen Proben und orthorhombischen Proben. Anhand der Intensitätenverteilung bei 2θ = 58° ist eine T-O Umwandlung zu erkennen. Hierbei wurden die Proben bei unterschiedlichen Temperaturen gesintert.

Brabers et al. /Brab 88/ untersuchten den Einfluß der Abkühlgeschwindigkeit wobei Proben von 950°C in flüssigem Stickstoff schnell abgekühlt wurden und langsam abgekühlten Proben gegenübergestellt wurden. Hierbei wurden charakteristische Veränderungen bei

2θ = 32°, 47° und 58° festgestellt. Die Unterscheidung der tetragonalen und orthorhombischen Phase ist durch Röntgendiffraktometrie gewährleistet.

Im folgenden wurden die Fremdphasen anhand der Diffraktogramme identifiziert:

Die "grüne Phase" Y_2BaCuO_5 wurde bei Gallagher et al. bei 2θ=32°-33° und 2θ=46°-47° identifiziert.

$Y_2Cu_2O_5$ wird einem Reflektionswinkel von 2θ = 31° zugeordnete. Allgemein schreibt Gallagher, deuten Peaks im Bereich 2θ = 28°- 32° auf das Vorhandensein von Fremdphasen, was deutlicher bei geringem O2 Gehalt zu erkennen ist. Morimoto et al. /Mori 88/ weist den Winkeln 2θ = 29,9° und 31,8° die "grüne Phase" zu.

Auch bei Steinfink et al. /Stei 87/ wird darauf hingewiesen, daß die "grüne Phase" Reflexionen an den Winkeln 2θ = 29,9°, 30,5°,31,6° und 45,5° verursacht.

Die Ausgangssubstanzen $BaCO_3$, Y_2O_3 und CuO lassen sich anhand der Roentgendiffraktogramme erkennen. Kleine Verunreinigungen von $BaCO_3$ im Supraleiter zeigen Reflexionen mit den Winkeln 2θ = 31,2°, 34,1°, 34,7°, 36,3° und 37° nach Kumar et al. /Kuma 88/. Anteil der Phase Y_2O_3 lassen sich nach Suzuki et al. /Suzu 89/ bei 29°, 44° und 48° erkennen. Hermann et al. /Herm 87/ beschreibt Reflexionen an den Netzebenen 111 und 111 mit den Winkeln 36° und 39°, die auf das Vorhandensein von CuO hindeuten.

Chemische Elementanalyse

Der Kohlenstoffgehalt der Supraleiter wurde mit der IR-Spektroskopie nach Verbrennung im Sauerstoffstrom (System LECO) gemessen (Gew% C).
Der Anteil an Yttrium, Barium und Kupfer (Gew% Y, Ba, Cu) in einer Probe wurde über die Atom-Emissions-Spektrometrie mit induktiv gekoppeltem Argonplasma (ICP-AES) gemessen.

Der Sauerstoffanteil einer Probe von etwa 1-2g kann über Heißextraktion im Heliumgasstrom mit anschließender IR-Spektroskopie bestimmt werden.
Alle chemischen Elementanalysen wurden am Zentralinstitut für Chemische Analysen (ZCH) des Forschungszentrums Jülich (KFA) durchgeführt.
/Ullm 88/ /Römp 89/

Thermogravimetrische Untersuchungen

Mit einer Mikrowaage werden Oxidationskinetiken im Temperaturbereich 20°C-950°C und bei Oxidationspotentialen bis 0,1 MPa Sauerstoffdruck gemessen. In der Dissertation von K.Krähling ist die Thermowaage des Instituts für Angewandte Werkstofforschung näher beschrieben /Kräh 87/.

Herstellung von Schliffen

Da die Supraleiter hygroskopisch sind und in feuchter Umgebung mit Wasser reagieren, wurden die Proben in einem Trockengefäß gelagert. Die Schliffe wurden mit einem Schleifautomaten der Firma "Struers: ABRAMIN" hergestellt. Die Bearbeitungszeiten richteten sich sehr stark nach den Dichten und Festigkeiten der Supraleitergefüge. Die Haftung der Kristallkörner im Gefüge ist abhängig von der Vorbehandlung der Proben, wie z.B. Sintern oder das Heißisostatische Pressen.

Lichtmikroskopische Untersuchungen

Die geschliffenen Oberflächen der Supraleiter wurden mit dem Großfeld-Mikroskop "ORTHOPLAN" der Firma Leitz untersucht /Dete 77/. Die Gefügeabbildungen haben die Vergrößerung 200:1 und 500:1.

Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen (Fraktographie)

Mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskop der Firma Jeol Technics LTD, Tokyo, Japan (No.ISMT300-3; JSM-T300) konnten plangeschliffenen Oberflächen als auch Bruchflächen des polykristallinen Vollmaterials aufgenommen werden. Die Fraktographie hat den Vorteil, daß keine weitere Einwirkung auf Oberfläche vorgenommen werden muß.

Energiedispersive Röntgenanalyse (REM EDX)

Das Gerät zur Energiedispersiven Röntgenanalyse "KEVEX Analyst 8000 Microanalyser" der Firma KEVEX CORPORATION, Forster City, CA, USA /Keve 83/ ermöglichte qualitative Elementanalysen an mikroskopisch kleinen Stellen.
Das Kernproblem der Energiedispersiven Röntgenanalyse ist eine ungenaue Berechnung der Targetdichte. Die rückstrahlende Röntgenstrahlung wird teilweise absorbiert, abhängig von der Elementzusammensetzung und Dichte des Materials.Die Elemente Yttrium, Barium, Kupfer, Sauerstoff und Kohlenstoff haben unterschiedliches Absorptionsverhalten. Die Absorptionswerte für Reinsubstanzen von Y, Ba und Cu werden in einem speziellen Rechnerprogramm berücksichtigt. Der Absorptionswert des Supraleiters wird rechnerisch abgeschätzt /Dahl 88/. Das System "KEVEX Analyst 8000 Microanalyser" eignete sich nicht für quantitative Messungen.

Rutherford Back Scattering (RBS)

Bei der RBS-Messung handelt es sich um elastische Streuung von α-Teilchen, d.h. daß die Summe der kinetischen Energien der Stoßpartner vor und nach dem Stoß gleich geblieben sind. Die Absortion der Elemente Y, Ba und Cu wirkt sich stark auf die Messwerte aus. Messungen an Supraleiterproben nach unterschiedlichen Herstellungsschritten wurden durchgeführt.

T_c-Messung

Die Messung der Sprungtemperatur wurde über das Verfahren der 4-Punkt-Messung durchgeführt. Der Widerstand in Abhängigkeit von der Temperatur wird aufgezeichnet und verdeutlicht den Übergangsbereich zwischen Supraleiter und Isolator (Abb. B1).

J_c-Messung

Die Stromtragfähigkeit ergibt sich aus der 4-Punkt-Messung. Der maximale, supraleitende Strom bezogen auf den Querschnitt des Prüfkörpers berechnet sich zur Stromtragfähigkeit J_c. Die Werte liegen im Bereich 0-400 A/cm² /Roje 89/ /Fisc 89/.

Bestimmung von Korngrößenverteilungen an Pulverproben

Die Bestimmung des Kornspektrums erfolgte mittels eines Laser-Partikel-Analysators der Fa. Fritsch, Idar Oberstein. Zur Messung wird die zu untersuchende Probe in eine geeignete Lösung gegeben, mit einem Rührwerk gut durchmischt, in einem eingebauten Ultra-Schall-Bad ggf. desagglomeriert und dann umlaufend durch eine Messzelle gepumpt.
Durch den Laserstrahl wird bei der Durchstrahlung der Messzelle und somit der Probe ein Beugungsbild erzeugt, bei dem der Strahl in Abhängigkeit von der Größe der einzelnen Teilchen in unterschiedliche Streuwinkel abgelenkt wird. Die Korngrößenverteilung wird aus den Beugungsbildern in einem angeschlossenen Rechner errechnet.

C. Eigene Untersuchungen

1. Herstellung der Pulver

Als Ausgangsmaterialien für die Herstellung von Pulver des Supraleiters $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ wurden Pulver der Firma Merck, Darmstadt verwendet. Nach ersten Vorschlägen aus der Literatur wurde die Vorgehensweise nach Abb. C1.1 gewählt /Engl 87/ /Stei 87/ /Murr 87/ /Fisc 87/.

Für die reproduzierbare Herstellung des Pulvers $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ist es notwendig, die Ausgangspulver Y_2O_3, $BaCO_3$, CuO zu trocknen. Bariumcarbonat sowie Yttriumoxid sind hygroskopisch. Dies konnte beim Wiegen bei normaler Luftfeuchtigkeit (60% rel.Feuchte, 20°C) in den Arbeitsräumen festgestellt werden. Der Reinheitsgrad von Y_2O_3-Pulver beträgt 99,9%, die der Ausgangspulver $BaCO_3$ und Kupfer-II-Oxid 99,0%. In dem molaren Verhältnis 1/2:2:3 werden die Pulver Y_2O_3:$BaCO_3$:CuO eingewogen und gemischt. Die Beschaffenheit der Pulverkörner und die Korngrößenverteilung sind in den Abb. C1.2 bis C1.7 dargestellt.

In einer geschlossenen Mörsermühle werden die drei Ausgangspulver in Alkohol (n-Hexan) gleichzeitig für drei Stunden gemischt und gemahlen. Die feinkörnige, homogene Pulvermischung wird im Trockenschrank erneut getrocknet. Hieran schließt sich der Kalzinierungsgang an, d.h. das Pulver wird in Sauerstoffatmosphäre (Sauerstoffdurchfluß im Ofen 400 ml/min.) einem Reaktionsglühen bei 925°C unterzogen. Dabei bildet sich der nichtstöchiometrische, perovskitische Kristall $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. Bei Korngrößen unter 10 µm der Ausgangspulver ergeben sich Diffusionswege von bis zu 5 µm in den größten Y_2O_3-Körnern. Nach 24 Stunden Kalzinierungszeit reagieren die Pulver nahezu vollständig /Rout 90/.

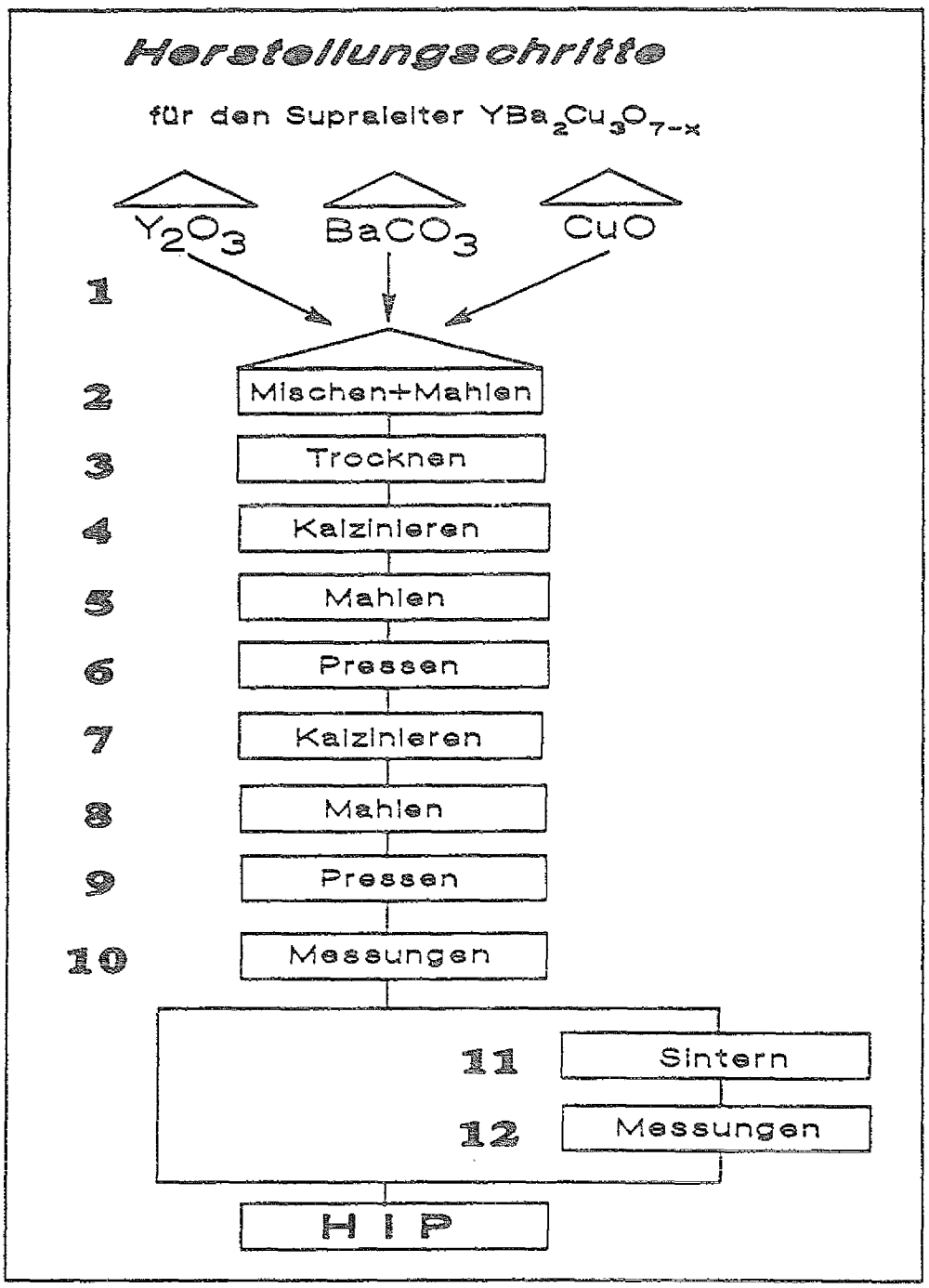


Abb. C1.1: Herstellungsschritte für den Supraleiter $YBa_2Cu_3O_{7-x}$

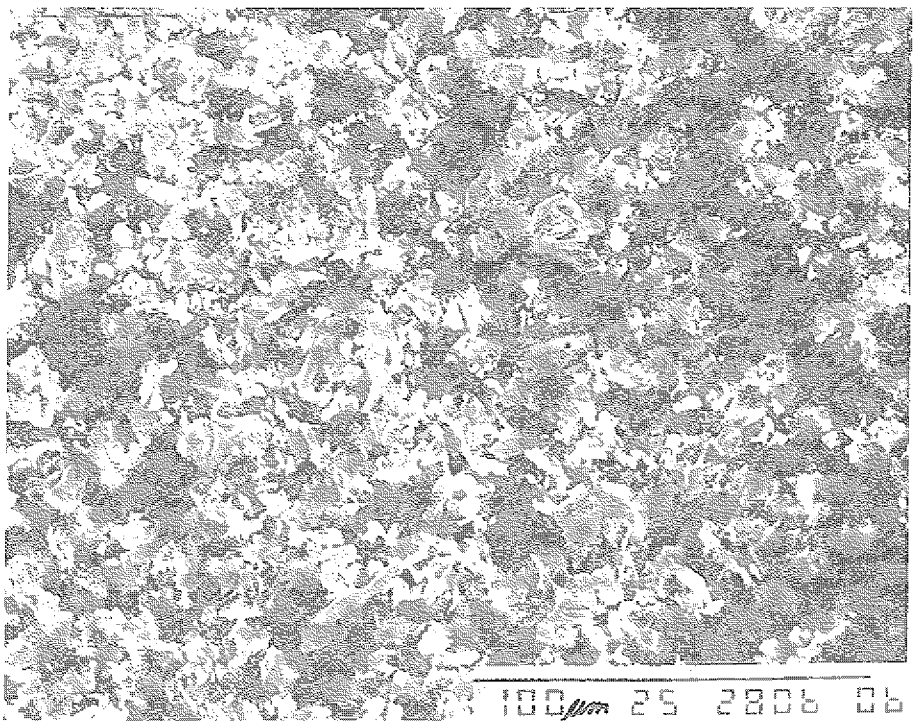


Abb. C1.2: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Y_2O_3-Pulverkörnern

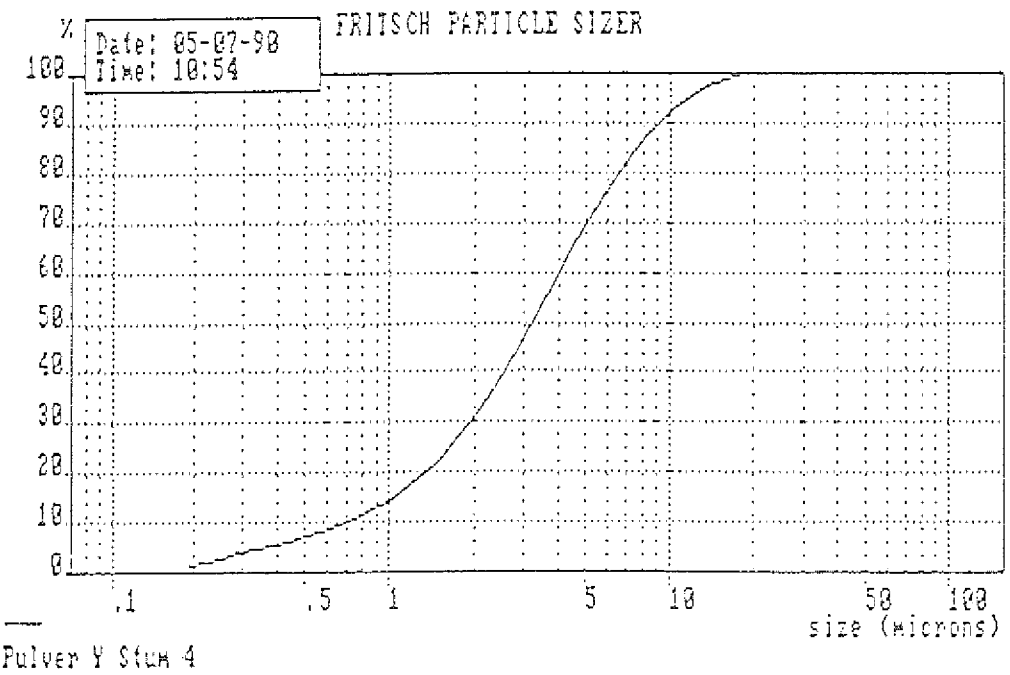


Abb. C1.3: Korngrößenverteilung des Y_2O_3-Pulvers in Vol-%

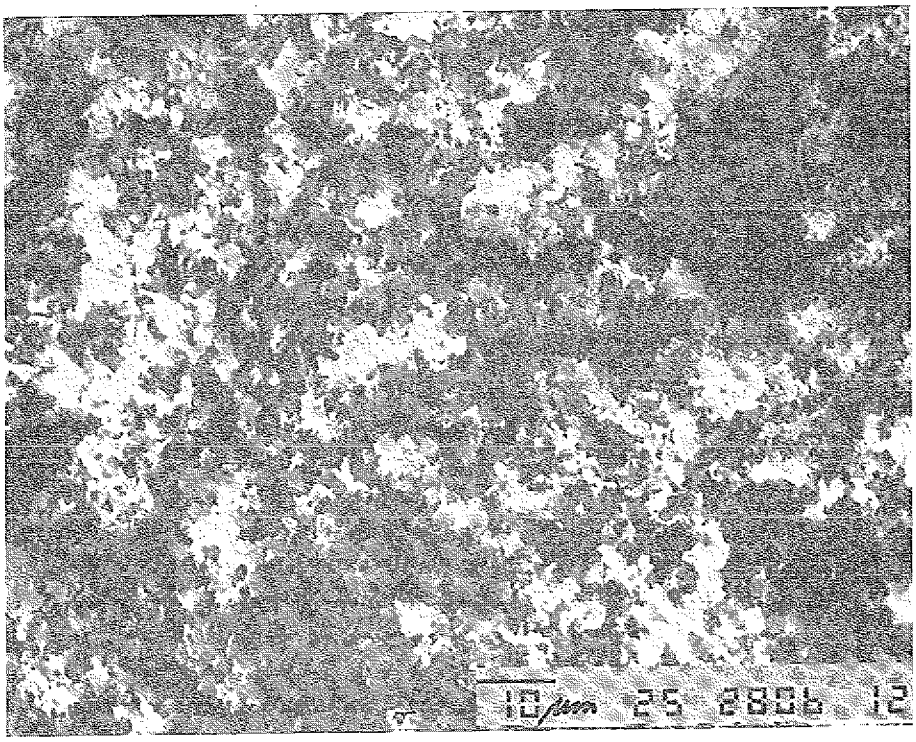


Abb. C1.4: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von $BaCO_2$-Pulverkörnern

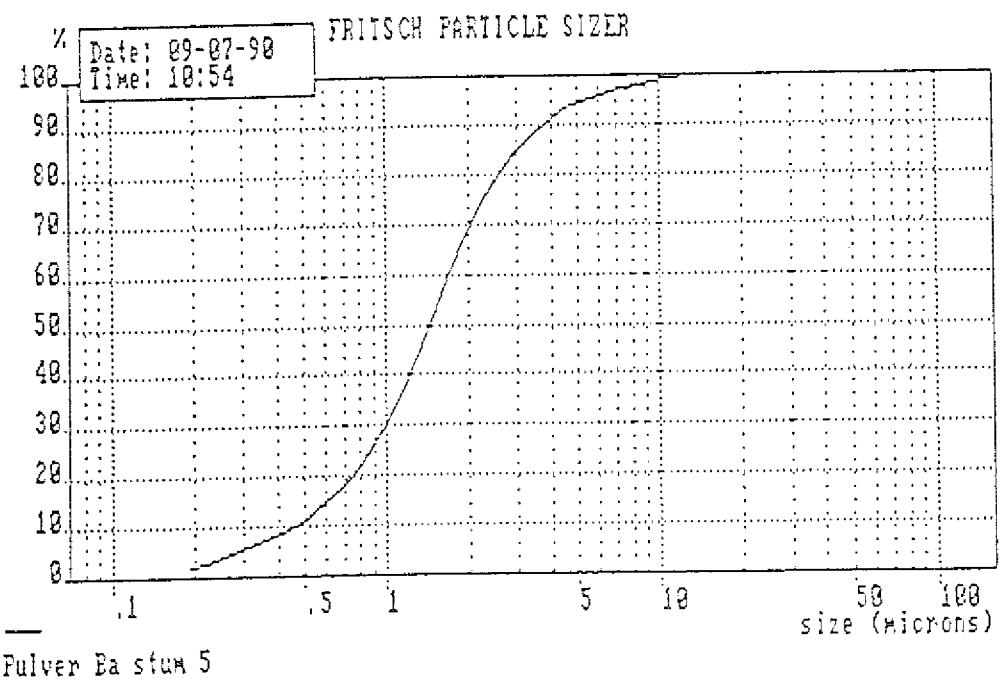


Abb. C1.5: Korngrößenverteilung des $BaCO_2$-Pulvers in Vol-%

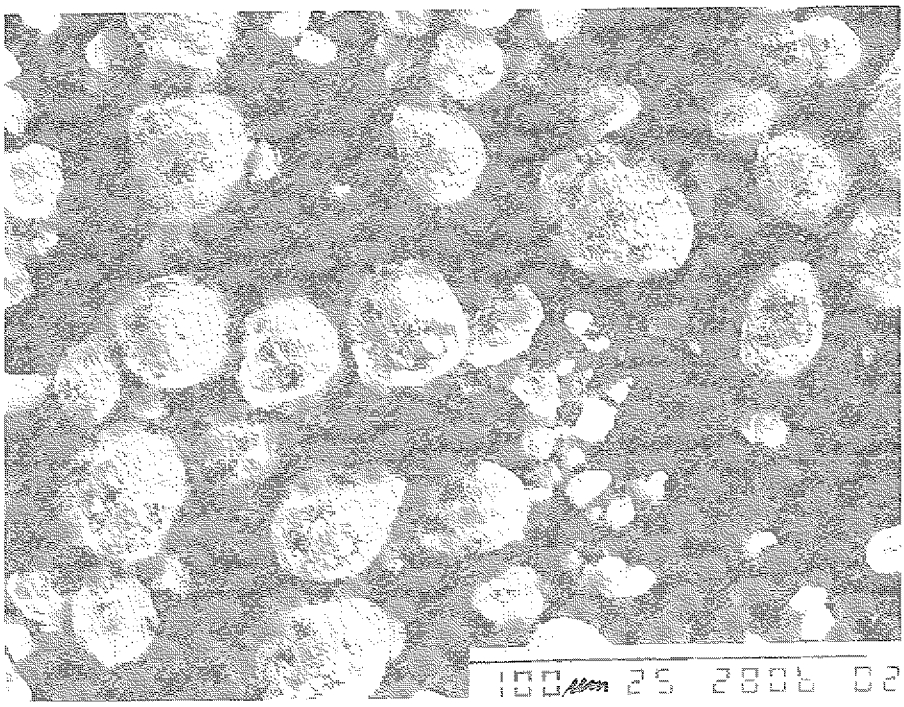


Abb. C1.6: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von CuO-Pulverkörnern

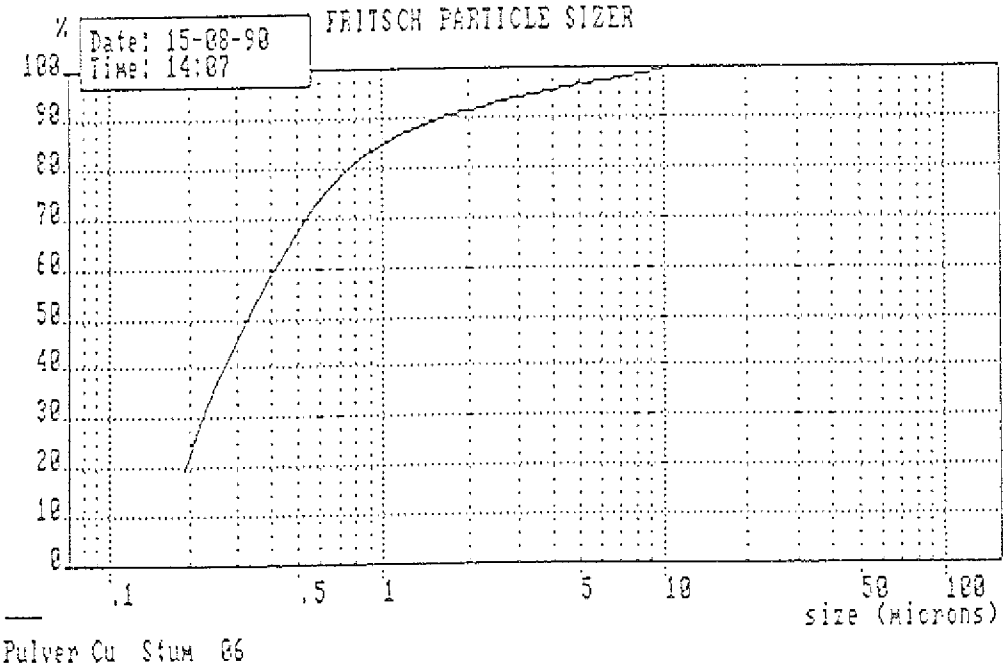


Abb. C1.7: Korngrößenverteilung des CuO-Pulvers in Vol-%

Für die Kalzinierung wurde die Pulvermischung in flache Aluminiumoxid-Schalen gegeben. Die Schüttung darf nicht höher als 15-20 mm sein, da es sich zeigte, daß das Pulver sonst nicht durchreagiert. Leichte Reaktionen mit

dem Al_2O_3 wurden gefunden. In einigen Rissen der Aluminium-Schale wurden silbrig, graue Oberflächenschichten sichtbar. Dies sind Reaktionen des Barium mit Aluminium zu Al-Ba-Oxiden z.B. $BaAl_2O_4$, die bei hohen Temperaturen flüssige Phasen bilden und durch die geringe Oberflächenspannung und durch die Kapillarwirkung in die Risse der Al_2O_3-Schale eindringen /More 89//Järr 88//Yosh 88/. Nachgewiesen wurden die kristallienen Reaktionsprodukte durch Röntgendiffraktometrie am Zentralinstitut für Chemische Analysen (ZCH) des Forschungszentrums Jülich (KFA). Um diese Reaktionen zu minimieren wurden Pellets geringer Dichte gepreßt und so in die Keramikschale gestellt, daß diese nur einen linienförmigen Kontakt miteinander hatten. Die Matrize für die Preßlinge hatte einen Durchmesser von 40 mm, der Preßling eine Höhe von etwa 10 mm. Das Reaktiongut wird nach der Kalzinierungs-Haltezeit von 24 Stunden unter Sauerstoffzufuhr auf Raumtemperatur abgekühlt (Abb. C1.9).

Das zu Klumpen leicht gebundene Pulver wird in einer Mörsermühle 3 Stunden trocken gemahlen (Herstellungschritt 5) und anschließend ein zweites Mal kalziniert. D.h. das homogen verteilte, gemahlene Pulver wird bei 925°C für 24 Stunden in Sauerstoffatmosphäre (400ml/min. Sauerstoffstrom) reaktionsgeglüht (Herstellungsschritt 7 "Kalzinieren", nach Abb. C1.1).

Durch die unter Sauerstoffatmosphäre stattfindenden Diffusionsvorgänge und chemischen Reaktionen bildet sich vermehrt der Perovskitkristall der Zusammensetzung $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. Anschließend wird der Ofen kontolliert mit 2°C/min abgekühlt. Der Kristall nimmt hierbei den Sauerstoff der Atmosphäre zwischen 700°C und 400°C auf und bildet die orthorhombische Phase /Meuf 88/. Die zu Agglomeraten zusammengehaltenen Supraleiterpartikel werden zur Weiterverarbeitung zerkleinert und im 8. Schritt in der Mörsermühle nochmals trocken gemahlen.

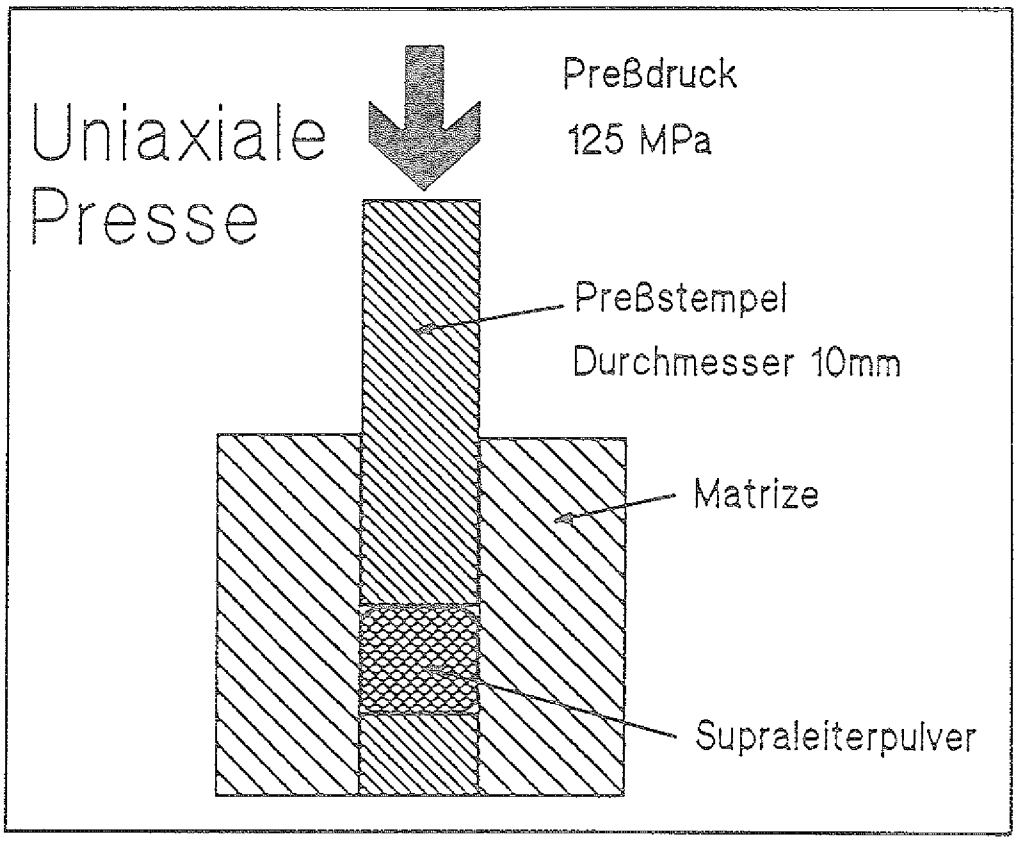


Abb. 1.8: Herstellung von Preßlingen mittels Uniaxialen Pressens

Zur Abschätzung der Vollständigkeit der Reaktion beim Kalzinieren wurde der Kohlenstoffgehalt der Pulvermischung nach den einzelnen Herstellungsschritten bestimmt (KFA-ZCH). Die Analysemethode der IR-Spektroskopie nach Verbrennung im Sauerstoffstrom wies einen um 97% verringerten Kohlenstoffanteil nach dem ersten Kalzinierungsgang nach. Dies deutet auf eine nahezu vollständige Reaktion hin. Nach dem Mahlen, dem zweiten Kalzinierungsgang und dem anschließenden zweiten Mahlgang zeigten die Analysewerte eine leichte Erhöhung der Werte in Tabelle C1. Allgemein wurde beobachtet, daß das Pulver mit zunehmender Mahldauer Kohlenstoff in geringen Mengen aufnimmt /Hein 88/. Zur Verringerung der Kohlenstoffaufnahme aus der Luft beim Mahlvorgang wurde der Mörsereinsatz mit Sauerstoff geflutet. Hierdurch konnte der Kohlenstoffanteil weiter gesenkt werden.

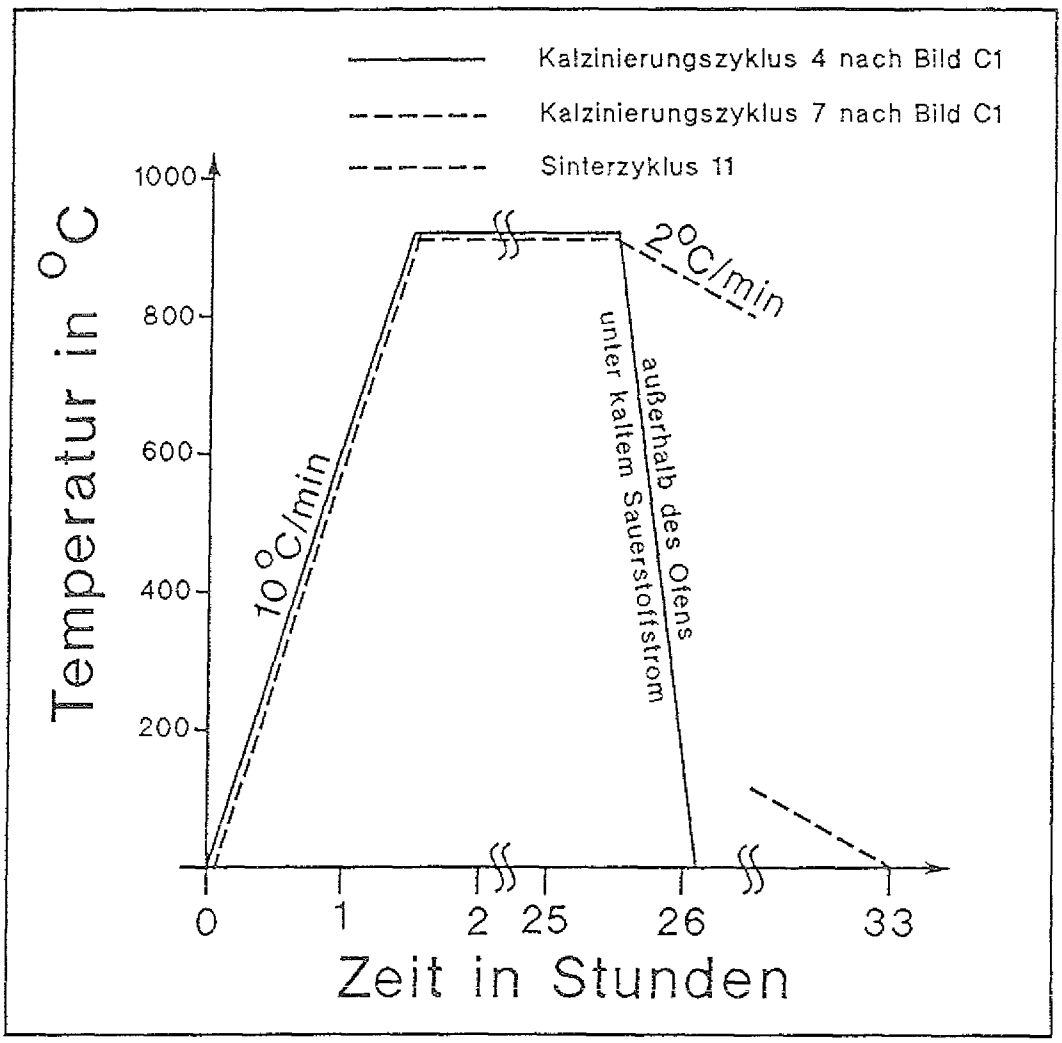


Abb. C1.9: Temperaturverlauf beim Kalzinieren und Sintern

2 (Mischen)	3,25 +/-0,04 Gew-% Kohlenstoffgehalt
4 (Kalzinieren)	0,102+/-0,04 Gew-% Kohlenstoffgehalt
5 (Mahlen)	0,149+/-0,04 Gew-% Kohlenstoffgehalt
7 (Kalzinieren)	0,161+/-0,04 Gew-% Kohlenstoffgehalt
8 (Mahlen)	0,175+/-0,04 Gew-% Kohlenstoffgehalt
unter reinem Sauerstoff:	
7 (Kalzinieren)	0,069+/-0,009Gew-% Kohlenstoffgehalt
8 (Mahlen)	0,079+/-0,006Gew-% Kohlenstoffgehalt
8 (2.mal Mahlen)	0,089+/-0,006Gew-% Kohlenstoffgehalt

Tabelle C1: Kohlenstoffgehalt der Pulverproben nach den Herstellungsschritten nach Abb. C1.1

Die Zusammensetzung der Pulver nach den einzelnen Herstellungschritten wurde mit Hilfe der Atom-Emission-

Spektroskopie bestimmt. Das Verhältnis der Elemente Y, Ba, Cu wurde mit 1:2:3 jeweils eindeutig bestätigt. Die supraleitende Phase wurde durch den Schwebeversuch und durch Röntgendiffraktometrie nachgewiesen. Nach neuen Literaturangaben, die im Laufe unserer Arbeiten veröffentlicht wurden, erhält man phasenreines Pulver durch mehrere Kalzinierungsläufe und bei Temperaturen von 910-930°C /Bohs 88/ /Liu 88/. Bei Kalzinierungs- bzw. Sintertemperaturen von über 930°C ergeben sich deutliche Dichteerhöhungen der Probenkörper. Dies deutet auf einen Flüssigphasenanteil bei Sintertemperaturen über 930°C hin /Hoen 88/ /Bern 88/ /Shi 88/ /McCa 88/. N.Chen vom Argonne National Laboratory berichtet über starke Dichtesteigerungen ab 930°C und gleichzeitig jedoch erhöhtem Anteil von Verunreinigungen und Entmischungen. Gefragt wird in diesem Zusammenhang nach einem mechanischen Verdichtungsverfahren bei niedrigeren Temperaturen zur Erreichung hoher Dichten /Shi 88a/.

2. Reproduzierbare Herstellung eines gesinterten, keramischen Supraleiters.

Zur Herstellung von Sinterkörpern wurde das supraleitende Pulver in einer Preßform mit einem Durchmesser von 10 mm verdichtet (Abb C1.8). Die Höhe der gepreßten Pellets lag bei 5 mm. Als geeignet stellte sich ein Preßdruck von 640 MPa heraus, der über zwei Minuten gehalten und innerhalb einer Minute entlastet wurde. Die Dichten dieser gepreßten Grünlinge lagen bei 72 % der theoretischen Dichte von 6,365 g/cm³, was durch Ausmessen der geometrischen Form bestimmt wurde. Die Preßlinge wurden bei 925°C in Sauerstoffatmosphäre über 24 Stunden gesintert und anschließend sehr langsam auf Raumtemperatur (2°C/min) abgekühlt (Abb C1.1 Herstellungsschritt 12). Nach dem Sintern wiesen die Proben eine höhere Dichte auf, die bei 82% - 84% der theoretischen Dichte lag.

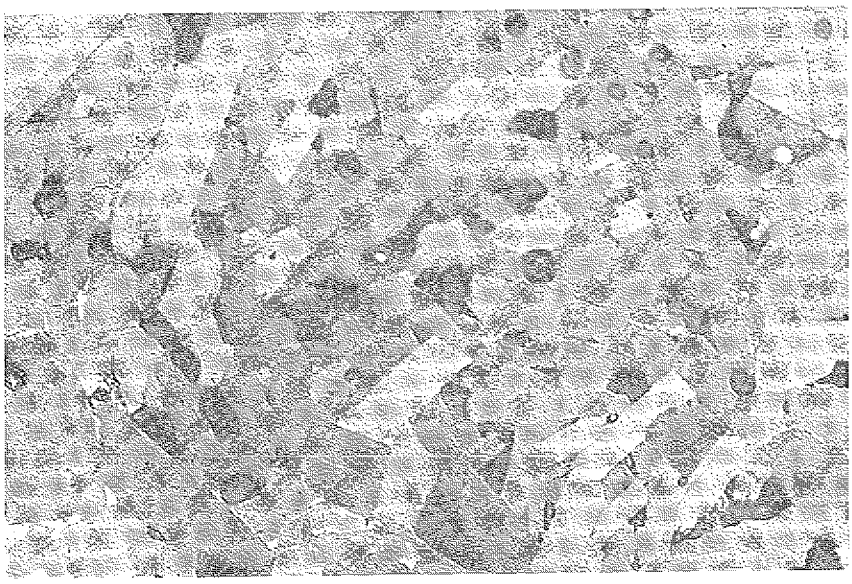


Abb. C2.1: Lichtmikroskopische Aufnahme des gesinterten, keramischen Supraleiters, 1cm=20 µm

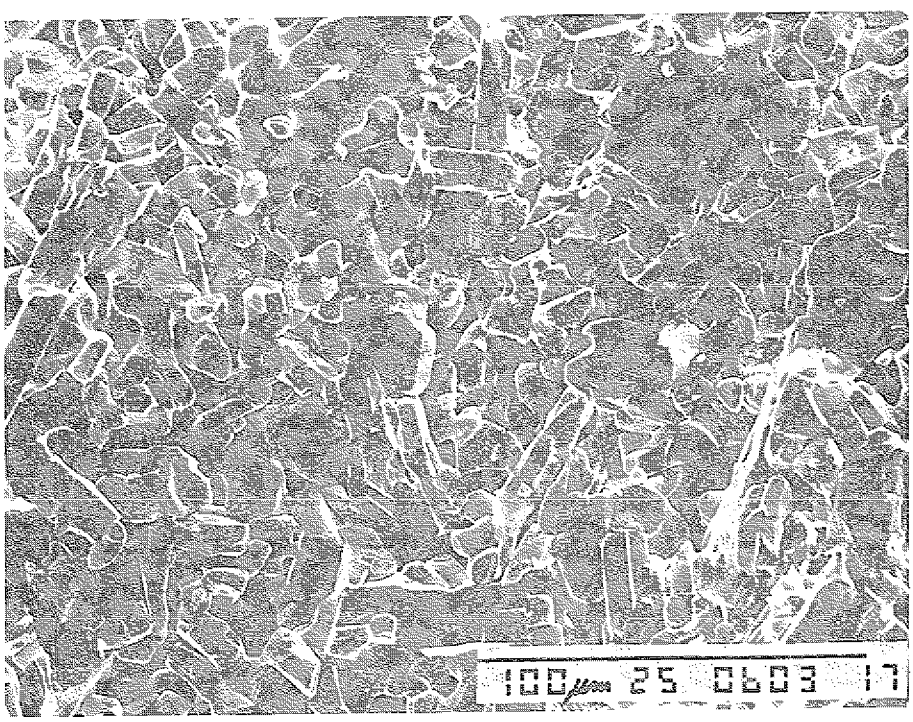


Abb. C2.2: Rasterelektronische Aufnahme des gesinterten, keramischen Supraleiters.

Strukturuntersuchungen am Mikroskop und am Rasterelektronenmikroskop zeigten stabförmige, unorientierte Kristalle von 10-50 µm Größe mit kantigen Poren zwischen den Kristallen und runden Poren in den Kristallen (Abb. C2.1, C2.2).

Der mittlere Porendurchmesser lag bei 10-15 µm, wobei auch sehr viele kleinste Poren sichtbar gemacht wurden. Eingeschlosssene Poren in einem Korn deuten darauf hin, daß bei der Sinterbehandlung ein Kornwachstum und Oswald-Reifung stattgefunden hat. Triebkraft der Oswald-Reifung ist die Tendenz zur Verminderung der Grenzflächenenergie, wobei die Poren zwischen den feinen Körnern nicht ganz ausgefüllt werden können /Ilsc 82/. Die Elementanalyse wies auch für die gesinterten Pellets das stöchiometrische Verhältnis der Elemente Y, Ba, Cu nach. Durch IR-Spektroskopie wurde ein geringer Kohlenstoffgehalt nachgewiesen. Alle Proben waren nach dem Sintern unter Sauerstoff bei 77 K supraleitend. Dies wurde durch den Schwebeversuch gekühlter Sinterkörper über einem Permanentmagneten eindeutig nachgewiesen.

Die Widerstandsmessung nach Abb. C2.3 weist einen steilen Abfall des Widerstandes bei 91,9 K nach. Die gesinterte Probe besitzt einen hohen Sauerstoffanteil.

Die Sauerstoffaufnahme und -abnahme ist abhängig von der Temperatur, der umgebenden Atmosphäre und dem Druck. Die Kinetik der Umwandlung wird gesteuert von den Sauerstoff-Diffusionswerten im Einkristall, von der Größe der Kristalle, von der Textur des polykristallinen Gefüges, von der Porosität, von der Korngrenzenbeschaffenheit (Korngrenzenfilme, Zweitphasen und Segregate) /Schu 89/.

Der Sauerstofftransport im Einkristall berechnet sich nach den Fickschen Gesetzen. Der Stoffstrom nach dem 1. Ficksche Gesetz ergibt sich zu $j_i = -D \text{ grad } c_i$ (D: Diffusionskoeffizient, grad c_i: Konzentrationsgradient). Hierbei ist grad c_i einerseits abhängig dem Gleichgewichts-Sauerstoffpartialdruck der Umgebung und der Temperatur ($c_i = f(P_{O_2}, T)$) Andererseits ändert sich der Konzentrationsgradient mit der Stoichiometrie x der Oxidkeramik $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ /Ilsc 82/.

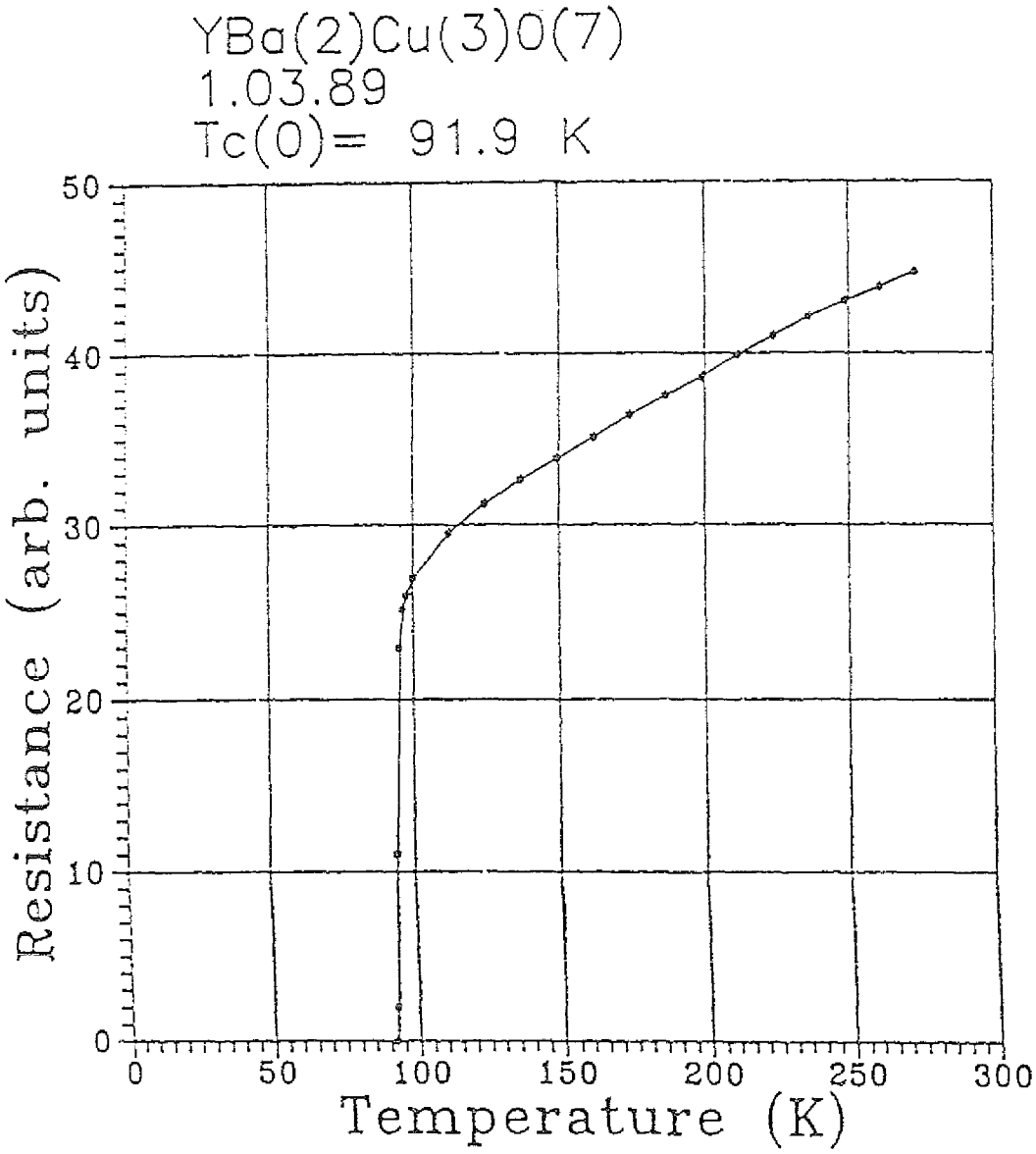


Abb.C2.3: Widerstandsverlauf des gesinterten Supraleiters (KFA-IFF)

Ein Beispiel für den Verlauf des Phasenwechsels von tetragonal nach orthorhombisch im Temperaturbereich 400°C - 700°C für einen polykristallinen Supraleiter zeigen die Kurven in Abb. C2.4 nach thermogravimetrischen Untersuchungen an einer elektronischen Mikrowaage unter reinem Sauerstoff.

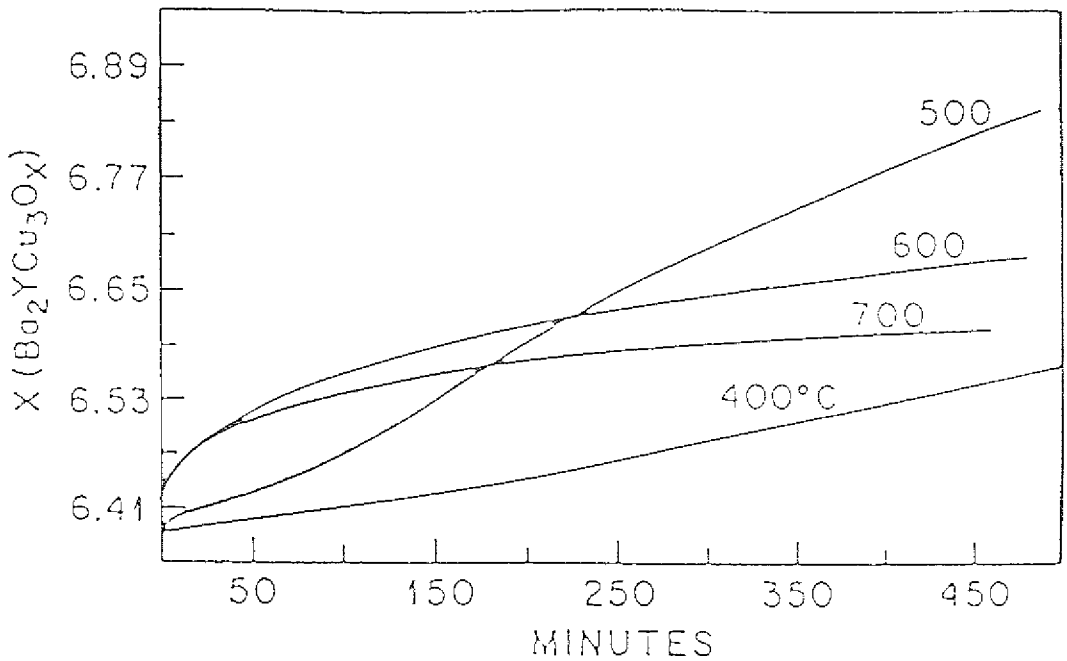


Abb. C2.4: Thermogravimetrischen Untersuchungen am System Y-Ba-Cu-O von O'Bryan et al./Obry87/

Der Diffusionskoeffizient wird nach der Arrhenius Funktion

$$D(T) = D_0 \exp(-Q_D/R\,T)$$

(Q_D: Aktivierungsenergie für Diffusion) /Ilsc 82/ abgeschätzt zu

D(410°C) = 1 bis 2,5*10 E-9 cm2/s /Yeh 88/

oder auch

D(400°C) = 5,5*10 E-12 cm^2/s /Zhan 88/

oder auch

D(400°C) = 1*10 E-11 cm^2/s /Rout 90/

Diese Ergebnisse verdeutlichen die unterschiedlichen Qualitäten der Supraleitermaterialien der verschiedenen Autoren.

