

магии от 68 до 81 % в сплаве МВ-2-МП увеличивает пластичность и способствует повышению  $\delta$  при 200 °С от 2 – 4,5 до 8 – 10 %.

**Выводы.** 1. Увеличение степени деформации при экструзии порошковых тугоплавких сплавов от 68 до 88 % повышает характеристики прочности прутков в низкотемпературной области (например, молибдена — от 670 до 720 МПа, сплава МВ-2-МП — от 700 до 845 МПа) и способствует снижению анизотропии температуры порога хладноломкости.

2. Характеристики высокотемпературной прочности (при 1800 °С) сплавов практически не зависят от

степени деформации. Порошковый сплав В-5-МП на основе вольфрама имеет  $\sigma_B = 100 - 128$  МПа, а литой ниобиевый сплав 5ВМЦ-2 и порошковый Мо – W-сплав МВ-2-МП —  $\sigma_B = 52 - 57$  МПа.

#### Список литературы

1. Савицкий Е. М., Бурханов Г. С. *Металловедение тугоплавких металлов и сплавов*. М.: Наука, 1967. 323 с.
2. Thompson-Russell K. C. A growth model for the recrystallization behaviour of doped tungsten wire // *Planseeberichte für Pulvermetallurgie*, 1974. В. 22. Р. 155.
3. Савицкий Е. М., Поварова К. Б., Макаров П. В. *Металловедение вольфрама*. М.: Metallurgia, 1978. 224 с.
4. Моргунова Н. Н., Клытин Б. А., Бояришинов В. А. и др. *Сплавы молибдена*. М.: Metallurgia, 1975. 392 с.

## ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

УДК 536.421:546.562:537.312

В. В. ПРИСЕДСКИЙ, Е. И. ВОЛКОВА

Донецкий государственный технический университет

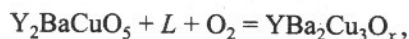
### Перитектический распад металлооксида $YBa_2Cu_3O_x$

*Имеющаяся информация по механизму перитектического распада металлооксида  $YBa_2Cu_3O_x$  неоднозначна. Для изучения этого процесса необходимы применение достаточно чувствительных методик фазового анализа и учет его зависимости от парциального давления кислорода  $p(O_2)$  в газовой фазе. Методами рентгенографии, сканирующей электронной микроскопии, локального электронно-зондового и термического анализов исследованы превращения при нагреве металлооксида  $YBa_2Cu_3O_x$  выше 900 °С на воздухе и в вакууме при остаточном давлении  $p(O_2) = 700$  Па.*

#### Введение

Наибольшая плотность критического тока ( $I_c > 104$  А/см<sup>2</sup> при 77 К в магнитных полях до 10 Т и выше) для объемных поликристаллических высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) получена на расплавно-текстурированных образцах [1 – 4]. Технология их получения включает нагрев однофазного сверхпроводникового оксида выше температуры перитектического плавления и последующую медленную кристаллизацию при охлаждении из области надперитектических температур. В то же время показано, что для расплавно-текстурированных образцов характерны значительные неоднородности в распределении локального состава и плотности критического тока [5]. Таким образом, для понимания ключевых особенностей расплавно-текстурирования ВТСП необходимо знание механизма распада сверхпроводникового оксида при нагреве до температур, превышающих точку перитектики.

Имеющаяся информация по распаду итрийсодержащего купрата бария  $YBa_2Cu_3O_x$  при высоких температурах неоднозначна. Считается, что основным продуктом его разложения является  $Y_2BaCuO_5$  (“зеленая” фаза). Наиболее часто ее образование связывают с перитектической реакцией:



где  $L$  — расплав, обогащенный оксидами бария и меди.

Однако отмечают также и возможность твердофазного субсолидусного разложения с образованием других смесей, содержащих  $Y_2BaCuO_5$ :  $Y_2BaCuO_5 + YBa_3Cu_2O_y + BaCu_2O_2$  [6],  $Y_2BaCuO_5 + BaCuO_2 + BaCu_2O_2$  [7],  $Y_2BaCuO_5 + BaCuO_2 + Cu_2O$  [8],  $Y_2BaCuO_5 + BaCu_2O_2 + BaO$  [9],  $Y_2BaCuO_5 + Ba_2Cu_3O_5 + CuO$  [10].

