

Получение, структура, свойства

УДК 538.945:539.893

**Т. А. Прихна, В. Е. Моциль, С. Н. Дуб,
В. Б. Свердун** (г. Киев)
А. Жола, Ж. Рабьер (г. Пуатье, Франция)
Кс. Шо (г. Гренобль, Франция)
**В. Гавалек, Д. Лицкендорф,
Т. Хабисреутер** (г. Йена, Германия)

Обработка и насыщение кислородом плавленной текстурированной керамики YBaCuO в условиях высоких и повышенных давлений и температур

Установлено, что текстурированные керамические материалы YBa₂Cu₃O_{7-δ} при насыщении кислородом в условиях повышенного (до 10–16 МПа) давления и высоких (700–900 °С) температур за относительно короткое (72 ч) время достигают рекордного уровня сверхпроводящих (при 77 К в плоскости ab $J_c \cong 100$ кА/см² (0 Тл), 55 кА/см² (2 Тл) и H_{irr} 9,5 Тл) и механических (микро- твердости до $HV = 7,6$ ГПа и трещиностойкости до $K_{Ic} = 4,4$ МПа·м^{0,5} при нагрузке 4,9 Н) свойств. Это объясняется формированием наноструктуры из двойников, служащих центрами пиннинга вихрей несверхпроводящей фазы (плотность двойникования ~ 20 –35 мкм⁻¹), а также образованием значительно меньшего количества микротрещин ($< 0,2$ мкм⁻¹) и предотвращением формирования макротрещин.

Ключевые слова: плавленная текстурированная керамика, дислокации, двойники, критический ток, высокое давление, сверхпроводящие свойства, сила пиннинга.

ВВЕДЕНИЕ

Для эффективного использования сверхпроводящих материалов в криогенных машинах и токоограничителях они должны обладать необходимым уровнем сверхпроводящих и механических характеристик. На эти характеристики существенное влияние оказывают плотность материалов, наличие микро- и макротрещин, а также других структурных неоднородностей, на которых могут закрепляться (пиннинговаться) вихри Абрикосова (несверхпроводящей фазы), появляющиеся в сверхпроводниках второго рода при увеличении внешнего магнитного поля.

© Т. А. ПРИХНА, В. Е. МОЦИЛЬ, С. Н. ДУБ, В. Б. СВЕРДУН, А. ЖОЛА, Ж. РАБЬЕР, Кс. ШО, В. ГАВАЛЕК,
Д. ЛИЦКЕНДОРФ, Т. ХАБИСРЕУТЕР, 2012

Текстурирование перовскитоподобного $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBaCuO или Y123) позволяет снизить ограничения, накладываемые высокоугловыми межзеренными границами на плотность критического тока. Дальнейшего увеличения плотности критического тока достигли путем создания композиционной керамики за счет текстурирования и введения в ее структуру мелкодисперсных включений второй фазы Y_2BaCuO_5 (Y211), т. е. путем создания так называемой плавленной текстурированной YBaCuO-керамики – сокращенно ПТ-YBaCuO или ПТ-YBCO. В структуре ПТ-YBaCuO присутствует широкий спектр дефектов (границы двойников, дефекты упаковки, границы субзерен, дислокации и микротрещины, поры), которые оказывают сильное влияние на ее механические и сверхпроводящие свойства [1, 2]. Во время процесса текстурирования и последующего насыщения кислородом вокруг мелкодисперсных включений второй фазы создается высокая плотность наноструктурных дефектов соизмеримых с длиной когерентности (0,6–3,1 нм [3]), которые могут быть центрами пиннинга – двойники, дефекты упаковки, дислокации и др.

Ранее авторами было показано, что в материалах на основе Y123 при насыщении кислородом при 16 МПа и 700 °С формируется высокая плотность двойников и впервые сделано предположение о том, что именно увеличение плотности двойников было основной причиной повышения плотности критического тока (как результат насыщения кислородом ПТ-YBaCuO при высоких температурах и повышенном давлении) [4]. Дальнейшими исследованиями [5–7] было показано, что с увеличением температуры насыщения кислородом при повышенном давлении увеличивается количество двойников и снижается количество микротрещин, и экспериментально продемонстрировано, что двойники играют более важную роль в получении высокой плотности критического тока в материалах на основе Y123, чем дислокации и дефекты упаковки. Важным результатом [4–7] также явилось установление возможности насыщения кислородом структуры ПТ-YBaCuO при повышенном (до 16 МПа) давлении кислорода при температуре 800–900 °С. Эти результаты отличались от результатов в [2, 8, 9].

Так, например, по мнению авторов [2] самый большой эффект на пиннинг в ПТ-YBaCuO оказывают дефекты упаковки и включения Y_2BaCuO_5 (Y211), а за ними идут кислородные дефекты и только потом – плоскости двойникования. В [2] также сделан вывод о том, что дислокации в плавленной текстурированной YBaCuO-керамике не имеют особого значения как центры пиннинга и что дислокации будут эффективны только в том случае, если их плотность будет достаточно высокой. В [8] сделано заключение о том, что наиболее вероятными центрами пиннинга являются дефекты, которые связаны с искажением поверхности включений фазы Y211, хотя и влияние самой границы полностью не исключили. Согласно этим результатам дислокации в текстурированной керамике распределены неравномерно: так, в области, более близкой к “зеленой” (Y211) фазы ($< 0,3$ мкм), плотность дислокаций составляла $7 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$, в то время как в областях, которые находятся на расстоянии более чем 0,3 мкм, как и во всем объеме материала, плотность дислокаций меньше (10^9 см^{-2}). Вблизи более мелких частичек фазы Y211 размером 0,2–2 мкм плотность дислокаций составляла 10^{10} см^{-2} . Таким образом, чем меньше размер включений Y211, тем больше вокруг них плотность дислокаций (которые могут быть центрами пиннинга). То есть авторы [8] считают, что плотность критического тока повышается за счет возникновения высокой плотности дислокаций вокруг мелкодисперсных включений Y211 и этим

объясняют предпочтительность мелких зерен Y211 в структуре фазы Y123. Для измельчения и более равномерного распределения включений фазы Y211 к начальной смеси обычно прибавляют некоторое количество оксида платины и/или церия.

Авторы [9], исследуя повторное насыщение кислородом ПТ-YBaCuO при повышенном давлении (сначала образцы насыщали кислородом при атмосферном давлении при 450 °С в течение 120 ч, потом из больших блоков вырезали монокристаллические кусочки размером 0,3×0,3×0,3 см³, которые насыщали кислородом при 10 МПа при температурах 350–600 °С в течение 1–12 ч), установили, что на плотность критического тока влияют слабый пиннинг и корреляционный пиннинг разупорядочения. В [9] показано, что разупорядочение возникает ввиду наличия границ раздела Y123/Y211, и на это никоим образом не влияет насыщение кислородом при повышенном давлении. С другой стороны, слабый пиннинг, согласно [9], связан с дислокациями, которые лежат в плоскости (плотность частичных дислокаций на расстоянии 400 нм от включений Y211 составляла $2 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$), и этот вклад, который по мнению авторов коррелировал с механизмом точечного пиннинга несверхпроводящих вихрей, находился во взаимосвязи с параметрами термообработки при повышенном давлении кислорода. При этом в результате трансмиссионных электронно-микроскопических (ТЭМ) исследований не было выявлено изменения в плотности двойниковых границ [9].

Ранее авторами представленной работы было показано, что при обработке в условиях высоких (2–5 ГПа) давлений в контакте с диоксидом циркония можно сохранить содержание кислорода в структуре фазы YBa₂Cu₃O_{7-δ} ($\delta \approx 0$) при нагреве до 1000–1200 °С. Обработка ПТ-YBaCuO при 2 ГПа при 800–900 °С в течение 15–30 мин (в аппаратах типа “наковальни с углублением”) позволяет увеличить плотность дислокаций в структуре фазы Y123, лежащих в плоскости (001), от 10^8 до 10^{12} см^{-2} , но при этом наблюдали исчезновение дефектов упаковки $1/6\langle 301 \rangle$ и образование больших областей полного раздвойничивания или областей, где каждый второй домен сплюснут от 100–150 нм приблизительно к 20 нм или даже к нулевой толщине за счет первого домена [10].

Позже появились работы теоретически обосновывающие, почему двойники приводят к улучшению плотности критического тока [11, 12]. Были предложены две модели пиннинга потока на границах двойников [11]. Первая модель включает в себя абсолютный минимум свободной энергии линий потока внутри плоскостей границ двойников, поскольку они являются слабыми звеньями, а вторая включает в себя поверхностный барьер с локальным минимумом свободной энергии внутри плоскостей границ. Эксперименты [11] подтвердили, что границы двойников являются эффективными центрами пиннинга потока при средних температурах 40–80 К.

Получить в структуре фазы YBaCuO более мелкие двойники можно введением значительных количеств дисперсных включений фазы Y₂BaCuO₅ (211), а также добавок – наночастичек Y₂O₃ и других легирующих примесей, таких как PtO₂ или CeO₂ [11, 12]. В последнее время было показано, что для этой же цели можно также использовать энтропию границ двойников, поскольку их энергия границ уменьшается с ростом температуры. Более низкая энергия границ двойников ведет к образованию более мелкой структуры двойников, а энергия границ двойников является функцией температуры отжига и парциального давления кислорода. Таким образом, при повышенных температурах отжига более энергетически выгодным является образова-

ния тонкой структуры двойников для дальнейшего уменьшения напряжений трансформации. В [12] было показано, что увеличение захваченного магнитного поля (иногда даже в четыре раза) в образцах $YBaCuO$ с добавкой PtO_2 по сравнению с образцами с добавкой CeO_2 объясняется в [11] тем, что добавление PtO_2 к $YBaCuO$ уменьшает энергию границ двойников в два раза, а добавка CeO_2 практически на нее не влияет.