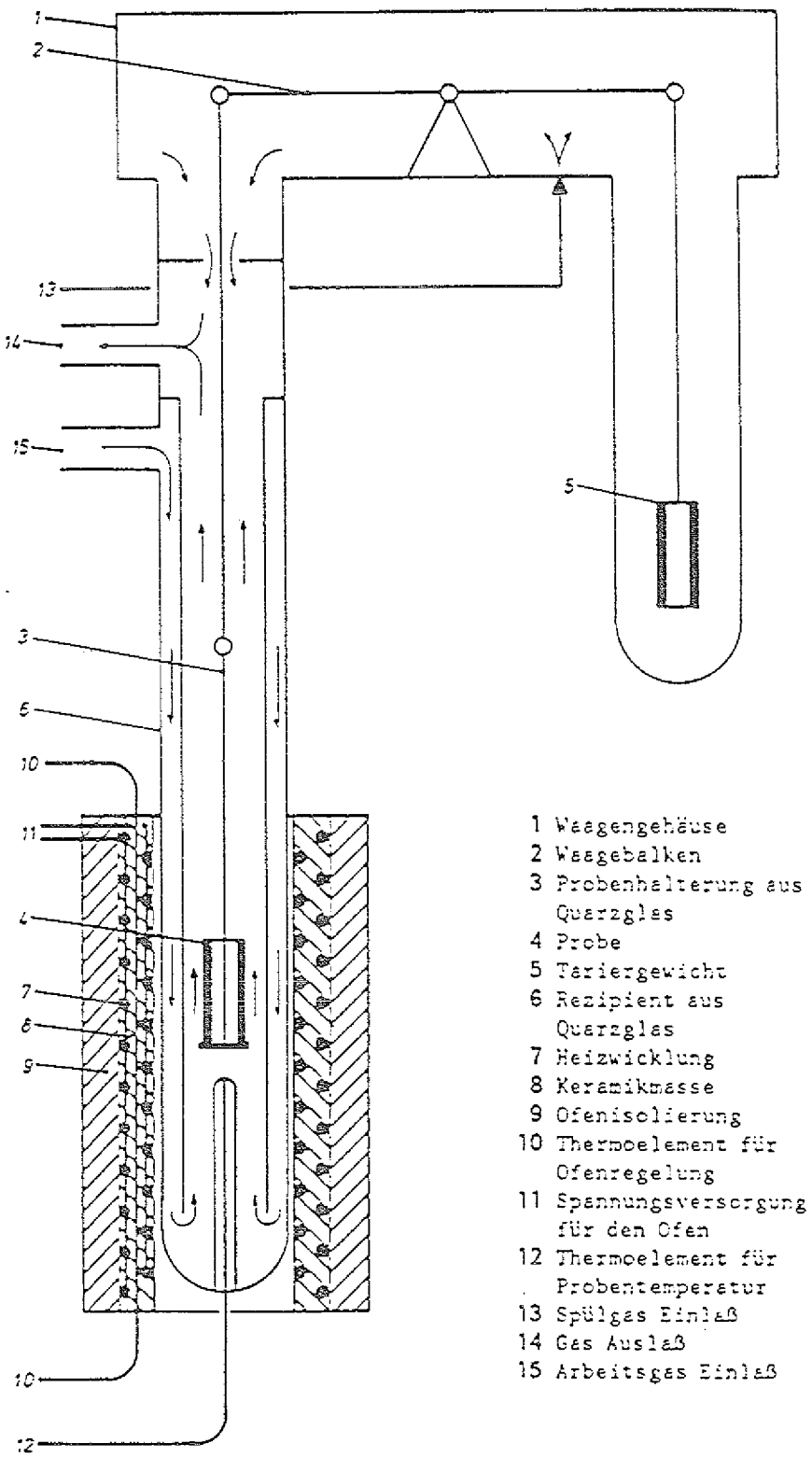


Abb. C2.5: Skizze der Meßzelle der elektronischen Mikrowaage /Kräh 87/.

An einer elektronischen Mikrowaage konnten die Oxidationskinetiken am IAW der KFA im Temperaturbereich 200°-900°C untersucht werden. Der Aufbau der Versuchsanlage sowie die technischen Daten sind in einer früheren Arbeit detailliert beschrieben worden /Kräh 87/. Hier wurden nur einige Messungen durchgeführt um die Güte der Sinterproben zu bewerten. Es wurden Messungen bei Sauerstoffatmosphäre, Argonatmosphäre oder auch im Vakuum durchgeführt (Abb. C2.6)

Um das Sauerstoffaufnahmevermögen des Supraleiters zu testen, wurde eine gesinterte Probe mit 76% der TD (offene Porosität) in Argon schrittweise auf 200°C, 400°C, 650°C, 850°C aufgeheizt. Hierdurch sollte der gesamte Sauerstoff bis zur Zusammensetzung $YBa_2Cu_3O_{6,0}$ abgegeben werden. Nun wurde die Probe auf 400°C gekühlt, um bei dieser Temperatur die maximale Sauerstoffaufnahme zu messen. Als umgebendes Gas wurde Sauerstoff in den Rezipienten geleitet, so daß der Supraleiter durch Sauerstoffdiffusion die orthorhombische Phase bilden konnte. Die Supraleiterprobe mit tetragonaler Phase $YBa_2Cu_3O_{6,0}$ nahm nahezu ein Sauerstoffatom pro Molekül nach 3 Stunden auf und bildete die supraleitende Phase $YBa_2Cu_3O_{6,983}$. Schon nach etwa 60 Sekunden hatte der vorgesinterte Supraleiter bereits 90% des Sauerstoff aufgenommen zu $YBa_2Cu_3O_{6,901}$. Bei einer Temperaturerhöhung auf 500°C und konstant 0,1 Pa Sauerstoffatmosphäre sind 64 % des abzugebenden Sauerstoffs bereits wieder ausdiffundiert. Hier stellte sich ein Gleichgewicht bei $YBa_2Cu_3O_{6,364}$ ein. Weitere umfangreiche vergleichbare Untersuchungen wurden an vielen Instituten durchgeführt /Beye 87/ /Gore 88/ /Shi 88/ /Gall 87a/ /Ikum 88/ /Obry 88/.

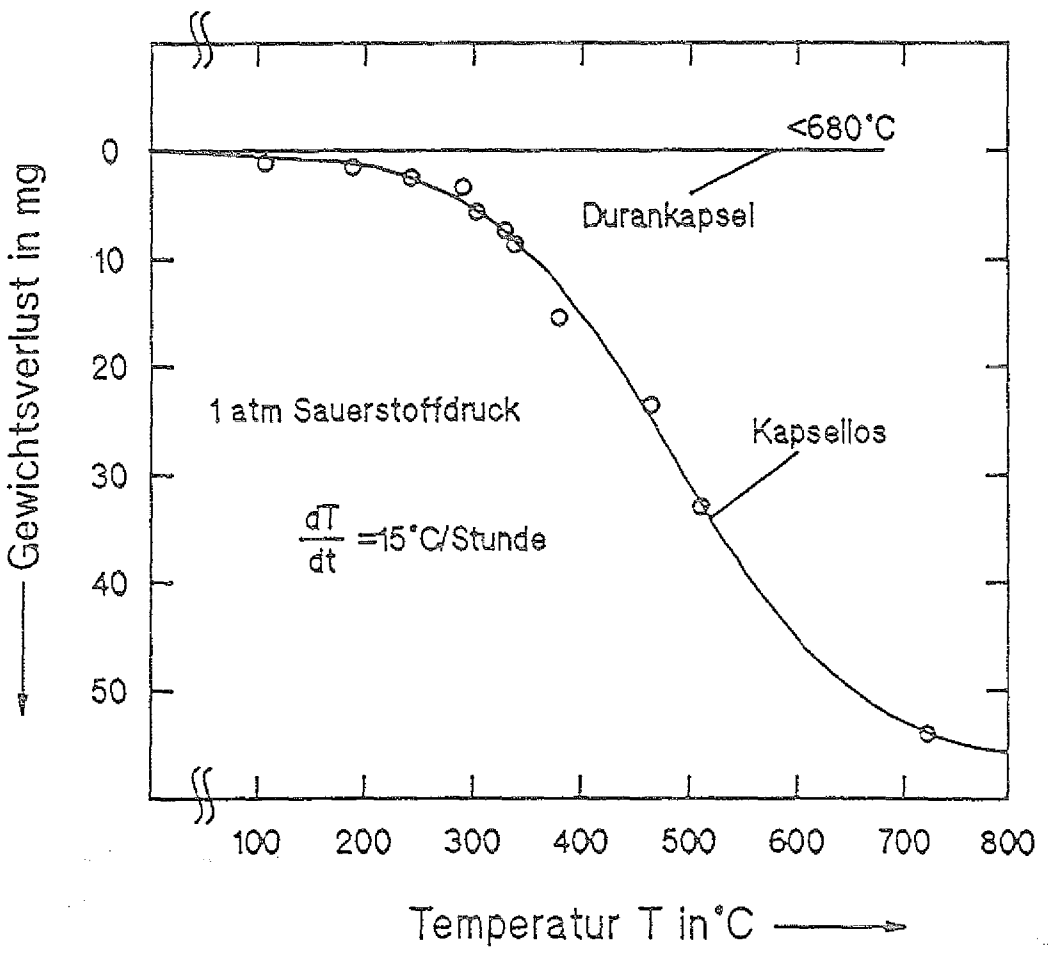


Abb. C2.6: Sauerstoffabgabe des Supraleiters beim Aufheizen in Sauerstoffatmosphäre von 1 atm

3. Parameterbetrachtung
Heißisostatisches Pressen - Supraleiter

Das Heißisostatische Pressen ist eins von unterschiedlichen Herstellungsverfahren, zu denen auch Reaktionssintern, Flüssigphasensintern sowie Uniaxiales Heißpressen gehören. Die vorgepressten Proben, uniaxial oder kaltisostatisch, erreichen beim Reaktionssintern Dichten von etwa 80% der theoretischen Dichte (TD). Nach extrem langen Reaktionssinterzeiten (1-2 Monate) /Wilh 88/ /Bohs 88/ wurden auch höhere Dichten erlangt. Beim Flüssigphasensintern bilden sich fremde Phasen, die in die Restporen eindringen und dort wieder zum supraleiternden Kristall über Diffusionsprozesse zurückgebildet werden müssen /Roth 88/. Dabei können nahezu alle Poren des Sinterkörpers ausgefüllt werden. Bei Temperaturen von etwa 900°C sollen sich diese Fremdphasen, wie z.B. die 2-1-1 Phase über Diffusionsvorgänge wieder in den 1-2-3 Kristall umwandeln. Dies geschieht jedoch nur sehr unvollständig, da die flüssigen Phasen nicht die erforderliche Stöchiometrie besitzen. Es bleiben an den Korngrenzen Zweitphasen, Segregate und Korngrenzenfilme. Die Diffusionswege bei der Aufnahme von Sauerstoff zwischen 400-700°C beim Abkühlen sind dabei, abhängig von der Probengröße, verhältnismäßig groß. Durch die starke Anisotropie der Ausdehnungskoeffizienten des Supraleiterkristalls bei der Sauerstoffaufnahme und der regellosen Orientierung der Kristalle im Gefüge kommt es zu inneren Spannungen und Mikrorissen.

Ein weiteres Verfahren ist das uniaxiale Heißpressen. Hier werden Dichten von annähernd 100% der TD erreicht /Bern 88/, ohne in den Temperaturbereich der Flüssigphasensinterung zu kommen. Beim uniaxialen Heißpressen in einer Matrize werden auch mehrachsige unbestimmte Spannungszustände erreicht. Da der umgebende Sauerstoffdruck etwa 1 atm konstant bleibt, muß der Perovskit-Kristall beim Abkühlen den erforderlichen Sauerstoff durch Diffusion aufnehmen, um die supraleitende orthorhombische Phase zu erhalten. Die unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten in den

Kristallachsen bei der Umwandlung tetragonaler zu orthorhombischer Phase führt wiederum zu inneren Spannungen und Mikrorissen im Gefüge /Shaw 89/.

Das Heißisostatische Pressen bietet die Möglichkeit, diese negativen Einflüsse zu umgehen. Die porösen vorgepressten Probenkörper werden in einer Kapsel umschlossen und über den äußeren HIP-Druck verdichtet. Der Sauerstoff des Supraleiters wird zum Teil beim Aufheizvorgang gasförmig abgegeben. Durch die eng anliegende Kapsel kann der gasförmige Sauerstoff den Probenkörper nicht verlassen, so daß der Sauerstoffdruck im Porenvolumen mit zunehmender Temperatur ansteigt. Gleichzeitig mit fortschreitender Verdichtung verringert sich der gesamte Porenraum. Der erhöhte Sauerstoffdruck verhindert eine weitere Sauerstoffabgabe und führt letztlich zu einer Sauerstoffaufnahme bei hohen Temperaturen und hohen Sauerstoffdrücken /Karp 89b/ (Abb. C5.13) . Durch das Verdichten der Poren ist der Sauerstoff gezwungen in den Kristall zu diffundieren und somit die orthorhombische Phase beizubehalten. Hierin besteht der Vorteil des Heißisostatischen Pressens, der zum einen bei relativ niedrigen Temperaturen eine Phasenreinheit gewährt und zum anderen die tetragonal-orthorhombische Umwandlung vermeiden kann. Es sollte daher möglich sein, einen dichten, rißfreien, polykristallinen Supraleiter mittels des Heißisostatischen Pressens herzustellen.

Um diesen Sachverhalt zu analysieren wurden Versuche mit sauerstoffdichten Glaskapseln und semipermeablen Silberkapseln durchgeführt. Auch der Einfluß eines exakt vorgegebenen Sauerstoffdruckes auf einen ungekapselten Supraleiter beim Hochdruck-Sintern wurde untersucht.

Im folgenden soll die Komplexität und Dynamik der Verformungsvorgänge des Systems Supraleiter-Kapsel beim Heißisostatischen Pressen erklärt und diskutiert werden. Die Materialeigenschaften des Supraleiters als auch die Verfahrensvarianten des Heißisostatischen Pressens und die Verdichtungsprozesse wurden im Kapitel Grundlagen behandelt. Hier soll das Verhalten des Supraleiters in

Kombination mit dem Verdichtungsverfahren HIP aufgezeigt und deren speziellen Problemstellungen näher beleuchtet werden.

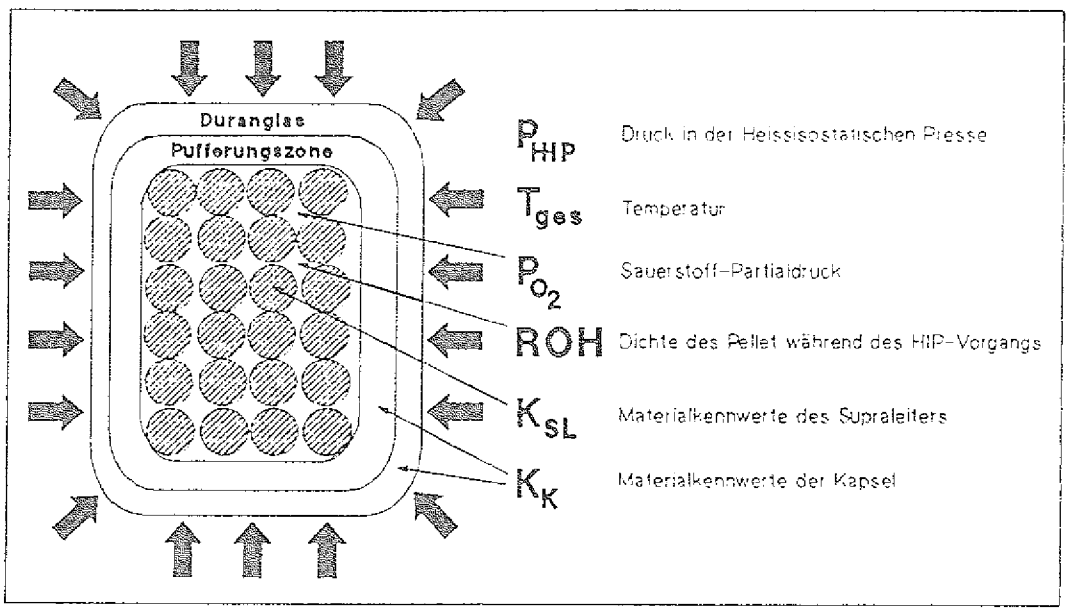


Abb. C3.1: Einige Einflußgrößen beim Heißisostatischen Pressen gekapselter Proben

Die Abb. C3.1 zeigt schematisch den Aufbau einer gekapselten Supraleiterprobe beim Heißisostatischen Pressen. Die wichtigsten Einflußgrößen sind durch die sechs dargestellten Parameter zusammengefaßt. Im folgenden sollen die unterschiedlichen Elemente beschrieben werden.

Der Gasdruck P_{HIP} wird von außen auf das System Kapsel aufgebracht. Als Druckgas wurden Argon oder Argon-Sauerstoff-Gemische verwendet. Der Druck P_{HIP} wird in der zuführenden Druckleitung, d.h. im kalten Teil außerhalb des Druckbehälters, gemessen (Abb. C4.21).

Die Temperatur T_{ges} wird außerhalb der Kapsel und des Ladebehälters in der HIP-Anlage gemessen. Über die Steuerung zweier übereinanderliegender Heizzonen wird die Temperatur geregelt (Abb. C5.10).

Der Sauerstoff-Partialdruck P_{O_2} im Inneren der Kapsel ist abhängig von der Temperatur, dem Gleichgewichtsdruck

des Supraleiters $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ bei der jeweiligen Temperatur, dem freien Volumen innerhalb der Kapsel (Porenvolumen) und dem Verhalten des Kapselmaterials gegenüber Sauerstoff.

Die Ausgangsdichte des Supraleiters wird während des Zyklus bis auf eine Dichte von etwa 95 - 100% der theoretischen Dichte (TD) gesteigert. Die Dichte RHO ist abhängig von den Größen Verdichtungsdruck P_{HIP}, Drucküberträgungs-verhalten der Kapsel K_K, Temperatur T(ges), Verformungsmechanismen, Verformungsvermögen des Supraleitermaterials K_{SL} und dem Sauerstoff-Partialdruck P_{O_2} im Kapselinnern. Die Veränderung des Mikrogefüges während des Heißisostatischen Pressens ist nicht exakt beschreibbar (Abb. C3.1).

Wesentlichen Einfluß auf den HIP-Prozeß haben die Materialkennwerte des Supraleiters K_{S1} /Hell 85/ /Ashb 87/. Diese beschreiben die Verformung des polykristallinen Materials. Eine starke Abhängigkeit vom Druck P, der Temperatur T und dem Sauerstoff-Partialdruck P_{O_2} wurde in früheren Versuchen festgestellt /Stum 89/.

Die chemische Beständigkeit und Stabilität der supraleitenden Phase /Roth 88/, die Reaktionsfreudigkeit geringster Mengen an Fremdphasen und Verunreinigungen an den Korngrenzen untereinander und mit dem Supraleiter können einen Einfluß auf den Verdichtungsprozeß haben /Schu 89/.

Besondere Rücksicht muß auf die Materialkennwerte der Kapsel K_K bei der Steuerung der HIP-Zyklus genommen werden. Die Kapsel muß bei Druckaufgabe ausreichende Plastizität aufweisen, ohne Risse und andere Undichtigkeiten zu bilden. Ein Vordruck schützt die Kapsel vor dem steigenden Innendruck bei Temperaturanstieg. Erst ab einer bestimmten Temperatur kann der Gasdruck zur isostatischen Verdichtung aufgegeben werden. Sauerstoff kann zur Oxidation der Kapsel führen und zur Versprödung des Werkstoffes beitragen. Das Verhalten des Kapselmaterials wird auch

durch die Geometrie, Wärmevorbehandlungen sowie eventuell durch innere Spannungen bei der Herstellung der Kapsel beeinflußt.

Diese vielen Abhängigkeiten verdeutlichen die Komplexität der Vorgänge beim Heißisostatischen Pressen. Die Wirkung des HIP-Prozesses auf den Supraleiter ist aufgrund der kausalen Zusammenhänge vieler Parameter nicht voraussagbar. Daher sollen unterschiedliche Kapseltechniken getestet, und anhand einiger Parameterstudien die Möglichkeiten und Grenzen einer Verdichtung über das Heissisostatische Pressen aufgezeigt werden.

4. Heißisostatisches Pressen in einer Kapsel

Das Heißisostatische Pressen von porösen Werkstoffen mit offenen Poren erfordert eine Kapsel zur Drucküberragung. Dieses Kapselmaterial muß gasdicht sein und sich der Geometrie des porösen Körpers anpassen.

Erste Versuche wurden mit einer Kupferkapsel durchgeführt, die unter Vakuum von 10^{-3} Pa elektronenstrahlgeschweißt wurde. Das Abb. C4.1 zeigt den Aufbau der Kupferkapsel.

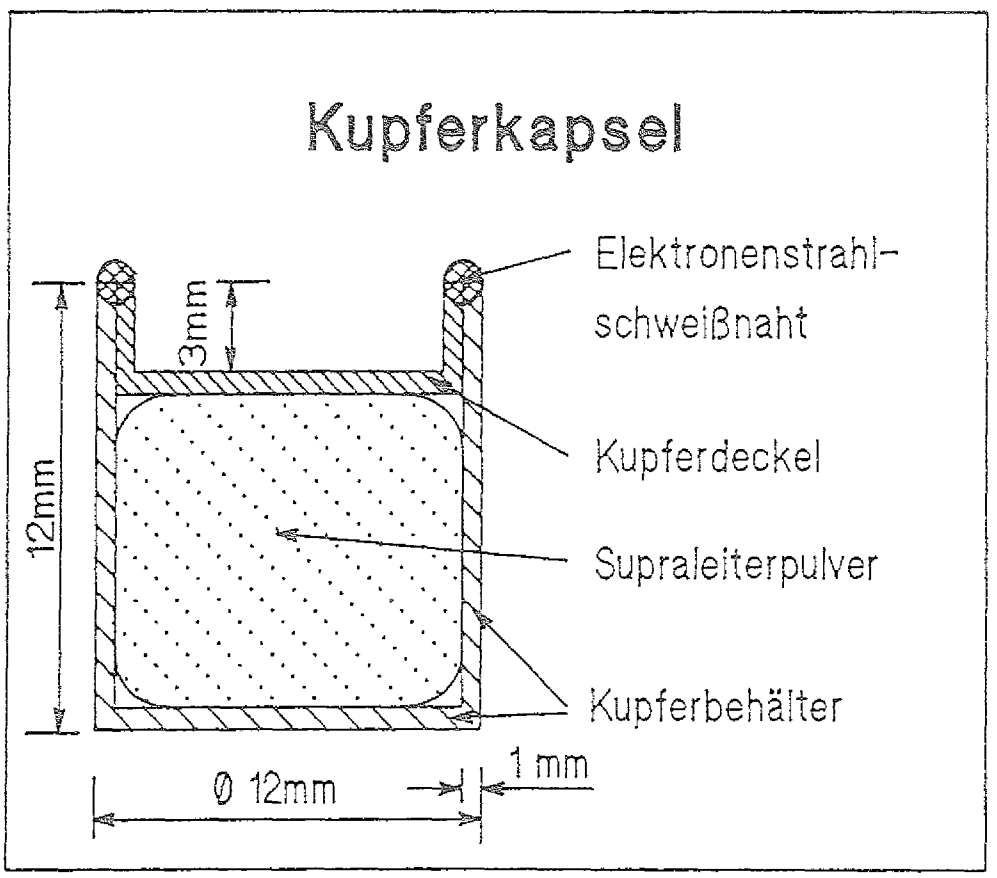


Abb. C4.1: Aufbau der Kupferkapsel

Die einseitig verschlossene Kupferhülse wurde zunächst in Sauerstoffatmosphäre bei 450°C im Ofen zwei Stunden geglüht. Bei dieser Temperatur bildete sich eine vollständige Oxidschicht auf der Oberfläche ohne Risse und Abplatzer. Die Hülsen wurden mit Supraleiterpellets gefüllt, verschlossen und bei Temperaturen von 650°C,

800°C und 900°C, 200 MPa mit einer Haltezeit von drei Stunden gehippt. Nach dem Heißisostatischen Pressen wiesen die Proben eine leichte grüne Färbung an der Oberfläche auf. Dies deutet auf die "grüne Phase Y_2BaCuO_5" hin, die sich bei Sauerstoffverlust durch niedrigen Sauerstoffdruck und hoher Temperatur bildet /Roth 88/ /Take 87/. Möglich ist auch ein Sauerstoffverlust verursacht durch Wärmeeinbringung unter Vakuum beim gasdichten Zuschweißen der Kapsel. Einige Proben sind bei der Druckbehandlung undicht geworden, bei anderen wurde festgestellt, daß die Oxidschicht durch die Verformung der Kapsel abplatzte oder Risse bildete. Der Sauerstoff des Supraleiters ging durch die Reaktion mit dem Kupfer verloren. Die Proben konnten über diese Kapseltechnik zwar verdichtet werden, jedoch wird durch die Bildung von Kupferoxid dem Supraleiter immer ein Teil des Sauerstoffs entzogen. Dabei sinkt mit geringer werdendem Sauerstoffanteil die Sprungtemperatur /Meuf 88/. Um diese Oxidbildung der Kapsel zu vermeiden wurde für weitere Versuche eine Glaskapsel ausgewählt, die keine Reaktionen mit Sauerstoff eingeht und gasdicht ist.

4.1 Heißisostatisches Pressen in einer Glaskapsel

Die Vorteile einer Glaskapsel werden über den folgenden Aufbau gewährleistet. Aus den Erfahrungen der schnellen Sauerstoffabgabe bei erhöhter Temperatur im Bereich 400-750°C an der elektronischen Mikrowaage muß der Supraleiter beim Einkapseln vor Wärme geschützt werden. Weiterhin soll die Glaskapsel plastisches Verhalten bei möglichst niedriger Temperatur haben, um den äußeren Preßdruck zu übertragen. Unterschiedliche Gläser nach Tabelle C1 wurden getestet /Sch 80/ /Glas 88/.

	Duran	FW131	Gw 12	Quarzglas 8228-8229
linearer Ausdehnungskoeffizient	$3.3*10^{-6}/K$	$8,2-9,7*10^{-6}/K$	$9,1*10^{-6}/K$	$1.3*10^{-6}/K$
Transformationstemperatur (DIN 52324)	$530^{o}C$	$507-530^{o}C$	$430^{o}C$	$\sim 700^{o}C$
Obere Entspannungstemperatur (10^{13}dPas)	$560^{o}C$	$680^{o}C-697^{o}C$	$440^{o}C$	$726^{o}C$
Erweichungstemperatur ($10^{7,6}$dPas)	$815^{o}C$	$512-536^{o}C$	$615^{o}C$	$1200^{o}C$
Verarbeitungstemperatur ($10^{4,0}$dPas)	$1265^{o}C$	---	$926^{o}C$	$1705^{o}C$

Tabelle C1: Niedrigschmelzende Glassorten nach Handelsnamen der Firma Schott

DURAN: Borsilicatglas 3.3 (DIN-ISO 3585)
FW131:
Gw12:
Quarzglas 8228-8229:

Der lineare Ausdehnungskoeffizient im Temperaturbereich von 20-300°C nach DIN 52328 liegt für Quarzglas und Duranglas sehr niedrig. Bei der Verarbeitung und beim Abschmelzen ist die Gefahr einer Bildung von Spannungsrissen gering. Bei der oberen Entspannungstemperatur (unterkühlter Glaszustand) werden innere Spannungen durch Fließprozesse im Glas in wenigen Minuten abgebaut. Merkliche Deformationen der Gläser durch ihr Eigengewicht treten nach kurzen Erhitzungszeiten bei der Erweichungstemperatur (Littletontemperatur: $n=10^{7,6}$ dPas) auf. Im Viskositätsbereich $n=10^3-10^5$ dPas (Einsinktemperatur log n=4.22 dPas) werden Verarbeitungtechniken wie Pressen, Blasen und Ziehen angewendet /Scho 88/. Das Bleiglasrohr (Weichglas GW 12) läßt sich sehr schwer verarbeiten und es bilden sich schwarze Oberflächenablagerungen an den heißen Stellen. Dies zeigt, daß Beimengungen zur Verringerung der Schmelztemperatur ausdampfen und beim Abschmelzen mit der Gasflamme an Luft reagieren. Auch die Farbglasröhren "FW 131" müssen zur Verarbeitung bzw. zum Abschmelzen langsam und gleichmäßig erhitzt werden, wodurch der Supraleiter auf Temperaturen erwärmt wird, bei denen er Sauerstoff gasförmig abgibt. Beste Ergebnisse werden mit dem chemisch und thermisch hochresistenten Borsilicatglasröhren ("Duran") erzielt. Das Glas zeigt keine chemischen Reaktionen beim Einkapseln von Supraleitern. In einem einseitig verschlossenen Duranglasrohr (Innendurchmesser 11mm) wird der Supraleiter $YBa_2Cu_3O_7$ mit unterschiedlichen Ausgangsdichten eingesetzt. Damit der polykristalline Werkstoff vor der Hitze während des Abschmelzens isoliert wird, sollte ein passender Glas-Vollzylinder darüber gesetzt werden (Abb. C4.3). An einem Evakuierungsstand (Abb. C4.2) werden die gefüllten Glasröhren (Außendurchmesser 12mm) auf einen Unterdruck von 1-0,1 Pa evakuiert.

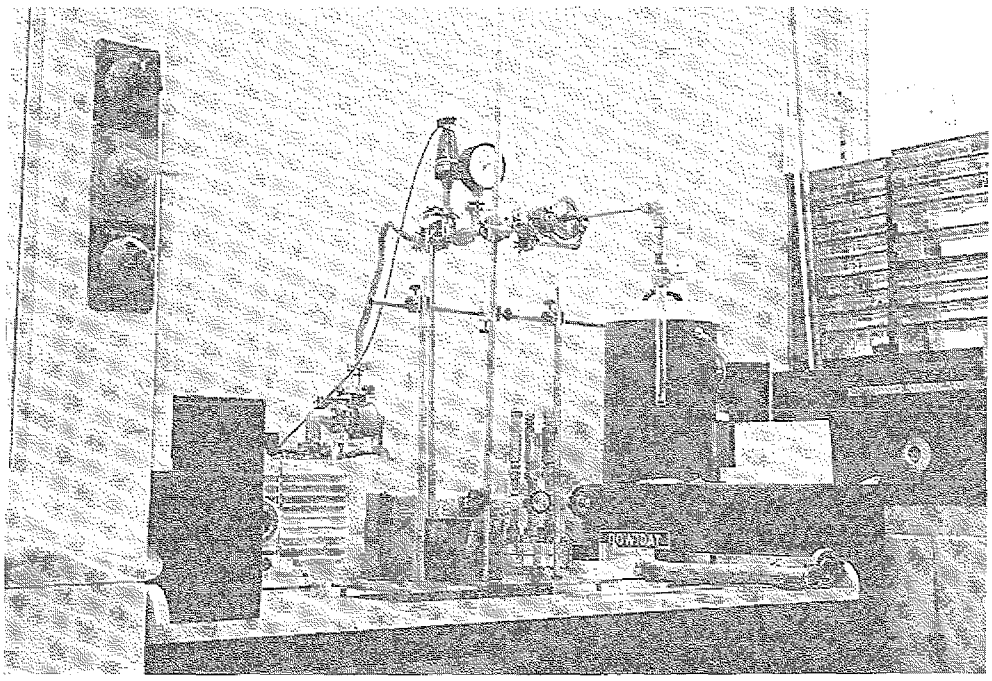


Abb.C4.2: Evakuierungsstand für Metall- und Glaskapseln

Anschließend wird mit einem Spezialbrenner für niedrigschmelzende Gläser das Rohr am offenen Ende über dem Glasvollzylinder abgeschmolzen und gasdicht verschlossen. Die Gasdichtigkeit wird geprüft, indem die Proben bei 1 MPa Luftdruck einige Minuten gehalten werden und nachfolgend in ein Wasserbad bei konstantem Druck getaucht werden. Gasundichtigkeiten zeigen sich beim Druckentspannen. Eventuell eingedrungene Luft in die Kapsel tritt nun durch feinste Risse aus und Blasen werden im Wasserbad sichtbar.

Eine weitere Dichtigkeitsprüfung kann mit dem Heliumlecktester der Firma Leybold-Heraeus (Ultratest M12) durchgeführt werden. Die Kapsel wird dabei in einer Kammer etwa 20 Minuten evakuiert und nachfolgend mit Helium 20 Minuten lang umflutet. Anschließend werden die Oberflächen der Kapsel mit Alkohol gereinigt, um anhaftendes Heliumgas zu entfernen. In dem Heliumlecktester wird die Probe nun evakuiert und es werden kleinste Mengen von langsam aus der Kapsel austretendem Helium mit einem Massenspektrometer detektiert.

Nach vielen Versuchen stellte sich heraus, daß Undichtigkeiten durch geeignete Brennereinstellung und langsames Abkühlen nach dem Abschmelzvorgang vermeidbar sind (Duran: 12grad/min bei 550-480°C) /Scho 88/. Alle Gläser müssen am Boden spannungsfrei wärmebehandelt werden, da sich auch hier Spannungsrisse zeigen. Die Festigkeit der Duranglaskapsel bei Raumtemperatur wurde in einer Kaltisostatischen Presse (CIP Hersteller Dieffenbacher Isostat-Presse Typ S14-0,3-3) getestet. In einem Fingerling aus Kautschuk wurde die Kapsel eingeschlossen und in einer Wasser-Öl Emulsion langsam mit allseitig gleich starkem Druck beaufschlagt. Bei Drücken zwischen 18-20 MPa wurde durch eine Druckunstetigkeit und ein leises Bruchgeräusch die Zerstörung der Kapsel festgestellt. Die Kenntnis der Festigkeit der Kapsel ist erforderlich, da beim Heißisostatischen Pressen ein Vordruck aufgegeben wird, um die Kapsel vor dem Platzen infolge eines Innendruckes zu schützen. Nach Gleichgewichtsdrücken bei höheren Temperaturen /Karp 88/ und aufgrund des freien Volumens in der Kapsel wurde ein maximaler Innendruck von 3-5 MPa errechnet.

Zur groben Abschätzung des freien Volumens in der Glaskapsel, wird zunächst das Porenvolumen des Preßlings aus dem Durchmesser 10mm, der Höhe 5mm sowie der relativen Dichte von 72% berechnet.

$$V_{Porenvolumen} = \pi\ 10^2 mm^2\ 5mm\ 0{,}28\ /4 = 110\ mm^3$$

Das Volumen im Randbereich zwischen Glas-Vollzylinder (H= 30mm), Preßling und Glasrohr-Innendurchmesser (11mm) nach Abb. C4.3 berechnet sich abgeschätzt zu:

$$V_{Randbereich} = [(\pi\ 11^2\ /4)-(\pi\ 10^2\ /4)]\ (30+5)mm^3 = 577mm^3$$

Im oberen Teil der Kapsel an der Verjüngung wird das Volumen abgeschätzt zu

$$V_{oben} = 2/3\ (\pi\ 11^2 mm^2\ /4)\ 15mm = 950mm^3\ ,$$

somit errechnet sich das gesamte freie Volumen zu

$$V_{gesamt} = V_{Porenvolumen} + V_{Randbereich} + V_{oben}$$
$$= 1637 mm^3 .$$

Nach Versuchen am IFF der KFA /Meuf 88/ liegt der Sauerstoffanteil des Supraleiters bei 700°C bei $YBa_2Cu_3O_{6.5}$. Der Anteil des gasförmig abgegebenen Sauerstoffs errechnet sich aus den Molmassen zu

$$\frac{M\ [O_{0,5}]}{M\ [YBa_2Cu_3O_7]} = \frac{8\ g/mol}{666,2\ g/mol} = 0,012 .$$

Bei einem Preßling von 2g Gewicht ergibt sich die Masse an gasförmigen Sauerstoff zu

$$1,2\%\ 2g = 24\ mg$$

dies entspricht einem Gasvolumen bei Normalatmosphäre (p_1=1bar, T_1=20°C) und dem Molgewicht von Sauerstoff (O=16 g/mol) von

$$V_{gas} = 24mg\ /(16g/mol)\ \ 22,4\ dm^3/mol_{gas} = 33600\ mm^3 .$$

Nach der allgemeinen Gasgleichung gilt p V=konstant.

$$V_{gas}/V_{gesamt} = p_2/p_1$$

es ergibt sich

$$p_2 = 2,05\ MPa$$

Durch die Temperaturerhöhung auf T_2=700°C erhöht sich der Druck eines idealen Gases nach der allgemeinen Gasgleichung

$$p\ V = m\ R\ T .$$

$$p_3 = p_2\ T_2/T_1 = 2,05MPa\ 973K/293K = 6.81MPa$$

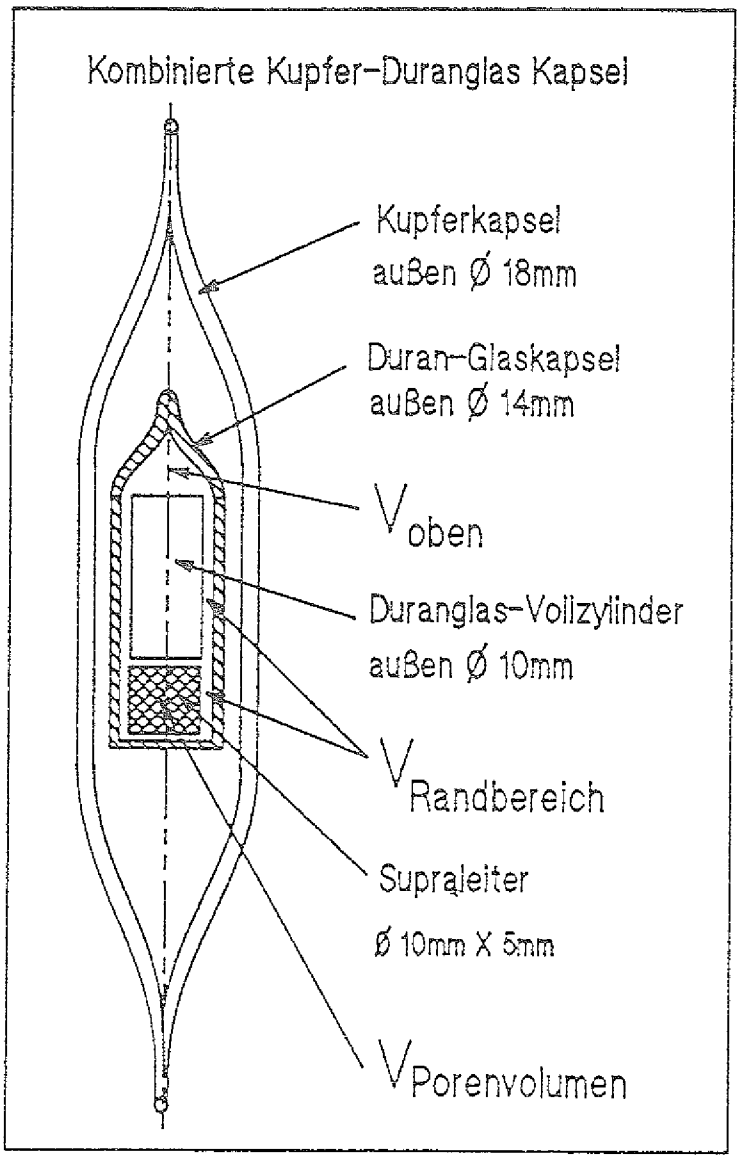


Abb. C4.3: Aufbau der kombinierten Kupfer-Glaskapsel.

Bei diesem hohen Druck jedoch nimmt der Supraleiter einen Teil des Sauerstoffs wieder in das Gitter auf. Messungen dazu führte Karpinski et al. durch /Karp 89b/. Danach stellt sich ein Gleichgewichtszustand bei 6,81MPa und 700°C von $YBa_2Cu_3O_{6,85}$ ein. Diese Stöchiometrie des Supraleiters gibt nach gleichem Rechnungsgang nur ein Volumen von 11200mm³ gasförmigen Sauerstoffs ab bei 0,1MPa und 20°C. Somit errechnet sich der Druck in der Kapsel nach den Volumenverhältnissen und bei erhöhter Temperatur zu 2,045MPa. Die Abschätzung konnte im Versuch soweit bestätigt werden, da bei einem Vordruck von 2MPa in der HIP-Anlage und unter Berücksichtigung der Festigkeit der Glaskapsel bei 700°C die Kapsel bei Aufheizen nicht platzte.

Damit das Glas bei hohen Temperaturen nicht infolge des Eigengewichtes fließt, wurde die Kapsel mit einem Kupferrohr im Vakuum umhüllt. Die Enden wurden flach abgequetscht und gasdicht verschweißt. Diese Kupferkapsel legt sich bei niedrigen Temperaturen an die Kontur der Glaskapsel an und erhält dadurch die Form des Glases bei hohen Temperaturen (Bild C4.3).

In einer ersten Versuchsreihe wurde der Einfluß der HIP-Temperatur und der Ausgangsdichte untersucht. Die Supraleiter wurden bei Temperaturen von 650°C, 800°C und 925°C bei einem Maximaldruck von 200 MPa verdichtet. Die Haltezeit wurde bei allen Versuchen mit 3 Stunden konstant gehalten (Bild C4.4).

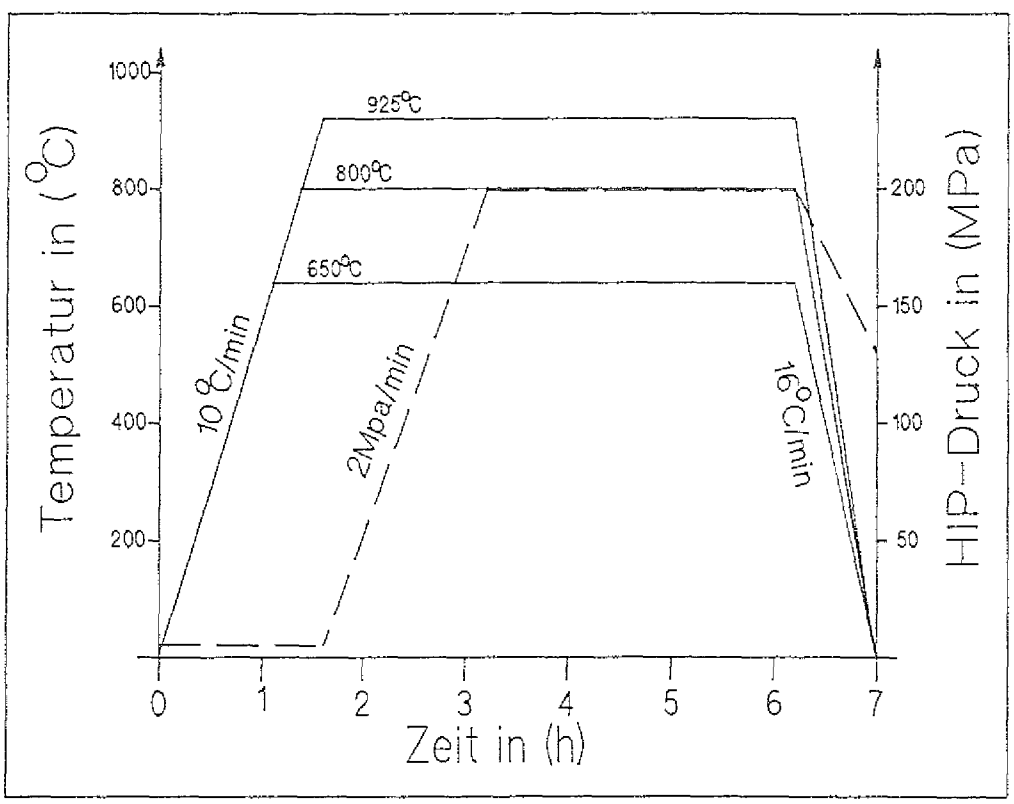


Abb. C4.4: Verfahrensparameter beim Heißisostatischen Pressen in einer kombinierten Kupfer-Glaskapsel

Nach dem Heißisostatischen Pressen wurden die Kapseln zerstört, um den Supraleiter zu untersuchen. Die Dichte der Proben wurde über die Auftriebsmethode gemessen. Ein Bereich aus der Mitte des Pellet wurde geschliffen und poliert. In den Bildern der Abb. C4.5 sind das reale Gefüge und seine Bestandteile anhand lichtmikroskopischer Aufnahmen sichbar gemacht. In der linken Spalte sind die Gefügebilder der vorgesinterten Supraleiter mit einer Ausgangsdichte von etwa 82% der TD dargestellt. Auf der rechten Seite sind die Gefüge der Preßlinge (Grünlinge) mit einer Ausgangsdichte von etwa 72% der TD zu sehen. Es handelt sich um feinkörniges Gefüge mit Korndurchmessern unter 40 µm. Auch Gefügeanteile mit Korndurchmessern unter 1 µm sind vorhanden. Die Porosität nimmt mit der Temperatur ab.

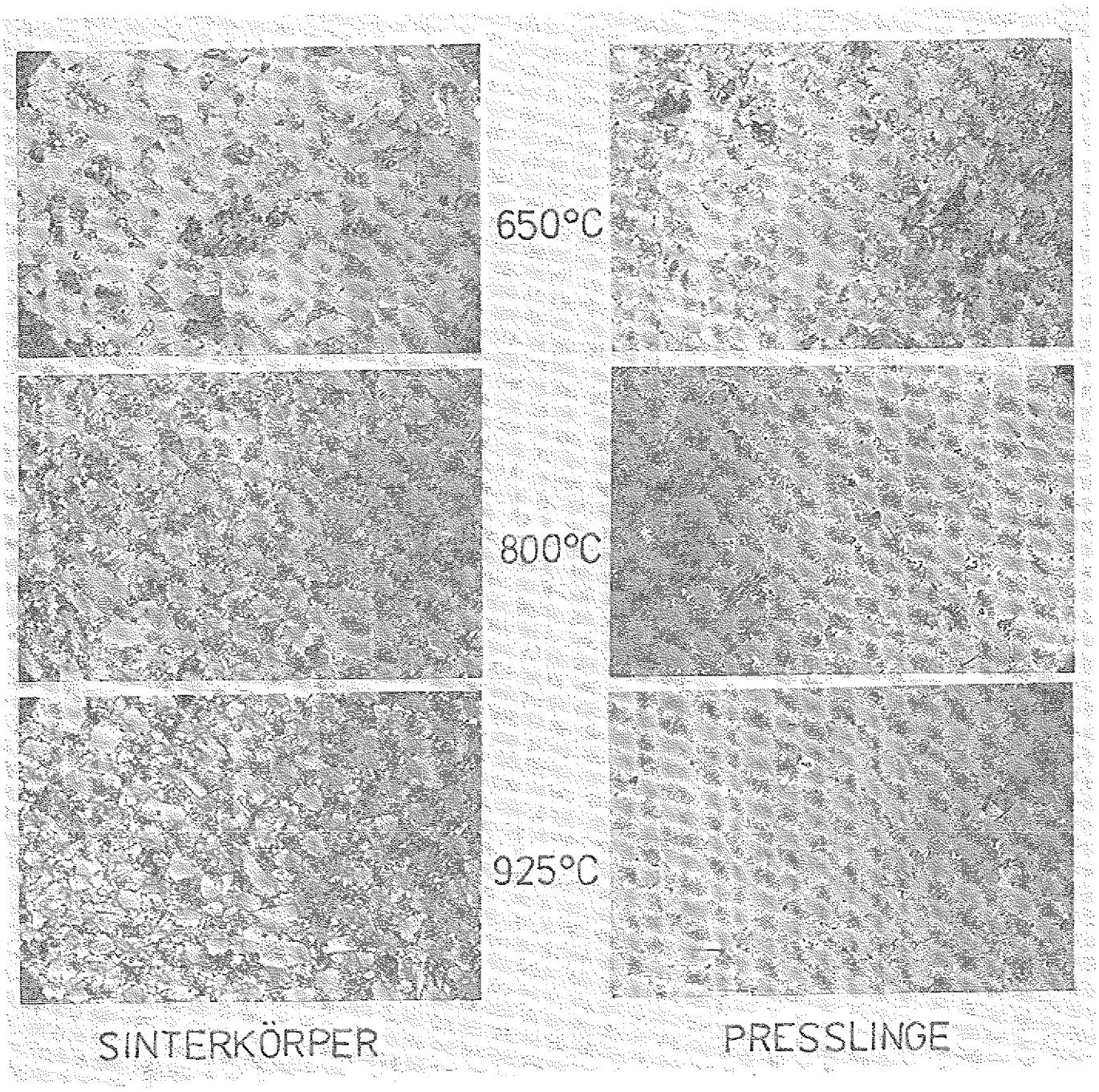


Abb.C4.5: Die Reihe lichtmikroskopischer Aufnahmen zeigt die Entwicklung der Gefüge nach unterschiedlichen HIP-Temperaturen und Ausgangsdichten der Proben, 1cm= 30 µm
Linke Seite: Sinterkörper
Rechte Seite: Preßlinge

Nach 650°C HIP-Temperatur sind noch große runde Poren in den Kristallen und große unregelmäßige Poren im Gefüge zu erkennen. Mit steigender Temperatur nimmt die Porengröße und der Porenanteil ab. Vermehrt sind kleine

Kristalle in der Größenordnung von unter 10 µm bei 800°C und 925°C HIP-Temperatur aufgetreten. Die Grünlinge, aus gemahlenem feinkörnigem (etwa 15 µm mittlere Korngröße) Pulver uniaxial vorgepreßt, weisen bei vergleichbarer HIP-Temperatur weniger Porenanteile auf. Es haben sich aber auch wie bei den vorgesinterten Proben große Kristalle gebildet.

Einen Vergleich der gemessenen Dichten vor und nach der HIP-Behandlung ist aus der Abb. C4.6 zu überschauen. Die Dichte ist in Abhängigkeit zur Temperatur dargestellt. Ein Vergleich der Ausgangsdichten von uniaxial kalt gepreßten Probenkörpern und gesinterten Proben mit den gemessenen Dichten nach der HIP-Behandlung bei drei Temperaturen wird gezeigt. Bei der HIP-Behandlung über drei Stunden Haltezeit bei 650°C und 200 MPa heißisostatischem Druck wurde nur eine unbefriedigende Verdichtung erreicht. Auch anhand der Gefügeaufnahmen in Abb. C4.5 ist zu erkennen, daß das Gefüge der vorgesinterten Proben sich unwesentlich gewandelt hat. Die Preßlinge dagegen, die aus feingemahlenem Pulver, gebrochenen Kristallen und amorphen Anteilen bestehen, weisen feinkörnige, dicht gepackte Bereiche auf. Die Enddichten nach dem HIP-Zyklus bei 650°C variierten sehr stark im Bereich 85-94% der theoretischen Dichte (TD). Ein Grund ist, daß die Glaskapsel nur eine geringe, unzureichende Plastizität aufweist. Höhere Temperaturen bei der Verdichtung ergaben durchweg über 93% der TD. Die höchste gemessene Dichte lag bei 97% der TD. Der Grund, warum keine höheren Dichten erreicht wurden, konnte nicht genau festgestellt werden. Charakteristisch sind Restporen im µm Bereich, die sich auch nach längeren Haltezeiten nicht schließen. Einer der Gründe liegt in der Umwandlung der Phasen, hevorgerufen durch den hohen Druck und den Verlust von Sauerstoff im Kristall. Die Umwandlung der orthorhombischen Phase des Supraleiters in die tetragonale (nicht supraleitende) Phase ist begleitet von einer Verringerung der theoretischen Dichte um etwa 3,5% /Meuf 88/. Die Dichte von $YBa_2Cu_3O_{6,0}$ liegt bei 6,131 g/cm³, die von $YBa_2Cu_3O_{6,9}$ bei 6,365 g/cm³ /Rupp 88/.

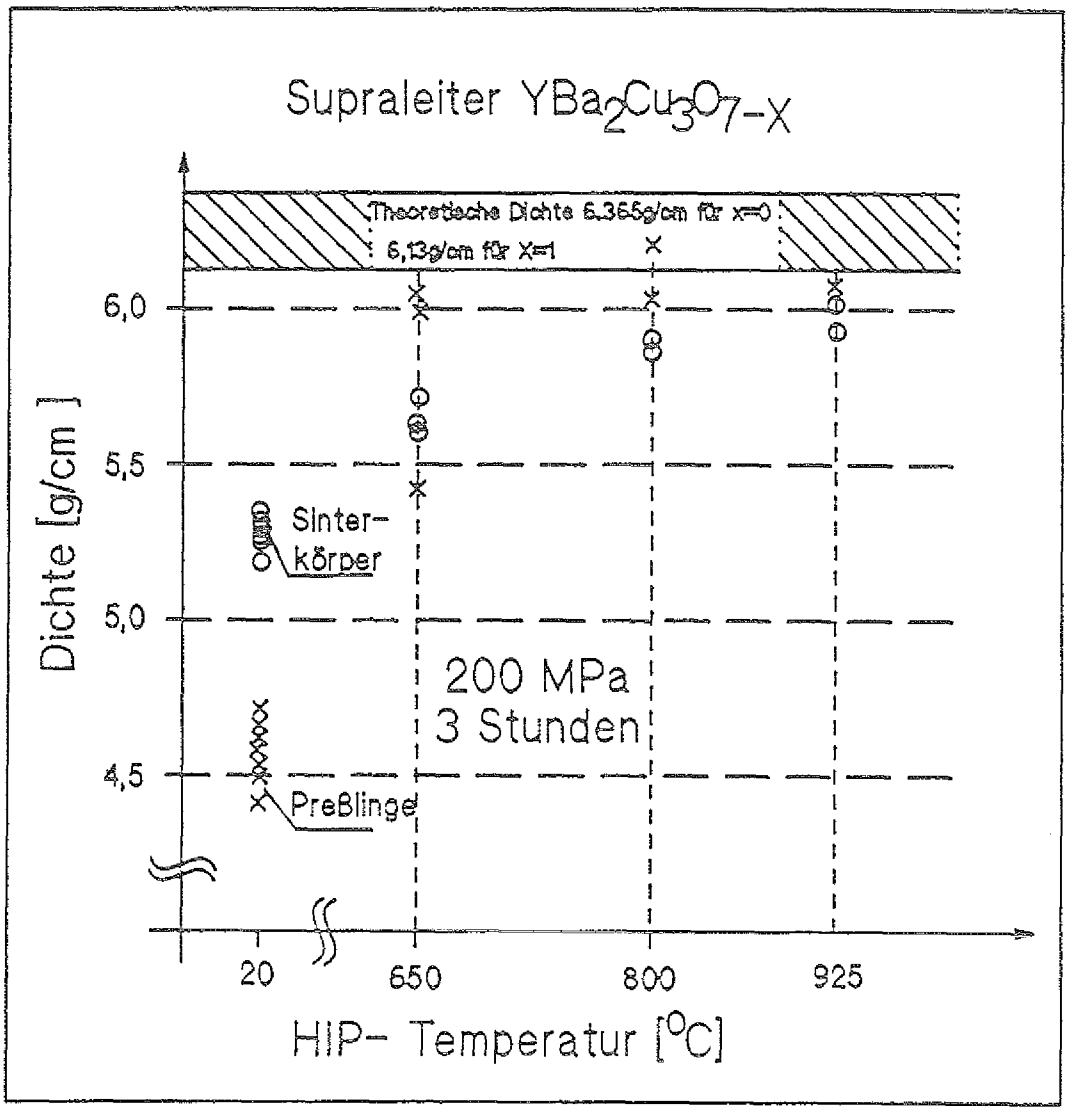


Abb.C4.6: Vergleich der Dichten vor und nach dem Heißisostatischen Pressen bei Temperaturen von 650°C, 800°C und 925°C

Bei der Bildung von kleinen Anteilen fremder Phasen nach Roth et al. vom "National Buro of Standardization" /Roth 88/ treten auch Schwankungen der Dichte auf. Die Umwandlung dieser Phasen bei höheren Sauerstoffdrücken ist jedoch nicht bekannt. Einige der bekannnten Phasen und deren Dichten sind in Tabelle C2 aufgeführt.