В работе [11] высказано предположение, что противоречивость приведенных данных обусловлена не-

Режимы термической обработки			Фазовый состав охлажденных образцов
$p(O_2)$ , Па	$t$ , °C	$\tau$ , ч	
$2,1 \cdot 10^4$ (воздух)	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) + $BaCO_3$ + $Cu_2O$ + $CuCO_3$
$700 \pm 100$ (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) + $BaCO_3$ + $Cu_2O$ + $CuCO_3$

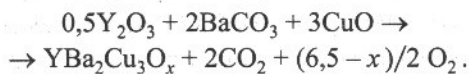
Обозначения фаз: 123 —  $YBa_2Cu_3O_x$ ; 211 —  $Y_2BaCuO_5$ ; 132 —  $YBa_3Cu_2O_y$ .

определенностью парциального давления кислорода  $p(O_2)$  в проводившихся исследованиях.

В данной работе использовали прецизионный метод рентгенофазового анализа для изучения продуктов термического распада металлооксида  $YBa_2Cu_3O_x$  после его нагрева до температур и при давлении кислорода, представляющих наибольший интерес для технологии расплавно-текстурированных иттрий-содержащих ВТСП-материалов:  $900 < T < 1280$  °C;  $10^2 < p(O_2) < 10^5$  Па.

### Методика проведения исследования

Купрат бария-иттрия синтезировали из химически чистых  $Y_2O_3$ ,  $BaCO_3$  и  $CuO$ :



Смесь шихтовых материалов, соответствующую стехиометрическому составу  $Y_{1,00}Ba_{2,00}Cu_{3,00}O_x$ , прессовали в брикеты диаметром 20 и высотой 5 мм и обжигали на воздухе ступенчато (с промежуточными перетираниями синтезируемого материала после каждой из выдержек) при следующих температурах:  $930 \pm 5$  °C в течение 10 ч, при  $940 \pm 5$  °C и  $950 \pm 5$  °C по 30 ч. После последнего обжига образцы охлаждали до 400 °C со скоростью 100 °/ч и выдерживали при этой температуре в течение 8 ч, после чего охлаждали до комнатной температуры с печью. Такой режим охлаждения применялся для обеспечения максимального окисления купрата бария-иттрия, необходимого для получения высоких сверхпроводниковых свойств [12]. Сохранение стехиометрического состава по соотношению катионов было проверено химическим анализом,

а также сопоставлением расчетной и измеренной потери массы брикетов после синтеза. Режим синтеза обеспечил получение рентгеновски однофазных образцов (содержание фазы  $Y_2BaCuO_5$  не более 0,5 %).

Рентгеновские исследования превращений металлооксида  $YBa_2Cu_3O_x$  проводили на образцах после термической обработки в трубчатой печи по двум режимам: в воздушной атмосфере и в вакууме при  $p(O_2) \cong 700 \pm 100$  Па. Печь с образцами, спрессованными в диски или пластины толщиной до 1 мм, нагревали ступенчато по режимам, приведенным в таблице. Тиристорный блок управления обеспечивал точность регулирования температуры выдержек  $\pm 1$  °C. По завершении каждой выдержки из печи в течение 5 с извлекали очередной образец и помещали на алундовую подложку для охлаждения на воздухе. Таким образом, каждый из образцов, охлажденных от указанной в таблице температуры, проходил все предыдущие стадии термической обработки.

Рентгеновские исследования выполняли<sup>1</sup> на дифрактометре Phillips PW 1710, работавшем на отфильтрованном кобальтовом  $K_\alpha$ -излучении. Дифрактограммы снимали при скорости сканирования 0,5 – 2 °/мин, в интервале углов  $2\theta = 20 - 80$  °, при ускоряющем напряжении 35 кВ и токе генератора 30 мА.

