Classification
Physics Abstracts
74.70B

Etude de la cinétique d'oxydation des céramiques $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ frittées à basse température

J. M. Heintz, C. Magro et J. P. Bonnet

Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS, Université de Bordeaux I, 351 cours de la Libération, 33405 Talence Cedex, France

(Reçu le 7 novembre 1990, révisé le 5 août 1991, accepté le 30 septembre 1991)

Résumé. — L'étude de la cinétique d'oxydation des céramiques d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ frittées à basse température montre que les faibles J_c obtenus sont pour une part au moins liés à la difficulté de réoxyder complètement ces matériaux du fait de la présence d'une fine couche amorphe aux interfaces solide/gaz. L'étude de la diffusion de l'oxygène au sein de matériaux préalablement carbonatés montre que les carbonates résiduels sont à l'origine de la formation de ces barrières de diffusion.

Abstract. — The study of the oxidation kinetics of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ceramics obtained by a low temperature solid state sintering process has shown that low J_c values are associated to an uncompleted reoxidation due to the existence of a fine amorphous layer at the solid/gas interfaces. The study of the oxygen diffusion in carbonated ceramics has confirmed that residual carbonates originate the formation of diffusion barriers.

Dans le cas des céramiques $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ non texturées il est généralement admis que les courants critiques les plus élevés ($J_c \approx 500 \text{ A.cm}^{-2}$ à 77 K) sont obtenus pour des températures de frittage voisines de 900 °C. Ces matériaux dont la compacité est voisine de 90 %, présentent une microstructure à petits grains et à porosité interconnectée. Un traitement de réoxydation après frittage est susceptible d'améliorer notablement le courant critique.

1. Oxydation des céramiques $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

L'influence de la température de réoxydation sur J_c est illustrée par la figure 1 dans le cas d'une céramique préalablement frittée sous O_2 à 920 °C pendant 2 h, refroidie lentement puis retraitée pendant 24 h. Les valeurs de J_c reportées sur cette figure sont celles déduites des mesures de susceptibilité alternative (modèle de Bean [1]).

Le matériau présentant le courant critique le plus élevé correspond à un traitement réalisé sous oxygène à 500 °C. A cette température de réoxydation est associée une valeur minimale de δ de 0,035 [2]. Compte tenu de l'évolution connue de J_c avec la stoechiométrie en oxygène ($\delta \searrow \rightarrow J_c \nearrow$) cet écart est trop important pour conduire à des valeurs très élevées de courant critique [3].

Fig. 1. — Influence de la température de réoxydation sous O_2 sur le courant critique.
[Influence of the reoxidation annealing temperature on the critical current.]

Bien que la thermodynamique du système $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ indique que δ doit diminuer avec la température, les valeurs de J_c obtenues après 24 h de réoxydation à 400 °C ou 450 °C montrent une détérioration des propriétés électriques. Cette apparente contradiction traduit le fait que l'oxydation est limitée par la cinétique et non par la thermodynamique (au moins au-dessous de 500 °C). La dégradation de J_c résulterait alors simplement de l'homogénéisation du matériau.

Dans le cas de céramiques à porosité interconnectée la vitesse de réoxydation à basse température peut être régie par la diffusion de l'oxygène dans le grain, par la diffusion de l'oxygène aux joints de grains ou par l'existence d'une barrière de diffusion aux interfaces solide/pore associée, par exemple, à la couche amorphe mise en évidence par ailleurs [4].

2. Existence d'une couche amorphe à la périphérie des grains.

Une étude par microscopie électronique en transmission a montré la présence d'une couche amorphe de 5 à 30 nm d'épaisseur aux interfaces solide/pore au sein de la plupart des céramiques d' $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ étudiées (Fig. 2).

La présence de carbone est détectée à ces mêmes interfaces par microscopie Auger. L'origine de cette couche amorphe, est sans doute liée à la présence d'ions CO_3^{2-} mise en évidence par spectroscopie infrarouge au sein de ces mêmes céramiques [5]. Les carbonates

Fig. 2. — Photo de microscopie électronique en transmission d'un pore au sein d'une céramique frittée 2 h à 920 °C (champ noir).

[TEM observation of a pore in a ceramic sintered at 920 °C for 2 hours (dark field).]

résiduels formeraient donc une fine couche amorphe à la périphérie des grains au contact de l'atmosphère.

