

Получение, структура, свойства

УДК 538.945:539.893

**Т. А. Прихна, А. В. Власенко, С. Н. Дуб, В. С. Мельников,
Я. М. Савчук, В. Е. Моциль, Н. В. Сергиенко,
П. А. Нагорный, В. Б. Свердун** (г. Киев, Украина)
Кс. Шо (г. Гренобль, Франция)
**В. Гавалек, Д. Лицкендорф,
Т. Хабисреутер** (г. Йена, Германия)
Ж. Рабьер, А. Жола (г. Пуатье, Франция)

Повышение сверхпроводящих и механических свойств массивной и тонкостенной ПТ-УВСО керамики при насыщении кислородом

Впервые показана возможность насыщения при высокой (800 °С) температуре и относительно низком (16 МПа) давлении кислорода структуры $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (Y123) кислородом до $7-\delta \approx 6,9$ атомов (что обеспечивает максимальную температуру перехода в сверхпроводящее состояние этого соединения). Это отличается от общепринятых представлений о равновесии в данной системе. Установлено, что насыщение кислородом ПТ-УВСО при повышенных давлениях и высоких температурах приводит к уменьшению времени насыщения, а также к уменьшению количества трещин и увеличению плотности двойников в материале, что положительно влияет на плотность критического тока и механические характеристики керамики. Экспериментально показано, что двойники в большей степени ответственны за достижения высокой плотности критических токов j_c и полей необратимости в ПТ-УВСО керамике. В случае большой (10^{12} см^{-2}) плотности дислокаций, но малой ($0-1 \text{ мкм}^{-1}$) плотности двойников в структуре Y123, критический ток оказался на порядок меньше, чем в случае большой плотности двойников (22 мкм^{-1}) и отсутствия дислокаций и дефектов упаковки. Установлено, что плотность двойников и микротрещин (параллельных плоскости ab) в структуре фазы $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ зависит от размера включений Y_2BaCuO_5 и характера их распределения, что, в свою очередь, определяется используемыми исходными материалами. Разработан процесс насыщения кислородом тонкостенной (сотовой) ПТ-УВСО керамики в условиях контролируемого его давления от 0,5 кПа до 16 МПа при температурах 900–800 °С, позволяющий достичь рекордно высоких значений j_c и удвоить величину

© Т. А. ПРИХНА, А. В. ВЛАСЕНКО, С. Н. ДУБ, В. С. МЕЛЬНИКОВ, Я. М. САВЧУК, В. Е. МОЦИЛЬ,
Н. В. СЕРГИЕНКО, П. А. НАГОРНЫЙ, В. Б. СВЕРДУН, КС. ШО, В. ГАВАЛЕК, Д. ЛИЦКЕНДОРФ,
Т. ХАБИСРЕУТЕР, Ж. РАБЬЕР, А. ЖОЛА, 2008

захваченного магнитного поля, как по сравнению с массивной ПТ-УВСО керамикой, насыщенной кислородом при тех же условиях, так и по сравнению с тонкостенной ПТ-УВСО, насыщенной кислородом при атмосферном давлении при оптимальной температуре.

Ключевые слова: сверхпроводимость, насыщение кислородом, двойники, дислокации, пиннинг.

Введение. Высокий уровень сверхпроводящих и механических характеристик делает высокотемпературные сверхпроводящие плавленые текстурированные керамические материалы на основе $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (Y123) — ПТ-УВСО (далее по тексту — ПТ-УВСО керамика) перспективными для применения в криогенной технике — для изготовления магнитных подшипников, например, в быстро вращающихся центрифугах, в транспорте на магнитной подушке, в электромоторах, генераторах, насосах для перекачивания сжиженных газов, токоограничителях, в бесконтактных смесителях для медицинского и биотехнического применения, накопителях энергии типа “маховое колесо”, установках магнетронного распыления, магнитных сепараторах для очистки воды и т. п. Расширение областей применения данных сверхпроводящих материалов и повышение эффективности их работы требует дальнейшего улучшения эксплуатационных характеристик, в частности, увеличения плотности критического тока j_c , а также механических свойств. Помимо того, что сверхпроводящие материалы должны аккумулировать большое количество магнитной энергии (что напрямую зависит от плотности критического тока и размеров образца или изделия), они не должны разрушаться при воздействии сильных внешних магнитных полей и при резком изменении температуры (например, при термоциклировании от комнатной температуры до температуры жидкого азота).

Процесс изготовления ПТ-УВСО керамики включает два основных этапа: формирование (с использованием затравочного кристалла) псевдомонодоменной (псевдомонокристаллической) $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($\delta \approx 0,8—1,0$) или Y123 структуры с распределенными в ней мелкодисперсными включениями несверхпроводящей фазы Y_2BaCuO_5 (Y211) — так называемый процесс текстурирования при плавлении и насыщение кислородом матричной $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ структуры ПТ-УВСО для придания материалу сверхпроводящих свойств за счет увеличения содержания кислорода в базальных плоскостях CuO матрицы $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (при этом δ уменьшается до $0,2—0$). Из зависимости температуры перехода в сверхпроводящее состояние от количества кислорода в структуре Y123 видно, что наиболее высокая температура перехода в сверхпроводящее состояние достигается в случае $7-\delta = 6,9$, а оптимальным считается количество кислорода $7,0—6,8$ на одну формульную единицу (рис. 1).

Образование мелкодисперсных включений несверхпроводящей (так называемой “зеленой”) фазы Y211 (в количестве 25—30 %) специально провоцируется введением сверхстехиометрического количества Y_2O_3 в исходную смесь или добавления Y211 к Y123 для повышения j_c материала. Принято считать, что более равномерное распределение и уменьшение размеров включений фазы Y211 в Y123 ведет к повышению j_c ПТ-УВСО керамики за счет формирования повышенной плотности дислокаций и дефектов упаковки вокруг несверхпроводящих включений Y211. Поскольку структурные дефекты, такие как дислокации и дефекты упаковки, имеют размеры, соизмеримые с длиной когерентности спаренных электронов в сверхпроводящей фазе Y123 ($0,6—3,1$ нм) [2], они могут служить центрами пиннинга (центра-

ми закрепления) линий магнитного потока [3]. Несмотря на то, что двойники также могут быть центрами пиннинга в Y123, их влияние на плотность критического тока обычно не учитывают. Наличие указанных центров позволяет сверхпроводящему материалу сохранять сверхпроводящие свойства в более высоких магнитных полях и при нагреве до более высоких температур, поскольку эти центры препятствуют течению магнитного потока (движению вихрей несверхпроводящей фазы в сверхпроводящем материале). Для измельчения и более равномерного распределения включений фазы Y211 к начальной смеси добавляют некоторое количество оксида платины и/или церия.

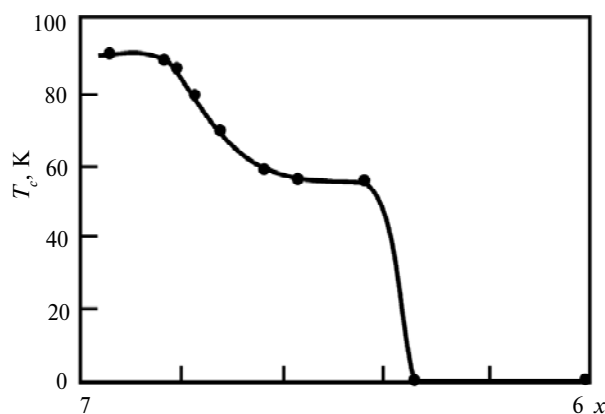


Рис. 1. Температура перехода в сверхпроводящее состояние фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ в зависимости от количества кислорода в ее структуре [1].

ПТ-УВСО материал, полученный методом текстурирования при плавлении на воздухе, довольно пористый (плотность 85—90 %) и содержит микро- и макротрещины. Микротрещины, которые, как правило, параллельны плоскостям ab фазы Y123, появляются при насыщении материала кислородом, они не вызывают снижения j_c в плоскостях ab . Микротрещины — пути проникновения кислорода в структуру фазы Y123 (в базальные CuO плоскости) возникают в результате превращения несверхпроводящей тетрагональной фазы Y123 в орторомбическую сверхпроводящую, в процессе которого происходит сжатие оси c структуры Y123. Согласно современным представлениям, насытить кислородом структуру ПТ-УВСО без появления микротрещин невозможно. Следует отметить, что для сверхпроводящих и механических свойств материала более опасно появление макротрещин. Макротрещины могут формироваться как на этапе текстурирования — вследствие разности коэффициентов термического расширения между фазами Y123 и Y211, так и на этапе насыщения кислородом, когда происходит сжатие структуры Y123 по оси c вследствие большого градиента концентрации кислорода на поверхности образца и в его глубине. С целью предотвращения формирования макротрещин в ПТ-УВСО керамика авторами [4] было предложено на первом этапе ее изготовления — “текстурирования при плавлении”, после завершения процесса формирования собственно текстуры в воздушной среде (т. е. после медленного охлаждения до 880 °C на воздухе), охлаждать образцы до более низких температур в среде, сильно обедненной кислородом, например, в азоте. Кроме этого, для предотвращения формирования макротрещин и с целью снижения времени, требующегося для насыщения материала кислородом, была разработана так называемая тонкостенная ПТ-УВСО керамика [5].

Очевидно, что для придания ей сверхпроводящих свойств кислороду необходимо проникнуть на существенно меньшую глубину.

Тонкостенную ПТ-УВСО керамику изготавливают аналогично массивной, только перед проведением процесса текстурирования в предварительно спрессованном или спеченном исходном цилиндрическом блоке сверлят или формируют при прессовании серию параллельных отверстий диаметром порядка 1,2 мм и затравочный кристалл для выращивания текстуры кладут в центр основания цилиндра с отверстиями [4, 5]. Массивная (тип 1 и 2) и тонкостенная ПТ-УВСО (тип 3) керамика, использованная в настоящем исследовании, показана на рис. 2 и 3.