Недавно авторы [13] подтвердили, что энергия двойниковых границ и размер колоний двойников являются важными факторами для конструирования двойниковой морфологии, необходимой для сильного пиннинга и достижения высоких критических токов. Используя феноменологический деформационный критерий сверхпроводимости, сравнивали силы пиннинга, характерные для каждого типа двойниковой структуры. Способность кристаллического дефекта закреплять вихрь, очевидно, зависит от размера несверхпроводящей области, которая окружает дефект. Поскольку пиннинг на плоско-параллельных двойниковых границах в $YBaCuO$ является сильно анизотропным, то полагают, что анизотропия и средняя сила пиннинга делает пиннинг на плоско-параллельных двойниковых границах вряд ли пригодным для практических целей. После приблизительного сравнения способности к пиннингованию плоско-параллельной двойниковой границы, двойниковой границы с двойниковыми дислокациями и сечения двойника авторы [12, 13] сделали вывод, что для формирования микроструктуры $YBaCuO$, которая бы обеспечивала большую плотность критического тока в высоких магнитных полях, следует уменьшить энергию двойниковых границ, снизить размер двойниковых колоний, увеличить площади сечений двойников.

Считается, что пиннинг потока на двойниковой границе анизотропный из-за того, что границы двойников плоскопараллельны – границы двойников являются центрами пиннинга для потока, перпендикулярного к ним, но для вихрей, которые двигаются вдоль границ двойников, они являются каналами или слабыми звеньями. Особенно сильными центрами пиннинга считаются пересечения двойников, так как они способны закрепить вихрь потока одновременно в двух направлениях, при этом границы двойников являются высокоэнергетическими барьерами, которые препятствуют движению вихря. Такие дефекты образуют очень сильное поле упругих деформаций и имеют способность локально ослаблять параметр упорядочения, таким образом усиливая пиннинг потока. В месте сечения двойников могут возникать значительные искажения материала.

ПТ- $YBaCuO$ -материалы используются для целей токоограничения, в сверхпроводящих электрических машинах, из них изготавливают магнитные подшипники для быстровращающихся центрифуг, накопителей энергии типа “маховое колесо” и ветровых мельниц, магниты для специальных криогенных устройств, транспорта на магнитной подушке (MAGLEV). Их используют для стабилизации световых платформ (лазеров) на подвижных объектах, в установках магнетронного распыления, в бесконтактных смесителях для медицинского и биотехнического применения, в магнитных сепараторах для очистки воды, для создания магнитных полей в магнитных генераторах, в спектроскопах ядерного магнитного резонанса (ЯМР), в ондуляторах высокоэнергетических физических приборов и др.

В задачи данного исследования входило изучение возможности создания в $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ -матрице плавленого текстурированного материала одновременно высокой плотности двойников и дислокаций путем действия высоких квазигидростатических давлений и повышенных изостатических давлений

кислорода в условиях высоких температур, а также исследовать, как это отразится на свойствах материала.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

В работе использовали следующее прессовое и печное оборудование: для текстурирования и насыщение кислородом при атмосферном давлении – камерная электропечь Linn Elektro Therm VMK-80; для насыщения кислородом образцов при давлении 0,1–16 МПа и температурах 700–900 °С – специально изготовленный изостат; для обработки керамики в условиях высоких (2 ГПа) давлений и температур – гидравлический пресс К-043 усилием 25 МН, аппараты высокого давления (АВД) типа “наковальни с углублениями” (образец изолировали от графитового нагревателя моноклинным оксидом циркония, нагрев осуществляли после приложения давления путем прямого пропуска тока через пуансоны и графитовый нагреватель, давление в АВД квазиизостатическое с анизотропией между вертикальным и горизонтальным направлением 30 %) [14].

В данном исследовании было использовано три типа исходных ПТ-УВаCuO керамических образцов: тип 1 – традиционная массивная ПТ-УВаCuO-керамика была изготовлена согласно технологии, описанной в [15]. Как исходный материал была использована смесь порошкообразных $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (производства компании Solvay), Y_2O_3 и CeO_2 , которые брали в соотношении $Y_{1,5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta} + 1\% CeO_2$. Порошки тщательно смешивали и компактировали одноосным прессованием в форме в виде квадратных блоков с размерами около 40×40×17 мм. Потом на верхней основе каждого блока размещали затравочный кристалл $SmBa_2Cu_3O_x$ и в печи с шестисекционным нагревом в квазиизотермических условиях осуществляли модифицированный процесс плавления и текстурирования партии образцов из 16–30 шт. Квазиизотермические условия необходимы для создания приблизительно одинаковых “идеальных” условий для каждого образца партии. В диапазоне температур, где происходил рост текстуры Y123, температуру снижали со скоростью 0,2–1,0 К/ч, а потом охлаждали со скоростью 50 К/ч. После процесса текстурирования образцы не имели сверхпроводящих свойств, для образцов типа 1 и 2 процесс текстурирования проводили на воздухе.

Образцы типа 2 отличались от образцов типа 1 тем, что после текстурирования их на протяжении 20 суток насыщали кислородом при 0,1 МПа и 440 °С, в результате чего они приобретали сверхпроводящие свойства, но в них появлялись микротрещины параллельные плоскостям *ab* из-за уменьшения величины оси *c* при вхождении кислорода в структуру фазы Y123. В структуре образцов также формировались двойники, дефекты упаковки, дислокации.

Керамику типа 3, которая практически не содержала пор и макротрещин после процесса “текстурирования при плавлении”, изготавливали по режиму, описанному в [16]. Из исходной смеси, которая содержала, % (по массе), $70YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, $30Y_2BaCuO_5$ и $0,15PtO_2$, прессовали блоки диаметром около 20–30 мм с параллельными отверстиями диаметром 1,2 мм, расстояние между которыми было также ~ 1,2 мм (рис. 1, а). После этого образцы размещали в печи и в центр, на верхнее основание цилиндрического блока, помещали определенным образом ориентированный затравочный кристалл $SmBa_2Cu_3O_x$, после чего блоки с затравочными кристаллами нагревали на воздухе до температур 1030–1050 °С. Процесс текстурирования и охлаждение до комнатной температуры проводили по режиму аналогичному тому, кото-

рый использовался при получении керамики типа 1 и 2 с той только разницей, что после снижения температуры до 980 °С воздушную среду замещали на азотную (остаточное давление кислорода составляло менее 5 мбар), что позволяло предотвратить быстрое вхождение кислорода в структуру и формирование макротрещин. Небольшие параллельные отверстия в блоках способствовали тому, что керамика практически не имела пор (см. рис. 1, *з, д*), причем эти отверстия не мешали росту монодоменной структуры от поверхности затравочного кристалла во всем объеме блока. Образцы также практически не содержали микротрещин и двойников.

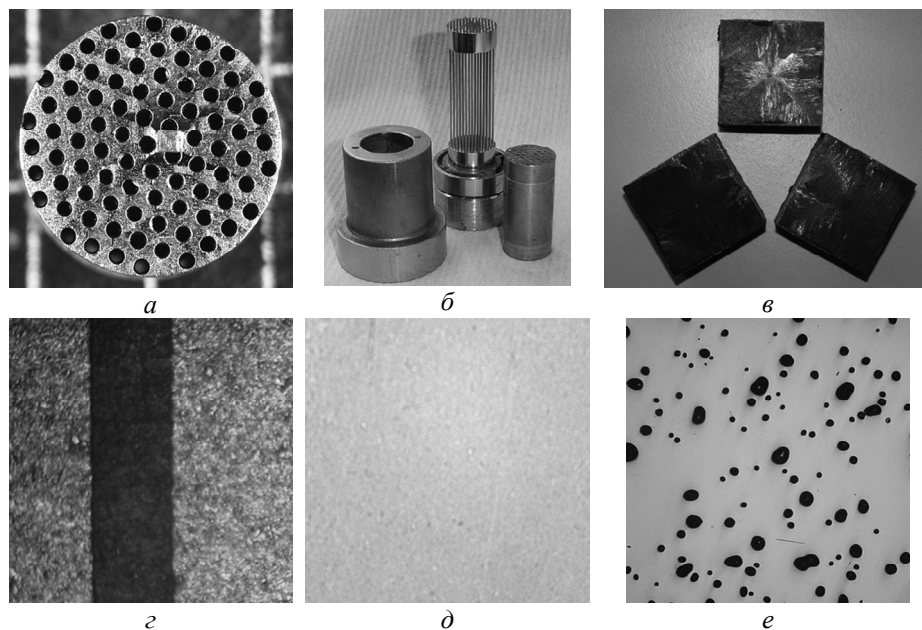


Рис. 1. Общий вид блока тонкостенной керамики ПТ-УВаCuO (тип 3) после текстурирования (*а*); пресс-форма для формирования отверстий \varnothing 1,2 мм перед текстурированием (*б*); общий вид массивной керамики ПТ-УВаCuO (*в*); структура тонкостенной (*з, д*) и массивной (*е*) керамики ПТ-УВаCuO до насыщения кислородом.

В данной работе из исходных блоков керамики типа 1–3 вырезали небольшие образцы в виде прямоугольных параллелепипедов размерами (2,5–4)×(3–4)×(4–8,5) мм и разной (определенной) ориентацией относительно кристаллографических осей Y123. Образцы типа 1 и 3 подвергали насыщению кислородом по так называемому режиму 1 (рис. 2): при давлении 16 МПа и температуре 900–700 °С. Нагрев от комнатной температуры начинался, когда образцы находились в потоке азота при 0,1 МПа. По мере нагревания азот постепенно замещался на кислород (по экспоненциальному закону) таким образом, чтобы к моменту достижения максимальной температуры образцы уже находились в атмосфере кислорода при 0,1 МПа. После достижения максимальной (900 °С) температуры образцы выдерживали в таких условиях в течение 0,5 ч. После этого температура снижалась от 900 до 800 °С со скоростью 10 град/ч. При достижении 800 °С давление кислорода плавно повышали до 16 МПа, а температуру снижали согласно схеме, показанной на рис. 2. Общая продолжительность режима 1 составляла 72 ч (охлаждение до 273 °С).