Dichten der Phasen im System Y-Ba-Cu-O	
$Y_x Ba_x Cu_x O_x$	:
$YBa_2Cu_3O_7$	:6,365 g/cm³
$YBa_2Cu_3O_6$	:6,15 g/cm³
Y_2O_3	:5,032 g/cm³
$BaCO_3$	:4,31 g/cm³ /3,889 g/cm³
CuO	:6,51 g/cm³
BaO	:5,72 g/cm³
Y_2BaCuO_5 "Grüne Phase"	:6,197 g/cm³
$Y_2Ba_4O_7$	:5,109 g/cm³
$Y_2Cu_2O_5$	:5,794 g/cm³
$Y_4Ba_3O_9$	:5,576 g/cm³
Y_2BaO_4	:5,806 g/cm³
Ba_2CuO_3	:6,175 g/cm³
YBa_2CuO_x	
$YBa_3Cu_2O_x$	
$YBa_4Cu_2O_x$	
$YBa_5Cu_3O_x$	
$Y_{0,8}Ba_{3,2}Cu_{2-x}O_{6,4-x}$ (y CO_2)	
$Y(Ba_{2-x}Y_x)Cu_{3x}O_{7-d}$	
für X= 0,5 $Y_3Ba_3Cu_6O_{14+d}$	
$YBa_2Cu_{3,5}O_{7+x}$	
$YBa_2Cu_3O_{8+x}$	
$Y_2Ba_2O_5$	
$BaCuO_{2+x}$	

Tabelle C2: Mögliche Phasen im System Y-Ba-Cu-O und deren theoretische Dichten

Die wahre theoretische Dichte kann dabei nur abgeschätzt werden, da die einzelnen Phasen und deren Anteile nicht genau bestimmbar sind. Zur Erreichung der Dichte 100% für $YBa_2Cu_3O_7$ muß die Phasenreinheit hergestellt sein und das Porenvolumen verschwinden. Bei 800°C und 925°C sind jedoch noch einzelne Poren im Gefüge vorhanden, die auf einige Prozent verbleibende Porosität hinweisen. Die gehippten Proben wurden nach dem Entfernen der Kapsel auf Supraleitfähigkeit bei 77 K im Schwebeversuch getestet. Alle Proben waren nach dem Heißisostatischen Pressen nicht supraleitend bei 77 K. Der Sauerstoff wurde abgegeben und es hatte sich die tetragonale Phase gebildet. Diese Ergebnisse warfen die Frage auf, wo der Sauerstoff hingewandert oder wo er verwendet wurde.

Hierzu wurden Versuche an einer elektronischen Mikrowaage bei erhöhten Temperaturen durchgeführt. Die Glaskapsel wurde in dem Rezipienten nach Abb. C2.5 eingehängt und unter Vakuum von 1 Pa aufgeheizt. Nach den Temperaturen und Haltezeiten 510°C-110h ; 570°C-30h ; 620°C-20h ;650°C-48h wurde kein Gewichtsverlust gemessen. Bei 680°C dehnte sich die Kapsel aufgrund des erhöhten Innendruckes und der Plastizität aus und zerplatzte bei 700°C. Der Sauerstoff entwich und es bildete sich die tetragonale Phase. D.h. ab 680°C ist ein Vordruck bei der HIP-Behandlung erforderlich und hohe Plastizität bei 700°C vorhanden.

Diese Versuche bestätigen die Gasdichtigkeit der Duranglaskapsel bis 680°C. Ist der Vordruck beim Aufheizvorgang in der Heißisostatischen Presse zu hoch, wird das Duranglas zum schnellen Verformen gezwungen. Im Bereich der oberen Entspannungstemperatur (560°C) von Duranglas (bei der Viskosität $n = 10^{13}$ dPas) werden einige Minuten zum Abbau innerer Spannungen durch Fließprozesse benötigt. Dadurch kann es zu Haarrissen kommen, die später bei höheren Temperaturen teilweise wieder durch den hohen Verdichtungsdruck (200 MPa) auf die Kupferkapsel geschlossen werden. Da diese Risse bei 650°C nicht ganz ausheilen, konnten sie sichtbar gemacht werden. In Abb. C4.8 ist eine solche Gasundichtigkeit zu sehen. Der Bereich des Glases wurde geschliffen und

poliert, um die Rißausdehnung aufzuzeigen. Besonders hohe Gefahr zur Rißbildung dieser Art liegt im oberen Teil der Kapsel nach Abb. C4.7 vor, da hier die Umformrate am höchsten ist. Der Sauerstoff tritt durch die feinen Risse aus und bei höheren Temperaturen von 800°C und 925°C fließt das Duranglas wieder zusammen, die Mikrorisse heilen aus und der eigentliche Verdichtungsvorgang wird vollzogen. Der Sauerstoffverlust bleibt und der Supraleiter verliert die orthorhombische Phase.

Eine gasdichte Kapsel über den gesamten Herstellungsgang, Einkapselung und HIP-Zyklus, wurde durch eine Wärmebehandlung des Duranglasrohrs, kontrolliertes Abkühlen nach dem gasdichten Abschmelzen und optimierter Verfahrensweise beim Heißisostatischen Pressen erreicht.

Ein Sauerstoffverlust kann weiterhin durch unerwünschte Reaktionen innerhalb der Kapsel möglich sein. Falls bei diesen chemischen Reaktionen Sauerstoff zusätzlich verwendet wird, so wird dieser dem Supraleiter entzogen. Wird bei diesen Reaktionen eventuell Sauerstoff freigesetzt, so bildet sich ein hoher Sauerstoffdruck in der Glaskapsel, der eine Verdichtung der Restporen verhindern kann. Im Randbereich Duranglas-Supraleiter bildete sich eine geringe Reaktionsschicht mit einer bläulich, grünlichen Färbung. Mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse konnten zwei kristalline Phasen identifiziert werden. Die Phasen $BaSiO_3$ und Ba_2SiO_4 wurden an Scherben im Randbereich festgestellt. Anteile des Barium, Yttrium oder Kupfers können in den amorphen Glaswerkstoff bei hohen Temperaturen eindiffundiert sein.

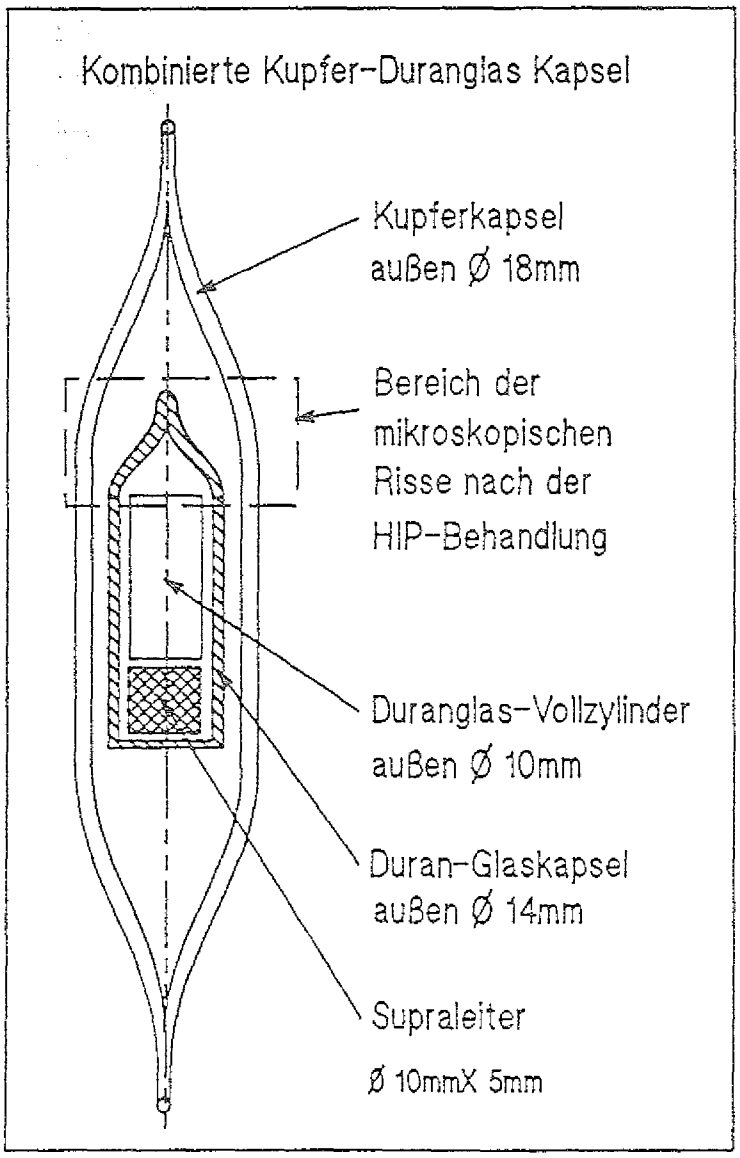


Abb. C4.7: Aufbau der Duranglas- Kupferkapsel

Um die Phasenumwandlung im Übergangsbereich Supraleiter-Duranglas zu vermeiden, wurde eine Pufferungszone eingebaut. Hierfür wurden unterschiedliche Materialien wie z.B. Al_2O_3, ZrO_2, $YBa_2Cu_3O_7$, Ag_2O, CuO, Y_2O_3, Y_2BaCuO_5 (grüne Phase) in Pulverform und Gold (Au) als Folie eingesetzt.

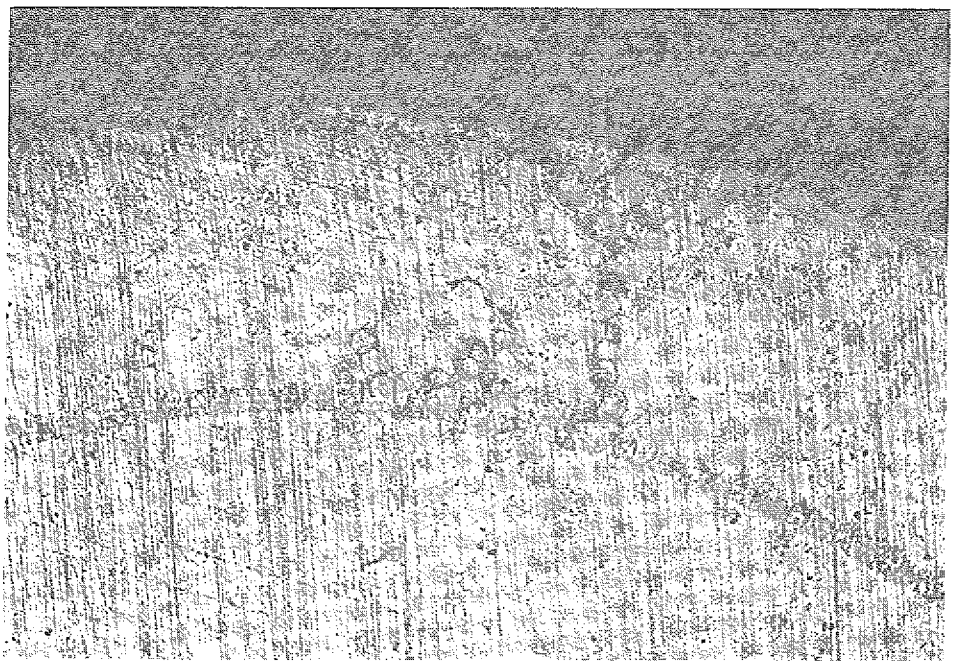


Abb. C4.8: Mikrorisse in der Duranglaskapselwand

Der Aufbau der Duranglaskapsel ist in Abb. C4.9 mit den unterschiedlichen Bauelementen dargestellt. Der untere Duranglas-Vollzylinder soll eine glatte Übergangsfläche zur Pufferungszone und zum Supraleiter-Pellet hin bieten. Die Kupferkapsel wurde nach einigen Testläufen eingespart, da bei HIP-Haltezeiten von einigen Stunden, bei HIP-Temperaturen bis 920°C und bei hohen Verdichtungsdrücken von 200 MPa Duranglas so zähflüssig ist, daß es nicht zu Undichtigkeiten kommt. Die Kapseln wurden in einem mit Sand gefüllten Ladebehälter nach Abb. C4.10 in der HIP-Anlage seitlich gestützt und genau positioniert.

Die Reaktionen des Barium mit Siliziumoxid sind bei einer Pufferung aus Supraleiterpulver $YBa_2Cu_3O_7$ so stark, daß das Barium ausdiffundiert und sich der Supraleiter somit teilweise zersetzt.

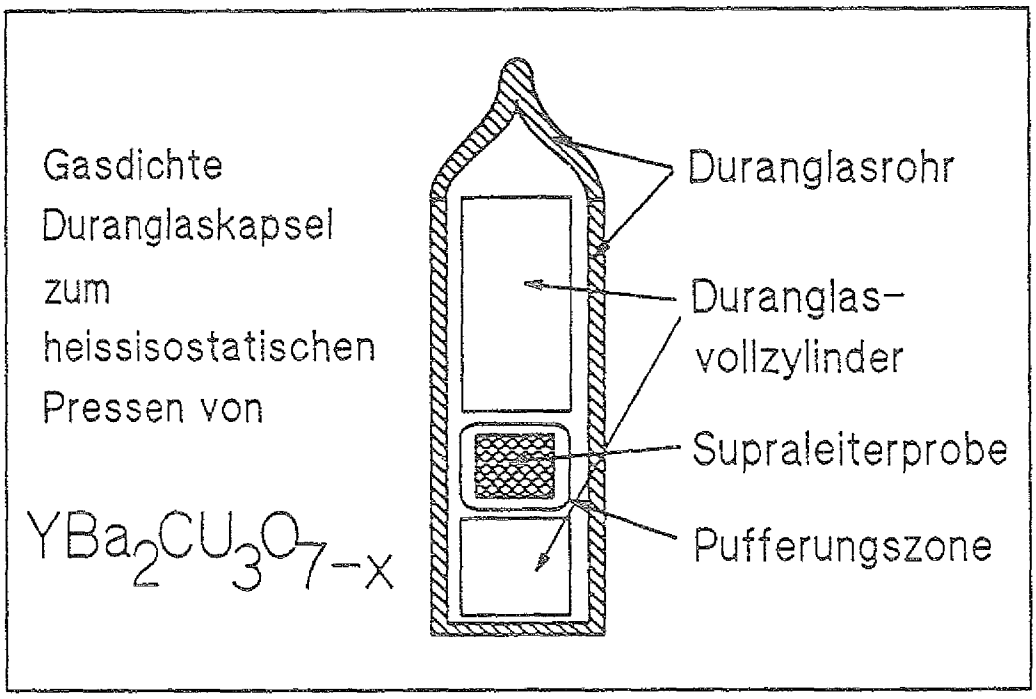


Abb. C4.9: Spezieller Aufbau der Duranglaskapsel zum Heißisostatischen Pressen von $YBa_2Cu_3O_{7-x}$

Järvinen et al. /Järv 88/ bestätigt die Zersetzung des Supraleiters in Verbindung mit Si_2O. Der Anteil der 1-2-3 Phase im mittleren Teil des Pellets wurde anhand der Diffraktogramme über ein spezielles Rechnerprogramm (KFA-ZCH) auf 47 Gew-%, 59 Gew-%, 67 Gew-% und 68 Gew-% der jeweiligen Probe berechnet. Durch den Verlust an Barium bilden sich sekundäre Phasen wie z.B. Y_2O_3, Y_2BaCuO_5, $Y_2Cu_2O_5$, CuO.

Bei den HIP-Bedingungen 850°C, 200 MPa und drei Stunden Haltezeit nach Abb. C4.10a wurden die Dichten von 74% der TD des Preßlings auf 86%, 94%, 95% und 98% der TD der gehippten Proben erhöht. Die Supraleitfähigkeit konnte durch den Schwebeversuch nicht nachgewiesen werden.

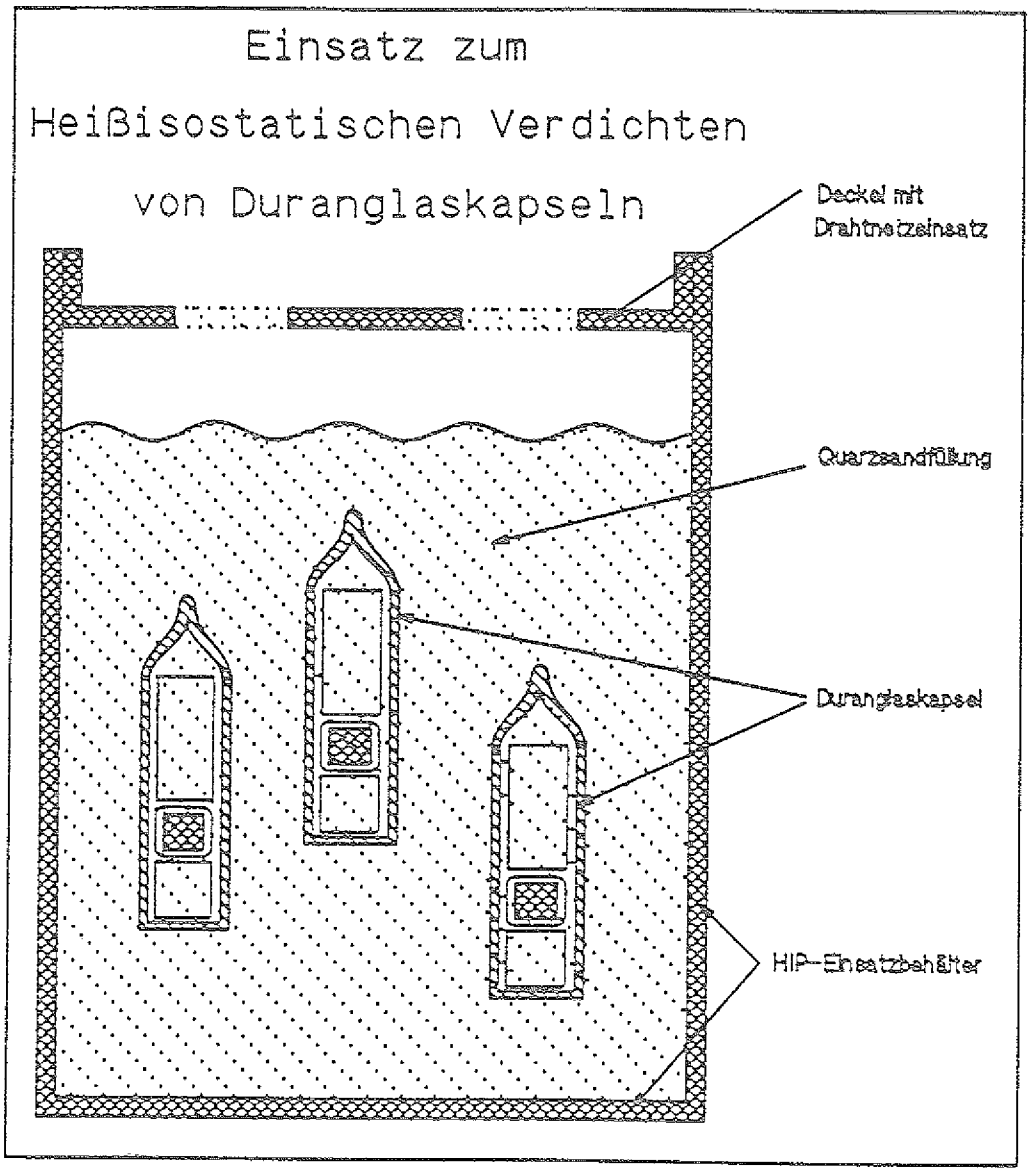


Abb. C4.10: Probenaufnahme in einem sandgefüllten Ladebehälter.

Bei Versuchen mit Al_2O_3 Pulver als Pufferungszone zwischen Supraleiter-Pellet und Duranglas wurde eine Reaktion anhand einer dünnen bläulichen Schicht zwischen Pellet und Al_2O_3-Pufferung sichtbar. Nach einer sehr langen Haltezeit von 18 Stunden bei 850°C und 200 MPa (Abb. C4.10a) hat sich der Supraleiter stark zersetzt. Auch nach längerer Sauerstoffglühung bei 400°C und bei 800°C war die Supraleitung bei 77 K durch den Schwebeversuch nicht nachweisbar. Die Dichte des heißgepressten Materials lag in der Mitte bei 96% der TD, die Randbereiche waren stark porös. Moreau et al. /More 88/ und Yoshiara et al. /Yosh 88/ bestätigen eine Entmischung des Supraleiters: An 20-40 µm dicken

Schichten auf Al_2O_3 bildeten sich verschiedene Al-Ba Oxide; das Röntgendiffraktogramm konnte nur eine kristalline Phase $BaAl_2O_4$ nachweisen.

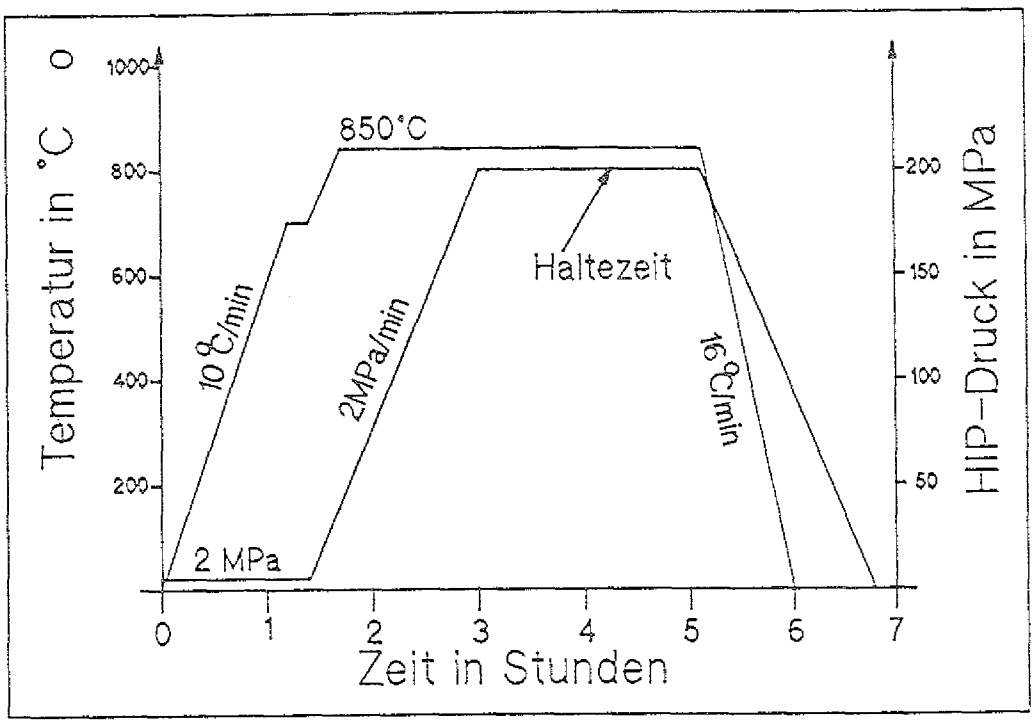


Abb. C4.10a: Temperatur und Druckverlauf beim Heißisostatischen Pressen in einer Duranglaskapsel

Auch ZrO_2-Pulver als Pufferungszone führt nach einer Haltezeit von 18 Stunden zu Inhomogenitäten. Die Randbereiche des schwarzen Supraleiters waren porös, der mittlere Teil sehr dicht (97% der TD) mit einem Gewichtanteil von 30% der 1-2-3 Phase. Eine dünne grüne Schicht umschloß den Supraleiter, darüber ordnete sich eine dünne blaue Schicht und außen ein breiter Bereich weißen Zirkonoxids an. Deutlich zeigten sich auch hier Entmischungsvorgänge, die auch Järvinen et al. und Yoshiara et al. bei eigenen Versuchen unter Normaldruck feststellen konnten.

Dem Silberoxid als Pufferungszone kommen zwei Aufgaben zu. Zum einen kann Ag_2O als Sauerstoffspender wirken, zum anderen trennt es den Supraleiter von der Duranglaskapsel. Zwei Versuche mit unterschiedlichen Haltezeiten von zwei und drei Stunden, bei 850°C und

200 MPa (Abb. C4.10a) wurden durchgeführt. Der Querschnitt der Probe unter dem Mikroskop betrachtet ließ die schlechte Wirkung der Pufferung erkennen. Silber ist in den Supraleiter eindiffundiert (Silber schmilzt bei 850°C und einem Sauerstoffpartialdruck von etwa 3 MPa Abb. C 4.12, die Pufferung ging verloren und es hat eine Reaktion zu $BaSiO_3$ stattgefunden. Die Randschicht des Supraleiterpellets ist stark porös mit teils bläulicher Farbe (Ba-Si-Verbindungen). Die Phasenanalyse am Zentralinstitut für Chemische Analyse der KFA ergab eine Zersetzung der Supraleiters infolge der Barium-Armut mit einem rechnerisch ermittelten Gewichtsanteil von 45% der 1-2-3 Phase. Zusätzlich wurde der elektrische Widerstand im Bereich 300 K bis etwa 20 K am Institut für Festkörperforschung der KFA gemessen. Die Probe hatte Halbleiter-Charakter mit einem Widerstand von RHO=36,2*10^3 mOHM*cm.

Eine weitere Kapsel wurde mit einer Pufferung aus Kupfer-II-Oxid eingesetzt. Der Vorteil der CuO-Pufferung liegt einerseits darin, daß es keinen weiteren Sauerstoff aufnehmen kann und andererseits bei einer möglichen Phasenumwandlung 1-2-3 Phase in 1-2-3,5 und 1-2-4 Phase bei hohen Sauerstoffdrücken /Karp.89b/ das notwendige zusätzliche Kupfer bereit hält. Nach zwei Stunden HIP-Behandlung bei 850°C und 200 MPa (Abb. C4.10a) wurde über die Auftriebsmethode eine Dichte von 95% der TD festgestellt. Die Wirkung der Pufferungszone zeigte sich besonders an den Nachuntersuchungen wie Röntgendiffraktogramm (88% Anteil der 1-2-3 Phase) und Widerstandsmessung (Sprungtemperatur T_c = 77,3 K). Dies bedeutet Supraleitfähigkeit bei der Temperatur von flüssigem Stickstoff nach einem HIP-Zyklus mit Duranglaskapsel. Geringe Verunreinigungen von Y_2BaCuO_5 wurden identifiziert. Die Phasenanalyse wurde an dünnen, planparallelen Proben vorgenommen, da das Mahlen des fest und nahezu dicht gehippten Supraleiters zu veränderter Textur, Kristallgröße und Kristallstruktur führt. Dadurch werden die Linienintensitäten und Linienbreiten beeinflußt. Die Probenpräparation wurde ständig verbessert.

Mit einer Pufferung aus Y_2O_3-Pulver wurde nach dem Hippen bei 850°C, 200 MPa und drei Stunden Haltezeit eine Sprungtemperatur von T_c = 76,5 K erzielt. Die gemessene Dichte des Supraleiters lag bei etwa 93% der TD. Das weiße Yttriumoxidpulver hatte sich nach der HIP-Behandlung grün gefärbt. Aufgrund einer Ba-Diffusion in die Pufferungszone hat sich die grüne Phase Y_2BaCuO_5 gebildet. Dies verursachte eine teilweise Zersetzung des Supraleiters zu der bariumärmeren grünen Phase hin. Nach dem Röntgendiffraktogramm errechnet sich ein Gewichtsanteil von etwa 35Gew.-% Y_2BaCuO_5 und über 60 Gew.-% der supraleitenden 1-2-3 Phase.

Die stabile "grüne Phase" Y_2BaCuO_5 wurde in der exakten stöchiometrischen Zusammensetzung ausgewogen und in der Mörsermühle gemischt. Durch zweimahliges Reaktionsglühen der gemahlenen Pulver bei 1100°C mit 24 Stunden Haltezeit in Luft wurde die 2-1-1 Phase hergestellt. Die Korngrößenverteilung des Y_2BaCuO_5-Pulvers ist in Abb. C4.11 zu sehen. 50 Vol-% aller Körner sind kleiner als 13,54 µm. Die gute chemische Verträglichkeit, sowie der annähernd gleiche Ausdehnungskoeffizient dieser Phase und der supraleitenden Phase sollten eine wirksame Pufferung darstellen /Yosh 88/ /Poep 88/. Mit dieser Pufferung wurde eine Dichte von etwa 96% der TD des Supraleiters erreicht. Die Sprungtemperatur lag bei 55 K nach dem Heißisostatischen Pressen in einer Duranglaskapsel (850°C, 200 MPa, 3 Stunden). Die Röntgenanalyse bestätigte einen hohen Anteil der 1-2-3 Phase von 89 Gewichts-%.

Die chemische Stabilität und sehr geringe Löslichkeit für Sauerstoff macht das Edelmetall Gold als Pufferung interessant /Strei 88/. Das Pellet wurde in eine Goldfolie von 0,02 mm Stärke eingepackt und in der Duranglaskapsel gehippt. Es zeigten sich keine Reaktionen zwischen dem Duranglas, Gold und dem Supraleiter nach einem HIP-Zyklus bei 850°C, 200 MPa und drei Stunden Haltezeit. Ein hoher Gewichtsanteil der supraleitenden Phase von 91% wurde durch die Röntgenanalyse nachgewiesen. Die Dichte lag bei etwa

93% der TD mit einer gemessenen Sprungtemperatur von T_c = 69 K.

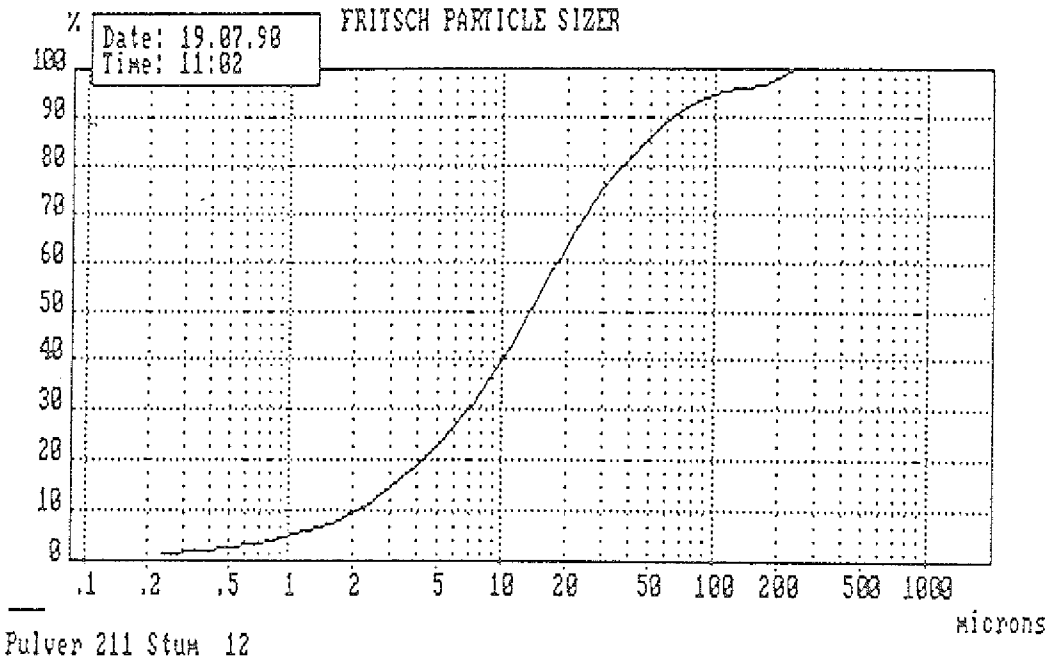


Abb. C4.11: Korngrößenverteilung des Y_2BaCuO_5-Pulvers in Vol-%

Die Versuchsergebnisse zeigen, daß Reaktionen mit Barium zu Verbindungen wie Ba-Al, Ba-Zr, Ba-Y durch den Einsatz einer Pufferungszone vermieden werden können. Die Zersetzung der 1-2-3 Phase ist eine Folge der Barium-Diffusion zum Kapselmaterial hin. Von großer Bedeutung ist ebenso der Sauerstoffanteil der supraleitenden Phase $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. Die gemessenen Sprungtemperaturen im Bereich von 55 K - 77 K deuten auf einen Sauerstoffanteil von X = 0,2 - 0,4 /Meuf 88/. Silberoxid konnte die Reaktion Ba-Si-Verbindungen nicht unterbinden, da Silberanteile in die Poren des Supraleiters eingedrungen sind und die zusammenhängende Pufferungsschicht aufgelöst haben. Beste Ergebnisse wurden mit der chemisch stabilen, festen Phase Y_2BaCuO_5, mit Goldfolie und mit CuO-Pulver als Kapselmaterial erreicht. Tabelle C3 zeigt alle Ergebnisse zusammengefaßt.

Pufferungs-zone	Pulver	Folie	Reaktion Glas	Reaktion Supral.	Reaktions-schicht-dicke	T_c(oK) nach HIP
$YBa_2Cu_3O_{7-x}$	X		Ba_2SiO_4O		<1000µm	
Y_2BaCuO_5	X					55K
Al_2O_3	X		gering	Ba Al O $BaAl_{2-x}Al_xO_7$ $YBa_2Cu_{3-x}Al_xO_7$	<50µm	
ZrO_2	X		gering	$BaZrO_3$	<10µm	
CuO	X			Ba-Cu-O	>50µm	77.3K
Y_2O_3	X			$Y_2Ba_4O_7$	>50µm	76,3K
Ag_2O	X			flüssig	<500µm	Halbl.
Au		X				69K

Tabelle C3: Ergebnisse der Versuche mit Pufferungszonen

Gasdichtigkeit, chemisch neutrales Verhalten gegenüber dem Supraleiter und gute Drucküberträgungseigenschaften wurden mit der speziellen Duranglaskapsel erzielt. Eine wichtige Einflußgröße, der Sauerstoffpartialdruck, ist bei dieser Kapseltechnik unbestimmt. Viele Studien weisen nach, daß der Sauerstoffdruck nicht zu niedrig sein darf, da sonst eine Phasenumwandlung stattfindet /Roth 88/ /Frei 87/. Der Sauerstoffdruck soll nicht zu hoch sein, da sonst eine Verdichtung verhindert wird oder sich kupferreichere Phasen $YBa_2Cu_{3.5}O_{7+x}$; $YBa_2Cu_4O_{8-x}$ bilden können /Karp 89b/.

Eine alternative Kapseltechnik, bei der der entscheidende Einflußfaktor "Sauerstoffdruck" kontrolliert gesteuert werden kann, soll im folgenden vorgestellt und deren Wirkungsweise anhand einiger HIP-Versuche demonstriert werden. Das Kapselmaterial ist hierbei Silber (Ag).

4.2 Heißisostatisches Pressen in einer semipermeablen Kapsel aus Silber

Der besondere Vorzug des Silbers ist, daß einerseits Sauerstoff eindiffundieren kann, andererseits Silber undurchlässig für das Preßgas Argon ist. Silber bildet abhängig vom Sauerstoffpartialdruck unterschiedliche Phasen. Ein Zustandsdiagramm für Silber in Abhängigkeit von Sauerstoffdruck und Temperatur wurde aus unterschiedlichen Messungen erstellt /Gmel 71/. In Abb. C4.12 sind die Bereiche dargestellt, in denen festes Silberoxid (Ag_2O), festes Silber und flüssiges Silber vorherrschen. An der unstetigen Stelle bei 530°C und 52 MPa ergibt sich ein Eutektikum.

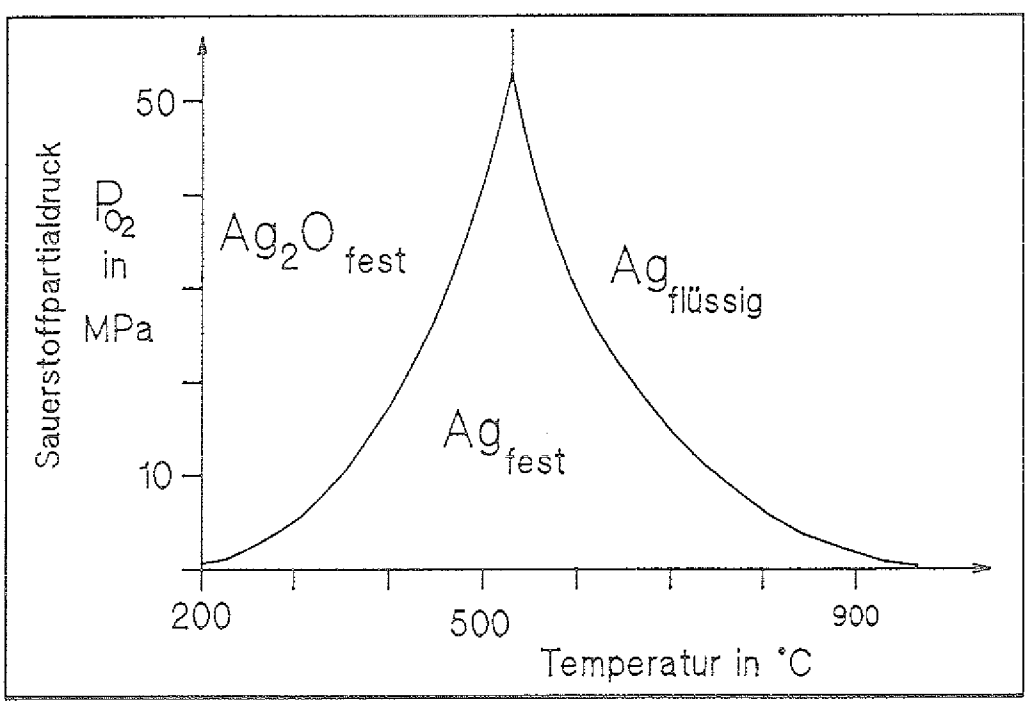


Abb. C4.12: Phasendiagramm für Silber und Sauerstoff in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Sauerstoffdruck

Durch die Verwendung eines Argon-Sauerstoff-Gasgemisches kann der Supraleiter in einer Silberkapsel bei kontrolliertem Sauerstoffpartialdruck verdichtet werden.

4.2.1 Einsatzbereich der Siberkapsel bei hohen Sauerstoffpartialdrücken

Der Einsatzbereich der Silberkapsel wird jedoch durch den Flüssigphasenbereich von Ag begrenzt. Schon geringe Sauerstoffdrücke (<0,1 MPa) verringern die Schmelztemperatur des Silbers von 960,5°C um über 20°C. Nahe dem Schmelzpunkt nimmt Silber das 20 fache seines eigenen Volumens an gasförmigen Sauerstoff auf /Gmel 71/. Bei Silber als Kapselmaterial soll die Bildung der flüssigen Phase daher vermieden werden. Den maximalen Sauerstoffdruck für festes Silber im Temperaturbereich 760°C -925°C zeigt die Tabelle C4.

P: 2,5	4	9	16	20	30	45	60	80	100
S: 923	915	895	875	866	846	822	802	781	762
A: 3,14	4,03	5,29	6,86	7,14	8,15	9,72	10,7	11,9	12,9
P: P_{O_2} in atm; S: Schmelztemp. in °C; A: Atom-% O									

Tabelle C4: Daten der Liquiduskurve für Silber /Bake 68/.

4.2.2 Verhalten des Supraleiters bei hohen Sauerstoffdrücken

Das Verhalten des Supraleiters bei Temperaturen über 700°C muß ebenso berücksichtigt werden. Die tetragonale Phase bildet sich bei Normalatmosphärendruck. Bei den porösen Supraleitern bildet sich zu jedem thermodynamischen Zustand ein entsprechendes stöchiometrisches Verhältnis $0<X<1$. Nach eigenen Untersuchungen erfolgt die Abgabe und Aufnahme von O_2 sehr rasch, da die Textur der Supraleiter bei 70%-80% der theoretischen Dichte viele offene Poren aufweist und sich somit geringe Diffusionswege für den Sauerstoff ergeben. Bei dicht gesinterten, unreinen Proben benötigt der Sauerstoff längere Diffusionszeiten /Obry 87/. Bei höheren Sauerstoffdrücken wird die Sauerstoffabgabe des Kristalls zu höheren Temperaturen hin verschoben. Die

einzigen Messungen, die als Anhaltspunkte zur Verfügung standen, wurden von Karpinski et al. an der ETH Zürich erarbeitet /Karp 88b/. Diese Veröffentlichung gibt Daten für die Umwandlung der orthorhombischen in die tetragonale Phase im Temperaturbereich bis 1000°C und für Sauerstoffdrücke bis maximal 400 MPa an.

4.2.3 HIP-Parameter zur Verdichtung von Supraleitern in einer Silberkapsel

Da nun die Eigenschaften sowohl des Silbers als auch die des Supraleiters berücksichtigt werden müssen, sind die Phasengrenzen beider Werkstoffe in Abb. C4.13 zusammengefaßt. Die HIP-Verdichtung muß im Phasenbereich festen Silbers, der orthorhombischen Phase des Supraleiters und bei möglichst hoher Temperatur stattfinden, um eine Verdichtung zu ermöglichen. Die angestrebten HIP-Parameter sind in Abb. C4.13 durch Kreuze gekennzeichnet.

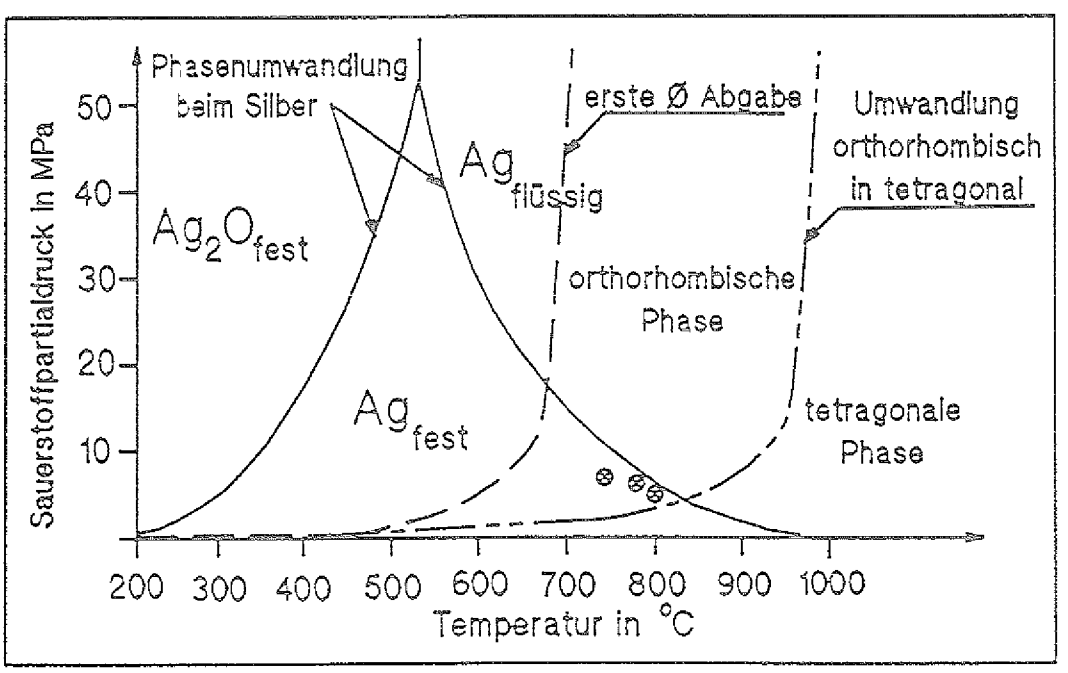


Abb. C4.13: Phasengebiete des Silbers und des Supraleiters in Abhänigkeit vom Sauerstoffpartialdruck und der Temperatur

Vorversuche mit einer Silberkapsel nach Abb. C4.14, bestehend aus einem Silberrohr, wurden durchgeführt. Das

Rohr wird an einer Seite abgedrückt und mittels Wolfram-Inertgas-Schweißung gasdicht verschlossen. Das Supraleiterpulver wird eingefüllt und mit einem Stab leicht verdichtet. Die Kapsel wird auf 0,1 Pa evakuiert, gasdicht an drei Stellen kalt abgedrückt und anschließend zugeschweißt. Nach der HIP-Behandlung bei 650°C, 200 MPa Argon-Preßdruck und 20 Stunden Haltezeit (Abkühlrate 1°C/min) ist die Probe dichter, jedoch nicht mehr supraleitend bei 77 K. Bei weiteren Untersuchungen wurde festgestellt, daß das Supraleiterpulver beim gasdichten Zuschweißen, aufgrund der guten Wärmeleiteigenschaften von Silber, stark erwärmt wird. Dadurch entweicht ein Teil des Sauerstoffs beim Einkapseln.

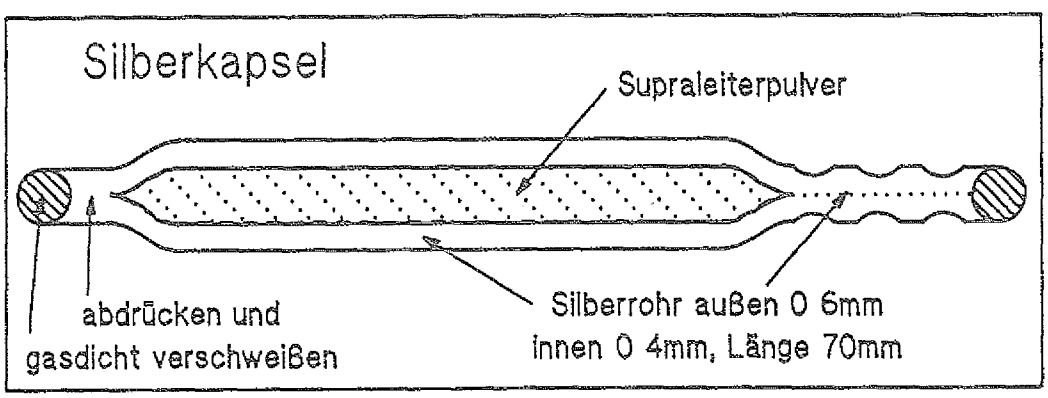


Abb. C4.14: HIP-Kapsel aus einem Silberrohr

Zusammengefaßt stellen sich daher für die Silberkapsel folgende Anforderungen. Der Supraleiter darf beim Einkapseln nicht über 350°C erhitzt werden. Die Wandstärke soll ausreichend dünn dimensioniert sein, um eine Sauerstoffdiffusion während der HIP-Behandlung mit Argon-Sauerstoff-Gasgemisch zu gewährleisten. Die Schweißnaht muß gasdicht gegenüber Argon sein.

4.2.4 Spezielle Silberkapsel zur Verdichtung von Supraleitern

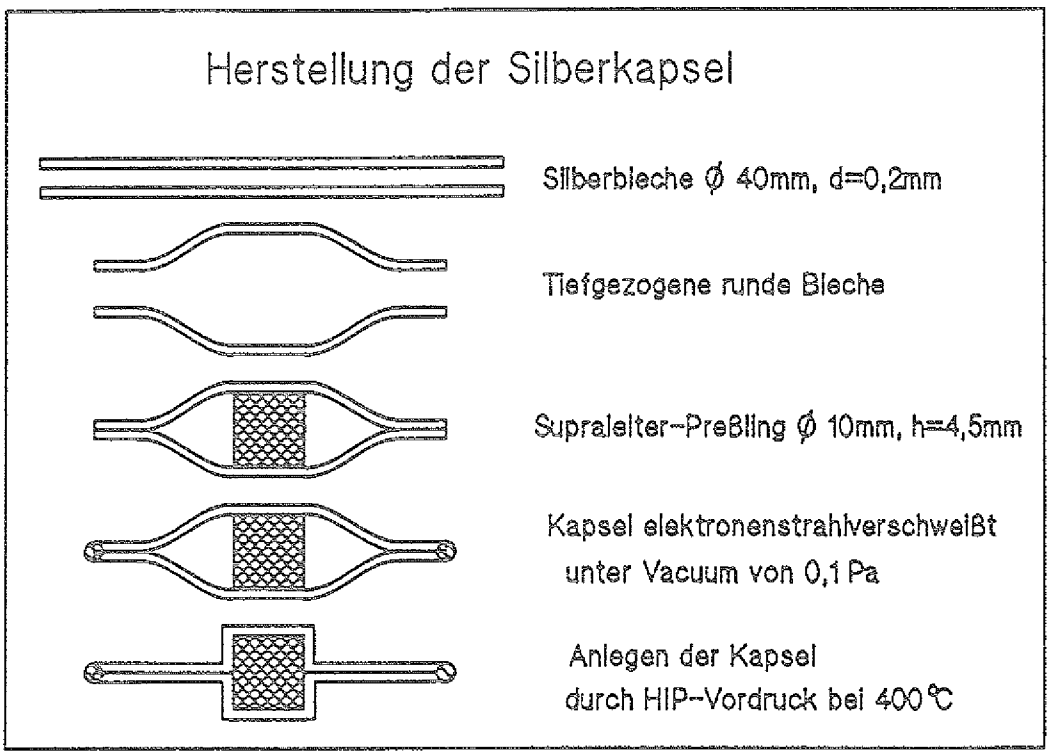


Abb. C4.15: Herstellungsschritte für eine spezielle Silberkapsel

Eine neue Kapselgeometrie und ein veränderter Herstellungsgang nach Abb. C4.15 wurde entworfen. Runde Silberbleche von 0.002 mm Dicke werden ausgeschnitten und zu einem Napf mit etwa 2,5 mm Bodentiefe in drei Stufen tiefgezogen. Das Feinsilber hatt eine Reinheit von 99,97% /Degussa 89/. Zwischendurch werden die Bleche über die Erweichungstemperatur von 189°C erhitzt, da sich das Silber durch den Umformvorgang verfestigte. Die Näpfe bilden jeweils Ober- und Unterseite der Kapsel, wobei der Supraleiter mit den Abmessungen 10 mm im Durchmesser und 4,5 mm in der Höhe in der Kapsel nach Abb. C4.15 positioniert wird.

Der besondere Vorteil dieser Kapselbauart wird aus Abb. C4.16 und Abb. C4.17 deutlich. Die Silberkapsel mit einem Supraleiterpreßling wird zwischen zwei speziellen Kupferwerkzeugen (Durchmesser 16mm) gehalten. Diese Kupferwerkzeuge pressen mit der Kraft F den Rand der Kapsel zusammen und bilden somit einen guten Wärmeübergang in den Kupferstab. Die bei der

Elektronenstrahlschweißung eingebrachte Wärme wird in das massive Kupferwerkzeug eingeleitet, so daß der Supraleiter in der Mitte der Silberkapsel nicht über 80°C erwärmt wird. Eine Bohrung im Kupferstab sorgt für ein gutes Vakuum im Bereich der Silberkapsel. Durch die Rotation der Kupferwerkzeuge wird die Ag-Kapsel rundum durch die Energie des Elektronenstrahls gasdicht zugeschweißt.

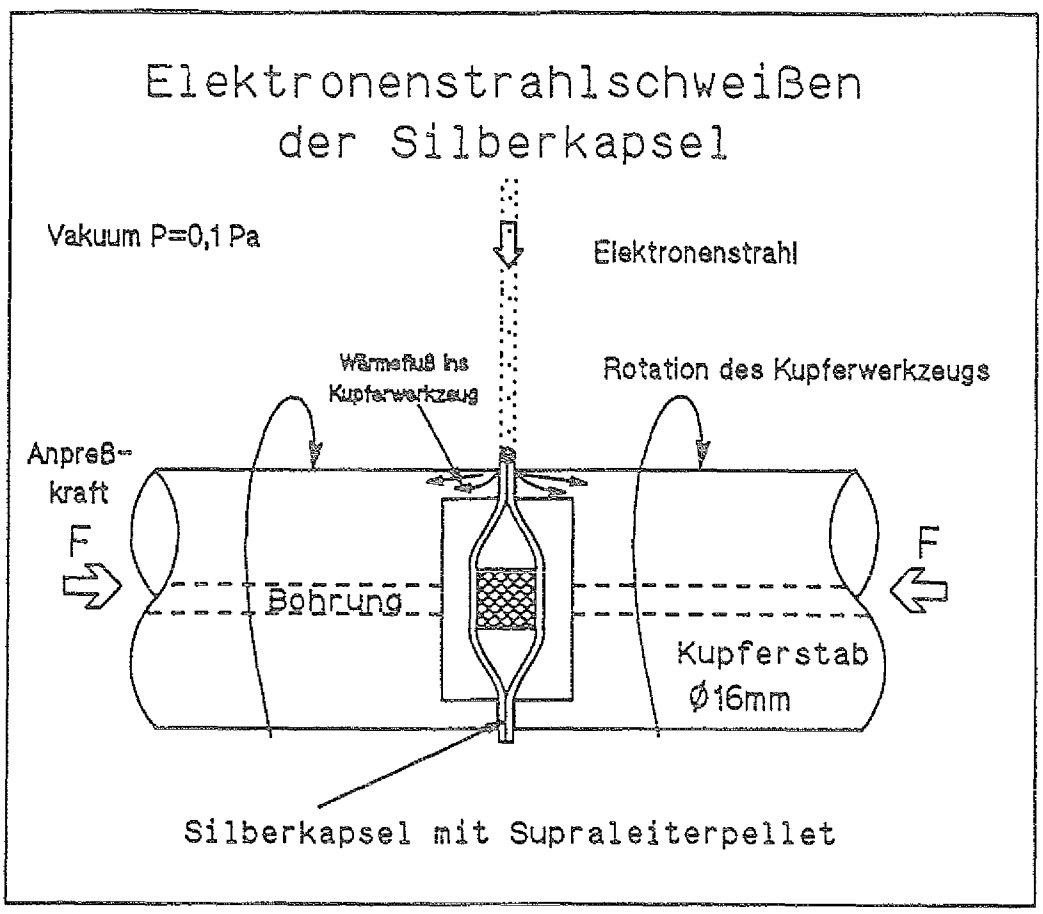


Abb. C4.16: Wärmeisolierung des Supraleiters beim gasdichten Einkapseln

Die Schweißnaht jeder Kapsel wird auf Gasdichtigkeit bei einem Druck von 0,8 MPa geprüft. Nachdem die Kapsel mehrere Stunden unter 0,8 MPa Luftdruck verweilt, wird diese bei gleichem Druck in ein Wasserbad getaucht. Jetzt wird der Druck um 0,5-0,6 MPa abgelassen, wobei das möglicherweise in die Kapsel eingedrungene Gasvolumen expandiert, aus der Kapsel austritt und durch Blasenbildung eine eventuelle Undichtigkeit offenlegt.