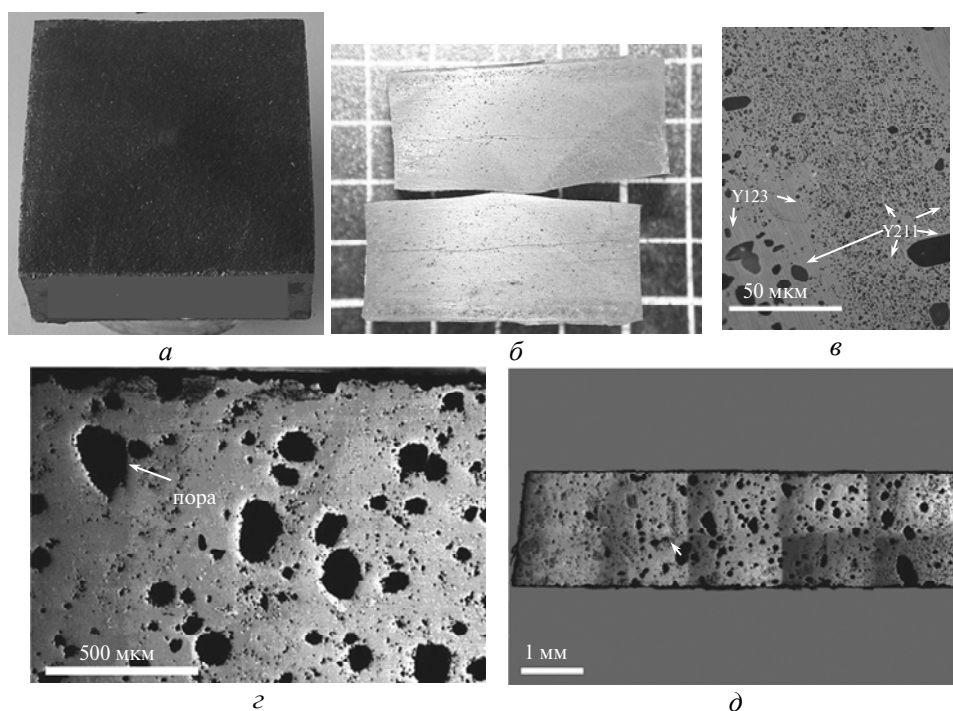


Рис. 2. Типичная структура образцов массивной ПТ-УВСО керамики (тип 1) перед насыщением кислородом: общий вид блока размером 40×40×17 мм (а); этот же блок, разрезанный пополам (видны внутренние макротрещины) (б); структура блока в поляризованном свете (в—д); ось *c* структуры Y123 (д) приблизительно параллельна длинной стороне образца (изображение составлено из нескольких последовательно сделанных снимков).

Для придания сверхпроводящих свойств блоки ПТ-УВСО керамики после выращивания в них текстуры насыщают кислородом в отдельном процессе. Для насыщения материала кислородом при атмосферном давлении до оптимального количества его в структуре Y123 и при условии образования минимального количества трещин образцы массивной ПТ-УВСО керамики размером 40×40×17 мм необходимо выдержать 20—25 суток при температуре около 420—450 °С. В случае тонкостенной керамики кислород должен проникнуть в структуру материала всего на глубину порядка 1,5—2,0 мм, поэтому время насыщения кислородом будет меньшим. Но, с другой стороны, структура тонкостенной керамики более плотная, чем массивной, что затрудняет вхождение кислорода и возрастает вероятность формирования трещин в процессе насыщения им. Предложенный в настоящей работе способ насыщения кислородом при повышенном (16 МПа) давлении и высокой (800 °С) темпе-

ратуре приводит к существенному снижению времени насыщения кислородом и в случае тонкостенной керамики в том числе, позволяет избежать формирования макротрещин, существенно (в 4 раза) снизить количество микротрещин параллельных плоскостям ab и увеличить (в 4,5 раза) плотность двойников, что приводит к значительному увеличению j_c в магнитных полях (до 10 Тл) в обоих направлениях по отношению к текстуре Y123 (параллельно плоскостям ab и параллельно оси c), а также к увеличению трещиностойкости и микротвердости; дислокации и дефекты упаковки в структуре практически не образуются (но плотность двойников чрезвычайно высока — до 22 двойников в одном микроне).

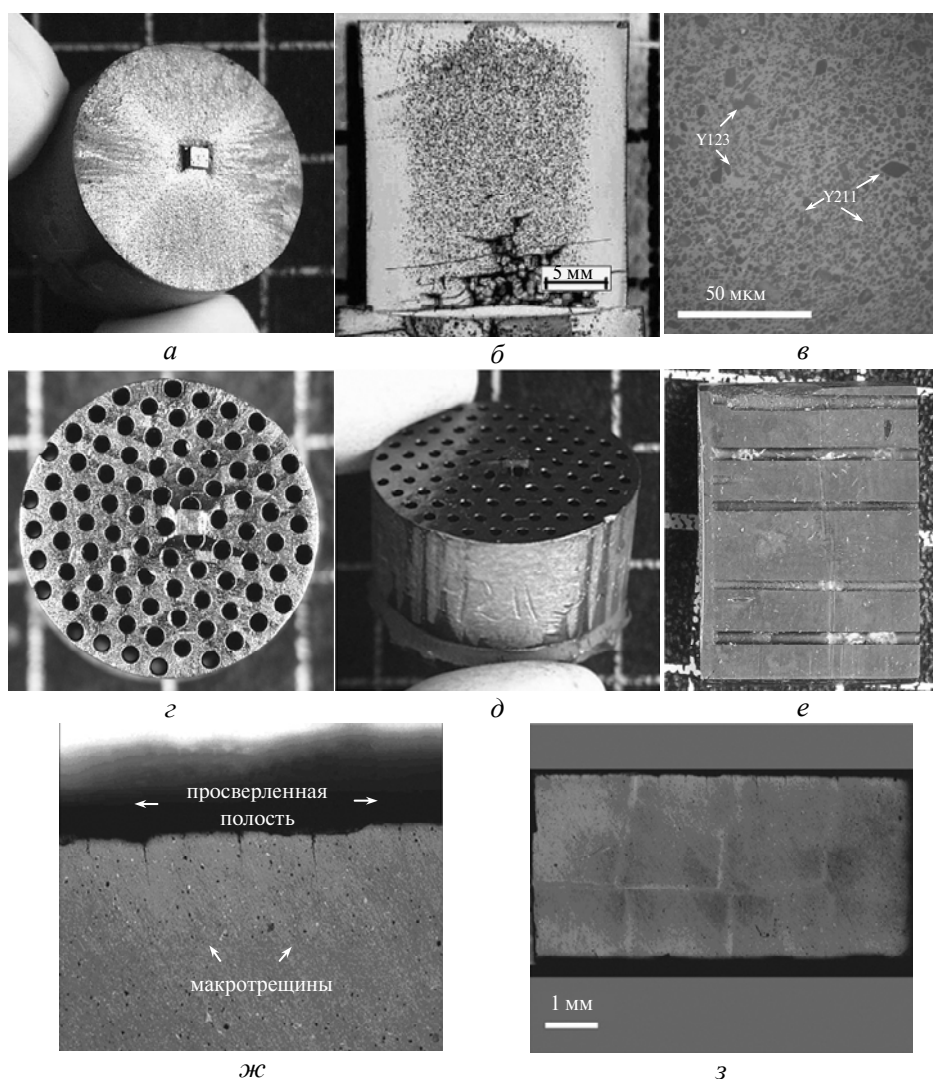


Рис. 3. Структура образцов массивной (тип 2) и тонкостенной (тип 3) ПТ-YBCO керамики перед насыщением кислородом: общий вид массивного цилиндрического блока типа 2 диаметром 25 мм (*а*); цилиндрический блок типа 2, разрезанный пополам (*б*); структура блока типа 2 в поляризованном свете (*в*); общий вид блоков тонкостенной керамики типа 3 с механически высверленными перед текстурованием отверстиями диаметром 1,2 мм (*г*, *д*); разрезанный пополам блок тонкостенной керамики типа 3 (*е*); структура блока керамики типа 3 (*ж*); вырезанный из блока типа 3 образец (*з*), ось c структуры Y123 приблизительно параллельна длинной стороне образца (изображение составлено из нескольких последовательно сделанных снимков).

Известно, что при атмосферном давлении с повышением температуры кислород стремится выйти из структуры Y123. На рис. 4 приведены зависимости равновесного содержания кислорода в структуре Y123 от его парциального давления и температуры [1]. Видно, что при атмосферном давлении содержание кислорода 6,8 и 6,9 сохраняется при нагреве примерно до 500 и 600 °С, соответственно, т. е. при более высокой температуре даже в атмосфере кислорода при атмосферном давлении его содержание в структуре Y123 будет меньше, чем необходимо для достижения наивысшей температуры перехода в сверхпроводящее состояние, а следовательно, и для высоких значений j_c . Экстраполируя результаты, приведенные на рис. 4, можно сделать вывод, что содержание кислорода 6,9 при температуре 800 °С можно достичь под давлением не менее 800 МПа.

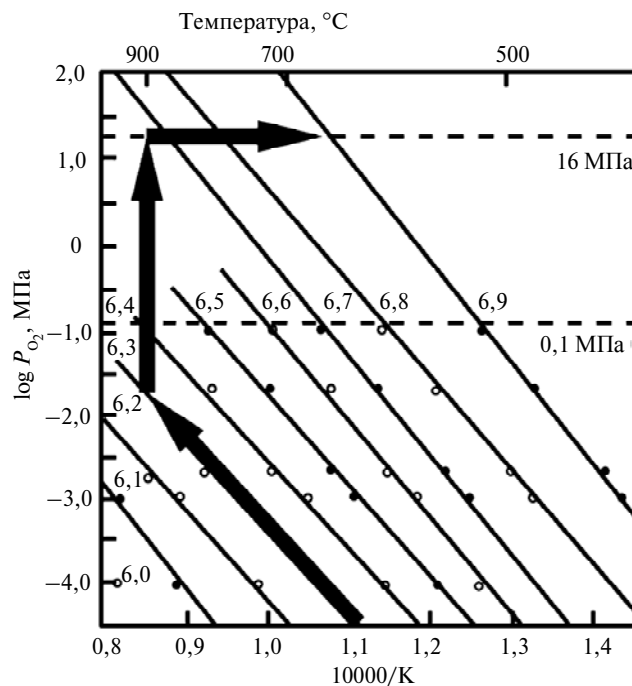


Рис. 4. Равновесное содержание кислорода в структуре Y123 в зависимости от парциального давления кислорода и температуры [1]; стрелки показывают процесс насыщения кислородом, использованный в работе.

Основываясь на этой диаграмме, можно ожидать, что насыщая материал кислородом при температуре 580—600 °С под давлением 16 МПа, можно достичь того же содержания кислорода в структуре Y123, как и в случае насыщения кислородом при 420 °С при атмосферном давлении.