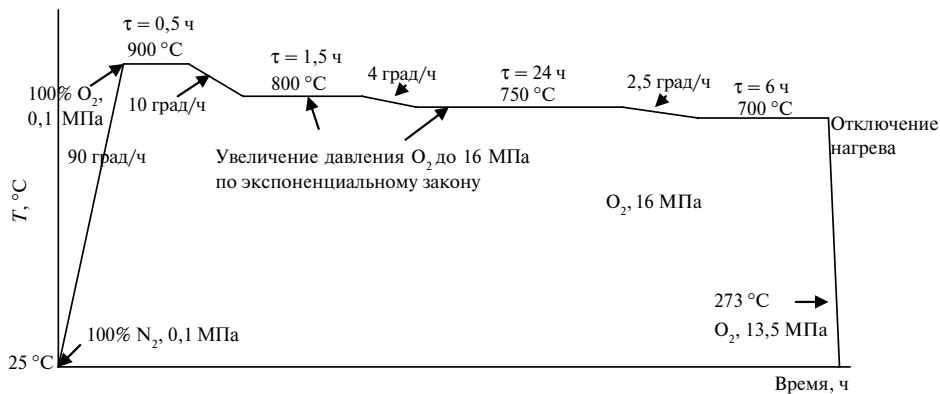


Рис. 2. Насыщение кислородом текстурированной керамики (режим 1), время процесса $\tau = 72$ ч (охлаждение до 273 °С).

Кроме режима 1 было исследовано еще несколько режимов обработки в условиях высоких давлений и последующего насыщения кислородом при повышенном давлении. Образцы типа 2, насыщенные кислородом, подвергали термобарической обработке (причем образцы располагали так, чтобы большее усилие, создаваемое в АВТ, было направлено либо вдоль оси c Y123, либо под углом 45° к плоскостям двойникования): при 2 ГПа, 800 °С, 0,5 ч (режим 2), при 2 ГПа, 900 °С, 0,25 ч (режим 3) и 2 ГПа, 1000 °С, 1/6 ч (режим 4). В случае режимов 5 и 6 образцы типа 1 (т. е. ненасыщенные кислородом после текстурирования) подвергали сначала термобарической обработке при 2 ГПа, 800 °С, 0,5 ч (режим 5) и 2 ГПа, 900 °С, 0,25 ч (режим 6), а затем насыщали кислородом согласно процессу, показанному на рис. 3.

Фазовый анализ образцов и исследование их кристаллических структур при комнатной температуре проводили методом рентгеновской порошковой дифракции с использованием дифрактометров “PHILIPS X’pert” и ДРОН-3. Съемку дифрактограмм проводили в диапазоне углов $2\Theta = 20\text{--}70^\circ$ со скоростью 0,5 град/мин. Структуру образцов также исследовали методами поляриционной и трансмиссионной электронной микроскопии.

Процесс вхождения и выхода кислорода из структуры фазы Y123 обратимый (зависит от температуры и давления). При атмосферном давлении интенсивный выход кислорода из структуры фазы Y123 (без разрушения перовскитоподобной элементарной ячейки) начинается приблизительно при 400–450 °С, и при нагревании до 600–700 °С фаза Y123 уже перестает быть сверхпроводящей (хотя остается перовскитоподобной). Для фазы Y123 существует практически линейная зависимость между количеством кислорода в структуре элементарной ячейки и кристаллографическим параметром c . Таким образом, определяя величину параметра c можно определить среднее количество кислорода в структуре фазы Y123. Количество кислорода в Y123 с орторомбической структурой можно также рассчитать по уравнению регрессии $\delta = 60,975c - 71,134$ [4], в случае же тетрагональной структуры фазы Y123 количество кислорода определяли согласно линейной графической зависимости, приведенной в [17].

Значения плотности критического тока j_c рассчитывали на основании экспериментально полученных с помощью вибрационного магнитометра (VSM) Oxford Instruments 3001 петель магнитного гистерезиса с применением модели Бина. Размер исследуемых образцов позволял размещать их целиком в магнитометре. Таким образом, для определения плотности критического тока

образец не разрушался, и его же использовали для подсчета количества макро- и микротрещин.

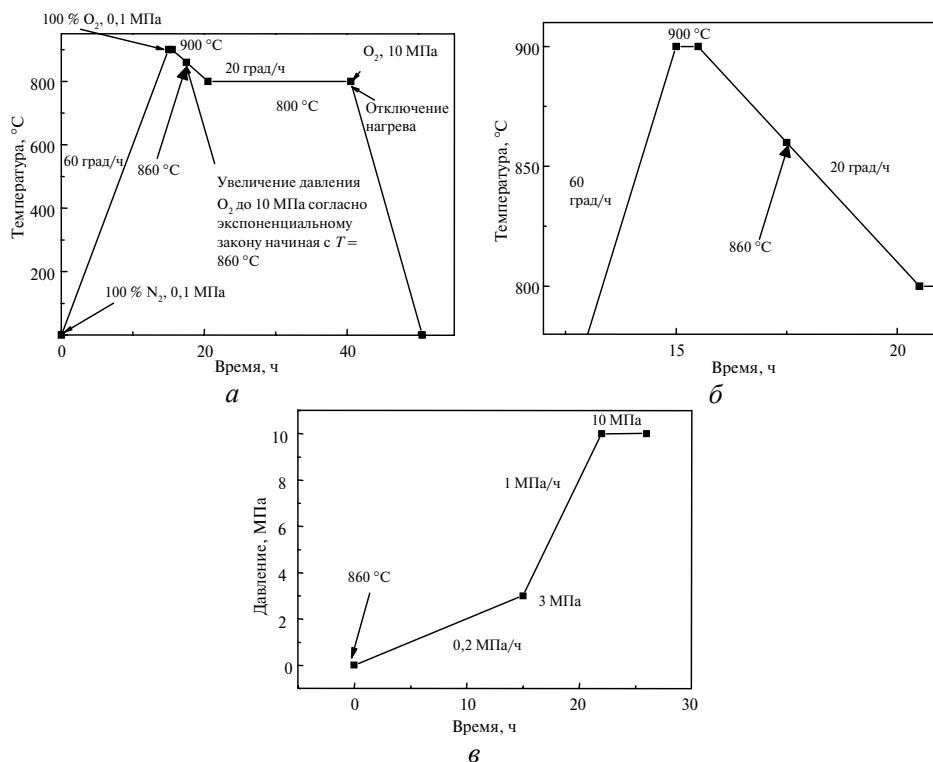


Рис. 3. Насыщение кислородом образцов $YBaCuO$, термобарически обработанных после текстурирования, время выдержки при $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ – 23 ч (а); детальный вид участка нагрева (б); схема повышения давления после нагрева до $860\text{ }^{\circ}\text{C}$ (в).

Твердость образцов оценивали с помощью микротвердомера Matsuzawa Mod. MXT-70 с использованием индентора Виккерса (HV) и наноиндентора Nano Indenter-II с использованием индентора Берковича (HN). Трещиностойкость определяли по длине трещин, распространяющихся из углов отпечатка индентора.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

С помощью ТЭМ исследовали образцы, обработанные при высоких давлениях и температурах (см. табл. 1), когда большее усилие в АД было направлено вдоль оси c (рис. 4, 5).

Микроструктура (см. рис. 4), полученная при $g = 1\bar{1}0$, характеризуется высокой плотностью дефектов. Деформированная в условиях высоких давлений и температур матричная Y_{123} -фаза керамики ПТ- $YBaCuO$ содержит большое количество разных дефектов, таких как дислокации, частички Y_2BaCuO_5 (211) и дефекты упаковки. Кроме этого, структура характеризуется низкой плотностью двойников и довольно большие области совсем свободны от двойников. Ввиду неомогенного распределения дефектов в образцах определить плотность этих дефектов было очень тяжело. Однако многочисленные структурные особенности указывают на то, что во время термобарической обработки происходило раздвойникование.

Таблица 1. Кристаллографические параметры фазы Y123 в ПТ-YBaCuO

Y123 типа 1		Y123 типа 2		
до насыщения O ₂	после насыщения O ₂ при 16 МПа	до ВД-ВТ-обработки	после ВД-ВТ-обработки с параметрами	
			2 ГПа, 800 °С, 30 мин	2 ГПа, 900 °С, 15 мин
$a = 0,38589(3)$ нм	$a = 0,38216(5)$ нм	$a = 0,3823$ нм	$a = 0,3821$ нм	$a = 0,3820$ нм
$b = 0,38589(3)$ нм	$b = 0,38828(6)$ нм	$b = 0,3899$ нм	$b = 0,3895$ нм	$b = 0,3891$ нм
$c = 1,1828(1)$ нм	$c = 1,1697(2)$ нм	$c = 1,1688$ нм	$c = 1,1687$ нм	$c = 1,1660$ нм

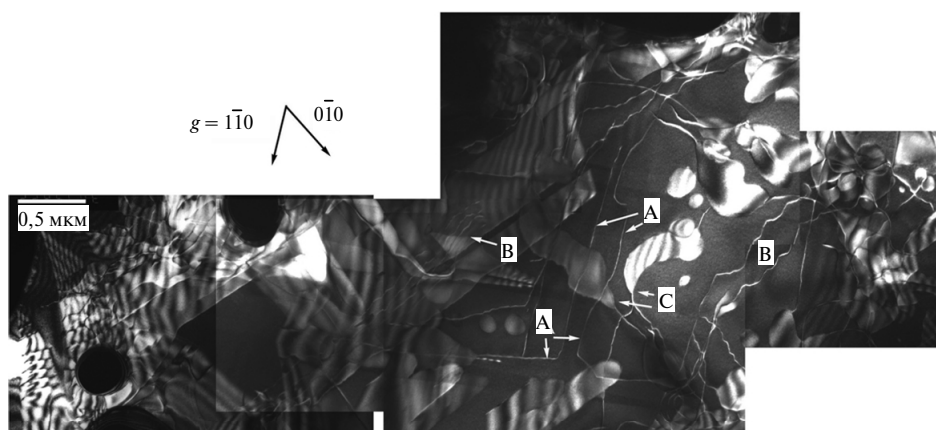


Рис. 4. Структура образца ПТ-YBaCuO, термобарически обработанного при 2 ГПа, 800 °С, 30 мин, изображения получены с помощью ТЭМ [18].