Первичную компьютерную обработку дифрактометрических данных выполняли непосредственно в процессе съемки с помощью стандартного пакета программ фирмы Phillips для дифрактометра Phillips PW 1710. Она включала определение: величин межплоскостных расстояний  $d$ , рассчитанных для компонент излучения  $K_{\alpha 1}$  и  $K_{\alpha 2}$ , ширины дифракционных пиков, интегральной интенсивности пиков, интенсивности фона, относительной интенсивности пиков (с учетом фона) и статистической значимости выделенных компьютером пиков. Последующая обработка включала фазовый анализ — идентификацию основных и примесных фаз на основе сравнения их с эталонными дифрактограммами, заложенными в компьютерную базу данных, и уточнение параметров элементарных ячеек.

Для выявления слабых дифракционных отражений применяли Фурье-преобразование формы интерференционного пика. Критерием обнаружения слабого рефлекса на пороге чувствительности прибора являлось его разрешение на компоненты  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  рентгеновского излучения. Такой прием позволял повысить чувствительность фазового анализа в изучаемой системе до 0,5 – 0,8 %.

Микроструктуру и локальный химический состав изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-35C, снабженного электронно-зондовым энергодисперсионным спектрометром.

<sup>1</sup> Авторы выражают признательность Т. Оливеру и проф. Ф. Уолшу (Портсмутский университет, Англия) за содействие в выполнении рентгенографических и электронно-микроскопических исследований.

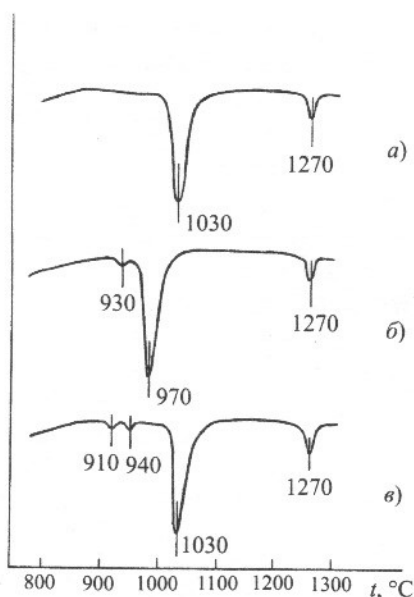


Рис. 1. Кривые дифференциально-термического анализа металлооксида  $YBa_2Cu_3O_x$ :

а, б — гомогенизированный образец (70 ч при 930–950 °С), нагрев на воздухе и в вакууме соответственно; в — недостаточно гомогенизированный образец (синтез при 950 °С 6 ч), нагрев на воздухе

Термограммы снимали на дериватографе системы Paulik-Paulik-Erdey при нагреве со скоростью 3 °/мин.

### Результаты исследования и их обсуждение

Изучали процессы термических превращений при нагреве синтезированного однофазного металлооксида  $Y_{1,00}Ba_{2,00}Cu_{3,00}O_x$  на воздухе ( $p(O_2) = 2,1 \cdot 10^4$  Па) и в неглубоком вакууме ( $p(O_2) = 700 \pm 100$  Па).

На термограммах (рис. 1) наблюдаются два значительных эндотермических эффекта. При нагреве на воздухе они регистрируются при 1030 и 1270 °С. По визуальным наблюдениям и данным рентгенографического анализа, эти эффекты соответствуют перитектическому плавлению фазы  $YBa_2Cu_3O_x$  с образованием фазы  $Y_2BaCuO_5$  (1030 °С) и последующему разложению  $Y_2BaCuO_5$  до оксида иттрия — наиболее термически стойкого компонента системы. При понижении давления кислорода эндотермический эффект перитектического плавления смещается в сторону более низких температур. При  $p(O_2) = 700 \pm 100$  Па эндозффект перитектического плавления фиксируется при 970 °С (рис. 1, б). На этой же термограмме наблюдается эндозффект при 930 °С. Такой эффект отсутствует при нагреве на воздухе образцов, синтезовавшихся достаточно длительное время (рис. 1, а), хотя при малых временах синтеза образцов в интервале 900–940 °С часто обнаруживают один или несколько более слабых эндозффектов (рис. 1, в). Последние усиливаются при введении в шихту избыточного количества бария и меди, что позволяет связать их с эвтектическим плавлением участков с локальным избытком Ва и Си в недо-