В то же время, в результате настоящих исследований показано, что структуру Y123 можно насытить кислородом при 800 °С до ~ 6,9 атомов кислорода на формульную единицу при давлении всего 16 МПа.

Обработывая ПТ-УВСО керамику при высоком (2 ГПа) квазигидростатическом давлении и высокой (например, 800 °С) температуре, можно влиять на плотность двойников и дислокаций в материале путем изменения ориентации текстуры Y123 образца в аппарате высокого давления (АВД) по отношению к направлению действия максимального сжимающего усилия. Дело в

том, что в АД типа “наковальни с углублением” усилие прессования в вертикальном направлении примерно на 30 % выше, чем в радиальных направлениях вследствие течения в зазоре между матрицами среды, передающей давление (пирофиллита). После обработки квазиизостатическим давлением 2—5 ГПа блоков ПТ-УВСО керамики содержание кислорода в Y123 фазе, также как и кристаллографический параметр c , остается неизменным при нагреве до 800—1200 °С, если ПТ-УВСО керамика находится в контакте с оксидом циркония во время обработки [6]. Используя обработку высоким давлением и температурой, можно улучшить сверхпроводящие и механические характеристики материала, но в данном эксперименте использован указанный метод для получения практически бездвойниковой (рис. 5) ПТ-УВСО структуры [7] с высокой (до 10^{12} см $^{-2}$) плотностью дислокаций и оптимальным для сверхпроводящих свойств содержанием кислорода (около 7 атомов на формульную единицу), чтобы сравнить свойства материалов с высокой плотностью дислокаций и двойников.

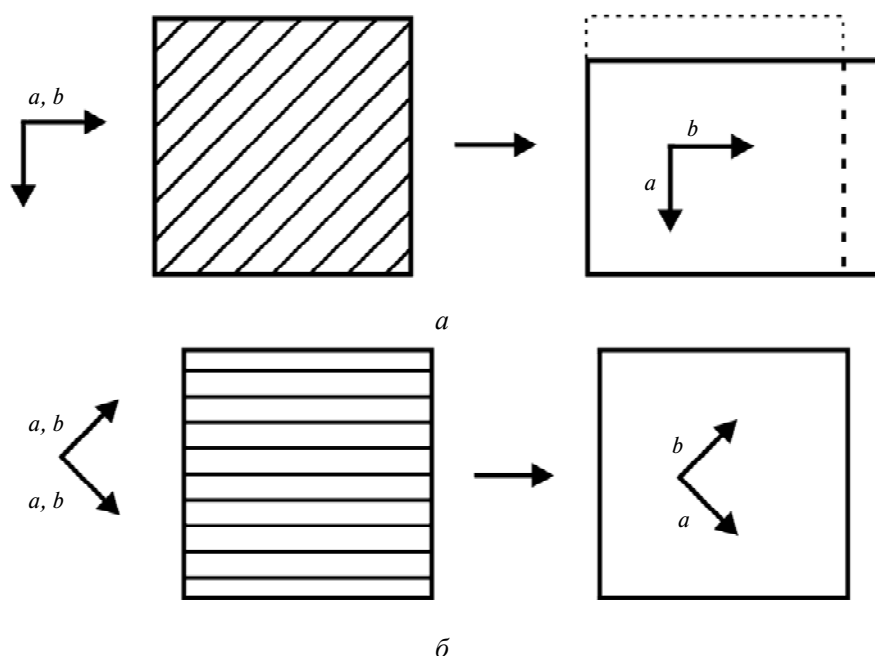


Рис. 5. Пластическая деформация в направлениях $\langle 100 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$, сопровождающаяся раздвойникованием (движением двойниковых границ); приложенное одноосное усилие может релаксировать в направлениях 100 и 110; при приложении усилия вдоль обеих осей релаксация напряжения в направлении оси a приведет к его увеличению в направлении оси b [7].

Обычно ПТ-УВСО керамика характеризуется высокой анизотропией сверхпроводящих и механических свойств и поэтому, например, такие свойства как плотность критического тока и механические характеристики определяли в двух взаимно перпендикулярных направлениях.

В связи с вышеизложенным, целью настоящей работы было исследование возможности насыщения кислородом структуры ПТ-УВСО керамики при повышенном давлении и высокой температуре и изучение изменения ее механических и сверхпроводящих характеристик.

Методика проведения эксперимента. Традиционная массивная ПТ-УВСО керамика (тип 1) была изготовлена согласно технологии [8]. В качестве исходного материала использовали смесь порошкообразных $YBa_2Cu_3O_{7-8}$ (производства компании “Solvay”), Y_2O_3 и CeO_2 в соотношении $Y_{1,5}Ba_2Cu_3O_{7-8} + 1\% CeO_2$. Порошки тщательно смешивали и компактировали одноосевым прессованием в форме квадратных блоков с размерами $\sim 40 \times 40 \times 17$ мм. Далее на верхнее основание каждого блока помещали затравочный кристалл $SmBa_2Cu_3O_x$ и в печи с шестисекционным нагревом в квазиизотермических условиях осуществляли модифицированный процесс текстурирования при плавлении партии образцов из 30 штук. Квазиизотермические условия необходимы для создания примерно одинаковых “идеальных” условий для каждого образца партии. В диапазоне температур, где происходил рост текстуры Y123, температуру снижали со скоростью 0,2—1,0 К/ч. После процесса текстурирования образцы не имели сверхпроводящих свойств.

Массивную керамику (тип 2) [4] и тонкостенную (тип 3) [5], которая практически не содержала макротрещин после процесса текстурирования при плавлении, изготавливали следующим образом. Исходную смесь, содержащую (в % (по массе)) 70 $YBa_2Cu_3O_{7-8}$, 30 Y_2BaCuO_5 и 0,15 PtO_2 , уплотняли в форме цилиндрических блоков диаметром около 20 мм. При изготовлении массивной керамики типа 2 затравочный кристалл $SmBa_2Cu_3O_x$ размещали в центре верхнего основания цилиндрического блока и осуществляли процесс текстурирования при плавлении согласно режиму аналогично применяемому при изготовлении керамики ПТ-УВСО типа 1 с той только разницей, что на заключительном этапе после формирования текстуры в воздушной среде (после охлаждения примерно до 980 °С) дальнейшее охлаждение, до комнатной температуры, проводили в атмосфере обедненной кислородом (давление менее 5 Мбар), практически в чистом азоте. Таким образом предотвращали интенсивное поглощение кислорода структурой на завершающем этапе охлаждения и избегали формирования макротрещин. Как и в случае с керамикой типа 1 после процесса текстурирования образцы не имели сверхпроводящих свойств. Нижнюю часть массивных ПТ-УВСО образцов обычно отрезают, так как даже после насыщения кислородом эта часть образца обладает плохими сверхпроводящими свойствами: ввиду того, что она кристаллизуется в последнюю очередь, в ней сильно нарушается регулярность структуры и наблюдаются существенные отклонения от заданного химического состава.

Тонкостенную керамику (тип 3) готовили из той же смеси, что и блоки типа 2, но после спекания при 950 °С в основании каждого образца высверливали отверстия диаметром 1,2 мм (оси отверстий были параллельны цилиндрической поверхности образца; иногда высверленные отверстия не достигали основания образца примерно на 3 мм). После этого образцы вновь помещали в печь, но уже с затравочным кристаллом $SmBa_2Cu_3O_x$ на поверхности блока, и нагревали до более высоких (1030—1050 °С) температур. В случае, когда отверстия не доходили до конца цилиндра, затравочный кристалл размещали на основании цилиндрического УВСО блока без отверстий. Процесс текстурирования и охлаждения до комнатной температуры проводили по режиму, который использовали при получении керамики типа 2. Макротрещины в тонкостенной керамике также практически отсутствовали, но иногда короткие (до 200 мкм длиной) трещины перпендикулярные стенкам отверстий все-таки возникали из-за механических напряжений при сверлении (см. рис. 3, з).

Сверхпроводящую ПТ-УВСО керамику с очень низким содержанием двойников и высокой плотностью дислокаций (тип 4) получали в результате термобарической обработки (так называемой ВД-ВТ обработки) традиционной массивной ПТ-УВСО керамики типа 1, но насыщенной кислородом при 440 °С и 1 атм после текстурирования (и поэтому обладающей сверхпроводящими свойствами).

Для данного исследования процесса насыщения кислородом ПТ-УВСО блоки разрезали при помощи алмазной проволоки на прямоугольные параллелепипеды размерами 2,5—3,0×3,0×6,5—8,5 мм таким образом, что более длинная сторона параллелепипеда была приблизительно параллельна оси *c* сверхпроводящего домена Y123. Структура исходных несверхпроводящих образцов традиционной и тонкостенной керамики, полученная при помощи поляризационной микроскопии, показана на рис. 2, д и 3, з. Такие размеры исходных образцов были обусловлены тем, что в случае тонкостенной керамики (тип 3) ширина стенки составляет примерно 2,5—3,0 мм. Керамику типа 1, 2 и 3 подвергали насыщению кислородом в аналогичных условиях.

Схемы режимов насыщения кислородом приведены на рис. 6. Для режимов 1 (440 °С), 2 (650—440 °С) и 3 (440 °С) ПТ-УВСО керамика находилась в токе кислорода при давлении 0,1 МПа (1 атм) в течение 130, 270 и 80 ч соответственно. Для режимов 4, 5, 6 нагрев начинали, когда образцы находились в потоке азота при 0,1 МПа. По мере нагревания азот постепенно замещался на кислород таким образом, чтобы к моменту достижения максимальной температуры образцы уже находились в атмосфере кислорода при 0,1 МПа. После достижения максимальной температуры (900, 700 и 900 °С — соответственно режимы 4, 5 и 6) образцы выдерживали в таких условиях в течение 0,5 ч. После этого для режима 4 температуру снижали с 900 до 800 °С со скоростью 10 К/ч. По достижении 800 °С давление кислорода постепенно увеличивали (согласно экспоненциальному закону) до 16 МПа и одновременно со скоростью 4,0 К/ч снижали температуру до 750 °С. При 750 °С образцы выдерживали в течение 24 ч, далее температуру со скоростью 2,5 К/ч снижали до 700 °С, после чего нагреватель отключали и печь под давлением кислорода остывала до комнатной температуры. Для режима 5 после выдержки при 700 °С в течение 0,5 часа в кислороде при 0,1 МПа давление кислорода постепенно повышали до 16 МПа согласно экспоненциальному закону, при этом температуру поддерживали неизменной — 700 °С; по достижении максимального давления 16 МПа образцы выдерживали еще 20 ч при 700 °С,

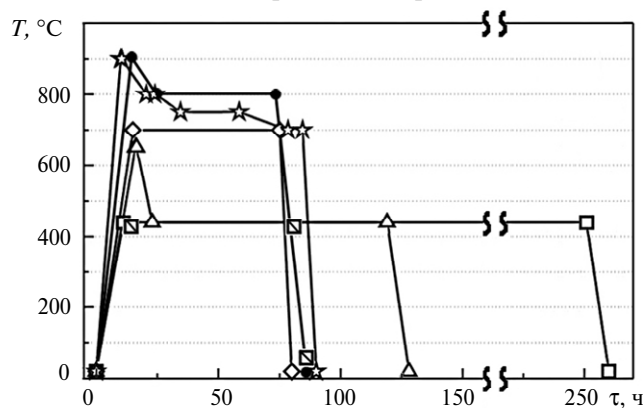


Рис. 6. Режимы насыщения кислородом структуры ПТ-УВСО: 1 (□), 2 (Δ), 3 (⊠), 4 (☆), 5 (◇), 6 (●).