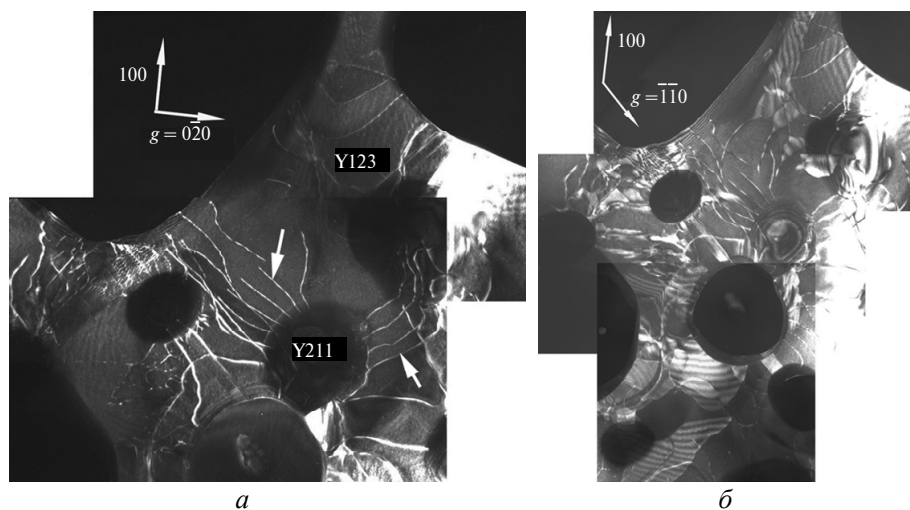


Рис. 5. Структура образца ПТ-YBaCuO, термобарически обработанного при 2 ГПа, 900 °С, 15 мин, изображения получены с помощью ТЭМ: дефекты упаковки находятся не в контрасте, $g = 0\bar{2}0$ (а) [18] и в контрасте, $g = \bar{1}\bar{1}0$ (б).

Микроструктура (см. рис. 5), полученная при $g = 0\bar{2}0$, содержит прямые совершенные дислокации, вытянутые в направлении $\langle 110 \rangle$, с вектором Бюргера $b = [010]$ (обозначены белыми стрелками).

Анализ микроструктур двух керамических образцов после насыщения кислородом при атмосферном давлении и последующей термобарической обработки (2 ГПа) при 800 °С, 30 мин и 900 °С, 15 мин не показал существенных отличий между этими образцами [18].

Большую плотность дефектов упаковки наблюдали вокруг частичек Y211 (см. рис. 4, 5, б). Все случаи вырождения хорошо согласовывались с вектором $R = 1/6\langle 301 \rangle$, что отвечает интеркаляции дополнительной плоскости CuO в элементарную ячейку Y123. Некоторые дефекты упаковки были широкими и распространялись изотропно, а в то же время другие имели “пальцеобразную” форму и были удлинены в направлении скручивающей компоненты ограничивающих частичных дислокаций.

В матрице также наблюдалась большая плотность дефектов. Следует отметить высокую плотность завершенных дислокаций, лежащих в плоскости ab . Причем можно выделить два типа таких дислокаций. Некоторые дислокации (белые стрелки на рис. 5, a и обозначенные A на рис. 4) являются практически прямыми, вытянутыми в направлении $\langle 110 \rangle$. Некоторые сегменты этих дислокаций генерируются (распространяются) из границы раздела Y211/Y123 радиально и параллельно направлению $[110]$ или $[1\bar{1}0]$ (см. рис. 5, a). Дислокаций, которые пересекают частички фазы Y211, не наблюдали.

Дислокации второго типа (обозначенные B на рис. 4) имеют оригинальную конфигурацию: их направление в основном параллельны $\langle 100 \rangle$, но по сути, это последовательные маленькие ступени в направлениях $[110]$ и $[1\bar{1}0]$. Эти макросгибы не соответствуют никаким дефектам или препятствиям, которые можно наблюдать в структуре данной фазы. Однако в некоторых случаях эти ступени точно отвечают двойниковым доменам, и даже внутри одного двойникового домена может возникнуть несколько ступеней.

В матрице также наблюдаются дефекты упаковки. Они преимущественно связаны с распадом завершенных дислокаций (обозначенных C на рис. 4) на две частичные дислокации из-за внедрения (интеркаляции) дополнительной плоскости CuO согласно реакции $\langle 100 \rangle \rightarrow 1/6\langle 301 \rangle + 1/6\langle 30\bar{1} \rangle$.

Наблюдается еще одна оригинальная особенность микроструктуры: многочисленные маленькие дефектные петли, которые лежат в базальной плоскости. Они характеризуются дефектным вектором $1/6\langle 031 \rangle$ и ограничены специфическими частичными дислокациями с вектором Бюргера $1/6\langle 031 \rangle$. Эти небольшие дефектные петли расположены в матрице не случайным образом, а ориентированы группами по две–четыре петли вдоль линии в направлениях $\langle 110 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$, которые являются наиболее плотноупакованными направлениями матричной Y123-фазы.

Таким образом, две важные особенности были замечены при деформировании в условиях высоких давлений. Во-первых, несмотря на то, что деформация происходит при высокой температуре, образцы после деформации остаются сверхпроводящими с критической температурой перехода в сверхпроводящее состояние равной 91 К. Во-вторых, образцы практически не содержат двойников. Последняя характеристика имеет важное влияние на конфигурацию дислокаций. Существенно более высокая плотность двойников исходного образца по сравнению с деформированным свидетельствует о том, что процесс раздвойниковогоания происходил во время деформирования. Дан-

ный механизм раздвойникового также свидетельствует о так называемом “эффекте памяти”, который отображается в конфигурации дислокаций. Дислокации, которые преимущественно параллельны $\langle 100 \rangle$, как правило, имеют ступенчатую форму, со ступенями, параллельными $\langle 110 \rangle$, данное направление является направлением пересечения границ двойников с плоскостью ab .

До сих пор раздвойниковоание монокристаллов наблюдали при одноосном деформировании. Кайзер и др. [19] считают, что раздвойниковоание скорее может быть связано с преобразованием невыгодных типов дефектов путем миграции границ двойников в поле напряжений, чем с зарождением и ростом новых дефектов. Однако до этого времени не было никаких сообщений относительно контролируемого раздвойниковогоания в образцах плавленной текстурованной керамики. Авторы [19] полагают, что бездвойниковую орторомбическую структуру можно получить путем нагрева образца выше температуры тетра-орто-перехода и последующего его охлаждения под действием определенного напряжения, а также путем раздвойниковогоания, вызванного действием напряжений ниже этой температуры [20, 21].

Дефекты также являются важной особенностью деформированной при высоких давлениях и температурах микроструктуры фазы Y_{123} . Наблюдаемые дефекты упаковки – классические планарные дефекты, которые, как правило, присутствуют в структуре фазы Y_{123} и возникают из-за внедрения дополнительного слоя $Cu-O$ в решетку Y_{123} , вызывая таким образом образование двойных цепочкоподобных CuO_x слоев или локальной 124-фазы [22]. Как показал Рабьер [23], образование таких дефектов упаковки вызывает локальные фазовые переходы, а рост дефектов упаковки обуславливается действием значительной термодинамической движущей силы. На рис. 4 представлена большая область деформированного материала с дефектами упаковки значительных размеров, которые лежат в плоскости (001). Исследуемые образцы были деформированы при высоких температурах, когда диффузия происходит легко, что согласуются с наличием в этих образцах большого количества дефектов упаковки. В идеальном кристалле, т. е. свободном от дислокаций, следует учитывать и объемную диффузию. Образование зародыша CuO в матрице Y_{123} вызывает образование дефекта упаковки, ограниченного частичной (неполной) дислокацией. В материале с дислокациями эффективность объемной диффузии усиливается за счет далеко распространяющихся полей напряжений, связанных с дислокациями. Более того, дислокации обеспечивают быстрые трубкообразные диффузные пути, а потом содействуют и зарождению дефектов упаковки. Как видно из рис. 4, петли дислокаций ориентированы вдоль направления наиболее плотной упаковки структуры матричной фазы Y_{123} , чаще всего в направлении, параллельном $\langle 110 \rangle$, т. е. параллельным двойниковым границам. Такая четкая ориентация означает, что механизм их формирования отличается от механизма случайного зародышеобразования в матрице.

Авторы [11] наблюдали при повышении температуры насыщения кислородом от 450 до 650 °С (при атмосферном его давлении) уменьшение размера двойниковых доменов в $YBaCuO$. При 680 °С размер доменов, согласно их исследованиям, был меньше 20 мкм. Однако в целом в образце размер доменов изменялся в широком диапазоне. Средний размер интервала между двойниками уменьшался от 190 до 54 нм при повышении температуры отжига от 450 до 650 °С. Для создания двойниковой структуры фазы $YBaCuO$, которая бы обеспечила, по мнению авторов [11], довольно высокие значения плотности критического тока (табл. 2), насыщение кислородом образцов с размера-

ми 3×3×1 мм должно длиться, например, 30 ч при 450 °С (т. е. для того, чтобы образец был полностью насыщен кислородом и не содержал участков, которые бы были свободны от двойников). Но при более высоких температурах, согласно [11], для этого необходимо меньше времени (при 680 °С не более 15 ч). К сожалению, в условиях атмосферного давления даже такого небольшого времени при высоких температурах достаточно, чтобы перовскитоподобная структура фазы Y123 начала разлагаться, что вызывало снижение плотности критического тока (см. табл. 2). Авторы [11] также считают, что большее количество дефектов упаковки в образце, отожженном при 650 °С, по сравнению с их количеством в образце, который отжигали при 600 °С, может быть причиной уменьшения j_c . На вопрос, что является лучшим индикатором эффективного пиннинга потока – наименьшие расстояния между двойниками или среднее расстояние – ни одна из теорий пока ответа не дает.

