

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ НАДТВЕРДИХ МАТЕРІАЛІВ ім. В. М. БАКУЛЯ

ПРІХНА ТЕТЯНА ОЛЕКСІВНА

УДК 54.057:621.315.5:536.945

НАУКОВІ ОСНОВИ ТЕРМОБАРИЧНОЇ ОБРОБКИ  
ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОЇ НАДПРОВІДНОЇ КЕРАМІКИ

Спеціальність 05: 02.01 - матеріалознавство

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т  
дисертації на здобуття вченого ступеня  
доктора технічних наук

К И Ї В - 1997

АВ. 39. 150

Дисертація є рукопис

Робота виконана в Інституті надтвердих матеріалів НАН України.

Науковий консультант: доктор технічних наук, академік,  
професор Києлий Павло Степанович,  
ІНМ НАНУ, провід. наук. співр.

Офіційні опоненти:

доктор фізико-математичних наук, професор  
Устинов Анатолій Іванович, ІМФ НАНУ, зав. відділом;

доктор фізико-математичних наук, професор  
Чашицький Ернст Анатолійович, ІФ НАНУ, пров. н.-ук. співр.;

доктор технічних наук  
Лісовський Анатолій Феліксівич, ІНМ НАНУ, пров. наук. співр.

Провідна установа: НТК «Інститут монокристалів» НАН України,  
м. Харків

Захист відбудеться 15 січня 1998 р. о 13 годині 30 хвилин на  
засіданні спеціалізованої вченої ради Д 50.01.01 Інституту надтвер-  
дих матеріалів НАН України за адресою: 254074, м. Київ-74,  
вул. Автозаводська, 2.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту  
надтвердих матеріалів.

Автореферат розісланий « 3 » *згрудня* 1997 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради

д.т.н.

Майстренко А.Л.

ЛННБ України ім.В.Стефаника



00742682 (Т)

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність проблеми.** Розробка нових перспективних матеріалів і технологій, що дозволяють поліпшити їх властивості, є необхідною умовою розвитку науки та техніки. Надпровідні матеріали незамінні при створенні потужних магнітних полів, що застосовують для керування термоядерним синтезом або прискорення елементарних часток. Після відкриття високотемпературної надпровідності і синтезу сполук з температурою переходу у надпровідний стан ( $T_c$ ), вищою за температуру кипіння рідкого азоту, очікувався значний економічний стрибок від впровадження нових надпровідних матеріалів внаслідок можливості заміни дорогого холодоагенту рідкого гелію на порівняно дешевий - рідкий азот, а також через те, що високотемпературні надпровідники (ВТНП) могли б знайти і нові галузі використання, такі, як ківоелектроніка, приладобудування, електротехніка та енергетика.

Але ВТНП, що були одержані твердофазним методом мали низький рівень критичних струмів, неоднорідний фазовий склад, високу пористість, низький рівень механічних властивостей і були схильні до швидкої деградації при дії на них атмосферної вологи та зуглекислого газу, а при нагріві на повітрі чи в вакуумі спостерігалась втрата надпровідності за рахунок вивільнення кисню зі структури. Доведення характеристик цих матеріалів до рівня експлуатаційних вимагало розробки принципово нових технологій.

Обробка тиском або синтез під тиском уявлялись найбільш ефективними методами розв'язання проблеми поліпшення властивостей ВТНП.

На момент початку даного дослідження (листопад 1937 р.) відомості про зміну характеристик ВТНП безпосередньо під високими тисками (без нагріву) і про поведінку ВТНП, як наслідок обробки в умовах високих тисків та температур, мали уривковий і суперечливий характер, що не дозволяло зробити однозначних висновків про можливість позитивного впливу термобаричної обробки на властивості ВТНП. Відсутні були і теоретичні роботи в цьому напрямку. Невдовзі після відкриття високотемпературної надпровідності переважна більшість дослідників взагалі дійшла думки про недоцільність застосування високих тисків і температур для виготовлення ВТНП-матеріалів, через їх шкідливий вплив на надпровідні властивості. Оскільки після обробки тисками при кімнатній температурі (внаслідок руйнування контактів між вершинами); після гарячого пресування або після дії тисків на попередньо нагріті ВТНП-матеріали (внаслідок втрати кисню і зміщення атомів кисню

положень структури) спостерігалось падіння чи зникнення надпровідних характеристик.

Таким чином, розробка наукових основ отримання у термобаричних умовах високотемпературної надпровідної кераміки з майже теоретичною густиною, високим рівнем надпровідних і механічних властивостей - важлива науково-технічна проблема, що має велике народногосподарське значення, і яку було розв'язано в результаті виконання даної дисертаційної роботи.

Робота виконувалась в рамках проектів «Електрон-16» (1988-1990 рр.) Постанова ДКНТ СРСР від 14.04.88 р. № 104, «Прес» (1991-1994 рр.) Постанова ДКНТ СРСР від 12.04.91 р. № 560 та ДКНТ України від 28.02.92 р. № 5, «Прес-2» (1995-1996 рр.) Каказ ГКНТПП України від 03.31.95 р. № 43, та тем 1.6.7.0743 (1996-1997 рр.) за Рішенням Вченої ради ІНМ НАН України від 28.03.96 р. № 2 і 1.6.7.0744 (1997-1999 рр.) згідно з Постановою Бюро ОФТПМ НАН України від 10.06.97 р. № 10.

**Мета роботи** полягає у комплексному дослідженні і науковому обґрунтуванні процесів формування структури і зміни властивостей ВТЧП на базі сполук систем Me-Ba-Cu-O (Me=Y, La, Nd, Gd, Sm, Eu), Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O та Sr-Ca-Cu-O, як наслідок одночасної дії високих тисків і температур, та у розробці технологічних параметрів одержання у термобаричних умовах щільних ВТЧП-матеріалів з високими надпровідними характеристиками та поліпшеними механічними властивостями.

**Автор захищає такі положення:**

1. Обґрунтовано та доведено доцільність і ефективність застосування методу термобаричної обробки для поліпшення механічних і збереження надпровідних властивостей кераміки  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ,  $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ , плавленої текстурованої кераміки на основі  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (ІТ-YBCO) зі збільшенням її густини до практично теоретичних значень (~99 %), який полягає у одночасній дії високих тисків та температур на ці матеріали за умов контакту у кераміки на основі  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  з  $\text{ZrO}_2$  і кераміки на основі  $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  з  $\text{ZrO}_2$  чи BN.

2. Встановлено та науково обґрунтовано взаємозв'язок між структурними перетвореннями і фізичними властивостями  $\text{MeBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (Me-Y, Nd, Sm, Eu),  $\text{Sr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{CuO}_y$ ,  $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ ,  $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ , ІТ-YBCO з одного боку, і технологічними параметрами процесу їх термобаричної обробки, з другого, в результаті чого показало, що для одночасного поліпшення надпровід-

них і механічних властивостей досліджуваних керамічних матеріалів необхідно дотримуватись таких умов:

а) у випадку кераміки  $\text{MeBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ , тиск повинен бути достатнім (2-5 ГПа) для утримання кисню в структурі надпровідних сполук і збереження їх орторомбічної симетрії під час нагріву (до 900 - 1400 °С), до того ж важливо створити окисне середовище, яке може забезпечуватись контактом оброблюваного матеріалу з  $\text{ZrO}_2$ ;

б) при обробці ПТ-УВСС, поряд із збереженням надпровідної орторомбічної структури  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$  надавничайно важливо уникнути перекристалізації та укрупнення включень  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ , до чого може привести надто висока температура або тривалість обробки (вище за 800-950 °С і 15-30 хв., відповідно), а також утворення великої кількості тріщин (при тисках >2 ГПа);

в) при обробці кераміки на основі вісмуту, щоб не викликати появу тріщин в матеріалі, тиск не повинен бути занадто високим (більшим за 1-2 ГПа), а для збільшення вмісту фази  $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  або  $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$  процес необхідно вести при температурах 750 °С, або - 870 °С, відповідно, при цьому час обробки 15-20 хв. є достатнім, оскільки в умовах високих тисків значно прискорюються процеси фазових перетворень (зокрема,  $\text{Bi2212} \leftrightarrow \text{Bi2223}$ );

г) обробку кераміки  $\text{Sr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CuO}_y$  під високим тиском (6 ГПа) в контакт з  $\text{ZrO}_2$ , без застосування золотих капсул, слід проводити в області температур ~ 1100 °С, де відбувається утворення найбільшої кількості надпровідної фази.

