

05.4  
©1995

## МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДЯЩИХ КОМПОЗИТОВ YBCO/Cu<sup>γ</sup>O

*Е.М.Гололобов, А.С.Масаковская, Н.В.Беллева,  
Н.Е.Стрелюхина*

Высокотемпературные сверхпроводящие (ВТСП) керамики относятся к классу хрупких материалов. Их механические свойства представляют определенный интерес, сведения о них необходимы для совершенствования технологии получения ВТСП керамик, пригодных для прикладного использования.

Оценку механических свойств образцов из ВТСП керамик обычно проводят методом микроиндентирования [1,2], и судят о прочности и пластичности по микротвердости.

В ранее проведенных работах по созданию композиционных керамик на основе состава YBCO с оптимальным комплексом электрофизических свойств установлено [3,4], что добавление в YBA<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> порядка 2.5 мас.% облученного  $\gamma$ -квантами <sup>60</sup>Со порошка меди или оксида на его основе улучшает сверхпроводящие свойства композита. Установлено также существенное увеличение микротвердости [5].

Настоящая работа посвящена исследованию влияния добавок оксида меди, полученного на основе облученного  $\gamma$ -квантами <sup>60</sup>Со порошка меди, в иттрийсодержащую керамику на механические и структурные свойства композиционного материала YBA<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>/Cu<sup>γ</sup>O.

В качестве базового объекта для исследования была взята керамика YBA<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>, полученная нитратным способом с размером частиц ~ 25 мкм, и медный порошок, полученный электролизом с размером частиц ~ 5 мкм. Медный порошок подвергался облучению  $\gamma$ -квантами <sup>60</sup>Со дозой  $8.8 \cdot 10^9$  Р, а затем окислялся в среде кислорода при температуре 940°C в течение 4 часов с последующей закалкой на воздухе (Cu<sup>γ</sup>O). Цель и результаты такой обработки приведены в работе [3].

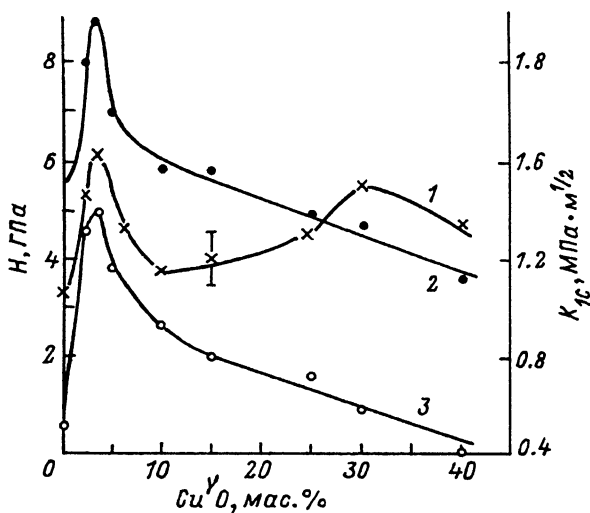
Для приготовления образцов композита к иттриевой керамике добавляли от 2.5 до 40 мас. % Cu<sup>γ</sup>O. Способ приготовления образцов в виде таблеток и режим спекания ана-

логичен описанному в работе [3]. Все образцы были сверхпроводящими ( $T_k = 91 - 94$  К).

Исследованию подвергались торцевые отполированные поверхности таблеток. Для определения механических характеристик применялась микроиндентерная техника. Исследование микротвердости ( $H$ ) и трещиностойкости ( $K_{IC}$ ) проводили на приборе ПМТ-3 при нагрузках 0.2 Н, 0.5 Н с учетом рекомендаций, приведенных в работах [1,2,6-9]. Такие величины нагрузок позволяли оценить микротвердость отдельных зерен сверхпроводящей (СП) фазы 123 и влияние межзеренных прослоек на прочность композиционной керамики в целом. Значения  $H$  усреднялись по 15 отпечаткам. Трещиностойкость определяли по методике и формуле, приведенной в работе [9].

Структура композитов исследовалась с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-3 (излучение  $CuK_\alpha$ ), растрового электронного микроскопа РЭМ-100 У и металлографического микроскопа "Неофот-2".

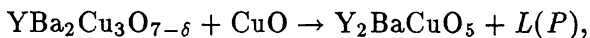
Зависимость микротвердости керамических композитов от концентрации вводимой примеси  $Cu^{\gamma}O$  ( $H(\Pi)$ ) приведена на рис. 1 (кривая 1). Отпечатки, полученные при нагрузке на индентор  $P = 0.5$  Н охватывали площадь нескольких зерен. Зависимость  $R(\Pi)$  имеет немонотонный характер с двумя максимумами. Немонотонная зависимость  $H(\Pi)$  связана с изменением механизма влияния добавок  $Cu^{\gamma}O$  на



**Рис. 1.** Зависимость микротвердости (кривые 1, 2) и трещиностойкости (кривая 3) композиционных керамических образцов от концентрации вводимой добавки  $Cu^{\gamma}O$ .