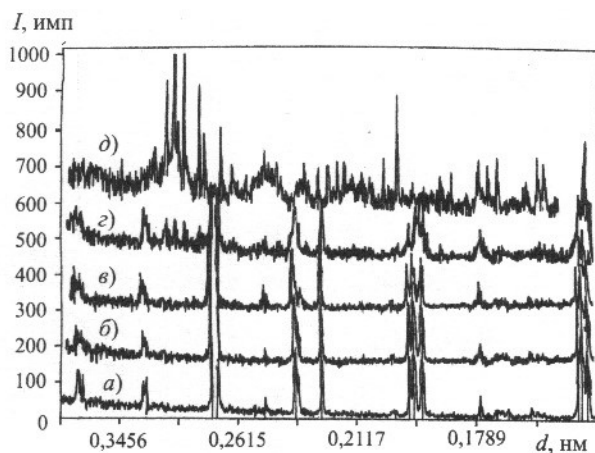


Рис. 2. Дифрактограммы металлооксида  $YBa_2Cu_3O_x$  после нагрева на воздухе до различных температур, °С (I — интенсивность излучения, d — межплоскостное расстояние):

а — 920; б — 950; в — 990; з — 1010; д — 1030

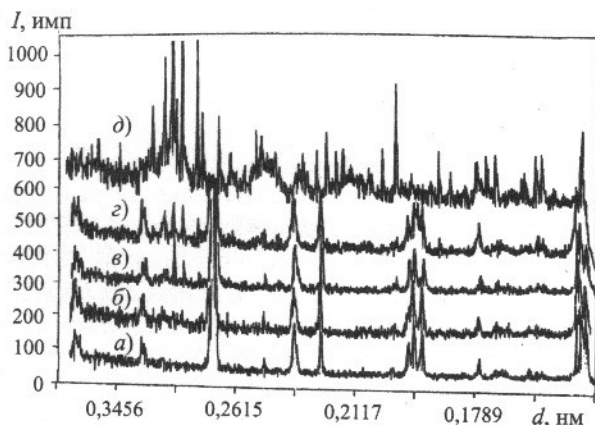


Рис. 3. Дифрактограммы металлооксида  $YBa_2Cu_3O_x$  после нагрева в вакууме до различных температур, °С (I — интенсивность излучения, d — межплоскостное расстояние):

а — 900; б — 925; в — 950, 0,5 ч; з — 950, 1,25 ч; д — 970

статочно гомогенизированных стехиометрических образцах.

Дифрактограммы образцов после термической обработки на воздухе и в вакууме при  $p(O_2) = 700 \pm 100$  Па представлены на рис. 2 и 3.

При нагреве на воздухе однофазность купрата бария-иттрия  $YBa_2Cu_3O_x$  сохраняется до 990 °С (включая и выдержку 1 ч при этой температуре). После выдержки при 1010 °С 0,5 ч наблюдается частичное, а после 1030 °С (температура сильного эндозффекта на термограмме) — полное разложение сверхпроводящей фазы  $YBa_2Cu_3O_x$ , сопровождающееся частичным плавлением образцов. Основным продуктом разложения является фаза  $Y_2BaCuO_5$  (см. таблицу). Компактные образцы, охлажденные от этой температуры, имели темно-серый цвет, изменявшийся после их растирания в порошок на характерный для фазы  $Y_2BaCuO_5$  ярко-зеленый цвет.