3. Доведено можливість пересичення киснем структур  $\text{MeBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$  ( $\text{Me} = \text{Y, Nd, Gd, Sm, Eu}$ ) в умовах високих тисків та температур при їх контакт з  $\text{ZrO}_2$  до значень кисневого індексу більше семи атомів на формульну одиницю (тобто  $\delta < 0$ ), що викликає значне зменшення міжплощинних відстаней у  $\text{MeBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$  в напрямку  $\{001\}$  (наприклад, у випадку  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ , параметр  $c$ , може зменшитись до 1,1520 нм), а також обумовлює нетрадиційний характер термічного розкладу цих фаз у порівнянні з тим, що має місце при атмосферному тиску чи тисках гарячого пресування.

#### Наукова новизна

1. Розроблено наукові основи отримання у термобаричних умовах ВТНП кераміки з густиною близькою до теоретичної, високим рівнем надпровідних і механічних властивостей, які базуються на активації процесу ущільнення в результаті одночасної дії високих тисків та температур, збільшенні густини дефектів, що працюють, як центри піниінгу, збереженні надпровідності через пригнічення

як центри піниінгу, збереженні надпровідності через пригнічення процесів звільнення кисню і розкладу структури, прискоренні фазових перетворень і регулюванні вмісту кисню.

2. Виявлено закономірності зміни структури, фазового складу, надпровідних та механічних характеристик керамічних матеріалів на базі надпровідних сполук  $MeBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  ( $Me=Y, La, Nd, Gd, Sm, Eu$ ),  $(Bi,Pb)_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ ,  $(Bi,Pb)_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ ,  $Sr_{1-x}Ca_xCuO_2$ , що виникають в результаті дії тисків 0,5 - 6 ГПа, температур 20-1500 °С протягом 0,15-5 год., створюваних в апаратах високого тиску типу «ковадло з заглибленням».
3. Встановлено явище пригнічення процесу звільнення кисню і розкладу фаз  $MeBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  ( $Me=123$ ), де  $Me=Y, Nd, Gd, Sm, Eu$  при нагріві до температур синтезу і вищих в контактi з  $ZrO_2$  під високим тиском (наприклад, у випадку  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , орторомбічна надпровідна структура зберігається навіть після обробки при 1400 °С, 5 ГПа, 0,15 год, а тетрагональна або псевдокубічна:  $a=b=c/3$  і після 1500°С, 5 ГПа, 0,15 год).
4. Виявлене і досліджене явище скорочення параметру  $c$  сполук що відносяться до структурного типу Y123 в результаті дії високих тисків та температур при їх контактi з  $ZrO_2$ , яке викликає втрату надпровідних властивостей. Показано, що ступінь стиснення структури знаходиться у прямій відповідності зі збільшенням температури обробки і залежить від структури вихідних зразків та їх домішкового складу. Найбільш ймовірним поясненням змін, що спостерігаються, як показали результати рентгенографічного, хімічного, мікрорентгеноспектрального та термогравіметричного аналізів, є входження в структури «надлишкового» (більше семи атомів на одну формульну одиницю  $MeBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ) кисню.
5. Встановлені особливості термічного розкладу  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  в умовах високих тисків в контактi з діоксидом цирконію, а саме, спочатку утворюються структури типу Y123 з  $\delta < 0$ , потім - фази, близькі за хімічним складом до Y144, Y133, Y311,  $BaCu_2O_4$ , що є також нетрадиційними,  $CuO_2$ ,  $BaCuO_2$ . Лише потім спостерігається утворення фази  $Y_2BaCuO_5$  і взаємодія з цирконієм.
6. Виявлено ефект істотного прискорення кінетики взаємних фазових перетворень  $Bi2212 \leftrightarrow Bi2223$  в термобаричних умовах. Показано, що значення густини критичного струму кераміки на основі Bi 2223 можуть бути збільшені у 25 разів (при 77 К, 0 Т), як наслідок нагріву в умовах високих тисків 1-2 ГПа.

7. Показано, що нагрів кераміки номінального складу  $\text{Sr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CuO}_y$  до 1100 - 1200 °С при 6 ГПа в контактi з  $\text{ZrO}_2$  (без застосування капсул з Au) приводить до появи надпровiдних властивостей за рахунок формування надпровiдної фази  $\text{Sr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CuO}_2$ .
8. Знайдено параметри термобаричної обробки ПТ-УВСО що дозволяють збільшити не менш, як в 2 рази густину критичного струму ( $J_c$ ) в напрямку осi c кристалiв  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$  (з  $\sim 3 \times 10^3$  до  $7 \times 10^3$  А/см<sup>2</sup>) при її зберіженні в площині  $ab$ - $10^4$  А/см<sup>2</sup> (при 77 К, 0 Т), збільшити густину матеріалу на 9 % і мікротвердість у 1,3 рази.

**Практичне значення.** Доведена перспективність застосування метода термобаричної обробки тисками 2-5 ГПа для масивних та порошкових ВТНП з метою збільшення густини критичного струму, мікротвердості, модуля Юнга, тріщиностійкості та підвищення густини матеріалів до приблизно теоретичних значень (99 %), що, як відомо, корелює з ро том стійкості до деградації. Поліпшення вищезгаданих характеристик підвищує ефективність використання ВТНП. Рівень властивостей, що досягається, дозволяє застосовувати матеріали, оброблені в умовах високих тисків та температур, у електротехнічній та приладобудівній промисловості, для одержання надпровiдних плівок.

Знайдено середовище та область зміни Р-Т-т технологічних параметрів, необхідних для одержання керамічних надпровiдних матеріалів на базі  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ , які відповідають кращим світовим аналогам.

Виготовлення ВТНП-матеріалів у термобаричних умовах дозволяє значно скоротити час їх одержання через прискорення кінетики фазових перетворень та процесів ущільнення і можливість збереження надпровiдної структури, що робить непотрібним проведення наступних тривалих відпалів, необхідних після гарячого чи ізостатичного пресування (при нижчих тисках), або гарячого кування для відновлення непровiдних властивостей.

**Реалізація результатів роботи.** ВТНП-матеріали, оброблені в термобаричних умовах були випробувані в якості чутливих елементів вібродатчиків сейсмічного типу (кераміка  $(\text{BiPb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+z}$ ) та в якості мішеней для наплення плівок магнетронним або лазерними методами (однофазна  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$  кераміка), перспективність застосування яких відображена у актах використання ІМФ НАНУ та ІХП НАНУ. Досягнутий рівень властивостей ПТ-УВСО після термобаричної обробки робить їх придатними для виготовлення

ВТНП-електромоторів, над чим ведуться сумісні роботи з Інститутом фізики високих технологій (Йена, Німеччина).

**Особистий внесок автора у розробку проблеми.** У дисертаційній роботі наведені результати досліджень, які були виконані під науковим керівництвом і при безпосередній участі автора в період з 1987 по 1997 р.р. Розробка обладнання для синтезу ВТНП, синтез більшості вихідних зразків та речовин, визначення густини матеріалів, ряд досліджень мікроструктури, надпровідних та механічних властивостей були виконані автором самостійно. Особисто автором були сформульовані всі основні узагальнюючі положення дисертації.

Сумісно з Нагорним П.А., Могілем В.Є., Белоусовим І.С. виконані експерименти під високим тиском, з к.т.н. Дубом С.М., к.г.-м.н. Герасімовим О.Ю., к.ф.-м.н. Атаманенко Б.А. - дослідження механічних властивостей, з к.ф.-м.н. Солорйовим В.Ф., к.ф.-м.н. Туліною Н.О. к.ф.-м.н. Шереметовим А.П., к.ф.-м.н. Василенко-Шереметєвим М.Г., Бакумою М.К. - дослідження надпровідних характеристик, з Ковиляєвим В.В. - мікрорентгенспектральні аналізи. К.г.-м.н. Мельниковим В.С., Грідневою Г.Г. виконані рентгенографічні дослідження. Автор висловлює щиро подяку цим науковцям.

