

УДК 666.3:539.53

А. В. Козирєв

Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля

НАН України, м. Київ, Україна

artem.v.kozyrev@gmail.com

Механічні властивості надпровідних матеріалів на основі MgB_2

Представлено результати дослідження структури і механічних властивостей консолідованих надпровідних матеріалів на основі MgB_2 , одержаних в умовах високих тисків і температур та гарячого пресування. Встановлено, що формування включень фаз вищих боридів із стехіометрією близькою до MgB_{12} істотно впливає на рівень густини критичного струму та механічних властивостей надпровідних матеріалів, зокрема приводить до збільшення мікротвердості. Присутність добавок Ti і SiC (10 %), що позитивно впливають на рівень надпровідних властивостей, супроводжується зміною механічних властивостей матеріалів, що свідчить про вплив добавок на формування включень MgB_{12} .

Ключові слова: диборид магнію MgB_2 , вищі бориди магнію, механічні властивості.

ВСТУП

Хоча надпровідні матеріали на основі дибориду магнію і не відносяться до конструкційних матеріалів, їх механічні властивості мають важливе значення з погляду обробки і використання у пристроях, що працюють в умовах високих магнітних полів і навантажень, наприклад в роторах надпровідних електромоторів. Авторами [1] було показано, що в структурі надпровідних матеріалів на основі MgB_2 , синтезованих із суміші порошків магнію і бору в умовах високих тисків і температур, спостерігається утворення щонайменше трьох фаз: матричної, включень чи областей, збагачених киснем, а також дисперсних включень фаз вищих боридів. Включення обох типів можуть бути центрами піннінгу, тобто місцями закріплення вихорів Абрикосова, тим самим сприяючи збільшенню густини критичного струму і значень критичних магнітних полів. Розмір включень, їх кількість і стехіометрія залежать від параметрів синтезу, а також від присутності легируючих добавок, зокрема Ti і SiC . Слід зазначити, що включення фаз вищих боридів не можна визначити методом рентгенофазового аналізу через те, що вони

дрібнодисперсні і їхня кристалічна ґратка містить набагато більше атомів, ніж проста гексагональна структура MgB_2 . Тому рефлекси MgB_2 є набагато інтенсивніші, а рефлекси вищих боридів, зокрема MgB_{12} , непомітні на їхньому фоні, тобто зливаються з фоном рентгенограми.

Автори [2] повідомляли, що в зразках, одержаних методом інфільтрації рідкого магнію (RLI) в дрібнокристалічний бор, мікротвердість при навантаженні 1,96 Н становить 6,5 ГПа, а тріщиностійкість – 2,8 МПа·м^{0,5}. Водночас для зразка, одержаного з кристалічного бору, спостерігається значна розбіжність значень у великих зернах та за їх межами: $H_V = 35$ і 1,9 ГПа, а $K_{Ic} = 1,8$ і 2,6 МПа·м^{0,5} відповідно. Для зразків, одержаних в умовах високих тисків і температур (2 ГПа, 800 °С, 60 хв) мікротвердість за Віккерсом при навантаженні 4,9 Н становила 13,1±1,1 ГПа, а для зразка з матричною фазою, що має стехіометрію, близьку до MgB_{12} , отриманого за наступних умов: 2 ГПа, 1200 °С, 60 хв, – 25,6±2,4 ГПа [1]. Таким чином, можна припустити, що зміна механічних властивостей залежить від присутності фаз вищих боридів. Для матеріалу на основі MgB_2 з 10 % Та, що мав пористість 3–5 %, мікротвердість дорівнювала 12,8±1,1 ГПа (4,9 Н), а тріщиностійкість при навантаженні 147 Н – 4,1 МПа·м^{0,5} [3].

РЕЗУЛЬТАТИ І ОБГОВОРЕННЯ

В даній роботі було досліджено значну кількість зразків надпровідних матеріалів на основі MgB_2 , одержаних із суміші порошоків магнію і бору в широкому діапазоні тисків і температур (30–2000 МПа, 800–1050 °С), в тому числі з добавками Ті або SiC. В якості вихідних речовин використовували порошок аморфного бору виробництва компанії Н.С. Starck, Німеччина, з розміром частинок 4 мкм, 96,4 % чистоти, 1,5 % (за масою) О, магній у формі металевих ошурок розміром 0,1–0,5 мм, ТУ48-10-93–88 і порошок титану фірми МаТесК з розміром частинок 1–3 мкм, 99 % чистоти. При виготовленні зразка з добавкою SiC, використовували аморфний бор (Н.С. Starck, розмір частинок < 5 мкм, 97,5 % чистоти, 0,66 % (за масою) О) і порошок карбиду кремнію (Н. С. Starck, розмір частинок – 0,2–0,8 мкм). Суміш вихідних речовин змішували і подрібнювали у планетарному активаторі, після чого поміщали в апарат високого тиску (2 ГПа) або у графітову прес-форму (0,03 ГПа). Синтез проводили в контакті з нітридом бору. Фазовий склад визначали методом рентгенофазового аналізу із застосуванням методу Рітвельда, а також скануючої електронної мікроскопії і мікрорентгеноспектрального аналізу. Для одержаних матеріалів визначали мікротвердість за Віккерсом, тріщиностійкість, а для окремих фаз – нанотвердість (індентор Берковича) і модуль Юнга. Результати вимірювань наведено в таблиці.

