

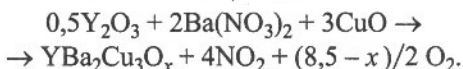
## Микроструктура и локальный состав иттрийсодержащих металлооксидов, полученных методом зонной плавки

*Методами сканирующей электронной микроскопии, локального электронно-зондового анализа, рентгенографии изучены морфология и локальный состав зерен в расплавно-текстурированных длинномерных образцах сверхпроводников на основе купрата бария-иттрия, полученных методом зонной плавки.*

Одно из наиболее перспективных направлений в получении высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) с высокой плотностью критического тока — текстурирование при кристаллизации из области надперитектических температур [1]. Эта технология, известная как “расплавное текстурирование”, включает предварительный синтез достаточно однофазного сверхпроводника, его нагрев выше температуры перитектического плавления и последующее охлаждение при контролируемом изменении температуры в интервале кристаллизации [1 – 3]. Увеличение критического тока связывают с образованием крупных зерен и их согласованной ориентацией после такой обработки, что приводит к снижению эффектов слабых связей — туннельных барьеров для носителей тока на несовершенных межзеренных контактах в поликристаллических ВТСП. Для сохранения высокой плотности критического тока в сильных магнитных полях существенно, что в расплавно-текстурированных образцах наряду с перекристаллизованной основной сверхпроводниковой фазой всегда присутствуют включения других фаз (например,  $Y_2BaCuO_5$  в иттрийсодержащем купрате  $YBa_2Cu_3O_x$ ), играющих прямо или косвенно роль центров пиннинга магнитного потока [4, 5].

В данной статье<sup>1</sup> приведены результаты исследования микроструктуры и локального химического состава зерен в длинномерных расплавно-текстурированных сверхпроводниках на основе купрата бария-иттрия, полученных методом зонной плавки [6, 7].

Исходный сверхпроводник — купрат бария-иттрия — синтезировали по реакции:



Шихтовые материалы —  $Y_2O_3$ ,  $Ba(NO_3)_2$  и  $CuO$  квалификации “хч”. Для улучшения электрофизичес-

ких свойств в шихте часть оксида меди замещали модифицирующими добавками  $MnO_2$ ,  $ZrO_2$  и  $WO_3$  так, что расчетный состав синтезируемого материала соответствовал формуле  $YBa_2(Cu_{2,96}Mn_{0,02}Zr_{0,01}W_{0,01})O_x$  [7, 8]. Синтез заключался в обжиге шихты при  $800^\circ C$  в течение 3 ч.

Из синтезированного порошкообразного материала прессовали образцы в виде стержней длиной 100 и сечением  $1,5 \times 1,5$  мм, которые спекали при  $920 \pm 5^\circ C$  в течение 20 ч, затем повышали температуру до  $970 \pm 5^\circ C$ , выдерживали еще 20 ч и охлаждали до  $450^\circ C$  со скоростью  $v_{охл} = 100^\circ/ч$  и далее — с печью. По данным рентгенофазового анализа, полученные образцы представляли собой однофазный купрат бария-иттрия.

Текстурированные образцы получали методом зонной плавки [7]. Для этого спеченные образцы подвергали термической обработке в горизонтальной трубчатой печи с градиентом температурного поля  $50^\circ/см$  на выходе из зоны нагрева. Образцы размещали на алундовых подложках, покрытых порошкообразной подсыпкой из смеси  $BaTiO_3$  и  $Y_2O_3$  (2 : 1 по массе). Максимальная температура в зоне нагрева  $1115 \pm 1^\circ C$ . Скорость перемещения образца через зону нагрева и температурного градиента печи составляла 2 мм/ч.

Для повышения критической температуры и других электрофизических свойств полученные стержнеобразные образцы окисляли при  $600 \pm 5^\circ C$  в атмосфере кислорода в течение 1 ч и охлаждали до  $570^\circ C$  с  $v_{охл} = 6^\circ/ч$  и до  $450^\circ C$  с  $v_{охл} = 60^\circ/ч$ . После выдержки 5 ч при  $450 \pm 5^\circ C$  образцы охлаждали до  $400 \pm 5^\circ C$  с  $v_{охл} = 10^\circ/ч$  выдерживали 5 ч и охлаждали с печью также в токе кислорода до комнатной температуры.

