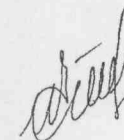


НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського

На правах рукопису

Волкова Олена Іванівна



УДК 536.421:546.562:537.312

**ФАЗОВА СТАБІЛЬНІСТЬ І КРИТИЧНІ СТРУМИ
В ТЕКСТУРОВАНОМУ КУПРАТІ БАРНО – ІТРІО**

02.00.01 - Неорганічна хімія

Автореферат дисертації
на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук



Подп. к печати 19.02.99 г.
Цифровая трафаретная печать.
Уч. из. л. 1,0

Формат 60×84 1/16.
Усл. печ. л. 1,0
Тираж 100 экз.

Бумага Могра.
Усл. кр.-отг. 1,0
Заказ № 228

Рекламно-издательское агентство ДонГТУ

340000, г. Донецк, Артема, 58, Горный институт, 9 уч. корпус
Тел.: (0622) 99-99-94, 90-36-31

Київ - 1998

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана у Донецькому державному технічному університеті Міністерства вищої освіти України.

Науковий керівник: доктор хімічних наук, професор Приседський Вадим Вікторович
Донецький державний технічний університет

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор Неділько Сергій Андрійович
Київський університет ім. Т.Г.Шевченка

доктор хімічних наук, професор Белоус Анатолій Григорович
Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського
НАН України

Провідна


установа: Донецький державний університет, кафедра неорганічної хімії

Захист дисертації відбудеться "29" квітня 1999 року о 10⁰⁰ годині на засіданні Спеціалізованої вченої ради Д.26.218.01 при Інституті загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського Національної Академії наук України за адресою: 252680, Київ-142, просп.Паладіна 32/34, конференц-зал.

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського Національної Академії наук України за адресою: 252680, Київ-142, просп.Паладіна 32/34.

Автореферат розіслано "26" березня 1999р.

Вчений секретар
Спеціалізованої вченої ради
доктор хімічних наук



Е.В.Панов

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Високі значення температур переходу у надпровідний стан (T_c) та щільностей критичного струму (j_c) являються визначальними факторами що до використання ВТНП матеріалів у технічних пристроях, які використовують великі електричні струми. У зв'язку з цим стає актуальним вивчення фізико-хімічних основ отримання ВТНП матеріалів та взаємозв'язку умов їх отримання з цільовими властивостями. Найбільш перспективною з точки зору величин критичних струмів у об'ємних зразках є технологія розплавного текстуровання. Вона передбачає нагрів попередньо синтезованого однофазного оксидного надпровідника до температур, які перевищують точку перитектики, і послідовну кристалізацію під час повільного охолодження. Ключовими моментами для розуміння процесу розплавного текстуровання являються:

- дослідження закономірностей фазового розпаду вихідного надпровідного матеріалу та регульованого виділення других фаз для надання особливих властивостей багатофазним матеріалам, що синтезуються;
- вивчення мікроструктури та складу довгомірних ВТНП зразків і їх взаємозв'язку з цільовими властивостями.

Використання методів розплавної технології для отримання ВТНП матеріалів дає змогу запобігти багатьох проблем, що характерні для звичних методів синтезу кераміки. Це свідчить про перспективність цього напрямку як для прикладних цілей, так і для розвитку більш загальних наукових та матеріалознавських уявлень.

Метою роботи є дослідження фізико-хімічних особливостей отримання довгомірних розплавно-текстурованих надпровідних виробів, що мають високі електрофізичні характеристики. З поставленої мети витікають наступні завдання:

- вивчення механізму термічного розкладу надпровідної фази $YBa_2Cu_3O_x$ в умовах синтезу розплавно-текстурованих ВТНП виробів;
- уточнення фазової діаграми системи Y - Ba - Cu - O в області температур та тиску, які представляють інтерес для технології отримання ВТНП;
- вивчення мікроструктури, текстури і складу зерен довгомірних розплавно-текстурованих зразків, в тому числі їх локальних змін по довжині виробів;
- встановлення кореляцій між структурою і складом розплавно-текстурованого ВТНП і його надпровідними властивостями.

Наукова новизна дисертаційної роботи складається у наступному.

- Досліджені послідовність і температурні інтервали перетворень під час термічного розкладу високотемпературного надпровідника $YBa_2Cu_3O_x$ в умовах, які представляють найбільший інтерес що до технології ВТНП:

$800 < T < 1250^\circ\text{C}$, $10^2 < P(\text{O}_2) < 10^5$ Па. В залежності від величини парциального тиску кисня можливі або безпосередній перитектичний розклад $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ на Y_2BaCuO_5 і розплав оксидів барія і міді (у повітрі), або первісне твердофазне розкладення до фаз Y_2BaCuO_5 , $\text{YBa}_3\text{Cu}_2\text{O}_x$ і BaCu_2O_2 з послідовним перитектичним плавленням при більш низькій, ніж у повітрі, температурі (знижені $P(\text{O}_2)$). Вивчено вплив неоднорідностей складу надпровідної кераміки на протікання процесів термічного розкладу фази $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$.

- Побудована уточнена фазова діаграма $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ поблизу ліквідуса.
- Детально вивчені мікроструктура, текстура і склад зерен розплавно-текстурованих довгомірних ВТНП виробів на основі купрату барію-ітрію. Основну частину об'єма зразків займають стопки паралельних великих пластинчастих зерен $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, а також (значно рідше) Y_2BaCuO_5 і вперше виявленої фази взаємного проростання $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (фаза 123) і Y_2BaCuO_5 (фаза 211). Проміж великих зерен розташовані дрібні зерна Y_2BaCuO_5 , BaCu_2O_2 і $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$.
- Встановлений характер розподілення величин критичного струму, складу та структури уздовж розплавно-текстурованих виробів, які були отримані в умовах спрямованої кристалізації.
- Виявлена сильна кореляція між неоднорідностями складу розплавно-текстурованих зразків $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ і локальними коливаннями щільності критичного струму.

Практичне значення одержаних результатів. Отримані у роботі дані стосовно механізму термічного розкладу $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ можуть бути використані як основа для обґрунтування технологічних режимів синтезу ВТНП матеріалів.