Par ailleurs, l'étude de la réoxydation de matériaux préalablement carbonatés montre un ralentissement considérable de la cinétique d'échange de l'oxygène avec l'atmosphère (Fig. 3). Il semble donc que les carbonates soient susceptibles de former une barrière de diffusion active au moins à basse température et qui pourrait correspondre à la couche amorphe.

Fig. 3. — Evolution, sous O_2 , de la masse de céramiques frittées puis traitées à 800 °C sous argon/ CO_2 . [Thermogravimetric curves during a second annealing cycle in oxygen of sintered ceramics annealed at 800 °C in Ar/ CO_2 .]

3. Etude de la cinétique d'oxydation de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

3.1 MISE EN OEUVRE EXPERIMENTALE. — Des barreaux de poudre de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Rhône-Poulenc SU57) de dimensions 2 mm × 3 mm × 12 mm ont été frittés deux fois à 920 °C sous O_2 pendant 2 h, puis traités pendant 1 h à 800 °C dans une atmosphère 0,98 Ar-

Fig. 4. — Evolution de la masse d'une céramique au cours d'une réoxydation à 500 °C. [Mass evolution of a ceramic during a heat treatment in oxygen at 500 °C.]

0,02 CO₂. Les échantillons ainsi préparés ont été portés à 700 °C sous O₂ dans une thermobalance (Setaram B70) pendant 15 h. Compte tenu de la rapidité des phénomènes d'oxydation observés à cette température le matériau était alors considéré comme ayant atteint une teneur en oxygène correspondant à celle de l'équilibre thermodynamique. La masse ainsi obtenue et les valeurs de δ rapportées par Gallagher *et al.* [2] ont été utilisées comme référence pour l'exploitation des résultats.

La température était ensuite abaissée brusquement à 650 °C. Les variations isothermes de masse résultant de l'oxydation du matériau ont été enregistrées pendant 20 h. L'opération était ensuite reproduite tous les 50 °C jusqu'à 400 °C. Les variations isothermes de masse observées sont du type de celles montrées à la figure 4 dans le cas d'un palier à 500 °C.

3.2 PARAMÉTRAGE DES COURBES. — Dans le cas d'un matériau homogène la variation, en fonction du temps, de la concentration C d'une espèce selon la direction x de diffusion est donnée par la 2^e loi de Fick :

$$\delta C / \delta t = \delta (\tilde{D} \delta C / \delta x) / \delta x$$

où $\tilde{D}$ est le coefficient de diffusion chimique du matériau.

Des solutions mathématiques ont été proposées par Newman pour modéliser le séchage de solides poreux de formes particulières [6]. Appliquée à l'oxydation d'un oxyde pour un échantillon de forme parallélépipédique de dimension $2a \times 2b \times 2c$, la solution de Newman permet d'accéder au coefficient de diffusion de l'oxygène à partir des variations de masse observées en fonction du temps [7]. Dans le cas d'un matériau inhomogène le coefficient $\mathfrak{D}$ ainsi obtenu est un coefficient de diffusion apparent.

Le paramétrage a été réalisé en utilisant les variations de masse observées pour des temps supérieurs à celui nécessaire à la stabilisation de la température, estimé à 15 mn.

Pour toutes les températures considérées, il existe un domaine de temps relativement long pour lequel l'évolution de $\text{Log}(1 - \Delta m / \Delta m_{\infty})$ est linéaire en fonction du temps. La pente de cette droite permet d'accéder à un coefficient $\mathfrak{D}$ caractéristique du phénomène qui contrôle l'oxydation après des temps supérieurs à 1 h. La relation entre ce coefficient et le coefficient de diffusion chimique $\tilde{D}$ est complexe à établir dans la mesure où une part importante de la prise de poids se produit pendant la stabilisation de la température.

Le paramétrage de ces courbes conduit aux résultats reportés au tableau I.

Tableau I. — *Influence de la température sur le coefficient $\mathfrak{D}$ et sur le rapport entre les gains de masse observés et théoriques.*

[Influence of temperature on $\mathfrak{D}$ diffusion coefficient, and on the theoretical to experimental mass change ratio.]

$T_{\text{palier}} (^{\circ}\text{C})$	$10^9 \mathfrak{D} (\text{cm}^2 \text{s}^{-1})$	$\frac{\Delta m_{\infty} \text{ exp}}{\Delta m_{\infty} \text{ théor}}$
650	2,96	0,736
600	2,83	0,539
550	2,65	0,376
500	2,34	0,279
450	1,95	0,183
400	1,38	0,103

L'examen de ce tableau montre un écart très important entre les gains de masse thermodynamiquement prévisibles et ceux expérimentalement observés. Ce résultat confirme le rôle des carbonates comme inhibiteur d'oxydation.