По данным измерений четырехзондовым импульсным методом, на полученных стержнеобразных образцах достигнута плотность критического тока  $j_c \geq 10^4 A/см^2$  при общей токнесущей способности не ниже 200 А [8].

Микроструктуру и локальный состав зерен изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа

<sup>1</sup> Авторы выражают признательность Т. Оливеру, Ф. Уолшу, Я. Проиковой и Б. Тонкину (Портсмутский университет, Великобритания) за предоставленную возможность использования оборудования и помощь в проведении исследований.

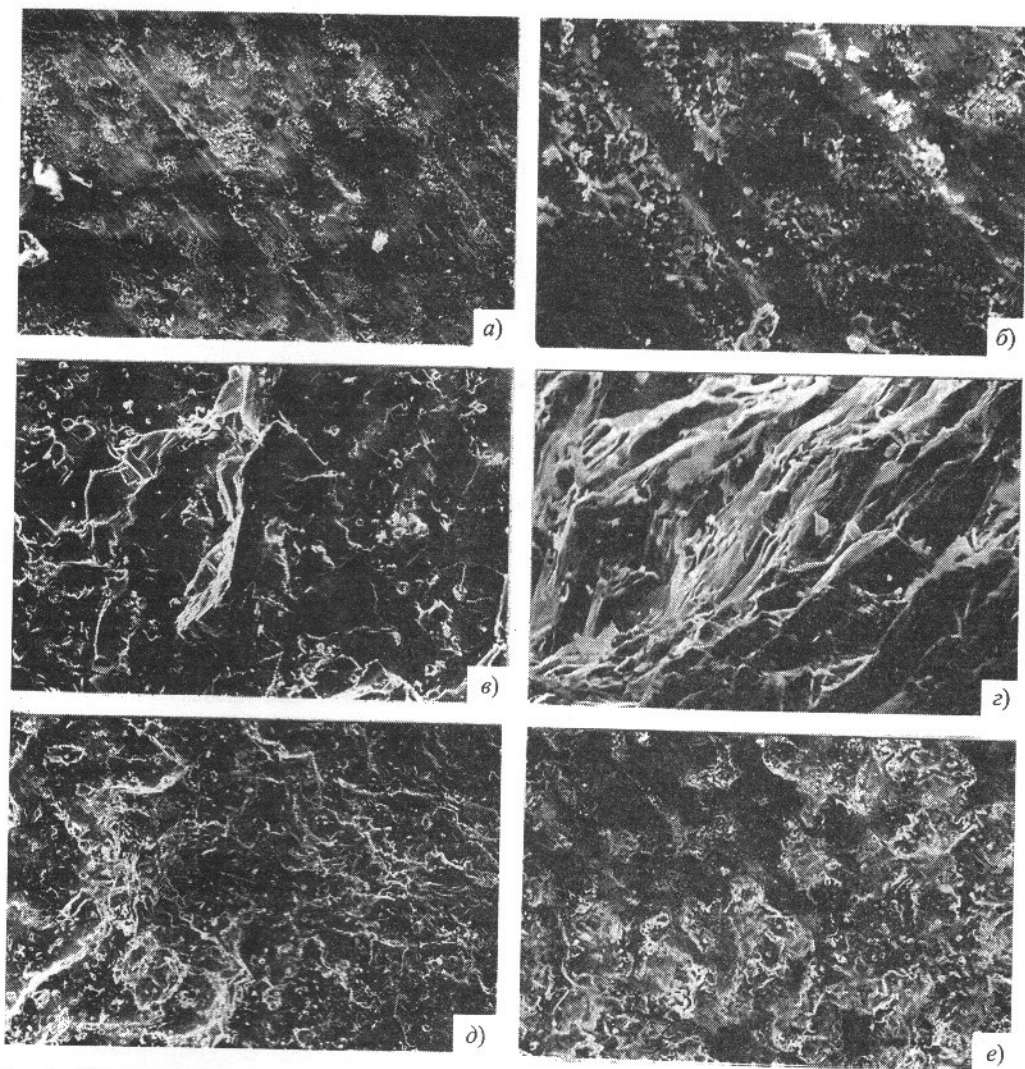


Рис. 1. Микрофотографии внешней грани (а, б), поверхностей разлома (в, г) и естественного раскола (д, е) расплавно-текстурированных образцов:  
 а, д —  $\times 200$ ; б —  $\times 720$ ; в —  $\times 360$ ; г —  $\times 780$ ; е —  $\times 260$

JEOL JSM-35C, снабженного электронно-зондовым энергодисперсионным спектрометром.