Таблица 2. Плотность критического тока YBaCuO в поле 1 Тл при 77 К в зависимости от температуры нагрева при насыщении кислородом при атмосферном давлении согласно [11]

$T, ^\circ\text{C}$	$j_c, \text{kA/cm}^2$
450	9,8
500	12,5
600	17,3
650	15,2
680	31,9

Представленные в данной работе исследования процесса насыщения кислородом при высоких температурах и повышенных давлениях кислорода позволили существенно повысить плотность критического тока ПТ-YBaCuO даже по сравнению с наиболее высокими значениями, приведенными в литературе (рис. 6, 7, табл. 2–4). Показано, что в образцах, насыщенных кислоро-

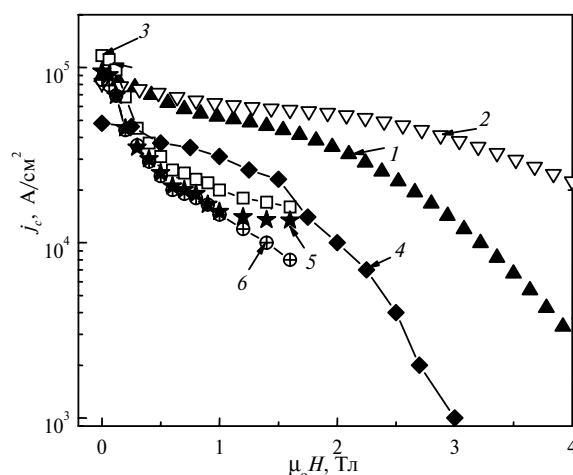


Рис. 6. Зависимости плотности критического тока j_c от напряженности внешнего магнитного поля $\mu_0 H$ при 77 К для керамики ПТ-YBaCuO (после насыщения кислородом) типа 1, 16 МПа, 900–700 °С, 72 ч (1); типа 3, 16 МПа, 900–700 °С, 72 ч (2); 0,1 МПа, 450 °С, 120 ч + 10 МПа, 450 °С, 12 ч [9] (3); 0,1 МПа, 680 °С, 55 ч [11] (4); 0,1 МПа, 450 °С, 120 ч + 10 МПа, 600 °С, 2 ч [9] (5); 0,1 МПа, 450 °С, 120 ч + 10 МПа, 600 °С, 12 ч [9] (6).

дом при 16 МПа и 800 °С (схематически процесс показан на рис. 2), расстояние между двойниками в тонкостенной керамике ПТ-УВаCuO (тип 3) составляло около 28–45 нм (согласно результатам ТЭМ), а в массивной (тип 1) – около 250–90 нм (согласно результатам ТЭМ), при этом распада фазы Y123 не происходило и ее структура практически не содержала ни дислокаций, ни дефектов упаковки. Для полного насыщения кислородом тонкостенной высокоплотной керамики и достижения высоких значений критических токов необходимо было 72–80 ч (причем, как в случае небольших образцов, так и в случае больших блоков – из-за решетчатого их строения кислород должен успеть проникнуть на глубину до 1,2–3,0 мм). В случае насыщения кислородом при атмосферном давлении при 440 °С в тонкостенной (тип 3) керамике расстояние между двойниками составляло 80–60 нм, а в массивной (тип 1) – 600–200 нм. Но для обоих керамических материалов достигали существенно более высоких значений плотности критического тока в полях больших 0,2 Тл, чем в случае насыщения кислородом в условиях, приведенных в [11] и [9] (см. табл. 2 и 3, рис. 6, 7, а, в).

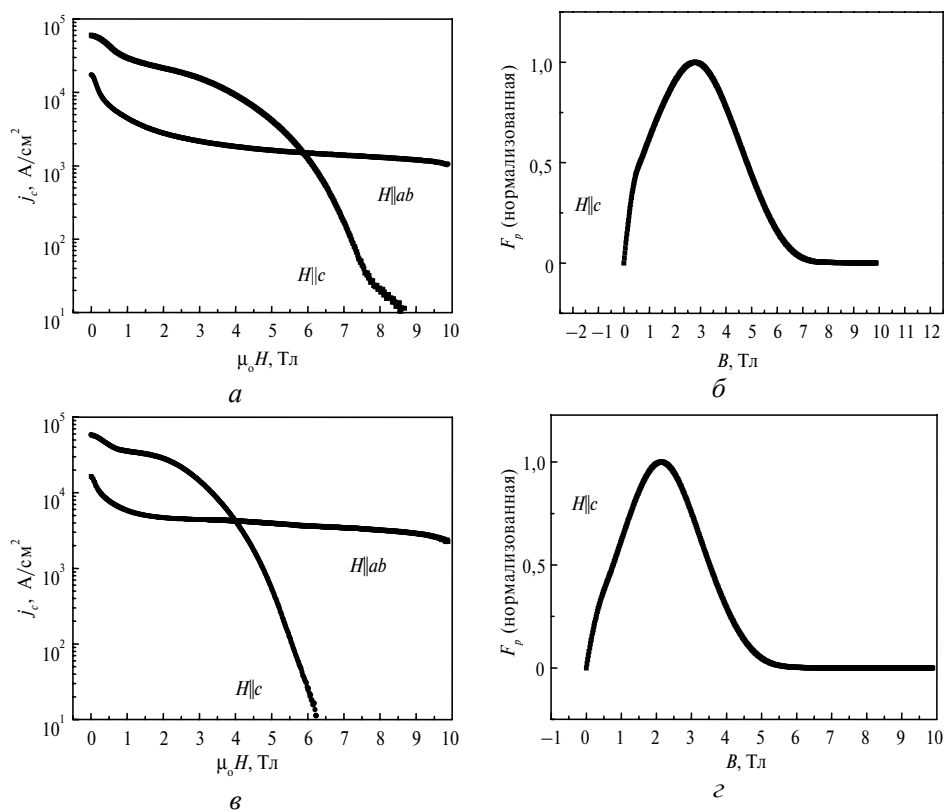


Рис. 7. Зависимости плотности критического тока j_c от напряженности внешнего магнитного поля $\mu_0 H$ (а, в, д, ж) и силы пиннинга F_p для $H\parallel c$ (т. е. в плоскости ab) от индукции внешнего магнитного поля B (б, г, е, з) при температуре 77 К для керамики ПТ-УВаCuO типа 3, тонкостенной, насыщенной O₂ при 440 °С, 0,1 МПа, 270 ч, $F_{p\max} = 47334$ Н/м³, $B = 2,76$ Тл (а, б); типа 1, массивной, насыщенной O₂ при 440 °С, 0,1 МПа, 270 ч, $F_{p\max} = 57434$ Н/м³, $B = 2,16$ Тл (в, г); типа 3, массивной и тонкостенной, насыщенной O₂ при 900–800 °С, 16 МПа, 72 ч (см. рис. 2), $F_{p\max} = 119539$ Н/м³, $B = 2,64$ Тл (д, е); типа 1, массивной, насыщенной O₂ при 900–800 °С, 16 МПа, 72 ч (см. рис. 2), $F_{p\max} = 69742$ Н/м³, $B = 1,82$ Тл (ж, з).

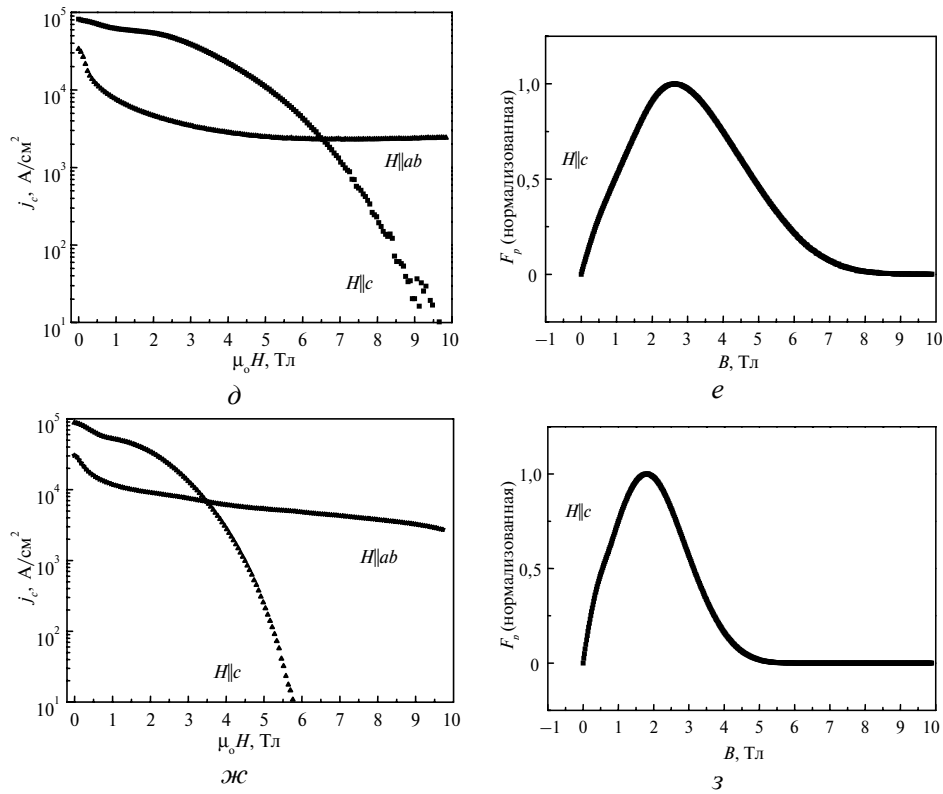


Рис. 7. (Продолжение).

Таблица 3. Плотность критического тока в зависимости от величины магнитного поля и режима насыщения кислородом

Режим насыщения кислородом	j_c , кА/см ² , в магнитном поле, Тл					Литературный источник
	0	0,25	0,5	1	1,5	
0,1 МПа, 450 °С	60	32	22	18	–	[9]
10 МПа, 600 °С	82	41	25	18	10	[9]
10 МПа, 450 °С	120	60	35	22	21	[9]
16 МПа, 700 °С	85	75	65	50	40	[4–7, 24, 25]*
16 МПа, 800 °С	97	92	80	70	70	[7, 24, 26]*

* Опубликовано авторами данной статьи.

В случае обработки массивной ПТ-УВаCuO керамики высокими (2 ГПа) давлениями в АВТ типа “наковальни с углублениями”, когда большее усилие действует в направлении, параллельном оси *c* структуры фазы Y123, происходит раздвойникование (т. е. уменьшение количества двойников) и высокие критические токи не достигаются (выше, чем $1,2 \cdot 10^4$ А/см² в нулевом магнитном поле и $1,5 \cdot 10^3$ А/см² в поле 1 Тл при 77 К), даже несмотря на присутствие большого количества дислокаций (до 10^{12} см⁻²) и дефектов упаковки [25].