Уточнені дані з побудови фазової діаграми псевдобінарної системи Y - Ba - Cu - O поблизу ліквідуса мають загальне значення як складова частина фізико-хімічних основ отримання ВТНП.

Встановлені кореляції між будовою розплавно-текстурованих зразків $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ і надпровідними властивостями, а також їх локальними коливаннями мають ключове значення для розуміння і подальшого удосконалення технології розплавного текстурування ВТНП. Ці дані слід брати до уваги під час керування синтезом ВТНП матеріалів з заданими властивостями.

На захист виносяться:

- послідовність перетворень під час термічного розкладу оксидного надпровідника $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ при звичайних і знижених тисках кисню;
- уточнена фазова діаграма $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ поблизу ліквідуса в інтервалі тисків $10^2 < P(\text{O}_2) < 10^5$ Па;

- результати вивчення мікроструктури ВТНП матеріала на основі $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, що був отриманий по варіанту спрямованої кристалізації (зонна плавка) розплавного текстурування;
- дані по розподіленню величин критичного струму, складу і структури уздовж довжини розплавно-текстурованих виробів;
- взаємозв'язок локальних коливань критичного струму і локальних змін складу в розплавно-текстурованих виробках.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконувалась в рамках комплексних проектів 90-105 "Кисень" по міжнародній науково-технічній програмі ДКНТ України "Високотемпературна надпровідність (2)" і 08.01.02/006К-95 за програмою 08.01 "Високотемпературна надпровідність" (реєстраційний номер завдання 08.01.00/011-95 Донецького державного технічного університету). Робота відзначена Міжнародною Соросовською Програмою підтримки освіти у галузі точних наук (грант Соросовського Аспіранта №PSU073112 від 25.06.97 р.).

Апробація роботи і публікації. Основні результати роботи були викладені, обговорені і отримали позитивну оцінку на:

- II Міжнародній конференції "Матеріалознавство високотемпературних надпровідників" (м. Харків, 1995 р.);
- V Всеукраїнській науковій конференції "Охорона навколишнього середовища і раціональне використання природних ресурсів" (м. Донецьк, 1995 р.);
- Другій міжнародній конференції "Благородні і рідкісні метали" (м. Донецьк, 1997 р.);

Опубліковано 5 статей і тези 5 докладів на Всесоюзних і Міжнародних конференціях і нарадах.

Особистий внесок здобувача. Основні експериментальні дані, що використані у дисертаційній роботі, одержані безпосередньо автором. Аналіз експериментальних результатів та їх інтерпретація виконані автором спільно з науковим керівником проф.Приседським В.В.

Об'єм і структура дисертації. Робота складається з вступу, аналітичного обзору, експериментально-методичної частини, результатів і їх обговорення, висновків, списку 148 використаних джерел, додатку.

Об'єм дисертації - 142с., малюнків - 43, таблиць - 12.

ЗМІСТ РОБОТИ

У *вводній частині* розглянуті основні області застосування високотемпературних надпровідників, зокрема, можливість використання виробів з них у сильнострумній техніці.

Практичному застосуванню ВТНП в цій області перешкоджує ряд причин і, насамперед, досить низькі щільності критичного струму j_c , які отримані на об'ємних зразках при використанні традиційних технологій отримання керамічних матеріалів, а також різке падіння j_c у зовнішньому магнітному полі. Технології розплавного текстуровання ВТНП матеріалів, які передбачають порівняно повільну кристалізацію після часткового плавлення вихідних зразків, дають змогу значно поліпшити функціональні властивості за рахунок послаблення ефектів слабких зв'язків і створення додаткових центрів пінінгу магнітного потоку. Актуальною являється задача детального дослідження процесів, які супроводжують отримання довгомірних виробів з високими електрофізичними характеристиками. Вводна частина закінчується постановкою цілі і завдань дослідження, а також формулюванням наукової новизни отриманих результатів.

У *першому розділі* проаналізовані літературні дані про теоретичні та експериментальні дослідження фазових співвідношень у системі Y-Ba-Cu-O, стійкості оксидних надпровідників у широкому інтервалі температур і парціальних тисків кисню. Розглянуті причини втрати фазової стабільності надпровідної фази $YBa_2Cu_3O_x$, в тому числі питання, пов'язані з кисневою нестехіометрією зразків і їх термічною передісторією, межі області гомогенності $YBa_2Cu_3O_x$. Численна експериментальна інформація по розкладу купрата барія-ітрія при високих температурах часто суперечна, що пов'язано зі складністю вивчаємої системи Y-Ba-Cu-O (див., наприклад, [1]).

Розглянуті літературні відомості по технології розплавного текстуровання ВТНП. Існують різні варіанти розплавної технології отримання текстурованих ВТНП. Задача зводиться до пошуку умов відтвореного отримання матеріалів з достатньо великими і текстурованими зернами, що забезпечує щільні межкристалітні контакти. Саме така мікроструктура дозволяє отримувати матеріали з високою щільністю критичного струму j_c . Залишаються актуальними питання дослідження стадії перитектичного плавлення і послідуєчої кристалізації фази $YBa_2Cu_3O_x$ під час охолодження крізь точку перитектики.

У *другому розділі* описані методіки приготування вихідних зразків кераміки $YBa_2Cu_3O_x$, зразків з точно заданим вмістом кисня x і розплавного текстурованих зразків. Текстуровані зразки отримували по одному з варіантів методу зонної плавки. Спечені зразки піддавали термічній обробці в горизонтальній трубчатій печі з градієнтом температурного профіля $50^\circ\text{C}/\text{см}$ на виході із зони нагрівання. Максимальна температура в зоні

нагрівання складала $1115 \pm 1^\circ\text{C}$. Швидкість пересування зразка через зону нагрівання і температурного градієнта складала 2 мм/год.