Мікротвердість за Віккерсом консолідованих надпровідних матеріалів на основі MgB_2 та їхній фазовий склад

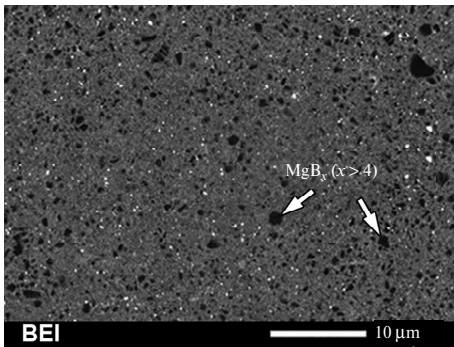
| T , °С | p , ГПа | t , хв | Фазовий склад, % (за масою) (за методом Рітвельда) | P , % | Добавка, 10 % (за масою) | H_V , ГПа (при 4,9 Н), |
|----------|-----------|----------|--|---------|--------------------------|--------------------------|
| 800 | 2 | 60 | MgB_2 – 72 MgO – 12 Mg – 12 MgH_2 – 4 | 3 | – | 16,85±0,74 |

(Продовження)

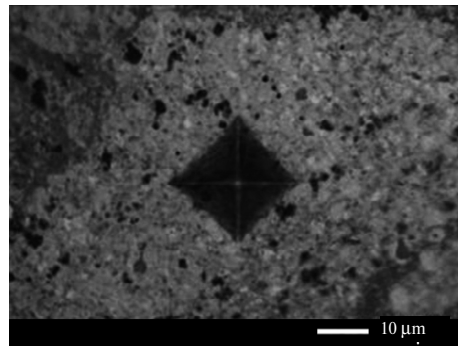
| | | | | | | |
|------|------|----|---|----|-----|------------|
| 1200 | 2 | 60 | MgB ₂ – 76 MgO – 24 | 1 | – | 13,1±1,1 |
| 1050 | 2 | 60 | MgB ₂ – 86 MgO – 6 SiC – 8 | 1 | SiC | 14,9±1,3 |
| 1050 | 2 | 60 | MgB ₂ – 87 MgO – 13 | 1 | – | 25,04±1,98 |
| 1050 | 2 | 60 | MgB ₂ – 83 MgO – 14 TiB ₂ – 2 Ti – 1 | 1 | Ti | 14,96±0,67 |
| 900 | 0,03 | 60 | MgB ₂ – 69 MgB ₄ – 23 MgO – 8 | 23 | – | 0,60±0,04 |
| 1050 | 0,03 | 60 | MgB ₂ – 83 MgO – 10 TiB ₂ – 5 Ti – 2 | 15 | Ti | 4,08±0,29 |

Слід відмітити, що матеріал з 10 % SiC (див. таблицю), характеризувався рекордно високими значеннями густини критичного струму, зокрема при температурі 20 К в полі 0 Тл вона становила $1,24 \cdot 10^6$ А/см². Для матеріалу з 10 % Ti, одержаного за тих же умов, густина критичного струму при 20 К і 0 Тл становила $7 \cdot 10^5$ А/см², а без добавок – $4 \cdot 10^5$ А/см².

Велика розбіжність у значеннях мікротвердості, одержаних для зразків, виготовлених в умовах високих тисків і температур з добавками Ti або SiC, можна пояснити присутністю в структурі матеріалів включень з високою твердістю ($H_V = 52,9$ ГПа). Було встановлено, що ці включення є фазами вищих боридів зі стехіометрією, близькою до MgB₁₂ (рисунок). В [4] було показано, що нанотвердість таких включень фаз вищих боридів може досягати 39 ГПа (при навантаженні 50 мН), а модуль Юнга – 430 ГПа



a



б

Структура (*a*) і зображення відбитку індентора (*б*) на поверхні зразка надпровідного матеріалу на основі MgB₂, одержаного із суміші порошків магнію і бору (без добавок) при 2 ГПа, 1050 °С, упродовж 60 хв.