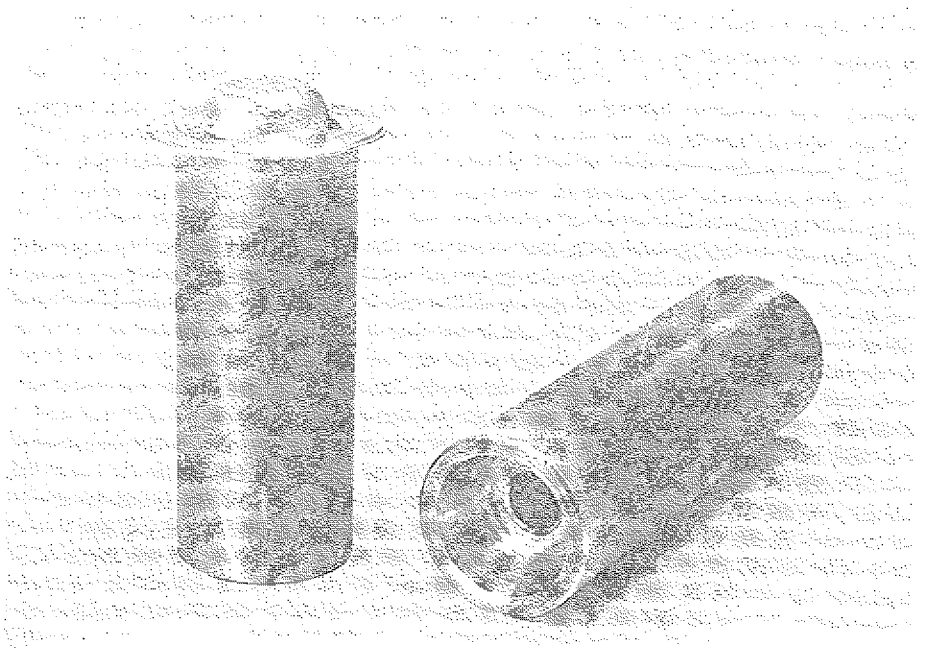


Abb. C4.17: Silberkapsel und Kupferwerkzeug

Eine zweite Prüfmethode auf Gasdichtigkeit wird mittels eines Helium Lecktesters durchgeführt. Hierbei können kleinste Undichtigkeiten erkannt werden.

4.2.5 Mechanische Eigenschaften des Silbers

Das Anlegen der Kapsel an die genaue Kontur des Supraleiters nach Abb. C4.15 geschieht im ersten Abschnitt der HIP-Behandlung. Die Festigkeitseigenschaften von Silber müssen dabei berücksichtigt werden.

Die Dehngrenze für reines Silber bei Raumtemperatur (20°C) liegt bei $G_{0,2}$ (20°C) = 50 N/mm². Bei 400°C wird die plastische Verformung schon bei $G_{0,2}$ (400°C) = 30 N/mm² erreicht. Die zum Bruch führende Zugfestigkeit beträgt G_B (20°C) = 175 N/mm² und bei 400°C noch G_B (400°C) = 70- 100 N/mm² /Gmel 71/. Jede Kaltverformung führt bei reinem Silber zu einer Verfestigung. Die Erweichungstemperatur bei Verformungen von 40-100% für Feinsilber (99,95%) liegen oberhalb von 189°C. In Silber gelöster Sauerstoff wirkt sich

nachteilig aus. Er verhindert Korngrenzengleiten und -wandern während des Kriechens. Die Anzahl und Wachstumsgeschwindigkeit von Hohlräumen werden wesentlich erhöht. Dies führt zu einem kurzen tertiären Bereich der Kriechkurve und kleinerer tertiärer Kriechdehnung /Gmel 71/.

4.2.6 Mechanische Eigenschaften des Supraleiters

Über die mechanischen Eigenschaften der supraleitenden Keramik $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ sind in der Literatur keine verwertbaren Angaben zu finden. Diese sind stark abhängig vom Herstellungsprozeß, wie Korngrößenverteilung der Pulver, Kalzinierungs- und Sinterparameter, Geometrie und Dichte der Preßlinge sowie der Sinterkörper.

Eigene Untersuchungen des plastischen Verhaltens von $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ wurden an einer uniaxialen Presse durchgeführt /Stum 89/. Die verwendeten Sinterkörper hatten eine Dichte von 99% der TD nach Sintern bei 985°C. In einem Temperaturbereich von 870°C - 980°C und bei unterschiedlichen Sauerstoffdrücken (p_{O_2} < 0,1 MPa) sind Proben mit konstanter Dehnungsgeschwindigkeit plastisch verformt worden. Die dabei ermittelten stationären Spannungen zeigt die Abb. C4.18. Der durch Korngrenzengleiten und Diffusion eingeleitete Prozeß wird später durch die Diffusion desjenigen Kations bestimmt, das den größten Ionenradius aufweist und somit am langsamsten diffundiert. Auch die hohen ermittelten Aktivierungsenergien deuten auf einen Prozeß gesteuert durch das Diffusionsverhalten des Kation Barium hin.

Diese Ergebnisse geben Auskunft über das mechanische Verhalten nahezu dichter Supraleiter $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. Bei einem supraleitenden Gefüge von 70-80% der TD und einem mehrachsigen Spannungszustand sind diese Ergebnisse für das Heißisostatischen Pressen nur Anhaltspunkte. Beim Hippen in einer Kapsel wird das Material mit einer Ausgangsdichte von 70%-80 % der TD bis auf möglichst 100% der TD weiter verdichtet. Das mechanische Verhalten

des porösen Gefüges muß dabei unterschiedlich bewertet werden.

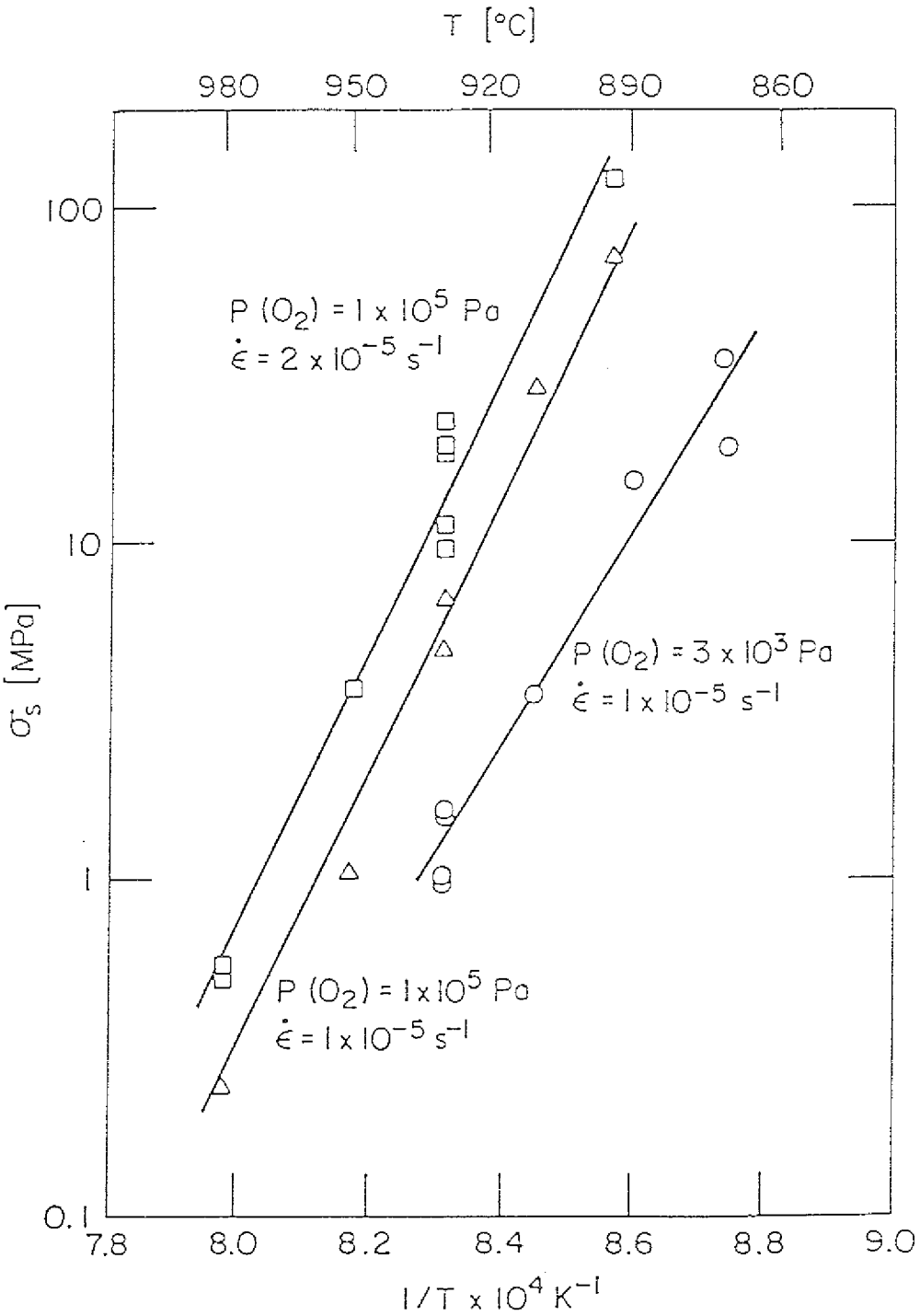


Abb. C4.18: Stationäre Spannungen beim uniaxialen Heißpressen in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck, der Dehnungsgeschwindigkeit und der Temperatur

4.2.7 Sauerstoffpermeation in einer Silberkapsel

Die Sauerstoffpermeation bei einer Silberkapsel wurde rechnerisch und experimentell abgeschätzt. Die HIP-Kapsel nach Abb. C4.14 wurde in einer elektronischen Mikrowaage nach Abb. C2.5 eingebaut. Bei vorangegangenen Versuchen an der Mikrowaage wurde gezeigt, daß der Supraleiter reversibel 2,4 Gew.-% an Sauerstoff abgeben und aufnehmen kann. Die Silberkapsel, mit den Abmessungen Innendurchmesser: 4mm, Wandstärke: 1mm und Länge: 50mm, wurde mit 1,54g des Supraleiterpulvers gefüllt. Unter Vakuum von 1 Pa wurde die Ag-Kapsel von Oberflächenfeuchtigkeit bei 200°C befreit. Anschließend wurden die folgenden Werte ermittelt:

Gewichtsverlust von 3 mg nach 18,5 Stunden bei 500°C
Gewichtsverlust von 13 mg nach 70 Stunden bei 700°C

Dies bedeutete unter der Annahme, daß das Supraleiterpulver maximalen Sauerstoffanteil vor der Messung hatte, daß nach 70 Stunden ein Sauerstoffgehalt von $YBa_2Cu_3O_{6,65}$ erreicht wurde. Zu berücksichtigen ist weiterhin der im Silber gelöste Sauerstoff. Im Mittel wurden 16 mg/Stunde Sauerstoff abgegeben.

Eine rechnerische Abschätzung der Permeation von Sauerstoff in Silber nach den Löslichkeits- und Diffusionswerten verschiedener Publikationen /Eschn 62/ /Rama 72/ /Rick 66/ /Haus 58/ /Outl 88/ soll die Einsatzmöglichkeit von dünnwandigen Kapseln nach Abb. C4.15 bestätigen.

Zur Überwindung des Diffusionsweges X= 0,02 cm (Kapseldicke) benötigt der Sauerstoff überschlägig die Zeit

$$t = X^2 / D \qquad \text{/Ilsc 82/}$$

(=Durchbruchzeit)

$$t(700°C) = \frac{(0{,}02\ cm)^2}{D(700°C)} = \frac{(0{,}02\ cm)^2}{1*10^{-5}\ cm^2/s} = 40\ s$$

$$t(800°C) = \frac{X^2}{D(800°C)} = \frac{(0{,}02\ cm)^2}{2*10^{-5}\ cm^2/s} = 20\ s$$

nach /Esch 62/

Die spezifische Permeation j wird berechnet aus der Löslichkeit C_0, dem Diffusionskoeffizienten D und der Wandstärke d. Die Permeation J der Kapsel ist abhängig von der Oberfläche A der Kapselinnenwand.

$$j = \frac{C_0 * D}{d}$$

$$J = j * A$$

Die Löslichkeit C wird dabei in unterschiedlichen Einheiten angegeben ($cm_N{}^3$ = Normkubikzentimeter eines Gases)

$$C^* \frac{Mol\ O_2}{cm^3{}_{Ag}} = C^* * 22400 \frac{cm_N{}^3}{cm^3{}_{Ag}}$$

oder

$$C^* \frac{cm_N{}^3}{100g\ Ag} = C^* * \frac{10{,}5}{100} * \frac{cm_N{}^3}{cm^3{}_{Ag}}$$

mit der spez. Dichte von Silber rho_{Ag} = 10,5 g/cm³.

Der Volumenstrom durch die Kapselwand errechnet sich nach:

$$V = J = \frac{A * K * P * D}{d}$$

mit der Fläche A in cm^2

Diffusionskonstante $K = \frac{Co}{P}$ in $\frac{cm_N{}^3}{cm^3 \quad bar}$

Wanddicke d in cm

Druckdifferenz P in bar

Walter Eschnauer und Gudrun Müller /Esch 62/	
L_{800} = 2,67 $cm_N{}^3$ / 100g Ag = 0,280344 $cm_N{}^3$ / $cm^3{}_{Ag}$	D_{800} = 2 $*10^{-5}$ cm^2/s
T.A.Ramanarayanan und R.A.Rapp /Rama 72/	
L_{800} = ———	D_{800} = 2,39 $*10^{-5}$ cm^2/s
Hans Rickert und Rolf Steiner /Rick 66/	
L_{800} = 5,75 10^{-6} Mol O_2/cm^3 Ag = 0,1288 $cm_N{}^3$ / $cm^3{}_{Ag}$	D_{800} = 1,8 $*10^{-5}$ cm^2/s

Tabelle C5: Vergleich einiger Löslichkeitswerte L_{800} und Diffusionskoeffizienten D_{800} für 800°C.

Die Permeationszeiten berechnen sich mit dem Löslichkeitswert und dem Diffusionskoeffizienten nach Eichenauer et al. zu:

L_{700} = 1,51 $cm_N{}^3$ / 100g Ag = 0,15855 $cm_N{}^3$ / $cm^3{}_{Ag}$

der Druck außerhalb der Kapsel wird mit 1 bar angenommen.

$$K = \frac{L_{700}}{P} = 0{,}15855 \frac{cm_N{}^3}{cm^3 \quad bar}$$

D_{700} = 1 $*10^{-5}$ cm^2/s

Wanddicke der Kapsel d = 0,02 cm

Der Differenzdruck bei 700°C liegt bei etwa 180 bar Sauerstoffdruck, da Silber dort seinen Schmelzpunkt hat /Gmel 71/. Der Sauerstoffgleichgewichtsdruck nach Karpinski et al. beträgt 360 bar bei 700°C.

$$P = 180 \text{ bar}$$

Fläche der Kapselinnenwand, h=4,5mm, d=19mm:

$$A = 2\,\pi\, d^2/4 + \pi\, d\, h = 7{,}08429 \text{ cm}^2$$

$$V = J = \frac{A\ K\ P\ D}{d} = 7{,}5347\ 10^{-3}\ \frac{\text{cm}_N{}^3}{\text{s}}$$

Ein 1,5 g Pellet gibt vor der Umwandlung der orthorhombischen zur tetragonalen Phase (X=0,5 ; $YBa_2Cu_3O_{7-x}$) 18,5 mg O_2 ab.

$$M_{O_2} = 18{,}5\ 10^{-3}\ \text{g} = 12{,}95\ \text{cm}_N{}^3$$

Daraus ergibt sich die Permeationszeit zu:

$$t\ (700°C) = \frac{M_{O_2}}{J(700°C)} = 28{,}65 \text{ Minuten}$$

Für eine Temperatur von 800°C ergibt sich

$$L_{800} = 0{,}280344\ \text{cm}_N{}^3\ /\ \text{cm}^3{}_{Ag}$$

Der Druck außerhalb der Kapsel wird mit 1 bar angenommen.

$$K = \frac{L_{800}}{P} = 0{,}280344\ \frac{\text{cm}_N{}^3}{\text{cm}^3\ \ \text{bar}}$$

$$D_{800} = 1 * 10^{-5}\ \text{cm}^2/\text{s}$$

Die Druckdifferenz bei 800°C beträgt etwa 60 bar, da Silber hierbei nach Tabelle C4 flüssig wird.

$$P = 60 \text{ bar}$$

Kapselinnenfläche

$$A = 7{,}08429 \text{ cm}^2$$

$$t\,(800°C) = \frac{M_{O_2}}{J(800°C)} = 14 \text{ Minuten} \quad .$$

Das bedeutet, daß zwischen 14 und 30 Minuten bei 800°C und 700°C die Hälfte des reversibel gelösten Sauerstoffs durch die Kapsel ausdiffundieren und der Supraleiter die tetragonale Phase bilden kann. Bei einem hohen Preßdruck mit Argon-Sauerstoff-Gemisch soll jedoch die Sauerstoffdiffusion gering sein und der Sauerstoffdruck in der Kapsel soll sich dem Sauerstoffpartialdruck des Preßgases angleichen.

$$P_{O_2\,\text{Kapsel}} \overset{!}{=} P_{O_2\,\text{Preßgas}}$$

4.2.8 Prozeßsteuerung beim Heißisostatischen Pressen in einer Silberkapsel

Zur Prozeßsteuerung an der Heißisostatischen Presse gibt Abb. C4.20 einen Überblick. Im Ladebehälter der HIP-II-Anlage wird der gekapselte Supraleiter positioniert. Die elektronenstrahlgeschweißte, gasdichte Kapsel aus Silber wird auf 400°C erwärmt. Oberhalb der Erweichungstemperatur von Silber (etwa 189°C) bei 400°C wird der Druck mit 0,8 MPa/min auf 25 MPa erhöht. Stufenweise wird nun die Temperatur auf 500°C geregelt und der Druck mit 0,3 MPa auf 40 MPa gesteigert. In diesem ersten Abschnitt des HIP-Zyklus soll sich die Silberkapsel an die Geometrie des Supraleiters anpassen. Diese Verfahrensweise geht langsam vor sich, so daß ein Verformungsvorgang ohne Rißbildung gewährleistet ist.

Aufgrund eines Pumpenschadens mußte ein Versuchszyklus an dieser Stelle unterbrochen werden. Hierdurch ergab sich die Möglichkeit das Anlegen der Kapsel zu begutachten und eine Dichteprüfung vorzunehmen. Abb. C4.19 zeigt die Silberkapsel. Zu erkennen sind umlaufende Rillen auf dem Kapselrand, die durch das schrittweise Anlegen der Kapsel entstehen. Die Gasdichtigkeit konnte nachgewiesen werden.

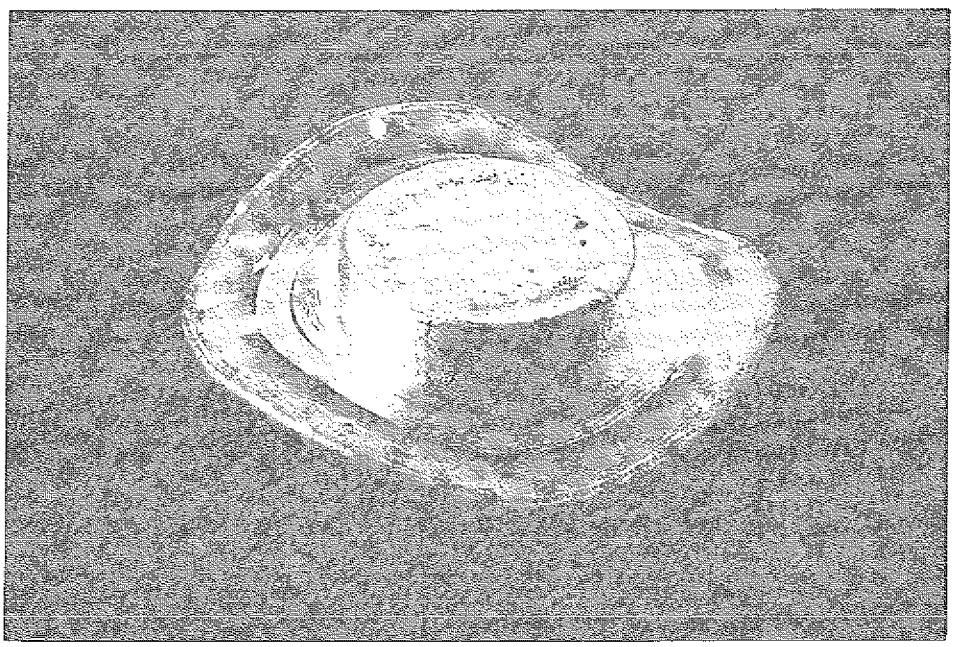


Abb. C4.19: Silberkapsel nach dem Anlegen an die Kontur des Supraleiters durch den Vordruck bei 400°C-500°C im Abschnitt I nach Abb. C4.20

Im zweiten Abschnitt des HIP-Zyklus nach Abb. C4.20 wird die Temperatur auf 740°C und anschließend der Gesamtdruck des Argon-Sauerstoff-Gasgemisches auf 300 MPa erhöht. Der Sauerstoffpartialdruck steigt bei einem Gasgemisch bestehend aus Argon mit 2 Vol-% Sauerstoff auf maximal 6 MPa an. Die Schmelztemperatur von Silber bei 6 MPa O_2-Druck beträgt 802°C (Tabelle C4).

Während der Haltezeit von mehreren Stunden werden die Parameter konstant gehalten, damit Diffusionsvorgänge vollständig ablaufen und die Reaktionen auch im Innern des Supraleiters stattfinden. Es soll sich ein im Gleichgewicht befindlicher, homogener Werkstoff bilden.

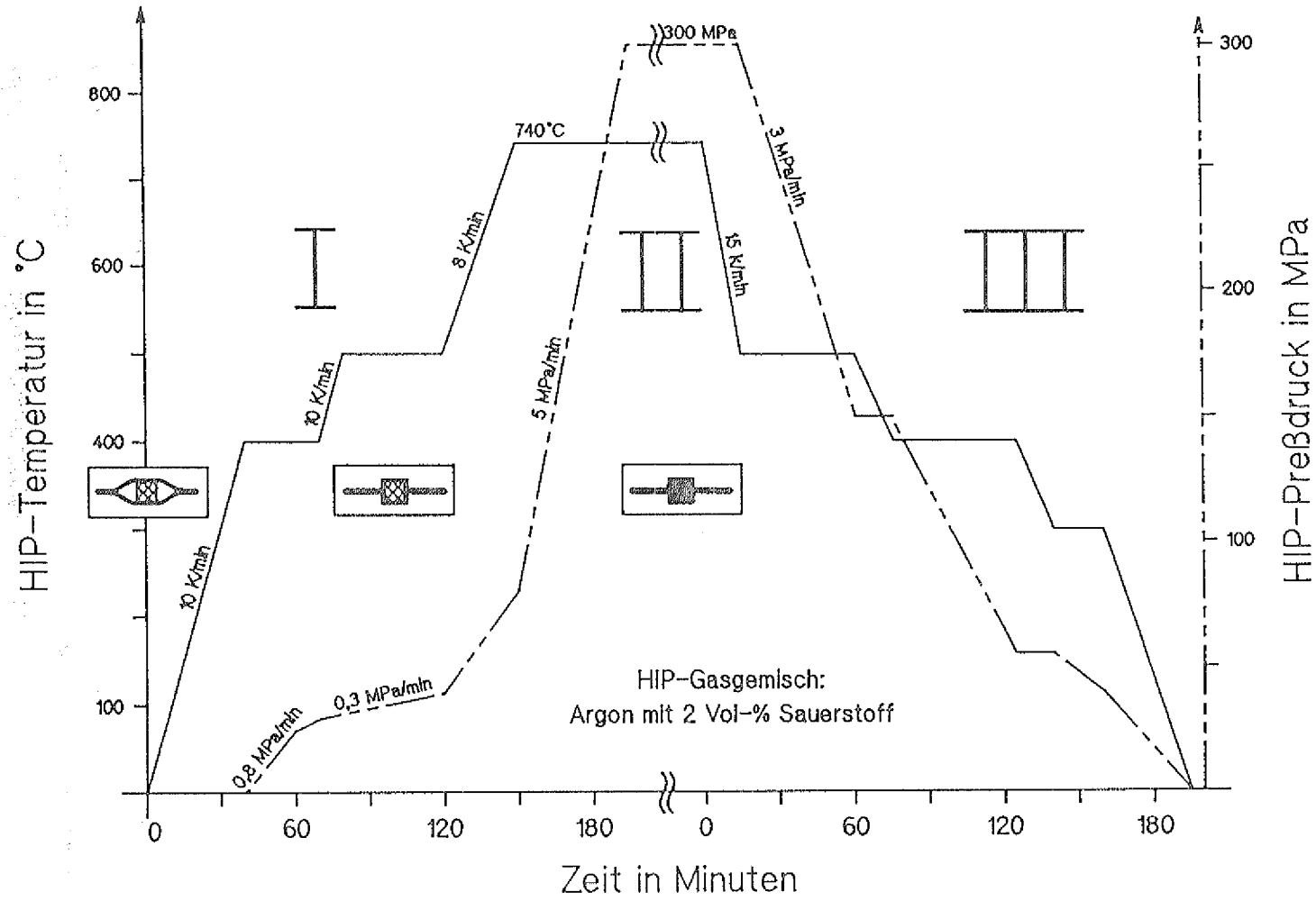


Abb. C4.20: Steuerung der Verfahrensparameter beim Heißisostatischen von Supraleitern in einer semipermeablen Silberkapsel

Im dritten Abschnitt des HIP-Zyklus werden Druck und Temperatur stufenweise gesenkt. Die möglichen thermodynamischen Zustände nach Abb. C4.13 müssen eingehalten werden. Die Bildung von Silberoxid soll dabei vermieden werden und gleichzeitig soll der Supraleiter einen möglichst hohen Sauerstoffanteil halten. Anschließend kann der Supraleiter auf seine Qualität hin untersucht werden.

Zur HIP-Behandlung von Supraleitern in Silberkapseln werden Argon-Sauerstoff-Gasgemische benötigt, deren Sauerstoffanteil zwischen 1 und 4 Vol-% beträgt. Da es bei der supraleitenden Keramik auf einen genauen Sauerstoffpartialdruck ankommt, ist es wichtig, daß die Gasgemische eine homogene Zusammensetzung aufweisen.

4.2.9 Herstellung und Analyse der Gasgemischungen

In der HIP-II-Anlage mit einem freien Gasvolumen von etwa 85 Litern wurden die Gase eingeleitet. Die Temperaturen in dem HIP-II-Behälter variieren zwischen 60°C an der unteren Bodenplatte und maximal 925°C an der Probe im oberen Heizbereich des Ofens. Die Konvektionsströme werden durch mehrere eingesetzte Hitzeschilder, wie in Abb. B15 und Abb. C5.10 zu erkennen, behindert. Die Behälterwand wird zwischen 20°C und 150°C gekühlt. Zur Analyse der Gaszusammensetzung wird Gas an der unteren Bodenplatte nach Abb. C4.21 entnommen. Mit Hilfe des Massenspektrometers (MS) wird der Sauerstoffgehalt bestimmt. Der absolute Sauerstoffpartialdruck in der HIP-Anlage wird mit einer Abweichung von 15% rel. gemessen. Innerhalb eines Meßzyklus können Konzentrationsänderungen von +/-5% vom Sauerstoffdruck des Analysengases festgestellt. Eine an der HIP-Anlage angeschlossene Zirkonoxid-Sonde nach Abb. C4.21 bestimmt das Oxidationspotential mit einer absoluten Genauigkeit von +/-5 %. Abweichungen der Gaszusammensetzung während eines HIP-Laufes werden mit der Zirkonoxid-Sonde auf 1% genau festgestellt /Wenn 90/. Anhand der absoluten Meßwerte nach einigen

Stunden wurde gezeigt, daß keine ausreichende Durchmischung in der HIP-II-Anlage erfolgte.

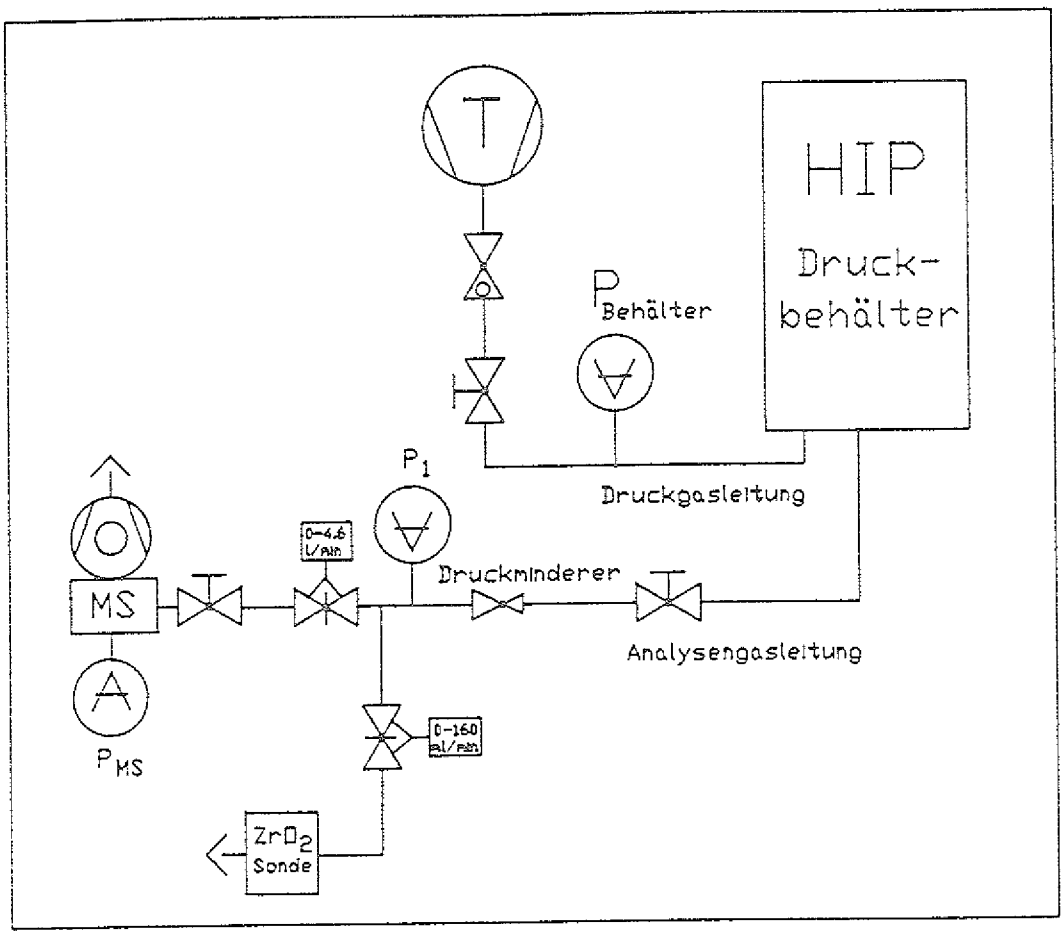


Abb. C4.21: Zur Messung der Gaszusammensetzung mittels Massenspektrometer und Zirkonoxid-Sonde.

Eine wesentliche Verbesserung der Gasgemischherstellung wurde erzielt, indem der kalte HIP-II-Behälter ohne Ofen und Hitzeschilder als Mischkammer verwendet wurde. Das impulsförmig einströmende Gas bewirkt eine Verwirbelung in dem leeren Behälter. Durch die Verdichtung des eingeleiteten Gases entsteht eine Temperaturdifferenz von etwa 500K - 700K. Die durch das heiße Gas verursachten Konvektionsströmungen fördern den Durchmischungsvorgang zusätzlich. Nach etwa 72 Stunden wurde beim Entleeren des Behälters ein konstanter Sauerstoffanteil mit Hilfe der ZrO_2-Sonde gemessen.

Versuche nach W.Jost zur Ermittlung der Diffusionsgeschwindigkeit bei Gasen ergaben eine durchschnittliche Wanderungsgeschwindigkeit eines

Gasmoleküls von 1 cm/s /Jost 57/. Die Diffusionskoeffizienten liegen in der Größenordnung von 1 bis 10^{-1} cm^2/s und sind in erster Näherung umgekehrt proportional zum Druck. Die Temperatur muß bei den Versuchen über den gesamten Bereich konstant gehalten werden, da Konvektion beträchtliche Fehler verursachen kann. Nach Lonius ergaben Konzentrationsänderungen der beiden diffundierenden Gase eine Variation des Diffusionskoeffizienten von maximal 8 %. Das bedeutet die Diffusionsgeschwindigkeit ist während des gesamten Mischungsvorganges näherungsweise konstant /Loni 09/.

4.2.10 Versuchsergebnisse beim Hippen in Silberkapseln

Der erste HIP-Lauf wurde bei einer Temperatur von 740°C und einem Gesamtdruck von 175 MPa durchgeführt. Die Gasanalyse ergab zu verschiedenen Zeiten mit den entsprechenden HIP-Parametern einen Sauerstoffanteil des Gasgemisches von 2,64 % . Hieraus errechnet sich ein maximaler O_2-Druck von 4,62 MPa. Der Schmelzpunkt des Silbers mit einer Temperatur von 740°C liegt bei etwa 12,3 MPa Sauerstoffpartialdruck. Durch Ungenauigkeiten der Temperaturmessung (+/-10°C) sowie durch Inhomogenitäten des Argon-Sauerstoff-Gemisches können wesentliche Schwankungen der Betriebsparameter auftreten (Abb. C4.13). Nach einer relativ langen Haltezeit von 18 Stunden (Abschnitt II nach Abb. C4.20) wurden die HIP-Parameter langsam heruntergefahren, um die Bildung von Ag_2O zu vermeiden. Jedoch soll ein möglichst hoher Sauerstoffpartialdruck dem Supraleiter angeboten werden, damit die supraleitende, orthorhombische Phase $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ($0<X<0,5$) im Abschnitt III von Abb. C4.20 erhalten bleibt (vgl. auch Abb. C4.13).

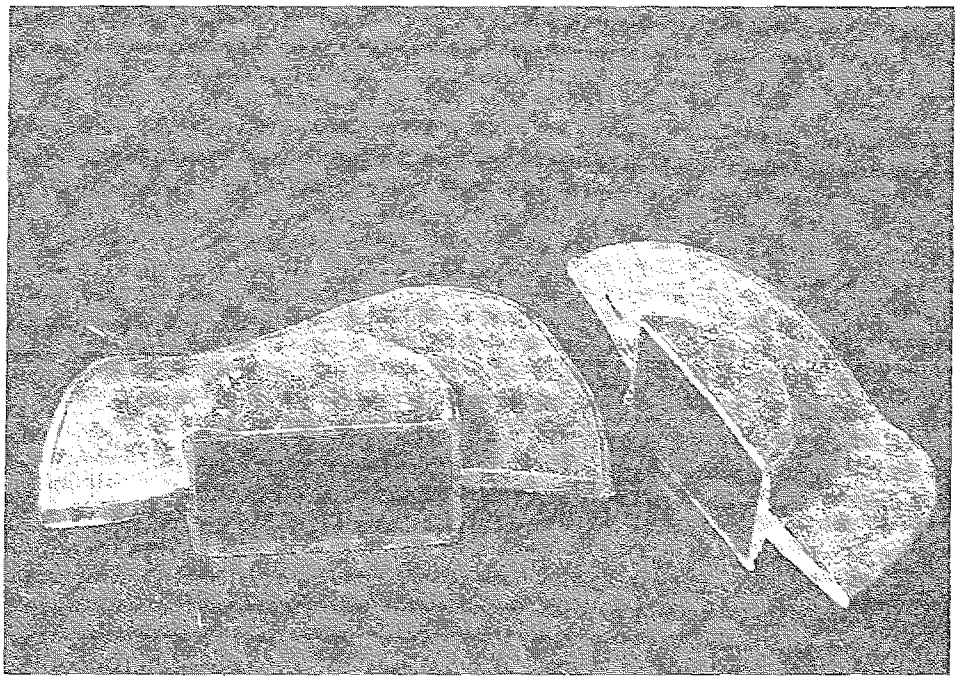


Abb. C4.22: Ansicht der geteilten Silberkapsel

Nach dem HIP-Zyklus wurde die Dichte von Supraleiter und Silberkapsel mit der Auftriebsmethode bestimmt. Es wurde rechnerisch eine Dichteerhöhung des Supraleiters von mehr als 5% bestimmt. Die Ausgangsdichte des gepreßten Pellet lag bei 71% der TD.

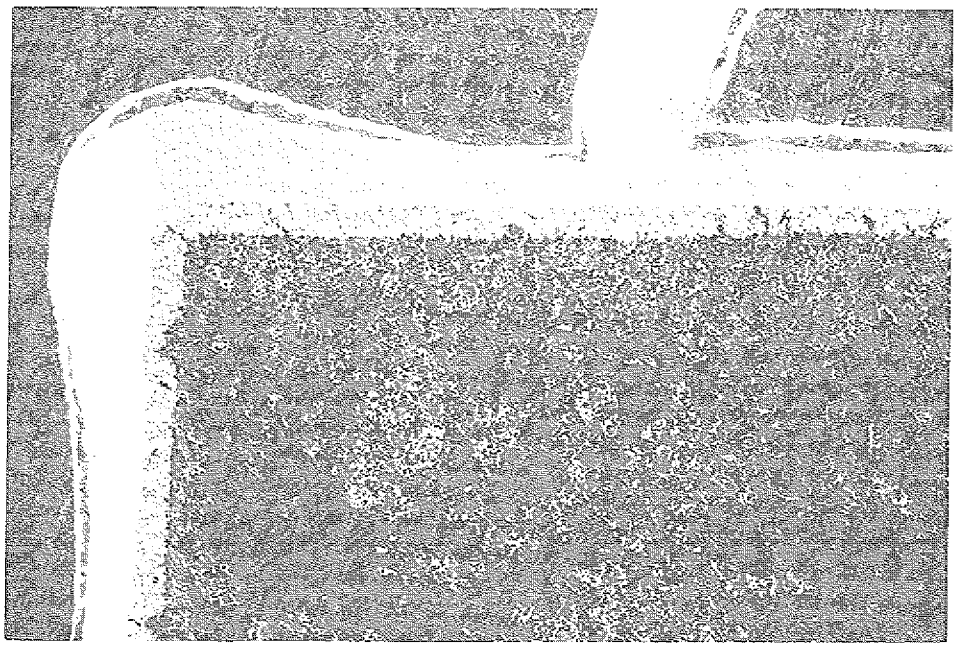


Abb. C4.23: Querschnitt der Silberkapsel mit Supraleiter

Der Querschnitt des Supraleiters in der Silberkapsel nach Abb. C4.22 und Abb. C4.23 zeigt deutlich die Geometrien. Das Silber hat sich im gesamten Querschnitt an den Supraleiter angelegt. Die Wandstärke variiert stark an den Kanten des Pellets. Es sind verschiedene Zonen zu erkennen. Das Silber ist porenfrei und zeigt keine Undichtigkeiten durch Risse. Nach der Verdichtung ist eine Trennlinie am Kapselrand zwischen oberer und unteren Kapselhälfte nicht zu beobachten. Es hat sich eine weitere Zone zwischen dem Supraleitermaterial und der Ag-Kapsel gebildet. Der Bereich hat nahezu eine konstante Dicke über dem gesamten Querschnitt. Abb. C4.24 und Abb. C4.25 zeigen vergrößert die Textur. In einem Teil der Poren des Supraleiters hat sich Silber angelagert. Das Silber ist bis zu 0,1 mm tief in den porösen Supraleiter eingedrungen. Durch die geringe Festigkeit der supraleitenden Kristalle im Kornverbund ist es nicht möglich, einen guten Schliff von beiden Materialien nebeneinander anzufertigen. Die großen dunklen Bereiche sind Bruchflächen von polykristallinem $YBa_2Cu_3O_{7-x}$.

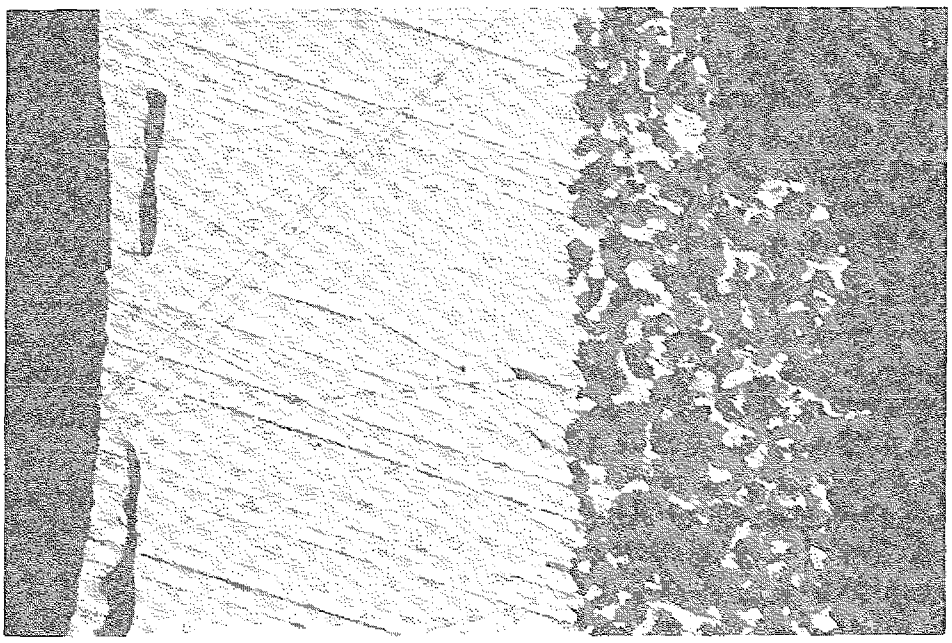


Abb. C4.24: Randzonen Silberkapsel und Supraleiter $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, 1cm= 50µm

Anhand der Abb. C4.26 ist die Struktur des Gefüges im Randbereich der Kapsel zu sehen. Dicht gepackte, rechteckige Kristalle in der Größenordnung 10-50 µm haben sich zum Teil gebildet. Auch in den Bereichen hoher Dichte sind einige kleine Poren sichtbar, die bei der HIP-Verdichtung ohne Bildung einer Flüssigen Phase erhalten bleiben. Eine Phasenanalyse mittels Röntgendiffraktographie wurde zusätzlich durchgeführt. Man erkennt in der Abb. C4.27 die Intensitäten der Reflektionen des idealen Supraleiters durch die senkrechten Balken und die gemessene Intensitäten der gehippten Supraleiterprobe anhand der eingezeichneten Kurve. Ein Rechnerprogramm berechnet den Anteil der perovskitischen Phase zu 98,8 % nach den Hauptintensitäten aller vermuteten Phasen. Die supraleitende 1-2-3 Phase läßt sich gut nachweisen und die Strukturanalyse bestätigt die Beständigkeit des Supraleiters über den 18-stündigen HIP-Zyklus in der Silberkapsel.

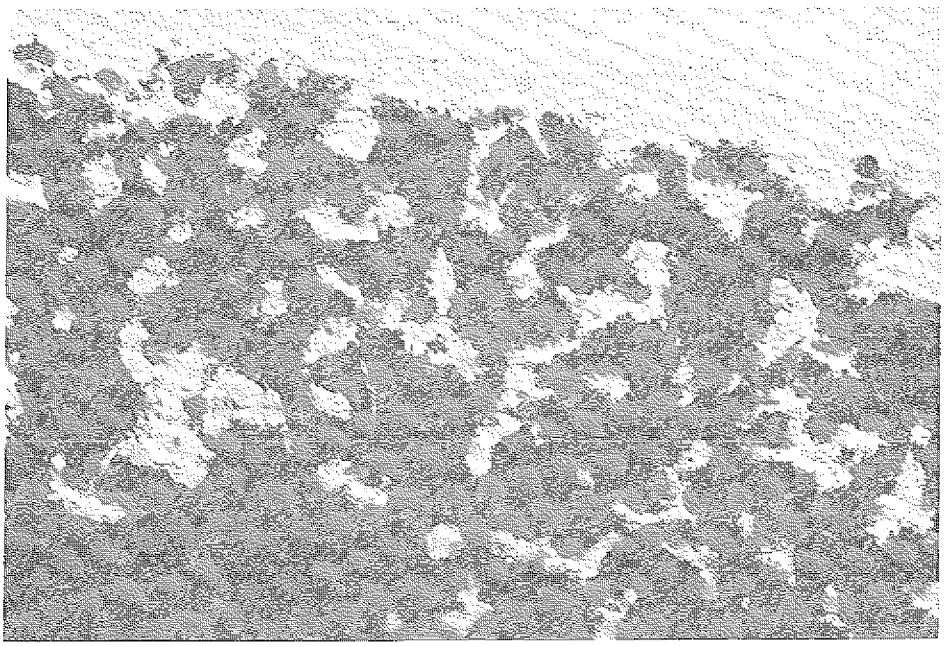


Abb. C4.25: Zwischenbereich Supraleiter und Silber
1cm = 20µm

Abb. C4.26: Gefügestruktur und Textur im Randbereich
der Kapsel 1cm = 20µm

Ein weiterer HIP-Versuch mit Argon-Sauerstoff-Gemisch wurde bei einer Temperatur von 790°C durchgeführt. Der Partialdruck des Sauerstoffs lag unverändert bei etwa 4,6 MPa O_2. Der Gesamtdruck betrug hierbei 220 MPa und wurde über einen Zeitraum von 16 Stunden gehalten. Um einen maximalen Sauerstoffdruck dem Supraleiter

anzubieten, jedoch eine Oxidation der Silberkapsel zu verhindern, wurde der Kühl- und Entspannungsvorgang schrittweise durchgeführt. Mit Hilfe der Auftriebsmethode wurde die Dichte des gekapselten Supraleiters bestimmt. Eine geringe Zunahme der Dichte des Supraleiters von 3 % wurde berechnet.

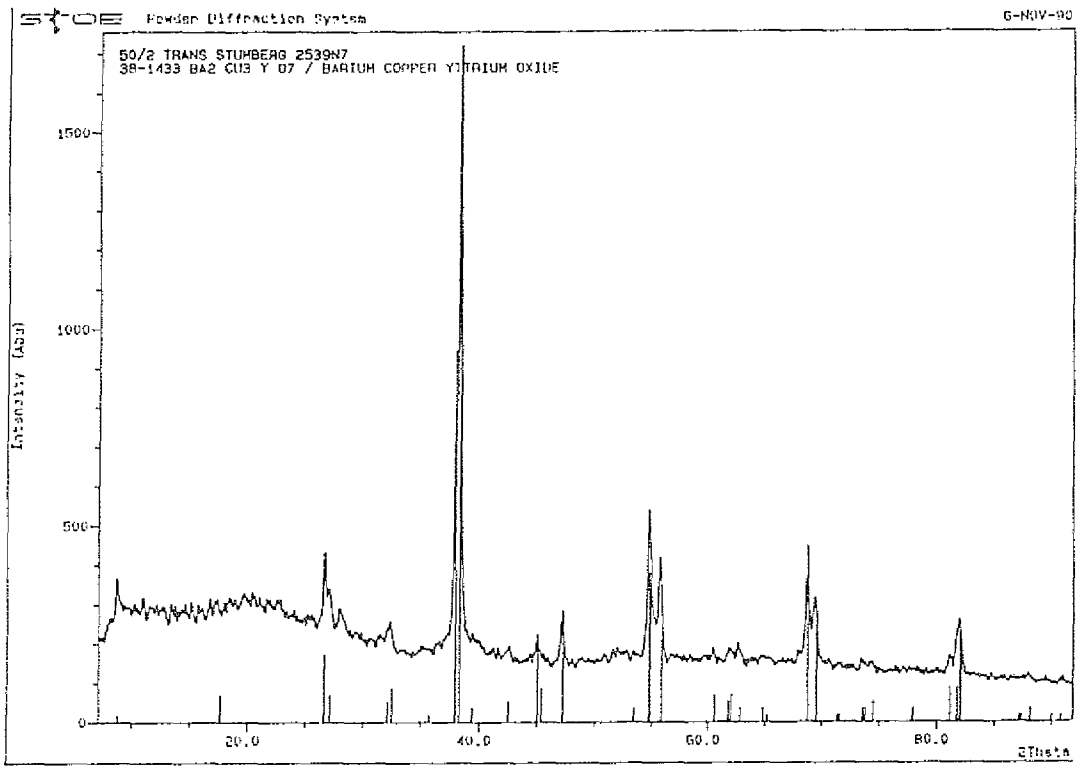


Abb. C4.27: Röntgendiffraktogramm nach HIP-Behandlung in Silberkapsel bei 740°C und 4,62 MPa O_2-Druck

Die Kapsel wurde geteilt und die Supraleitfähigkeit bei 77 K mittels Schwebeversuch nachgeprüft. Bei der Temperatur von flüssigem Stickstoff wurde die Probe schwach von einem Stabmagneten abgestoßen. Durch die geringe Festigkeit traten bei der Bearbeitung Risse auf. Der geschliffene Querschnitt weist wichtige Merkmale auf. Die Wandstärke um das Pellet hat sich im Mittel um die Hälfte verringert (Abb. C4.23). Vereinzelt sind Kerben in der Silberkapsel vorhanden mit einer Tiefe bis zur Hälfte der Kapseldicke (Abb. C4.28). Die Kapselränder sind vollständig miteinander verpreßt. Dies deutet auf ein sicheres Anlegen der Silberkapsel im

ersten Abschnitt des HIP-Zyklus hin. An wenigen Stellen sind unter dem Mikroskop kleine Poren in der äußeren Randschicht der Ag-Kapsel nach Abb. C4.29 sichtbar. Mit Hilfe der EDX-Analyse am Rasterelektronenmikroskop ließen sich keine fremden Elemente in diesen Poren nachweisen. Dies läßt den Schluß zu, daß es sich um Silberoxid in der Kapselwand handelt.

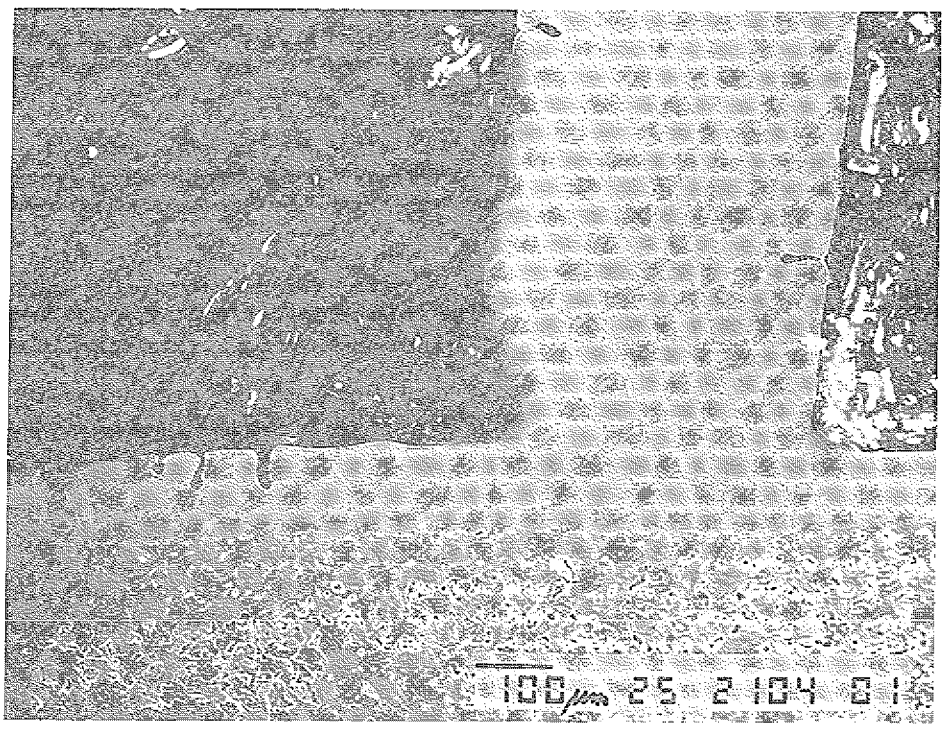


Abb. C4.28: Querschnitt von Supraleiter und Silberkapsel unter dem Rasterelektronenmikroskop

In unterschiedlichen Konzentrationen ist Silber bis zu einer Tiefe von 1,3 mm in die Poren des Supraleiters eingedrungen. Das keramische Gefüge im Innern ist porös, und es sind stabförmige Kristalle vereinzelt gut zu erkennen. Eine Phasenanalyse der Probe wurde durchgeführt. Die Intensitäten des Röntgendiffraktogramms weisen auf einen hohen Anteil der supraleitenden Phase von 96,9% nach Abb. C4.30 hin. Ein Fremdphasenanteil ist deutlich an dem Winkel $2\theta = 28°$ zu erkennen. Es war jedoch nicht möglich diese Phasen am ZCH der KFA zu identifizieren.