В результате данного исследования показано, что ориентируя насыщенный кислородом образец типа 1 таким образом, чтобы максимальное усилие, которое создается в АВТ, было направлено под углом 45° к плоскостям двой-

никования, можно снизить эффект раздвоения (рис. 8, *д, е*) и достичь более высоких значений плотности критического тока (например, при 77 К: $j_c = 2,5 \cdot 10^4$ А/см² в нулевом магнитном поле и $j_c = 7 \cdot 10^3$ А/см² в поле 1 Тл, рис. 9, образец 3). При этом материал уплотняется до практически беспорядочного состояния, что способствует увеличению его стойкости к действию окружающей среды, т. е. к деградации, а также приводит к повышению механических характеристик. Для более точного определения плотности двойников, необходимо исследование структуры методами ТЭМ. Но даже поляризационная микроскопия показывает, что плотность двойников в ориентированных

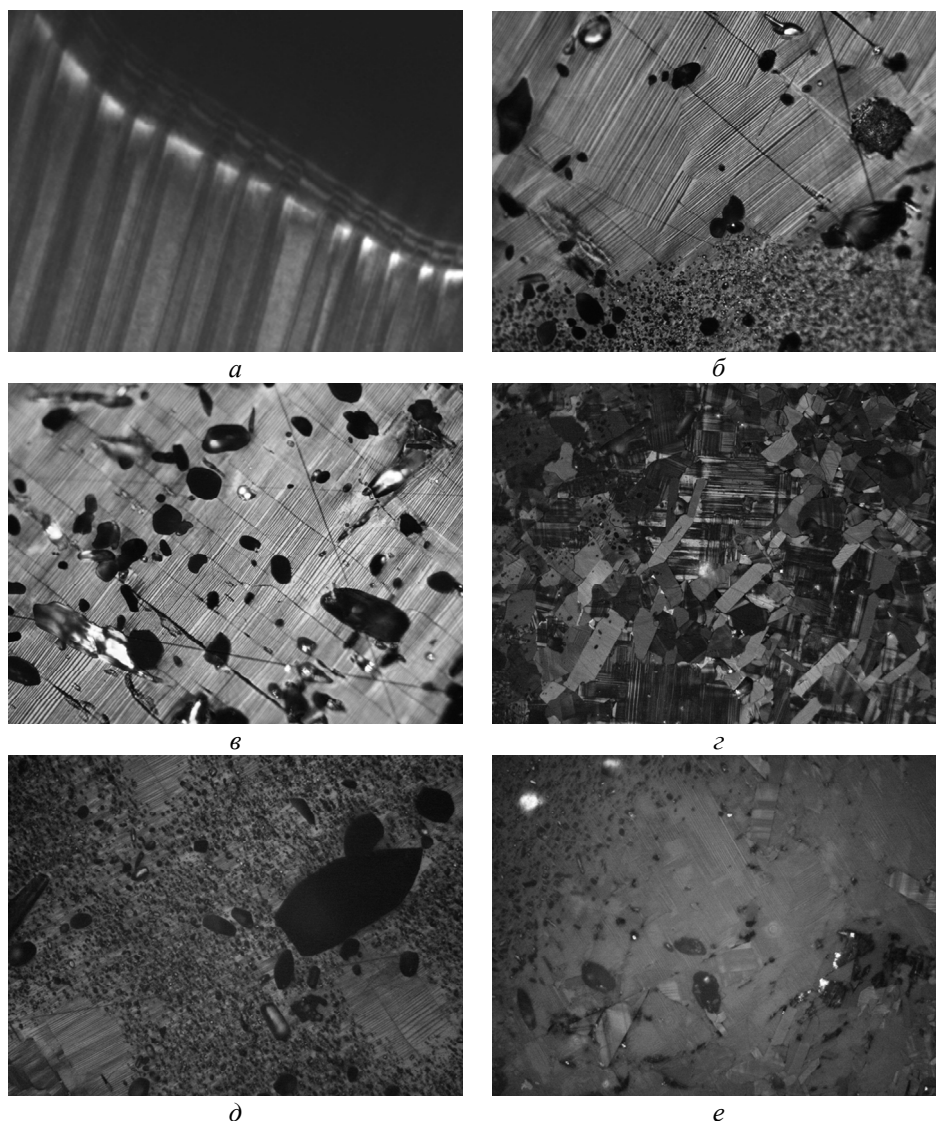


Рис. 8. Изображения структур ПТ-УВаСuO, полученные с помощью ТЭМ (*а*) и поляризационного микроскопа (*б–е*), типа 3, насыщенной кислородом согласно рис. 2 (*а*); типа 1 после 2 ГПа, 900 °С, 0,25 ч (большее усилие – вдоль оси *c* Y123) и насыщения кислородом согласно рис. 3 (*б*); типа 1 после 2 ГПа, 800 °С, 0, 5 ч (большее усилие – вдоль оси *c* Y123) и насыщения кислородом согласно рис. 3 (*в*); типа 2 после 2 ГПа, 1200 °С, 1/6 ч (большее усилие – параллельно плоскости *ab* Y123) (*г*); типа 2 после 2 ГПа, 1000 °С, 1/6 ч, (большее усилие – параллельно плоскости *ab* Y123) (*д, е*).

иначе образцах материала при термобарической обработке, когда большее усилие было направлено параллельно плоскостям ab Y123 и под углом 45° к плоскостям двойникования, существенно выше, чем в случаях, когда усилие было параллельно оси c Y123 (см. рис. 4, 8, d , e). Дальнейшее повышение плотности критического тока и силы пиннинга (см. рис. 9, 10, образцы 5, 6) было достигнуто при уплотнении керамики типа 1 в условиях высоких давлений (2 ГПа) и температур, т. е. после текстурирования и до насыщения кислородом, которое проводили после термобарической обработки при повышенном (10 МПа) давлении кислорода согласно процессу, схематически показанному на рис 3.

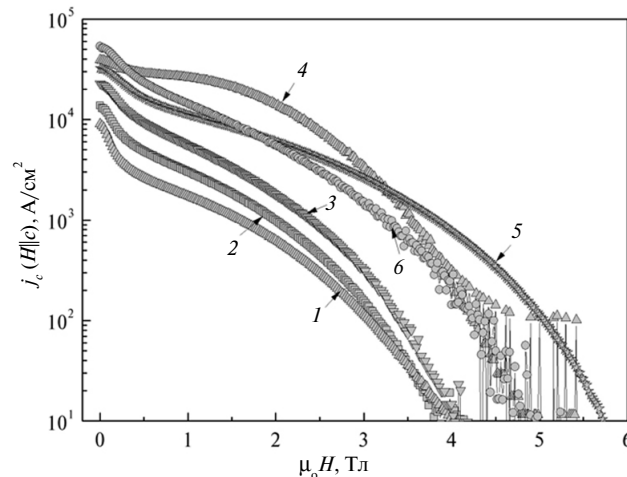


Рис. 9. Зависимости плотности критического тока от напряженности внешнего магнитного поля при 77 К для керамики ПТ-УВаCuO типа 2, насыщенной кислородом при 0,1 МПа, 440 °С и обработанной при 2 ГПа, 800 °С, 0,5 ч (1); типа 2, насыщенной кислородом при 0,1 МПа, 440 °С и обработанной при 2 ГПа, 900 °С, 0,25 ч (2); типа 2, насыщенной кислородом при 440 °С и обработанной при 2 ГПа, 1000 °С, 10 мин (3); исходной типа 2, насыщенной кислородом при 0,1 МПа, 440 °С 25 дней (4); типа 1, обработанной при 2 ГПа, 800 °С, 0,5 ч мин и насыщенной кислородом в процессе, показанном на рис. 2 (5); типа 1, обработанной при 2 ГПа, 900 °С, 0,25 ч мин и насыщенной кислородом в процессе, показанном на рис. 2 (6).

В результате проведенных экспериментов доказана возможность достижения рекордно высоких значений плотности критического тока (~ 100 кА/см² в нулевом магнитном поле и 70 кА/см² в поле 1 Тл при 77 К) в текстурированной керамике YBaCuO типа 1 и 3 за счет создания двойниковой наноструктуры (см. рис. 8, a) при практически полном отсутствии дислокаций и дефектов упаковки, которую можно получить в результате насыщения кислородом при повышенном (> 10 МПа) давлении и при высоких (700–800 °С) температурах. Причем небольшой размер колоний двойников достигается за счет близкого расположения зерен Y211 или ограничения микротрещинами, а площадь пересечения двойников при этом может быть и не очень высокой.

Результаты исследования плотности критического тока, силы пиннинга и структуры образцов в случае объединения метода термобарической обработки и насыщения кислородом при атмосферном и повышенном давлении кисло-

рода приведены на рис. 8–10, а в случае насыщения кислородом при атмосферном и повышенном давлении (без термобарической обработки) на рис. 7, 8.

Среди образцов, подвергшихся термобарической обработке, наивысшую плотность критического тока, j_c , в нулевых ($53,5 \text{ кА/см}^2$) и слабых магнитных полях при 77 К демонстрировал образец 5 (обработанный при 2 ГПа, 800 °С, 0,5 ч и затем насыщенный кислородом согласно процессу, представленному на рис. 3), но в средних (0,4–3,8 Тл) магнитных полях образец, насыщенный кислородом при атмосферном давлении на протяжении 25 суток (который термобарически не обрабатывался), демонстрировал высшие значения j_c , хотя в нулевом магнитном поле его j_c была несколько меньшей (39 кА/см^2) (см. рис. 9). Плотность критического тока обоих образцов в полях больших, чем 3,8 Тл была практически одинаковой. Структура образца 5 в поляризованном свете приведена на рис. 8, в.

Наивысшую плотность критического тока в относительно сильных (3,2–5,7 Тл) магнитных полях удалось достигнуть для образца, который обрабатывали при 2 ГПа, 900 °С, 0,25 ч и потом насыщали кислородом согласно процессу, представленному на рис. 3 (см. рис. 9, образец 6). В нулевом магнитном поле j_c образца 6 была приблизительно такой же, как и у образца 4 (см. рис. 9), насыщенного кислородом при атмосферном давлении на протяжении 25 суток. Структура образца 6 в поляризованном свете приведена на рис. 8, б.