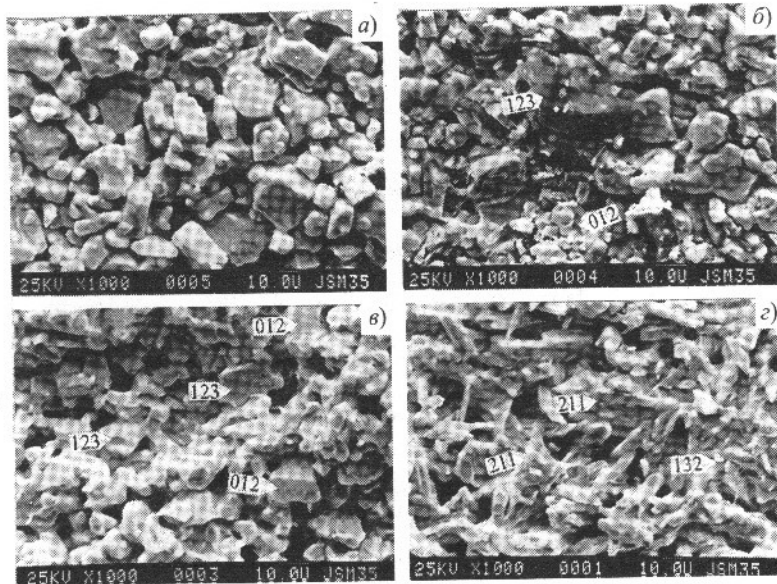
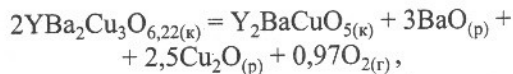


Рис. 4. Микроструктура исследуемых образцов после термической обработки в вакууме при различных температурах, °С:

а — 900; б — 925; в — 950, 0,5 ч; г — 950, 1,25 ч; стрелками указаны фазы по данным локального анализа (123 —  $YBa_2Cu_3O_x$ , 211 —  $Y_2BaCuO_5$ , 132 —  $YBa_3Cu_2O_y$ , 012 —  $BaCu_2O_2$ )

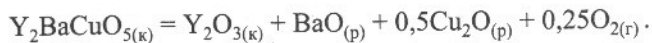
Рентгенофазовым анализом закристаллизовавшихся капель расплава, механически отделенных от нижней части охлажденного образца, обнаружены оксиды  $Cu_2O$ ,  $BaCO_3$  и в небольшом количестве  $CuCO_3$ . Иттрийсодержащих компонентов в расплаве не наблюдалось. Карбонаты бария и меди, очевидно, являются продуктами взаимодействия оксидов с углекислотой при охлаждении и последующем хранении образцов на воздухе. Следует также принимать во внимание возможность окисления одновалентной меди до двухвалентной при охлаждении.

Полученные результаты позволяют заключить, что при нагреве на воздухе металлооксид  $YBa_2Cu_3O_x$  претерпевает перитектический распад при  $1020 \pm 10$  °С по уравнению:



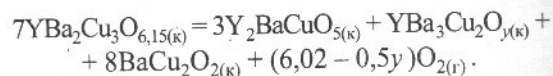
где (к) — кристаллическая фаза; (р) — расплав; (г) — газообразная фаза. Формульный индекс кислорода в металлооксиде  $YBa_2Cu_3O_x$  при 1020 °С определен по  $p(O_2) - T$ -фазовой диаграмме, приведенной в работе [12].

Рентгенофазовый анализ образца, нагретого до температуры эндоэффекта 1270 °С, показывает, что при этой температуре происходит перитектическое разложение фазы  $Y_2BaCuO_5$  по уравнению:



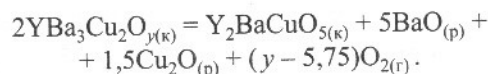
При понижении парциального давления кислорода до  $p(O_2) \approx 700$  Па последовательность реакций термического разложения  $YBa_2Cu_3O_x$  существенно изменяется (см. рис. 3 и таблицу). Уже после выдержки при 925 °С (что соответствует на термограмме эндоэффек-

ту с минимумом при 930 °С) наблюдается частичное разложение  $YBa_2Cu_3O_x$  по уравнению:



Последующий нагрев и выдержка при 950 °С приводят к постепенному увеличению содержания фазы  $Y_2BaCuO_5$  и других продуктов разложения, однако исходная фаза  $YBa_2Cu_3O_x$  не разлагается полностью и остается преобладающей в смеси. Таким образом, реакция разложения не достигает равновесия — в соответствии с правилом фаз Гиббса, число конденсированных фаз четырехкомпонентной системы, находящихся в равновесии с газовой средой в некотором интервале температур, не превышает трех. Медленность протекания свидетельствует о диффузионном контроле реакции.

