Физика низких температур, 1996, т. 22, № 10, с. 1222–1225

Структура и сверхпроводящие параметры порошковых композиций YBaCuO–Ag, изготовленных путем статического (холодного и горячего) и взрывного прессований

В. И. Доценко

Украинская медицинская стоматологическая академия, 314011, г. Полтава, ул. Шевченко, 23

И. С. Брауде, Л. Г. Иванченко, И. Ф. Кисляк

Физико-технический институт низких температур им. Б. И. Веркина НАН Украины, Украина, 310164, г. Харьков, пр. Ленина, 47

А. А. Пузанова

Институт монокристаллов НАН Украины, Украина, 310001, г. Харьков, пр. Ленина, 60

А. А. Шевчонок

Белорусское НПО порошковой металлургии, Беларусь, г. Минск, ул. Платонова, 40

Статья поступила в редакцию 13 февраля 1996 г.

Для изучения влияния технологической схемы на структуру и сверхпроводящие свойства порошковых композиций YBaCuO–Ag были исследованы три способа прессования смесей порошков: статические (холодный и горячий) и взрывной. Концентрация серебра варьировалась в пределах $C = 0–50$ об.%. Обнаружено, что степень орторомбичности b/a керамики YBaCuO практически не зависит от C вплоть до $C = 30$ об.% при статическом прессовании и резко понижается даже при малых C в случае взрывного прессования. Вблизи $C = 10$ об.% обнаружены максимумы критических температур T_c и плотности транспортного тока j_c статически спрессованных образцов. В образцах, спрессованных взрывом, эти параметры резко ухудшаются.

Для вивчення впливу технологічної схеми на структуру й надпровідні властивості порошкових композицій YBaCuO–Ag було досліджено три способи пресування сумішей порошків: статичні (холодний і гарячий) та вибуховий. Концентрація срібла змінювалася у межах $C = 0–50\%$. Виявлено, що ступінь орторомбічності b/a кераміки YBaCuO практично не залежить від C до $C = 30$ об.% при статичному пресуванні і різко знижується навіть при малих C у випадку вибухового пресування. Поблизу $C = 10$ об.% виявлено максимуми критичних температур T_c та густини транспортного струму j_c статично зпресованих зразків. У зразках, що були зпресовані вибухом, ці параметри різко погіршуються.

Введение

Объемное допирование ВТСП керамик серебром благоприятно сказывается на их транспортных и технологических свойствах [1–6]. Это обстоятельство делает такие композиционные материалы весьма перспективными для использования в сильноточных сверхпроводящих устройствах. С другой стороны, свойства этих материалов очень чувствительны к технологии их изготовления. Это и стало побудительным мотивом для проведения настоящей работы, где исследовалось влияние трех технологических схем (статическое (холодное и горячее) и взрывное прессования) на структуру и сверхпроводящие параметры порошковых композиций YBaCuO–Ag.

Методика эксперимента

Холодное статическое прессование. Образцы в виде брусков размерами примерно 3 × 4 × 30 мм изготавливали холодным прессованием под давлением около 1 ГПа перемешанных всухую порошков керамики $YBa_2Cu_3O_y$ ($y = 6{,}95$; средний размер зерен около 7 мкм) и серебра ПСр-1 (ТУ 48-1-708-87; средний размер частиц около 10 мкм).

Объемная концентрация серебра составляла C = = 0; 5; 10; 15; 20; 30 и 50 об.% и рассчитывалась с учетом плотностей материалов d_{cer} = 6,30 г/см^3 и d_{Ag} = 10,49 г/см^3.

Горячее статическое прессование. Технологическая схема выглядела так: а) нагрев до 600 °С со скоростью 200 °С/ч; б) прессование при этой температуре в течение 5 мин под давлением 450 МПа; в) охлаждение со скоростью 50 °С/ч до комнатной температуры.

Взрывное прессование. Компактирование смесей порошков производилось с использованием плоской схемы взрывного прессования.

Спекание прессовок всех типов производили на воздухе по такой схеме: нагрев до 930 °С со скоростью 150 °С/ч ; выдержка при этой температуре в течение 17 ч; охлаждение до 500 °С со скоростью 80 °С/ч и выдержка при этой температуре в течение 10 ч; последующее охлаждение до комнатной температуры вместе с печью.

Рентгеноструктурный анализ. Фазовый анализ и определение параметров решетки проводили при комнатной температуре на дифрактометре ДРОН-2.0 с использованием CuK_{α}-излучения с Ni фильтром. Толщина слоя образцов, участвующего в отражении, при углах падения рентгеновского пучка от 10 до 40° составляла 0,5–2,5 мкм. Погрешность измерения для периодов a и b не превышала $1 \cdot 10^{-4}$ нм, а для c – $5 \cdot 10^{-4}$ нм. Следует отметить, что на дифрактограммах образцов с высоким содержанием серебра ($C \geq 30$ об.%) интенсивности отражений, относящихся к фазе 123, заметно уменьшаются и одновременно возрастают интенсивности отражений серебра. Это обстоятельство снижает точность определения параметров решетки фазы 123 методом наименьших квадратов, так как интенсивности слабых отражений падают до уровня фона, и в уточнении параметров используются только 12–15 рефлексов вместо 30–35 отражений для чистой керамики.