Рентгеновские исследования (дифрактометр Phillips PW 1710, кобальтовое  $K_{\alpha}$ -излучение) применяли для определения количественного фазового состава на коротких участках длинномерных образцов. Для этого из стержней вырезали фрагменты длиной 7–10 мм, которые после изучения микроструктуры измельчали в тонкий порошок в агатовой ступке и подвергали съемке в дифрактометре. По дифрактограммам определяли содержание на данном участке фазы  $Y_2BaCuO_5$  ( $C_{211}$ ) а также содержание кислорода ( $x$ ) в  $YBa_2Cu_3O_x$ . Величину  $C_{211}$  рассчитывали по соотношению интенсивностей наиболее сильных пиков от фаз  $Y_2BaCuO_5$  и  $YBa_2Cu_3O_x$  с помощью калибровочной кривой, полученной предварительно при съемке стандартных смесей этих фаз. Содержание кислорода в зернах  $YBa_2Cu_3O_x$  рассчитывали по межплоскостным расстояниям  $d_{006}$ ,  $d_{211}$  и  $d_{020}$  с помощью калибровочной зависимости, полученной при дифрактометрировании

образцов  $YBa_2Cu_3O_x$  с известным содержанием кислорода [9].

Микрофотографии различных участков внешних граней, поверхностей естественного разлома и раскола расплавно-текстурированных образцов (рис. 1) показывают, что основную часть их объема занимают стопки параллельно ориентированных крупных пластинчатых зерен толщиной 10–40 мкм. В большинстве случаев такие зерна простираются через все сечение образцов и располагаются под углом около  $45^\circ$  к продольной оси стержней (что определяется направлением изотермических поверхностей и фронта кристаллизации при движении образца через зону градиента печи). На внешних гранях (рис. 1, а, б и 2, г) и поверхностях разлома (рис. 1, в, г) образцов выступающие края пластинчатых зерен создают характерный ступенчатый рельеф.

Характер упаковки пластинчатых зерен особенно отчетливо виден на микрофотографиях сечений поперечного среза (рис. 2, а–в). Видно, что их границы лишь на отдельных участках заметно отклоняются от