Приємним обов'язком автор також вважає подякувати науковому керівникові академіку Кислому П.С. за допомогу у виборі напрямку досліджень, проф. Пану В.М. за всебічну підтримку при виконанні даної роботи, д.н. Гавалеку В. за надання вихідних зразків і обладнання для дослідження структури матеріалів, за допомогу в оцінці критичних струмів і за зацікавлену участь у обговоренні результатів, а також д.ф.-м.н. Горбику П.П. за надання вихідних зразків, Фіфілатєву М.В. за виготовлення установки програмного керування нагрівом.

**Апробація роботи.** Матеріали дисертаційної роботи докладались на 19 міжнародних, і всесоюзних конференціях, симпозіумах, семінарах, нарадах: I Всесоюзній нараді «Фізико-хімія та технологія високотемпературних надпровідних матеріалів», Москва, 1988 р., I Всесоюзній нараді з високотемпературної надпровідності, Харків, 1988р., II Всесоюзній конференції з високотемпературної надпровідності, м. Київ, 1989 р., ICM'90 Тематичній конференції «Високотемпературні надпровідники» в Німеччині, Гарміш-Партенкірхен, 1990 р., 7th CIMTEC Сателітному симпозіумі 4 «Високотемпературні надпровідники» в Італії, Трієст, 1990, III Міжнародному симпозіумі «Фізико-хімія твердого тіла», Влагоещенськ, 1991 р., EUROMAT 91,

1991 р., Європейській конференції з прикладної надпровідності EUCAS-93 в Германії, 1993р., THIRD ECerS, III Конференції Європейського Керамічного Товариства в Іспанії, Мадрид, 1993 р., Міжнародному семінарі з передових технологій багатоконпонентних твердих плівок і структур, Ужгород, 1994 р., S-HTS-TP'94 Другому міжнародному симпозиумі з високотемпературної надпровідності та тунельним явищем, Слав'яногорськ Донецької обл., 1994 р., FOURTH ECerS, IV Конференції Європейського Керамічного Товариства в Італії, Піссіконе, 1995 р., 124 TMS Щорічні зустрічі та виставці в США, Лас Вегас, 1995 р., VIII Тристоронньому Германо-Російсько-Українському семінарі з високотемпературної надпровідності, Львів, 1995 р., II Міжнародній конференції «Матеріалознавство високотемпературних надпровідників», Харків, 1995 р., IX Тристоронньому Германо-Російсько-Українському семінарі з високотемпературної надпровідності в Германії, Габельбах, 1996 р., 21 Міжнародній конференції з фізики низьких температур в Чехословаччині, Прага, 1996 р., Міжнародному семінарі 1997 р. з надпровідності ISTEC та MRS в США, Гавайї, 1997 р. Міжнародна конференція по криогенним матеріалам (ICMS) в США, Портланд, 1997 р.

**Публікації.** За темою дисертації опубліковано 41 роботи, в т.ч. 20 стаття (5 з яких без співавторів), одержано 2 патенти.

**Структура та об'єм роботи.** Дисертаційна робота складається з вступу, семи розділів, загальних висновків, списку літератури з 325 найменувань. Робота викладена на 365 сторінках, містить 23 таблиці і 68 рисунків.

## ЗМІСТ РОБОТИ

**У вступі** розкрито суть і стан наукової проблеми, обґрунтована актуальність дисертаційної роботи, сформульовані мета і задачі досліджень, визначена наукова новизна та практична цінність одержаних результатів, показано зв'язок роботи з науковими програмами. Висвітлено особистий внесок здобувача, гоєдставлені відомості про апробацію результатів роботи та кількість публікацій.

**У першому розділі** зроблено аналіз робіт, присвячених характеристикам та способам одержання ВТНП систем Me-Ba-Cu-O (Me=Y, La, Nd, Gd, Sm, Eu), Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O та Sr-Ca-Cu-O. В якості об'єктів дослідження були вибрані однофазні керамічні матеріали  $\text{MeBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  (Me123), де Me=Y, La, Nd, Gd, Sm, Eu, кераміка на основі вісмуту, до складу якої входили над ровідні фази  $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$  і  $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{8+x}$ , (Bi2223 і Bi2212), плавлена текстурована кераміка на основі  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  та  $\text{Y}_{2-x}\text{CuO}_5$ .

(ПТ-УВСО), кераміка  $Sr_{1-x}Ca_xCuO_2$  з «нескінченно-шаруватою» (ЛШ) структурою. Вибір був обумовлений їх високими  $T_c$  (80-115 K), тим, що ВТНП типу  $Me_{123}$ ,  $Bi_{2212}$  та  $Bi_{2223}$  були відкриті одними з перших і виявились найбільш перспективними для практичного застосування через висогий рівень досягнутих на них  $J_c$ . Зацікавленість ФЧІ ВТНП пояснюється можливістю формування їх надпровідної структури в умовах високих тисків і температур.

Незважаючи на високі значення  $T_c$ , перші ВТНП, синтезовані твердофазним методом, мали низьку густину транспортного критичного струму і низький рівень механічних характеристик. Висока пористість і неоднорідність фазового складу приводили до швидкого погіршення надпровідних властивостей при зберіганні на відкритому повітрі і у випадку контакту з водою. Деградація властивостей обумовлювалась розкладом надпровідних сполук. Втрата кисню при нагріві до температур вище 400-600 °С навіть при тисках гарячого пресування (до 30 МПа) викликає у  $Me_{123}$  орто-етра перехід і веде до зникнення надпровідних властивостей. Інконгруентний характер плавлення ВТНП сполук робив неможливим одержання з них надпровідних матеріалів методом звичайного переплавлення.

На момент початку досліджень в літературі існували лише суперечливі відомості про зміну надпровідних властивостей ВТНП безпосередньо під високими тисками при кімнатних температурах, причому, після припинення дії тиску надпровідні властивості значно погіршувались. Зараз зроблені перші спроби побудови Р-Т діаграм для деяких надпровідних сполук, згідно з якими, наприклад, температура стабільності при 5 ГПа орторомбічної фази  $Y_{123}$  становить лише 1210 °С.

Аналіз літературних джерел підтверджує надавичайну важливість вибору матеріалу, що знаходиться в контакті з надпровідником під час герметичної обробки. Так одержати зразки, які вміщують орторомбічну фазу  $Y_{123}$  шляхом обробки в умовах високих тисків і температур можна в капсулах з золота з додаванням речовини, що здатна вивільняти кисень. Але після обробки у таких умовах зразки розпадались на мілкі шматочки і дослідити їх надпровідні властивості авторам не уявлялось можливим. Платина виявилась непридатною, оскільки не є непроникною для кисню і взаємодіє з окислювачем.

Дві надпровідні фази  $Bi_{2223}$  ( $T_c=115K$ ) і  $Bi_{2212}$  ( $T_c=80K$ ) часто співіснують у кераміці на основі  $Bi$ . Для стабілізації фази  $Bi_{2223}$  додають  $Pb$  і ведуть багатоступеневий синтез з дотриманням вузьких температурних інтервалів, причому синтез фази  $Bi_{2223}$

відбувається через утворення фази  $\text{Bi2212}$  і при атмосферному тиску процес перетворення  $\text{Bi2212}$  у  $\text{Bi2223}$  є досить тривалим (десятки годин). Надпровідні властивості фази  $\text{Bi2212}$  кращі, якщо її синтез відбувається у атмосфері з дещо пониженим кисневим вмістом, а відпал фази  $\text{Bi2223}$  в атмосфері кисню викликає ріст критичних струмів.

Надпровідну структуру НШ ВТНП на базі  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_2$  формують в умовах високих тисків та температур в золотих капсулах, у які додають окислювач. Кількість надпровідної фази у зразках при цьому не перевищує 10%.