Электрические измерения. Электросопротивление образцов измеряли четырехточечным методом на постоянном токе. Плотность транспортного критического тока j_c определяли в среде жидкого азота при 77 К в отсутствие внешнего магнитного поля по критерию 1 мкВ/см.

Результаты и обсуждение

Рентгеноструктурный анализ дал сведения о фазовом составе и параметрах решетки фазы 123, а последние позволили определить такой важный для ВТСП керамик показатель, как отношение b/a, или степень орторомбичности. Зависимости b/a и параметра решетки c от концентрации серебра C представлены на рис. 1,*а* и *б* соответственно. Для образцов, изготовленных статическим прессованием, величина b/a практически одинакова, довольно высока (1,017–1,018) и не зависит от C в области C = 0–30 об.%. Лишь при C = 50 об.% значение b/a заметно убывает. Взрывное прессование приводит к существенно иным результатам. Во-первых, при C = 10 об.% отношение b/a уже падает до уровня 1,005 (тетрагональная фаза); во-вторых, при C = 15 об.% появляется аморфная фаза. Об этом свидетельствует возникновение диффузного гало в угловом интервале θ = 6,5–14,5 °. Идентификация этой аморфной фазы оказалась безуспешной, но ее возникновение, по-видимому, может быть связано, с одной стороны, с сильными локальными разогревами при взрывном компактировании вследствие импульсного трения между частицами керамики и серебра, а с другой стороны, с возможностью быстрого отвода тепла по серебру.

Любопытен тот факт, что параметр c решетки керамики Y123 у образцов, полученных взрывным прессованием, весьма мал, чему должно было бы соответствовать (в случае орто-фазы) достаточно высокое значение b/a. Но, как видно из рис. 1,*а*, это не так. Обнаруженное несоответствие, возможно, объясняется наличием в данных образцах некоторого количества так называемой «тетра X»-фазы [7], характеризуемой низким значением

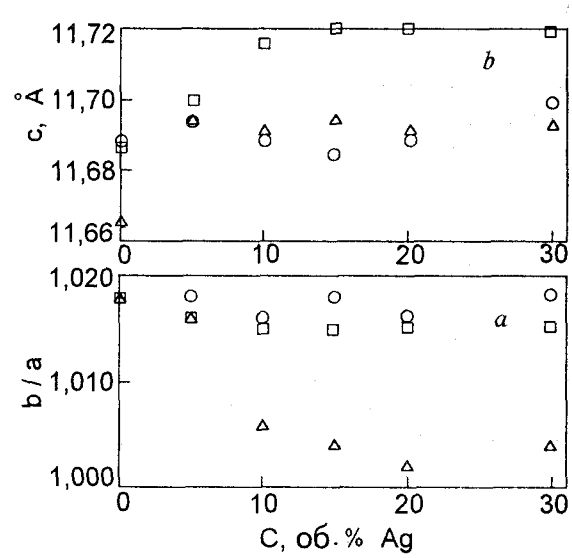

Рис. 1. Зависимости степени орторомбичности b/a (*а*) и параметра решетки c фазы 123 (*б*) от концентрации серебра C в исследуемых композициях YBaCuO–Ag в случаях статического (холодного (○), горячего (□)) и взрывного (△) прессований.

$c = 11,61$ Å и точным соотношением $c/3 = a$. Эта фаза может возникнуть как одно из последствий (помимо упоминавшейся ранее аморфной фазы) взрывного способа компактирования, так как известно, например, что высокоэнергетичное воздействие (скажем, длительное измельчение) на орторомбическую фазу Y123 приводит к появлению «тетра Х»-фазы [8]. Последняя, обладая значением c, довольно близким к характерным для орто-фазы, может приводить к уширению пика отражения рентгеновских лучей, в результате чего экспериментально определяемое значение c является усредненным для орто- и «тетра Х»-фаз.

Что касается «зеленой фазы» Y_2BaCuO_5, то анализ показал, что ее содержание не превышало 10% от объема в образцах всех исследованных типов.

Удельное электросопротивление при комнатной температуре, ρ_{300}, постепенно понижалось от 2,31 мОм·см до 5 мкОм·см для холоднопрессованных композиций и от 1,10 мОм·см до 9 мкОм·см для горячепрессованных композиций когда концентрация серебра соответственно повышалась от 0 до 50 об.%. Для спрессованных взрывом образцов ρ_{300} вначале повышалось от 0,93 мОм·см ($C = 0$) до 3,6 мОм·см ($C = 5$ об.%), а затем падало до 6 мкОм·см при $C = 50$ об.%.