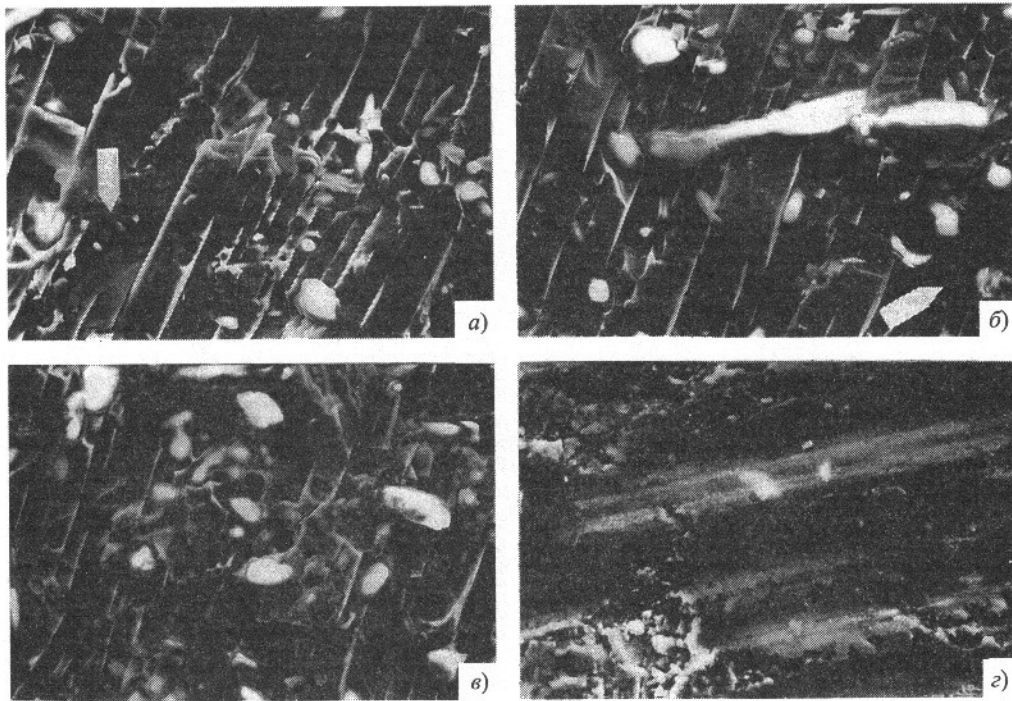


Рис. 2. Микрофотографии сечений поперечного разреза (а – в) и торцевой грани (з) стержнеобразного образца.  $\times 1000$

правильных плоскостей. Сплошность пластинчатых зерен нарушается чаще всего более мелкими дискообразными зернами и значительно реже — внутренними границами и микротрещинами. На отдельных участках, часто ограниченных дискообразными зернами, пластинчатые зерна разбиваются параллельными продольными границами на несколько пластин меньшей толщины (рис. 2, а, б). Еще одним видом нарушения регулярного чередования пластин является их пересечение другими крупными пластинчатыми зернами иной ориентации. На рис. 2, б виден выступающий на поперечном срезе край такого зерна (светлый контраст), пересекающего стопку из семи пластин доминирующей ориентации. Протяженность “неправильных” пластинчатых зерен (до 150–200 мкм) значительно меньше, чем зерен основной ориентации.

Наряду с крупными пластинчатыми зернами в текстурированных образцах имеются мелкие зерна неправильной и игольчатой формы размером обычно менее 5 мкм, а также дискообразные зерна диаметром до 15 мкм. Последние встречаются, как правило, внутри пластинчатых зерен. Зерна неправильной и игольчатой формы наблюдаются внутри пластин (обычно размером до 1–2 мкм, как на рис. 2, а, б, и в основном у их границ), способствующих возникновению гладких поверхностей естественного разлома (см. рис. 1, д, е), а также на наружных поверхностях образцов (рис. 1, а, б). На таких поверхностях часто видны также следы быстрой кристаллизации расплава (рис. 1, д, е).

Результаты локального электронно-зондового анализа (рис. 3) показывают, что химический состав большинства крупных пластинчатых зерен соответствует металлооксиду  $YBa_2Cu_3O_x$ . Значительно реже встречаются пластинчатые зерна иного состава. В нескольких

случаях наблюдали крупные зерна фазы  $YBaCuO_5$ , но еще чаще электронный зонд идентифицировал крупные зерна с химическим составом, промежуточным между фазами  $YBa_2Cu_3O_x$  и  $Y_2BaCuO_5$  в мольном соотношении, близком к 1 : 1. Внутри таких зерен не обнаружено каких-либо неоднородностей контраста или локального состава, что позволяет предположительно интерпретировать их как неизвестную новую фазу в