Серед відомих ВТНП матеріалів ПТ-УВСО має найбільш високий рівень криомагнітних властивостей, таких як сила левітації та величина захопленого залишкового магнітного поля. Рівень властивостей такої кераміки, що досягнуто на даний час, дає можливість виготовляти електромотори потужністю 1,8 кВт з масивними ПТ-УВСО роторами з швидкістю обертання 8000 об/хв. Електромотори на базі високотемпературних надпровідників менші за традиційні гістерезисні, при цьому їх вихідна потужність у 8-10 разів вища. Подальше підвищення швидкості обертання ВТНП електромоторів потребує поліпшення механічних властивостей ПТ-УВСО.

В останні роки з'явилися роботи, що свідчать про перспективність застосування обробки тисками  $\sim 25 - 60$  МПа при  $850^\circ\text{C}$  ПТ-УВСО (ізостатичне пресування в атмосфері аргону або гаряче пресування) з метою поліпшення надпровідних властивостей. Але після такої обробки необхідно провести тривалі (72 год) відпал в потоці кисню при  $500^\circ\text{C}$ , в результаті чого з'являються мікротріщини і на 5-10 % зменшується густина матеріалу, а тобто стійкість проти деградації.

Таким чином, аналіз літератури свідчить про необхідність розробки нових технологій виготовлення високотемпературних надпровідників і обробка високими тисками та температурами може бути одним з альтернативних методів одержання щільних ВТНП-матеріалів.

У другому розділі наводиться опис обладнання, прийомів та методів, що застосовувались при одержанні і дослідженні ВТНП.

Для синтезу і спікання вихідних зразків було розроблено спеціальне устаткування, що дозволяло вести процес в потоці кисню або на повітрі і автоматично підтримувати необхідну зміну температурно-часових технологічних параметрів. Високі тиски та температури створювались в апаратах типу «ковадло з заглибленням», контроль за якими здійснювався непрямыми методами з точністю

$\pm 0,15$  ГПа (в межах 0,5-6 ГПа) та  $\pm 20$  °С (в межах 20-1500 °С), відповідно, для чого застосовувалось попереднє гарування з допомогою реперів та термогари. В якості матеріалу ізолятору від графітового нагрівника були випробувані слюда; пірофіліт; гексагональний ВТ; літографський камінь; NaCl; моноклінний  $ZrO_2$ ;  $ZrO_2$ , стабілізований Ca;  $ZrO$  стабілізований Y;  $Al_2O_3$ ; W; Ni. Придатним для обробки Me123, ПТ-YBCO і  $Sr_{1-x}Ca_xCuO_y$  виявився моноклінний  $ZrO_2$ , попередньо відпалений при  $\geq 1200$  °С протягом 0,5 год; і слюда, оточена шаром діоксиду цирконію, (у випадку обробки при низьких температурах, наприклад, для кераміки Y123, - до температур - 900 °С). При обробці кераміки в контактi з іншими дослідженими матеріалами спостерігалась сильна взаємодія, вивільнення к.сню, втрата надпровідних властивостей. Для кераміки на основі вісмуту придатними виявились гексагональний BN і відпалений  $ZrO_2$ .

В якості вихідних матеріалів використовували: однофазні (згідно з рентген-решіткою фазовим аналізом) зразки:  $YBa_2Cu_3O_{7.5}$  ( $\delta \approx 0$ ), одержані шляхом твердофазного синтезу з оксидів і карбонатів (тип 1), спечені з порошків Уральського заводу хімікативів з масовою долею  $(CaCO_3)^2 \approx 0,65-0,75$  % (тип 2.1) і виробництва Німеччини, IPHT з масовою долею  $(CaCO_3)^2 \leq 0,3$  %, (тип 2.2) та спресовані у таблетки порошки цих же виробників (Тип 3.1 і 3.2, відповідно); спечені,  $YBa_2Cu_3O_{7.5}$  ( $\delta \approx 0$ ) з домішками  $\leq 10$  % (тип 4); однофазні  $YBa_2Cu_3O_{7.5}$  ( $\delta \approx 0,2$ ) (тип 5); шихту стехіометричного складу  $YBa_2Cu_3O_y$  з оксидів і перекисів (тип 6); ПТ-YBCO (Y123-основна фаза, 20-30 мас. %  $Y_2BaCuO_5$  (Y211), 1 мас %  $PtO_2$  і/або  $SeO_2$ ) (тип 7.1-7.8); зразки  $MeBa_2Cu_3O_y$  (Me=La, Nd, Gd, Sm, Eu), синтезовані твердофазним методом (тип 8); зразки вісмутової кераміки (стехіометрія вихідних компонентів при виготовленні яких бралась у розрахунок на одержання фази Bi2223): 85 мас.% Bi2223, решта - Bi2212 і складні оксиди Ca та Cu (тип 9), 70 мас.% Bi2212, решта - Bi2223 і складні оксиди Ca та Cu (тип 10), з співвідношенням Bi2223:Bi2212=1:1 і домішками складних оксидів Ca та Cu (тип 11); спечені зразки номінального складу  $Sr_{0.7}Ca_{0.3}CuO_y$  (тип 12).

Структурні характеристики і фазовий склад зразків досліджували методами рентгенографії, растрової електронної мікроскопії (мік. рентгено-текстрального аналізу) і з допомогою поляризаційного мікроскопу. Вміст кисню у структурі  $YBa_2Cu_3O_{7.5}$  оцінювали методами термогравіметрії, хімічного аналізу, мікрорентгено-спектрального аналізу та рентгенографії за рівнянням регресії  $\delta = 71,38 \cdot - 83,275$  або  $\delta = 60,975 \cdot c - 71,134$ , де c - параметр елемен-

тарної комірки (рівняння регресії визначене в області  $0 \leq \delta \leq 1$ , і його екстраполяція для випадків  $\delta < 0$  дозволяє лише умовно оцінити зміни кисневого складу в «надстехіометричній» області). Надпровідні характеристики - температуру переходу до надпровідного стану і густину критичного струму оцінювали чотиризондовими та магнітними методами. Точність оцінки температури при цьому була не нижче  $\pm 0,5$  К, а густини критичного струму при використанні чотиризондової імпульсної методи і вібраційного магнетометра складала 2-5 %, і при використанні феритового трансформатора - 10 %. Густину зразків визначали з допомогою гідростатичного зважування. Механічні характеристики такі, як мікротвердість, тріщиностійкість, модуль Юнга оцінювали за довжиною радіальних тріщин та розмірів відбитків пірамід Віккерса і Берковича.

У третьому розділі наведено результати дослідження одночасного впливу високих тисків і температур на структуру і властивості однофазної кераміки і порошків Y123, а також спроб синтезу Y123 у термобаричних умовах.

Спроби синтезувати  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  із стехіометричної суміші  $Y_2O_3$ , BaO або  $BaO_2$  та CuO безпосередньо в апараті високого тиску при 4 ГПа у контакті з NaCl, ZrO<sub>2</sub> та BN не привели до бажаних результатів, оскільки реагенти взаємодіяли з матеріалами-ізоляторами. У випадку нагріву під високим тиском у контакті з BN у зразках наліт з'являється чиста мідь.

Дослідження термобаричного впливу на однофазні зразки кераміки і порошки Y123 показали, що їх структура, фазний склад надпровідні та механічні характеристики після обробки, а, до того, і оптимальні p-T-т параметри, істотно залежать від структури та домішкового складу вихідних зразків. Аналіз одержаних результатів дозволив встановити такі загальні закономірності. Термобарична обробка при кімнатній температурі знищує або значно погіршує надпровідні властивості, що пояснюється руйнуванням контактів між зернами і разупорядкуванням кисню в площині Cu1, тобто його частковим переміщенням з позицій O1 у позиції O5, що може викликатись підвищенням температури за рахунок роботи сил тертя при прикладанні тиску. Із збільшенням температури обробки до оптимальних значень ( $900 \leq T \leq 1400$  °C) спостерігається поступове поліпшення надпровідних і механічних характеристик, густина зразків зростає, що пов'язано з утворенням міцних контактів між зернами та релаксацією зміщення атомів кисню. У табл. 1 і 2 наведено надпровідні та механічні властивості зразків, оброблених у опти-

Таблиця 1 Температура переходу у надпровідний стан,  $T_c$ , густина критичного струму,  $j_c$  при 77К і 0 Т, густина матеріалу,  $\rho$  різних типів керамічних зразків  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  до і після термобаричної обробки в оптимальних умовах.

