

05.4
©1994

КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ КАУЧУКОПОДОБНЫХ ПОЛИМЕРОВ И СВЕРХПРОВОДЯЩЕЙ КЕРАМИКИ $YBaCu$

*А.И.Вейнгер, А.Г.Забродский,
Л.А.Красиков, Л.В.Морозова*

Создание в конце восьмидесятых годов высокотемпературных сверхпроводников с критическими температурами выше температуры кипения жидкого азота пока не привело к ожидаемому ускорению развития сверхпроводниковой техники. Первой в ряду причин этого можно назвать нетехнологичность ВТСП — неприемлемость обычных методов изготовления деталей, применяемых при работе с металлами (литье,ковка, вытяжка и т. п.), из-за присущей этим материалам хрупкости, что существенно затрудняет изготовление и использование изделий в виде проволоки, тонких пластин, трубок. Кроме того, ВТСП-керамика является нестабильной, имеющей тенденцию к потере кислорода. Химическое разрушение сверхпроводящего состояния стимулируется также парами воды и окисью углерода из окружающей атмосферы. Эти проблемы наряду с другими препятствуют широкому применению высокотемпературной сверхпроводимости.

В тех случаях, когда не требуется сквозная проводимость ВТСП-материала, введение керамики в полимерную матрицу может позволить преодолеть отмеченные выше трудности, поскольку матрица обеспечит высокие механические свойства материала и химическую стабильность сверхпроводника за счет изоляции его от воздействия окружающей среды. Появляется возможность использования обычных методов изготовления деталей из полимерных материалов (литье, прессование, экструзия и т.п.). В литературе имеются публикации, в которых отмечается, что введение в полимерную матрицу (термоэластопласт поливинилхлорид) ВТСП-керамики в виде порошка в принципе не меняет основных свойств сверхпроводящего состояния и приводит к улучшению упругих свойств композита по сравнению с керамикой [1,2].

Цель настоящей работы заключается в том, чтобы показать возможность создания материала с некоторыми свойствами сверхпроводника путем введения сверхпроводящей

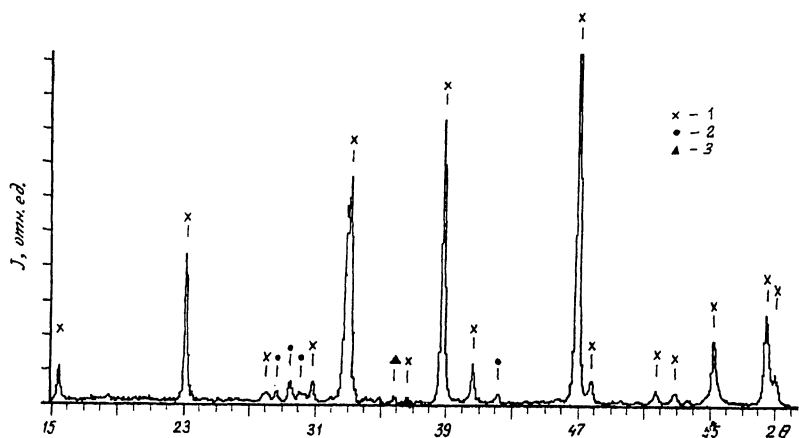


Рис. 1. Дифрактограмма синтезированного образца YBaCu :
 1 — $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$; 2 — BaCuO_2 ; 3 — CuO .

керамики в виде порошка в каучукоподобную матрицу и выявить возможное влияние такой полимерной матрицы на сверхпроводящие свойства керамики.

Сверхпроводящую керамику YBaCu изготавливали методом керамического синтеза, то есть путем отжига смеси стехиометрического состава оксидов иттрия и меди с карбонатом бария. В качестве исходных реагентов использовали BaCO_3 , Y_2O_3 и CuO . Для соблюдения стехиометрии оксид иттрия предварительно прокаливали при 1000°C для удаления углекислого газа и воды, оксид меди прокаливали при 550°C для окисления Cu_2O , а карбонат бария высушивали при 250°C . Из полученной шихты прессовали плотные образцы (давление 20 кг/см^2) с целью создания более тесного контакта между реагентами. На основании собственных предварительных исследований, а также исходя из литературных данных [3] был выбран следующий режим термообработки прессованных образцов: обжиг при 940°C (4 ч), охлаждение до 500°C за 10 часов, выдержка при 500°C в течение 5 часов, а затем медленное охлаждение до комнатной температуры в течение суток. Все операции проводили на воздухе.