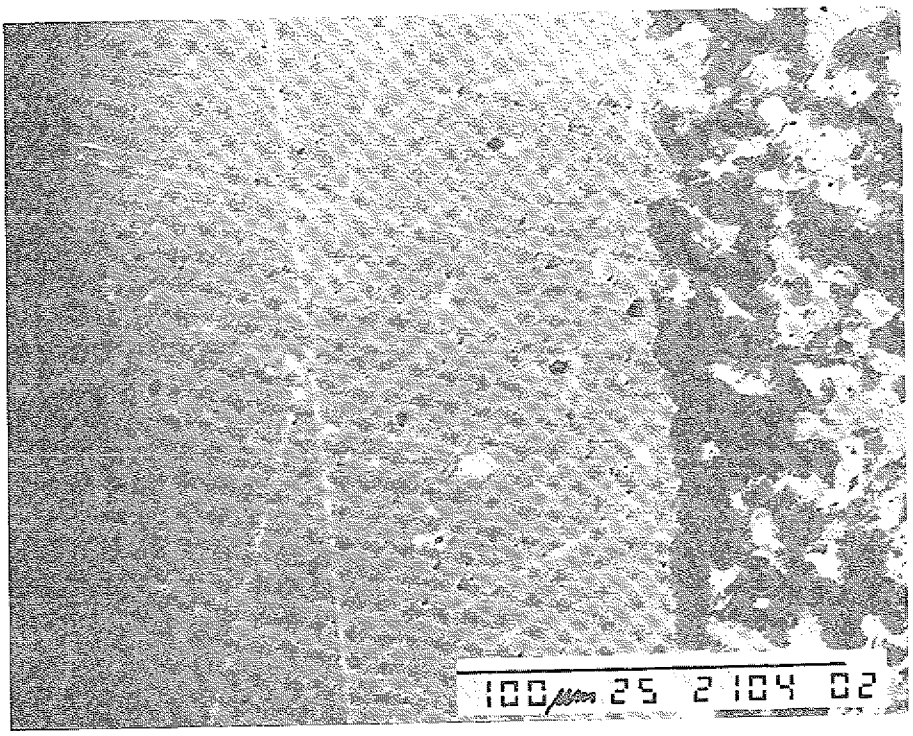


Abb. C4.29: Zwischenzone von Supraleiter und Silberkapsel unter dem Rasterelektronenmikroskop

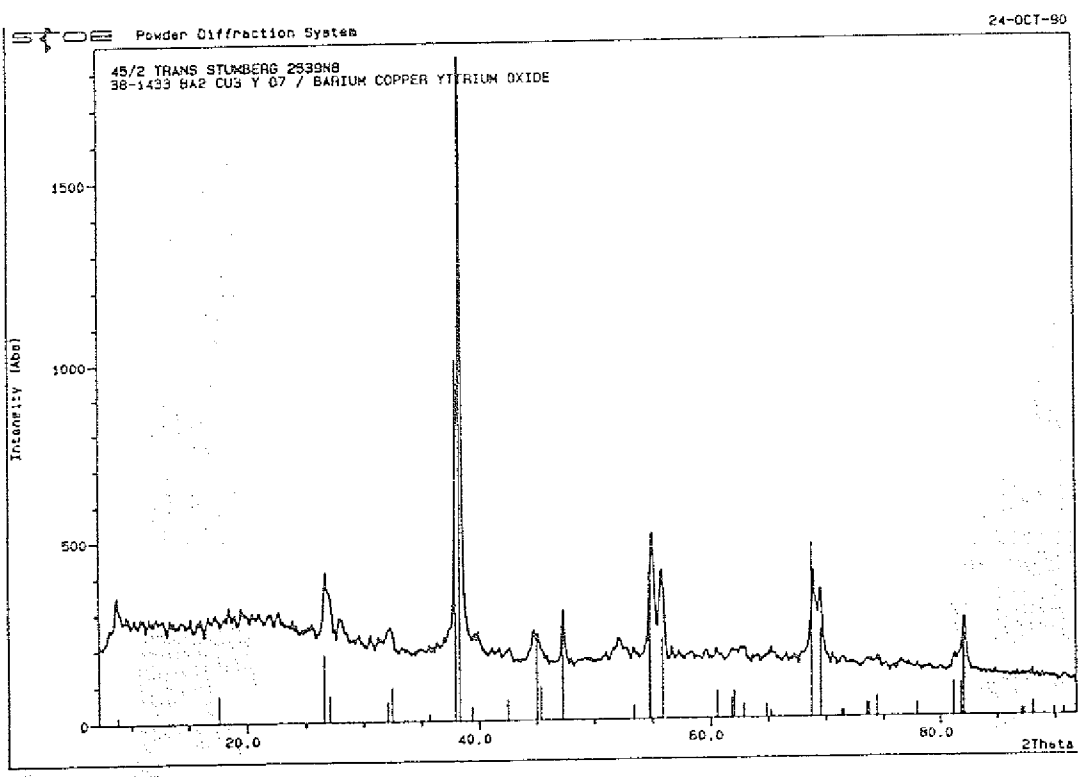


Abb. C4.30: Röntgendiffraktogramm nach HIP-Behandlung in Silberkapsel bei 790°C und 4,6 MPa O_2-Druck

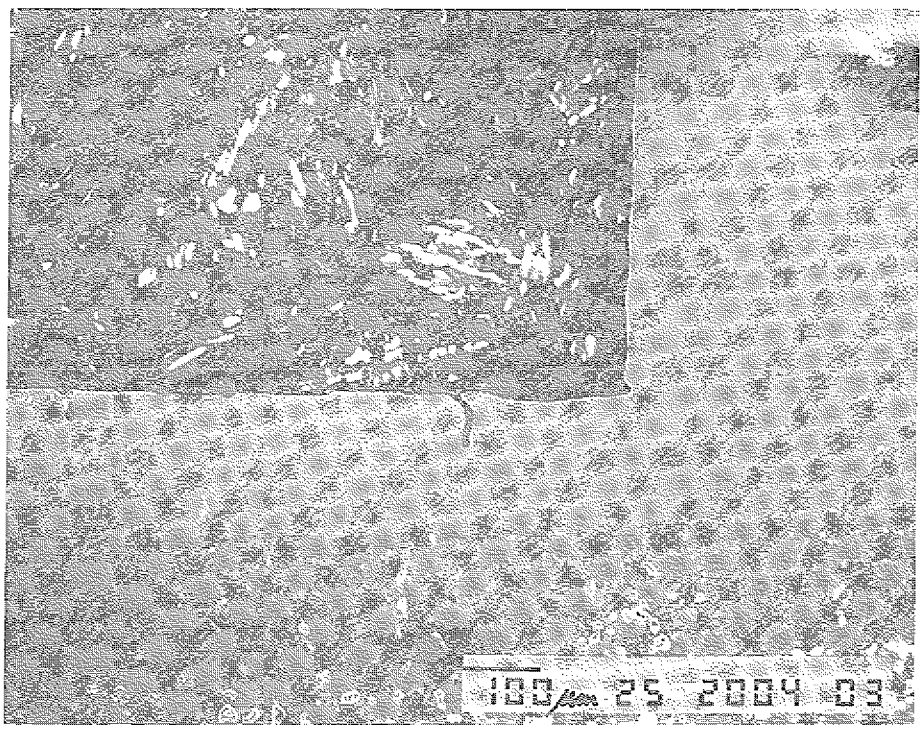


Abb. C4.31: Unterschiedliche Zonen zwischen Supraleiter und Silber unter dem Rasterelektronenmikroskop

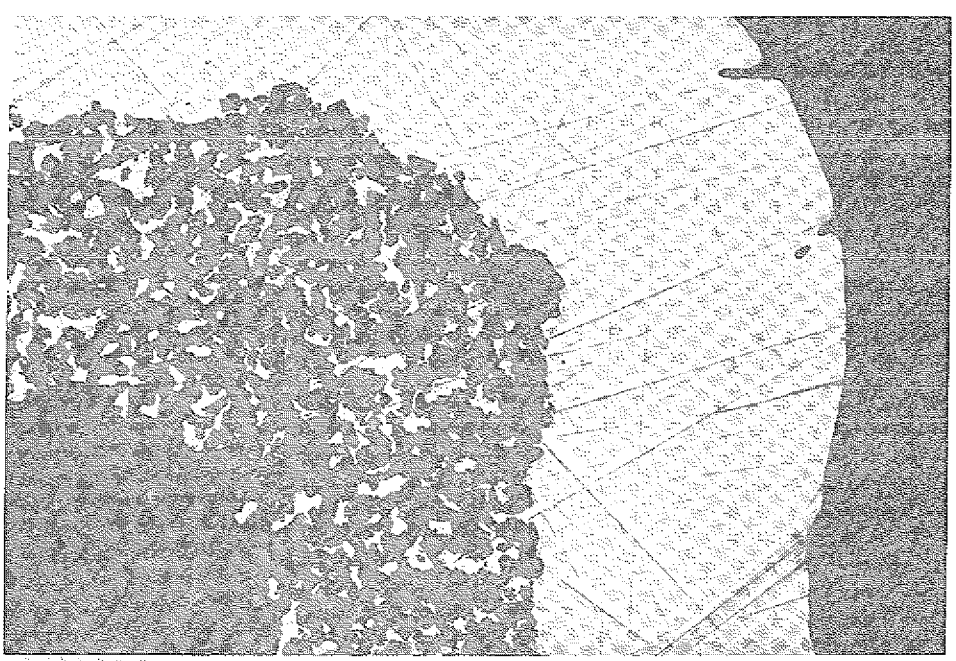


Abb. C4.32: Lichtmikroskopische Aufnahme der drei Zonen Supraleiter- Silberkapsel 1cm = 50µm

Bei einer Temperatur von 810°C wurden weitere Supraleiter in Silberkapseln gehippt. Die Dichtigkeit der elektronenstrahlgeschweißten Kapseln wurde einmal mit dem Tauchentspannen bei 0,5-0,6 MPa getestet, zum anderen zusätzlich durch einen Helium-Lecktest nachgewiesen. Bei einem Gesamtdruck von 160 MPa wurde ein Sauerstoffpartialdruck von 3,85 MPa in der HIP-Anlage gemessen. Dieser thermodynamische Zustand wurde über 16 Stunden gehalten, und danach wurden Druck und Temperatur kontrolliert gesenkt. Die Kapsel wurde mit dem Helium-Lecktest nach dem Heißisostatischen Pressen nochmals geprüft und war dicht. Nach Messung des Auftriebes errechnete sich eine Dichte von etwa 83,9% der TD (+10%) für den Supraleiter.

Beim Schwebeversuch zeigten sich keine Abstoßkräfte. Das Schliffbild der halbierten Kapsel weist die verschiedenen beschriebenen Zonen auf (Abb. C4.31). Die Kapselwand liegt überall sehr dicht am Pellet an. Die Wandstärke der Kapsel hat sich deutlich verringert. In der Silberkapsel sind vereinzelt Risse zu erkennen (Abb. C4.32).

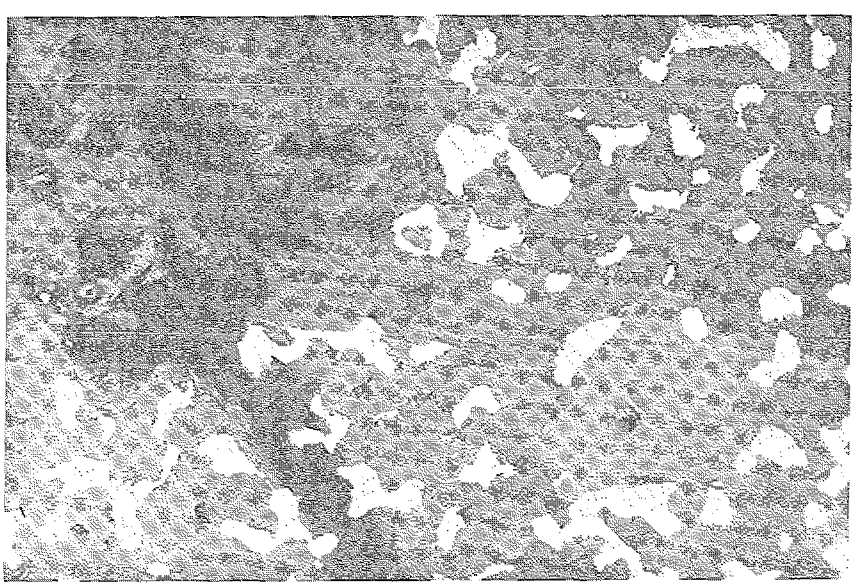


Abb. C4.33: Lichtmikroskopische Aufnahme der Zwischenschicht Supraleiter Silber 1cm = 20µm

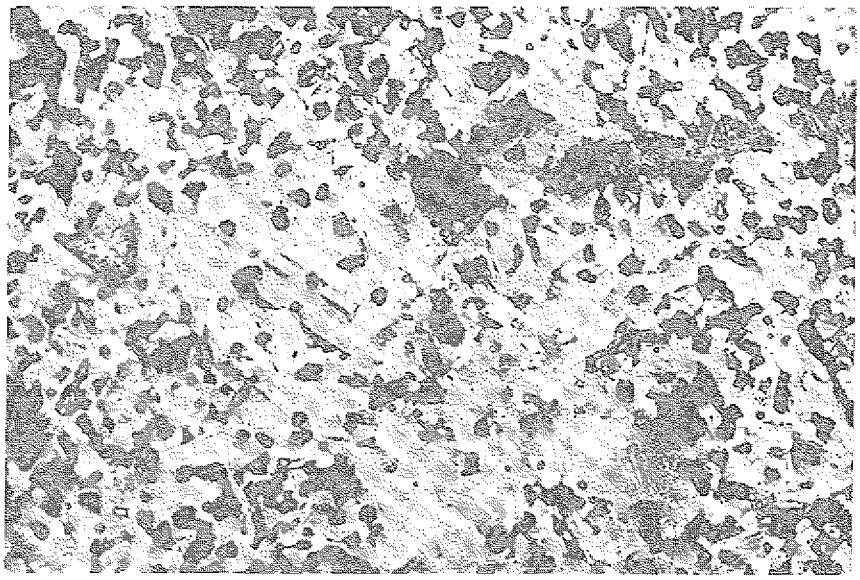


Abb. C4.34: Lichtmikroskopische Aufnahme des Gefüges vom Supraleiter im mittleren Bereich
1cm = 50 µm

Die Undichtigkeiten einiger Kapseln können durch tiefe Risse entstanden sein, aber diese konnten nicht unter dem Mikroskop sichtbar gemacht werden. Eine ebenso dichte Schicht Silber und Supraleiter schließt sich daran an. Nach Abb. C4.33 hat das Silber in dieser Schicht fast alle Poren ausgefüllt. Das Gefüge mit 83,9% der TD ist homogen mit stabförmigen Kristallen (Abb. C4.34). Die Struktur ist ähnlich einem gesinterten Pellet bei Atmosphärendruck. Vereinzelt finden sich sehr dichte Bereiche.

Die Strukturanalyse nach Abb. C4.35 verdeutlicht die vorherrschende 1-2-3 Phase (Anteil von 93,2 % nach Intensitäten). Anhand der Intensitäten ist ablesbar, daß der Supraleiter einen geringen Sauerstoffanteil besitzt. Dieser Sauerstoff hat möglicherweise mit dem Silber der Kapsel reagiert oder ist während der Haltezeit durch die Kapselwand diffundiert. Nach Abb. C4.13 geht ein Teil des Sauerstoffs dem Supraleiter im Gleichgewichtszustand bei 810°C und 3,85 MPa Sauerstoffpartialdruck verloren. Das Röntgendiffraktogramm bestätigt den thermodynamischen Punkt nach Abb. C4.13.

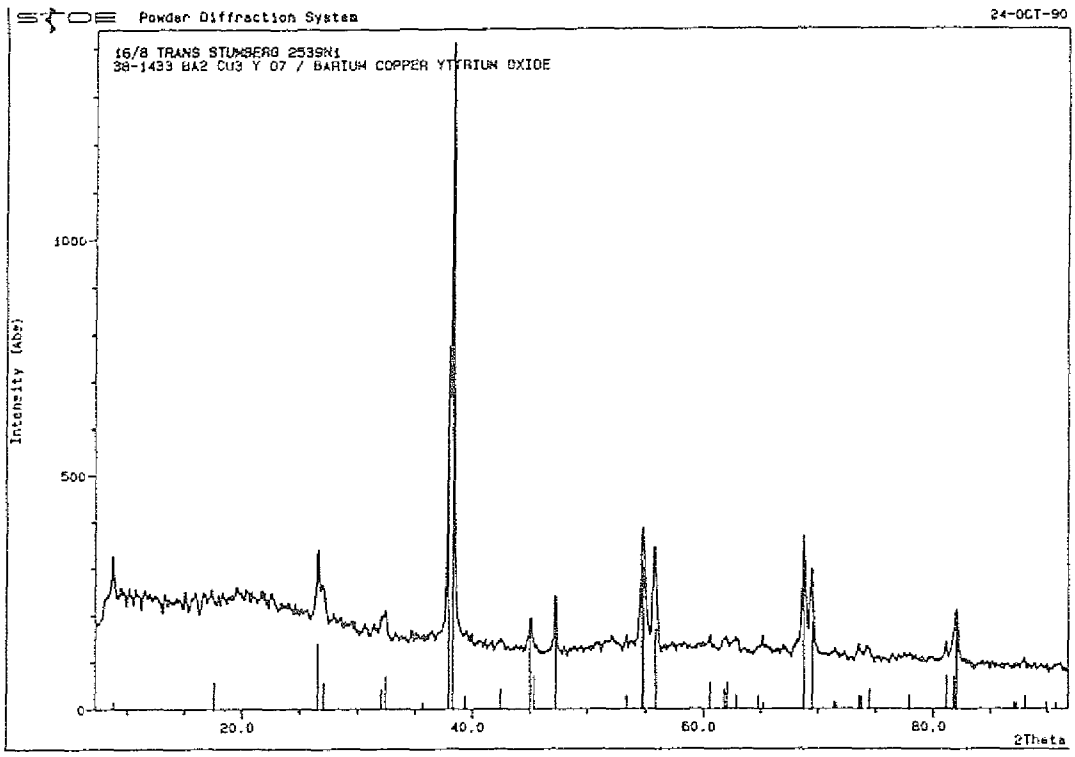


Abb. C4.35: Röntgendiffraktogramm nach HIP-Behandlung in Silberkapsel bei 810°C und 3,85 MPa O_2-Druck

Zusammenfassung der Ergebnisse			
Versuch	I	II	III
Temperatur	740°C	790°C	810°C
HIP-Druck	175MPa	220MPa	160MPa
O_2-Druck	4,62MPa	4,6 MPa	3,85MPa
Haltezeit	18 Stunden	16 Stunden	16 Stunden
rho_{vorher}	71 %	72 %	74 %
$rho_{nach\ HIP}$	76 %	75 %	83,9 %

Parallel zu den Versuchen mit O_2-Partialdruck wurden auch Ag-Kapseln an der HIP-I-Anlage unter reinem Argon verdichtet. Das Verhalten der Siberkapsel sollte hier

speziell untersucht werden. Hierbei wurde die Temperatur und die Haltezeit variiert. Der maximale Druck lag bei 200 MPa. Vor dem Pressen mit Argondruck wurden die elektronenstrahlgeschweißten Kapseln auf Dichtigkeit geprüft. 60 % der Kapsel mußten erneut geschweißt werden. In der ersten Phase der HIP-Behandlung wurden Druck und Temperatur nach Abb. C4.20 schrittweise erhöht, um ein plastisches Anlegen der Silberkapsel an das Pellet zu garantieren und keine Risse entstehen zu lassen. In der zweiten Phase werden die Parameter konstant gehalten, damit Diffusionsvorgänge ablaufen können und Reaktionen auch in Innern des Supraleiters stattfinden.

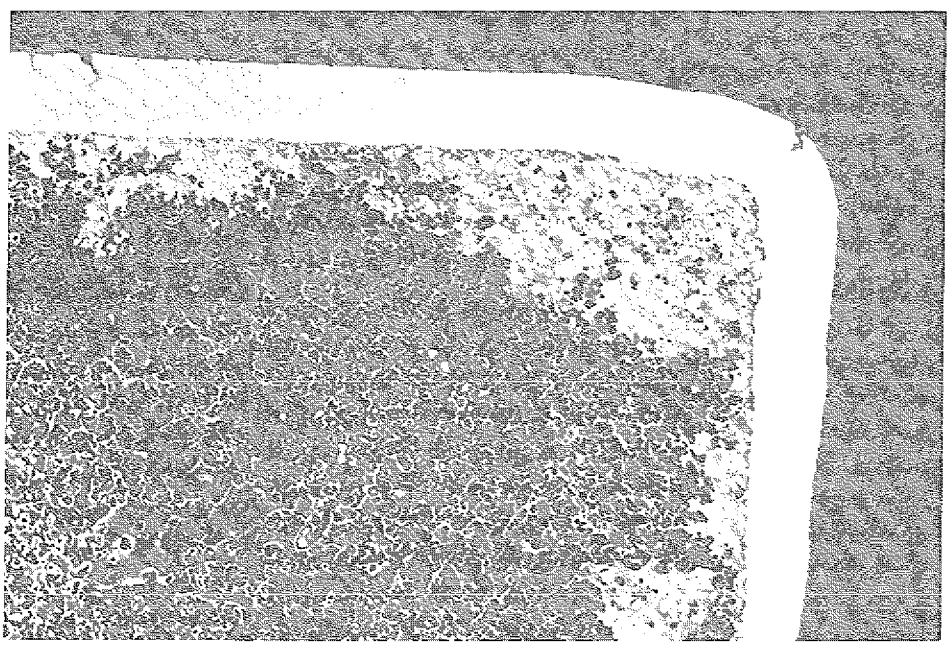


Abb. C4.36: Kapselwand, Zwischenbereich und Supraleitergefüge nach HIP-Verdichtung unter Argon. 1cm = 100µm

Bei allen Versuchen traten Undichtigkeiten auf, jedoch ist Ursache und Zeitpunkt möglicherweise verschieden.

Bei einer Haltezeit von einer Stunde sowie einer Temperatur von 900°C wurden einige Kapseln unter Argon verdichtet. Das Silberblech hat sich verformt und an das Pellet angelegt, der Supraleiter wies jedoch keine weitere Verdichtung auf. Daraufhin wurde die Kapsel

geteilt und ein Schliff in der Querschnittsfläche angefertigt. Abb. C4.36 zeigt die mittlere Schicht aus Supraleitermaterial und Silber. Diese Schichtdicke ist sehr unregelmäßig ausgeprägt. Die Kapselwand weist einige tiefe Risse auf, die in Abb. C4.36 nachgewiesen werden konnten. Eine Undichtigkeit der Kapsel konnte bei keiner Mikroskopaufnahme sichtbar gemacht werden. Die sichtbaren Risse haben eine Tiefe von bis zur Hälfte der Kapselwanddicke. Vermehrt traten Risse an den Kanten auf.

Das Röntgendiffraktgramm nach Abb. C4.37 weist einen deutlichen Sauerstoffverlust nach, aber die 1-2-3 Phase hat sich noch nicht umgewandelt. Einige Kapseln wiesen aufgewölbte Oberflächen auf. Durch Undichtigkeiten ist Argon unter Druck in die Kapsel gelangt. Nach dem HIP-Zyklus waren keine Leckstellen feststellbar. In einer Vakuumkammer mit angeschlossenem Massenspektrometer wurde eine Kapsel aufgeheizt. Bei über 900°C ist die Silberkapsel geplatzt und ausströmendes Argon konnte nachgewiesen werden. Das bedeutet, daß Undichtigkeiten vor dem Druckentspannen in der HIP-Anlage wieder gasdicht geschlossen wurden und das Silber geringste Mengen gelösten Sauerstoffs freigab um den Umwandlungsprozeß des Supraleiters hinauszuzögern. Der Sauerstoff wurde eventuell im Silber in gelöster Form gespeichert und langsam wieder abgegeben. Andere Kapseln waren undicht nach der HIP-Behandlung bei 900°C, 200 MPa Argondruck und einer Stunde Haltezeit. Die Kristallstruktur hatte sich teilweise schon umgewandelt. Eine Zunahme der Dichte um etwa 10% zeigt, daß die Undichtigkeit im zweiten Abschnitt nach Abb. C4.20 des HIP-Zyklus entstanden ist. Das Silber hat sich unregelmäßig im ganzen Pellet verteilt. Bei einer Haltezeit von acht Stunden zersetzt sich der Supraleiter so stark, daß einzelne Elemente oder Phasen mit dem Silber reagierten und die Mantelfläche der Kapsel zerstörten. Das Silber hatte an einigen Stellen in der gesamten Wanddicke mit den gebildeten fremden Phasen reagiert. Es konnte nur ein Phasengemisch festgestellt werden. Das Material hatte grünliche und rötliche Färbungen angenommen.

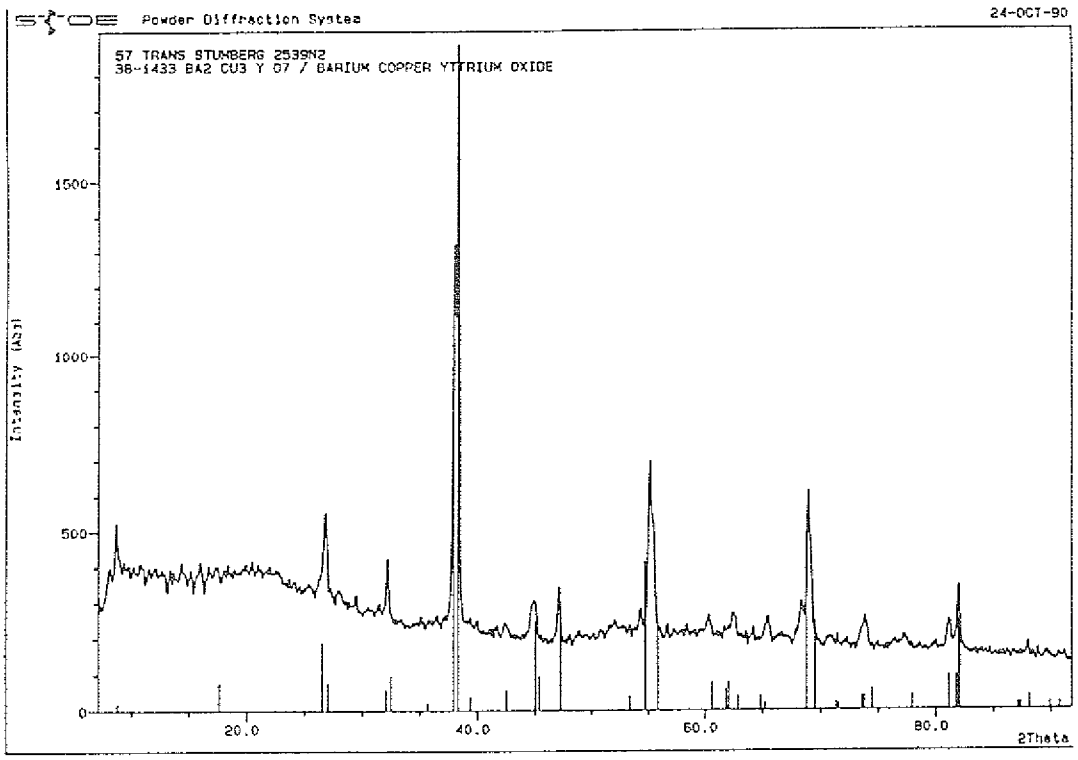


Abb. C4.37: Röntgendiffraktogramm nach HIP-Behandlung in Silberkapsel bei 900°C und 200 MPa Argondruck

4.2.11 Diskussion

Die Versuchsergebnisse zeigen, daß die semipermeable Kapsel über lange Prozeßzeiten dem Supraleiter eine ausreichende Sauerstoffkonzentration garantiert. Die Innenflächen der Kapseln sind teilweise aufgeschmolzen worden, da der entstandene Sauerstoffdruck in der Kapsel beim Aufheizen nicht schnell genug abgebaut wurde. Die Diffusionsvorgänge durch die Kapselwand laufen langsam ab. Hierbei könnte eine optimierte Prozeßführung das Aufschmelzen verhindern. Undichtigkeiten der Kapsel können mehrere Ursachen haben: Spannungsrisse, Verunreinigungen in der HIP-Anlage, unregelmäßiges Aufschmelzen der Kapselwand, etc.. Ein durchgehender Riß konnte unter dem Mikroskop nicht sichtbar gemacht werden, um deren genaue Ursache zu klären. Der Helium-Lecktest war eine sichere Prüfmethode.

Die Orientierungsversuche haben gezeigt, daß bei ausreichend langen Haltezeiten ein exakter Sauerstoffpartialdruck im Bereich der Liquiduskurve von Silber nach Abb. C4.12 dem Supraleiter beim Heißisostatischen Pressen angeboten werden kann. Obwohl die Parameter durch den Einsatz unterschiedlicher Materialien eingeschränkt sind, haben die Versuche die Möglichkeit zur Verdichtung keramischer Supraleiter über eine semipermeable Silberkapsel deutlich gemacht. Die Supraleitfähigkeit wurde beibehalten, die maximale Stromtrgfähigkeit konnte jedoch nicht verbessert werden.

Da das Verhalten des Supraleiters bei hohen Sauerstoffdrücken unzureichend bekannt ist /Cava 89/ /Karp 89a/, wurden Sinterversuche bei hohen Sauerstoffdrücken in der HIP-Anlage durchgeführt.

5. Kapselloses Sinter-HIP

Die ersten Versuche mit ungekapselten Supraleitern in der großen HIP-Anlage wurden früh begonnen, da sich die Frage nach dem richtigen Gasdruck in einer Kapsel stellte. Dieser Gasdruck in der Kapsel kann nicht gemessen werden. Die Hochdruck-Sinter Versuche wurden geplant, um den Einfluß von Sauerstoff-Argon Gasdrücken, die möglicherweise auch in einer Kapsel entstehen, auf den supraleitenden Kristall zu untersuchen und die Ergebnisse zu vergleichen. Bei der normalen Sintertemperatur von 925°C wurden die Supraleiter vorgesintert und anschließend bei gleicher Temperatur aber wesentlich höheren Drücken einer Sinter-HIP-Behandlung bei offener Porosität unterzogen. Eine Dichtesteigerung würde das Auftreten flüssiger Phasen anzeigen und wird hierbei nicht angestrebt. Der Einfluß der hohen Sauerstoffkonzentration und des Druckes auf den polykristallienen Kristall soll untersucht werden.

5.1 Kapselloses Sinter-HIP unter Argon/Sauerstoff Atmosphäre

Die ersten Versuche fanden mit Argon-Sauerstoff-Gemischen mit 20% Sauerstoffanteil statt.

In dem ersten HIP-Zyklus wurde die Temperatur auf 900°C heraufgefahren und gleichzeitig der Druck bis auf 370 MPa gesteigert. Hierdurch errechnet sich ein Sauerstoffpartialdruck von 74 MPa. Dieser thermodynamische Zustand wurde über 50 Minuten gehalten, wobei der Druck durch Undichtigkeiten der Anlage auf 285 MPa (57 MPa O_2-Druck) gesunken ist. Anschließend wurden Druck und Temperatur gleichmäßig abgesenkt. Zu den Nachuntersuchungen gehört die Dichtemessung, Messung der Supraleitfähigkeit bei 77 K, Gefügeuntersuchungen am Lichtmikroskop und am Rasterelektronenmikroskop, sowie Kristallstrukturanalysen.

Im Schwebeversuch bei 77 K konnte nach dem Versuch die

Supraleitung nachgewiesen werden. Die Dichte des Sinterkörpers blieb nahezu konstant bei etwa 82 % der theoretischen Dichte (TD). Die Gefügeuntersuchungen zeigen jedoch eindruckvoll die Morphologie dieses Supraleiters. In Abb. C5.1 ist ein charakteristischer Ausschnitt dargestellt. Hier ist zu erkennen, daß die Struktur sehr inhomogen ist. Große Poren von 20 µm Durchmesser haben sich gebildet. Kristalle ordnen sich um diese Poren. Zwischen den einzelnen Kristallanhäufungen bildete sich ein sehr dichtes Gefüge aus feinkörnigem Material. Die Röntgenstrukturanalyse bestätigt die Annahme, daß ein Teil des supraleitenden Gefüges sich bei hohem Sauerstoffpartialdruck und Argondruck zu feinkörnigem Gefüge umgewandelt hat.

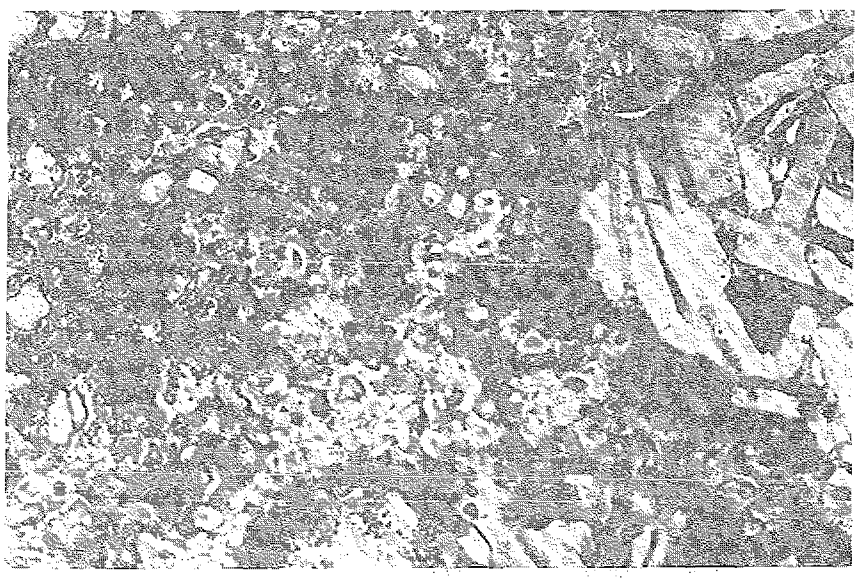


Abb. C5.1: Geschliffene Oberfläche vom Querschnitt des Supraleiters nach kapsellosem Sinter-HIP bei 900°C und offener Porosität 1cm = 20µm

Ein zweiter HIP-Zyklus mit veränderter Temperatur von 800°C und sonst gleichen Parametern (370 MPa Gesamtdruck, 74 MPa Sauerstoffpartialdruck und einer Stunde Haltezeit) legt die Entstehung des Gefüges offen. Bei einer um 100°C geringeren Temperatur laufen Diffusionsprozesse wesentlich langsamer ab und der

Umwandlungsvorgang wird in einem früherem Stadium unterbrochen. Dies kann an den lichtmikroskopischen Aufnahmen beobachtet werden (Abb. C5.2). In diesem charakteristischen Ausschnitt gleicher Vergrößerung sind Anhäufungen von Kristallen mit großen schwarzen Poren zu erkennen und im wesentlichen dichte Gefügeanteile aus feinkörnigem Material und größeren Kristallen aufgebaut. Setzt man die beiden Gefügebilder in eine Prozeßfolge hintereinander, so läßt sich vermuten, daß in den porenfreien Bereichen die großen Kristalle zu gunsten des feinkörnigen Gefüges verschwinden. Vor und nach der Hochdruckbehandlung wurden Abstoßkräfte beim Schwebeversuch gemessen - jeoch sind diese nach dem HIP-Zyklus schwächer geworden. Das Röntgendiffraktogramm weist Reflexionen auf, die nicht zu der Struktur des 1-2-3 Kristalls gehören. Ein Umwandlungsprozeß zu feinkörnigen Anteilen bei diesem HIP-Zyklus hat aufgrund des hohen Sauerstoff-Argon-Druckes von 370 MPa mit 74 MPa O_2-Partialdruck stattgefunden.

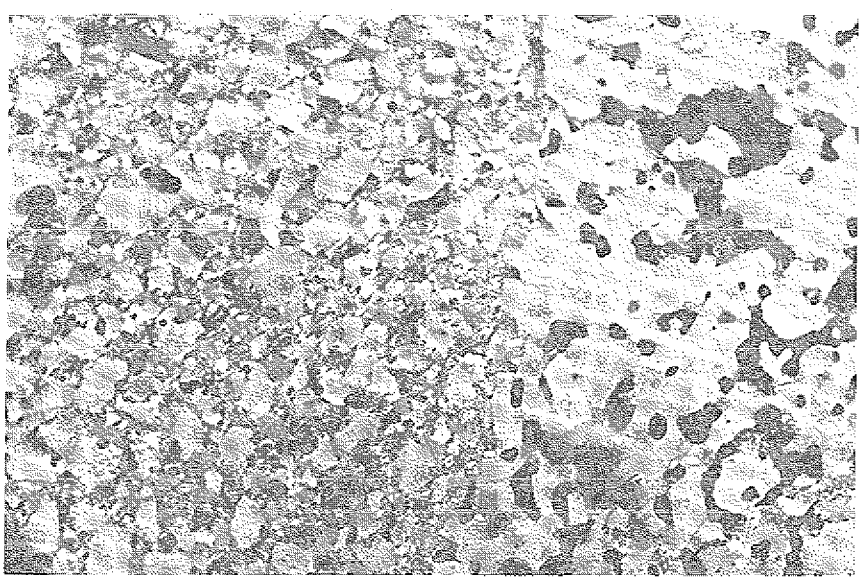


Abb. C5.2: Geschliffene Oberfläche vom Querschnitt des Supraleiters nach kapsellosem Sinter-HIP bei 800°C und offener Porosität

Interessant war in diesem Zusammenhang die Bedeutung der hohen Sauerstoffkonzentration beim Sintern der hohe

isostatische Druck auf das Kristallgitter und die hohen Temperaturen. Um diese Parameter zu trennen wurden Sinterversuche in Sauerstoffatmosphäre ohne Argon-Zumischung geplant. Einige Hochdruckuntersuchungen zu diesen Versuchen wurden in der Zwischenzeit veröffentlicht /Kram 90/ /Kisl 90/.

5.2 Kapselloses Sinter-HIP unter reinem Sauerstoff.

Preßlinge aus gemahlenem Supraleiterpulver mit offener Porosität bei einer Dichte von etwa 72% der TD wurden in der HIP-II-Anlage behandelt. Bei den folgenden Sinter-HIP-Zyklen sollten die Probenkörper offene Porosität während der gesamten Behandlung behalten, damit der Sauerstoff in die Probe eindringen kann und lange Diffusionswege und -zeiten vermieden werden. Entscheidend ist nicht eine Dichtesteigerung, sondern das Verhalten des polykristallinen Supraleiters bei hohem Sauerstoffdruck.

Bei maximalen Sauerstoffdrücken von 2-40 MPa konnte das Gas aus dem Flaschenbündel in den HIP-II-Behälter überströmen und durch den Aufheizvorgang den Maximaldruck von 40 MPa erreichnen. Die Temperaturen lagen hierbei im Bereich 600°C - 925°C. Zusätzlich wurde der Einfluß der Haltezeit als Einflußparameter untersucht. Insbesondere wurde das Gefüge und die Kristallstruktur untersucht.

Die Ergebnisse der durchgeführten HIP-Zyklen sind in der Tabelle C6 und der Abb. C5.4 zusammengefaßt.

Bei 40 MPa Sauerstoffdruck verringerte sich die Dichte des Formkörpers nach 20 Stunden Haltezeit der Zyklen Nr.1 und Nr.2. Dies deutet darauf hin, daß sich Fremdphasen mit geringerer Dichte gebildet haben. Ein supraleitender Effekt beim Schwebeversuch oder bei der 4-Punkt-Messung der Sprungtemperatur konnte nicht festgestellt werden. Nach der Röntgendiffraktometrie wurde ein Anteil der 1-2-3 Kristallstruktur von 47% nach

dem Zyklus 1 und 25% nach dem Zyklus 2 festgestellt. Bei höherer Temperatur von 800°C und 40 MPa schreitet der Umwandlungsprozeß stärker voran. Wurde die Temperatur im Zyklus 3 weiter bis auf 925°C und 40 MPa gesteigert so deuteten die Dichtewerte und die Ergebnisse der Srukturanalyse nach Tabelle C6 eindeutig auf eine schnelle Zersetzung des supraleitenden Materials hin.

Versuche bei niedrigeren Sauerstoffdrücken (20 MPa, 12,5 MPa und 2 MPa) zeigen ebenfalls einen leichten Anteil an Fremdphasen in den erstellten Röntgendiffraktogrammen. Bei den meisten Proben der Zyklen 4, 5, 6 und 7 konnten noch leichte Abstoßkräfte bei 77 K festgestellt werden: ein gewisser Anteil des Gefüges ist noch supraleitend. Andere Teile haben möglicherweise Sauerstoff verloren oder es bildeten sich andere Phasen.

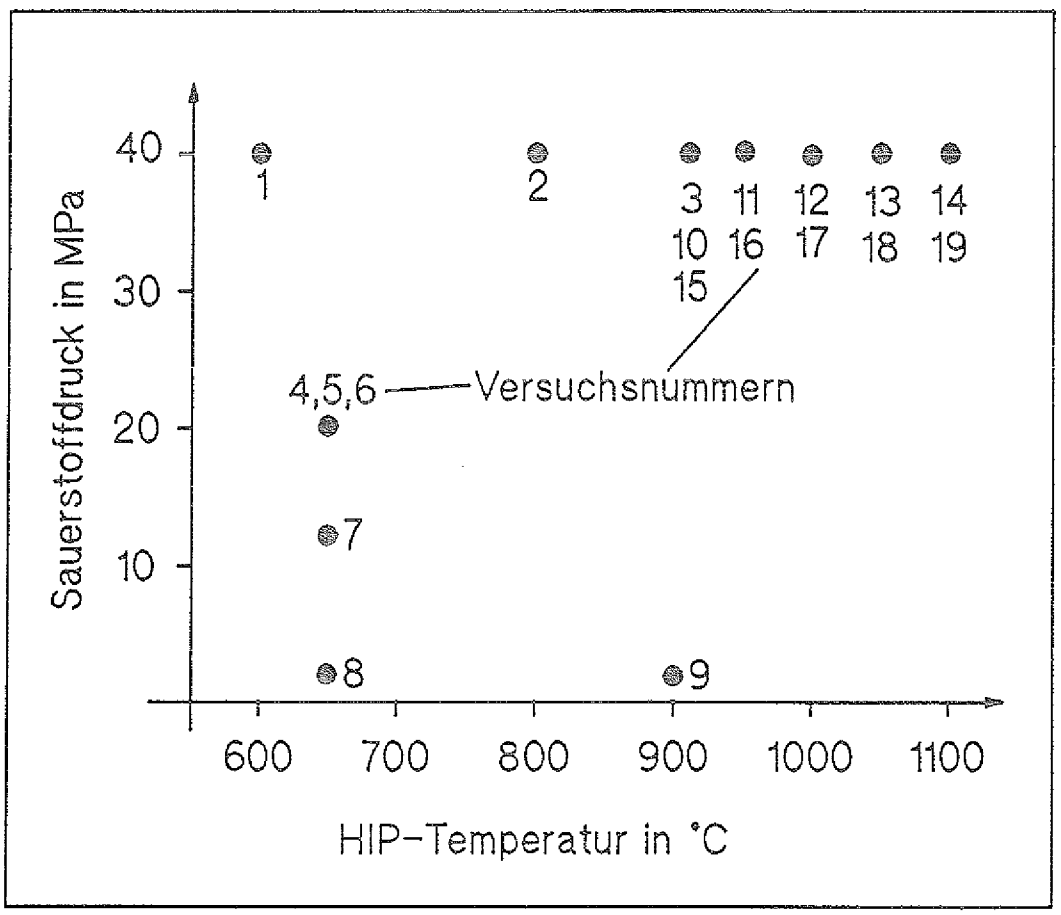


Abb. C5.4: Versuchszyklen bei reiner Sauerstoff-atmosphäre

Zyklus Nr.	Temperatur in °C	O_2-Druck in MPa	Haltezeit in Stunden	Dichte in g/cm^3	Supraleitend Schwebeversuch	T_c	Anteil der 1-2-3 Phase nach Diffrak.
1	600	40,0	20	4,2	nicht	0	47%
2	800	40,0	20	4,01	nicht	0	25%
3	925	40,0	1	3,88	---	0	49%
4	650	20,0	1	4,39	---		98%
5	650	20,0	3	4,32	nicht		92%
6	650	20,0	10	4,33	---		66%
7	650	12,5	1	4,45	---	0	80%
8	650	2,0	3	4,45	+++		92%
9	900	2,0	3	4,44	+++		95%
			Preßling	4,45 g/cm^3	+++ gut --- schwach	T_c nach 4-Punkt Messung	

Tabelle C6: Ergebnisse der Hochdruck-Sinterversuche.

Ein eindeutiges Ergebnis zeigen die Versuche mit unterschiedlicher Haltezeit der Zyklen 4, 5 und 6. Hierbei nimmt der Anteil der 1-2-3 Kristallstruktur mit der Haltezeit ab.

Ein Vergleich der Sauerstoffpartialdrücke bei gleicher Temperatur wurde in den HIP-Zyklen 4 und 7, sowie 5 und 8 vorgenommen. Trotz geringem Sauerstoffdruck weist die Probe 7 bei 12,5 MPa einen höheren Fremdphasenanteil auf als die Probe Nr.4 bei 20 MPa Sauerstoffdruck. Die Dichte der Probe 4 hat sich geringfügig verringert - die der Probe 7 blieb konstant. Nach drei Stunden Haltezeit bei 650°C wurde bei der Probe 5 bei 20 MPa O_2-Druck ein Dichteverlust gemessen. Nach der Kristallstrukturanalyse hat die Probe den gleichen Anteil an 1-2-3 Phase, wie die Probe 8 bei 2 MPa Sauerstoffdruck. Die Probe 8 zeigte starke Abstoßkräfte beim Schwebeversuch. Dagegen konnten bei der Probe 5, die bei 10 fach höherem Druck behandelt wurde, keine Abstoßkräfte bei 77 K nachgewiesen werden.

Der Versuchszyklus Nr.9 wurde bei 900°C und 2 MPa Sauerstoffdruck durchgeführt. Auch diese Probe war wie die Probe Nr.8 in den Schwebeversuch supraleitend bei 77 K. Verunreinigungen und Fremdphasenanteile in geringen Mengen wurden durch die Röntgendiffraktogramme aufgezeigt. Trotz der hoher Temperatur von 900°C besaß die Probe 9 einen geringeren Fremdphasenanteil als die Probe 8 bei 650°C.

Nahezu alle Proben hatten feinkörnige Gefügeanteile und stabförmige große Kristalle. Die Ergebnisse der Tabelle C6 und von Abb C5.4 zeigen, daß bei höherer Temperatur und gleichzeitig höherem Sauerstoffdruck eine Zunahme der Phasenumwandlung zu beobachten ist. Bei einigen Versuchen ist diese Tendenz nicht zu erkennen. Dies liegt an den unterschiedlichen Abkühlgeschwindigkeiten bei unterschiedlichen Gasdichten und Temperaturen. Während des Abkühlvorganges werden viele Temperaturen und Drücke durchlaufen, in denen der poröse Supraleiter beeinflußt wird. Da die HIP-II-Anlage

ein großes Volumen und große Wärmekapazitäten besitzt, sind die Abkühlraten in der Größenordnung von 5-15°C/min. (abhängig vom Temperaturbereich) sehr langsam. Der Temperaturbereich von 850°C bis 750°C wird in einer Zeit von 7 bis 20 Minuten durchfahren. Die Sauersoffabgabe und -aufnahme bei porösen Probenkörpern erfolgt innerhalb weniger Minuten /Shi 88/ /Obry 88/ /Ikum 88/. Bei diesen Orientierungsversuchen wurden Druck und Temperatur nicht immer gleich schnell verringert, was auch einen Einfluß auf die Stöchiometrie der porösen Preßlinge haben kann.

Eine weitere Versuchsreihe bei konstanter Parameterführung und veränderlicher Maximaltemperatur wurde im Temperaturbereich 900°C bis 1100°C und einem Sauerstoffdruck von 40 MPa durchgeführt. Der Verlauf der Abkühlung wurde dabei immer gleich gesteuert, um Vergleiche zwischen den Versuchen ziehen zu können. Die Abkühlrate lag bei etwa 4-5°C/min im Bereich 300°C-1000°C. Der Wärmeeinfluß im Bereich der Schmelztemperatur sollte untersucht werden. Weiterhin sollte der Einfluß des Supraleitermaterials vor der HIP-Behandlung analysiert und bewertet werden. Dafür wurden Sinterkörper und Preßlinge zusammen in einem HIP-Zyklus behandelt. Anhand lichtmikroskopischer Aufnahmen der präparierten Schliffe ließ sich der Aufbau der Gefüges gut erkennen. Abb. C5.5 zeigt die Oberflächenstruktur der Querschnittsflächen vorgepreßter und gehippter Proben. Nebeneinander sind unterschiedliche Vergrößerungen dargestellt. Bei 900°C sind deutlich die supraleitenden Kristalle zu erkennen. Um die großflächigen Kristalle lagern sich feinkörnige Phasen an den Korngrenzen an. Einzelne große Poren mit einem Durchmesser von 10-20 µm sind an den tiefschwarzen Stellen zu erkennen. Das feinkörnige Phasengemisch zwischen den Kristallen füllt den Raum nahezu aus, so daß sehr dichte Bereiche zu sehen sind. Die Dichte des Pellet wurde vor dem Hochdrucksintern mit 4,50 g/cm³ gemessen und betrug danach 4,59 g/cm³. Hieraus folgt, daß die Fremdphasen geringerer Dichte (Tabelle C2) einen Teil des Porenvolumen ausgefüllt haben und somit die Dichte des polykristallinen Materials nahezu gleich

geblieben ist.

Bei einer Temperatur von 950°C nach Abb. C5.5 ist ein großer Teil der Kristalle nicht mehr vorhanden. Die restlichen Kristallflächen weisen starke Risse und Brüche auf. Die Kristallbruchstücke sind eingebettet in dem feinkörnigen Phasengemisch des Phasensystems Y-Ba-Cu-O. Einzelne Phasen nach Tabelle C2 sind mit Hilfe der Energiedispersiven Röntgenanalyse und mit der Röntgendiffraktometrie nicht zu identifizieren. Ebenfalls sind die amorphen Anteile nicht von den kristallinen Anteilen zu unterscheiden. Der Porenanteil, sichtbar an den Gefügeaufnahmen am Mikroskop, hat sich verringert und es sind nur noch kleine Poren (<10µm) zu erkennen. Die Abmessungen der Pellets waren nach dem Hochdrucksintern nahezu gleich geblieben. Die Dichte blieb innerhalb der Meßungenauigkeit des Verfahrens konstant.

Bei 1000°C und einem Sauerstoffpartialdruck von 40 MPa veränderte sich das Gefüge nach einer Haltezeit von 16 Stunden und einer mittleren Abkühlrate von 5°C/min. Nach Abb. C5.5 sind große Poren und Hohlräume mit Durchmessern bis zu 40 µm zu erkennen. Das stark poröse Material wies makroskopische Risse auf und Materialbruchstücke sind von den Pellets abgeplatzt. Nach Morris et al. entsteht ab 900°C und 20 MPa O_2-Druck eine flüssige Phase im Bereich des Perowskitkristall $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ /Morr 89/. Während des Abkühlens kristallisieren einige Teile möglicherweise wieder bei niegrigen Temperaturen im porösen polykristallinen Gefüge. Dies kann zu Spannungsrissen beim Abkühlen führen.

Nach einer Sintertemperatur von 1050°C hat die Porosität weiter zugenommen. Die schwarzen Bereiche der Abb. C5.5 sind Hohlräume und Poren. Das Gefüge zeigt Kristallbruchstücke unterschiedlicher Größe. Zwischen den Kristallen sind amorphe oder feinkörnige, kristalline Anteile zu erkennen, die dem polykristallinem Material den Zusammenhalt geben.

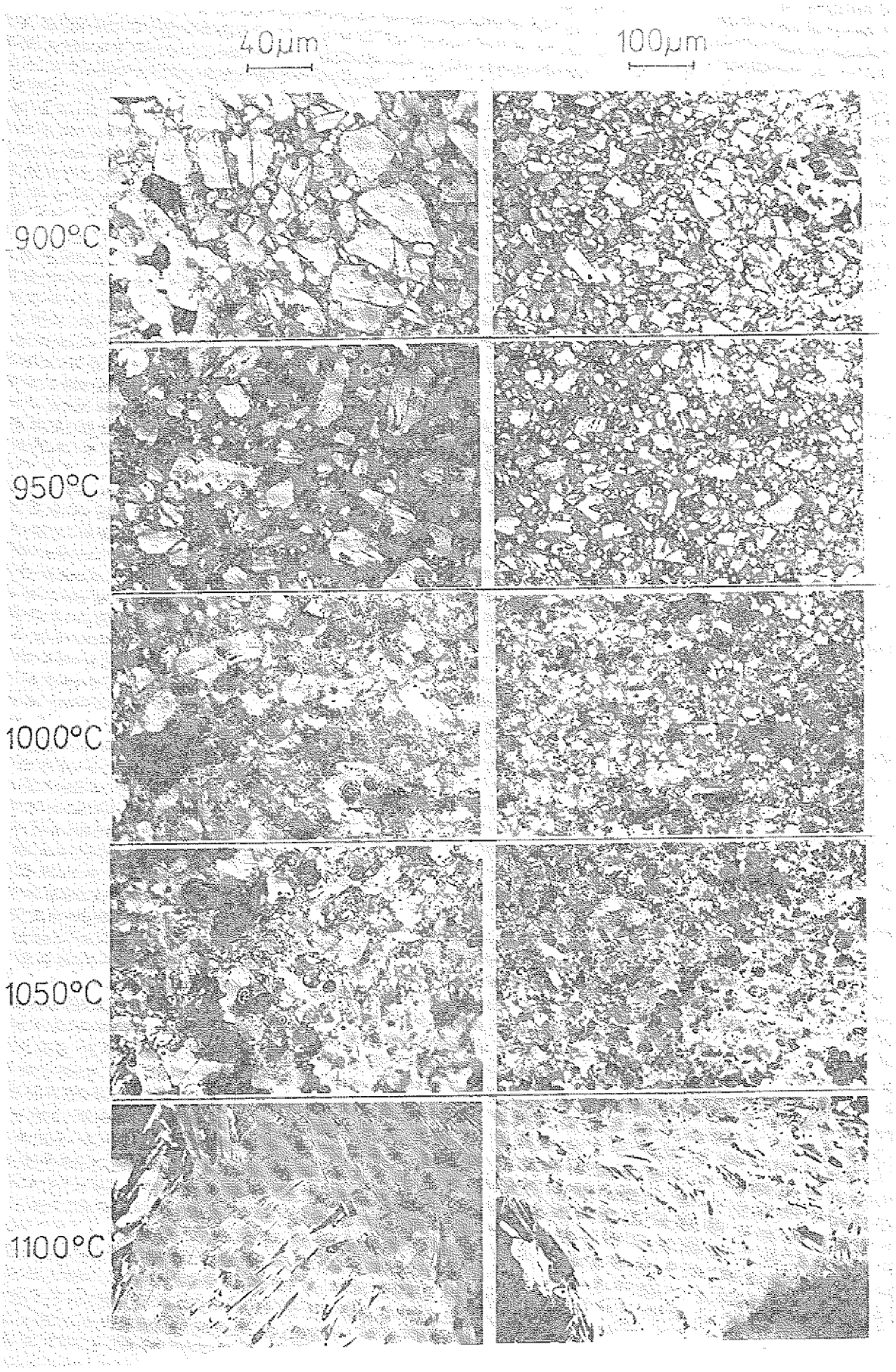


Abb. C5.5: Gefügeaufnahmen der Preßlinge nach O_2-Hochdrucksintern bei 40 MPa

Bei 1100°C wurde während des Hochdrucksintern das gesamte Gefüge aufgeschmolzen. Es bildete sich eine faserige Struktur mit Poren von 100 µm bis 1000 µm Durchmesser. Das Pellet ist durch sein Eigengewicht verformt und einige Flüssigphasenanteile sind zwischen die Aluminiumoxid-Hohlkugeln gelaufen, auf denen die Pellets mit möglichst geringen Kontaktflächen positioniert wurden.