процессы микродеформации и разрушения. Первый максимум микротвердости получен при концентрации добавки  $\text{Cu}^{70} \sim 3.5$  мас.%. Полученный результат можно объяснить увеличением содержания кислорода в СП фазе [10] за счет диффузии его из  $\text{Cu}^{70}$  при спекании. В этом случае примеси  $\text{Cu}^{70}$  служат своего рода внутренним источником кислорода, который выделяется при термической обработке [3-5]. Увеличение содержания кислорода в решетке 123 фазы приводит к повышению микротвердости этой фазы и всего образца.

Второй максимум микротвердости наблюдается при концентрации примеси  $\sim 30$  мас.%, что можно объяснить сменой механизма спекания керамики с увеличением количества вводимой добавки  $\text{Cu}^{70}$ . Учитывая, что образцы содержат купрат иттрия-бария 123 и оксид меди, а температура перитектического взаимодействия этих соединений, по данным [11], соответствует  $940^\circ\text{C}$ , можно говорить о следующей реакции:



где  $L(P)$  — перитектическая жидкость.

Появление жидкой фазы в зоне контакта кристаллов при нагревании керамики до  $T = 940^\circ\text{C}$  ведет к упрочнению межгранулярных контактов, а следовательно к увеличению твердости керамики.

При дальнейшем увеличении количества вводимой добавки  $\text{Cu}^{70}$  твердость керамики все в большей степени будет определяться твердостью добавки. Так как  $\text{CuO}$  имеет меньшую твердость, общая твердость композита снижается.

На рис. 1 (кривая 2) представлена зависимость  $H(\Pi)$ , полученная при микроиндентировании фазы 123 при нагрузке 0.2 Н. Размер отпечатка удовлетворял условию определения микротвердости отдельной структурной составляющей. При небольших концентрациях примеси ( $\Pi < 10$  мас. %) характер зависимости  $H(\Pi)$  (рис. 1, кривая 2) аналогичен кривой  $H(\Pi)$  (рис. 1, кривая 1). Объяснения увеличения микротвердости, приведенные выше, справедливы и для данного случая зависимости от концентрации кислорода в СП фазе. Это подтверждается и данными рентгеноструктурного анализа. Параметр  $C$  решетки фазы 123 при 2.5 мас. %  $\text{Cu}^{70}$  равен  $11.656 \text{ \AA}$ . При дальнейшем увеличении концентрации примеси параметр  $C$  увеличивается. Происходит изменение стехиометрии состава СП фазы и уменьшение микротвердости. При 20 мас. % примеси величина микротвердости СП фазы композиционных образцов становится меньше микротвердости СП фазы исходной керамики.

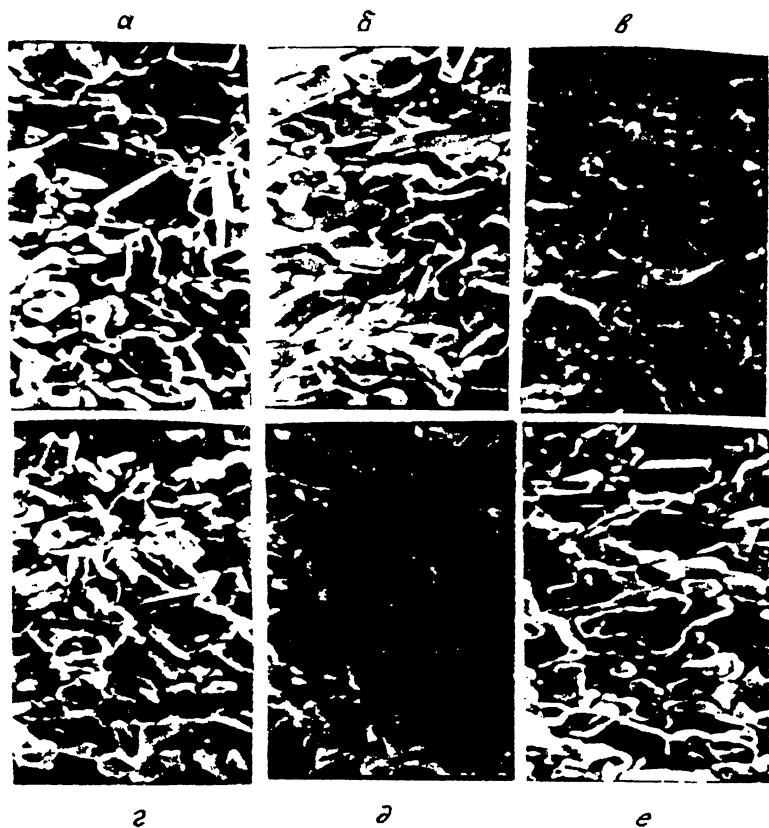


Рис. 2. Электронные фотографии структуры образцов  $\text{YBCO}/\text{Cu}^{\gamma}\text{O}$ : *a* — базовый образец; *б* с добавкой  $\text{Cu}^{\gamma}\text{O}$ : *б* — 3.5 мас.%; *в* — 10 мас.%; *д* — 25 мас.%; *е* — 30 мас.%; *з* — 30 мас.%  $\text{CuO}$ .