У цьому ж розділі описані інструментальні методи дослідження зразків надпровідної кераміки: *хімічний аналіз* складу зразків; *рентгенофазовий аналіз*, який було виконано на дифрактометрах ДРОН-3,0 і Phillips PW 1710 на $\text{Co } K_\alpha$ випромінюванні; *метод Фур'є-аналіза* для розділення слабких рентгенівських рефлексів і визначення ступеня досконалості текстури; *просвічуюча електронна мікроскопія*, яка була виконана на електронному мікроскопі ЭМ-200; *скануюча електронна мікроскопія* (скануючий мікроскоп Jeol JSM-35C); *локальний електронно-зондовий аналіз*; *мікроскопія атомних сил*, яка була застосована для точних вимірів геометричного профіля поверхнею (TMX 2000 Scanning Probe Microscope); *термогравіметричні виміри* проводили на дериватографі системи "Паулік, Паулік-Ердей". Обробку рентгенографічних даних виконували на IBM PC XT за допомогою пакета програм фірми Phillips.

Довгомірні розплавно-текстуровані зразки були отримані в НТЦ Реактивелектрон НАН України під керівництвом к.х.н. Є.М.Ройзенבלата. На обладнанні цієї ж лабораторії виконані виміри електрофізичних характеристик надпровідних зразків.

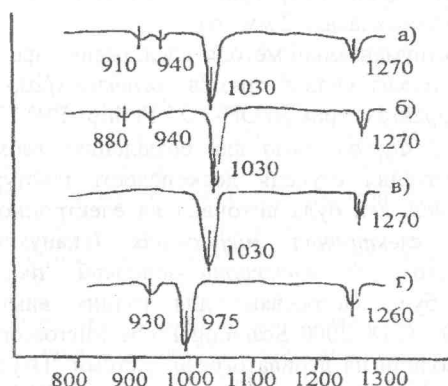
У *третьому розділі* викладені і обговорені результати досліджень.

Глава 3.1 присвячена вивченню фазової стабільності та процесів термічного розкладу надпровідника $YBa_2Cu_3O_x$. Дослідженню підлягали зразки $Y_{1,00}Ba_{2,00}Cu_{3,00}O_x$ з катіонним складом, який було задано з точністю до 0,05 ат.%, а також зразки основної фази 123, які були спеціально здвигнуті по складу на 0,05 моля у бік надміру або недолику Ba, Cu и Y: $Y_{1,00\pm 0,05}Ba_{2,00}Cu_{3,00}O_x$, $Y_{1,00}Ba_{2,00\pm 0,05}Cu_{3,00}O_x$, $Y_{1,00}Ba_{2,00}Cu_{3,00\pm 0,05}O_x$.

Кожний із зразків був досліджений по такій схемі:

- термогравіметричне дослідження на дериватографі Paulik-Paulik-Erdey;
- рентгенографічне вивчення зразків, які були загартовані після витримки до настання рівноваги при різноманітних температурах термообробки T і парціальних тисках кисню $P(\text{O}_2)$; більшість досліджень були проведені по двом ізобарам: $P(\text{O}_2) = 2,1 \cdot 10^4$ Па (повітря) и $P(\text{O}_2) = 750 \pm 100$ Па (низький вакуум) при ступінчатому підніманні температури через $10\text{-}20^\circ\text{C}$ в діапазоні $900\text{-}1030^\circ\text{C}$ у повітрі і $900\text{-}980^\circ\text{C}$ в вакуумі;
- металографічне вивчення мікроструктури загартованих зразків.

На мал.1 наведені термограми зразка складу $Y_{1,00}Ba_{2,00}Cu_{3,00}O_x$ (а), а також зразків, що містять надмір оксидів або відповідні суміші оксидів - 5 мол.% (BaO+CuO) (б) і 5 мол.% Y_2O_3 (в). У всіх випадках на кривих ДТА відмічається сильний ендотермічний ефект при 1030°C . Відповідно результатам візуальних спостережень і даним рентгенографії цей ефект



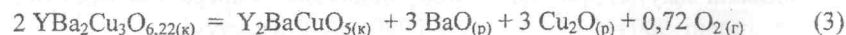
Мал.1 Термограми зразків ВТНП: а) $Y_{1,00}Ba_{2,00}Cu_{3,00}O_x$; б) $Y_{1,00}Ba_{2,00}Cu_{3,00}O_x + 5$ мол.% (BaO+CuO); в) $Y_{1,00}Ba_{2,00}Cu_{3,00}O_x + 5$ мол.% Y_2O_3 .

При $P(O_2) = 750$ Па ендоефект перитектичного плавлення стехіометричного складу спостерігається при $975^\circ C$.

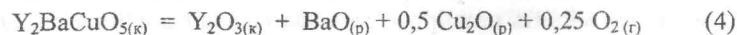
В області температур $880-940^\circ C$ на термограмах виявляються один або декілька ендоефектів, які по-різному проявляються для різних зразків. Вони слабо виявлені у ретельно синтезованого стехіометричного состава, ще більш слабшають при уведенні добавки Y_2O_3 , а при уведенні добавки суміші BaO+CuO посилюються. Така поведінка дозволяє зв'язати ці піки з евтектичним плавленням ділянок зразків з локальним надміром барію і міді.

Для вивчення структурних аспектів термічного розкладання фази 123 було проведено рентгенографічне дослідження продуктів термообробки зразків складу $Y_{1,00}Ba_{2,00}Cu_{3,00}O_x$. Зразки для досліджень були виготовлені загартуванням після витримок у процесах термообробки згідно режимам ступінчатого підвищення температури по двом ізобарам кисня: $P(O_2) = 2,1 \cdot 10^4$ Па (повітря) і $P(O_2) = (7,5 \pm 1,0) \cdot 10^2$ Па.

При нагріванні у повітрі купрат $YBa_2Cu_3O_x$ перетерплює перитектичний розклад при $1020 \pm 10^\circ C$ по рівнянню



При $1270^\circ C$ відбувається перитектичне розкладання фази 211 згідно рівнянню

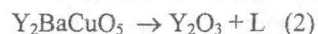


При зниженні парціального тиску кисня на півтора порядки величини (до $P(O_2) \approx 800$ Па) послідовність реакцій термічного розкладання $YBa_2Cu_3O_x$ суттєво змінюється. Вже після витримки при $925^\circ C$ з'являються

відноситься до перитектичного плавлення фази 123 з утворенням фази 211 по реакції



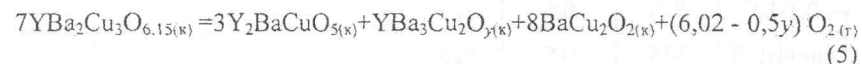
Сильний ендоефект при $1270^\circ C$ відповідає послідовному розкладу фази 211 до оксида ітрія - найбільш стійкого компонента системи по реакції



Під час нагрівання зразків в умовах зниженого тиску кисня ендотермічний ефект перитектичного плавлення зміщується в бік більш низьких температур.