Die Analysen der Röntgendiffraktometrie nach Abb. C5.6 zeigen wie auch die Schwebeversuche nach Tabelle C7 die gleichen Tendenzen auf. Die Preßlinge bei 900°C wiesen nur geringe Fremdphasenanteile auf. Größere Fremdphasenanteile sind dagegen bei den Messungen nach 950°C, 1000°C und 1050°C zu sehen. Reflexionen im Bereich 2theta = 35° deuten auf einen Anteil der "grünen Phase Y_2BaCuO_5" hin. Ein Ausschlag der Meßkurve bei etwa 43°= 2θ deutet möglicherweise auf Kupferoxidphasen hin. Eine genaue Zuordnung der Intensitätsmaxima war nicht möglich, da viele unterschiedliche Phasen sich aus dem 1-2-3 Supraleiter bildeten, deren Intensitätsverteilungen nur teilweise bekannt sind. Die Präparation der Probe nach der Behandlung bei 1100°C war nicht möglich, da ein Großteil des Materials zwischen die stützenden Hohlkugeln aus Al_2O_3 gelaufen ist.

Bei den vorgesinterten Proben lassen sich die gleichen Effekte beobachten wie bei den Preßlingen. Jedoch sind die Umwandlungsprozesse deutlich langsamer, da sich durch die Sinterbehandlung bei Sauerstoffatmosphärendruck von 0,1MPa im gesamten Gefüge die 1-2-3 Kristallstruktur ausgebildet hat. Diese stabile Kristallstruktur besitzt einen höheren Ordnungszustand und damit eine geringere Enthalpie als die Preßlinge. Daher hat der Perowskitkristall eine geringe Aktivität bzw. Reaktionswahrscheinlichkeit. Durch den Mahl- und Preßvorgang der Pellets werden die freien Oberflächen vergrößert und das atomare Gefüge gestört. Die mechanische Bearbeitung und die

eingebrachte Reibungs- und Stoßenergie führt zu einer dynamischen Aktivierung des Festkörpers. Hierbei treten die höchsten Beträge an überschüssiger Enthalpie und hohe Anregungszustände auf. Die Preßlinge besitzen einen geringeren Ordnungszustand und werden teilweise über mikroplastische Vorgänge amorphisiert. Daher ergibt sich für den Festkörper bei jeder weiteren Nachbehandlung eine hohe Reaktionswahrscheinlichkeit und eine höhere Aktivität /Meye 68/.

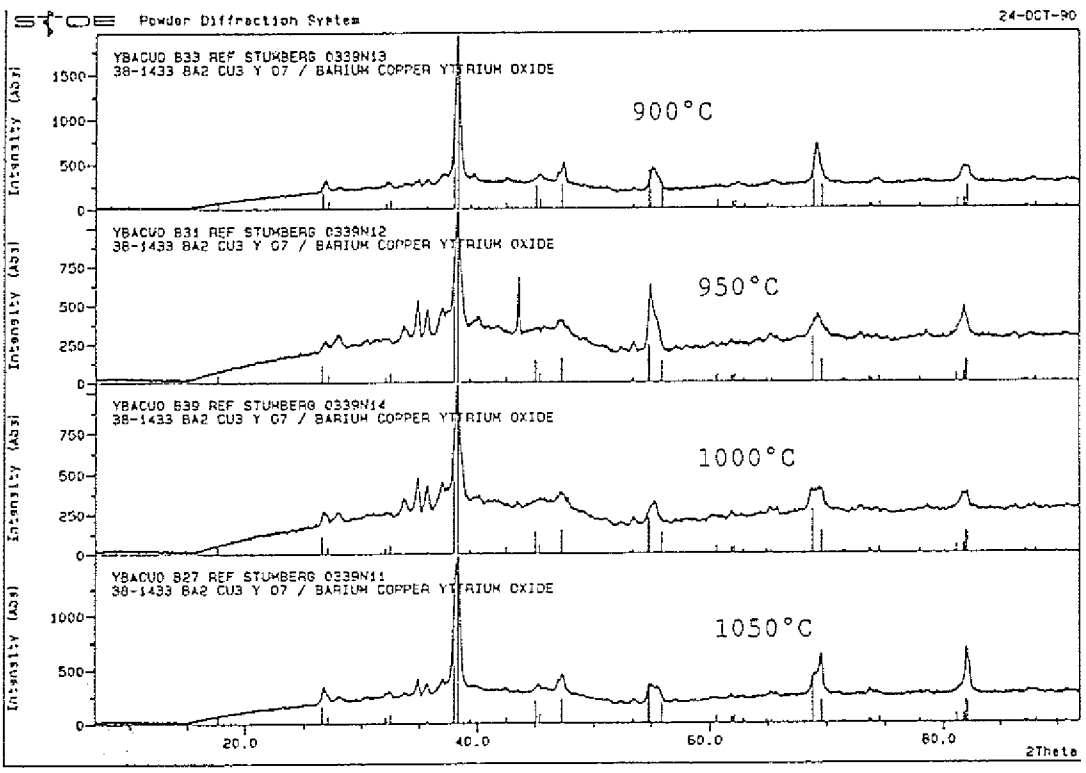


Abb. C5.6: Röntgendiffraktogramme der Preßlinge nach dem Hochdrucksintern bei 40 MPa O_2-Druck

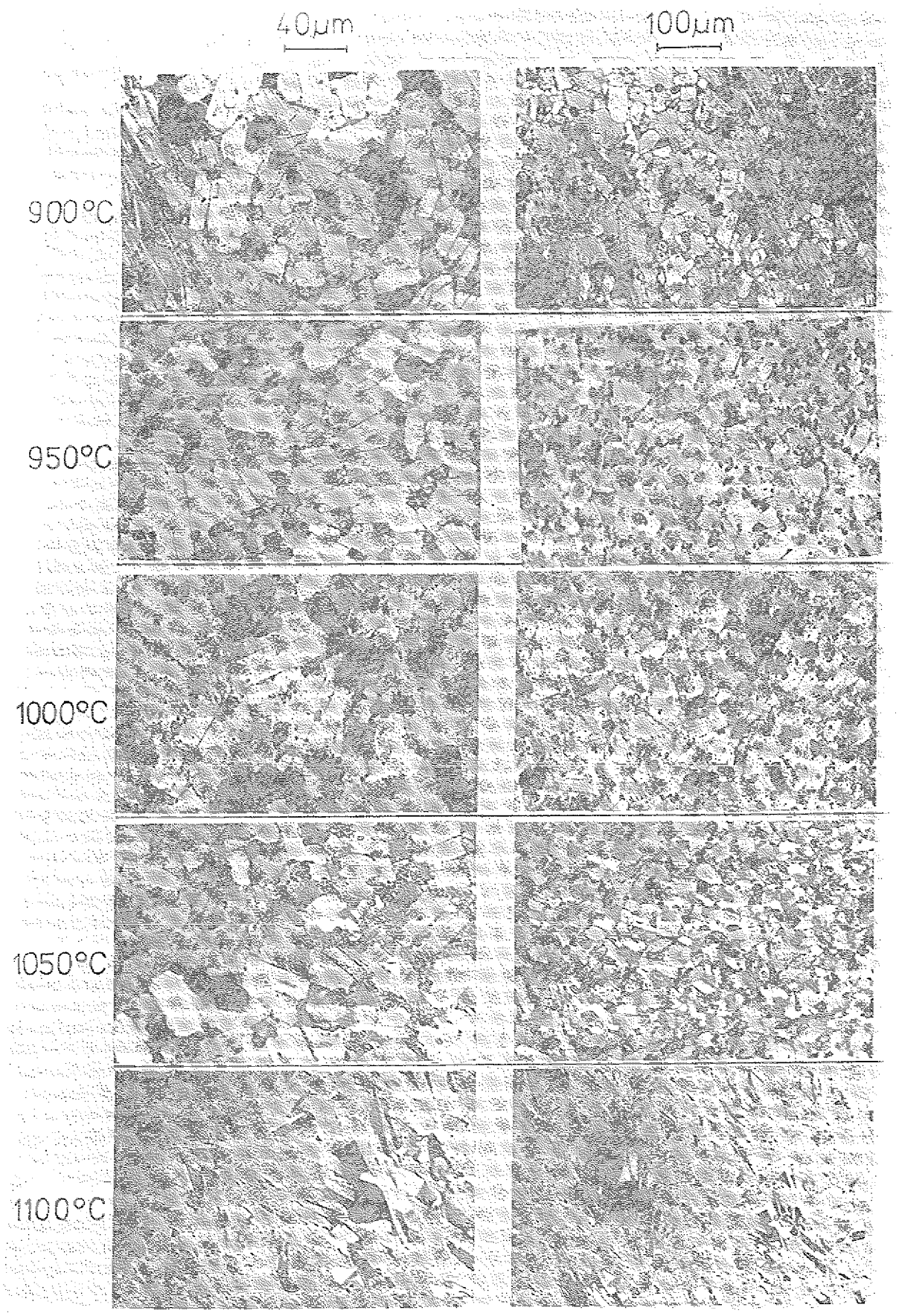


Abb. C5.7: Gefügeaufnahmen der vorgesinterten Proben nach O_2-Hochdrucksintern bei 40 MPa

Im folgendem soll ein Vergleich der Gefüge von Preßlingen und Sinterkörpern beschrieben werden. Die Abb. C5.7 zeigt die Morphologie der gesinterten Proben nach dem Hochdrucksintern bei 40 MPa Sauerstoffdruck.

Bei 900°C und einer Haltezeit von 16 Stunden bleibt das polykristalline Gefüge mit rechteckigen supraleitenden Perowskitkristallen erhalten. Nur an den Korngrenzen der großen Kristalle lagert sich feinkörniges Material an. Hier kann der Beginn einer Phasenumwandlung vermutet werden, der ausgehend von den Diffusionsprozessen an den Korngrenzen mit zunehmender Temperatur bei 950°C, 1000°C und 1050°C vermehrt die Kristallstruktur des Supraleiters umwandelt. Bei 1050°C hat ein größerer Anteil der Oberfläche eine feinkörnige Struktur erhalten. Das Gewicht ist konstant geblieben. Die Abmessungen haben sich nicht geändert. Die Festigkeit des polykristallinen Materials ist sehr unterschiedlich. Zur Herstellung von Schliffbildern müssen die Bearbeitungsschritte und -zeiten beim Schleifen und Polieren ständig geändert werden, da die Härte und Festigkeit der Kristalle im Gefüge abhängig von der Sintertemperatur und dem Ausgangszustand variieren.

Die Resultate der Gefügebilder decken sich mit den Ergebnissen der Strukturuntersuchungen durch Röntgendiffraktometrie nach Abb. C5.8. Mit höherer Temperatur beim Hochdrucksintern steigt der Anteil nichtsupraleitender benachbarter Phasen. Das Diffraktogramm nach der Behandlung bei 900°C weist auf die orthorhombische Phase. Bei 950°C, 1000°C und 1050°C zeigt die Röntgenstrukturmessung anhand der Intensitäten einen geringeren Sauerstoffanteil der supraleitenden Phase an. Die Ergebnisse des Schwebeversuchs bei 77 K nach Tabelle C7 bestätigen einen abnehmenden Sauerstoffanteil der Sinterkörper mit zunehmender Temperatur während der Hochdruckbehandlung.

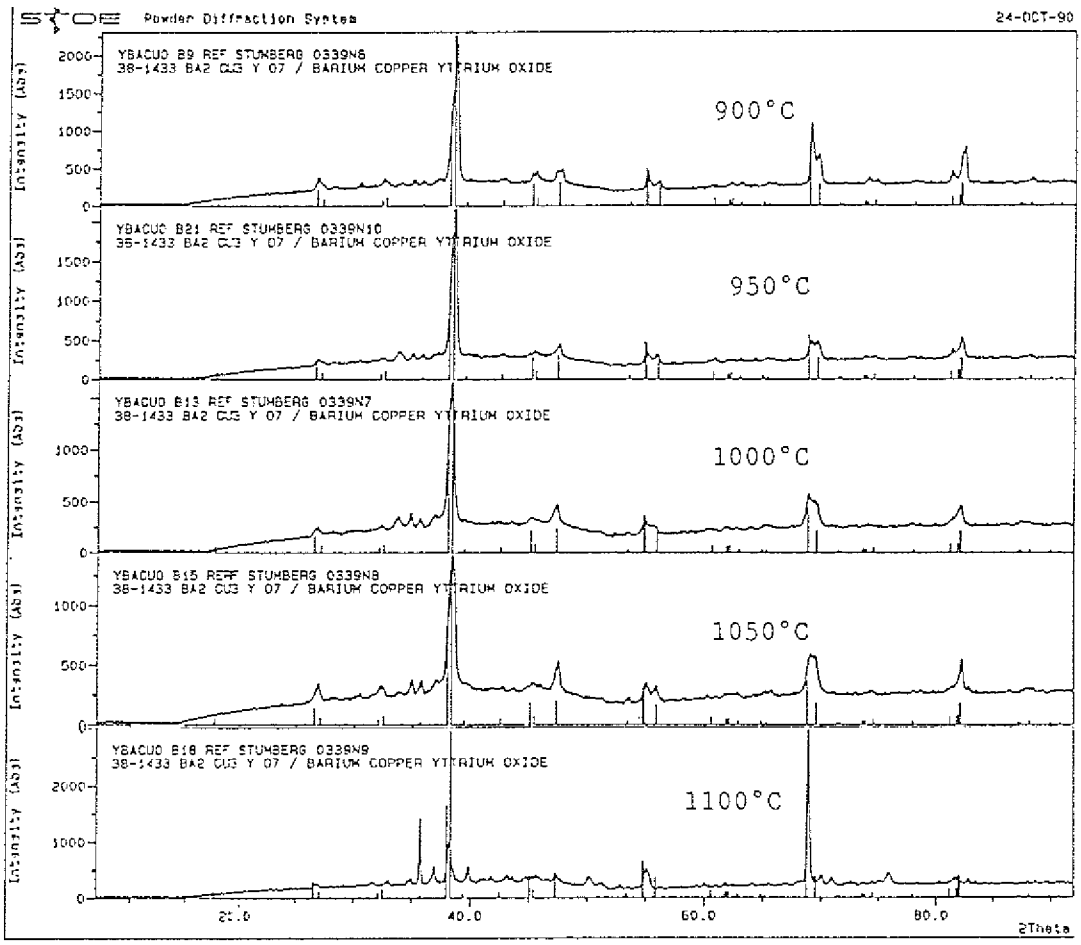


Abb. C5.8: Röntgendiffraktogramme der Sinterkörper nach dem Hochdrucksintern bei 40 MPa O_2-Druck

Um präzisere Studien in Hinblick auf die Phasenumwandlungsprozesse an einem Supraleiter durchzuführen muß gewährleistet sein, daß nur ein einziger bestimmter thermodynamischer Zustand den Supraleiter beeinflußt. Bedingt durch die großen Abmessungen der HIP-II-Anlage werden beim Abkühlen mit etwa 4-5°C/min viele unterschiedliche Zustände von Temperatur und Druck durchlaufen. Daher soll eine schnelle Abkühlung einen Einfluß auf die Gefügeausbildung bei niedrigeren Temperaturen und Drücken verhindern. Hierzu wurden die folgenden Versuche geplant und durchgeführt.

Hochdruck-sintern bei [°C]	Preßlinge	Sinterkörper
900	+	+++
950	–	++
1000	–	++
1050	–	+
1100	O	O

Abstoßkräfte:

+++	sehr stark	2-3mm Schwebehöhe
++	stark	1-2mm Schwebehöhe
+	mäßig	1mm Schwebehöhe
-	schwach, Rollbewegung bei	
O	keine Abstoßung bei Annäherung eines Magneten	

Tabelle C7: Ergebnisse des Schwebeversuch nach dem Sauerstoff-Hochdrucksintern bei 40 MPa und 16 Stunden Haltezeit

5.3 Kapselloses Sinter-HIP unter reinem Sauerstoff mit Schnellkühlung im kalten Gasstrom.

Die Tabelle C8 zeigt die Parameter der Versuche zum kapsellosen Drucksintern unter hohem O_2-Druck mit Schnellkühlung im kalten Gasstrom. Sinterkörper mit 10mm Durchmesser und 1,5g Gewicht wurden mit einer hohen Porosität (73 Gew.-% der theoretischen Dichte des Supraleiters $YB_2Cu_3O_7$) unter hohem Sauerstoffdruck gesintert. Um den Gleichgewichtszustand an einem bestimmten thermodynamischen Punkt zu messen, wurde eine Vorrichtung nach Abb. C5.9 gebaut. Die Proben, die in der HIP-Anlage positioniert sind, werden gezielt mit einer hohen Abkühlrate gekühlt.

Sauerstoffdruck	Temperatur	Haltezeit
35 MPa	850°C	2,3 Stunden
35 MPa	850°C	16 Stunden
22,5 MPa	850°C	17 Stunden
10 MPa	850°C	19 Stunden

Tabelle C8: Parameter zum Sauerstoffhoch-drucksintern mit Schnellkühlung.

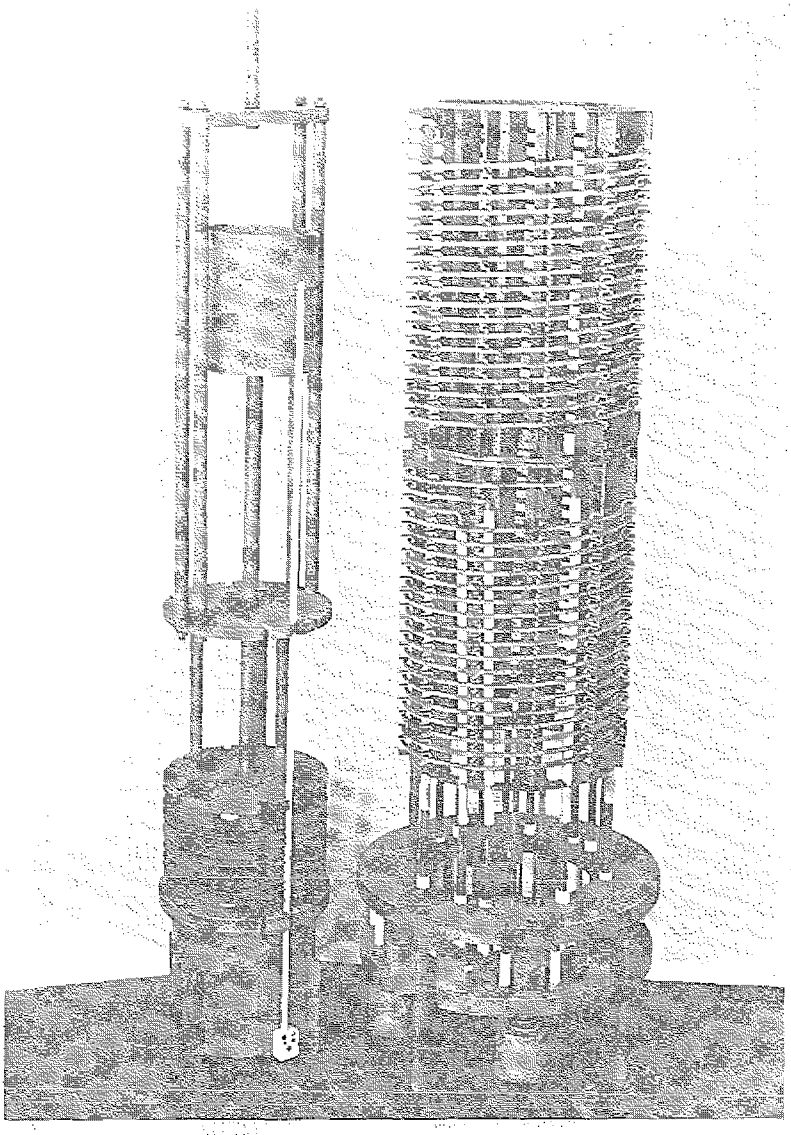


Abb.C5.9: Vorrichtung zum Schnellabkühlen der Supraleitern in der Hip-II-Anlage.
links: innerer Lagetisch
rechts: äußerer Ofen mit zwei Heizzonen

Ein Thermoelement direkt über den Proben soll die exakte Temperatur der Proben messen. Die Wärmestrahlung der oberen Heizzone wird durch den hochgezogenen Probenbehälter abgeschirmt. Dieser Aufbau ermöglicht extrem hohe Abkühlgeschwindigkeiten von etwa 900°C/min. So wird der thermodynamische Zustand der Probe in der HIP-II-Anlage eingefroren.

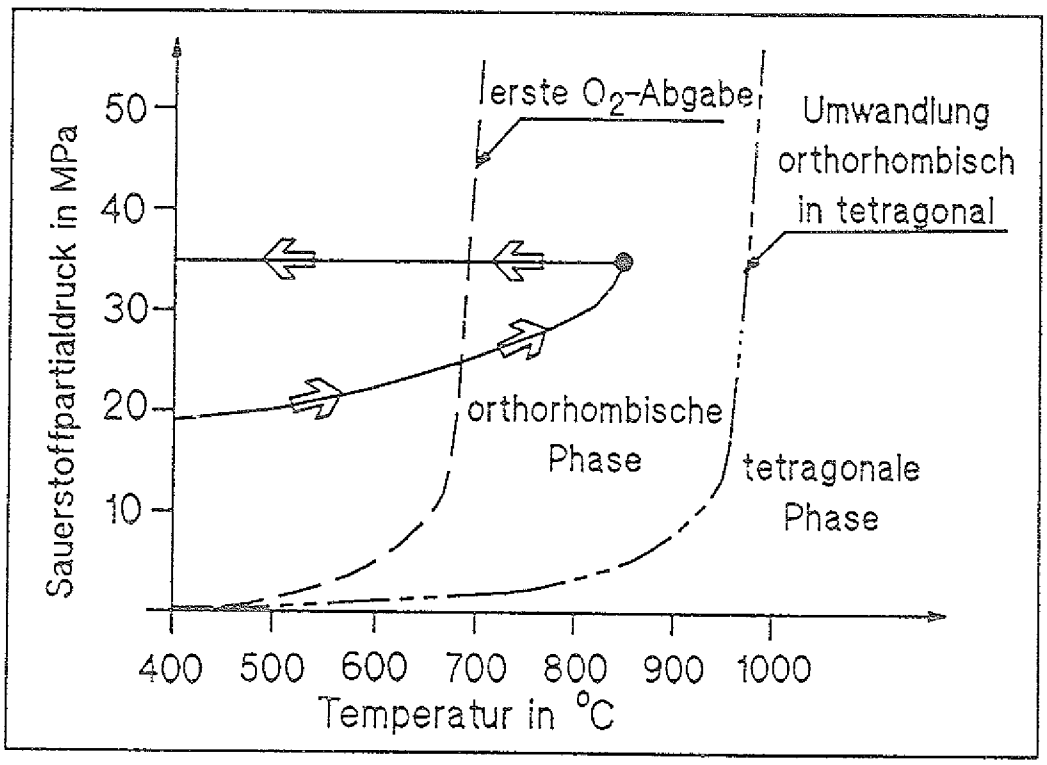


Abb. C5.10: Temperatur und Sauerstoffdruckverlauf beim Schnellkühlversuch

Das Diagramm nach Abb. C5.10 zeigt den Verlauf des Sauerstoffdrucks und der Temperatur direkt über den Proben. Nach unterschiedlichen Haltezeiten (Tabelle C8) wurden die Proben mit kaltem Argongas gekühlt. Die Temperatur fiel in den ersten 30 Sekunden von 900°C auf 450°C. Nach einer Minute wurden noch 260°C an dem Thermoelement über den Proben gemessen. Danach sank die Temperatur langsamer.

Anschließend wurden die Pellets wie folgt untersucht. Im Schwebeversuch wurde die Supraleitfähigkeit bei 77 K mit flüssigem Stickstoff nachgewiesen. Alle Proben waren nach dem Schnellkühlen gut supraleitend. Bei der Herstellung eines Schliffes zeigte sich, daß Körner des

Gefüges ständig ausbrachen. Aufgrund der geringen Dichte des Supraleiters haben die einzelnen Körner weniger Kontakt untereinander und dadurch einen geringeren Halt im Verbund.

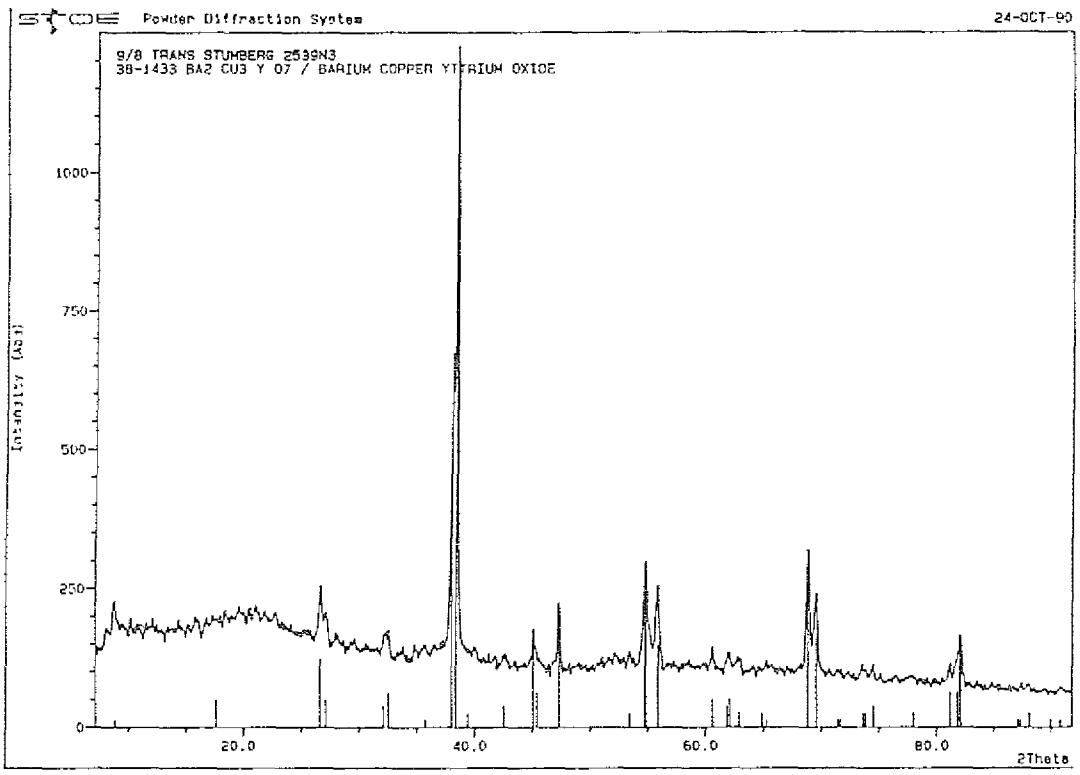


Abb. C5.11: Röntgendiffraktogramm nach dem Hochdrucksintern bei 35 MPa und 16 Stunden Haltezeit und Schnellkühlung

Weiterhin wurden die Gewichtsanteile der Elemente chemisch analysiert. Der Anteil an Sauerstoff lag bei 16,2 +/- 0,1 Gew.%. Dies entspricht einem Verhältnis von $YBa_2Cu_3O_{6,964}$. Die Gewichtsanteile von 13% Yttrium, 28% Kupfer und 36,7% Barium (rel. Fehler +/-3%) deuten auf einen Supraleiter der Zusammensetzung $YBa_2Cu_3O_7$ hin (theoretische Werte 13% Y, 28,8% Cu, 41,3% Ba). Ein 3% niedrigerer Bariumgehalt wurde festgestellt. Nach der HIP-Behandlung mit hohem Sauerstoffdruck wurde ein relativer Kohlenstoffgehalt von 0,113 +/- 0,004 Gew.% gemessen. Dieser Wert entspricht dem Gehalt an Kohlenstoff der Sinterkörper und der Preßlinge vor der Hochdruckbehandlung.

Bestätigt wurde dieses Ergebnis durch die Phasenanalyse mittels Röntgendiffraktometrie. Die Abb. C5.11 zeigt die Verteilung der gemessenen Ist-Intensitäten der Probe nach 16 stunden Haltezeit bei 35 MPa O_2 und die Verteilung der Soll-Intensitäten für $YBa_2Cu_3O_7$ (senkrechte Linien). Die gute Übereinstimmung und die Höhe der Intensitäten läßt auf eine reine 1-2-3 Phase schließen. Es sind keine Reflexionen fremder Phasenanteile zu erkennen. Auch die Röntgendiffraktogramme der Versuche nach Tabelle C8 zeigen nach mehreren Stunden Haltezeit ein phasenreines Gefüge. Bei den kurzen Diffusionswegen und -zeiten der porösen Proben verdeutlichen diese Versuche die Stabilität des Supraleiters bei Drücken bis 40 MPa und einer Temperatur von 850°C. Es haben sich keine flüssigen Phasenanteile gebildet.

Die Sprungtemperatur des polykristallinen Materials konnte nicht über die 4-Punkt-Messung durchgeführt werden, da durch den schockartigen Abkühlvorgang im Gefüge viele Risse entstanden sind. Mittels einer Suszeptibilitätsmessung konnte die Sprungtemperatur der Probe nach 2,3 Stunden Haltezeit mit 91,9 K ermittelt werden. Die 1-2-3,5 und 1-2-4 Phasen nach Karpinski et al. haben eine Sprungtemperatur von 40 K und 80 K /Karp 89b/. Die Ergebnisse können aus unserer Sicht die Ergebnisse von Karpinski et al. nicht bestätigen. Dies zeigt zusätzlich, daß der Supraleiter $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ bei einer Behandlung nach Tabelle C8 sehr stabil ist. In einem Diagramm nach Abb. C5.12 sind diese Ergebnisse im Wiederspruch zu den vermuteten Phasenbereichen nach Karpinski et al. eingetragen. Hier ist zu erkennen, daß die Parametersteuerung (Versuchsdurchführung) wesentlichen Einfluß auf das Ergebnis hat. Die Versuche von Karpinski et al. ermöglichen nur geringe Abkühlraten im Bereich von 2-4°C/min. /Karp 89b/.

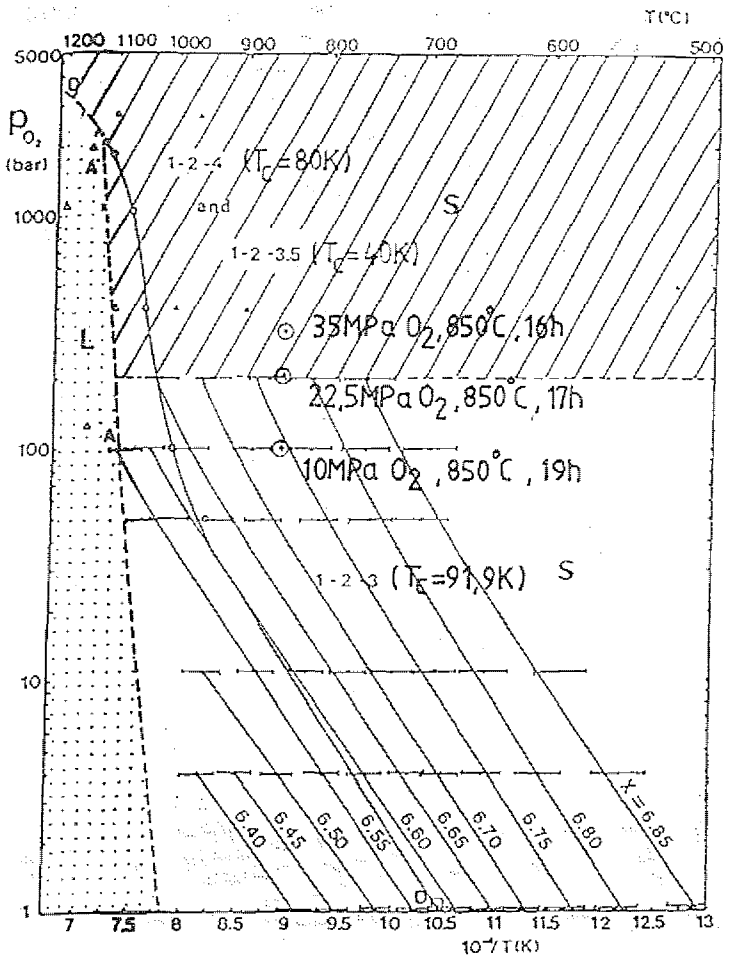


Abb. C5.12: Phasendiagramm nach Karpinski et al. /Karp 89b/ und Ergebnisse der Schnellkühlversuche

Die Vergleiche zwischen den eigenen Versuchen mit Abkühlraten von etwa 5°C/min im Temperaturbereich von 300°C bis 1100°C und den Versuchen mit Schnellkühlung zeigen, daß die Abkühlgeschwindigkeit sowie das Durchfahren niedrigerer Temperaturen bei hohem Sauerstoffdruck einen großen Einfluß auf das Gefüge des Supraleiters hat. Die Röntgendiffraktogramme nach dem Schnellkühlen sind auch nach sehr langen Haltezeiten von 16, 17 und 19 Stunden phasenrein. Dagegen sind nach langsamem Abkühlen Fremdphasenanteile über die Strukturanalyse mittels Röntgendiffraktometrie mit CoKα Strahlung zu erkennen. Wesentliche Faktoren bei diesen Untersuchungen sind die Homogenität der Materialien, die

stöchiometrische Zusammensetzung, der Grad an Verunreinigungen durch die Ausgangssubstanzen (Kohlenstoffanteile) und die Herstellung, der Ordnungsgrad (freie Enthalpie, Aktivität) des Festkörpers und die Reaktionskinetik. Die Arbeiten verschiedener Gruppen durch Variation der thermodynamischen Größen und Ausgangssubstanzen (spezielle Dotierungen) machen sehr gut deutlich, wie empfindlich das System $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ reagieren kann /Meye 68/ /Morr 90/ /Karp 89/ /Cava 89/ /Jin 90/. Durch teilweise Substitution von Ca als Katalysator anstelle der Yttrium-Atome und Verwendung von reinen Oxiden in der Stöchiometrie der 1-2-4 Phase konnte der Supraleiter $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_8$ mit X=0,1 zu einem Anteil von maximal 90% hergestellt werden. Bei geringer Änderung der Ausgangssubstanzen, wie z.B. X=0,3 oder bei Verwendung von Ca-Karbonaten oder Ba-Karbonaten werden nur noch 10 - 50 Gew.% des Materials supraleitend der Phase 1-2-4 /Haya 90/.

Durch Messung des elektrischen Widerstandes in situ bei der Herstellung und O_2-Druckbehandlung können die Reaktionskinetik und Phasenumwandlungen studiert werden. Danach stellte Don Morris ein Phasendiagramm auf, das im Bereich 900°C-1000°C und 20 MPa Sauerstoffdruck Unterschiede im Flüssigphasenbereich aufwies. Dadurch soll es möglich sein, bis 980°C ein Reaktionssintern bei 20 MPa O_2-Druck zu gewährleisten und somit die Reaktionskinetik stark zu erhöhen, ohne in den Bereich der Flüssigphasensinterung zu gelangen /Morr 90/. Im Bereich 0,1 - 20 MPa kann der Flüssigphasenbereich über den stöchiometrischen Punkt der 1-2-3 Phase wandern. Das bedeutet, daß im Temperaturbereich über 900°C ein Sauerstoffdruck größer 20 MPa vorherrschen sollte, da sonst die Gefahr der Zersetzung des Supraleiters in flüssige Phasen auftreten kann. Den Einfluß der Temperatur (>900°C) sowie die Auswirkungen der chemischen Ausgangszusammensetzung (Anteil CuO) kann hierbei schwer abgeschätzt werden.

6. Parameterstudien beim Heißisostatischen Pressen in einer Duranglaskapsel

Nach dem Einsatz einer chemisch neutralen Pufferungszone in der gasdichten Duranglaskapsel konnten einige ungewollte Einflüsse auf den Supraleiter beseitigt werden. Der Supraleiterpellet wurde zusammen mit dem anteiligen Sauerstoff oberhalb von 700°C verdichtet. Um die Bildung flüssiger Phasen und damit verbundenene Entmischungsvorgänge zu vermeiden, wurde eine Temperatur von 850°C beim Heißisostatischen Pressen in der Duranglaskapsel gewählt. Der Einfluß der Parameterführung in den unterschiedlichen Abschnitten einer HIP-Behandlung, wie Druckverlauf und Temperaturverlauf soll im folgenden analysiert werden. Da der Gasdruck innerhalb der Kapsel nicht gemessen werden kann, wurde das Sauerstoffangebot in der Kapsel variiert. Wichtige Einflußgröße ist auch die Herstellung und Zusammensetzung des Supraleiters vor dem Heißisostatischen Pressen.

Gliederung der Einflußparameter beim Heißisostatischen Pressen in einer Glaskapsel:

- Druckaufbaugeschwindigkeit
- Maximaler Verdichtungsdruck
- Geschwindigkeit beim Druckentspannen
- Aufheizgeschwindigkeit
- Maximaltemperratur
- Abkühlgeschwindigkeit
- Ausgangsdichte
- Sauerstoffanteil in der Kapsel
- Variation der Elementzusammensetzung

In einigen Vorversuchen konnte bestätigt werden, daß sich die Reaktionsgeschwindigkeiten bei niedrigeren Temperaturen verlangsamen. Die im folgenden beschriebenen Umwandlungsprozesse setzen sich mit fortschreitender Haltezeit fort. Bei einer Haltezeit von einer Stunde wurden feinkörnige Gefügeanteile und Fremdphasenanteile an den Korngrenzen nachgewiesen.

Deutlicher zu erkennen waren diese Effekte nach drei Stunden Haltezeit und konstanter Temperatur von 850°C. Ein stark umgewandeltes Gefüge ergab sich nach sehr langen Haltezeiten von 20 Stunden. Charakteristisch ist, daß ein porenfreies Gefüge auch nach diesen langen Haltezeiten nicht erreicht wurde. Tendenzen des Supraleiters $YBA_2Cu_3O_{7-x}$ sich zu fremden Phasen umzuwandeln, konnten bei einer Temperatur von 850°C und Haltezeiten von drei Stunden gut erkannt werden. Verringerungen der Reationszeiten lassen sich durch Erhöhung der Temperatur jedoch nur im gleichen Phasengebiet erreichen. Wird die Temperatur erhöht, um die Reaktionszeiten zu verkürzen, kann ein anderer bevorzugter thermodynamischer Phasenbereich vorliegen. Somit können sich unterschiedliche Umwandlungsprozesse einstellen.

Im folgenden sollen diese für das Heißisostatische Pressen charakteristischen Einflußparameter untersucht werden.

6.1 Schnellkühlung beim Heißisostatischen Pressen.

Um das Verhalten des Supraleiters in der Duranglaskapsel bei hohem Druck und hoher Temperatur abzuschätzen, wurde eine Vorrichtung für die HIP-I-Anlage gebaut, die die Abkühlgeschwindigkeit erhöht. Hierdurch soll eine Beeinflussung des Supraleiters während der Abkühlung in der Heißisostatischen Presse vermindert werden.

Eine Duranglaskapsel nach Abb. C4.9 wurde in einem dünnwandigen Edelstahlbehälter an einem Draht aufgehängt. Die Abb. C6.1 zeigt die Kapsel im Bereich der unteren Heizzone in der Anlage. Der dünne Haltedraht ist an der oberen Heizzone befestigt, so daß sich der Draht bei Stromzufuhr bis zum Schmelzpunkt erwärmt. Die Kapsel stürzt dabei in den kühleren Bereich des HIP-Behälters (Abb. C6.1.) Unterhalb der Hitzeschilder kühlen die Duranglaskapseln bei einer Temperatur von etwa 300°C -500°C schnell ab. Anhand von Gefügeaufnahmen

an geschliffenen Oberflächen und an Bruchflächen konnte kein nennnenswerter, charakteristischer Unterschied zu den Abkühlraten von etwa 16°C/min an der HIP-I-Anlage festgestellt werden. Die Verfahrensparameter der Anlage sind in Abb. C4.10a abzulesen. Die Haltezeit betrug drei Stunden. Charakteristisch sind die Gefügestrukturen in den Abb. C6.2 und C6.3. Die großen Kristalle weisen faserige, zackige Grenzen auf. Zwischen diesen Kristallen liegt eine breite Zone, in der sich eine feinkörnige Struktur gebildet hat.

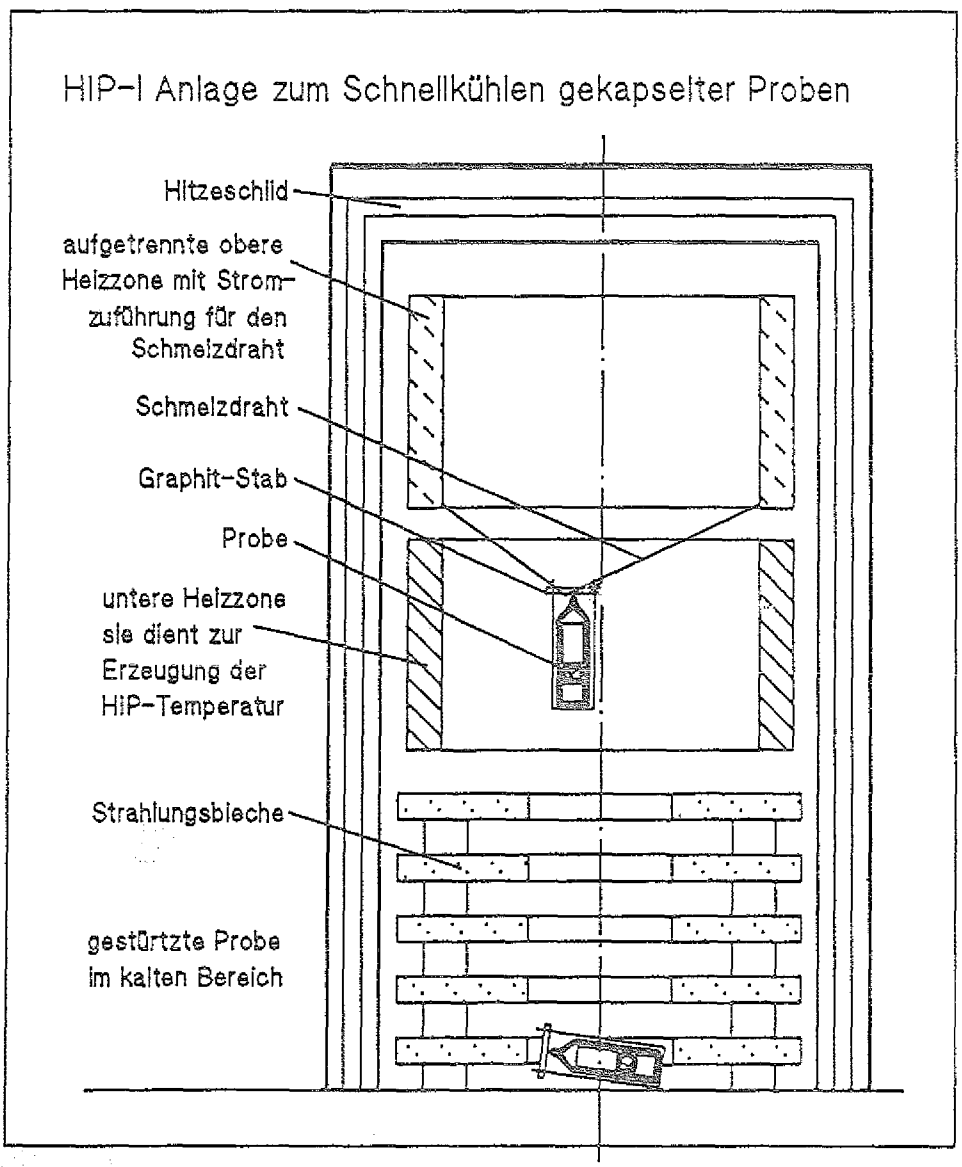


Abb. C6.1: Aufbau der Vorrichtung in der HIP-I-Anlage zum Schnellkühlen.

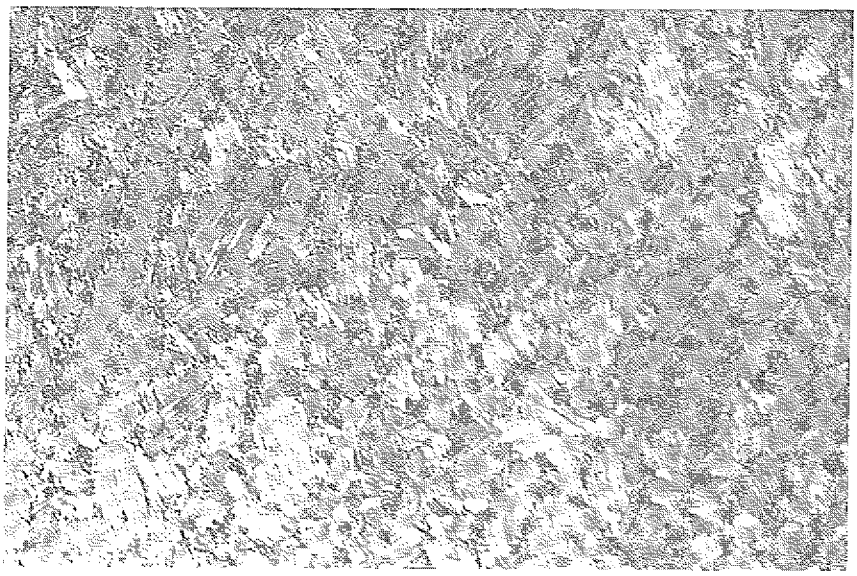


Abb. C6.2: Geschliffene Oberfläche einer gehippten Probe in Duranglaskapsel mit einer schnellen Abkühlrate.

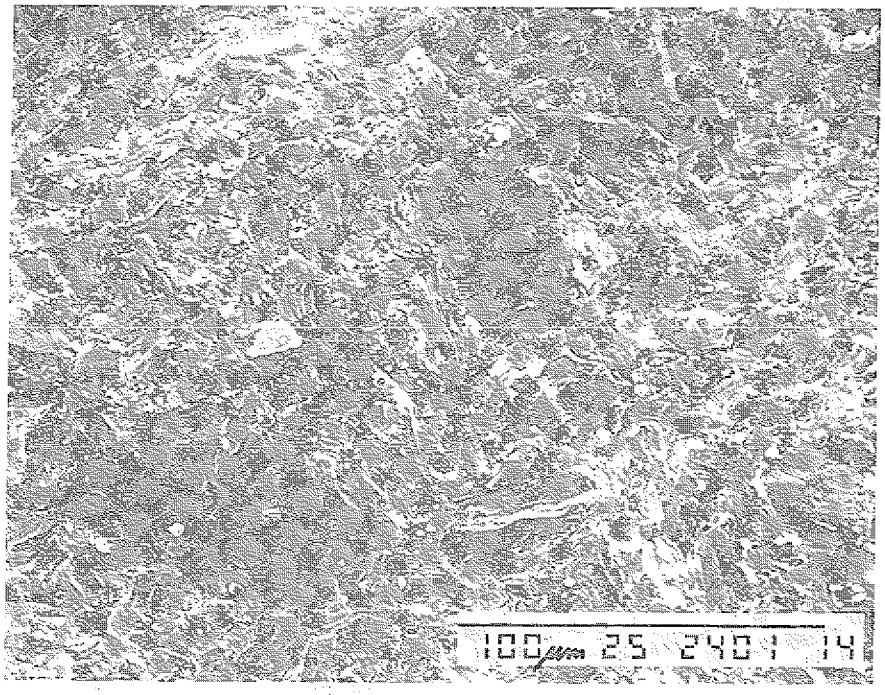


Abb. C6.3: Fraktogramm einer gehippten Probe in Duranglaskapsel mit einer schnellen Abkühlrate.

Das Röntgendiffraktogramm nach Abb. C6.4 weist einige Reflexionen auf, die nicht zu der Kristallstruktur des Supraleiters gehören. Die Reflexionswinkel und

Intensitäten des Supraleiters sind durch die senkrechten Balken in Abb. C6.4 gekennzeichnet. Eine eindeutige Zuordnung der fremden Peaks war nicht möglich, da sich viele unterschiedliche Phasen gebildet haben können (vgl. Tabelle C2).

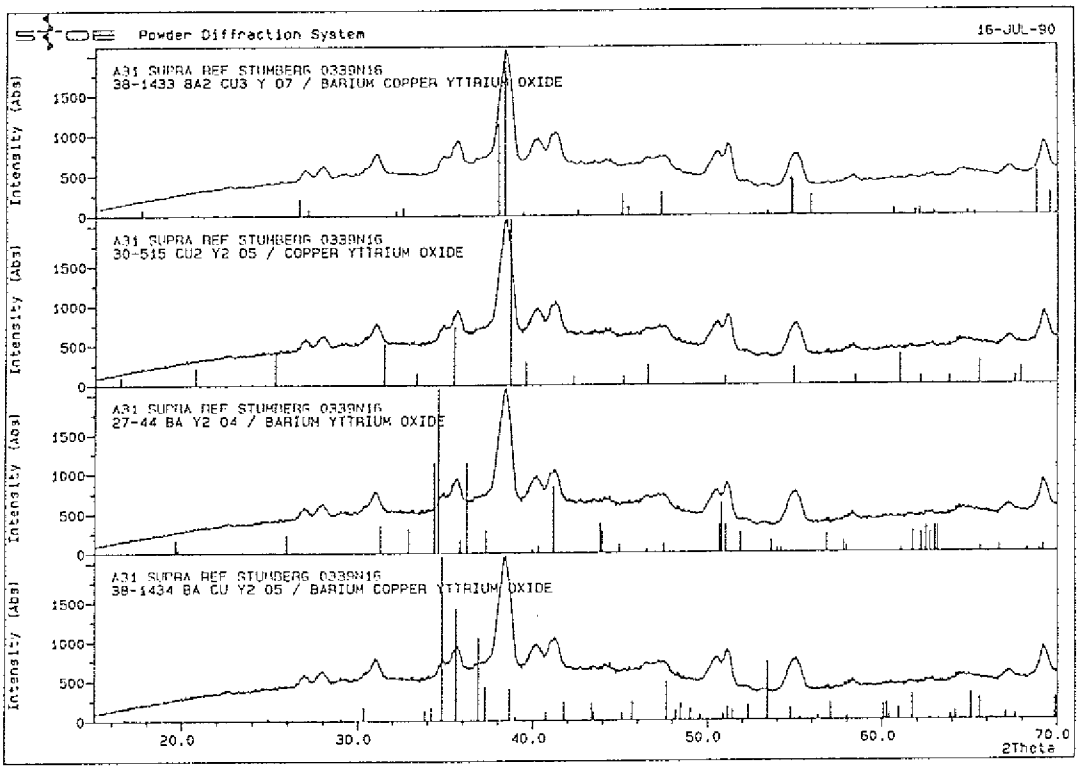


Abb. C6.4: Röntgendiffraktogramm des gehippten Supraleiters in Duranglaskapsel mit einer schnellen Abkühlrate

Der Verlauf der Widerstandkurve nach Abb. C6.5 beweist zudem, daß mehrere Phasen mit unterschiedlichen elektrischen Eigenschaften in der Probe gebildet wurden. Nach dem ersten steilen Abfall der Widerstandswerte bei etwa 90K ändert sich der Verlauf bei etwa 27 mOhm und 3 mOhm deutlich. Dies deutet auf fremde Phasenanteile hin, die den supraleitenden Strom hindern.

Das die Abkühlgeschwindigkeit einen Einfluß auf die Gefügezusammensetzung des polykristallinen Supraleiters hat, zeigt die folgende Untersuchung bei wesentlich geringeren Abkühlraten.

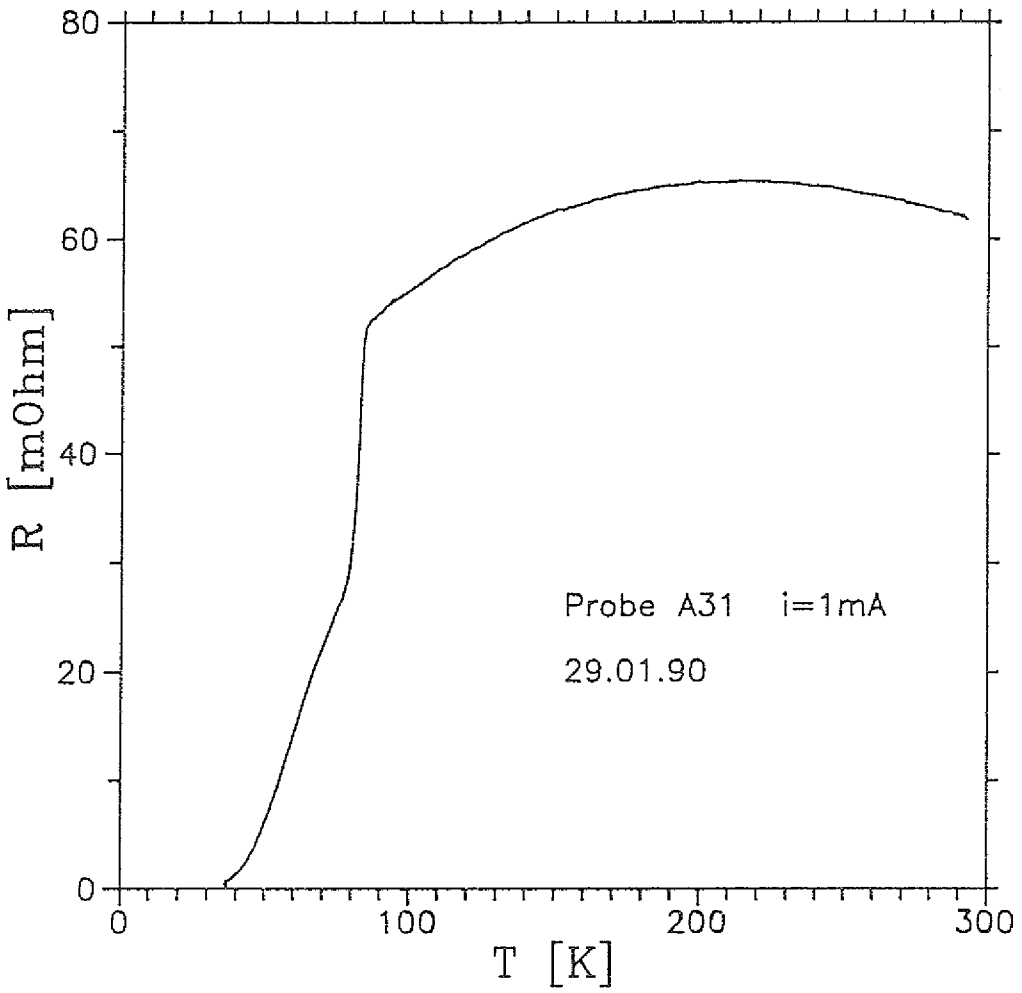


Abb. C6.5: Widerstandkurve von dem gehippten Supraleiters in Duranglaskapsel mit einer schnellen Abkühlrate

6.2 HIP mit langsamen Temperaturabfall

Die besondere Bedeutung der Abkühlphase beim Heissisostatischen Pressen soll anhand eines weiteren Versuchslaufs untersucht werden. Die Abkühlgeschwindigkeit wurde von 16°C/min auf 2°C/min verringert (Abb. C6.6).