С зависимостью  $H(\Pi)$  (рис. 1, кривая 2) хорошо коррелируется зависимость  $K_{IC}(\Pi)$  (рис. 1, кривая 3). Как видно из графика, максимальные значения трещиностойкости имеют кристаллиты образцов с небольшим содержанием примеси (до  $\sim 5$  мас. %). Далее значения трещиностойкости снижаются. Численные значения  $K_{IC}$  не выходят за рамки значений трещиностойкости, полученных другими авторами [8,9].

На рис. 2 представлены электронные микрофотографии сколов композиционных керамических образцов. Как видно, исходная керамика состоит из кристаллитов фазы 123 полиэдрической формы, не имеющих направленной ориентации. Характерны пористость, проявляющаяся в черных пятнах межзеренного пространства, и широкий диапазон распределения по размерам (рис. 2, *a*). Добавки 2.5–3.5 мас.%  $\text{Cu}^{\gamma}\text{O}$  способствуют формированию более

плотной структуры (рис. 2, б). Структура образцов с добавками 10 мас. %  $\text{Cu}^{\gamma}\text{O}$  характеризуется значительной разнородностью (рис. 2, в). С увеличением концентрации примеси  $\text{Cu}^{\gamma}\text{O}$  в керамике растет процентное содержание фазы  $\text{CuO}$ . Композиции с 25–30 мас. %  $\text{Cu}^{\gamma}\text{O}$  отличаются плотноупакованной, текстурированной структурой (рис. 2, е, д).

Текстурированность образцов оценивалась отношением интенсивности дифракционных линий (003) + (010), (005) + (014) и (006) + (020) к наиболее интенсивной линии (110) + (103) фазы 123. Текстурированность проявлялась при концентрации добавок  $\text{Cu}^{\gamma}\text{O}$  более 10 мас. %. Например, при добавке 30 мас. %  $\text{Cu}^{\gamma}\text{O}$   $\frac{J(006)}{J(110)} = 1.55$ , а при добавке в керамику 3.5 мас. %  $\text{Cu}^{\gamma}\text{O}$  это отношение составляет 0.27. Следует отметить, что при введении в керамику оксида меди, полученного на основе необлученной меди, текстура не наблюдалась во всем диапазоне концентраций добавок вплоть до 40 мас. % (рис. 2, з).

В результате выполненного исследования установлено, что в композитах на основе иттрийсодержащих ВТСП и  $\text{Cu}^{\gamma}\text{O}$  можно не только улучшить сверхпроводящие свойства фазы 123 [3], но и регулировать ее механические свойства и структуру, в частности, микротвердость, трещиностойкость и текстурирование.

Работа профинансирована Фондом фундаментальных исследований республики Беларусь.

### Список литературы

- [1] Демурский В.В. и др. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 6. С. 263–268.
- [2] Грабко Д.З. и др. // СФХТ. 1989. Т. 2. № 6. С. 67–72.
- [3] Гололобов Е.М. и др. // СФХТ. 1993. Т. 6. № 11–12. С. 2104–2110.
- [4] Степаненко А.В. и др. // СФХТ. 1991. Т. 4. № 10. С. 1981–1987.
- [5] Беляева Н.В. и др. // Письма в ЖТФ. 1992. Т. 18. В. 5. С. 33–37.
- [6] Cook R.F. et al. // Appl. Phys. Lett. 1987. V. 51. N 6. P. 454–467.
- [7] Ohiai S. et al. Jap. J. Appl. Phys. 1988. V. 27. N 6. P. L1101–L1107.
- [8] Мосолов А.Б. // СФХТ, 1991. Т. 4. № 2. С. 327–330.
- [9] Демурский В.В. и др. // СФХТ. 1990. Т. 3. № 1. С. 84–89.
- [10] Бобров В.С. и др. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 4. С. 93–99; N 6. С. 263–267.
- [11] Aslage T., Keefer K. // J. Mater. Res. 1988. V. 3. N 6. P. 1279–1291.

Институт физики  
твердого тела  
и полупроводников АНБ

Поступило в Редакцию  
5 декабря 1994 г.