Тип зразку	Режим обробки			$T_c$ , К		$j_c$ , А/см <sup>2</sup>		$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	
	$p$ , ГПа	$T$ , °С	$t$ , год	до	після	до	після	до	після
2.1	2	900	2,00	93-92	93-91	120	130	4,7	6,2
2.2	5	1000	0,15	92-90	91-90	250	$\sim 10^3$	4,8	6,3
3.2	5	1400	0,15	-	90-87	-	$\sim 10^3$	-	6,3

Таблиця 2 Механічні властивості, визначені при навантаженні на індентор,  $P$ ) зразків  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  до і після термобаричної обробки в оптимальних умовах.

Тип зразку та умови обробки	Мікртвердість за Вікерсом, $H_v$ , ГПа			Трибеостійкість, $k_{tr}$ , МН·см <sup>3/2</sup>			Модуль Юнга, $E$ , ГПа		
	$P$ , Н	до	після	$P$ , Н	до	після	$P$ , Н	до	після
1, 2 ГПа, 900 °С, 2 год	1,4	0,98	8,05	1,4	0,15	1,67	1,4	7,2	80
5, 5 ГПа, 1000 °С, 0,5 год	4,01	1,6	6,6	-	-	-	0,05	-	196

мальних умовах. Деяке підвищення густини критичного струму пояснюється також збільшенням густини дефектів (дислокацій, дефектів пакування), які можуть бути центрами піцінінгу. Відомо, що збільшення густини дефектів позитивно впливає і на механічні властивості.

Прискорення процесу дифузійного масопереносу в умовах високих тисків і температур і збільшення температурної стійкості фази  $Y123$  в контакт з  $ZrO_2$  роблять можливим виготовлення з порошку  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  ( $\delta \neq 0$ ) зі знизеним вмістом вуглецю (тип. 3.2) за короткий проміжок часу (0,15 год.) практично безпорошкової однофазної кераміки з рівнем критичних струмів  $\sim 10^3$  А/см<sup>2</sup> (при 77К, 0 Т) (табл. 1), на що при застосуванні методів твердофазного синтезу при атмосферному тиску доводиться витратити десятки годин і густина одержаного матеріалу значно поступається теоретичній. При гарячому пресуванні або гарячому куванні також досягається менша густина зразків і тривалість процесу обробки значно більша, оскільки, вихід кисню із структури  $Y123$  під час нагріву робить не-

обхідним наступні тривалі відпали в атмосфері кисню (з метою відновлення надпровідних властивостей) після чого втрачається до 10 % щільності, змінюється густина дефектів, і, до того ж, дуже важко наситити киснем щільний матеріал рівномірно, у зразку утворюються мікротріщини - шляхи входження кисню.

Підвищення температури, як і збільшення часу витримки ( $\tau > 0,15$  - 2 год.), вище оптимальних значень веде до втрати надпровідних властивостей і погіршення механічних характеристик, що пояснюється поступовим розкладом Y-23.

В залежності від величини тиску і матеріалу, з яким зразок знаходиться в контакті під час обробки, розклад фази Y123 відбувається по-різному. При тисках  $\sim 1$  ГПа, або у випадку контакту зразка із слюдою (рис. 1) чи вольфрамом розклад Y123 починається з вивільнення кисню із структури, тобто традиційно, про що свідчить збільшення параметру  $c$  елементарної комірки. Більш високі тиски і контакт з  $ZrO_2$  дозволяють зберегти орторомбічну надпровідну структуру Y123 до високих температур, наприклад, до 900 - 1400 °C при 5 ГПа. Фаза Y123 з псевдокубічною структурою  $a=b=c/3$  присуття у зразках і після обробки при 1500 °C (рис. 1). Розклад в умовах високих тисків і температур починається з утворення сполук Y123 із скороченням параметром  $c$ . Як показали результати термогравіметричного, рентгенівського, хімічного, та мікрорентгеноспектрального аналізів (рис. 2, 3) найбільш ймовірно причиною такого скорочення вздовж осі  $c$  може бути входження в структуру «надлишкового» кисню (більше семи атомів на одну формульну одиницю). Можливе припущення, що насичення киснем, джерелом якого може бути  $ZrO_2$ , відбувається вздовж границь двій-

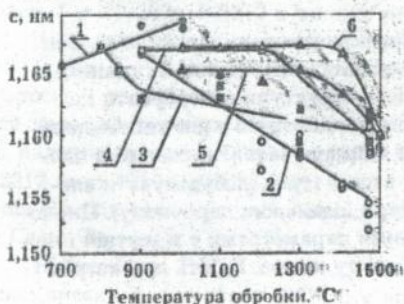


Рис.1 Залежність параметру  $c$   $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  від температури та тиску термобаричної обробки протягом 0,15 год. та від типу вихідних зразків:

- 1 - тип.1, 2 ГПа у слюді;
- 2 - тип.1, 5 ГПа в  $ZrO_2$ ;
- 3 - тип.3.1, 5 ГПа в  $ZrO_2$ ;
- 4 - тип.2.1, 5 ГПа в  $ZrO_2$ ;
- 5 - тип.3.2, 5 ГПа в  $ZrO_2$ ;
- 6 - тип.2.2, 5 ГПа в  $ZrO_2$ .

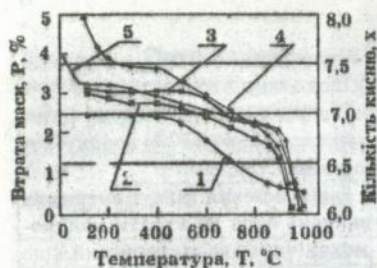


Рис. 2 Термогравіметричні криві зразків  $YBa_2Cu_3O_x$  (тип 1) до та після обробки при 5 ГПа на протязі 0,15 год. при різних температурах : 1- вихідний зразок ( $x \approx 7$ ); 2- 950 °C, 3- 1300 °C, 4- 1470 °C, 5- 1400 °C.

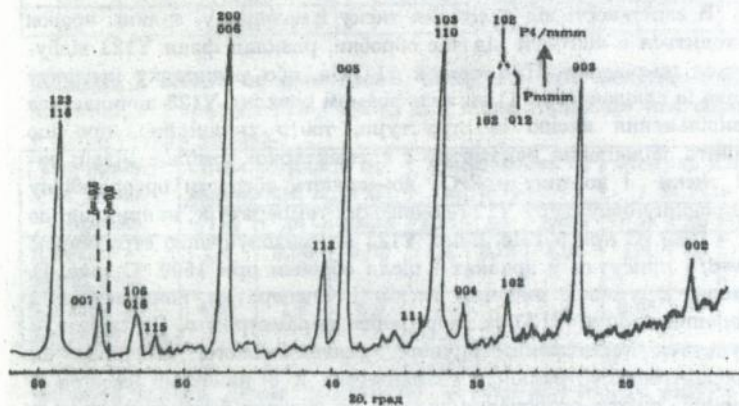


Рис. 3 Рентгенограма зразку  $YBa_2Cu_3O_y$  ( $c=1, 15/0$  nm), одержані з допомогою  $CuK_{\alpha}$  випромінювання. Згідно розрахунком за рівнянням регресії (якщо екстраполювати його на значення  $y > 7$ ) даному кристалографічному параметру відповідають значення  $y=7,6$ .

никових доменів. Розміри двійникових доменів, як відомо, з ростом температури зменшуються, тобто збільшується площа їх границь, що, в свою чергу, підвищує здатність структури адсорбувати кисень. Цим і пояснюється зменшення параметру  $c$  з ростом температури обробки (рис.1). Кисень може займати вакантні позиції в площині  $Cu1$  і заповнювати площину атомів ітрю (добудувати елементарну комірку  $Y123$  до структури ідеального перовскіту). Цирконій у структурах  $Y123$  з скороченими параметрами  $c$  відсутній і не може бути причиною збільшення вмісту кисню. Навіть при нагріві

до 1470 °С на протязі 0,15 год. при 5 ГПа цирконій проникав у досліджувані зразки (типів 2.1 і 2.2) лише на глибину ~150 мкм.