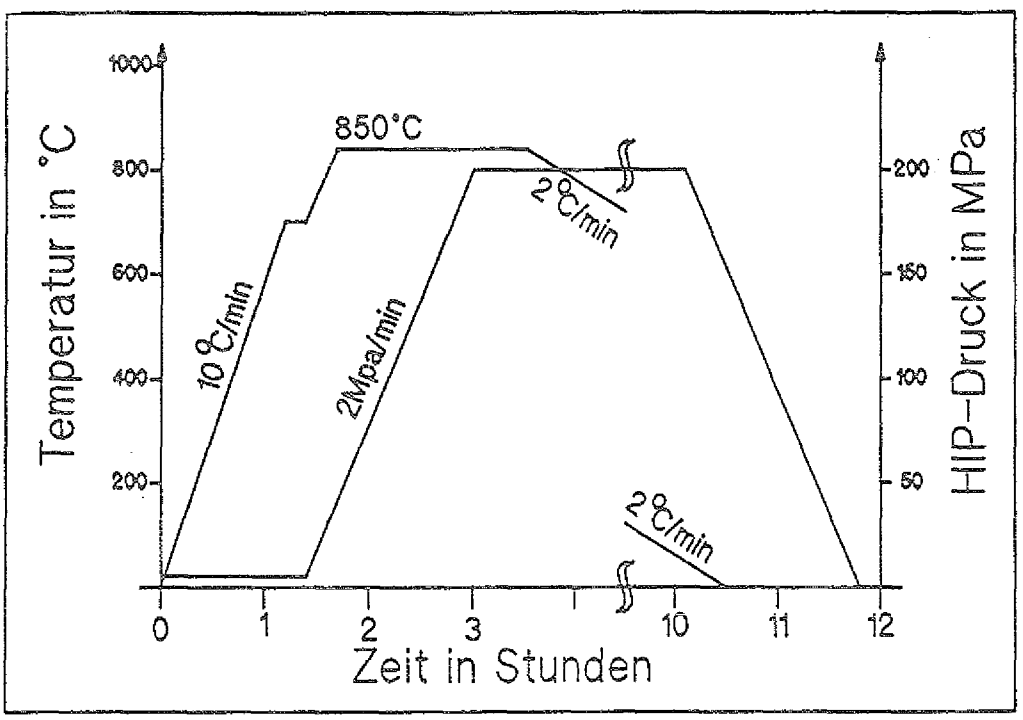


Abb. C6.6: Steuerung der Parameter Druck und Temperatur beim Heißisostatischen Pressen mit **langsamer Abkühlgeschwindigkeit** in einer Duranglaskapsel.

In Abb. C6.7 der Gefügeuntersuchung ist ein Umwandlungsprozess des Gefüges deutlich zu erkennen. Der Anteil von feinkörnigem Gefüge an den Korngrenzen der Kristalle hat sich wesentlich verringert. Der Vergleich mit Abb. C6.2 nach schnellem Abkühlen zeigt zackige, faserige Ränder der Kristalle mit angrenzendem, feinkörnigem Gefüge. Dies deutet auf eine Phasenumwandlung hin , die von den Korngrenzen der Kristalle ausgeht. Nach langsamem Abkühlen mit 2°C/min ist jedoch ein Großteil des feinkörnigen Gefüges verschwunden (Abb. C6.7).

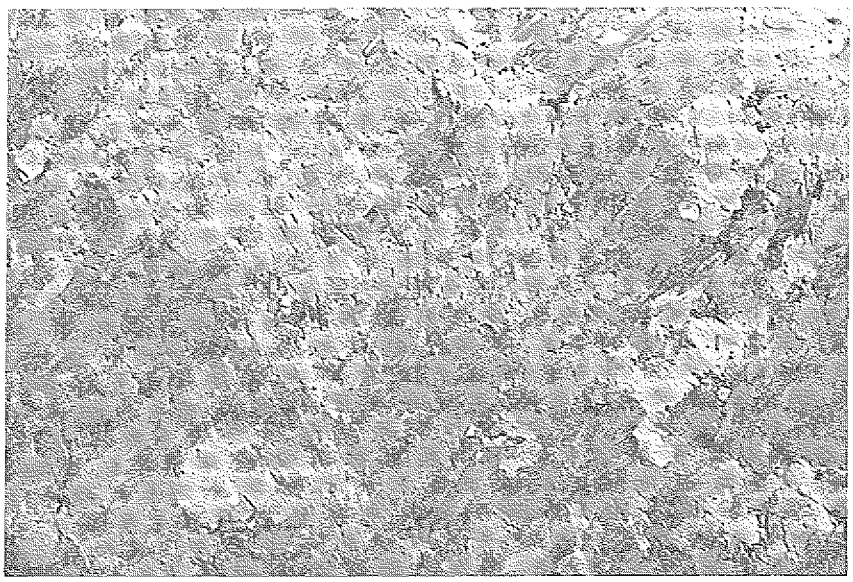


Abb. C6.7: Mikroskopische Gefügeaufnahme des Supraleiters nach dem Heißisostatischen Pressen mit einer **Abkühlgeschwindigkeit von 2°C/min.**

Dieses feinkörnige Material hat sich vermutlich an den Kristallrändern angeordnet und die supraleitenden Perovskitkristalle sind gewachsen. Die Phasenumwandlung erfolgte in entgegengesetzter Richtung. Auch die Röntgenstrukturuntersuchung beweist die Phasentransformation zurück zum 1-2-3 Supraleiter (Abb. C6.8). Hier finden sich nur noch geringe Anteile fremder Phasen. Die Probe besteht zum größten Teil aus der orthorhombischen Phase $YBa_2Cu_3O_{7-x}$.

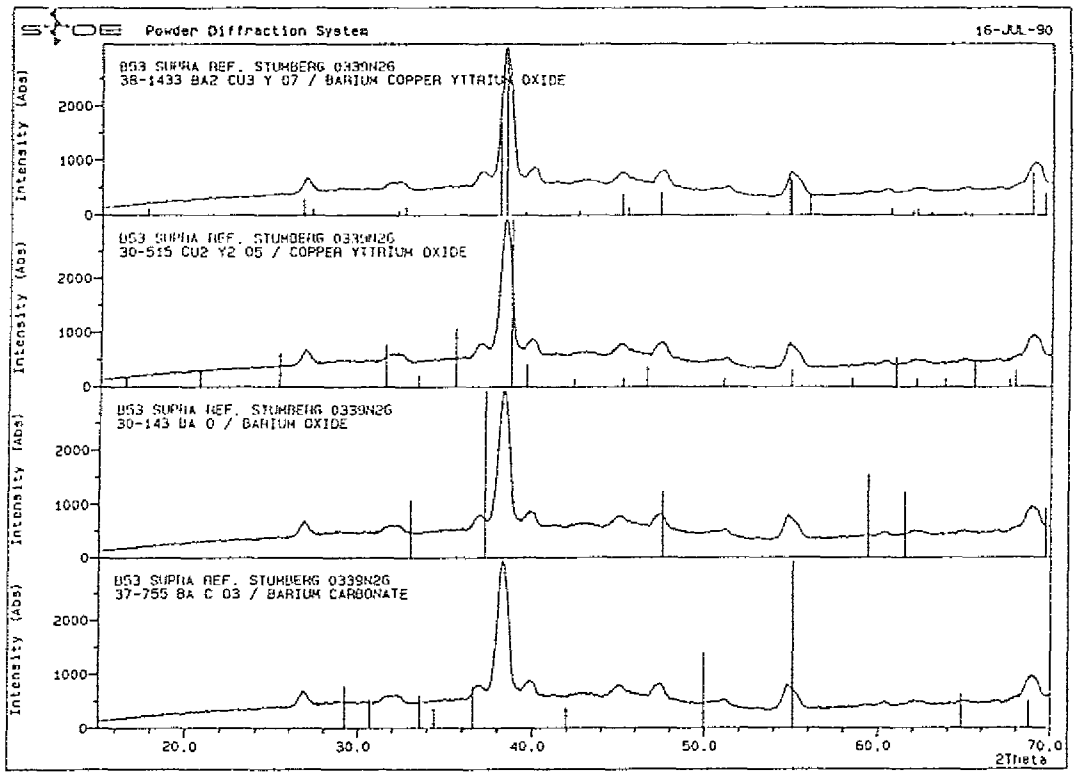


Abb. C6.8: Röntgendiffraktogramm der gehippten Supraleiterprobe mit langsamer Abkühlgeschwindigkeit. Die Balkendiagramme einiger benachbarter Phasen im System Y-Ba-Cu-O sind zum Vergleich eingetragen (erstellt am ZCH der KFA).

6.3 HIP mit langsamen Druckanstieg

Nach Aussagen von Tien et al., die den $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ Supraleiter in einer Kupferkapsel heißisostatisch pressen, soll ein erhöhter "effektiver" Druck auf den Supraleiterkristall speziell bei geringer Ausgangsdichte wesentlichen Einfluß auf eine Phasentransformation haben (Abb. C6.9) /Tien 89/ /Hend 89/.

Um dies zu überprüfen, wurde ein Versuchszyklus durchgeführt, bei dem der äußere HIP-Druck extrem langsam erhöht wurde. Dabei kann sich der Supraleiter bei geringen äußeren Drücken langsam verformen und so die Spannungsspitzen ($P_{eff} >> P_{HIP}$) zwischen den Kristallkörnern begrenzen und abbauen. Abb. C6.10 zeigt den entsprechenden HIP-Zyklus mit einem Druckanstieg von

0,3 MPa/min. und einer Haltezeit von 1h bei 850°C , 200 MPa .

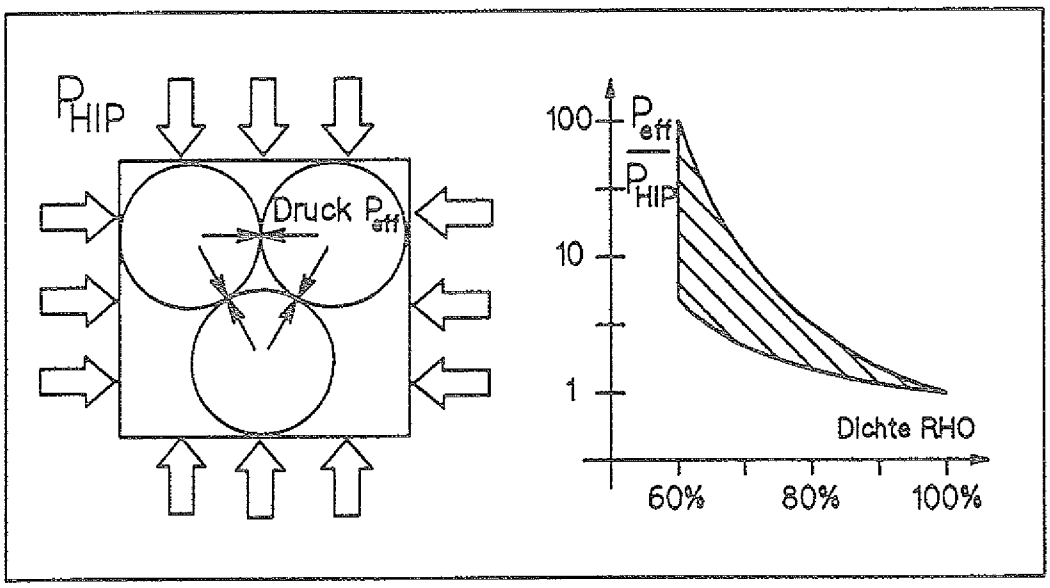


Abb. C6.9: Zusammenhang zwischen effektivem Druck (P_{eff}) auf dem Kristall und dem äußeren isostatischen Verdichtungsdruck (P_{HIP}).

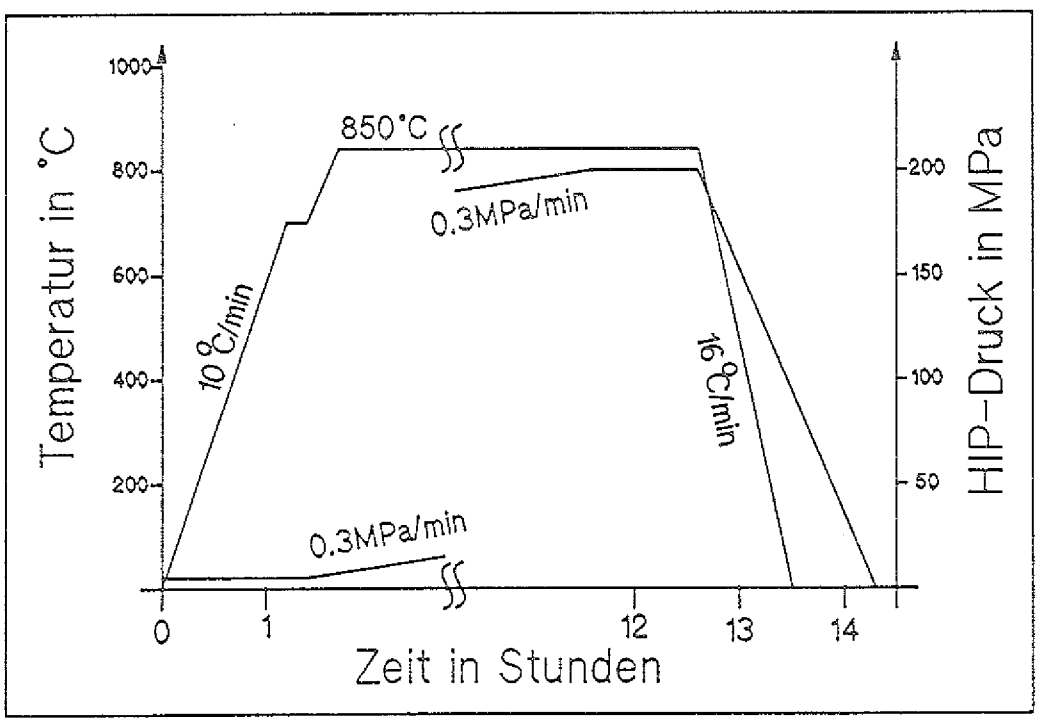


Abb. C6.10: Steuerung der Parameter Druck und Temperatur beim Heißisostatischen Pressen mit **langsamen Druckaufbau** in einer Duranglaskapsel.

Die Ergebnissse der Gefügeuntersuchung (Abb. C6.11) und der Phasenzusammensetzung (Abb. C6.12) weisen ein vergleichbares Ergebnis wie bei schnellem Druckaufbau (etwa 2 MPa/min) auf. Phasenumwandlungsprozesse nach Tien et al., die möglicherweise im ersten Teil des HIP-Zyklus (Druckaufbau) stattfinden, werden durch chemische Prozesse während der Haltezeit und der Abkühlphase überdeckt oder haben nur geringfügigen Einfluß.

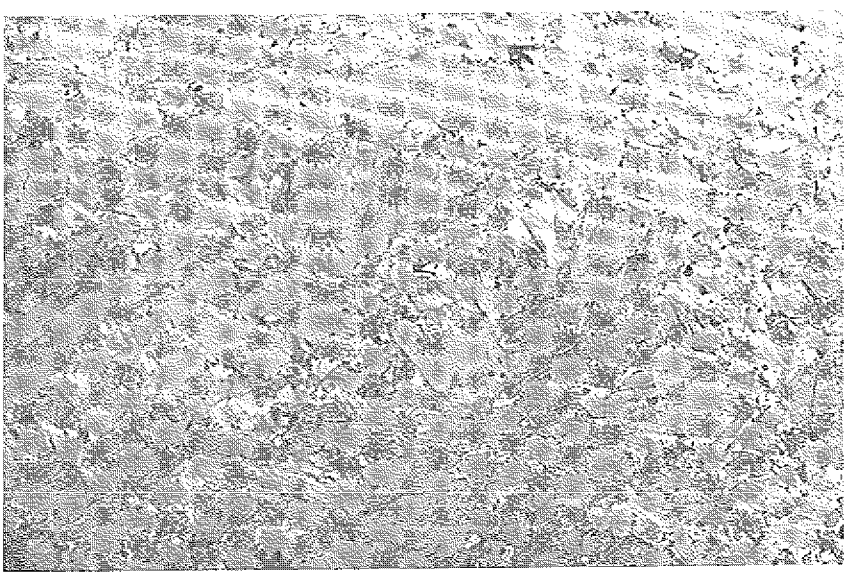


Abb. C6.11: Mikroskopische Gefügeaufnahme des Supraleiters nach dem Heißisostatischen Pressen mit **langsamen Druckaufbau.**

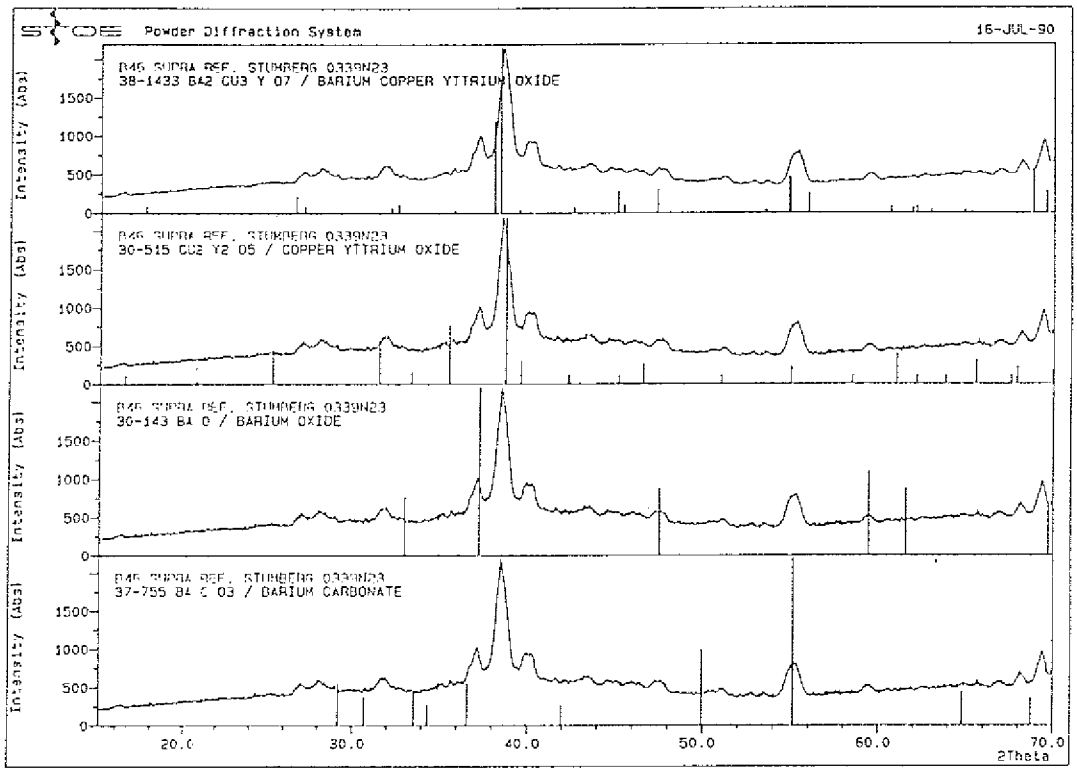


Abb. C6.12: Röntgendiffraktogramm der gehippten Supraleiterprobe bei **langsamem Druckaufbau** . Die Balkendiagrammen einiger benachbarter Phasen im System Y-Ba-Cu-O sind zum Vergleich eingetragen (erstellt am ZCH der KFA).

6.4 HIP unter hohem Sauerstoffdruck

Um den Einfluß des Sauerstoffgehaltes in der Kapsel zu untersuchen, wurde der Kapselaufbau nach Abb. C6.13 gewählt. Zusätzlich wird Silberoxid Ag_2O als Sauerstoffspender im unteren Teil der Duranglaskapsel eingesetzt. Um die Funktionsweise des Sauerstoffspenders (Silberoxidpulver) in Verbindung mit dem Kapselaufbau zu verstehen, sollen die Eigenschaften von Silber bei hoher Temperatur und hohem Druck, sowie die Eigenschaften von Duranglas diskutiert werden.

Wenn durch die Temperatur und den Sauerstoffdruck das Silber schmilzt, kann der gasförmige Sauerstoff aus dem Silberoxid und der Sauerstoff des Supraleiters vom flüssigen Silber gelöst werden (Abb. C4.12). Die Kapsel muß deshalb wie in Abb. C6.13 beschrieben aufgebaut

sein. Durch einen Duranglas-Vollzylinder wird der Supraleiter vom Sauerstoffspender Ag_2O getrennt. Beim Aufheizen der Kapsel bis auf 700°C verteilt sich der Sauerstoff des Ag_2O über den Spalt zwischen Duranglas-Rohr und Duranglas-Vollzylinder in der gesamten Kapsel. Der Druck in der Kapsel ist abhängig von der Masse des Silberoxid, dem freien Volumen des Kapselinnern und der Phase des Silbers. Bei 700°C besitzt Duranglas eine ausreichende Plastizität um den äußeren HIP-Druck zu übertragen. Wird der HIP-Druck erhöht, schließt sich der Spalt zwischen Supraleiter und Silber. Der verbleibende Sauerstoff zwischen den Duranglas-Vollzylindern wird mit dem Supraleiter heißisostatisch gepreßt. Hierbei können Gasdrücke im Innern der Kapsel bis nahe 200 MPa entstehen.

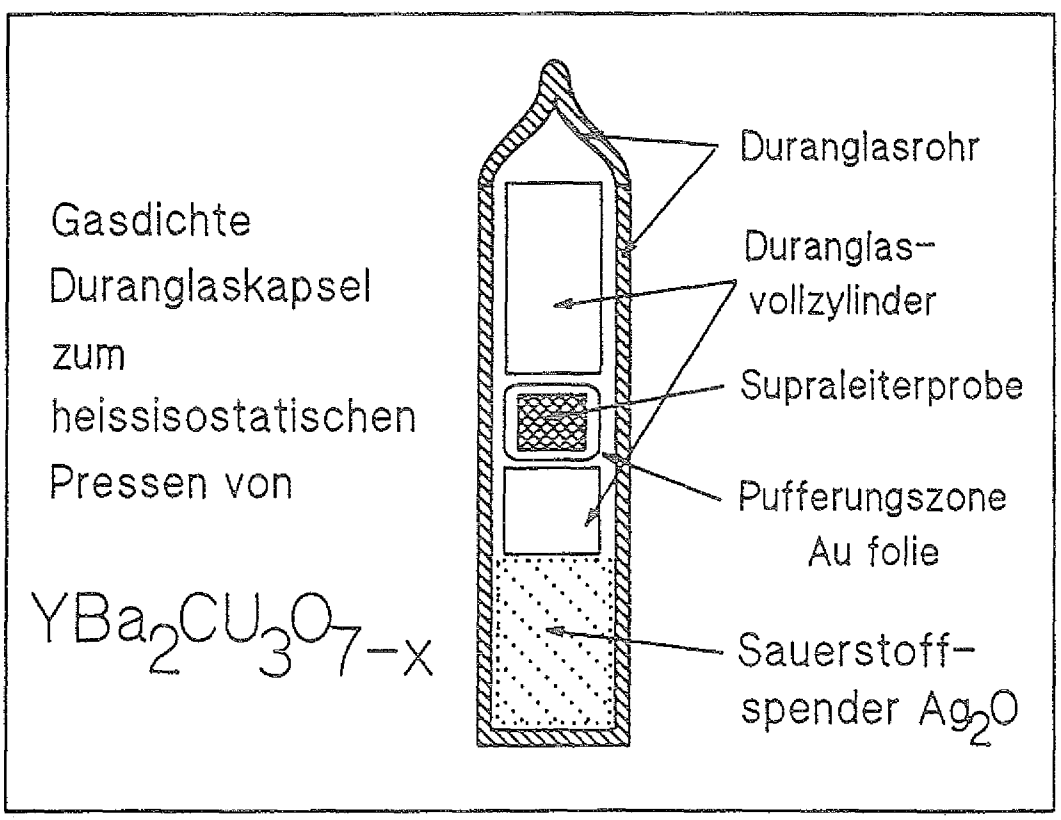


Abb. C6.13: Spezieller Aufbau der Duranglaskapsel zum Heißisostatischen Pressen von $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ unter erhöhtem Sauerstoffdruck.

In der Versuchsreihe wurden unterschiedliche Mengen an Sauerstoffspender Ag_2O eingesetzt.

I:	$YBa_2Cu_3O_{7-x}$: Ag_2O im Molekülverhältnis 1:1
II:	$YBa_2Cu_3O_{7-x}$: Ag_2O im Molekülverhältnis 1:2
III:	$YBa_2Cu_3O_{7-x}$: Ag_2O im Molekülverhältnis 1:4

Im Versuchslauf I wurde eine Verdichtung von 72% auf 84% der theoretischen Dichte (TD) erreicht. Bei einer größeren Ausgangsmenge Ag_2O wurde keine weitere Verdichtung der Preßlinge nach dem Heißisostatischen Pressen gemessen. Dies bedeutet, daß der äußere HIP-Druck annähernd gleich dem inneren Sauerstoffdruck ist. Einen Teil der Druckkräfte kann der Sinterkörper durch elastische Verformungen aufnehmen. Hierdurch wurde eine weitere Verdichtung verhindert. Die Abb. C6.14, C6.15 und C6.16 zeigen das Gefüge nach dem HIP-Zyklus. In Abb. C6.14 sind noch einzelne große Kristalle zu erkennen. Der Großteil des Gefüges ist feinkörnig. Die Widerstandsmessung zeigt zunächst halbleitendes Verhalten mit einem T_c(onset) von 84K und ein T_c(0) von 57K. Der weite Übergang ist charakteristisch für dicke Korngrenzen zwischen den supraleitenden Kristallen (Josephson-Kontakte).

In Versuch II und III wurde nur ein hochohmiger Kontakt festgestellt. Die Röntgendiffraktogramme zeigen ein Vielphasengemisch (Abb. C6.17). Mögliche Phasen sind Y_2O_3, $Y_2Cu_2O_5$, Y_2BaCuO_5 und $Y_2Ba_4O_7$. Hohe Intensitäten der Reflexionen wurden bei den Winkeln der $Y_2Ba_4O_7$-Struktur gemessen. Damit besitzt die Phase $Y_2Ba_4O_7$ einen größeren Anteil am Gefüge. Die unterschiedlichen Phasen sind auch in den Abb. C6.14 und C6.15 am sehr feinkörnigen Gefüge zu erkennen. Eine gleichmäßige Zersetzung der supraleitenden Phase hat stattgefunden.

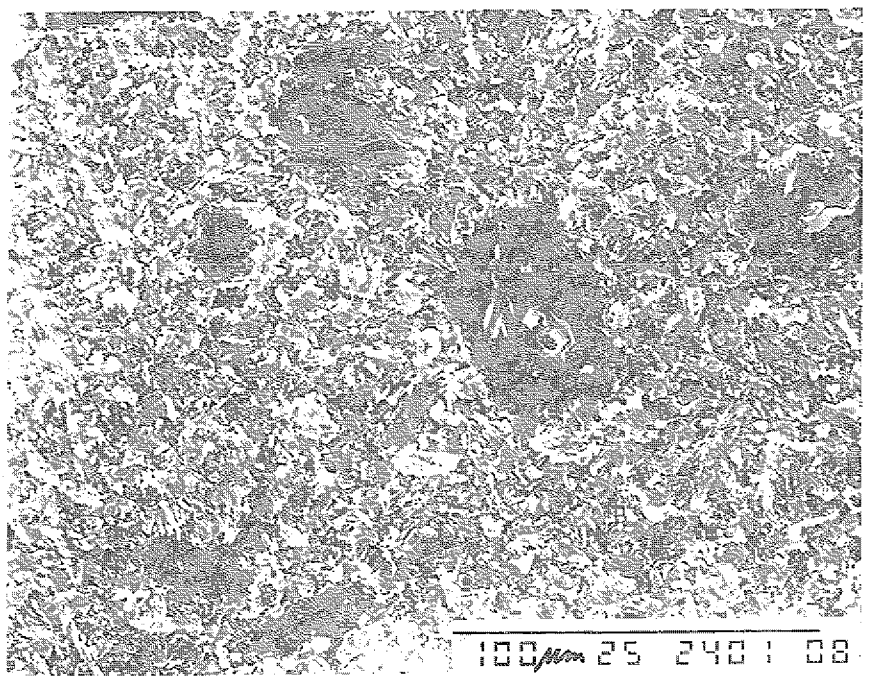


Abb. C6.14: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Bruchfläche nach dem Heißisostatischen Pressen in Duranglaskapsel mit $YBa_2Cu_3O_{7-x}$: Ag_2O im Molekülverhältnis 1:1

Dies wird durch den extrem hohen Sauerstoffdruck unterstützt /Morr 88/ /Karp 89/ /Cava 89/. Es zeigt sich, daß ein zu hoher Sauerstoffanteil in der Kapsel die Verdichtung durch den Aufbau hoher Innendrücke verhindert und bevorzugt nicht supraleitende Phasen bei hohen Sauerstoffdrücken und Temperaturen gebildet werden. Hierdurch wird der Supraleiter in einem langsamen Umwandlungprozeß zersetzt, wie sich an den drei Versuchsreihen mit unterschiedlichen Sauerstoffspenderanteilen herausgestellt hat.

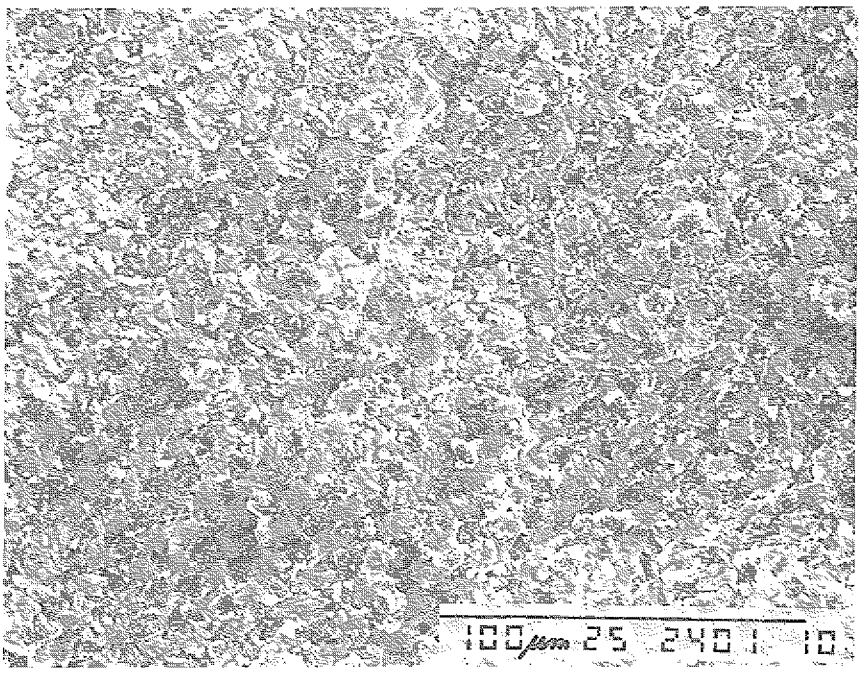


Abb. C6.15: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Bruchfläche nach dem Heißisostatischen Pressen in Duranglaskapsel mit $YBa_2Cu_3O_{7-x}$: Ag_2O im Verhältnis 1:2

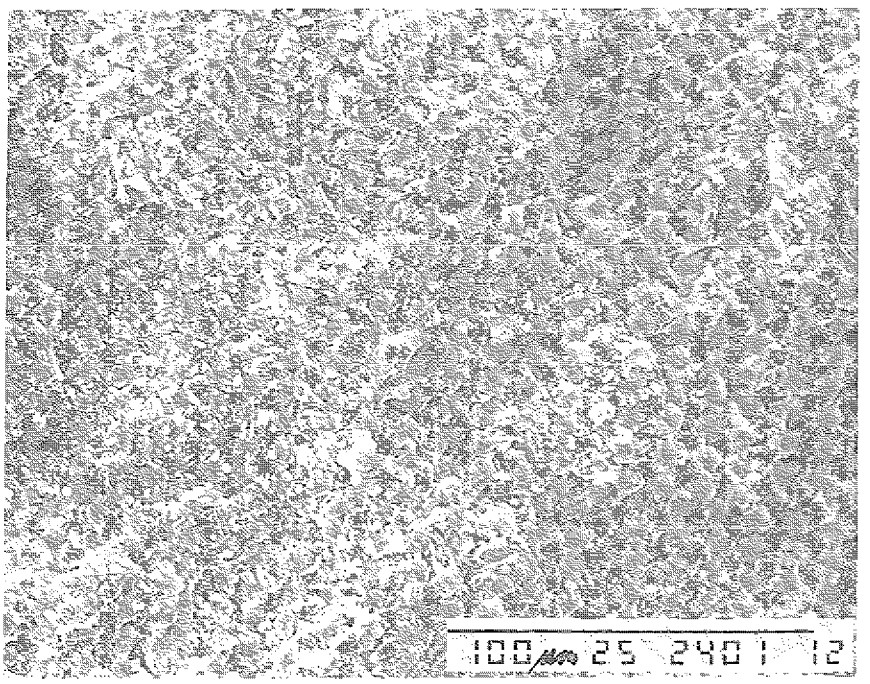


Abb. C6.16: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Bruchfläche nach dem Heißisostatischen Pressen in Duranglaskapsel mit $YBa_2Cu_3O_{7-x}$: Ag_2O im Verhältnis 1:4

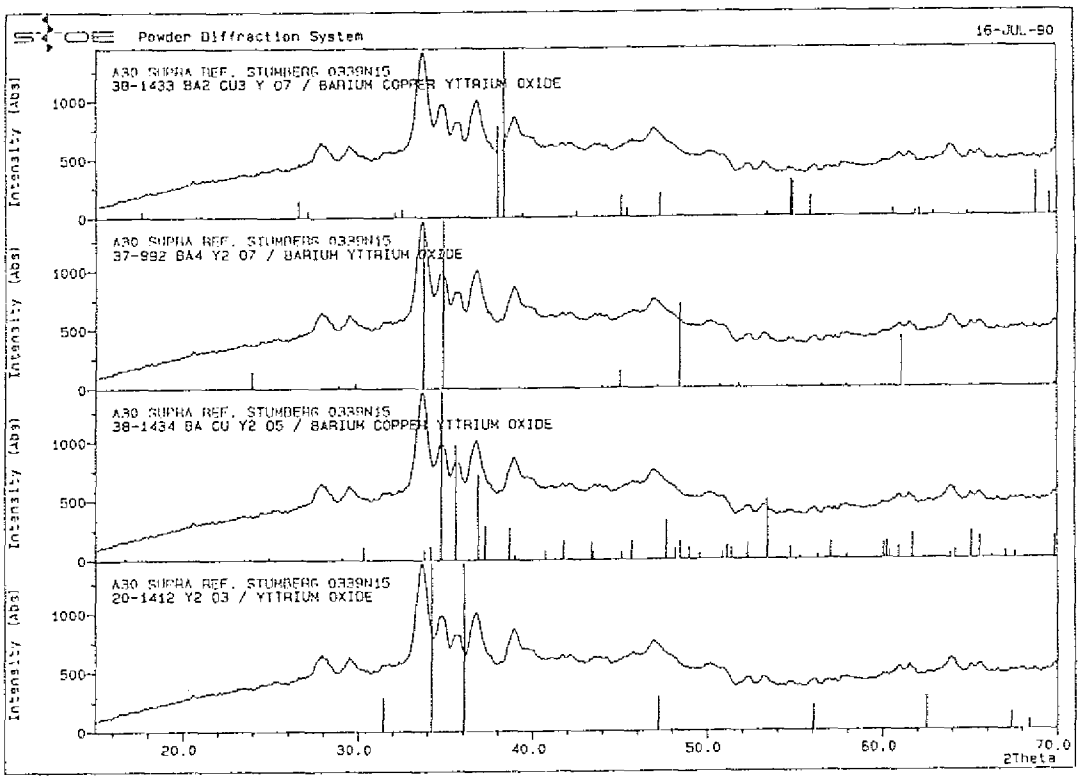


Abb. C6.17: Röntgendiffraktogramm der Supraleiterprobe, gehippt in Duranglaskapsel mit $YBa_2Cu_3O_{7-x}$: Ag_2O im Verhältnis 1:4 und den Balkendiagrammen einiger benachbarter Phasen im System Y-Ba-Cu-O (erstellt am ZCH der KFA).

6.5 Variation des HIP-Druckes

Um den Einfluß des Preßdruckes auf die Verdichtung und Stabilität des Supraleiters zu analysieren wurden folgende Versuche nach Tabelle C9 verglichen.

Preßdruck	Temperatur	Haltezeit	Abkühl-geschw.	Ausgangs-dichte	Dichte nach HIP
40 MPa	950°C	3 Stunden	10 K/min	4,58g/cm³	5,90g/cm³
80 MPa	950°C	3 Stunden	10 K/min	4,58g/cm³	5,91g/cm³

Tabelle C9: HIP-Parameter der Versuchsläufe zur Untersuchung des Einflusses vom Preßdruck und die Dichten der Proben

Bei einem maximalen Preßdruck von 40 MPa in der HIP-Anlage wurden die Supraleiter Preßlinge mit einer Ausgangsdichte von 72% der theoretischen Dichte (TD) in einer Duranglaskapsel mit Gold-Pufferung nach Abb. C4.9 verdichtet. Hierbei stellte sich eine Enddichte des Materials von etwa 93% der TD der 1-2-3 Phase ein. Bei einem maximalen Preßdruck von 80 MPa wurde nach Tabelle C9 eine etwa gleich große Dichte erreicht. Die Gefügebilder in beiden Versuchen zeigen unterschiedliche Strukturen (Abb. C6.18 und Abb. C6.19). Einzelne größere Kristalle sind umgeben von feinkörnigen Gefügeanteilen. Ein Vergleich mit der Abb. C2.2 macht deutlich, daß sich an den Korngrenzen Fremdphasen und Ausscheidungen gebildet haben. Der Einfluß der unterschiedlichen Preßdrücke auf die Ausbildung der Gefügestruktur ist gering. Es bleiben bei 40 MPa, 80 MPa und 200 MPa immer kleine Poren, die über das Heißisostatische Pressen nicht mehr geschlossen werden können. Trotz der hohen Temperatur von 950°C werden kleinste Freiräume im polykristallinen Gefüge nicht verdichtet.

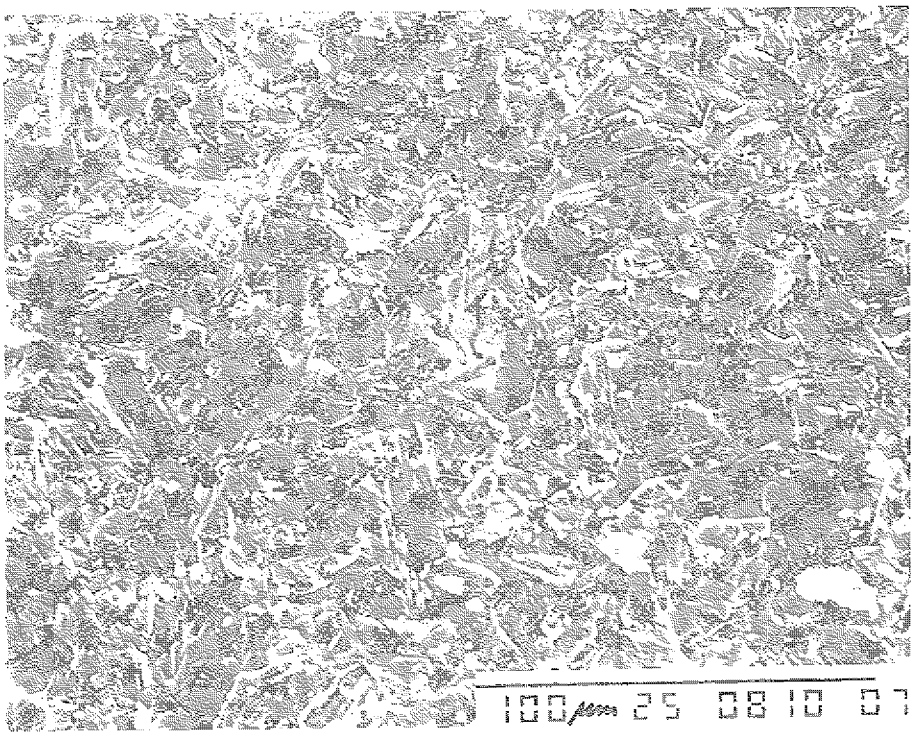


Abb. C6.18: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Bruchfläche nach dem Heißisostatischen Pressen in Duranglaskapsel mit einem maximalen Preßdruck von 40 MPa

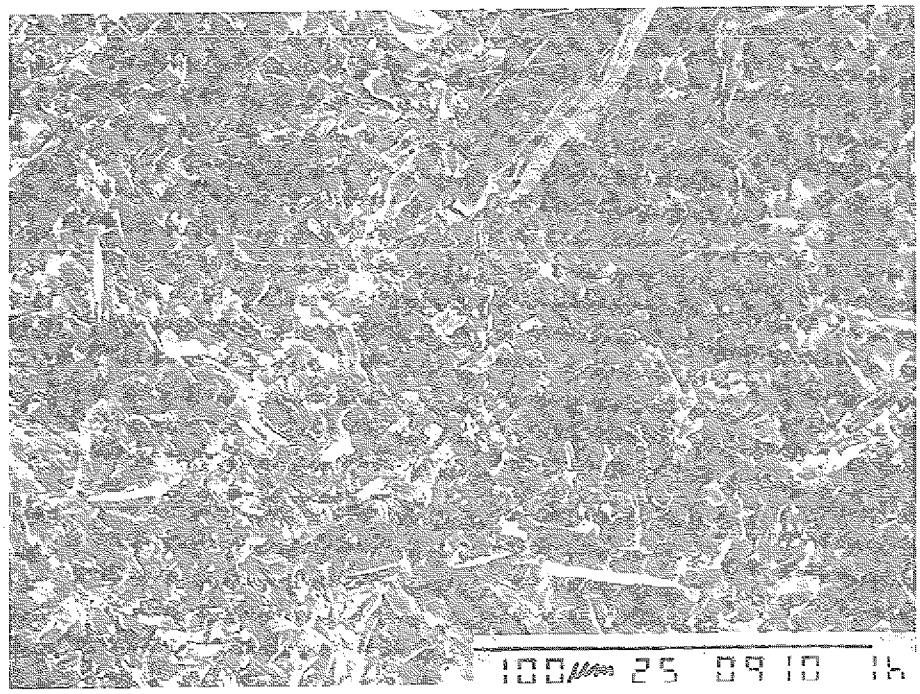


Abb. C6.19: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Bruchfläche nach dem Heißisostatischen Pressen in Duranglaskapsel mit einem maximalen Preßdruck von 80 MPa

Die Analyse der Kristallstruktur nach Abb. C6.20 und Abb. C6.21 zeigen, daß sich benachbarte Phasen im System Y-Ba-Cu-O gebildet haben. Hierzu zählen unter anderem die Phasen $Y_2Cu_2O_5$, CuO und Y_2BaCuO_5. Nach er HIP-Behandlung bei hohem Druck von 80 MPa sind die Intensitäten der 1-2-3 Phase schwächer geworden. Die Umwandlungsprozesse in einer gasdichten Duranglaskapsel werden bei höherem Druck stärker. Die Röntgendiffraktogramme weisen jedoch auch bei einem Preßdruck von 40 MPa einen hohen Grad an Phasenumwandlung nach.

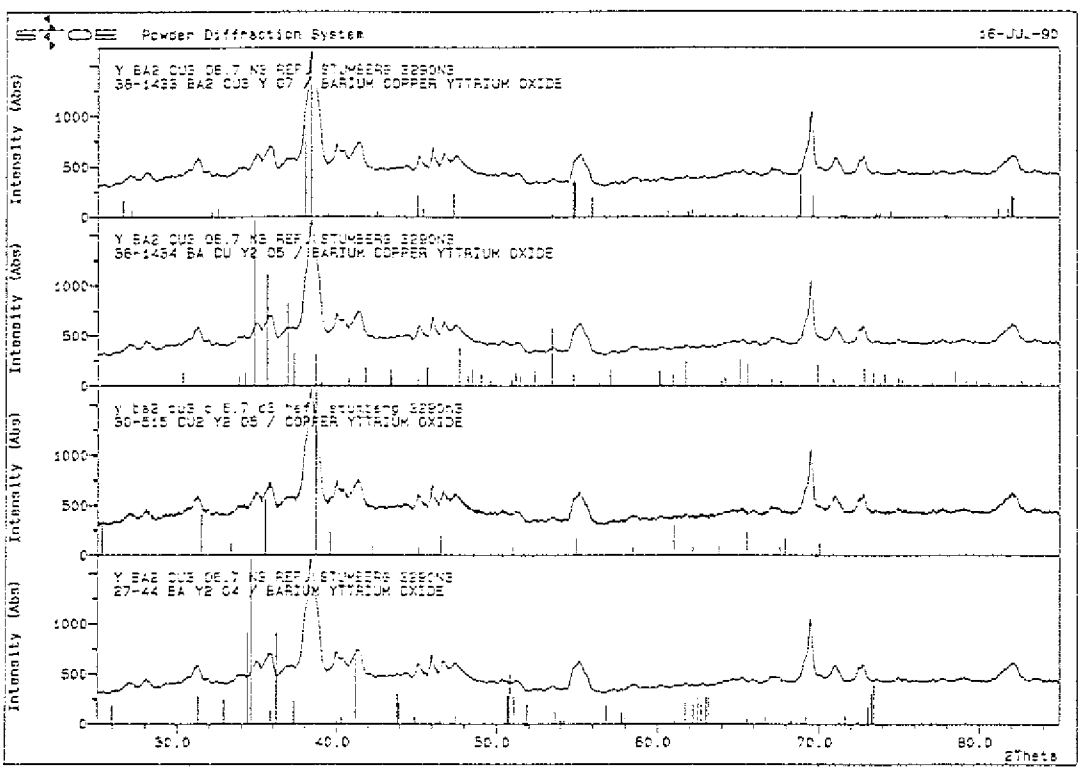


Abb. C6.20: Röntgendiffraktogramm der Supraleiter-probe, gehippt in Duranglaskapsel mit einem maximalen Preßdruck von **40 MPa** und den Balkendiagrammen einiger benachbarter Phasen im System Y-Ba-Cu-O (erstellt am ZCH der KFA).

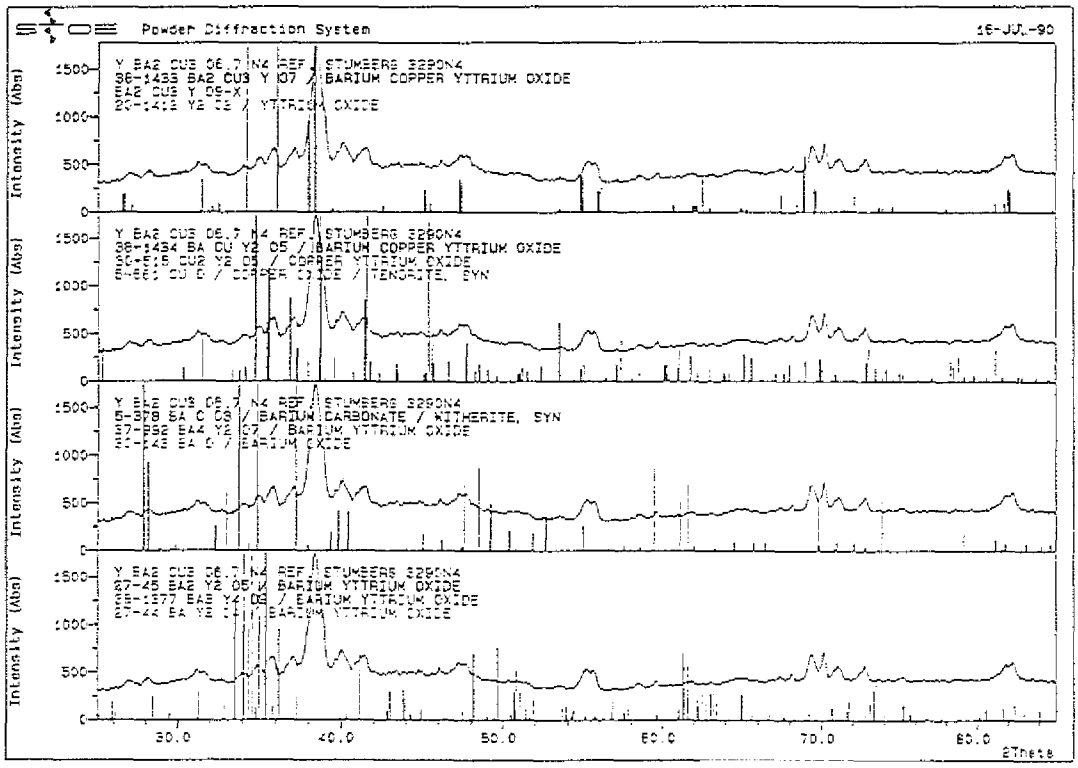


Abb. C6.21: Röntgendiffraktogramm der Supraleiterprobe, gehippt in Duranglaskapsel mit einem maximalen Preßdruck von 80 MPa und den Balkendiagrammen einiger benachbarter Phasen im System Y-Ba-Cu-O (erstellt am ZCH der KFA).

Abweichungen der Zusammensetzung des Supraleiters haben einen starken Einfluß auf die Phasenzusammensetzung und Phasenreinheit bei der Verdichtung durch das Heißisostatische Pressen.

6.6 Einfluß der Elementzusammensetzung

Versuche mit abweichenden Elementzusammensetzungen (y:Ba:Cu) bei der Herstellung durch Sintern bei Atmosphärendruck ergaben, daß die supraleitende Phase einen sehr schmalen homogenen Bereich besitzt. Eine genaue Einhaltung der Stöchiometrie war bei der Herstellung einphasigen Pulvers von größter Bedeutung /Schu 89/.

Um den Einfluß des Kupferanteils zur Bildung kupferreicher Phasen wie $Y_2Ba_4Cu_7O_{14}$ und $YBa_2Cu_4O_8$ bei hohem Sauerstoffdruck zu untersuchen, wurde das supraleitende Pulver mit Kupferoxid gemischt im Molekülverhältnis

$$1 \quad YBa_2Cu_3O_{7-x} \quad + \quad 1 \quad CuO \quad .$$

Diese Pulvermischung wurde zu Preßlingen uniaxial gepreßt und in einer gasdichten Duranglaskapsel mit Gold-Pufferung verdichtet.

Zusammensetzung 1 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ + 1 CuO				
HIP-Druck	Temperatur	Abkühlrate	Ausgangs dichte	Dichte nach HIP
40 MPa	950°C	10 K/min	3,817g/cm³	5,816g/cm³
80 MPa	950°C	10 K/min	3,838g/cm³	5,857g/cm³

Tabelle C10: Parameter zur Verdichtung der Pulvermischung $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ +CuO sowie die Ausgangs- und Enddichten der Proben.

Die Parameter der HIP-Behandlung sind der Tabelle C10 zu entnehmen. Die Dichtesteigerung der Pulvermischung ist wesentlich größer als bei reinem 1-2-3 Pulver, da die Ausgangsdichte der Pulvermischung niedriger ist. Dies zeigt, daß Reaktionen während des Heißisostatischen Pressens stattgefunden haben.

An den Gefügeaufnahmen nach Abb. C6.22 und Abb. C6.23 sind die feinkörnigen, kristallinen Strukturen zu erkennen. Der Einfluß des maximalen HIP-Druckes scheint auch hier gering zu sein. Die Kristallgrößen variieren sehr von einigen µm bis zu 40 µm in der Länge. Plattenförmige große Kristalle und lange Quader sind typische Kristallformen.