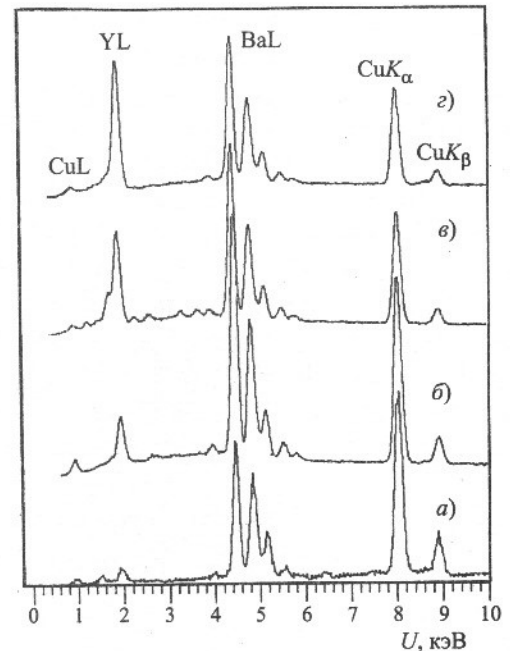


Рис. 3. Энергодисперсионные спектры локального состава различных кристаллитов: а —  $BaCu_2O_2$ ; б —  $YBa_2Cu_3O_x$ ; в — фаза промежуточного состава (1 : 1) между  $YBa_2Cu_3O_x$  и  $Y_2BaCuO_5$ ; з —  $Y_2BaCuO_5$

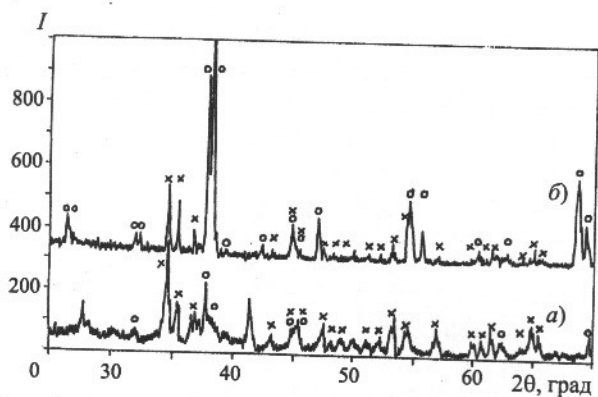


Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы целого (а) и измельченного в порошок (б) фрагмента стержнеобразного образца:  $\circ$  — рефлексы фазы  $YBa_2Cu_3O_x$ ;  $\times$  — рефлексы фазы  $Y_2BaCuO_5$

системе  $Y_2O_3 - BaO - CuO$  с составом, близким к  $Y_3Ba_3Cu_4O_y$ .

По данным локального электронно-зондового анализа, состав большинства мелких зерен в образцах соответствовал фазе  $Y_2BaCuO_5$ . Стрелками на рис. 2, а, б показаны мелкие зерна фазы  $Y_2BaCuO_5$  внутри пластинчатых зерен фазы  $YBa_2Cu_3O_x$ . Значительно реже встречались мелкие зерна метталлооксида  $YBa_2Cu_3O_x$ ; такие зерна часто имели игольчатую форму. Округлые и дискообразные зерна внутри крупных пластинчатых зерен идентифицировались как фазы  $BaCu_2O_2$  и  $YBa_2Cu_3O_x$ , реже — как  $Y_2BaCuO_5$ .

На дифрактограммах, полученных при съемке фрагментов стержнеобразных образцов, ориентированных своей продольной осью перпендикулярно падающему рентгеновскому лучу, видны все рефлексы, принадлежащие фазе  $Y_2BaCuO_5$ , но только несколько слабых дифракционных пиков от  $YBa_2Cu_3O_x$  (рис. 4, а). На дифрактограммах раздробленных и измельченных в порошок тех же фрагментов стержней видны все пики как от фазы  $YBa_2Cu_3O_x$ , так и от  $Y_2BaCuO_5$  (рис. 4, б). Сопоставление этих результатов с данными сканирующей электронной микроскопии показывает, что более мелкие зерна фазы  $Y_2BaCuO_5$  расположены в образце хаотически, что приводит к получению дифрактограмм порошкообразного типа при съемке целого образца. В то же время крупные зерна фазы  $YBa_2Cu_3O_x$  сильно текстурированы, вследствие чего возникают только несколько дифракционных пиков при использовавшейся геометрии рентгеновской съемки фрагментов стержней в дифрактометре.

Для изучения характера и степени текстуры крупных зерен была проведена рентгеновская съемка по методу вращения в камере Дебая — Шеррера фрагментов стержней при нескольких различных ориентациях их продольных осей. На рентгенограммах были зафиксированы непрерывные дифракционные кольца от зерен фазы  $Y_2BaCuO_5$ . Рефлексы от зерен фазы  $YBa_2Cu_3O_x$  фиксировались на фотопленке как группы близко расположенных и размытых пятен.