В то же время повышение температуры еще на 20 °С — до 970 °С — приводит к полному и быстрому распаду фаз  $YBa_2Cu_3O_x$  и  $YBa_3Cu_2O_y$  с образованием расплава. Распад фазы  $YBa_3Cu_2O_y$  может быть представлен уравнением:



На температуру разложения фазы  $Y_2BaCuO_5$  при последующем нагреве (1270 °С) понижение  $p(O_2)$  практически не оказывает влияния.

Рентгеновские исследования продуктов реакций термического разложения металлооксида  $YBa_2Cu_3O_x$  были дополнены изучением их микроструктуры и локального состава охлажденных образцов в сканирующем электронном микроскопе. Структура исходного однофазного образца достаточно однородна и для нее характерны четко ограненные зерна с чистыми поверхностями (рис. 4, а). Локальный электронно-зондовый анализ не выявил зерен иного состава, чем  $YBa_2Cu_3O_x$ . После термической обработки при 925 °С в образце появляются более мелкие зерна, большинство из которых идентифицируются микрозондом как  $BaCu_2O_2$  (рис. 4, б). При 950 °С появляются более крупные зерна  $BaCu_2O_2$  (рис. 4, в). Заметными становятся следы частичного плавления продуктов разложения — округлые границы многих исходных зерен, появляются новые зерна игольчатой формы. С увеличением выдержки при 950 °С трансформация зернистой структуры усиливается, возрастает количество игольчатых зерен, образованных главным образом фазами  $Y_2BaCuO_5$  и, реже,  $YBa_3Cu_2O_y$  (рис. 4, г). Идентификация электронным зондом фаз  $YBa_3Cu_2O_y$  и  $BaCu_2O_2$  была особенно полезным дополнением данных рентгенофазового анализа, так как многие дифракционные пики этих фаз на дифрактограммах накладываются на пики основной фазы  $YBa_2Cu_3O_x$ .

При получении текстурированных ВТСП с высокой плотностью критического тока  $I_c$  важно учитывать следующие технологические факторы: максимальную температуру нагрева и скорость последующего охлаждения через точку перитектики [13]. Оба эти фактора являются определяющими при формировании требуемой для высоких  $I_c$  микроструктуры: крупных текстурированных зерен  $YBa_2Cu_3O_x$ , в которых распределены дисперсные зерна несверхпроводниковых фаз, таких как  $Y_2BaCuO_5$ , играющих роль центров пиннинга магнитного потока.

Во всех вариантах расплавно-текстурирования [1–4, 13] скорость охлаждения в области перитектики должна быть достаточно низкой ( $< 5^\circ/ч$ ).

Максимальная температура нагрева влияет на размер зерен  $Y_2BaCuO_5$ , образующихся при перитектическом распаде фазы  $YBa_2Cu_3O_x$ , а также на вязкость расплава. Размер зерен растет с повышением температуры и времени выдержки. Для получения высокой  $I_c$  зерна  $Y_2BaCuO_5$ , остающиеся как включения в крупных зернах основной фазы  $YBa_2Cu_3O_x$  текстурированного образца после перитектической реакции, должны быть как можно более дисперсными (длина когерентности  $\xi$  для оксидных сверхпроводников составляет 0,5–1 нм вдоль оси  $c$  и 2–3,5 нм [4]) и равномерно распределенными по объему. С этой точки зрения, максимальная температура нагрева не должна значительно превышать точку перитектики. С другой стороны, для получения однородного образца необходима оптимальная вязкость расплава — такая, чтобы расплав мог легко и однородно распределиться по порам прессовки и в то же время не вытекал из нее. Следовательно, максимальную температуру нагрева необходимо выбирать в некотором интервале температур над точкой перитектики, учитывая форму и размеры сверхпроводникового изделия.

В технологических целях может быть использована возможность понижения температуры перитектики при снижении парциального давления кислорода. Проведение обжига при низких  $p(O_2)$  и, следовательно, более низких температурах способствует уменьшению размера зерен  $Y_2BaCuO_5$  в высокотемпературном сверхпроводниковом материале и упрощает технологию его обжига.