Найменш стійкими у термобаричних умовах в контактi з  $ZrO_2$  виявились спресовані у таблетки порошки типу 3.1, що мали найвищу пористість. Синтезовані та спечені зразки (типів 1 та 2.1) виявились більш стійкими (рис. 1). Однак, порошки та спечені зразки із зменшеною масовою долею карбонатів (тип. 3.2 та 2.2) залишались однофазними і мали високий рівень надпровідних властивостей після нагріву при 5 ГПа до температур 1400 °С. Подальше підвищення температури спричиняло їх розклад, який також відбувався через утворення фаз  $Y_{123}$ , скорочених вздовж осі с.

Розклад структури  $Y_{123}$  при нагріві в контактi з  $ZrO_2$  під високим тиском (2 - 5 ГПа), також відбувається інакше, ніж при атмосферному тиску чи тисках гарячого пресування, а саме, поряд з фазами  $CuO_2$ ,  $BaCuO_2$  спостерігається утворення нетрадиційних фаз, які не можна віднести до жодної з відомих сполук, і які, згідно результатам мікрорентгеноспектрального аналізу, за хімічним складом близькі до  $Y_{144}$ ,  $Y_{133}$ ,  $Y_{311}$ ,  $BaCu_2O_4$ . Фаза  $Y_2BaCuO_5$  ( $Y_{211}$ ) присутня лише в тонкому шарі на границі зони проникнення цирконію у зразок, і у вигляді монокристалів: її зерна у площині шліфа мають гексагональну або прямокутну форму.

У четвертому розділі розглянуто встановлені закономірності зміни структури і властивості кераміки на основі вісмуту під дією високих тисків та температур. Доведено принципову можливість істотного підвищення густини критичного струму і поліпшення механічних властивостей шляхом короточасної термобаричної обробки, та досягнення практично теоретичної густини матеріалу. Встановлений ефект істотного прискорення процесу взаємного перетворення фаз  $Bi_{2223} \leftrightarrow Bi_{2112}$  в умовах високих тисків та температур.

При виготовленні всіх трьох типів досліджених вихідних зразків (типи 9 - 11) співвідношення між вихідними компонентами бралось, у розрахунку на одержання однофазної  $Bi_{2223}$  кераміки. Але через відхилення технологічного характеру зразки вміщували дві надпровідні фази  $Bi_{2223}$  та  $Bi_{2112}$ : ~85 %  $Bi_{2223}$  (тип 9), ~70%  $Bi_{2112}$  (тип 10) та  $Bi_{2223}:Bi_{2112} \approx 1:1$  (тип 11). До складу всіх трьох типів зразків також входили ненадпровідні домішки - складні оксиди Са та Сu.

Встановлена Р-Т-τ область, у якій вміст фази  $Bi_{2223}$  (що має більш високу  $T_c$  ніж фаза  $Bi_{2112}$ ) у зразках типу 9 та 10 збільшується. Зразки типу 9 (з переважним вмістом фази  $Bi_{2223}$ ) в умовах високих тисків та температур можна перетворити на зразки, що

вміщують лише одну надпровідну фазу  $\text{Bi2223}$  (а більш високою температурою переходу у надпровідний стан, ніж фаза  $\text{Bi2212}$ ) та деяку незначну кількість аморфної фази, про присутність якої свідчить підняття фону на рентенограмі в області кутів  $2\theta=20-40^\circ$  (рис. 4 б). Час протягом якого таке перетворення відбувається в умовах високих тисків (0,25-0,30 год) набагато коротший за проміжок часу, що потрібний у випадку атмс ферного тиску (десятьки годин). Разом з цим, густина матеріалу збільшується майже до теоретичної, густина критичного струму підвищується у  $\sim 25$ , поліпшуються механічні властивості (табл. 3). Процес збільшення вмісту фази  $\text{Bi2223}$  відбувається інтенсивно в області температур  $\sim 750^\circ\text{C}$  ( $P=1-2$  ГПа).

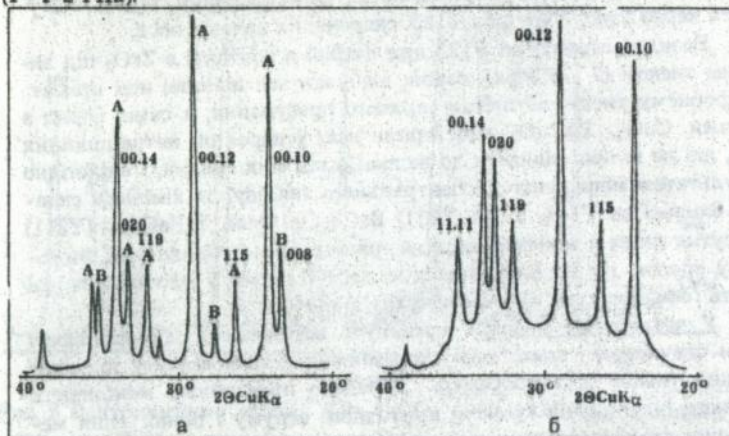


Рис. 1 Дифрактограми зразка типу 9, одержані з допомогою  $\text{CuK}\alpha$  випромінювання: (а) до обробки (А-  $\text{Bi2223}$ , В- $\text{Bi2212}$ ), (б) після обробки при 2ГПа,  $750^\circ\text{C}$ , 0,25 год.

При збільшенні температури обробки вище за  $750^\circ\text{C}$  має місце зворотний процес, тобто збільшується вміст фази  $\text{Bi2212}$ , а вміст фази  $\text{Bi2223}$  - зменшується. Після обробки при температурах  $\sim 800^\circ\text{C}$  на рентенограмах зразків фаза  $\text{Bi2223}$  не спостерігалась. При  $\sim 100^\circ\text{C}$  відбувається розклад фази  $\text{Bi2212}$ . У випадку використання більш низьких тисків, наприклад, 0,5 ГПа, мало місце формування фази  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_x$  ( $\text{Bi2201}$ ), що є низькотемпературним надпровідником з  $T_c \sim 10$  К. При підвищенні тиску  $3 \leq P \leq 5$  ГПа зразки розтріскались.

Таблиця 3. Температура переходу у надпровідний стан ( $T_c$ ), густина критичного струму ( $j_c$ ) при 77К і 0 Т, густина матеріалу ( $\rho$ ) зразків, мікротвердість за Віккерсом ( $H_V$ ) та модуль Юнга ( $E$ ) при навантаженні на індентор (P), Ві-ізраміки типу 9 до і після термобаричної обробки в оптимальних умовах (2 ГПа, 750 °С, 0,25 год)

$T_c$ , К		$j_c$ , А/см <sup>2</sup>		$\rho$ , г/см <sup>3</sup>		$H_V$ , ГПа			$E$ , ГПа		
до	після	до	після	до	після	P, Н	до	після	P, Н	до	після
115-102	114-101	30-40	750 (BN) 10 <sup>3</sup> /ZrO <sub>2</sub>	2,9	6,2-6,5	4,91	0,02	1,5	0,05	*	111

\* неможливо було оцінити через високу пористість зразків

Деякі зміни параметру с елементарної комірки фаз Bi2223 та Bi2212, пояснюються зміною катіонного складу структур і, можливо, зміною вмісту кисню під час термобаричної обробки.

При обробці вихідних зразків типу 11 (у яких співвідношення вмісту фаз Bi2223 та Bi2212 становило ~1:1) ефект гомогенізації не був виражений.

В термобаричних умовах перетворення фази Bi2212 на фазу Bi2223 і навпаки відбувається через утворення аморфної фази. Про присутність аморфної фази свідчить підняття фону дифрактограм (рис. 4). На першій стадії фазового перетворення деяка кількість фази Bi2212, напевно, переходить у аморфний стан, потім: а) ця аморфна фаза рекристалізується у фазу Bi2223 та складні оксиди Bi, Sr і Cu або б) аморфна фаза та комплексні оксиди, що присутні у вихідних зразках, перекристалізуються у фазу Bi2223.