Рентгенографическое исследование синтезированных образцов показало присутствие незначительного количества примесной фазы купрата бария BaCuO_2 (3 – 5%) (рис. 1). Плотность твердой фазы YBaCu , определенная по методу Бекмана, составляет 9.1 г/см^3 . Порошок ВТСП-керамики изготавливали путем размалывания в течение 40 минут в агатовой ступке. Дисперсный состав порошка, который определяли весовым методом с помощью сит, пока-

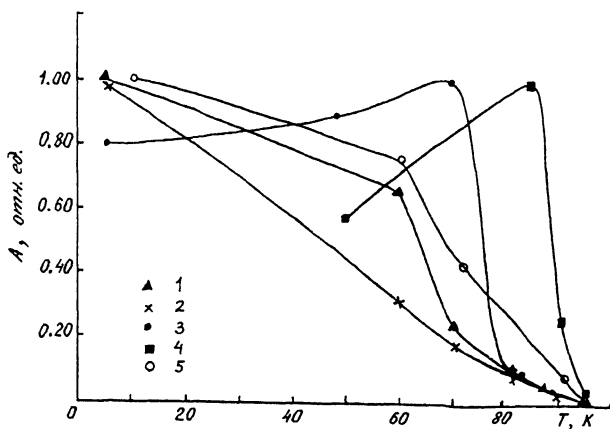


Рис. 2. Зависимость показателя A от температуры для композитов одной партии $YBa_2Cu_3O_y$ с различными полимерными матрицами: 1 — СП-1; 2 — СП-2; 3 — СП-3; 4 — СП-4; 5 — исходный $YBa_2Cu_3O_y$.

зал, что основную часть его составляют частицы с размерами менее 40 мкм.

Для изготовления полимер-керамических композиций были выбраны каучуки нескольких типов, существенно отличающихся своими физико-химическими свойствами: силиконовый (СП-1), фторкаучук (СП-2), полярный каучук (СП-3) и слабополярный каучук (СП-4). Образцы изготавливали по литьевой технологии (СП-1) и каландрованием с последующей вулканизацией в прессе при давлении 10 кг/см^2 при температуре 150°C в течение 30 мин. Содержание порошка ВТСП керамики составляло 6.7% по объему.

Рентгенофазовый анализ полученных композиционных материалов показал, что в них сохраняется характерное для порошков соотношение кристаллических фаз $YBaCu$ и $BaCuO_2$.

Исследование сверхпроводящих свойств исходных порошков и изготовленных на их основе материалов проводили по эффекту магниточувствительного микроволнового поглощения (ММП), который в сверхпроводниках имеет характерные особенности, позволяющие оценить зависимость относительного количества сверхпроводящей фазы в изучаемом материале от температуры, качество сверхпроводящей фазы и температуру сверхпроводящего перехода (T_c). В этом эффекте обычно регистрируется производная СВЧ поглощения в магнитном поле — dP/dH . Ее зависимость от магнитного поля для ВТСП-материалов предста-

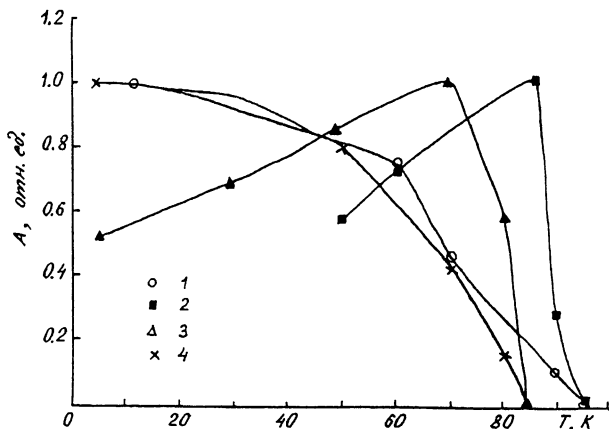


Рис. 3. Зависимость показателя A от температуры для композитов полимерной матрицы СП-4 с порошками $YBa_2Cu_3O_y$ двух разных партий:

1 — $YBa_2Cu_3O_y$ — 1 (партия 1); 2 — композит с $YBa_2Cu_3O_y$ — из партии 1; 3 — $YBa_2Cu_3O_y$ — 2 (партия 2); 4 — композит с $YBa_2Cu_3O_y$ — из партии 2.

вляет собой в слабых полях нарастающую кривую, достигает максимума в полях 10–100 Э, а затем плавно понижается при дальнейшем росте поля. Уменьшение концентрации сверхпроводящей фазы с ростом температуры можно оценить по снижению максимального значения производной $(dP/dH)_{max}$, а качество сверхпроводника по характеру температурной зависимости dP/dH .