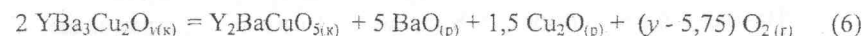
перші ознаки твердофазного розкладу фази 123. Додаткові рефлекси, які з'являються на діаграмі, відносяться до фаз складу Y_2BaCuO_5 і $YBa_3Cu_2O_x$. Серед продуктів розкладання при цій температурі по даним рентгенофазового аналізу виявляються також сліди фази $BaCu_2O_2$ (фаза 012). Проведені електронно-зондові дослідження ділянок зразків, які були загартовані від кожної з зазначених температур, підтвердили наявність в продуктах твердофазного розкладання фази 123 поряд з іншими фазами $BaCu_2O_2$.

Сукупність отриманих результатів дозволяє зробити висновок, що при $925^\circ C$ починається часткове розкладання купрату барія-ітрія по рівнянню:



Послідує нагрівання і витримка при $950^\circ C$ приводять до поступового збільшення вмісту фази 211 і інших продуктів розкладання, однак, вихідна фаза 123 не розкладається повністю і залишається переважаючою у суміші. Таким чином, реакція розкладання не досягає рівноваги. Відповідно правилу фаз Гібса, кількість конденсованих фаз чотирьохкомпонентної системи, яка знаходиться в рівновазі з газовим середовищем у деякому інтервалі температур, не перевищує трьох. Повільність протікання термічного розкладання свідчить про дифузійний контроль реакції розкладу.

Піднімання температури до $970^\circ C$ приводить до швидкого і повного розкладу фаз 123, 132 і 012 з утворенням розплаву. Зразок, який був загартований від цієї температури, мав сіро-чорний колір, що змінювався під час розтирання в агатовій ступці на характерний для фази 211 яскраво-зелений. При даній температурі візуально помічені ознаки плавлення зразка, а також спостерігається сильний ендоефект на термограмі. Розклад фази 132 може бути поданий рівнянням



На температуру розкладання фази 211 при послідовному нагріванні ($1270^\circ C$) зниження $P(O_2)$ практично не має впливу.

По даним рентгенівського аналізу розплав, що утворюється під час перитектичного розкладу купрату барія-ітрія, складається з іонних компонентів BaO і Cu_2O .

В табл.1 узагальнені результати рентгенофазового аналізу зразків надпровідної кераміки, які пройшли термообробку по описаним вище схемам. При кожному значенні температури, від якої проводили загартування, помічені ідентифіковані рентгенографічно фази, що були присутні в досліджуваному зразку.

Температура перитектичного розкладу при низьких парціальних тисках кисня $P(O_2)$ зміщується в бік менших температур и складає 970°C при вивченому тиску.

Результати рентгенофазового аналізу

Таблиця 1

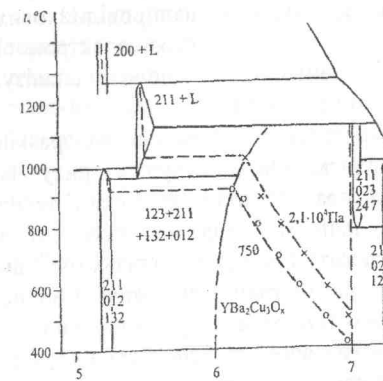
Режим термообробки			Фазовий склад загартованих зразків
$P(O_2)$, Па	T , $^\circ\text{C}$	Час, год.	
$2,1 \cdot 10^4$ (повітря)	920	0,5	123
	950	0,5	123
	990	1,0	123
	1010	0,5	123 (осн. фаза) + 211 + BaCO_3 + CuCO_3
	1030	0,5	211 (осн. фаза) + BaCO_3 + Cu_2O + CuCO_3
700 ± 100 (вакуум)	900	1,5	123
	925	0,5	123 (осн. фаза) + 211 + 132 + BaCu_2O_2
	950	0,5	123 (осн. фаза) + 211 + 132 + BaCu_2O_2
	950	0,75	123 + 211 + 132 + BaCu_2O_2
	970	0,5	211 (осн. фаза) + BaCO_3 + Cu_2O + CuCO_3
	980	0,5	211 (осн. фаза) + BaCO_3 + Cu_2O + CuCO_3

Примітка до таблиці 1: 123 - $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$; 211 - Y_2BaCuO_5 ; 132 - $\text{YBa}_3\text{Cu}_2\text{O}_y$.

Результати наших досліджень дозволяють уточнити будову фазової діаграми системи $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{BaO} - \text{CuO}$ поблизу температур солідуса.

На мал.2 показаний розріз $\text{YBa}_2\text{Cu}_3 - \text{O}$ фазової діаграми, що була уточнена по даним наших експериментів. Розрізи такого типу особливо зручні для розглядання фаз, які мають широку область гомогенності по кисню [1]. Розріз являється псевдобінарним, оскільки в результаті протікання реакцій розкладення реальне співвідношення катіонних компонентів в фазах може суттєво відрізнятись від указанного (1:2:3).

Отримані нами результати дозволяють уточнити положення низькокисневої (високотемпературної) межі області гомогенності надпровідної фази $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, фазові поля продуктів її розкладу і їх межі. В межах області гомогенності $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ побудовані ізобари $P(O_2) = 2,1 \cdot 10^4$ Па (\times) і $P(O_2) = 750$ Па (\circ) по даним попередніх робіт нашої лабораторії [2]. Положення низькокисневої межі області гомогенності (на діаграмі - зліва) визначено з даних рентгенофазового аналізу.