после чего нагрев отключали и печь под давлением кислорода остывала до комнатной температуры. Режим 6 отличался тем, что после выдержки при 900 °С в течение 0,5 ч в кислороде при 0,1 МПа образцы охлаждались со скоростью 10 К/ч до 800 °С, давление кислорода плавно повышали до 16 МПа по мере охлаждения, начиная с 850 °С, и по достижении максимального давления 16 МПа образцы выдерживали при температуре 800 °С 48 ч, далее их охлаждали под давлением кислорода с постоянной скоростью 60 К/ч до комнатной температуры. Общая продолжительность режимов 4, 5 и 6 составляла 85, 72 и 80 ч соответственно.

Неразрезанные блоки тонкостенной ПТ-УВСО керамики насыщали кислородом согласно режиму 6, который оказался оптимальным.

Образцы ПТ-УВСО массивной (тип 1 и 2) и тонкостенной (тип 3) керамики насыщали в потоке кислорода при атмосферном давлении с максимальным нагревом до 650 (режим 2) и 440 (режим 1) °С, продолжительность процесса составляла приблизительно 1305 и 270 ч соответственно, а также в газостате при контролируемом давлении кислорода до 16 МПа с максимальным нагревом до 900 и 700 °С (режимы 4—6). Кроме этого образцы насыщали кислородом при 440 °С в течение 80 ч согласно режиму 3, который по сути является укороченным режимом 1, для того, чтобы сравнить свойства образцов одинакового размера, насыщенных кислородом при высоком и атмосферном давлении в течение одного и того же времени.

Массивную сверхпроводящую ПТ-УВСО керамику (тип 4) подвергали термобарической обработке в АД типа “наковальни с углублением”, который описан, например, в [6]. Между образцом ПТ-УВСО и графитовым нагревателем помещали предварительно уплотненный отоженный порошок диоксида циркония, чтобы предотвратить контакт с графитовым нагревателем и высвобождение кислорода из структуры Y123 в процессе нагрева до 800 °С при 2 ГПа (режим 7). Поскольку давление в АД в вертикальном направлении на 30 % больше, чем в радиальном, это дает возможность менять плотность дефектов структуры ПТ-УВСО в широких пределах, ориентируя исходные анизотропные образцы различным образом по отношению к оси максимального давления.

Процесс вхождения и выхода кислорода из структуры фазы Y123 обратим и зависит от температуры и давления. При атмосферном давлении интенсивный выход кислорода из структуры Y123 (без разрушения самой перовскитоподобной структуры) начинается приблизительно при 400—450 °С и при нагреве до 600—700 °С структура перестает быть сверхпроводящей (рис. 7, а). Для фазы Y123 существует практически линейная зависимость между количеством кислорода в структуре элементарной ячейки и кристаллографическим параметром c (рис. 7, б). Таким образом, определяя величину параметра c , можно определить среднее количество кислорода в структуре фазы Y123. Количество кислорода в Y123 с орторомбической структурой можно рассчитать по уравнению регрессии $\delta = 60,975c - 71,134$ [9], в случае же тетрагональной структуры количество кислорода определяли согласно зависимости, приведенной на рис. 7.

Структуру материалов изучали с помощью поляризационного оптического микроскопа, растрового электронного микроскопа и ТЕМ, а также методами рентгеноструктурного и рентгенофазового анализов. Значения j_c рассчитывали на основании экспериментально полученных с помощью вибрационного магнитометра (VSM) “Oxford Instruments 3001” петель магнитного гистерезиса с применением модели Бина. Размер исследуемых образцов позво-

лял размещать их целиком в магнитометре. Таким образом, для определения плотности критического тока образец не разрушали, и его же использовали для подсчета количества макро- и микротрещин. Исследование распределения захваченного магнитного поля (field-mapping) в неразрезанных блоках ПТ-УВСО проводили с помощью датчиков Холла (расстояние от датчика до поверхности образца составляло 0,2 мм, измерения проводили более чем через 20 мин после намагничивания). Твердость образцов оценивали с помощью микротвердомера “Matsuzawa” Mod. MXT-70, H_V (с использованием индентора Виккерса) и наноиндентора “Nano Indenter-II”, H_B (с использованием индентора Берковича). Трещиностойкость определяли по длине трещин, распространяющихся от углов отпечатка индентора.

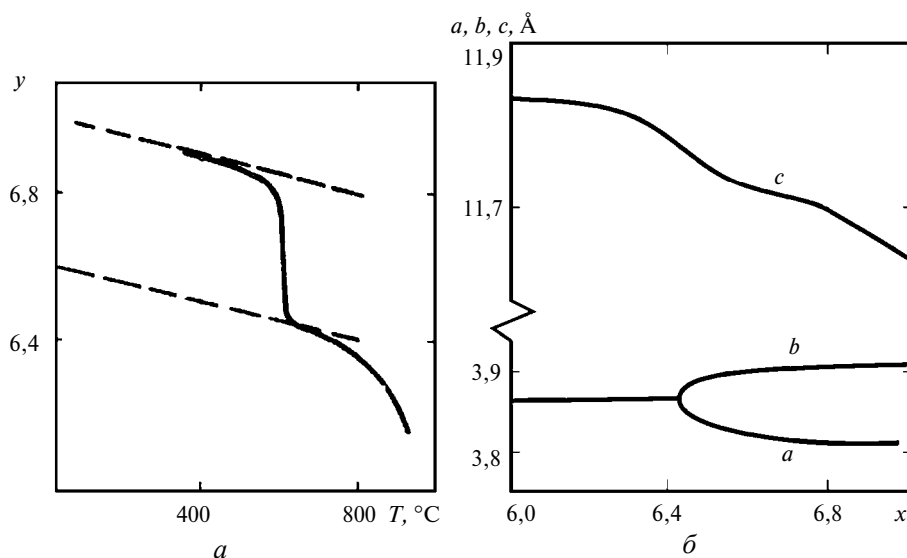


Рис. 7. Количество кислорода в $YBa_2Cu_3O_x$ в зависимости от температуры при 0,1 МПа (а) и кристаллографические параметры $YBa_2Cu_3O_x$ в зависимости от содержания кислорода в структуре (б) [10].

Результаты экспериментов и обсуждение. В табл. 1, 2 приведены значения кристаллографических параметров, результаты оценки количества кислорода в структуре Y123 и механические характеристики различных типов ПТ-УВСО керамических образцов до и после насыщения кислородом, а также после термобарической обработки. На рис. 8 и 9 показана структура ПТ-УВСО керамики после насыщения кислородом в различных условиях. На рис. 10 представлено изменение плотности критического тока в ПТ-УВСО керамике в зависимости от величины магнитного поля при температуре 77 К, а на рис. 11 — результаты исследования распределения захваченного магнитного поля с помощью датчика Холла блока тонкостенной ПТ-УВСО керамики, насыщенной кислородом одновременно с маленькими образцами по режиму б.

Наивысшее значение плотности критического тока $j_c = 9 \cdot 10^4$ А/см² при 77 К в нулевом магнитном поле в плоскости ab (см. рис. 10 а, в) получены для массивной керамики типа 1 в случае насыщения кислородом по режиму б, однако при увеличении магнитного поля до значений 0,3 Тл и выше тонкостенная керамика (тип 3), насыщенная кислородом по тому же режиму, ха-

Таблица 1. Характеристики массивной ПТ-УВСО керамики до и после насыщения кислородом

Режим и условия насыщения кислородом	Параметр элементарной ячейки, нм	Примерное содержание кислорода в $YBa_2Cu_3O_x$	Микротвердость по Виккерсу H_V , ГПа,		Трещиностойкость K_{Ic} , МПа·м ^{0,5}		Нанотвердость по Берковичу H_B , ГПа		Модуль Юнга E , ГПа		Плотность дефектов		
			нагрузка 4,9 Н		нагрузка 30 мН						макротрещин, мм ⁻¹	микротрещин, мм ⁻¹	двойников, мкм ⁻¹
			в плоскости ab	⊥ плоскости ab	в плоскости ab	⊥ плоскости ab	в плоскости ab	⊥ плоскости ab	в плоскости ab	⊥ плоскости ab			
Массивная ПТ-УВСО из Y123, Y ₂ O ₃ , CeO ₂ (тип 1)													
Исходный образец	$a = 0,3858$ $c = 1,1830$	6,02	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1 1 атм, 440 °C, 270 ч	$a = 0,3809$ $b = 0,3911$ $c = 1,1700$	6,79	<u>4,3±1,1</u> 6,6±0,5	—	<u>0,7±0,2</u> Нет трещин	—	—	9,3±2,0	—	—	1,5	890	0,5— 1,7
2 1 атм, 650 °C, 130 ч	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6,5	430	1,0— 2,6
4 16 МПа, 900— 700 °C, 85 ч	$a = 0,3824$ $b = 0,3919$ $c = 1,1634$	7,0	<u>7,2±0,7</u> 6,8±0,2	—	<u>1,6±0,3</u> Нет трещин	—	—	<u>12,2±0,7</u> 9,8±0,8	<u>186±2</u> 203±8	—	3,3	260	1,6
6 16 МПа, 900— 800 °C	$a = 0,3825$ $b = 0,3916$ $c = 11,700$	6,79	<u>6,3±0,5</u> 7,5±0,6	—	<u>3,31±1,05</u> 1,95	—	—	10,0±0,5	—	—	0,4	200	4—11 (ТЕМ)
Массивная ПТ-УВСО из Y123, Y211, PtO ₂ (тип 2)													
Исходный образец	$a = 0,3859$ $c = 1,1828$	6,02	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5 16 МПа, 700 °C	$a = 0,3822$ $b = 0,3883$ $c = 1,1697$	6,81	—	—	—	—	—	—	—	—	5,3	500	30 (ТЕМ)
Массивная ПТ-УВСО типа 1 из Y123, Y ₂ O ₃ , CeO ₂ , насыщенная кислородом при 440 °C (тип 4)													
Исходный образец (до ВД-ВТ обработки)	$a = 0,3823$ $b = 0,3899$ $c = 1,1688$	6,87	<u>3,95</u>	—	<u>0,7—1,5</u>	—	—	—	<u>10—180</u>	—	—	—	—
7 2 ГПа, 800 °C, 0,5 ч	$a = 0,3821$ $b = 0,3895$ $c = 1,1687$	6,87	<u>5,5</u>	—	<u>Нет трещин</u>	—	—	—	<u>195</u>	—	—	—	0— 1,0 (ТЕМ)