В керамических или порошковых материалах, которые содержат хорошо выраженную сверхпроводящую фазу, $(dp/dH)_{max}$ растет с повышением температуры, в области температур вблизи T_c этот параметр достигает максимума, а затем резко уменьшается при $T \Rightarrow T_c$ [4]. Полное исчезновение ММП происходит при $T = T_c$ [5]. В этом случае, когда исследуемый материал представляет собой набор сверхпроводящих фаз с различной величиной T_c , спадающий участок температурной зависимости вблизи T_c становится менее резким за счет размытия перехода по температуре. Для СП материала низкого качества температурная зависимость $(dP/dH)_{max}$ представляет собой монотонно спадающую кривую [4].

Исследование ММП проводилось на модифицированном ЭПР-спектрометре E-112 фирмы "Varian" с проточным криостатом ESR "Oxford Instruments", что позволяло получать температурные зависимости ММП в диапазоне от 3 К до T_c . Результаты измерений для разных полимерных матриц и исходной керамики $YBaCu$ удобно сравнивать по темпе-

ратурным зависимостям безразмерного параметра $A(T)$ — отношения максимальной производной $(dP/dH)_{\max}(T)$ при фиксированной температуре к значению абсолютного максимума производной во всем температурном интервале измерений. Эти зависимости представлены на рис. 2.

Из рис. 2 видно, что T_c для всех образцов одинакова и составляет 95 К. Однако, характер температурной зависимости величины A для различных каучуков оказывается разным, причем при изготовлении композита качество сверхпроводящей фазы по сравнению с исходным порошком может как ухудшаться, так и улучшаться. Например, в композите на основе СП-3 и СП-4 качество сверхпроводящей фазы улучшилось по сравнению с исходным порошком, в композите на основе СП-2 — ухудшилось, а в композите на основе СП-1 практически не изменилось. Поскольку во всех композитах использовался один и тот же порошкообразный керамический наполнитель, то следует заключить, что наблюдаемое различие обусловлено взаимодействием порошка с каучукоподобной матрицей. Можно предположить, что это взаимодействие приводит к изменению концентрации кислорода в сверхпроводящей фазе.

Этот эффект зависит не только от одного из компонентов — матрицы. На процесс взаимодействия $YBaCu$ с окружением, как следует из наших данных, также влияют неконтролировавшиеся технологические операции, которые могут как улучшать, так и ухудшать качество сверхпроводящей фазы. Это видно из рис. 3, на котором представлены зависимости $A(T)$ для двух порошков $YBaCu$ с различной шириной сверхпроводящего перехода. В порошке 1 уменьшение $A(T)$ начинается с самых низких температур (3 К) и продолжается до T_c (95 К). Он же в составе композита имеет ширину области перехода по СВЧ поглощению, всего 9 К. В то же время порошок 2, имеющий ширину области перехода около 15 К, после изготовления композита показывает уменьшение $A(T)$, начиная с 10 К. При этом в обоих случаях используется один и тот же каучук.

Таким образом, изготовление композитных материалов на основе ВТСП керамик может приводить как к улучшению, так и к ухудшению свойств последних. Для получения высококачественных композитов необходим тщательный контроль технологического процесса и параметров материала в процессе его изготовления.

Выражаем благодарность сотрудникам АО НИИРПИ С.В. Шабесу, М.Н. Злотникову, Л.Р. Слизовской за помощь в изготовлении образцов композиционных материалов и сотруднику ФТИ им.А.Ф. Иоффе Т.В. Тиснек за помощь в измерениях ММП.

Список литературы

- [1] *Sherif S., Wamy V.C.* // J. Amer. Cer. Soc. 1990. V. 73. N 8. P. 2323.
- [2] *Unsworth J., Du J., Crosby D.J., Bryant P.* // Mat. Res. Bull. 1991. V. 26. P. 1041.
- [3] *Глушкова В.Б., Егорова О.Н., Зиновьев С.Ю., Кржижановская В.А. и др.* // СФХТ. 1990. Т. 3. № 3. С. 485.
- [4] *Романюха А.А., Шевченко Ю.Н., Устинов В.В.* // УФН. 1991. 161. № 10. С. 37.
- [5] *Вейнгер А.И., Голощанов С.И., Конников С.Г., Хейфец А.С.* // СФХТ. 1992. Т. 5. № 11. С. 2102.

Поступило в Редакцию
25 июня 1994 г.