Мал.2 Фазова діаграма системи Y-Ba-Cu-O в субсолідусній області

У повітрі при $P(O_2) = 2,1 \cdot 10^4$ Па фаза 123 при нагріванні стійка впритул до температури перитектичного плавлення при $1020 \pm 5^\circ\text{C}$. В неглибокому вакуумі ($P(O_2) = 750 \pm 100$ Па) фаза 123 стійка до температури $920 \pm 5^\circ\text{C}$, після чого починається процес її нерівноважного субсолідусного розкладення, який продовжується впритул до перитектичного плавлення при 965°C . Граничний вміст кисня на низькокисневій межі області гомогенності фази 123 складає відповідно: у повітрі $x = 6,22$, в вакуумі $x = 6,15$.

При нагріванні в вакуумі вище 920°C починається розкладення фази 123 на фазу 211, 132 і купрат барія BaCu_2O_2 . Хоч при реальних часах витримок при температурах в інтервалі $925-950^\circ\text{C}$ в наших дослідях ця реакція не досягає рівноваги, з рівняння реакції розкладу (5) ясно, що рівноважний склад повинен відповідати $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5 + \text{YBa}_3\text{Cu}_2\text{O}_y + \text{BaCu}_2\text{O}_2$ у молярному співвідношенні 3:1:8.

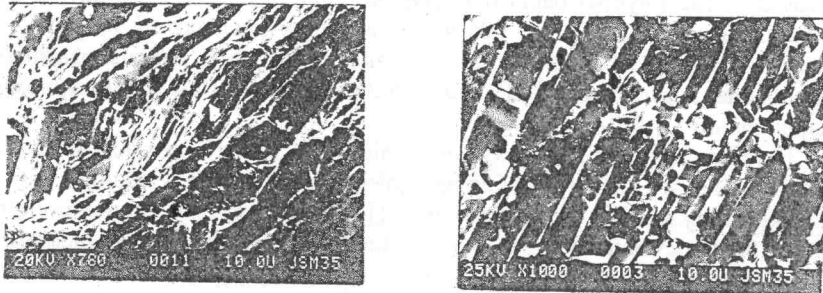
З стехіометричного розрахунку по рівнянню реакції розкладу витікає, що загальний вміст кисню у суміші продуктів реакції розкладу відповідає $x = 5,25$ (при вмісту кисні в фазі 132 $y = 6,0$ [1]). Це дозволяє знайти положення фазового поля суміші продуктів розкладення 211+132+012 на діаграмі. Ширина цього поля умовно вказана на діаграмі з урахуванням можливості відновлення міді в фазах 211 і (або) 132.

Положення фазових полів (211+132+012) і (211+L) на діаграмі знайдені з стехіометричних розрахунків по рівнянням відповідних реакцій розкладення.

В главі 3.2 подані результати дослідження складу, структури і електрофізичних властивостей довгомірних розплавно-текстурованих зразків надпровідної кераміки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. Реальна структура розплавно-текстурованих ВТНП-матеріалів характеризується значною складністю. Врахування впливу всіх ієрархічних рівней мікроструктури важливе для отримання високих і стабільних характеристик матеріалів. Для створення виробів з надпровідної кераміки з високими значеннями транспортного струму, які зберігаються в сильних магнітних полях, особливо важно враховувати вплив дефектів на пінінг магнітного потоку і щільність критичного струму j_c , яка залежить від нього.

Для встановлення кореляцій між особливостями мікроструктури і властивостями довгомірних розплавно-текстурованих зразків було розпочато детальне дослідження структури і властивостей надпровідникових стержнів з кераміки на основі $YBa_2Cu_3O_x$ за допомогою електронної мікроскопії, рентгеноструктурного і рентгенографічного аналізу, електронно-зондового аналізу і електрофізичних вимірів.

Результати досліджень довгомірних розплавно-текстурованих зразків методом електронної мікроскопії показують, що домінуючу рису їх мікроструктури складають паралельно орієнтовані великі пластинчасті зерна завтовшки 10-40 мкм (мал.3а). У більшості випадків такі зерна простягаються крізь увесь об'єм зразків і лежать під кутом близько 45° до подовжньої осі стержнів. Їх межі лише на окремих ділянках помітно відхиляються від правильних площин. По результатам електронно-зондового аналізу хімічний склад великих пластинчастих зерен у більшості випадків відповідає $YBa_2Cu_3O_x$. У декількох випадках спостерігали великі зерна Y_2BaCuO_5 , але значно частіше електронний зонд ідентифікував великі зерна з хімічним складом, проміжним між фазами 123 і 211 у співвідношенні,



а)

б)

Мал.3 Мікрофотографії поверхні природнього розколу (а) і поперечного зрізу (б) розплавно-текстурованого зразка

близькому до 1:1. Всередині таких зерен не вдалося розрізнити які-небудь структурні особливості або неоднорідності складу, що дозволяє інтерпретувати їх як фази взаємного проростання $YBa_2Cu_3O_x$ і Y_2BaCuO_5 .

Більш дрібні кристаліти у текстурованих зразках представлені зернами неправильної і голчастої форми розміром звичайно менш як 5 мкм і дископодібними зернами діаметром до 15 мкм (мал.3б). Останні зустрічаються, як правило, всередині пластинчастих зерен. Зерна неправильної і голчастої форми виявляються всередині (звичайно розміром до 1-2 мкм), на внутрішніх межах пластин і в особливо значних кількостях

на зовнішніх поверхнях зразків. По даним локального аналізу склад більшості мілких кристалітів у зразках відповідав Y_2BaCuO_5 .

Результати електронно-мікроскопічного і зондового дослідження зернистої структури дозволяють виявити характерні особливості розплавно-текстурованої ВТНП кераміки. До них слід віднести, перш за все, наявність великих пластинчастих зерен, які упаковані в паралельні стопки і заповнюють практично весь геометричний об'єм зразків. Дрібні зерна всередині великих пластин є суттєвими для створення просторової системи стопорів крипу магнітного потоку.

Дослідження рентгенівськими методами показують повну розорієнтованість дрібних зерен Y_2BaCuO_5 і високий ступінь узгодженості напрямів всіх трьох кристалографічних осей в великих зернах $YBa_2Cu_3O_x$. У всьому об'ємі розплавно-текстурованого зразка стопки паралельних пластинчастих зерен утворюють структуру, яка дуже близька до блочної структури монокристалів. По кутовій ширині текстурних максимумів $\Delta\theta$ був визначений ступінь досконалості текстури (розкид орієнтації кристалітів), він не перевищував 10 градусів.