Таблица 2. Характеристики тонкостенной ПТ-УВСО керамики до и после насыщения кислородом

Режим и условия насыщения кислородом	Параметр элементарной ячейки, нм	Примерное содержание кислорода в $YBa_2Cu_3O_x$	Микротвердость по Виккерсу H_V , ГПа,		Трещиностойкость K_{Ic} , МПа·м ^{0,5}		Нанотвердость по Берковичу H_B , ГПа		Модуль Юнга E , ГПа		Плотность дефектов		
			нагрузка 4,9 Н		нагрузка 30 мН						макротрещин, мм ⁻¹	микротрещин, мм ⁻¹	двойников, мкм ⁻¹
			в плоскости ab	⊥ плоскости ab	в плоскости ab	⊥ плоскости ab	в плоскости ab	⊥ плоскости ab	в плоскости ab	⊥ плоскости ab			
Тонкостенная ПТ-УВСО из Y123, Y211, PtO ₂ (тип 3)													
Исходный образец	$a = 0,3863$ $c = 1,1850$	6,00	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1	$a = 0,3828$ $b = 0,3902$ $c = 1,1705$	6,80	$6,8 \pm 0,9$	$7,6 \pm 0,1$	$1,9 \pm 1,4$	$2,45 \pm 0,35$	$12,6 \pm 0,9$	$10,9 \pm 0,5$	185 ± 9	209 ± 8	1,3	1050	12— 16
2	—	—	—	—	—	$1,73 \pm 0,13$	—	—	—	—	3,0	1080	—
4	$a = 0,3820$ $b = 0,3893$ $c = 1,1685$	6,88	$8,7 \pm 0,3$	$7,6 \pm 0,4$	$2,5 \pm 0,1$	$2,29 \pm 0,15$	$12,5 \pm 0,6$	$10,3 \pm 0,8$	186 ± 6	218 ± 13	0,2	800	12— 35
6	$a = 0,3822$ $b = 0,3897$ $c = 11,688$	6,87	$7,3 \pm 0,2$	$7,6 \pm 0,3$	$4,37 \pm 0,77$	$2,8 \pm 0,24$	—	$9,0 \pm 0,9$	—	194 ± 8	Отсут- ствуют	280	20— 22 (ТЕМ)

характеризуется более высокой плотностью критического тока и полем необратимости (поле необратимости керамики типа 1 составляет 5,8 Тл, а керамики типа 3 — 9,7 Тл). То есть, за исключением полей 0—0,3 Тл, тонкостенная керамика типа 3, насыщенная кислородом по режиму б, обладает наиболее высокими значениями плотности критического тока в плоскости ab в полях от 0,3 до 10 Тл (при 77 К плотность критического тока $j_c > 10^4$ А/см² сохраняется в полях до 5,2 Тл, что в настоящее время является рекордным значением для ПТ-УВСО керамики).

Массивная керамика типа 1, насыщенная кислородом по режиму б, по значениям j_c в плоскости ab превосходит керамику, насыщенную в токе кислорода при атмосферном давлении по режиму 1 в полях от 0 до 2,5 Тл, причем в полях от 0 до 1,5 Тл плотность критического тока у керамики, насыщенной кислородом по режиму б, выше в 1,5 раза.

В общем, j_c в плоскости ab , керамики, изготовленной из смеси фаз Y123 и Y211 (типы 2 и 3), как в случае массивной, так и тонкостенной выше в больших магнитных полях (кривые 2, 4, 6, 7, 10 на рис. 10, а), чем керамики, изготовленной из фаз Y123 и Y₂O₃ (тип 1) (кривые 1, 3, 5, 9 на рис. 10, а).

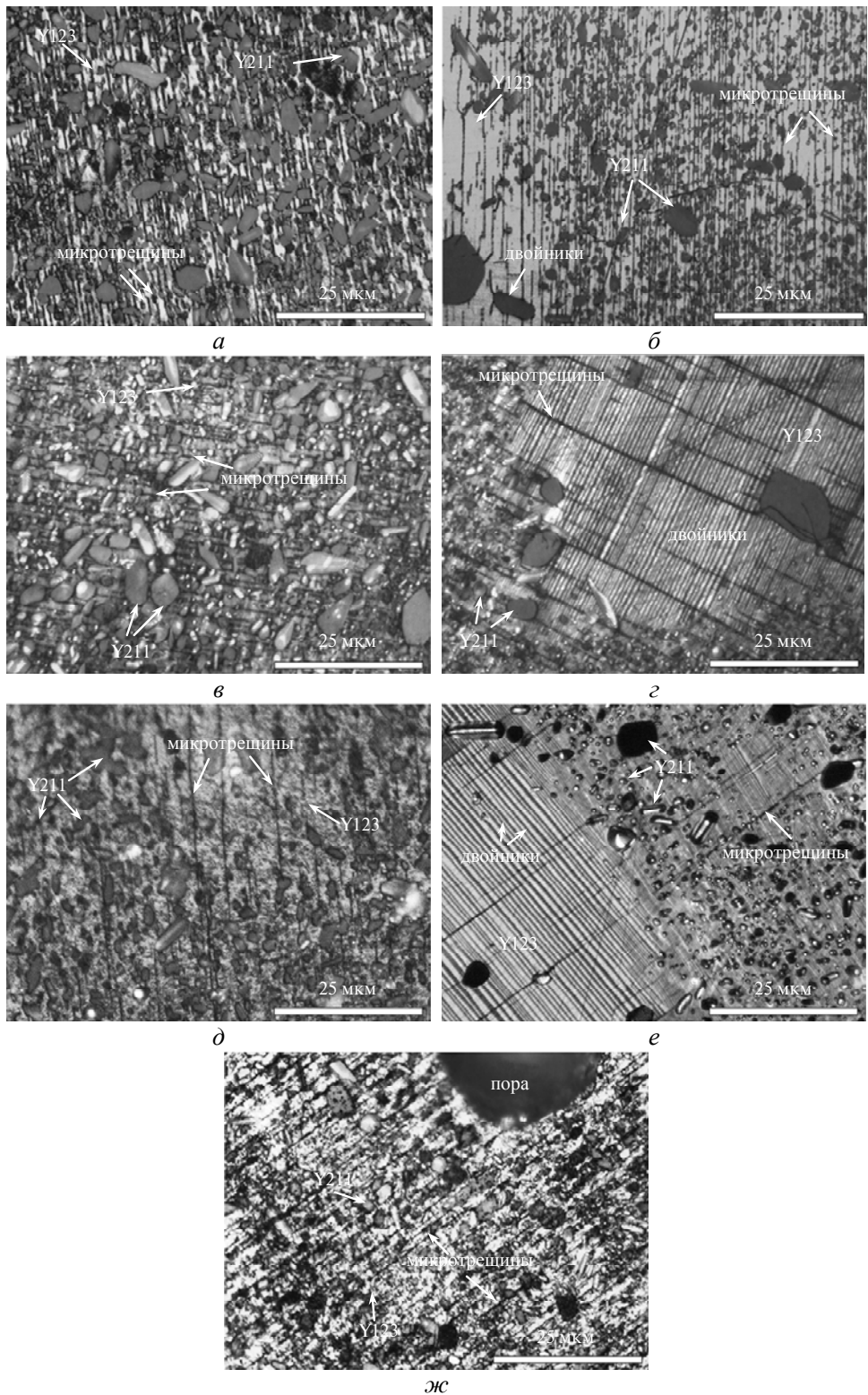


Рис. 8. Структура ПТ-YBCO керамики после насыщения кислородом и травления разбавленной кислотой: типа 3 по режимам 1, 4 и 6 (а, в, д соответственно), типа 1 по режимам 1, 4 и 6 (б, г, е соответственно) и типа 2 по режиму 5 (ж).