Термобарична обробка зразків типу 10 викликає звуження температурного інтервалу переходу у надпровідний стан. Зміна  $T_c$  може бути пов'язана а) з фазовим перетворенням, б) зі зміною катіонного складу, в) зі зміною вмісту кисню, г) з присутністю аморфної фази (напевно, на границях зерен), що за даний проміжок часу не встигала перекристалізуватися у фазу Bi2223 чи Bi2212.

На рис. 5 зображені залежності зміни надпровідних властивостей зразків типу 9 після обробки в контакт з BN у оптимальних умовах (2ГПа, 750 °С, 0,25 год). Рентгенографічне дослідження зразків після обробки свідчило про наявність в них текстури. Кути розорієнтування текстурованих блоків становили приблизно 40-50°. Ймовірно, що текстура виникла за рахунок деякої негідростатичності апаратів високого тиску типу «ковалло з заглибленням», так в напрямку прикладання зусилля (тобто у вертикальному напрямку)

тензор напруги стиску приблизно на 30 % більший, ніж в радіальному. Підвищення критичного струму в результаті дії високих тисків і температур пояснюється (1) значним ущільненням зразків (більш ніж на 50 %); (2) фазовим перетворенням, тобто збільшенням вмісту фази Bi2223, яке одночасно супроводжується зменшенням кількості ненадпровідних фаз у зразку - складних оксидів кальцію та міді; і (3) збільшенням густини дефектів (дислокацій, дефектів пакування), що можуть бути ефективними центрами піннінгу, а також (4), зміною кисневого складу.

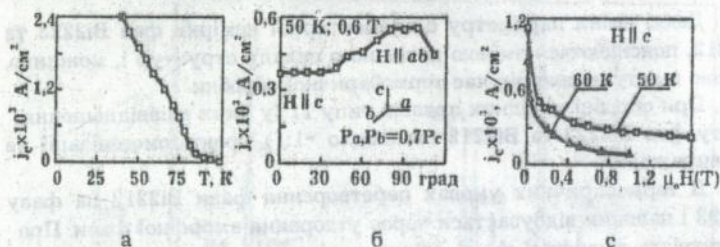


Рис. 5 Залежності транспортного критичного струму Bi2223 від температури (а), від орієнтації зразка у магнітному полі (б) та від величини магнітного поля.

Встановлено, що оптимальні умови обробки зразків кераміки з переважним вмістом фази Bi2223 лежать в межах 1-2 ГПа, 750 °С, 0,25 - 0,3 год. Термобарична обробка в контактi з діоксидом цирконію дозволяє одержати дещо вищі значення критичних струмів, ніж в контактi з нітридом бору. Для одержання високощільної кераміки Bi221<sup>о</sup> температура обробки при 1-2 ГПа має бути ~800 °С.

У п'ятому розділі розглядаються особливості термобаричного впливу на ізоструктурні аналоги Y123, в яких Y заміщений на La, Nd, Gd, Sm, Eu. У загальному випадку (при P=2 і 5 ГПа) із збільшенням температури обробки від 900 до 1200 °С спостерігається (рис. 6) зменшення кристалографічного параметру c. Але параметр c кожної з Me123 фаз при одних і тих самих умовах змінюється по-різному. При 2 ГПа зменшення параметру c відбувається більш різко. У Gd123 і Eu123 при температурі 1200 °С зниження параметру c виражено найбільш яскраво і становить 0,015 і 0,008 нм, відповідно, що значно нижче, ніж їх значення для вихідних зразків (а δ≥0). Це, як і у випадку з Y123, можна пояснити збагаченням структури киснем (більш, ніж 7 атомів на одну формульну одиницю).

Для інших рідкісноземельних аналогів фази Y123 зниження параметру  $c$  проявляється менш чітко. Для Sm123 величина  $\Delta c \approx 0,003$  нм, а для La123  $\Delta c \approx 0$ . Фаза Nd123 демонструє  $\Delta c \approx 0,005$  нм вже при 900 °С, а при 1200 °С відбувається перехід у структуру неперовського типу. Фаза, що утворюється, згідно результатам кількісного мікрорентгеноспектрального аналізу близька за хімічним складом до  $\text{NdZr}_{(0,2-0,4)}\text{Ba}_{(0,8-1,4)}\text{Cu}_{(1,6-1,7)}\text{O}_{(11,5-14)}$ . При 5 ГПа сполуки Sm123 та Eu123 не демонструють зміни параметру  $c$  при 900 і 1200 °С, але Gd123, який найбільш різко реагує на підвищення температури при термобаричній обробці при 2 ГПа, показує лише невелику його зміну  $\Delta c \approx 0,004$  нм. При тиску 5 ГПа фаза Nd123 зберігається до 1200 °С, але її структура значно скорочується вздовж осі  $c$ .

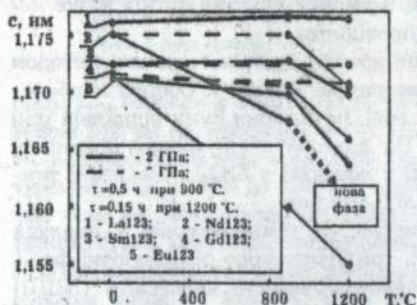


Рис. 6 Залежність зміни кристалографічного параметра  $c$   $\text{MeBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$  ( $\text{Me}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Sm}, \text{Eu}$ ) від умов термобаричної обробки.

Критична температура  $T_c$  виявляє чітку залежність від вмісту кисню і, тобто, від параметру  $c$  елементарної комірки фази. Тільки в умовах обробки, при яких зберігається значення параметру  $c$ , що відповідає  $0 \leq \delta \leq 0,2$  може бути одержане високе значення  $T_c$ . Іншим фактором, що знижує  $T_c$  є наявність фаз-домішок у вихідному матеріалі. Домішкові фази можуть з'являтися і у процесі обробки. Більш високий тиск при термобаричній обробці пригнічує цей процес.

Фазовий перехід Nd123 при 2 ГПа і  $T > 900$  °С можливо пов'язаний з пересиченням структури киснем, а також з входженням деякої кількості Zr у структуру фази. Дифрактограми зразків вказують на високу гомогенність продукту, отриманого в результаті обробки. Деяка невелика кількість домішкових фаз помітна лише при дослідженні зразків з допомогою мікрорентгеноспектрального аналізу, в той час, як рентгенівський фазовий аналіз, точність якого  $\pm 5$  мас %, свідчить про присутність в них лише однієї фази.

Мікротвердість зразків  $\text{MeBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ : після термобаричної обробки підвищувалась в 3-5 разів.

У шостому розділі наведено результати дослідження впливу високих тисків та температур на структуру та властивості кераміки номінального складу  $\text{Sr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{CuO}_y$ . В даній роботі була реалізована ідея надання надпровідних властивостей цьому матеріалу у контакті з діоксидом цирконію без використання золотих капсул. Виходячи з попередніх наших досліджень термобаричного впливу на ВТНП, з великим ступенем ймовірності можна було сподіватись, що діоксид цирконію при нагріві в умовах високих тисків може постачати кисень у структуру надпровідника.

На першому етапі керамічні зразки були синтезовані методом твердофазної дифузії із стехіометричної суміші порошоків карбонату кальцію, стронцію та оксиду міді, потім вони були відпалені при  $T_s=900^\circ\text{C}$  на протязі 18 годин. На другому етапі зразки піддавали термобаричній обробці ( $P=6$  ГПа) у контакті з  $\text{ZrO}_2$  в діапазоні температур 1000 - 1300  $^\circ\text{C}$  на протязі 0,5 годин.