Основною цільовою характеристикою ВТНП виробів являється величина критичного транспортного струму. Для довгомірних виробів особливо важно, щоб ця величина не змінювалась значно по довжині зразка. Ця умова пред'являє достаньо жорсткі вимоги до технології виготовлення розплавно-текстурованих виробів у зв'язку з неминучими труднощами керування процесами перитектичного розкладу і послідуочної кристалізації із частково розплавленого стану. У зв'язку з цим нами були проведені виміри розподілення величин критичного струму I_c по довжині стержнеподібних зразків. Результати вимірів транспортних критичних струмів I_c у нульовому полі $I_c(0)$ і в полі 0,3 Т $I_c(0,3)$ на різних ділянках стержнів для двох характерних зразків представлені в табл.2. Ці виміри показали значні коливання величин I_c вздовж довжини зразків.

Оскільки надпровідні властивості ВТНП визначаються, у першу чергу, вмістом кисня у кристалічній ґратці, важливою задачею під час дослідження причин, що викликають коливання величини транспортного струму, стає дослідження можливих коливань вмісту кисня у зразку. Другим параметром складу, що спроможний значно вплинути на величину I_c , особливо в сильних магнітних полях, є вміст фази 211.

Після проведення електрофізичних вимірів кожний фрагмент (а-ж) довгомірного зразка ретельно подрібнювали в агатовій ступці і досліджували методом порошкової рентгенографії для точного визначення складу кожного з фрагментів. По дифрактограмам за допомогою калібровочних кривих визначали вміст x кисня і кількість S_{211} фази 211 в кожному фрагменті зразка, що досліджувався.

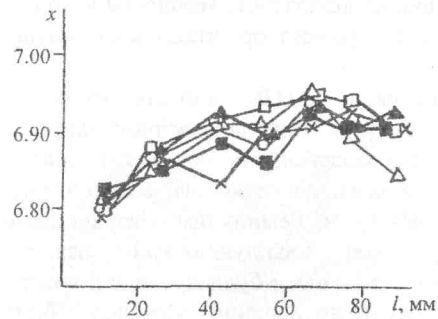
На мал.4 показаний вміст кисня x на різних ділянках зразків.

Таблиця 2

Транспортні струми I_c при $B=0$ и $B=0,3$ Т на різних ділянках по довжині стержнеподібних зразків

Параметр	Ділянка по довжині стержня					
	а	б	в	г	д	є
Зразок # 1						
$I_c(0)$, А	80	160	190	150	200	
$I_c(0.3)$, А	20	200	200	140	20	
Зразок # 2						
$I_c(0)$, А	90	90	190	140	200	130
$I_c(0.3)$, А	70	90	200	160	200	30

З отриманих даних видно, що вміст кисня x змінюється вздовж довжини зразків у межах від 6,79 до 6,91.



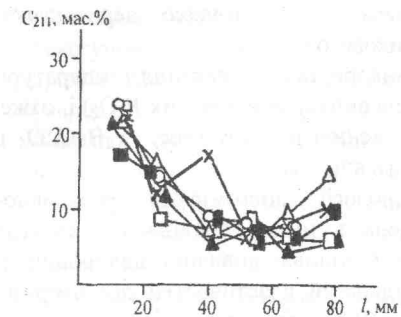
Мал.4 Вміст x кисня на різних ділянках довгомірних розплавно-текстурованих зразків $YBa_2Cu_3O_x$

Оскільки температура надпровідного переходу T_c сильно залежить від вмісту кисня x , такі коливання можуть приводити до достатньо сильних змін величин критичного струму. Були виявлені значні коливання складу на різних ділянках по довжині стержнеподібних зразків, як показано на мал.5.

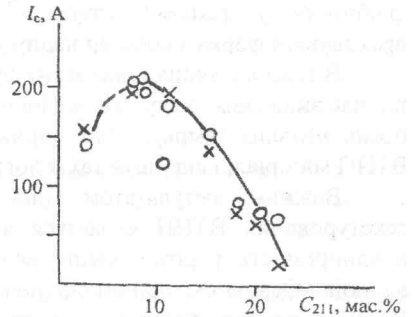
Представляє інтерес виявити, наскільки взаємопов'язані виявлені локальні коливання електричних властивостей і складу. Результати проведеного аналізу показують, що

варіації обох змінних складу - C_{211} и x - сильно скорельовані між себе. При порівнянні ходу залежностей на мал.4 і мал.5, які відображені у спеціально підібраних масштабах, виразно бачиться зв'язок між змінами обох величин - C_{211} и x . Пояснити таку кореляцію можна тим, що збільшення вмісту Y_2BaCuO_5 в розплавно-текстурованому зразку гальмує окиснення зерен основної фази $YBa_2Cu_3O_x$.

Ще більш суттєвою що до оцінки ролі неоднорідностей у виробі, що отримані по розплавній технології, являється сильна кореляція між коливаннями хімічного складу і критичного струму на різних ділянках довгомірного зразка. Взаємозв'язок вмісту фази 211 і величини критичного струму в нульовому магнітному полі і при 0,3 Т для різних ділянок зразків, показаний на мал.6. Для інтервалів коливань складу, що спостерігалися, величина I_c знижується зі збільшенням вмісту Y_2BaCuO_5 . Це дозволяє зроби-



Мал.5 Вміст C_{211} фази 211 на різних ділянках довгомірних розплавно-текстурованих зразків $YBa_2Cu_3O_x$



Мал.6 Кореляція між вмістом фази 211 и локальними величинами I_c при $B=0$ (o) і $B=0,3$ Т (x)

ти висновок, що відповідальними за локальні коливання I_c являються зміни вмісту фази 211, які виникають в результаті варіацій в повноті протікання перитектичної реакції під час охолодження зразка.

Глава 3.3 присвячена обговоренню технологічних висновків, які витікають з результатів нашої роботи.