Рентгенограммы вращения подтверждают полную разориентированность мелких зерен фазы  $Y_2BaCuO_5$  и

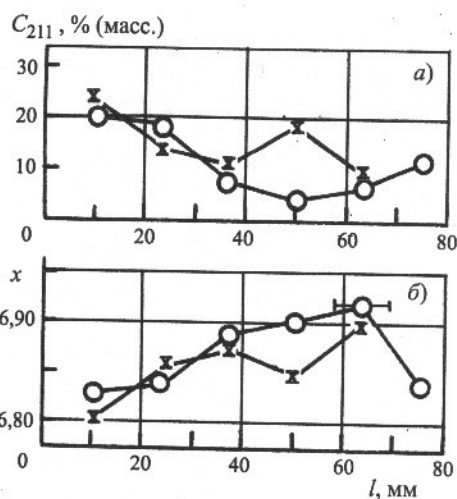


Рис. 5. Распределение содержания фазы  $Y_2BaCuO_5$  ( $C_{211}$ ) (а) и кислорода ( $x$ ) (б) в фазе  $YBa_2Cu_3O_x$  по длине  $l$  двух образцов

показывают высокую степень согласованности направлений всех трех кристаллографических осей в крупных зернах фазы  $YBa_2Cu_3O_x$ . Во всем объеме расплавно-текстурированного образца стопки параллельных пластинчатых зерен образуют структуру, весьма близкую к блочной структуре монокристаллов. Возможные разориентации кристаллографических осей между различными зернами фазы  $YBa_2Cu_3O_x$ , по оценке рентгенограмм вращения, не превышают нескольких угловых градусов.

На рис. 5 показано распределение содержания фазы  $Y_2BaCuO_5$  ( $C_{211}$ ) и содержания кислорода ( $x$ ) в зернах фазы  $YBa_2Cu_3O_x$  на различных участках вдоль длины стержнеобразных образцов по данным рентгеновской дифрактометрии. Обнаружены значительные колебания состава на различных участках по длине стержней. Так, содержание фазы  $Y_2BaCuO_5$  изменяется от 4 до 20 % (масс.) в одном из изученных образцов и от 9 до 23 % (масс.) — в другом. Возможность получения значительной неоднородности состава, по-видимому, является характерной особенностью технологии расплавно-текстурирования.

Локальные вариации двух переменных состава ( $C_{211}$  и  $x$ ) коррелируют между собой. Уравнения линейной регрессии между  $x$  и  $C_{211}$  для двух образцов на рис. 5 следующие:

$$x = -8,1 \cdot 10^{-3} C_{211} + 6,95,$$

$$x = -6,0 \cdot 10^{-3} C_{211} + 6,95;$$

коэффициенты корреляции 0,85 и 0,89 соответственно. Такую корреляцию можно объяснить, приняв во внимание высокую диффузионную подвижность кислорода в плоскостях (001) кристаллической решетки  $YBa_2Cu_3O_x$  [9]. Атомы кислорода значительно менее подвижны в решетке  $Y_2BaCuO_5$ . В связи с этим увеличение содержания зерен фазы  $Y_2BaCuO_5$  в расплавно-текстурированных образцах тормозит окисление зерен основной фазы  $YBa_2Cu_3O_x$ .

Результаты исследования микроструктуры, текстуры и обнаруженные значительные колебания состава вдоль длины сверхпроводящих стержней представляют интерес для лучшего понимания и дальнейшего улучшения технологии расплавно-текстурированной сверхпроводящей керамики.

**Выводы.** 1. Методом зонной плавки получены длинномерные расплавно-текстурированные сверхпроводники на основе купрата бария-иттрия с токонесящей способностью не ниже 200 А (плотность критического тока  $j_c \geq 104 \text{ А/см}^2$ ). Их микроструктура характеризуется наличием крупных параллельно ориентированных пластинчатых зерен толщиной до 40 мкм, внутри и между которыми располагаются беспорядочно ориентированные мелкие зерна.