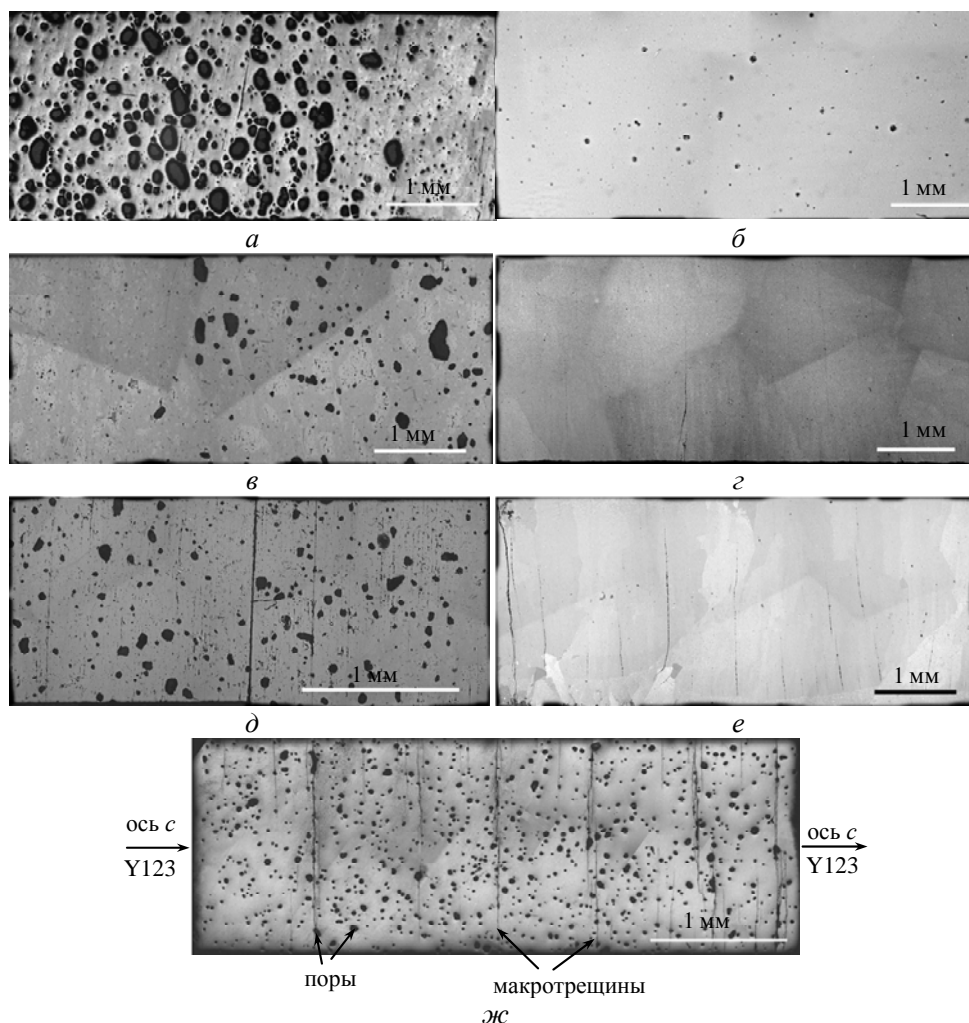


Рис. 9. Образцы ПТ-УВСО керамики массивной (тип 1) (а) и тонкостенной (тип 3) (б), насыщенной кислородом по режиму 6; массивной (тип 1) (в) и тонкостенной (тип 3) (д), насыщенной кислородом по режиму 1; массивной (тип 1) (е) и тонкостенной (тип 3) (е), насыщенной кислородом по режиму 2; массивной (тип 2) (ж), насыщенной кислородом по режиму 5.

Мы связываем это с более высокой плотностью двойников в текстурированной Y123 структуре керамики, изготовленной из смеси Y123 и Y211, которые могут быть центрами пиннинга и способствуют увеличению плотности критического тока в магнитных полях (рис. 12, см. табл. 1, 2). Возникновению более высокой плотности двойников, очевидно, способствует характер распределения и размер включений фазы Y211.

ПТ-УВСО керамика сильно анизотропна ввиду наличия текстуры и плотность критического тока в направлении оси c структуры Y123 обычно в малых магнитных полях в несколько раз ниже, чем в плоскости ab , но в больших магнитных полях j_c в направлении оси c , как правило, выше. Самая высокая плотность критического тока (см. рис. 10, б) в этом направлении в нулевом магнитном поле ($j_c = 4 \cdot 10^4$ А/см²) была достигнута для тонкостенной керамики (тип 3, кривая б), насыщенной кислородом по режиму 4, и только

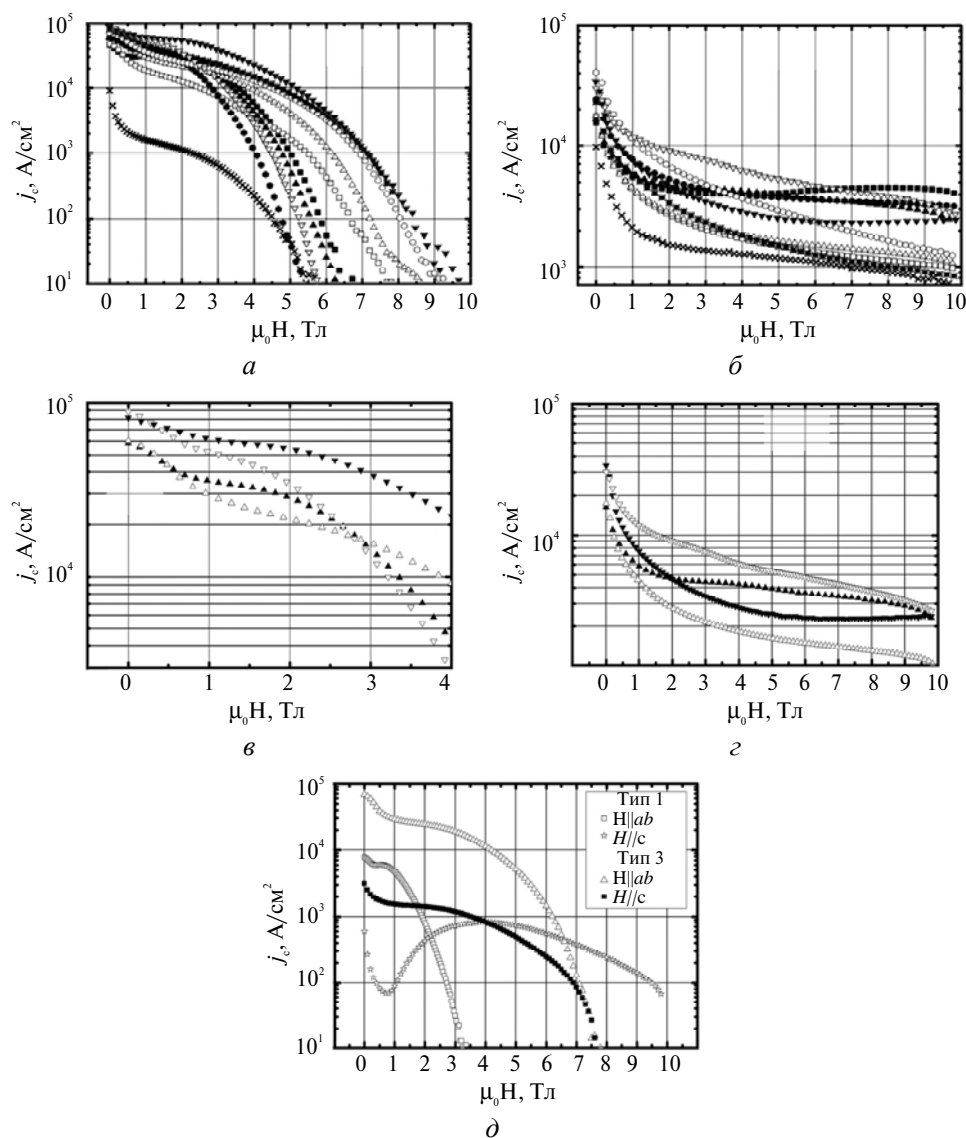


Рис. 10. Зависимость плотности критического тока от величины магнитного поля μ_0H при 77 К для насыщенной кислородом ПТ-УВСО керамики (1 (■), 2 (□), 3 (▲), 4 (Δ), 5 (●), 6 (○), 7 (⊠), 8 (×), 9 (∇), 10 (▼), внешнее поле параллельно оси c Y123 (а, в) и параллельно плоскости ab (б, г): 1, 3, 5, 9 — массивная ПТ-УВСО керамика типа 1, насыщенная кислородом по режимам 2, 1, 4 и 6 соответственно; 2, 4, 6, 10 — тонкостенная ПТ-УВСО керамика типа 3, насыщенная кислородом по режимам 2, 1, 4 и 6 соответственно; 7 — массивная ПТ-УВСО керамика типа 2, насыщенная кислородом по режиму 5; 8 — ПТ УВСО керамика после термобарической обработки по режиму 7; кривые 3, 4, 9 и 10 в увеличенном масштабе (в, г); массивная (тип 1) и тонкостенная ПТ-УВСО керамика, насыщенная кислородом по режиму 3 (д) (см. рис. 6).

незначительно ей уступает тонкостенная керамика того же типа (кривая 10), насыщенная кислородом по режиму 6 — $3,3 \cdot 10^4$ А/см²; но в полях больших чем 0,5 Тл, эта керамика имела более высокие значения j_c , чем насыщенная по режиму 4 (причем в поле величиной 10 Тл значение j_c было выше более чем в два раза). В направлении оси c в магнитных полях величиной от 0,5 до

6,5 Тл наивысшими значениями j_c характеризуется массивная керамика (тип 1), насыщенная кислородом под давлением по режиму б. И только в более высоких магнитных полях (в направлении оси c) ее несколько превосходит массивная керамика типа 1, насыщенная кислородом по режиму 1 (в токе кислорода при атмосферном давлении и нагреве до 440 °С). Стоит заметить, что этот образец раскололся пополам (см. рис. 9, d) после насыщения кислородом и для оценки плотности критического тока использовали только половину образца, поскольку сверхпроводящий ток не может протекать через зазор. Однако плотность критического тока тонкостенной керамики (тип 3) в направлении оси c существенно (в 1,8—2,3 раза) повысилась после насыщения кислородом под давлением по режиму б по сравнению с насыщением при атмосферном давлении по режиму 1. В общем, в направлении оси c плотность критического тока керамики, изготовленной из смеси фаз Y123 и Y211, несколько ниже (см. рис. 10, б, кривые 2, 4, 6, 7, 10), особенно в больших магнитных полях, чем керамики, изготовленной из Y123 и Y₂O₃. (см. рис. 10, б, кривые 1, 3, 5, 9), что, с одной стороны, можно объяснить более высокой плотностью микротрещин (см. табл. 1, 2, рис. 8) параллельных плоскостям ab , которые затрудняют протекание сверхпроводящего тока в направлении оси c , а с другой стороны, более крупными включениями фазы Y211.

Тонкостенная керамика (тип 3), насыщенная кислородом под давлением, продемонстрировала плотность критического тока выше 10^4 А/см² в плоскости ab в полях до 5 Тл, а в направлении оси c — в полях до 1 Тл, массивная керамика (тип 1) имела плотность критического тока выше 10^4 А/см² в плоскости ab в полях до 3,5 Тл, а в направлении оси c — в полях до 2 Тл.