При отриманні текстурованих ВТНП з високою щільністю критичного струму j_c в першу чергу слід враховувати такі технологічні фактори: максимальну температуру нагрівання і швидкість послідовного охолодження крізь точку перитектики. Обидва ці фактори вносять значний внесок у формування необхідної для високих величин j_c мікроструктури.

У всіх варіантах розплавного текстуровання швидкість охолодження в області перитектики повинна бути достатньо повільною ($< 5^\circ\text{C}/\text{ч}$) – при більшій швидкості роста утворюються дрібні разорієнтовані зерна основної фази $YBa_2Cu_3O_x$.

Максимальна температура нагрівання впливає на розмір зерен Y_2BaCuO_5 , які утворюються під час перитектичного розкладу $YBa_2Cu_3O_x$, а також на в'язкість розплава. Для отримання високої j_c зерна Y_2BaCuO_5 , які залишаються після перитектичної реакції як включення в великі зерна основної фази $YBa_2Cu_3O_x$ текстурованого зразка, повинні бути як можна більш дисперсними (длина когерентності ξ для оксидних надпровідників складає 5-10 Å вздовж осі c і 20-35 Å в площині ab) і рівномірно розподіленими по об'єму. З цієї точки зору, максимальна температура нагрівання не повинна значно перевищувати точку перитектики. З другого боку, для отримання однорідного зразка необхідна оптимальна в'язкість розплаву - така, щоб розплав мав змогу легко і однорідно розподілитися по порам пресовки і, водночас, не витікати з неї.

Із сказаного випливає, що максимальну температуру нагрівання слід вибирати у деякому інтервалі температур над точкою перитектики, враховуючи форму і розміри надпровідникового виробу.

В технологічних цілях може бути використано і зниження температури під час зниження тиску кисня. Проведення випалу при низьких $P(O_2)$ і, отже, більш низьких температурах сприяє зниженню розміру зерен Y_2BaCuO_5 в ВТНП матеріалі і спрощує технологію його випалу.

Важним результатом цієї технології довгомірних розплавно-текстурованих ВТНП являється знайдена в цьому дослідженні суттєва неоднорідність у розподіленні величин j_c вздовж довжини надпровідних виробів. Основною причиною неоднорідностей властивостей довгомірних ВТНП являються коливання вмісту фази 211 у процесі охолодження крізь точку перитектики. Такі коливання можливі, насамперед, через недостатньо однорідне розподілення розплаву по об'єму виробу, що текстується під час термообробки у надперитектичній області: у місцях з зниженим вмістом розплаву оксидів міді і барія створюються умови для підвищеного вмісту фази 211 у текстурованому зразку.

Кореляція, яка була знайдена у цьому дослідженні, представляє інтерес для кращого розуміння і подальшого покращення технології розплавного текстування надпровідної кераміки. Труднощі контролю і регулювання протікання перитектичної реакції під час охолодження з області надперитектичних температур вимагають особливої ретельності в регулюванні технологічних параметрів для отримання однорідних розплавно-текстурованих зразків з відтворюваними властивостями.

ВИСНОВКИ

1. Методами термографії, рентгенографії і скануючої електронної мікроскопії вивчений процес термічного розкладу надпровідної фази купрату барія-ітрія при умовах, які представляють найбільший інтерес для синтезу керамічних і розплавно-текстурованих ВТНП виробів: $800 < T < 1250^\circ C$, $10^2 < P(O_2) < 10^5$ Па. Встановлений механізм термічного розкладу купрату барія-ітрія:

- у повітрі однофазність $YBa_2Cu_3O_x$ зберігається при нагріванні впритул до температури перитектичного плавлення при $1030^\circ C$:



- при зниженому парціальному тиску кисня ($P(O_2) \approx 800$ Па) температура початку розкладу суттєво знижується і задовго до початку плавлення (при $925^\circ C$) спостерігається твердофазне розкладення до фаз 211, 132 і 012. Після цього при $970^\circ C$ відбувається повне перитектичне розкладення до фази 211.

2. Побудований уточнений варіант розрізу $YBa_2Cu_3 - O$ системи Y-Ba-Cu-O в області температур розкладення і плавлення $YBa_2Cu_3O_x$.

3. Методами скануючої електронної мікроскопії і рентгенографії детально вивчені мікроструктура і текстура довгомірних розплавно-текстурованих зразків. Основну частину об'єма розплавно-текстурованих зразків займають стопки паралельних великих пластинчастих зерен, усередині між якими розташовані дрібні зерна неправильної форми. Склад більшості великих зерен відповідає $YBa_2Cu_3O_x$, але були також виявлені великі пластинчасті зерна Y_2BaCuO_5 . Вперше виявлені великі зерна, які утворені фазою взаємного проростання 123 і 211 проміжного складу. Безладно орієнтовані дрібні зерна представлені переважно фазами 211, а також 123 і 012.

4. Вивчення текстури виявило високий ступінь узгодження всіх трьох кристалографічних осей великих зерен $YBa_2Cu_3O_x$. Можливі разорієнтації кристалографічних напрямків не перевищують декількох кутових градусів.

5. Виявлені значні локальні неоднорідності в розподіленні хімічного складу (по вмісту фази 211 і кисня в зернах фази 123) і критичного струму в розплавно-текстурованих зразках.

6. Встановлено, що коливання величини критичного струму сильно скорельовані з локальними змінами хімічного складу зразків. Встановлені закономірності являються суттєвими для подальшого розвитку технології розплавного текстування ВТНП.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

- Hauch J. Pseudobinary phase diagrams of $YBa_2Cu_3O_x$ and $YBa_2Cu_4O_x$ // Supercond.Sci.Technol. - 1996. - V.9. - P.1033-1038.
- Приседский В.В., Ройзенблат Е.М., Удодов И.А. $P(O_2)$ -Т фазовая диаграмма купрата бария-иттрия $YBa_2Cu_3O_{9-y}$ // Доклады АН УССР. - 1988. - Сер.Б, №3. - С.59-62.