2. Расплавно-текстурированные образцы многофазны: наряду с основной фазой  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  присутствуют также фазы  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  и  $\text{BaCu}_2\text{O}_2$ .

3. Состав большинства крупных зерен соответствует фазе  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  и значительно реже —  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ . Обнаружены также крупные зерна промежуточного состава, который, по данным зондового анализа, идентифицирован как  $\text{Y}_3\text{Ba}_3\text{Cu}_4\text{O}_y$ .

4. Мелкие зерна размером до 3–4 мкм соответствуют преимущественно фазе  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ , а также  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  и  $\text{BaCu}_2\text{O}_2$ . Наблюдаются и округлые зерна размером до 15 мкм двух последних фаз.

5. Обнаружены значительные колебания локального состава: содержания фазы  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ , а также кислорода в зернах сверхпроводниковой фазы  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  на различных участках вдоль длины стержней. Метод

зонной плавки дает возможность получения образцов с высокими электрофизическими свойствами, но требует прецизионного контроля технологических параметров для обеспечения их однородности.

### Список литературы

1. Ли С. Р., Олейников Н. Н., Гудилин Е. А. Проблемы и перспективы развития методов получения ВТСП материалов из расплавов // Неорганические материалы. 1993. Т. 29. № 1. С. 3–17.
2. Jin S., Tiefel T. H., Sherwood R. C. et al. Melt-textured Growth of Polycrystalline  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  with High Transport  $J_c$  at 77 K // Phys. Rev. B. 1988. V. 37, № 13, P. 7850–7853.
3. Muracami M., Morita M., Doi K., Miamoto K. A New Process with the Promise of High  $J_c$  in Oxide Superconductors // Jap. J. Appl. Phys. 1989. V. 28, № 7. P. 1189–1194.
4. Jin S., Tiefel T. H., Kammlott G. W. Effect of  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  Inclusions on Flux Pinning in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  // Appl. Phys. Lett. 1991. V. 59, № 5. P. 540–542.
5. Ruikun W., Hongtao R., Ling X. et al. Microstructure of an MTG  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  Superconductor // Supercond. Sci. Technol. 1990. V. 3, № 7. P. 344–346.
6. McJinn P. G., Black M. A., Valenzuela A. A Textured Process of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  by Joule Heat Zone Melt // Physica C. 1988. V. 156, № 1. P. 57–61.
7. Климов В. В., Ройзенблат Е. М., Ермолина С. И. и др. Получение керамических изделий  $\text{YBaCuO}$  с высокой плотностью критического тока // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. 1992. Т. 5, № 4. С. 757–761.
8. Prisedsky V. V., Tonkin B. A., Proykova Y. G. et al. Microstructure, composition and critical currents in melt-textured YBCO ceramics // Functional Materials. 1996. V. 3, № 1. P. 37–41.
9. Приседский В. В., Михеенко П. Н., Иванченко Ю. М. и др. Слабо связанный кислород и сверхпроводимость в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  // Физика низких температур. 1989. Т. 15, № 1. С. 8–16.

## ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

УДК 620.181:620.178.5:620.178.311.6

**Р. Р. МУЛЮКОВ**

Институт проблем сверхпластичности металлов, г. Уфа

### Внутреннее трение субмикроструктурного металла\*

*В статье представлены результаты исследований структуры субмикроструктурных металлов с помощью просвечивающей электронной микроскопии, мессбауэровской спектроскопии и калориметрических измерений. Оценивали влияние особенностей структуры на амплитудную и температурную зависимости внутреннего трения субмикроструктурных меди и стали 12Х18Н10Т.*

В последние годы физики и материаловеды уделяют много внимания новым материалам с ультрамелким зерном [1–4]. К ним относятся нанокристалли-

ческие сплавы со средним размером зерен около 10 нм и субмикроструктурные (СМК) со средним размером зерен около 100 нм. Повышенный интерес к ультрамелкозернистым сплавам связан с тем, что они по физическим свойствам существенно отличаются от обычных материалов с более крупным зерном. Это от-

\* Результаты работы доложены на международной конференции "Взаимодействие дефектов и неупругие явления в твердых телах", проходившей 23–25 сентября 1997 г. в г. Тула.