(такі значення одержано при дослідженні зразка, виготовленого в умовах високих тисків і температур із магнію і бору у співвідношенні 1:12 при 1200 °С). В одержаних зразках надпровідних матеріалів нанотвердість (при 10–60 мН) включень фаз вищих боридів становила 30–34 ГПа, а матричної фази – 16–19 ГПа. Модуль Юнга включень фаз вищих боридів дорівнював 370–400 ГПа, а матричної фази – 200–230 ГПа.

ВИСНОВКИ

В результаті проведених досліджень експериментально підтверджено, що процеси формування фаз в процесі синтезу MgB_2 із суміші порошків магнію і бору мають вплив на надпровідні властивості одержаного матеріалу і супроводжуються зміною його механічних властивостей. Зокрема, показано, що додавання Ті дозволяє одержати більш однорідний матеріал, а у випадку синтезу в умовах гарячого пресування (30 МПа) значно підвищити рівень механічних властивостей.

Робота виконана в рамках теми III-3-18 (0776) “Наноінженерія нових високоєфективних надпровідних і магнітних керамічних композиційних матеріалів та плівкових гетеро структур”. Державний реєстраційний номер роботи 0118U000008, виконується за Постановою Бюро ВФТІМ НАН України від 5.12.2017р., протокол № 17.

Представлены результаты исследования структуры и механических свойств консолидированных сверхпроводящих материалов на основе MgB_2 , полученных в условиях высоких давлений и температур и горячего прессования. Установлено, что формирование включений фаз высших боридов со стехиометрией, близкой к MgB_{12} , существенно влияет на уровень плотности критического тока и механических свойств сверхпроводящих материалов, в частности, приводит к увеличению микротвердости. Присутствие добавок Ti и SiC (10%), положительно влияющих на уровень сверхпроводящих свойств, сопровождается также изменением механических свойств, что свидетельствует о влиянии добавок на формирование включений MgB_{12} .

Ключевые слова: диборид магния MgB_2 , высшие бориды магния, механические свойства.

Presented are the results of the investigations of the structure and mechanical properties of consolidated MgB_2 -based superconducting materials produced under high pressures and temperatures and hot pressing. It is established that the formations of inclusions of higher borides of phases with stoichiometry, close to MgB_{12} , considerably influenced on the level of the density of a critical current and mechanical properties of superconductive materials, in particular, leads to increase of the microhardness. The presence of additions of the Ti and SiC (10%), which positively influences on the level of superconducting properties, accompanies by the change of mechanical properties, which are testify to the influence of the additions on the formations of MgB_{12} inclusions.

Keywords: magnesium diboride MgB_2 , higher borides of magnesium, mechanical properties.

1. Prikhna T., Gawalek W., Savchuk Ya., Tkach V., Danilenko N., Wendt M., Dellith J., Weber H., Eisterer M., Moshchil V., Sergienko N., Kozyrev A., Nagorny S., Shapovalov A., Melnikov V., Dub S., Litzkendorf D., Habisreuther T., Schmidt C., Mamalis A., Sokolovsky V., Sverdun V., Karau F., Starostina A. Higher borides and oxygen-enriched Mg–B–O inclusions as possible pinning centers in nanostructural magnesium diboride and the influence of additives on their formation. *Physica C*. 2010. Vol. 470. P. 935–938.
2. Giunchi G., Cavallin T., Bassani P., Guicciardi S. The mechanical properties of the MgB_2 bulk materials obtained by reactive liquid Mg infiltration. *AIP Conf. Proc.* 2008. Vol. 986. P. 396–404.

3. Prikhna T., Gawalek W., Surzhenko A., Moshchil V., Savchuk Ya., Melnikov V., Nagorny P., Habisreuther T., Dub S., Wendt M., Litzkendorf D., Dellith J., Schmidt Ch., Krabbes G., Vlasenko A. High-pressure synthesis of MgB_2 with and without tantalum addition. *Physica C*. 2002. Vol. 372–376. P. 1543–1545.
4. Prikhna T., Gawalek W., Tkach V., Danilenko N., Savchuk Ya., Dub S., Moshchil V., Kozyrev A., Sergienko N., Wendt M., Melnikov V., Dellith J., Weber H., Eisterer M., Schmidt Ch., Habisreuther T., Litzkendorf D., Vajda J., Shapovalov A., Sokolovsky V., Nagorny P., Sverdun V., Kosa J., Karau F., Starostina A. Effect of higher borides and inhomogeneity of oxygen distribution on critical current density of undoped and doped magnesium diboride. *J. Physics: Conf. Ser.* 2010. Vol. 234. P. 012031.

Надійшов до редакції 27.03.19

Після доопрацювання 27.03.19

Прийнятий до опублікування 29.03.19