Сверхпроводящие параметры композиций YBaCuO–Ag, изготовленных по двум схемами статического прессования, также весьма близки; напротив, взрывное прессование заметным образом их ухудшает. Концентрационные зависимости критической температуры T_c (температуры нулевого сопротивления) и плотности критического тока j_c (при 77 К и нулевом внешнем магнитном поле) представлены на рис. 2,*а* и *б* соответственно. Видно, что малые добавки серебра (до 10 об.%) повышают T_c и j_c статически спрессованных образцов. При взрывном прессовании значения T_c и j_c резко понижаются даже для малых значений C.

Природа повышения T_c и j_c в композициях YBaCuO–Ag, изготовленных с использованием холодного статического прессования, обсуждалась в нашей предыдущей работе [6]. Схожее влияние на эти параметры горячего прессования представляется естественным объяснить теми же самыми механизмами. Неблагоприятное влияние взрывного прессования на T_c и j_c, по-видимому, связано с упомянутыми выше появлением аморфной фазы и уменьшением отношения b/a; последнее, возможно, обусловлено возникновением в составе исследуемых композитов несверхпроводящей «тетра Х»-фазы.

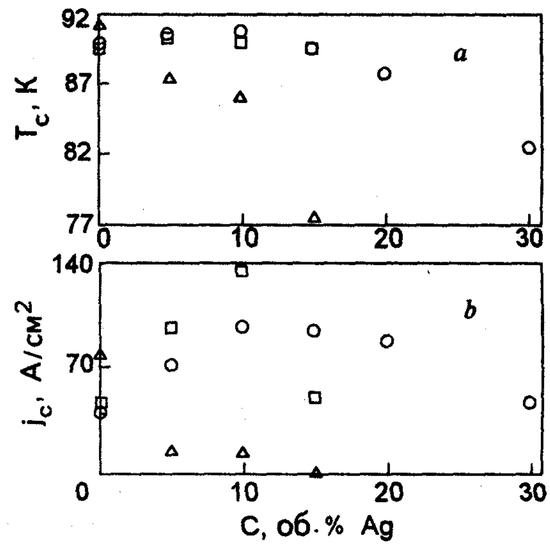

Рис. 2. Зависимости критической температуры (*а*) и плотности критического транспортного тока (*б*) от концентрации серебра C в исследуемых композициях YBaCuO–Ag в случаях статического (холодного (c), горячего (s)) и взрывного (t) прессований.

Таким образом, результаты настоящей работы свидетельствуют, что взрывное прессование (по крайней мере в пределах использованных нами режимов) приводит к нежелательным структурным изменениям керамики Y123, ухудшает ее сверхпроводящие параметры и, следовательно, неприемлемо для изготовления высокотемпературных сверхпроводящих композитов на основе этой керамики. Базовыми для их изготовления могут служить различные варианты статического прессования.

Авторы выражают благодарность В. В. Демирскому за интерес к представленной работе и полезные обсуждения ее результатов.

1. J. P. Singh, D. Shi, and D. W. Capone, *Appl. Phys. Lett.* **53**, 237 (1988).
2. Z. -P. Su, Y. Zhao, S. -F. Sunet, et al., *Solid State Commun.* **69**, 1067 (1989).
3. В. Ю. Таренков, А. И. Дьяченко, О. И. Черняк и др., *СФХТ* **2**, 79 (1989).
4. S. Sen, I. -G. Chen, C. H. Chen, and D. M. Stefanescu, *Appl. Phys. Lett.* **54**, 766 (1989).
5. H. R. Khan, T. L. Francavilla, R. A. Hein, et al., J. Superconductivity **3**, 189 (1990).
6. В. И. Доценко, И. Ф. Кисляк, П. П. Паль-Валь, Л. Н. Паль-Валь, В. Д. Нацик, *ФНТ* **19**, 49 (1993).
7. V. Caignaert, M. Hervieu, J. Wang, et al., *Phys.* **C170**, 139 (1990).
8. R. Schulz, M. Simoneau, and J. Lanteigne, *Phys.* **C233**, 113 (1994).

Structure and superconducting parameters of powder composites YBaCuO–Ag, prepared by static (cold and hot) and shock pressings

V. I. Dotsenko, I. S. Braude, L. G. Ivančhenko, I. F. Kislyak, A. A. Puzanova, and A. A. Shevchonok

To investigate effect of a technological scheme on the structure and superconducting parameters of powder composites YBaCuO–Ag, three modes of preparation of the powder mixtures were used: static (cold and hot) and shock pressings. Silver content C ranged from 0 to 50 vol.%. Orthorombicity degree b/a of the YBaCuO seramics proved to be practically independent of C up to $C = 30$ vol.% for static pressings, and it decreased appreciably even at small C values for the shock-pressed samples. Critical temperature T_c and transport critical current density j_c show similar behavior with a maximum at $C \approx 10$ vol.% for static and hot pressings. Shock pressing results in significant deterioration of these parameters.