Образцы 1–3 (см. рис. 9), полученные из исходных типа 2, т. е. предварительно насыщенные кислородом при атмосферном давлении и обработанные в термобарических условиях, характеризовались несколько низшими значениями плотности критического тока. Нужно отметить, что самую большую плотность критического тока из этих образцов демонстрировал образец 3, термобарически обработанный при довольно высоких температурах (1000 °С, 2 ГПа, 10 мин). Но несколько более низкую плотность критического тока образцов, термобарически обработанных после насыщения кислородом (при наиболее благоприятном направлении действия максимального усилия) по сравнению с образцами термобарически обработанными до насыщения кислородом, вероятно, можно также объяснить раздвоением (пусть в гораздо меньшей степени, чем в случае неблагоприятного направления максимального усилия) и формированием дефектов упаковки. Однако окончательный вывод можно будет сделать только после проведения исследований методом ТЭМ. Интересным является тот факт, что образцы, насыщенные кислородом при атмосферном давлении после термобарической обработки, в контакте с диоксидом циркония в случае благоприятного направления действия максимального усилия (параллельно плоскости ab) даже при температурах 1200 °С (2 ГПа, 10 мин) все еще сохраняли сверхпроводящие свойства ($j_c = 3 \cdot 10^3 \text{ А/см}^2$ и $H_{irr} = 4, 5 \text{ Тл}$ в плоскости ab при 77 К) и содержали достаточно большое количество двойников, однако текстурированная структура фазы Y123 во многих местах превратилась в поликристаллическую (см. рис. 8, з).

Исследование силы пиннинга термобарически обработанных образцов (рис. 10) показало, что по мере того как максимальные значения силы пиннинга сдвигаются в сторону больших магнитных полей образцы можно расположить следующим образом: образец 3 (1,06 Тл, $F_p = 1216,26 \text{ Н/м}^3$), образец 2 (1,06 Тл, $F_p = 3041,14 \text{ Н/м}^3$), образец 1 (1,16 Тл, $F_p = 1764,36 \text{ Н/м}^3$), образец 6 (1,24 Тл, $F_p = 14604,4 \text{ Н/м}^3$), образец 4 (1,54 Тл, $F_p = 32170,6 \text{ Н/м}^3$) и образец 5 (1,66 Тл, $F_p = 12639,24 \text{ Н/м}^3$). Максимальное значение силы пиннинга характеризует материал с точки зрения эффективности его работы, т. е.

до достижения максимального значения силы пиннинга материал может эффективно работать в данном магнитном поле, а при более высоких магнитных полях эффективность его работы будет ухудшаться. Наиболее высокие значения силы пиннинга и при этом наиболее высокие магнитные поля (см. рис. 7) были достигнуты для тонкостенной керамики (тип 3), которая характеризовалась наиболее высокой плотностью двойников (насыщенная кислородом при атмосферном давлении и повышенном $F_p = 47334 \text{ Н/м}^3$ в поле 2,76 Тл и $F_p = 119539 \text{ Н/м}^3$ в поле 2,64 Тл). Причем абсолютная величина силы пиннинга была максимальной при насыщении тонкостенной керамики при повышенном давлении кислорода и высоких температурах (в процессе, представленном на рис. 2) и более чем в 2,5 раза превосходила силу пиннинга, которая была достигнута для этого же типа керамики, но насыщенной кислородом при атмосферном давлении при более низких температурах и на протяжении гораздо более длительного (270 ч) времени. Следует еще раз подчеркнуть, что структура тонкостенной керамики, насыщенной кислородом при повышенном давлении кислорода (до 16 МПа) и высоких (900–700 °С) температурах, не содержала практически ни дислокаций, ни дефектов упаковки, но в ней наблюдали очень высокую (22–30 мкм⁻¹) плотность двойников и плотность микротрещин была значительно ниже, а именно, в 4,5 раза ниже по сравнению с тонкостенной керамикой, насыщенной кислородом при атмосферном давлении и низкой (440 °С) температуре. Снижением количества микротрещин (которые можно наблюдать только после травления полированной поверхности образца кислотой) объясняется увеличение плотности критического тока и в направлении перпендикулярном плоскости *ab* (см. рис. 7, а, д).

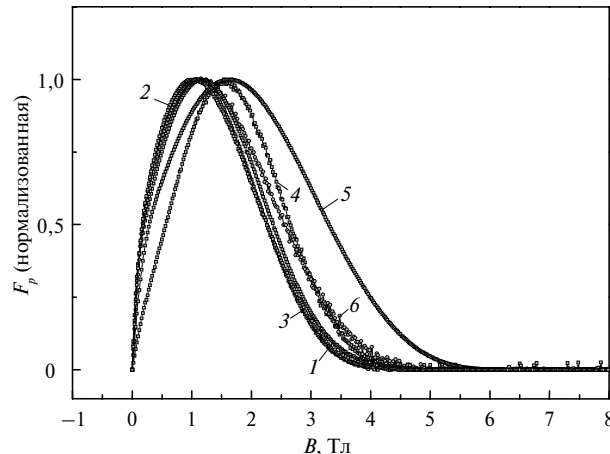


Рис. 10. Зависимости силы пиннинга F_p от индукции внешнего магнитного поля B при 77 К для керамики ПТ-УВаCuO типа 2, насыщенной кислородом при 0,1 МПа, 440 °С и обработанной при 2 ГПа, 800 °С, 0,5 ч, $F_p = 1764,36 \text{ Н/м}^3$, $B = 1,16 \text{ Тл}$ (1); типа 2, насыщенной кислородом при 0,1 МПа, 440 °С и обработанной при 2 ГПа, 900 °С, 0,25 ч, $F_p = 3041,14 \text{ Н/м}^3$, $B = 1,06 \text{ Тл}$ (2); типа 2, насыщенной кислородом при 440 °С и обработанной при 2 ГПа, 1000 °С, 1/6 ч, $F_p = 1216,26 \text{ Н/м}^3$, $B = 1,06 \text{ Тл}$ (3); исходной типа 2, насыщенной кислородом при 0,1 МПа, 440 °С 25 дней, $F_p = 32170,6 \text{ Н/м}^3$, $B = 1,54 \text{ Тл}$ (4); типа 1, обработанной при 2 ГПа, 800 °С, 0,5 ч мин и насыщенной кислородом в процессе, показанном на рис. 2, $F_p = 12639,24 \text{ Н/м}^3$, $B = 1,66 \text{ Тл}$ (5); типа 1, обработанной при 2 ГПа, 900 °С, 0,25 ч и насыщенной кислородом в процессе, показанном на рис. 2, $F_p = 14604,4 \text{ Н/м}^3$, $B = 1,24 \text{ Тл}$ (6).

Ввиду более высокой плотности материала и присутствия большей плотности включений зеленой фазы Y211 образцы тонкостенной керамики характеризовались более высокими значениями микротвердости и трещиностойкости (см. табл. 4). Существенное увеличение трещиностойкости в направлении перпендикулярном плоскостям ab в случае насыщения кислородом при повышенных давлениях и высоких температурах можно объяснить снижением плотности микротрещин. А увеличение трещиностойкости в плоскости ab можно связать со снижением количества макротрещин и, вероятно, с увеличением плотности двойников, но последнее предположение требует более строгих доказательств.

Таблица 4. Влияние режима насыщения кислородом на структурные, сверхпроводящие и механические характеристики массивных и тонкостенных образцов ПТ-УВаCuO

Характеристика	Параметры режима насыщения кислородом ПТ-УВаCuO-керамики			
	массивной типа 1		тонкостенной типа 3	
	0,1 МПа, 440 °С	16 МПа, 800 °С	0,1 МПа, 440 °С	16 МПа, 800 °С
Плотность микротрещин, мм ⁻¹	890	200	1500	270
Плотность двойников, мкм ⁻¹	0,5–17	4–11	12–16	20–35
Плотность макротрещин, мм ⁻¹	1,5	0,4	1,3	отсутствуют
Плотность критического тока в нулевом магнитном поле, кА/см ²				
$H c$	58,0	88,0	60,0	81,0
$H ab$	16,5	30,0	17,5	34,0
Поле необратимости, Тл, $H c$	6,3	5,8	8,7	9,7
Максимальная сила пиннинга, $H/м^3$				
$H c$	57434	69742	47334	119539
$H ab$	26227	30194	10878	24265
Значение магнитного поля, в котором сила пиннинга максимальная, Тл				
$H c$	2,12	1,82	2,76	2,6
$H ab$	8,56	7,74	9,02	> 10
Микротвердость HV , ГПа ($P = 4,9$ Н)				
$ ab$	4,3±1,1	6,3±0,5	6,8±0,9	7,3±0,2
$\perp ab$	6,6±0,5	7,5±0,6	7,6±0,1	7,6±0,3
Трещиностойкость K_{Ic} , МПа·м ^{0,5} ($P = 4,9$ Н)				
$ ab$	0,7±0,2	3,31±1,05	1,9±1,4	4,37±0,77
$\perp ab$	–	1,95	1,73±0,13	2,8±0,24

Таким образом, насыщение образцов кислородом в условиях его контролируемого изостатического давления (до 16 МПа) и высоких температур (при условии, что нагревание до высоких температур проводится в атмосфере азота) позволяет существенным образом увеличить плотность двойникования, снизить трещинообразование в ПТ-УВаCuO-керамике, и за счет этого повысить механические характеристики материала и достичь рекордно высоких значений плотности критического тока, а также ускорить процесс насыщения кислородом.

Экспериментально показано, что плотность критического тока в ПТ-УВаCuO-керамике зависит от распределения двойников в структуре фазы $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ и увеличивается с увеличением плотности двойникования, что подтверждает предположение о том, что двойники являются наиболее эффективными центрами пиннинга в данном материале.