4. Discussion.

4.1 ASPECT CINÉTIQUE. — L'analogie entre $\mathcal{D}$ et le coefficient de diffusion chimique conduit à tracer la variation de $\text{Log } \mathcal{D}$ en fonction de $1/T$ (Fig. 5). Ces résultats suggèrent l'existence de deux mécanismes. L'un, pour les températures supérieures à 520°C , aurait une énergie d'activation $E_a = 1\,600\text{ cal.mol}^{-1}$, l'autre, observé à plus basse température, correspondrait à $E_a = 5\,500\text{ cal.mol}^{-1}$. Il est bien sûr difficile d'attribuer une signification précise à ces deux valeurs.

Fig. 5. — Evolution de $\text{Log } \mathcal{D}$ en fonction de l'inverse de la température.
[$\text{Log } \mathcal{D}$ versus $1/T$ ($\mathcal{D}$ = chemical diffusion coefficient).]

Fig. 6. — Evolution de la masse pendant la réoxydation à 400°C de deux échantillons frittés respectivement 15 min (2) et 5 h (1) à 920°C .

[Mass evolution during an annealing treatment at 400°C in oxygen of two ceramics sintered at 920°C for 15 mn (2) and 5 hours (1).]

4.2 INFLUENCE DES CARBONATES RÉSIDUELS SUR LA TENEUR EN OXYGÈNE. — Les résultats du tableau 1 montrent clairement qu'au-dessous de 700 °C, la présence de CO_3^{2-} résiduels limite notablement l'aptitude du matériau à la réoxydation. Il sera donc important d'éliminer les traces de carbonates de la poudre de départ et d'éviter les pollutions éventuelles au cours de chacune des étapes d'élaboration.

Par exemple deux échantillons de la même poudre conservée à l'air, et contenant donc des carbonates, frittés sous oxygène à 920 °C pendant respectivement 5 h et 15 min présentent des comportements à l'oxydation sensiblement différents. La figure 6 montre l'évolution avec le temps du gain de masse relatif $(m_t - m_0)/m_0$, de ces échantillons refroidis brusquement de 920 à 400 °C et maintenus sous O_2 pendant 17 h à cette dernière température. Comme toujours, une prise de masse rapide et importante se produit pendant le refroidissement. Elle est sensiblement la même pour les deux échantillons, soit environ 67,6 % de la prise de masse théorique correspondant à l'équilibre thermodynamique (calculée d'après les valeurs de Gallagher *et al.* [2] comme étant 1,55 % de la masse pesée à 920 °C).

En revanche, une différence notable apparaît pendant le palier à 400 °C. L'échantillon fritté pendant 15 min, et donc moins décarbonaté, s'oxyde très faiblement ; après 17 h la prise de masse a augmenté de 1 % de la valeur théorique. L'échantillon fritté pendant 5 h, donc moins riche en carbonate, présente une oxydation plus importante puisque la prise de masse après 17 h est de 5,9 % de la valeur théorique. Dans la mesure où c'est l'échantillon le moins dense et à plus petits grains qui s'oxyde le moins, il paraît raisonnable de considérer que la prise d'oxygène est essentiellement limitée par la persistance de phases carbonatées.

Bibliographie

- [1] BEAN C., *Rev. Mod. Phys.* **36** (1964) 1.
- [2] LINDEMER T. B., HUNDLEY J. F., GATES J. E., SUTTON A. L. Jr, BRYNESTAD J., HUBBARD C. R., GALLAGHER P. K., *J. Am. Ceram. Soc.* **72** (1989) 1775.
- [3] ALFORD N. Mc N., CLEGG W. J., HARMER M. A., BIRCHALL J. D., KENDALL K., JONES D. H., *Nature* **332** (1988) 3.
- [4] HEINTZ J. M., MAGRO C., FROHLICH J., DORDOR P., BONNET J. P., *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **27** (1990) 703.
- [5] HEINTZ J. M., MAGRO C., DORDOR P., BONNET J. P., *J. Less Common. Met.* **164-165** (1990) 1377.
- [6] NEWMAN A. B., *Trans. Am. Inst. Chem. Engr.* **27** (1931) 203.
- [7] BINESTI D., Thèse Université Bordeaux I, n° 13 (1985).