Для подтверждения возможности сокращения процесса наислороживания в случае использования высоких давлений образцы насыщали кислородом и согласно режиму 3, т. е. образцы аналогичные по размерам насыщали в атмосфере кислорода при атмосферном давлении в течение того же времени, что и для режимов 4, 5 и 6 (под давлением до 16 МПа). Результаты исследования зависимости критического тока от величины магнитного поля при температуре 77 К представлены на рис. 10, d . Таким образом, образцы одних и тех же размеров, насыщенные кислородом при атмосферном давлении, имеют существенно более низкие значения плотности критического тока, чем образцы, насыщенные в условиях повышенного давления кислорода в течение одного и того же времени. Из этого можно заключить, что использование высокого давления позволяет сократить процесс насыщения кислородом.

Анализ полученных результатов показывает, что оптимальным с точки зрения достижения высоких значений плотности критического тока и формирования минимального количества макротрещин, а также для получения высоких механических свойств, в случае массивной ПТ- YBCO керамики, изготовленной из смеси Y123 и Y₂O₃, (тип 1), является насыщение кислородом в его токе при атмосферном давлении и сравнительно низких (440—450 °С) температурах, а для тонкостенной ПТ-YBCO керамики, изготовленной из Y123 и Y211 (тип 3), — насыщение кислородом при повышенном давлении и при более высоких (900—800 °С) температурах. Несмотря на то, что при таком режиме достигаются более высокие значения плотности критического тока, сам процесс насыщения сложен с точки зрения аппаратурного оформления. Кроме того, в случае насыщения кислородом больших блоков массивной керамики кислород должен проникнуть на значительно большую глубину, чем в случае тонкостенной, что не приведет к существенному выигрышу во времени наислороживания (рис. 11). Для тонкостенной керамики выиг-

рыш при использовании наислороживания при высоком давлении кислорода и температуре очевиден как с точки зрения увеличения плотности критического тока, так и с точки зрения снижения количества макро- и микротрещин.

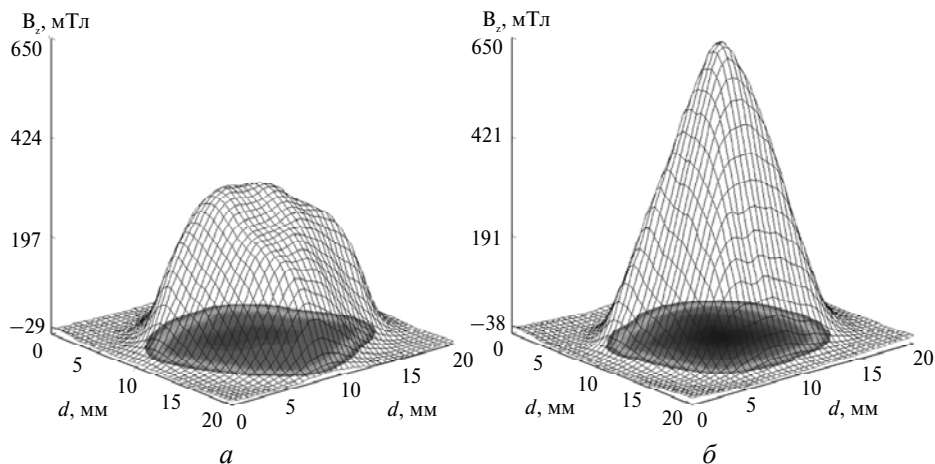


Рис. 11. Поверхностная индукция (распределение захваченного магнитного поля) при 77 К массивного керамического блока типа 2 (320 мТл) (а) и тонкостенного блока типа 3 (664 мТл) (б) после охлаждения в поле величиной 2 Тл после насыщения кислородом под давлением; оба блока имели цилиндрическую форму (диаметр 20 мм, высота 20 мм) [11].

Исследование структуры образцов в поляризованном свете и сопоставление структурных характеристик с характером изменения плотности критического тока позволило установить следующее:

- возможность насыщения структуры $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ кислородом (до 6,9 атомов на одну формульную единицу) при высокой (700—800 °С) температуре, а также возможность удержания кислорода в структуре фазы Y123 при высокой температуре при сравнительно невысоком (16 МПа) внешнем давлении кислорода, которое значительно ниже, чем следует из экстраполяции кривых, приведенных на рис. 4;

- насыщение образцов кислородом в условиях режима б позволило получить ПТ-УВСО массивную (тип 1) и тонкостенную (тип 3) керамику практически без макротрещин и с пониженным количеством микротрещин (см. рис. 8 д, е и 9 а, б) по сравнению с керамикой, насыщенной по режимам 1 и 2 (см. рис. 8, 9). Пониженным количеством трещин можно объяснить достигнутую высокую плотность критического тока в направлении оси *c*;

- величина и распределение захваченного магнитного поля блока тонкостенной керамики (рис. 12, см. рис. 10, а—г, кривые 9 и 10), показали, что блок имеет высокие сверхпроводящие характеристики, максимальное значение захваченного магнитного поля составляет 541 мТл. Следует отметить, что максимальный захваченный поток аналогичного по размерам блока тонкостенной керамики, насыщенной кислородом в течение 144 часов при 420 °С и 288 часов при 388 °С (т. е. по режиму, который является оптимальным при давлении кислорода 0,1 МПа) составлял всего 240 мТл. Таким образом, очевидно, что насыщение кислородом тонкостенной керамики в условиях повышенного давления имеет неоспоримое преимущество.

На рис. 13 представлена полученная с помощью ТЕМ структура четырех типов керамики: массивной (тип 4), приготовленной из Y123 и Y_2O_3 , насы-

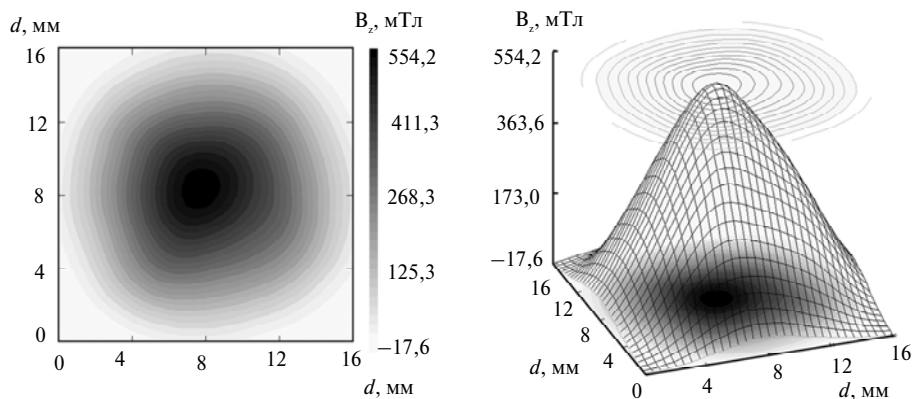


Рис. 12. Распределение захваченного магнитного поля в блоке тонкостенной ПТ-УВСО керамики с размерами 16 мм в диаметре и 10 мм высотой (см. рис. 3, *з, д*), насыщенной кислородом по режиму 6.

щенной кислородом и затем раздвойникованной в условиях высоких давлений и температур по режиму 7; массивной (тип 2), приготовленной из Y123 и Y211, насыщенной кислородом в условиях повышенного давления по режиму 5; массивной (тип 1), приготовленной из Y123 и Y₂O₃ и насыщенной при повышенном давлении кислорода по режиму 6; тонкостенной (тип 3), насыщенной кислородом при повышенном давлении по режиму 6. Обращает на себя внимание чрезвычайно высокая плотность двойников в структуре материалов, насыщенных кислородом при повышенном давлении. Причем плотность двойников в керамике, изготовленной из Y123 и Y₂O₃ и насыщенной кислородом по режиму 6 (см. рис. 13, *в, з*), несколько ниже, чем плотность двойников в керамике, изготовленной из Y123 и Y211 и насыщенной кислородом по тому же режиму (см. рис. 13, *д*). Плотность двойников в керамике, полученной из Y123 и Y₂O₃, довольно неоднородна и, по-видимому, связана с неравномерным распределением включений Y211 — в местах, где плотность включений ниже, ниже и плотность двойников. В структуре керамики как типа 1, так и типа 3, насыщенной кислородом по режиму 6, практически отсутствуют дислокации и дефекты упаковки, которые, как считалось, являются основными дефектами, отвечающими за пиннинг и необходимыми для достижения высокой плотности критического тока в ПТ-УВСО. То есть чрезвычайно высокий уровень плотности критического тока достигается в структуре Y123 с высокой плотностью двойников при отсутствии дислокаций и дефектов упаковки (см. рис. 10 *а, б*, кривые 9 и 10). Использование повышенных давлений позволяет насыщать структуру Y123 при более высоких температурах, чем при атмосферном давлении. Кроме этого, насыщение кислородом при повышенном давлении позволяет получить более высокую плотность двойников. Так, например, после насыщения кислородом керамики типа 2 по режиму 7 плотность двойников составляла 30 мкм⁻¹ (согласно результатам ТЕМ), а после насыщения ПТ-УВСО кислородом при атмосферном давлении при температуре 680 °С — 18,55 мкм⁻¹ [12]. При этом плотность критического тока в плоскости *ab* при 77 К после насыщения кислородом при атмосферном давлении составляла 47 кА/см² в нулевом внешнем магнитном поле, 31 кА/см² — в поле 1 Тл и 10 кА/см² — в поле 2 Тл [12], а после насыщения кислородом при повышенном давлении — 81 кА/см² в нулевом поле, 46 кА/см² в поле 1 Тл и 30 кА/см² в поле 2 Тл, т. е. плотность критического

тока после насыщения кислородом при повышенном давлении 16 МПа практически при той же температуре в полях до 1 Тл в плоскости *ab* повышалась в 1,5—3 раза. При насыщении кислородом по режиму 6 плотность критического тока составляла 90 кА/см² в нулевом магнитном поле, 62 кА/см² — в поле 1 Тл и 54 кА/см² — в поле 2 Тл, т. е. повышалась в 2,0—5,4 раза по сравнению с плотностью критического тока, достигнутой для керамики, насыщенной кислородом при атмосферном давлении.