ВЫВОДЫ

Объединение термобарической обработки с насыщением кислородом при повышенном его давлении приводит к некоторому улучшению плотности критического тока материалов на основе УВаCuO и сдвига максимальной силы пиннинга в направлении более сильных магнитных полей, но эффект не является сильным, наверное, из-за образования в структуре фазы УВаCuO дефектов упаковки за счет дополнительных плоскостей CuO и частичного раздвойникования.

Образцы ПТ-УВаCuO, обработанные при 2 ГПа, 800 °С, 0,5 ч и насыщенные кислородом под давлением 10 МПа при температуре 800 °С, имели плотность критического тока $j_c = 53,5$ кА/см² в нулевом магнитном поле при 77 К, что в 1,5 раз было выше плотности критического тока материала, насыщенного кислородом при атмосферном давлении. Плотность критического тока образцов, обработанных при 2 ГПа, 900 °С, 0,25 ч и насыщенных кислородом под давлением 10 МПа при температуре 800 °С улучшалась в относительно сильных (3,2–5,7 Тл) магнитных полях и в поле 4,5 Тл повышалась в 2,5 раз. Вероятнее всего, эффект достигался при увеличении плотности двойников и дислокаций, т. е. при увеличении количества центров пиннинга в данном материале. Более точное представление о произошедших структурных изменениях можно будет получить после проведения исследований методами ТЭМ.

Показано, что благодаря угнетению разложения фазы Y123 и снижению энергетического барьера двойникования в условиях повышенного (10–16 МПа) давления кислорода при высоких (900–800 °С) температурах, в керамических материалах на основе УВаCuO (Y123) можно сформировать наноструктуру с высокой (до 20–35 мкм⁻¹) плотностью двойников и, таким образом, достичь сверхпроводящих и механических свойств, которые на данном этапе являются наивысшими по сравнению с описанными в литературе (при 77 К и $H \parallel c$ (Y123): $j_c = 80$ кА/см² в поле 0,5 Тл и $H_{irr} = 9,7$ Тл). Повышенное давление кислорода препятствует разложению текстурированной структуры фазы Y123 при высоких температурах.

Экспериментально показано, что двойники играют более важную роль в достижении высоких значений плотности критических токов, чем дислокации и дефекты упаковки, и что, вопреки сложившемуся мнению, насыщение кислородом при повышенных давлениях и высоких температурах способствует увеличению плотности двойникования. Более того, повышение температуры насыщения кислородом до 900–800 °С приводит к образованию структу-

ры фазы Y123, в которой практически отсутствуют дефекты упаковки и дислокации.

Показано, що текстуровані керамічні матеріали $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ при насиченні киснем в умовах підвищеного (до 10–16 МПа) тиску і високих (700–900 °С) температур за відносно короткий (72 год) час досягають рекордного рівня надпровідних (при 77 К в площині ab Y123 $j_c \cong 100 \text{ кА/см}^2$ (0 Тл), 55 кА/см^2 (2 Тл) і H_{irr} 9,5 Тл) і механічних (мікротвердості до $HV = 7,6 \text{ ГПа}$ та тріщиностійкості до $K_{Ic} = 4,4 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{0,5}$ при навантаженні 4,9 Н) властивостей. Це пояснюється формуванням наноструктури з двійників, що служать центрами піннінгу вихрів ненадпровідної фази (щільність двійникування $\sim 20\text{--}35 \text{ мкм}^{-1}$), а також утворенням значно меншої ($< 0,2 \text{ мкм}^{-1}$) кількості мікротріщин і запобіганням формування макротріщин.

Ключові слова: *плавлена текстурована кераміка, дислокації, двійники, критичний струм, високий тиск, надпровідні властивості, сила піннінгу*

It has been established that the oxygenation of the structure of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Y123) textured ceramic materials under elevated pressure (up to 10–16 MPa) and high temperatures (700–900 °C) for a relatively short time (72 h) makes it possible to attain the record superconducting (at 77 K in the ab plane of Y123 phase $j_c \approx 100 \text{ кА/см}^2$ (0 T), 55 кА/см^2 (2 T) and H_{irr} 9.5 T) and mechanical (microhardness up to $HV = 7.6 \text{ GPa}$ and fracture toughness up to $K_{Ic} = 4.4 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ under 4.9 N) properties. The high material characteristics have been explained by the formation of a nanostructure from twins acting as pinning centers (the density of twinning being 20–35 m^{-1}) and a considerably smaller amount of microcracks ($< 0.2 \text{ m}^{-1}$) as well as by prevention of macrocracking.

Keywords: *melt textured ceramics, dislocations, twins, critical current, high pressure, superconducting properties, pinning force.*

1. *Melt processed high-temperature superconductors* / Ed. M. Murakami. – Singapore–New Jersey–London–Hon-Kong: World Scientific, 1993. – 380 p.
2. *Critical currents in superconductors* / Eds. T. Takizawa, M. Murakami. – Tokyo: Nihon University College of Humanities and Sciences, 2005. – 148 p.
3. *Handbook of Superconducting Materials, Volume 1: Superconductivity, Materials and Processes* / Eds. D. A. Cardwell, D. S. Ginley, IoP. – Bristol and Philadelphia: Institute of Physics Publishing, 2003. – P. 927–1075.
4. *Prikhna T. A., Rabier J., Prout A. et al.* Structure and properties of melt-textured $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, high pressure-high temperature treated and oxygenated under evaluated oxygen pressure // *Supercond. Sci. Technol.* – 2004. – N 17. – P. 515–519.
5. *Prikhna T., Chaud X., Gawalek W. et al.* Oxygenation of the traditional and thin-walled MT-YBCO in flowing oxygen and under high evaluated oxygen pressure // *Physica C.* – 2007. – **460–462**. – P. 392–394.
6. *Prikhna T. A., Chaud X., Gawalek W. et al.* Peculiarities of high-pressure oxygenation of MT-YBCO // *IEEE Transactions Appl. Superconductivity.* – 2007. – **17**, N 2. – P. 2992–2995.
7. *Прихна Т. А., Власенко А. В., Дуб С. Н. и др.* Повышение сверхпроводящих и механических свойств массивной и тонкостенной ПТ-YBCO керамики при насыщении кислородом // *Сверхтв. материалы.* – 2008. – № 4. – С. 3–24.
8. *Salama K., Lee O. F.* Progress in melt texturing of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ superconductor // *Supercond. Sci. Technol.* – 1994. – N 7. – P. 177–193.
9. *Plain J., Puig T., Sandiumenge F. et al.* Microstructural influence on critical currents and irreversibility line in melt-textured $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ reannealed at high oxygen pressure // *Phys. Rev.* – 2002. – N **65**, art. 104526.
10. *Prikhna T. A., Melnikov V. S., Kovylyayev V. V., Moshchil V. E.* Structural variations in high-temperature superconductive $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ceramic samples under high pressure-high temperature conditions // *J. Mat. Sci.* – 1995. – **30**. – P. 3662–3667.
11. *Linfeng Mei, Boyko V. S., Siu-Wai Chan* Twin engineering for high critical current densities in bulk $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ // *Physica C.* – 2006. – **439**. – P. 78–84.
12. *Linfeng Mei, Siu-Wai Chan* Enthalpy and entropy of twin boundaries in superconducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ // *J. Appl. Phys.* – 2005. – **98**. – P. 033908–1–9.

13. Boyko V. S., Siu-Wai Chan. Microstructure design by twinning in high-temperature superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ for enhanced J_c at high magnetic fields // *Physica C*. – 2007. – **466**. – P. 56–60.
14. Prikhna T. A., Gawalek W., Sandiumenge F. et al. High pressure-high temperature effect on melt-textured $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ high temperature superconductive material // *J. Mat. Sci.* – 2000. – **35**. – P. 1607–1613.
15. Gawalek W., Habisreuther T., Zeisberger M. et al. Batch-processed melt-textured YBCO with improved quality for motor and bearing applications // *Supercond. Sci. Technol.* – 2004. – **17**. – P. 1185–1188.
16. Chaud X., Bourgault D., Chateigner D. et al. Fabrication and characterisation of thin-wall YBCO single-domain samples // *Ibid.* – 2006. – N 19. – P. 590–600.
17. Assmus W., Schmidbauer W. Crystal growth of HTC materials // *Ibid.* – 1993. – N 8. – P. 555–566.
18. Joulain A., Sandiumenge F., Vilalta N. et al. Dislocation configurations in twin free melt-textured $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ processed at high pressure and high temperature // *Phil. Magaz. Lett.* – 2005. – N 8. – P.405–414.
19. Kaiser D. L., Gayle F. W., Roth R. S. et al. Thermomechanical detwinning of superconducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ single crystals // *J. Mater. Research*. – 1989. – **4**, N 4. – P. 745–747.
20. Schmid H., Burkhardt E., Sun B. N., Rivera J. P. Uniaxial stress induced ferroelastic detwinning of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ // *Physica C*. – 1989. – **157**. – P. 555–560.
21. Welp U., Grimsditch M., You H. et al. The upper critical field of untwinned $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ crystals // *Physica C*. – 1989. – **161**, N 1. – P. 1–5.
22. Zandbergen H. W., Gronsky R., Wang K. et al. Structure of $(\text{CuO})_2$ double layers in superconducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ // *Nature*. – 1988. – **331**. – P. 596–599.
23. Rabier J. On the nucleation of $1/6[031]$ stacking faults in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ // *Phil. Mag. A*. – 1996. – **73**. – P. 753–766.
24. Prikhna T. A., Chaud X., Gawalek W. et al. Oxygenation of bulk and thin-walled MT-YBCO under controllable oxygen pressure // *J. Physics*. – 2008. – **97**, art. 012023.
25. Chaud X., Prikhna T., Savchuk Y. et al. High-pressure oxygenation of thin-wall YBCO single-domain samples // *Ibid.* – 2008. – **97**, art. 012043.
26. Prikhna T. A., Chaud X., Gawalek W. et al. Oxygenation of bulk and thin-walled MT-YBCO under high controllable oxygen pressure // Тез. Междунар. конф. “HighMatTech 2007”, Киев, Украина, 15–19 октября, 2007. – Киев, Украина, 2007. – С. 316.

Ин-т сверхтвердых материалов

Поступила 12.03.12

им. В. Н. Бакуля НАН Украины