ОСНОВНІ ПОЛОЖЕННЯ РОБОТИ ВИКЛАДЕНО У ПУБЛІКАЦІЯХ

- Prisedsky V.V., Tonkin B.A., Proykova Y.G., Volkova E.I. et al. Microstructure, composition and critical currents in melt-textured YBCO ceramics // Functional Materials. - 1996. - V.3, №1. - P.37-41.
- Приседский В.В., Волкова Е.И. Микроструктура и локальный состав металлооксидов $YBa_2Cu_3O_x$, полученных методом зонной плавки // Металловедение и термическая обработка металлов. - 1998. - №8. - С.30-34.
- Приседский В.В., Тонкин Б.А., Проикова Я.Г., Волкова Е.И. и др. Неоднородности состава, микроструктуры и критических токов в длинномерных расплавно-текстурированных образцах YBCO // Неорганические материалы. - 1998. - Т.34, №12. - С. 1477-1482.
- Prisedsky V.V., Volkova E.I., Udodov I.A. Peritectic decomposition of barium-yttrium cuprate $YBa_2Cu_3O_x$ // Functional Materials. - 1998. - V.5, №4. - P.561-565.

5. Удодов И.А., Приседский В.В., Волкова Е.И. Влияние ионного радиуса РЗЭ на кислородную стехиометрию купратов $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, (R - РЗЭ) // Тез. докл. II Междунар. конф. "Материаловедение высокотемпературных сверхпроводников". - Харьков. - 1995. - С.81.
6. Приседский В.В., Удодов И.А., Волкова Е.И. Термодинамические основы материаловедения высокотемпературных сверхпроводников // Тез. докл. II Междунар. конф. "Материаловедение высокотемпературных сверхпроводников". - Харьков. - 1995. - С.6.
7. Курдюмова Т.Ю., Волкова Е.И., Приседский В.В. Энтальпии растворения и образования лантан- и висмутсодержащих оксидных сверхпроводников // Тез. докл. V Всеукраинской студенческой научной конференции "Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов". - Донецк. - 1995. - С.74.
8. Приседский В.В., Волкова Е.И. Микроструктура иттриевых металлооксидов, полученных методом зонной плавки // Тез. докл. 2-ой Междунар. конф. "БРМ-97". - Донецк. - 1997. - с.108-109.
9. Приседский В.В., Удодов И.А., Волкова Е.И. Нестехиометрия и синтез иттрий-свинцосодержащих металлооксидов // Тез. докл. 2-ой Междунар. конф. "БРМ-97". - Донецк. - 1997. - с.29-30.
10. Приседский В.В., Волкова Е.И., Каштанова В.В. Фазовая диаграмма системы $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-BaO-CuO}$ в субсолидусной области // Вестник Донбасской государственной академии строительства и архитектуры. - Донецк. - 1998. - Вып.98-3 (11), июль'98. - с.66-67.

Волкова О.І. Фазова стабільність і критичні струми в текстурованому купраті барію-ітрію. Рукопис. Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук. 02.00.01 - неорганічна хімія. Інститут загальної і неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України, Київ, 1998.

Встановлений механізм термічного розкладу купрата барію-ітрію при умовах, які представляють найбільший інтерес для синтезу керамічних і розплавно-текстурованих ВТСП виробів: $800 < T < 1250^\circ\text{C}$, $10^2 < P(\text{O}_2) < 10^5$ Па. Побудований уточнений варіант фазової діаграми $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ в області температур розкладання і плавлення. Детально вивчені мікроструктура і текстура довгомірних розплавно-текстурованих зразків. Виявлені значні локальні неоднорідності в розподіленні хімічного складу (по вмісту фази 211 і кисня в фазі 123) і критичного струму в розплавно-текстурованих зразках. Встановлено, що коливання величини критичного струму сильно скорельовані з локальними змінами хімічного складу зразків. Встановлені закономірності являються суттєвими для подальшого розвитку технології розплавного текстуровання ВТСП.

Ключові слова: купрат барію-ітрію; розплавно-текстурований зразок; критичний струм; фазова діаграма; текстура.

Волкова Е.И. Фазовая стабильность и критические токи в текстурированном купрате бария-иттрия. Рукопись. Диссертация на соискание научной степени кандидата химических наук. 02.00.01 - неорганическая химия. Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины, Киев, 1998.

Установлен механизм термического распада купрата бария-иттрия при условиях, представляющих наибольший интерес для синтеза керамических и расплавно-текстурированных ВТСП изделий: $800 < T < 1250^\circ\text{C}$, $10^2 < P(\text{O}_2) < 10^5$ Па. Построен уточненный вариант фазовой диаграммы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ в области температур разложения и плавления. Детально изучены микроструктура и текстура длинномерных расплавно-текстурированных образцов. Выявлены значительные локальные неоднородности в распределении химического состава (по содержанию фазы 211 и кислорода в фазе 123) и критического тока в расплавно-текстурированных образцах. Установлено, что колебания величины критического тока сильно скоррелированы с локальными изменениями химического состава образцов. Установленные закономерности являются существенными для дальнейшего развития технологии расплавно-текстурирования ВТСП.

Ключевые слова: купрат бария-иттрия; расплавно-текстурированный образец; критический ток; фазовая диаграмма; текстура.

Volkova E.I. Phase stability and critical currents in textured barium-yttrium cuprate. Manuscript. Thesis for the candidate of science degree in inorganic chemistry, speciality 02.00.01 - inorganic chemistry.

The mechanism of thermal decomposition of barium-yttrium cuprate has been established for temperature and oxygen pressure intervals of most interest for fabrication of ceramic and melt-textured high-temperature superconductors (HTSC): $800 < T < 1250^\circ\text{C}$, $10^2 < P(\text{O}_2) < 10^5$ Pa. A refined version of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ phase diagram has been constructed in the vicinity of decomposition and melting temperatures. Microstructure and texture of elongated melt-textured HTSC samples have been studied in detail. Considerable local inhomogeneities in distribution of chemical composition (211-phase content and oxygen content in 123 grains) and also of critical current were revealed in melt-textured samples. Local variations of critical current are correlated strongly with variations of chemical composition. The relationships that have been found out in this work are important for further developments in the technology of HTSC melt texturing.

Key words: barium-yttrium cuprate; melt-textured sample; critical current; phase diagram; texture.