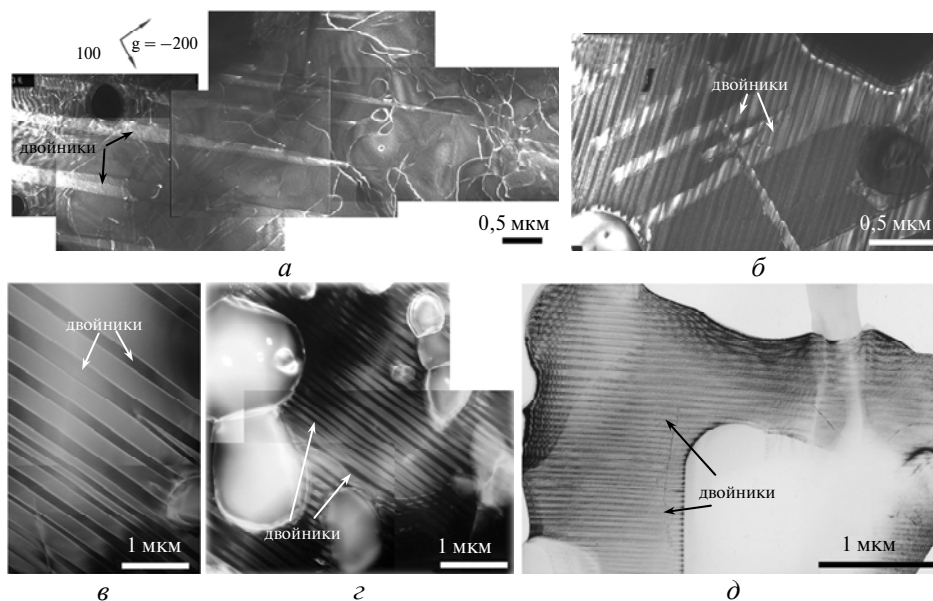


Рис. 13. Плотность двойников в ПТ-УВСО керамике: массивной типа 4 после термобарической обработки по режиму 7 (а), массивной типа 2, насыщенной кислородом по режиму 5 (б); массивной типа 1, насыщенной кислородом по режиму 6 (в, з); тонкостенной типа 3, насыщенной кислородом по режиму 6 (д).

Образцы, обработанные под высоким давлением (2 ГПа по режиму 7), имели высокую плотность дислокаций — 10^{12} см⁻¹, очень низкую плотность двойников — 0—1 мкм⁻¹, но количество кислорода в их структуре было близким к семи атомам на формульную единицу. Сравнение зависимостей плотности критического тока (см. рис. 10) показывает, что ПТ-УВСО керамика с высокой плотностью двойников и без дислокаций и дефектов упаковки (см. рис. 10, кривые 9 и 10) демонстрирует значительно более высокие плотности критического тока, чем керамика с очень высокой плотностью дислокаций, но низкой плотностью двойников (см. рис. 10, кривые 8). Таким образом, с увеличением плотности двойников повышается плотность критического тока. В плоскости *ab* для массивной керамики (тип 1) с плотностью двойников 2,6—11 мкм⁻¹ поле необратимости составляло 6,5—6,7 Тл и, в то же время, для тонкостенной керамики (тип 3) с плотностью двойников после насыщения кислородом 22—30 мкм⁻¹ поле необратимости увеличивается до 9,7 Тл. В образцах типа 4 (после ВД-ВТ обработки) с количеством двойников 0—1,0 мкм⁻¹ плотность критического тока в нулевом магнитном поле не превышает 10^4 А/см² и, в то же время, в образцах типа 2 после насыщения кислородом в условиях изостатического давления до 16 МПа, в которых плотность двойников составляет около 30 мкм⁻¹, j_c достигает значения $8,1 \cdot 10^4$ А/см².

Количество двойников в тонкостенной ПТ-УВСО керамике с помощью поляризационной оптической микроскопии достоверно оценить было довольно сложно ввиду недостаточной разрешающей способности микроскопа и высокой плотности двойников и поэтому более достоверным следует считать плотность двойников, оцененную с помощью ТЕМ.

Из анализа результатов, приведенных в табл. 1 и 2, можно сделать вывод о повышении механических характеристик (микротвердости и трещиностойкости) материалов, насыщенных кислородом в условиях повышенных изостатических давлений. Отпечаток индентора при больших нагрузках, которые используют при исследовании микротвердости и трещиностойкости, занимает сравнительно большую площадь, пересекает микротрещины, поры, границы фаз и, таким образом, является интегральной характеристикой материала. Модуль Юнга и нанотвердость практически не меняются с изменением режимов насыщения кислородом, поскольку они были определены при очень малой нагрузке и в местах, где трещины и поры отсутствуют. Модуль Юнга и нанотвердость, измеренные при нагрузке 30 мН, приблизительно равны для всех исследованных типов ПТ-УВСО керамики; для всех типов керамики модуль Юнга в плоскостях ab (186—185 ГПа) ниже, чем в перпендикулярном направлении (194—232 ГПа); нанотвердость в плоскостях ab (12,2—12,6 ГПа), напротив, выше (9,0—10,9 ГПа). И традиционная, и тонкостенная керамика имеют более высокую микротвердость после насыщения кислородом по режимам 4 и 6, чем насыщенная кислородом по режиму 1. В общем случае тонкостенная керамика (тип 3) демонстрирует более высокие значения H_V и K_{Ic} (см. табл. 1). В тонкостенной (тип 3) и массивной (тип 2) ПТ-УВСО керамике наблюдается сравнительно равномерное распределение микротрещин, в то время, как в массивной ПТ-УВСО (тип 1) распределение микротрещин является неоднородным, так же, как и включений Y211 (см. рис. 8).

Выводы

Показана возможность насыщения структуры $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ кислородом (до 6,9 атомов на одну формульную единицу) при высокой (800 °С) температуре при сравнительно невысоком (16 МПа) давлении кислорода по сравнению с описанными в литературе.

Установлено, что насыщение образцов кислородом в условиях его контролируемого изостатического давления и высоких температур (при условии первоначального нагрева до высоких температур в среде азота) позволяет существенно снизить трещинообразование в ПТ-УВСО керамике, повысить механические характеристики материала и ускорить процесс насыщения кислородом, а также достичь рекордно высоких значений плотности критического тока,

Экспериментально показано, что плотность критического тока в ПТ-УВСО керамике зависит от распределения двойников в структуре $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ и увеличивается с увеличением плотности двойников, что подтверждает предположение о том, что двойники могут быть центрами пиннинга в данном материале. Доказано, что двойники играют более важную роль в достижении высоких значений плотности критических токов, чем дислокации и дефекты упаковки. Путем насыщения кислородом при повышенном давлении и высокой температуре получена структура ПТ-УВСО керамики (массивной типа 1 и тонкостенной типа 3), содержащая двойники, но в которой практически отсутствуют дислокации и дефекты упаковки, обладающая рекордно высокими на сегодняшний день значениями плотности критического тока и полей необратимости.

Исследование структуры образцов показало, что использование в качестве исходных материалов Y123 и Y211 при изготовлении текстурированной керамики приводит к образованию более крупных зерен Y211 и более однородного их распределения в структуре ПТ-УВСО, чем в структуре керамики, изготовленной из Y123 и Y₂O₃. Присутствие более крупных равномерно распределенных зерен Y211 в процессе наклороживания, с одной стороны, способствует увеличению плотности двойников и росту плотности критического тока в плоскостях *ab*, особенно в высоких магнитных полях, а с другой — приводит к увеличению количества микротрещин в структуре и получению несколько более низких значений плотности критического тока в направлении оси *c* структуры Y123,

Для достижения высоких значений плотности критического тока в широком (до 10 Тл) диапазоне изменения магнитного поля и формирования минимального количества макротрещин для массивной ПТ-УВСО керамики, изготовленной из смеси Y123 и Y₂O₃, оптимальным является насыщение кислородом в его токе при атмосферном давлении и сравнительно низких (440—450 °С) температурах, а для массивной и тонкостенной ПТ-УВСО керамики, изготовленной из Y123 и Y211, — насыщение кислородом при повышенном контролируемом его давлении и при более высоких (800—900 °С) температурах. С увеличением температуры контролируемого наклороживания при изостатическом давлении до 16 МПа от 750 до 800 °С количество микро- и макротрещин в структуре ПТ-УВСО керамики снижалось, при увеличении температуры от 440 до 650 °С в случае наклороживания в токе кислорода при атмосферном давлении количество макротрещин резко возросло.

1. Assmus W., Schmidbauer W. Crystal growth of HTc materials // *Supercond. Sci. Technol.* — 1993. — **8**. — P. 555—566.
2. *Handbook of superconducting materials*. Vol. 1. Superconductivity, materials and processes / Ed. D. A. Cardwell, D. S. Ginley. — Bristol, UK: Institute of Physics Publishing (GB). — 2003. — P. 927—1075.
3. Salama K., Lee O. F. Progress in melt texturing of YBa₂Cu₃O_x superconductor // *Supercond. Sci. Technol.* — 1994. — **7**. — P. 177—193.
4. Chaud X., Isfort D., Beaunon E., Tournier R. Isothermal growth of large YBa₂Cu₃O_{7-x} single domains up to 93 mm // *Physica C*. — 2000. — **341—348**, part 4. — P. 2413—2416.
5. Chaud X., Bourgault D., Chateigner D. et al. Fabrication and characterisation of thin-wall YBCO single-domain samples // *Supercond. Sci. Technol.* — 2006. — **19**. — P. S590—S600.
6. Prikhna T. A., Gawalek W., Sandiumenge F. et al. High pressure-high temperature effect on melt-textured YBa₂Cu₃O_{7-δ} high temperature superconductive material // *J. Mater. Sci.* — 2000. — **35**. — P. 1607—1613.
7. Diko P. Cracking in melt-grown RE—Ba—Cu—O single-grain bulk superconductors // *Supercond. Sci. Technol.* — 2004. — **17**. — P. R45—R58.
8. Gawalek W., Habisreuther T., Zeisberger M. et al. Batch-processed melt-textured YBCO with improved quality for motor and bearing applications // *Ibid.* — 2004. — **17**. — P. 1185—1188.
9. Prikhna T. A., Gawalek W., Moshchil V. E. et al. High pressure-high temperature effect on the structure of YBaCuO — based superconductive ceramics // *Ibid.* — 1998. — **11**. — P. 1123—1128.
10. *Высокотемпературная сверхпроводимость* / Под ред. А. А. Киселева. — Л.: Машиностроение, 1990. — 686 с.
11. Chaud X., Prikhna T., Savchuk Ya. et al. Improved magnetic trapped field in thin-wall YBCO single-domain samples by high-pressure oxygen annealing (в печати).
12. Mei L., Boyko V.S., Chan S.-W. Twin engineering for high critical current densities in bulk YBa₂Cu₃O_{7-δ} // *Physica C*. — 2006. — **439**. — P. 78—84.