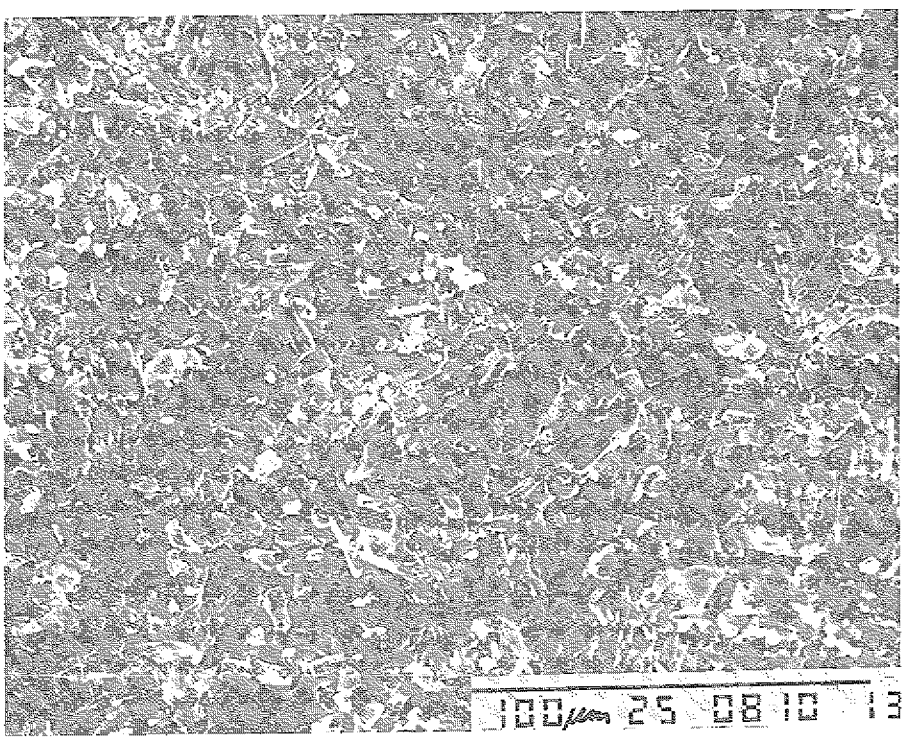


Abb. C6.22: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Bruchfläche nach dem Heißisostatischen Pressen in Duranglaskapsel mit einem maximalen Preßdruck von 40 MPa

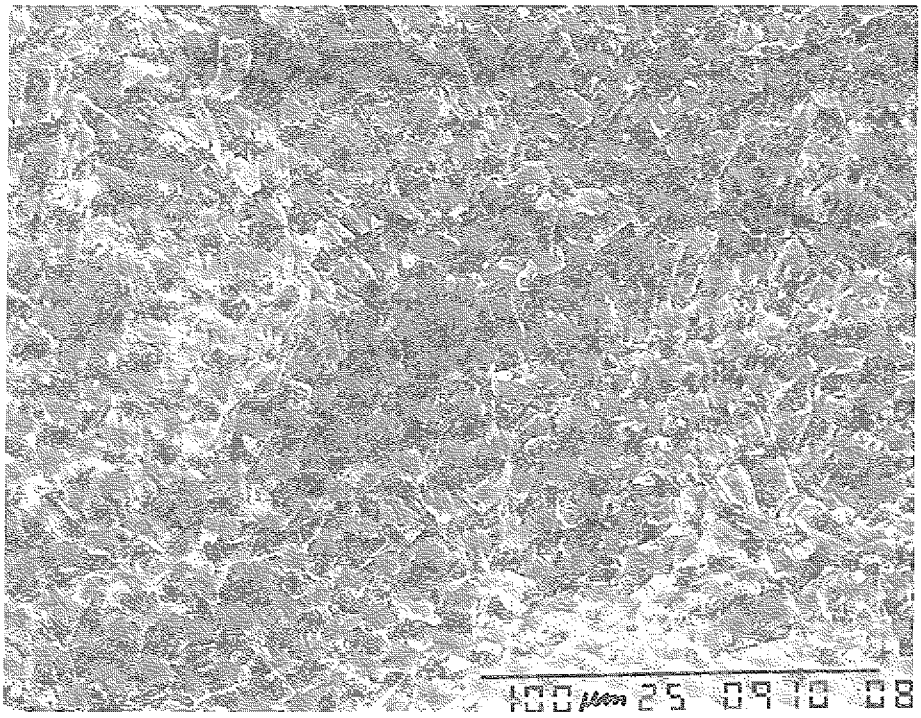


Abb. C6.23: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Bruchfläche nach dem Heißisostatischen Pressen in Duranglaskapsel mit einem maximalen Preßdruck von **80 MPa**

Anhand der Röntgenstrukturanalyse kann die Phasenreinheit des Materials bewertet werden Abb. C6.24 und Abb. C6.25. In der Abb. C6.24 sind die Intensitäten des Röntgendiffraktogramm nach der HIP-Behandlung bei 40 MPa Maximaldruck und in Abb. C6.25 nach 80 MPa Maximaldruck gezeigt Die Reflexionen hoher Intensität bei 42° = 2theta und 46° = 2theta weisen auf Kupferoxidanteile hin, die nicht vollständig mit dem 1-2-3 Supraleiter reagiert haben. Weiterhin deuten die Intensitäten zwischen 25° - 40° = 2theta auf die kupferreiche Phase $Y_2Cu_2O_5$ hin.

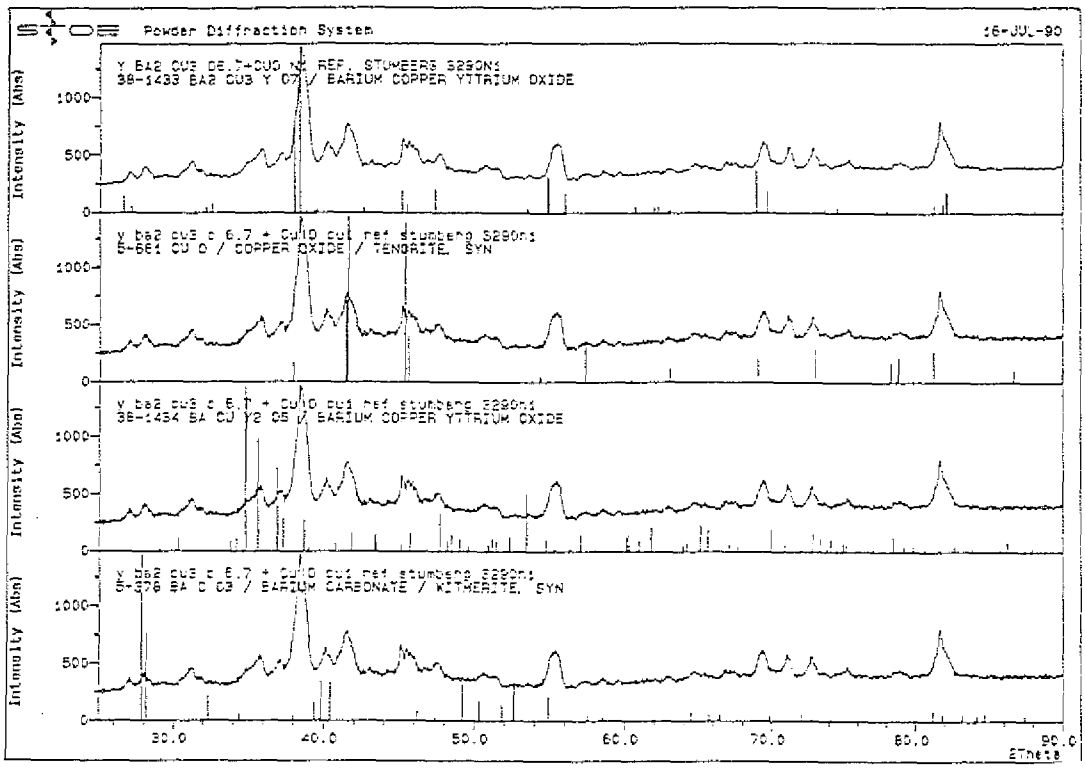


Abb. C6.24: Röntgendiffraktogramm der Pulvermischung mit dem Verhältnis $YBa_2Cu_3O_{7-x}$:CuO von 1:1, gehippt in Duranglaskapsel mit einem maximalen Preßdruck von 40 MPa und den Balkendiagrammen einiger benachbarter Phasen im System Y-Ba-Cu-O (erstellt am ZCH der KFA)

Dennoch ist ein großer Anteil nach drei Stunden Haltezeit und 950°C von der perovskitischen Kristallstruktur des Supraleiters $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. Ein Peak bei 40° = 2theta kann von einem möglichen Anteil der 1-2-4 Phase kommen nach Übereinstimmung von Untersuchungen von Yamada et al. /Yama 89/.

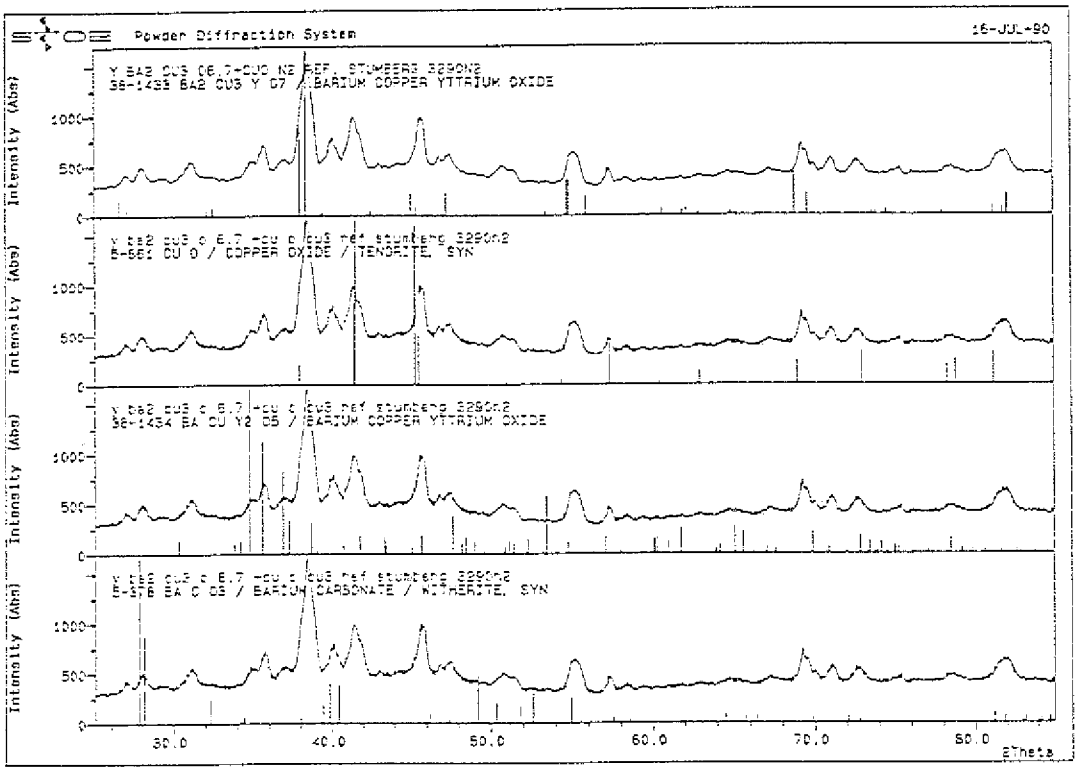


Abb. C6.25: Röntgendiffraktogramm der Pulvermischung mit dem Verhältnis $YBa_2Cu_3O_{7-x}$:CuO von 1:1, gehippt in Duranglaskapsel mit einem maximalen Preßdruck von 80 MPa und den Balkendiagrammen einiger benachbarter Phasen im System Y-Ba-Cu-O (erstellt am ZCH der KFA)

7. HIP- Kapseltechnik beim Supraleiter Bi Sr Ca Cu O

Der Supraleiter der folgenden Zusammensetzung wurde von K.Fischer et al. am Institut für Festkörperforschung (IFF) der KFA hergestellt:

$$Bi_{1,80}Sb_{0,05}Pb_{0,40}Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+/-x}$$

Bei der Messung des Widerstandes in Abhängigkeit der Temperatur R(T) wurde eine maximale Sprungtemperatur von $T_c(0)$= 114 K erreicht.
Durch eine Sinterbehandlung unter Normalatmosphäre (p_{O_2} = 21 kPa) bei 830°C konnte dieser Supraleiter in Gegenwart von Blei als Flußmittel hergestellt werden. Dieses Flußmittel verbessert die Bildung der Kristallite und fördert die Homogenität. Das Blei wird als Oxid mit steigender Sinterzeit oder bei höherer Sintertemperatur ausgetrieben. Ungefähr $Pb_{0,25}$ geht über die Gasphase verloren, so daß die folgende Zusammensetzung entsteht:

$$Bi_{1,8}Sb_{0,05}Pb_{0,15}Sr_2Ca_2Cu_3O_{10-x}$$

Geringe Anteile von Antimon, die im Kristall noch gelöst werden, erhöhen die Sprungtemperatur des Supraleiters.

Das stark poröse Gefüge besteht aus einer regellosen Anordnung von plattenförmigen Mischkristallen. Der Anteil an freien Oberflächen zum Porenraum hin ist groß gegenüber dem Anteil an Korngrenzen untereinander. Hierdurch wird die Stromtragfähigkeit maßgeblich begrenzt. Bei der Herstellung konnten drei Phasen mit den Srungtemperaturen $T_c(0)$ von 114 K, 110 K (2223) und 86 K (2212) unterschieden werden /Fisc 89/ /Roje 89/.

Zur Verdichtung des porösen Supraleiters bieten sich zwei verschiedene Methoden an.

Kaltisostatische Verdichtung

Zum einen kann das Material kaltisostatisch verdichtet werden. Die Probe wird in einem Fingerling aus Gummi evakuiert. Anschließend kann es bei 200 MPa oder 400 MPa kaltisostatisch verdichtet werden. Der Druck wird mit 100 MPa/min erhöht. Nach einer Haltezeit von 5 Minuten wird der Druck mit 30 MPa/min gesenkt. Die Dichte nach dem Sintern betrug 47.7% bzw. 48,4% der theoretischen Dichte. Nach dem kaltisostatiscen Pressen (CIP) wurde die Dichte auf 75,5% bzw. 82,7% der TD erhöht.

Nach dem Versuchslauf mit 200 MPa konnte mit der 4-Punkt-Messung kein supraleitender Strom im polykristallinen Material gemessen werden. Nach dem Versuchslauf mit 400 MPa war eine Widerstandskurve gemessen worden, die eine Sprungtemperatur von 90 K aufwies.

Das verdichtete Material wird bei 830°C, 3 Stunden nachgetempert, um die Kontaktbereiche zwischen den Körnern zu verbessern. Hiernach wurde eine Sprungtemperatur von 102 K gemessen. Nach vier Tagen bei 830°C wurde eine Sprungtemperatur von $T_c(0)$=108 K festgestellt. Die Korngrenzenfehler sind über Diffusionsprozesse verringert worden.

CIP Ergebnisse	Probe I	Probe II
Dichte vor CIP	47.7%	48,4%
CIP Druck	200MPa	400MPa
Dichte nach CIP	75,5%	82,7%
$T_c(0)$ nach CIP	———	90 K
$T_c(0)$ nach 3 Std. tempern	100,5 K	102 K
$T_c(0)$ nach 4 Tagen tempern	108 K	108 K

Heißisostatische Verdichtung

Zum anderen wird eine Verdichtung mittels Heißisostatischen Pressens erreicht. Versuche an unterschiedlichen Stöchiometrien (z.B. $BISrCaCu_2O_x$) wurden von H.Seino et al. durchgeführt /Sein 89/. Hier wird ein Preßling mit dem Durchmesser von 10mm und einer Höhe von 5mm uniaxial vorgepreßt. In der Kapsel nach Abb. C4.9 wird die Probe nach Evakuieren eingeschlossen. Die Pufferungszone aus Gold verhindert eine Reaktion mit dem Duranglas. Bei Temperatur und Druckanstieg nach Abb. C4.10a wird das Material bei 830°C, 200 MPa und in einer Stunde sowie in 8 Stunden Haltezeit verdichtet. Der Sauerstoffdruck in der Kapsel ist veränderlich, abhängig von dem Verhalten des Bi-Supraleiters und den Parametern nach Abb. C3.1.

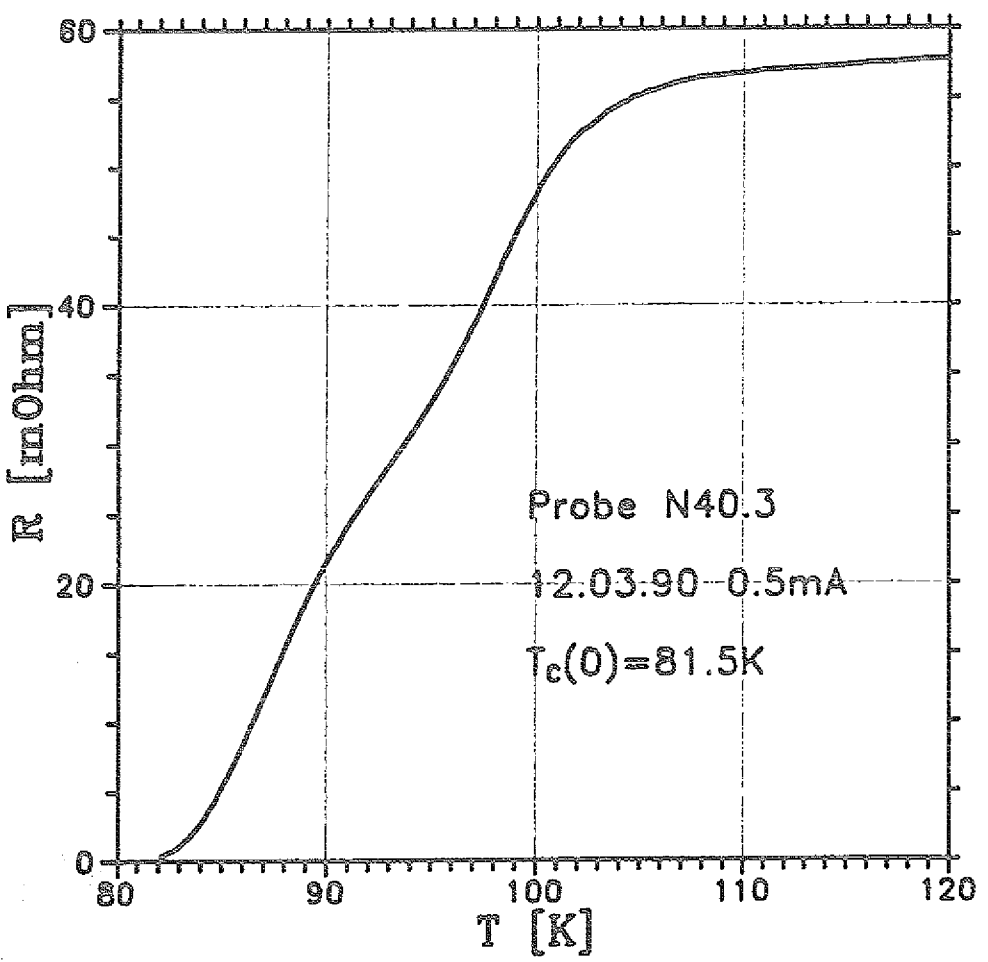


Abb.C7.1: Widerstandskurve des 2-2-2-3 Supraleiters nach dem Heißisostatischen Pressen bei 830°C und 1 Stunde Haltezeit

Anhand der Widerstandskurve wird die Qualität des Supraleitermaterials bewertet.

Parameterstudien mit unterschiedlicher Haltezeit und Temperatur wurden durchgeführt. Die Ergebnisse werden im folgendem beschrieben:

Versuchs Nummer	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Temperatur in °C	710	710	710	710	830	830	830	830
$t_{Haltezeit}$ in Stunden	1	1	15	15	1	1	15	15
HIP-Druck in MPa	200	200	200	200	200	200	200	200
Dichte vorher in % der TD	64,3	70,4	62,3	71,2	59,7	69	60,6	71
Dichte nachher in % der TD	95,4	97,1	92,6	96,1	95	94,1	94,6	96,2
$T_c(0)$ in K	90,5		74,5		81,5		80	
T_c 50% in K	98		88,1		93		91,8	
T_c onset in K	110		106		107		107	
δT_c in K	12		20,8		16		16,5	

Alle Proben hatten nach dem Heißisostatischen Pressen in einer Duranglaskapsel eine Dichte oberhalb von 90% der theoretischen Dichte (TD). Die Proben wiesen einzelne Restporen auf. Eine weitere Dichtesteigerung bei erhöhter Verdichtungstemperatur von 830°C wurde nicht festgestellt. Auch die Haltezeit hatte keinen Einfluß auf die erreichbare Dichte der supraleitenden Keramik.

Ein charakteristischer Widerstandsverlauf ist in Abb C7.2 aufgezeigt. Der Widerstandsabfall weist unterschiedlich steile Bereiche auf. Dies deutet auf Inhomogenitäten im Gefüge des Supraleiters hin. Es haben sich möglicherweise benachbarte Phasen, mit einer niedrigeren Sprungtemperatur, an den Korngrenzen angelagert. Diese sind während des Heißisostatischen Pressens entstanden. Das Verfahren für den 1-2-3 Supraleiter ist nicht direkt übertragbar auf den Wismuth 2-2-2-3 Supraleiter. Anhand der Versuche ist deutlich geworden, daß dieser Supraleiter über das Heißisostatische Pressen bis auf etwa 95% der TD verdichtet werden kann. Gleichzeitig behält das System $Bi_{1,8}Sb_{0,05}Pb_{0,15}Sr_2Ca_2Cu_3O_{10-x}$ seine supraleitenden Eigenschaften. Die elektrischen Eigenschaften konnten bei diesen Versuchen nicht verbessert werden. Der Einfluß des Sauerstoffdruckes ist wesentlich geringer als beim $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ Supraleiter. Die Versuchsreihe bestätigt die Anwendbarkeit des Verfahrens HIP für keramische Supraleiter.

D. Diskussion und Ausblick

Bei den unterschiedlichen erarbeiteten Kapseltechniken kann die verbesserte Ausführung der Duranglaskapsel mit Pufferungszone viele Probleme beim Heißisostatischen Pressen des Supraleiters beseitigen. Die Empfindlichkeit des supraleitenden Systems $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ wird anhand einiger Parameterstudien deutlich. Die Bereiche der Parameterführung sind sehr eng. Der Sauerstoffdruck in der Kapsel sowie der Festkörperdruck auf den Kristall beim Verdichtungsvorgang ist nicht genau zu bestimmen. Gerade bei polykristallinen Materialien sind die Diffusionsgeschwindigkeiten der Elemente Ba, Cu, Y in der Literatur noch wenig bekannt. Die Dynamik der chemischen Reaktionen zu benachbarten Phasen hin ist wenig erforscht. Bei sehr hohen Sauerstoffdrücken und hohen Temperaturen ist die supraleitende Phase $YBa_2CU_3O_{7-x}$ instabil. Einige der benachbarten Phasen konnten in den gehippten Proben nachgewiesen werden.

Eine bei hohem Sauerstoffdruck stabile, supraleitende Phase wurde gefunden /Cava 89/. Das Herstellungsverfahren für die kupferreiche Phase $YBa_2Cu_4O_8$ ist von entscheidender Bedeutung. Es ist bisher jedoch noch nicht gelungen phasenreines polykristallines Material herzustellen. Durch Beimengungen von Calcium wurde ein maximaler Phasenanteil von 90 Gew.-% erreicht /Yama 89/. Es bietet sich an, diese Hochdruckphase $YBa_2Cu_4O_8$ über das Heißisostatische Pressen unter Verwendung reiner Oxide (Y_2O_3, BaO, CuO, CaO) herzustellen. Dabei werden die Sauerstoffdrücke in der gasdichten Kapsel genutzt um bevorzugt den Supraleiter $YBa_2Cu_3O_{8+x}$ herzustellen. Eine orthorhombisch - tetragonale Phasenumwandlung findet nicht statt. Spannungsrisse (Mikrorisse) im polykristallinen Werkstoff werden beim Abkühlen vermieden.

Die Kapseltechnik mit Silber bietet dem Supraleiter einen vorgegebenen Sauerstoffdruck an. Die supraleitende Phase ist in dem angebotenen Sauerstoffbereich stabil. Das selektiv permeable Silber überträgt den Argonpartialdruck auf die Supraleiterprobe. Das polykristalline Material wird über die dichtanliegende Silberkapsel bei hohen Temperaturen isostatisch verdichtet. Zum Teil traten Undichtigkeiten beim Pressen unter hohem Druck auf. Ursache können Spannungsrisse sein, die sich auf der Silberoberfläche während der HIP-Behandlung bilden. Auch werden die Kapselinnenflächen zum teil aufgeschmolzen. Beim Aufheizen löst sich der Sauerstoff sehr schnell von der Probe. Es bildet sich ein erhöhter Sauerstoffdruck in der Kapsel, der durch Diffusion durch die Silberkapselwand langsam verringert wird. Übersteigt der Druck einen bestimmten Wert, so wird das Silber an der Oberfläche im Kapselinnern flüssig. Die effektiv übertragbare Wandstärke verringert sich daher. Kleine Oberflächenrisse können zu Undichtigkeiten führen, die im weiteren Prozeß wieder dicht werden. Durch geeignete Parameterführung ist eine Dichteerhöhung bei relativ niedriger Temperaturen erreichbar. Die durchgeführten Versuche haben die Wirksamkeit und Einsetzbarkeit der Silberkapsel gezeigt.

Sinterversuche bei hohem Sauerstoffdruck bestätigen die starke Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration in der umgebenden Atmosphäre. Deutliche Unterschiede in der Reaktionsfreudigkeit zu benachbarten, nicht supraleitenden Phasen wurden bei Preßlingen und Sinterkörpern nachgewiesen und beschrieben. Die ausgebildeten Kristalle mit hohem Ordnungsgrad strukturieren sich nur zögernd um zu benachbarten Phasen. Amorphe Anteile im Gefüge der Preßlinge sind wesentlich reaktionsfreudiger bei hohen Sauerstoffdrücken und hohen Temperaturen. Es bietet sich an, den Stabilitätsbereich des 1-2-3 Supraleiters in Bezug auf die Elementzusammensetzung der Ausganspulver zu ermitteln. Beispielsweise über einen vermehrten Kupferanteil in den Proben läßt sich der Übergangsbereich zum 1-2-4 Supraleiter im Phasendiagramm bei erhöhtem Sauerstoffdruck untersuchen.

Die vorausgehenden Herstellungsschritte des Supraleiters sind für das Verhalten beim Heißisostatischen Pressen in allen Versuchen von entscheidender Bedeutung. Die chemischen Reaktionen und das Verdichtungsverhalten ist im starken Maße abhängig von der Qualität der vorbereiteten Supraleiterprobe und der Parameterführung beim Heißisostatischen Pressen.

E. Zusammenfassung

Ein reproduzierbares Herstellungsverfahren für den Supraleiter $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ wurde erprobt und festgelegt, um eine gleichbleibende Qualität bei allen folgenden Untersuchungen als Ausgangsbasis zu erhalten. Der Supraleiter wurde in der Heißisostatischen Presse in Pulverform, als Preßling und als Sinterkörper eingesetzt. Untersuchungen aus der Literatur als auch eigene Versuche an einer elektronischen Mikrowaage zeigten die starke Abhängigkeit des 1-2-3 Supraleiters vom Sauerstoffdruck. Hochdrucksinterversuche mit Sauerstoff wiesen die Stabilität des Supraleiters bis 40 MPa Sauerstoffdruck nach. Die Supraleiterprobe wird dabei jedoch stark beeinflußt von dem Temperaturbereich, der Abkühlrate und der Elementzusammensetzung. Werden die Größen ungünstig verändert, kommt es zur Bildung benachbarter, nicht supraleitender Phasen.

Beim Verdichten in einer Kapsel wurde das Verhalten des 1-2-3 Supraleiters getestet. Die Dichte des porösen Supraleitermaterials konnte von 60%, 70% und 80% der theoretischen Dichte (TD) bis annähernd 100% der TD gesteigert werden. Versuche mit einer Kapsel aus Kupfer konnten den Sauerstoffverlust des Supraleiters nicht verhindern, da sich Risse in der Oberflächenoxidhaut der Kupferkapsel bildeten und der Sauerstoff mit dem Kupfer reagierte. In einer gasdichten Glaskapsel kann der Sauerstoff nicht entweichen. Chemische Reaktionen des Supraleiters mit dem Glas wurden über eine chemisch neutrale Pufferungsschicht ausgeschaltet. Das spröde Verhalten des Glases bei Temperaturen bis 680°C machten eine Verdichtung jedoch erst oberhalb 700°C möglich. Es kommt beim Aufheizvorgang zur Sauerstoffabgabe und Gasverteilung im gesamten freien Volumen des Kapselinneren. Beim Verdichten gelangt nur ein Teil des Sauerstoffs wieder zum Supraleiter. Kleinere Gasvolumina im oberen und unteren Teil der Kapsel werden abgeschnürt und fehlen später dem Supraleiter. Einige Parameterstudien zeigten den engen Zusammenhang zwischen der supraleitenden 1-2-3 Phase, dem Sauerstoffdruck, der

Druckanstiegsgeschwindigkeit, der Temperaturabfallgeschwindigkeit und der Qualität des Ausgangsmaterials (Phasenreinheit, Elementzusammensetzung, Dichte). Dabei wurden Dichten bis nahe an 100% der TD erreicht. Geringe Mengen an benachbarten Phasen lagerten sich jedoch an den Korngrenzen an, wodurch trotz der vermehrten Kontaktstellen der Körner untereinander keine Verbesserung der supraleitenden Eigenschaften erreicht wurden.

Durch den Einsatz von Silber als Kapselwerkstoff und einem Argon-Sauerstoff-Gasgemisch im HIP-Behälter konnte der Sauerstoffdruck in der Kapsel gesteuert werden. Zudem ist eine Verdichtung schon ab 400°C möglich. Der Supraleiter wurde über den gesamten Prozeß stabil gehalten. Die Supraleitung bei 77 K nach dem Schwebeversuch demonstriert die gute Eignung der Silberkapsel. Die langsamen Permeationszeiten für Sauerstoff bei Temperaturen von 400°C bis 600°C erfordern eine genaue Parameterführung beim Hippen. Undichtigkeiten durch teilweises Aufschmelzen der Innenwandung und Spannungsrisse können durch langsame Prozeßführung eingeschränkt werden.

Die folgende Abb. E1 zeigt einen Überblick der Kapseltechniken zur Verdichtung des Supraleiters $YBa_2Cu_3O_{7-x}$

Versuche mit dem $Bi_{1,8}Sb_{0,05}Pb_{0,15}Sr_2Ca_2Cu_3O_{10-x}$ Supraleiter demonstrierten die gute Eignung des Heißisostatischen Pressens in einer Glaskapsel. Auch hierbei muß die Parameterführung auf den zu verdichtenden Werkstoff genau abgestimmt werden.

Das Heißisostatische Pressen bietet eine alternative Möglichkeit der Verdichtung keramischer Supraleiter. Abhängig vom Supraleitersystem und der Kapseltechnik müssen die Parameter in engen Grenzen gesteuert werden. Dies macht eine vermehrte Entwicklungsarbeit erforderlich um dichte, phasenreine und homogene Supraleiterkeramiken herzustellen. Das Heißisostatische Pressen erfordert aufwendige Entwicklungsarbeit und eine

viel feinere Prozeßüberwachung um einen hochdichten, hochfesten Supraleiter hoher Stromtrgfähigkeit aus den geschilderten Gründen zu erhalten. Mehr Erfolg verspricht beim gegenwärtigen Zeitpunkt der Technik das System Bi-Sr-Ca-Cu-O.

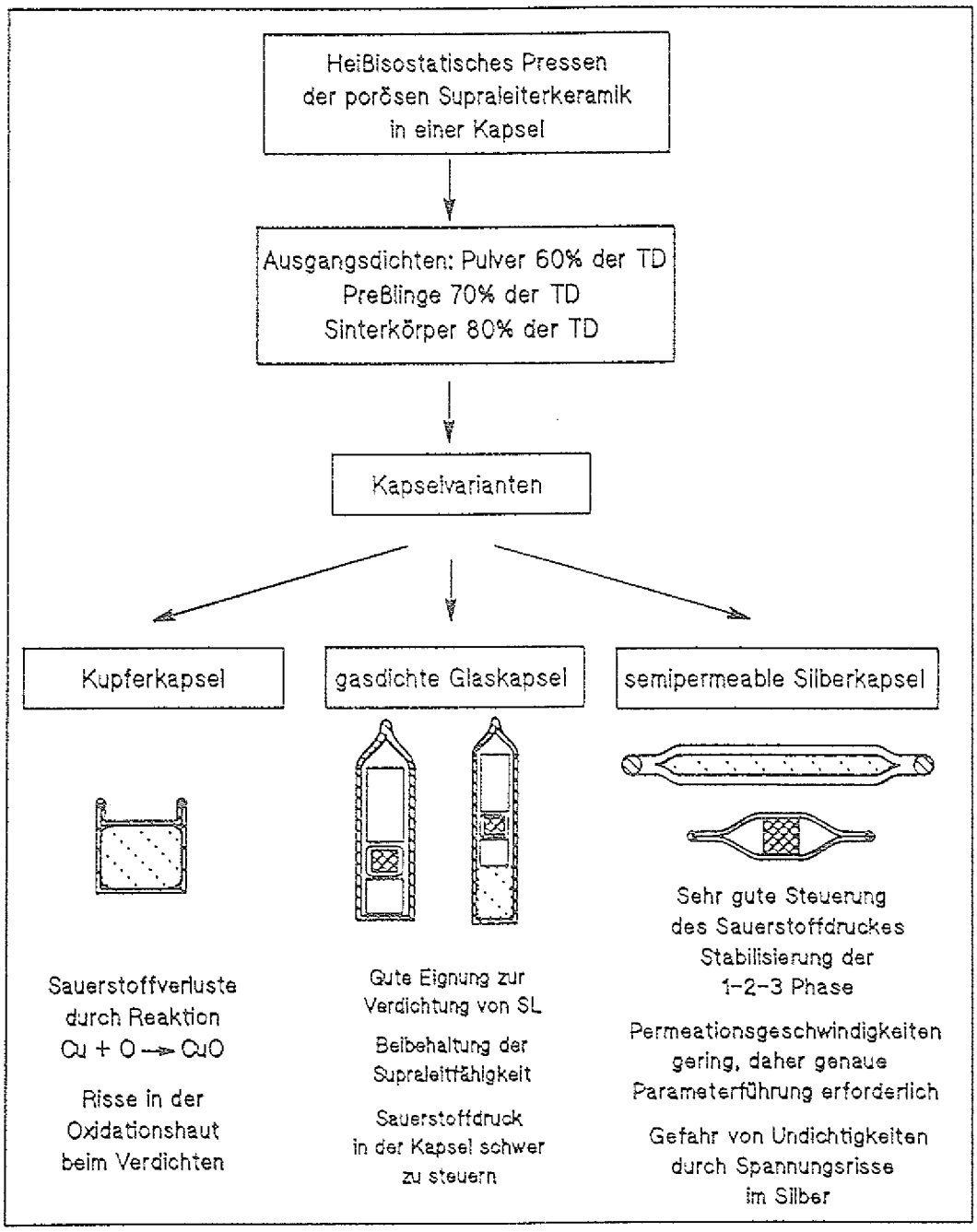


Abb. E1: Kapseltechniken zur Verdichtung des Supraleiters $YBa_2Cu_3O_{7-x}$

F. Literaturverzeichnis

/Abri 57/ A.A.Abrikosov, Zh.Eksp.Teor.Fiz.32, 1442(1957);JETP 5,1174(1957).

/Apfe 87/ I.Apfelstedt, R.Flückiger, H.Küpfer, R.Meier-Hirmer,W.Schauer, H.Wühl, ITP,KfK-Nachr. Jahrg.19, 3187 S.130-137, 1987

/Ashb 74/ M.F.Ashby:"First Report of Sintering Diagram, Acta Metallurgica, Vol.22, March 1974.

/Ashb 87/ M.F.Ashby, Operating manual for HIP 487 (Sept.1987)Cambridge University, Engineering Department,Trumpington Street, Cambridge CB2 1PZ,U.K.

/Bake 68/ E.H.Baker, M.J.Taluktar, Inst.Mining Met.Trans.,C77 (1968) 128/133

/Bard 57/ J.Bardeen, L.N.Cooper and J.R.SchriefferPhys.Rev. 108, 1175 (1957)

/Bedn 86/ Bednorz,J.G.; Müller,K.A.:Z.Phys.B64 (1986) 189

/Bern 88/ S.Bernik et al., Jozef Stefan Institut,Lubljana, Jugoslavia,"Bulk Materials, Shaping and Prospects for Applicatons", Symposium DGM, High Temperature Superconductor. Structure and Mikrostruktur. Bad Nauheim, April 21-22, 1988.

/Beye 87/ R.Beyers et al., Appl.Phys.Lett. 51(8) August 1987, pp.614-616

/Bohs 88/ M.Bohsmann et al., MPI-Stuttgart,"Bulk Materials, Shaping and Prospects forApplicatons", Symposium DGM, High Temperature Superconductor. Structure and Mikrostruktur.Bad Nauheim, April 21-22,1988.

/Bord 88/ P.Bord et al., Nature Vol.334,18 August 1988,pp.596-598.

/Buch 88/ H.P.Buchkremer et al., Jahresbericht 1987/88 der Kernforschungsanlage Jülich GmbH.

/Buck 87/ W.Buckel, Phys.Bl.43 (1987) Nr.2

/Buck 54/ W.Buckel, R.Hilsch, Z.Physik 138, 109 (1954)

/Boro 86/ Janine C.Borofka et al., Metall Powder Report, Vol.41,No.10, October 1986.

/Boye 86/ C.B.Boyer, The Evolution of HIP, Metall Powder Report, Jan. 1986, p.75-78.

/Brab 88/ V.A.M.Brabers et al., Mat.Res.Bull. Vol.23, pp.197-207, 1988,

/Cava 89/ R.J.Cava et al., Physica C 159,372(1989)

/Chen 87/ Chen et al., University Michigan Ann Arbor, Advanced Ceramics 8/1987

/Dahl 88/ W.Dahl et al., Institut für Eisenhüttenkunde der RWTH Aachen, Materialsammlung zum Praktikum Werkstoffkunde, Auflage WS 1988

/Deav 61/ B.S.Deaver Jr., W.M.Fairbank. Phys.Rev.Lett.7, 43 (1961).

/Dete 77/ Hans Determann und Friedrich Lepusch, Das Mikroskopund seine Anwendungen, Leitz-Werke GmbH, Liste Nr. 519-69c, 1977

/Diet 87/ M.R.Dietrich, KfK Nachr. Jahrg.19, 3/87 S.151

/Ding 87/ T.R.Dinger, T.K.Worthington, W.J.Gallagher, R.L.Sandstrom, Phys.Rev.Lett., Vol58 Nr.25, S.2687 (1987)

/Doll 61/ R.Doll, M.Näbauer, Phys.Rev.Lett.7, 51(1961).

/Eich 62/ Eichnauer und Müller, Z.Metallkunde, Bd52 (1962)H.5

/Engl 87/ E.M.Engler et al., Superconductivity above Liquid Nitrogen Temperature: Preparation and Properties of a Family of Perovskite-Based Superconductors, J.Am.Chem.Soc.,Vol.109,,No.9,p.2848-49,1987.

/Erme 82/ D.Ermel, Isostatisches Pressen und seine Anwendungsmöglichkeiten, Autoclave Engineers Europe GmbH/Langgöns FRG

/Eßma 67/ U.Eßmann, H.Träuble, Phys.Lett. 24A, 526(1967)

/Glas 88/ Glaswerk Wertheim GmbH, Informationsblätter (Preisliste '88/89)

/Fisc 87/ G.Fischer and M.Schober, Superconductor Research Pace Quickens, Ceramic Bulletin, Vol.66,No.7, p.1987-92,1987

/Fisc 89/ K.Fischer,A.Rojek,S.Thierfeldt,H.Lippert and R.R.Arons,"Tracking the Formation of 2223 BiSrCaCu Oxygen Compounds by Resistivity and Suszeptibility Measurements Reaching $T_c(0)=11K$", Physica C 160, 466-470 (1989)

/Frei 87/ P.P.Freitas and T.S.Plaskett, Physical Review B, Vol.36, No.10, 1.Oct.1987, pp.5723-5726

/Gall 87/ P.K.Gallagher et al., Mat.Res.Bull. 22 (1987) pp.995-1006, 1987

/Gall 87a/ P.K.Gallagher, Thermoanalytic Measurements, Advanced Ceramis Materials, Vol.2, No.3B Special Issue, 1987, pp.632-639

/Garl 88/ M.M.Garland, J.Mat.Res.3(5), Sept/Oct 1988, p830-831.

/Gins 50/ V.L.Ginsburg, L.D.Landau, Zh Eksp, Teor.Fiz.20, 1044(1950)

/Gmel 71/ Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Verlag Chemie-GmbH-Weinheim/Bergstrasse-1971

/Gore 88/ K.C.Goretta et al., Calcination of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ Powder Argonne National Laboratory, Argonne, IL 60439,USA, July1988

/Gree 88/ L.H.Green et al., Red Bank, USA "Bulk Materials, Shaping and Prospects for Applicatons", Symposium DGM, High Temperature Superconductor. Structure and Mikrostruktur, Bad Nauheim, April 21-22, 1988.

/Hans 58/ Max Hansen et al., Constitution of binary alloys, Mc.Graw-Hill company, USA, 1958

/Haya 90/ S.Hayashi et al., ICMC'90 Topical Conference High-temperature Superconductors Materials Aspects, May 1990, Garmisch Partenkirchen, FRG

/Haze 89/ R.M.Hazen, Kelvin90, ISBN 3-524-69085-8

/Hege 88/ G.Heger, Kernforschungszentrum Karlsruhe, "Bulk Materials, Shaping and Prospects for Applicatons", Symposium DGM, High Temperature Superconductor. Structure and Mikrostruktur. Bad Nauheim, April 21-22, 1988.

/Hein 88/ K.Heine et al., Vakuumschmelze AG, Hanau "Bulk Materials, Shaping and Prospects for Applicatons", Symposium DGM, High Temperature Superconductor. Structure and Mikrostruktur. Bad Nauheim, April 21-22, 1988.

/Hend 89/ B.C.Hendrix et al., Proc. TMS Symposium on High Temperature Superconducting Oxides: Processing and Properties, Las Vegas,27-28 Feb. 1989

/Herm 88/ Hermann et al., Journal of Applied Physics, Vol.64, (10) 1988, pp.5051

/Hoen 88/ H.E.Hoenig et al., Siemens AG, Erlangen, "Bulk Materials, Shaping and Prospects for Applicatons", Symposium DGM, High Temperature Superconductor. Structure and Mikrostruktur. Bad Nauheim, April 21-22, 1988.

/Huno 89/ D.Hunold, Erprobung eines In-Situ HIP-Dilatometers, Studienarbeit KFA-IRE-E 1989.

/Ikum 88/ Yasuro Ikuma and Susumu Akijoshi, Diffusion of Oxygen in $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, J.Appl.Phys. 64(8), 15.Oct.1988,pp.3915

/Ilsc 82/ Ilschner,B.: Werkstoffwissenschaften, Springerverlag 1982.

/Iqba 88/ Z.Iqbal, F.Reidinger, A.Bose, N.Capollini, H.Eckhardt, B.L.Ramakrishna and E.W.Ong, Mat.Res.Soc.Symp.Proc., 99,907(1988)

/Järv 88/ R.J.O.Järvinen et al., "The effekt of added impurities on bulk Y-Ba-Cu-O", Physica C 153-155 (1988) 882-883.

/Jin 90/ S.Jin et al.(AT&T Bell Lab.)Synthesis and Properties of the $YBa_2Cu_4O_8$ Superconductor, Physica C 165 (1990) 415-418

/Jost 57/ W.Jost, "Diffusion" Verlag Duetrich Steinkopff (1957), Darmstadt

/Jose 62/ B.D.Josephson, Phys.Rev.Lett.1, 251(1962).

/Karp 89a/ J.Karpinski,E.Kaldis,S.Rusiecki,B.Bucher, Nature 336 (1989), 129.

/Karp 89b/ J.Karpinski, E.Kaldis, S.Rusiekie, J.Less common Metals 150 (1989) 207

/Karp 89c/ J.Karpinski,et al.,Physica C 160,449(1989)

/Kees 32/ W.H.Keesom, J.A.Kok, Comm.Leiden 221(1932).

/Keve 83/ Users Manual Kevex Analyst 8000 Microanalyser, Kevex Corporation, 1101 Chess Drive, Forster City, Ca 94404, USA, 1983

/Kino 88/ K.Kinoshita, A.Matsuda, T.Ishii, N.Suzuki, H.Shibata, T.Watanabe and T.Yamada, Jap.J.Appl.Phys.,27,L795 (1988)

/Kisl 90/ P.S.Kisly et al.,Institut for Superhard Materials of the UkrSSR Ac. Sci., Kiev, Abstract ICMC'90 Topical Conference,May 9-11, 1990, DGM, D-6370 Oberursel.

/Kita 87/ Koichi Kitazawa et al., Jap.J.App.Phys., Vol.26, No.12, Dec 1987, pp. L1979-L1981.

/Kohl 89/ H.Kohlstedt, Dissertation im Fachbereich Physk der Gesamthochschule Kassel, im Juni 1989.

/Kola 89/ H.Kolaska et al., Powder Metallurgie International, Vol.21, No.1, 1989.

/Kräh 87/ K.Krähling, Jül.Bericht Nr.2124, KFA Jülich, April 1987

/Kram 90/ M.J.Kramer et al., Ames Lab., Ames, IA 50011, USA Abstract ICMC'90 Topical Conference, May 9-11, 1990, DGM, D-6370 Oberursel.

/Krek 90/ T.Krekels,G.van Tendeloo, S.Amelinckx, D.M.Leeuw and M.deKraan, "Planar defects in $YBa_2Cu_4O_8$" Universiteit Antwerpen(RUCA), Groenenborgerlaan 171, B-2020 Antwerp.

/Kuma 88/ Binod Kumar et al., Journal of Materials Science Vol. 23, (1988) pp.3879-3883.

/Lark 90/ Hans T. Lark, Motortechnische Zeitschrift 51 (1990)6 Seite 258-262.

/Lehn 87/ W.Lehnhäuser, Technisch Physikalische Prüfinstitut der nichtmetallisch-anorganischen Werkstoffe, Fachhochschule Rhld.-Pfalz, Rheinstr.56, 5410 Höhr-Grenzhausen

/Liu 88/ W.P.Liu et al., Institut für Metallkunde und Metallphysik, TU Clausthal, "Bulk Materials, Shaping and Prospects for Applicatons", Symposium DGM, High Temperature Superconductor. Structure and Mikrostruktur. Bad Nauheim, April 21-22, 1988.

/Mann 88/ J.Mannhart et al., "Critical Currents in [001] Grains and across Their Tilt Boundaries in $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ Films" Phy.Rev.Lett., Vol.61,No.21, 21 Nov. 1988, pp2476-2479.

/McCa 88/ R.W.McCallum et al., Adv.Ceram.Mat.2 (1988)pp.388

/Mei 88/ Y.Mei et al.,J.Appl.Phys.64(5) 1.Sept.1988, pp.2533

/Meis 33/ W.Meissner und R.Ochsenfeld, Naturwiss.21, 787(1933).

/Meuf 88/ P.Meuffels, B.Rupp, E.Pörschke, Physikca C 156(1988)441-447.

/Meye 68/ Klaus Meyer, "Physikalisch-chemische Kristallographie", VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leibzig 1968

/More 88/ C.Moreau et al., "Interaction of Plasma-Sprayed $YBa_2Cu_3O_x$ Coatings with alumina substrates", Surface and coatings technology, 37(1998) 305-314.

/Mori 88/ A.Morimoto et al., Jap.J.Appl.Phys., Vol. 27, No. 3, March 1988, pp. L407-L410

/Morr 90/ D.Morris, mündliche Mitteilung, ICMC'90 TopicalConference, May 9-11, 1990, DGM, D-6370 Oberursel.

/Morr 89a/ D.Morris et al., "Conversion of 124 into 123+CuO: microstructure and phase diagram" Material Research Society Fall Meeting, Boston, MA, Late News Session, November 27, 1989.

/Murr 87/ L.E.Murr et al., Metall Matrix High-Temperature Superconductor , Advanced Material + Processes inc., Metall Progress 10/87,P.37-44,1987.

/Obry 87/ H.M.O'Bryan, P.K.Gallagher, Adv.Ceram.Mater.2 (3B)(1987)640.

/Obry 88/ H.M.O'Bryan et al., Journal of Material Research, Vol. 3, No. 4, Jul/Aug. 1988

/Olse 87/ J.L.Olsen, P.W.Egolf, Swiss Chem 9(1987) Nr.6a.

/Ondr 86/ Gerhard Ondracek: Werkstoffkunde,2.neubearb. Auflage: Sindelfingen,Expert Verlag 1986.

/Onne 14/ H.K.Onnes, Comm. Leiden, 140b,c und 141b (1914).

/Park 88/ J.S.Park et al., Mat.Res.Soc.Symp.Proc. (Man F. Yan), 99, 567 (1988)

/Pass 87/ H.Passing Philips, Aachen, Persönliche Mitteilung Dez.87.

/Pete 89/ G.G.Peterson, et al., J.Mat.Res. 3(4) Jul/Aug1988, pp.605

/Poep 88/ R.Poeppel et al., persönliche Mitteilung, Argonne National Laboratories, Argonne, ILL USA

/Port 87/ L.Porter et al., Argonne National Laboratory, USA, Inorg. Chem. 1987, 26, 1645-46

/Rama 72/ T.A.Ramanarayanan, R.A.Rapp, Metallurgical Transaction, Vol3, Dec 1972

/Rick 66/ H.Rickert, R.Steiner, Z.physik.Chem.Neue Folge, Bd.49, Heft 3/4

/Riet 87/ H.Rietschel, Phys.Bl.43 (1987)Nr.9, S362.

/Römp 89/ H.Römpp: Chemie Lexikon, 8.Auflage, Verlag Thieme Stuttgart, 1989.

/Roje 89/ A.Rojek,K.Fischer,S.Thierfeldt,R.R.Arons and W.Zinn,"115 K Superconductivity in Bi-Pb-(Ag,Nb,Sb)-Sr-Ca-Cu-O Systems", Solid State Commun. 72(1), 113-116 (1989)

/Roth 88/ R.S.Roth et al., Phase equilibria in the system Ba-Y-Cu-O-Co_2 in Air , Research update, 1988, Ceramic supersonductors, M.F.Yan, American Ceramic Society Inc, Westerville, Ohio, USA

/Rout 90/ J.L. Routbort et al.,Argonne National Lab.-MCD, Ill.,USA, Abstract ICMC'90 Topical Conference, May 9-11, 1990, DGM, D-6370 Oberursel.

/Rupp 88/ Bernhard Rupp, Forschungszentrum Jülich KFA-IFF, persönliche Mitteilung, Jan.1988

/Schn 87/ L.F.Schneemeyer, J.V.Waszczak, T.Siegrist, R.B.van Dover, L.W.Rupp,B.Battlogg, R.J.Cava and D.W.Murphy,"Superconductivity in $YBa_2Cu_3O_7$ Single Crystals", Nature 328.601 (1987)

/Scho 88/ Schott-Ruhrglas GmbH, Bayreuth, Informationsblätter ("Technische Gläser" Produktinformation Nr.4000id) 1988

/Schu 89/ K.Schulze, G.Müller, M.Aslan, MPI Stuttgart, Zwischenbericht (Dez 87 bis April 89) Mai 1989

/Seil 80/ H.Seilsdorfer,G.Moser, Die Heißisostatische Preßtechnik(HIP),Metall Heft 10, 34 Jahrgang 1980.

/Sein 89/ Hiroshi Seino, Kozo Ishizaki and Masasuke Takata, Japanese Journal of Applied Physics, Vol.28,No.1,January,1989,pp.L78-L81

/Shaw 89/ T.M.Shaw et al., Journal of Material Research, 4, 248 (1989)

/Shi 86/ Shi et al., Journal of Applied Physics 64 (4) pp.1986

/Shi 88/ D.Shi, D.W.Capone II, K.C.Goretta, K.Zhang, G.T.Goudey, A Time-Temperature-Transformation Diagram for the Orthorhombic to Tetragonal Phase Transition in $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, Argonne National Laboratory, Argonne, IL 60439, 1988.

/Shi 88a/ D.Shi et al., Materials Letters, Vol.6, No.7, April 1988 pp.217-221

/Spec 88/ E.D.Specht et al., Oak Ridge National Lab., USA, Physical Review B, Vol.37, No.13, 1988 pp.7426-34

/Stei 87/ H.Steinfink et al., Identification and Structural Implications of the 90K Superconducting Phase, J.Am.Chem.Soc., Vol.109,No.11,p3348-53,1987.

/Stre 88/ F.H.Streitz et al., Superconducting Au-$YBa_2Cu_3O_7$ composites, Appl.Phys.Lett 52 (11) 14.March 1988, pp.927-929

/Stöv 89/ D.Stöver, H.P.Buchkremer, R.Hecker, A.W.von Stumberg, 12. Internationales Plansee Seminar, May 8-12, 1989 Reutte, Austria, Proceedings,Volume 1 pp. 707-715

/Stöv 90/ D.Stöver, A.W.von Stumberg, H.P.Buchkremer, R.Hecker High Temperatur-High Pressure, 1990, Vol.22 pp.43-50

/Stum 89/ A.W.von Stumberg, et al., J.Appl.Phys.66(5) Sept.1989, pp.2079

/Suzu 89/ Y.Suzuki et al., Appl.Phys.Lett. 54 (7), 13 Feb.1989

/Taka 87/ K.Takahashi et al., Japanese Journal of Applied .Physics.,Vol.26, No.12, Dez 1987

/Take 87/ Shunji Takekawa and Nobuo Iyi, Japanese Journal of Apllied Physics, Vol.26, No.5, May 1987, pp.L851-853

/Tend 87/ G.van Tendeloo,H.W.Zandbergen,S.Amelinckx Sol. State Comm. 63(1987), 389.

/Tien 89/ J.K.Tien et al., Proc.TMS Symposium on High Temperature Superconducting Oxides: Processing and Properties;Las Vegas, 27-28 Feb. 1989.

/Ullm 88/ Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie (Analytische Verfahren),4.Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, 1988

/Wenn 90/ L.Wenning, Promotion KFA-Jülich 1990

/Wilh 88/ Fa. Hoechst, Erlangen, Dr. Wilhelm, persönliche Mitteilung 1988.

/Wols 87/ G.Wolschin, Spektrum der Wissensschaft, Dez.1987,S.12

/Wu 87/ M.K.Wu, J.R.Ashburn, C.J.Torng, P.H.Hor, R.C.Meng, L.Gao, Z.H.Huang, Y.Q.Wang and C.N.Chu, Phys.Rev.Lett.58, 908(1987)

/Yeh 88/ N.C.Yeh, K.N.Tu, S.J.Park, C.C.Tsuei Phys.Rev B, Vol.38 (1988) S.7087-7090

/Yosh 88/ Kiichi Yoshiara et al., Jap. J. Appl. Phys., Vol.27, No.8, August 1988, pp.L1492-L1494.

/Zhan 88/ J.Zhang, M.Jang, T.Chen, Mat.Lett.Vol.6, No.11, 12(1988), pp.379

/Zinn 88/ W.Zinn, U.Poppe, H.Wenzel, KFA-IFF Jahresbericht 1988

FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH

KFA

Jül-2464
April 1991
ISSN 0366-0885