**Выводы.** 1. Нагрев металлооксида  $YBa_2Cu_3O_x$  на воздухе до  $1020 \pm 10^\circ C$  приводит к его перитектическому распаду на  $Y_2BaCuO_5$  и расплав оксидов бария и одновалентной меди. При повышении температуры нагрева  $Y_2BaCuO_5$  сохраняет устойчивость до  $1270^\circ C$ , а затем подвергается перитектическому разложению до  $Y_2O_3$ .

2. При нагреве в вакууме [ $p(O_2) \cong 700$  Па] перитектический распад происходит при более низкой температуре —  $965 \pm 5^\circ C$  и ему предшествует, начиная с  $925^\circ C$ , частичное разложение фазы  $YBa_2Cu_3O_x$  на  $Y_2BaCuO_5$ ,  $YBa_3Cu_2O_y$  и  $BaCu_2O_2$  в неравновесных условиях.

3. Максимальную температуру нагрева, необходимую для получения текстурированных образцов с высокой плотностью критического тока, следует выбирать в интервале температур, превышающих температуру перитектики, учитывая необходимость получения достаточно мелких зерен фазы  $Y_2BaCuO_5$  и оптимальной вязкости расплава. В среде с пониженным давлением кислорода изделия можно нагревать до более низких температур, что может обеспечивать технологические преимущества на стадии обжига.

### Список литературы

1. Jin S., Tiefel T. H., Sherwood R. C. et al. Melt-textured Growth of Polycrystalline  $YBa_2Cu_3O_{7-8}$  with High Transport  $J_c$  at 77 K // Phys. Rev. B. 1988. V. 37, № 13. P. 7850–7853.
2. Salama K., Selvamanickam V., Gao L., Sun K. High Critical Current Density in Bulk  $YBa_2Cu_3O_x$  Superconductors // Appl. Phys. Lett. 1989. V. 54, № 23, P. 2352–2354.
3. Muracami M., Morita M., Doi K., Miamoto K. New Process with the Promise of High  $J_c$  in Oxide Superconductors // Jap. J. Appl. Phys. 1989. V. 28, № 7, P. 1189–1194.
4. Лу 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.
5. 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.
6. Lindemer T. B., Washburn F. A., MacDougall C. S. et al. Decomposition of  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  and  $YBa_2Cu_4O_8$  for  $PO_2 \leq 0,1$  MPa // Physica C. 1991. V. 178. P. 93–104.
7. Jacob K. T., Mathews T., Hajara J. P. Low Oxygen Potential Boundary for the Stability of  $YBa_2Cu_3O_{7-8}$  // Mater. Sci. Eng. B. 1990. V. 7. P. 25–29.
8. Ahn B. T., Guer T. M., Huggins R. A. et al. Phase Equilibria Studies near the Superconducting  $YBa_2Cu_3O_x$  Composition by a Solid-state Ionic Technique // Int. Symp. High-Temp. Supercond. Boston (USA), 1987. P. 171–176.
9. Голиков Ю. В., Янкин А. М., Дубровина И. Н. и др. Фазовые равновесия при термической диссоциации  $YBa_2Cu_3O_y$  // СФХТ. 1991. Т. 4, № 11. С. 2229–2237.
10. Williams R. K., Alexander K. B., Brynestado J. et al. Oxidation Induced Decomposition of  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  // J. Appl. Phys. 1991. V. 70, № 2. P. 906–913.
11. Kim J.-C., Gaskell D. R. Stability Diagram for the System  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  // J. Am. Ceram. Soc. 1994. V. 77, № 3. P. 753–758.
12. Приседский В. В., Михеенко П. Н., Иванченко Ю. М. и др. Слабо связанный кислород и сверхпроводимость в  $YBa_2Cu_3O_x$  // Физика низких температур. 1989. Т. 15, № 1. С. 8–16.
13. Shiohara Y., Endo A. Crystal Growth of Bulk High- $T_c$  Superconducting Oxide Materials // Materials Science and Engineering. 1997. V. R19, № 1–2. P. 1–86.