Після обробки високим тиском та температурою у зразках були присутні, у крайньому разі, три структурно різноманітні фази. Фаза 1 мала структуру нескінчено-шаруватого перовскіту (НШП)  $\text{Sr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{CuO}_2$  з параметрами тетрагональної комірки:  $a=0,3907$  нм,  $c=0,3354$  нм. Фази 2 і 3 відносились до структурного типу  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  ( $\text{La}_2\text{CuO}_4$ ), але, напевно, відрізнялися за складом і параметрами решітки. Можна припустити, що склад фази 2 з тетрагональною коміркою  $a=0,535$  і  $c=1,315 - 1,317$  нм -  $(\text{Sr,Ca})_2\text{CuO}_{4-x}$ , (величина  $x \approx 0,1$ ). Параметри елементарної комірки фази 3 -  $a=0,533$  і  $c=2,19$  нм. Також можна допустити, що у фазі 3 є подвійні шари октаєдрів (перовскітових блоків), що зміщені на  $(a+a)/2$ , її гіпотетичний склад  $(\text{Sr,Ca})_2\text{Cu}_2\text{O}_{6-x}$ . Збільшення температури синтезу ( $T_s$ ) в умовах високих тисків веде до збільшення вмісту фази 1 і зменшення кількості фази 2. Вміст фази 2 досягав максимуму при 1000  $^\circ\text{C}$ . Фаза 3 з'являлась при  $T_s > 1100^\circ\text{C}$  і її вміст, напевно, зростає за рахунок розкладу фази 1. Можливо, це свідчить про зниження симетрії фази 1 до орторомбічної або про співіснування двох нескінчено-шаруватих структур. Як показали рентгенографічні дослідження, у зразку, синтезованому при 1300  $^\circ\text{C}$ , найбільш висока концентрація фази НШП - на периферії таблетки, тобто в тій частині, що знаходилась в контакті з  $\text{ZrO}_2$ . Це підтверджує істотну роль кисню у процесі формування фази з НШП-структурою.

Встановлено, що температура обробки істотно впливає на критичні температури переходу у надпровідний стан, об'єм надпровідної фази (рис. 7) і характер переходу. При збільшенні тем



Рис. 7 Критична температура  $T_c$  і магнітна сприйнятливості (М/Н) зразків номінального складу  $Sr_{0.7}Ca_{0.3}CuO_y$  в залежності від температури їх синтезу  $T_s$ .

ператур., обробки в 1000 до 1100 °C  $T_c$  збільшується. Збільшується також і об'єм надпровідної фази, спостерігається зменшення ширини надпровідного переходу. При подальшому підвищенні температури обробки в 1100 до 1200 °C температура переходу у надпровідний стан не змінюється, але в той же час об'єм надпровідної фази зменшується. При подальшому збільшенні температури обробки і  $T_c$  і об'єм надпровідної фази зменшується. Збільшення температури обробки вище за 1200 °C веде до різкого зниження об'єму надпровідної фази і збільшення ширини переходу.

Максимальну критичну температуру  $T_c=85$  К і максимальне значення магнітної сприйнятливості мали зразки, оброблені при 1100 °C, об'єм надпровідної фази в них (згідно з даними магнітної сприйнятливості) оцінюється в 4% при 5 К. Невелика кількість надпровідної фази, яка утворюється, як в наших зразках, так і у зразках, одержаних іншими дослідниками, пояснюється тим, що для виникнення надпровідності необхідно порушити кисневий зміст і катіонний склад у певних місцях нескінченно-шаруватої структури, тобто структура фази  $(Sr_{1-x}Ca_x)_{1-y}CuO_{2+\delta}$  стає надпровідною лише у випадку  $y \neq 0$  та  $\delta \neq 0$ , а ймовірність систематичної побудови такої структури надзвичайно мала.

У цьому розділі представлені дослідження термобаричного впливу на структуру, надпровідні та механічні властивості ПТ-УВСО. Доведено перспективність обробки високими тисками та температурами даних матеріалів з метою підвищення їх густини на 9-10 % і досягнення майже теоретичних значень (що позитивно відбивається на стійкості проти деградації), зменшення анізотропії

критичного струму (за рахунок двократного підвищення густини критичного струму в напрямі вісь  $c$  кристалів  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ) і істотного поліпшення механічних властивостей. Необхідний час обробки не перевищує при цьому 0,2<sup>г</sup>-0,5 год. Після термобаричної обробки мікроструктура зразків стає більш гомогенною.

Встановлено, що у дослідженому р-Т-т інтервалі на властивості ПТ-УВСО мають вплив такі структурні зміни, як: (1) вміст, розмір і форма зерен Y211; (2) утворення тріщин у матеріалі, заповнених перекристалізованою фазою Y211; 3) розмір і орієнтація зерен Y123, та кількість в них двійників, дислокацій, дефектів пакування, які можуть служити центрами піннінгу. Саме ці фактори і накладають обмеження на оптимальні технологічні параметри.

Показано, що обробка при надто високих тисках, наприклад, в області 3-6 ГПа веде до утворення великої кількості макро- і мікротріщин в яких відбувається перекристалізація «зеленої фази» - Y211. Наявність тріщин і великих областей Y211 спричиняє деградацію надпровідних властивостей. Термобарична обробка надто малими тисками, наприклад, ~1 ГПа викликає погіршення надпровідних характеристик через вихід кисню із структури Y123, оскільки цей тиск замалий, як і у випадку з однофазною керамікою Y123, щоб стримувати процес вивільнення кисню; поряд з цим відбувається укрупнення і зміна форми зерен Y211. Укрупнення зерен Y211 і перекристалізація їх у формі сильно витягнутих паралелепіпедів має місце і при збільшенні температури обробки або часу витримки.

Збільшення часу витримки до 2 годин при температурі 800 - 900 °С і тисках вищих за 2 ГПа або підвищення температури вище 950 °С при витримці 0,25 годин вже призводить до розкладу фази Y123, яке починається з скорочення структури вздовж осі  $c$ , що може відбуватись за рахунок пересичення її киснем. Більш висока, у порівнянні з однофазною керамікою, схильність до розкладу (при підвищенні температури або часу обробки) фази Y123, що входить до складу ПТ-УВСО, пояснюється присутністю у зразках «зеленої фази» Y211, яка, відіграє роль ініціатора цього процесу.

На надпровідні властивості ПТ-УВСО сильно впливає орієнтація зразків у апараті високого тиску під час обробки. Так у випадку, коли вісь  $c$  кристалів  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  приблизно паралельна чи направлена під кутом 45° до напрямку дії максимального тензора напруження, зразок після обробки зберігає надпровідні властивості, або вони поліпшуються. Коли ж вісь  $c$  знаходиться під кутом приблизно 90° до напрямку дії тензора максимальних напруг, надпровідні

властивості можуть зникнути зовсім, через розшарування по площинам *ab*. Це підтверджує думку, що дислокації та дефекти пакування відіграють істотну роль у процесі високотемпературної надпровідності.

Оптимальні параметри обробки ПТ-УВСО (з домішками  $\text{CeO}_2$ ) лежать у межах тисків  $\sim 2$  ГПа, температур 800-950 °С, і витримок 0,25 - 0,5 год (табл. 4). Оптимальна температура обробки аразків, у які для подрібнення та більш рівномірного розподілу «зеленої фази» додавали  $\text{CeO}_2$  і  $\text{PtO}_2$  ( $\sim 1$  мас. %) була приблизно на 200 °С нижча ніж тих, у які з цією метою додавали тільки  $\text{CeO}_2$  ( $\sim 1$  мас. %).

Таблиця 4. Значення густини критичного струму ( $j_c$ ), мікротвердості ( $H_B$ ), тріщиностійкості ( $K_{Ic}$ ), модуля Юнга ( $E$ ) і густини ( $\rho$ ) ПТ-УВСО до і після термобаричної обробки в оптимальних умовах (2 ГПа, 900 °С, 0,25 год)

$j_c$ , А/см <sup>2</sup> при 77 К, 0 Т		$H_B^*$ , ГПа		$K_{Ic}^*$ МНхм <sup>-3/2</sup>		$E^*$ , ГПа		$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	
до	після	до	після	до	після	до	після	до	після
$10^4$ (  <i>ab</i> )	$10^4$ (  <i>ab</i> )	1-6	4-6	0,71-		5-	198	5,75	6,33
$3 \times 10^3$ (  <i>c</i> )	$7 \times 10^3$ (  <i>c</i> )			1,46	**	175			

\*  $H_B$ ,  $K_{Ic}$  визначено при навантаженні на індентор  $P=4,9$  Н, а  $E$  при  $P=0,05$  Н.

\*\* при  $P=4,9$  Н тріщини з кутів відбитка не спостерігали

Таким чином, обробкою високими тисками та температурами можна за дуже незначний проміжок часу покращити властивості ПТ-УВСО, механічні і надпровідні, що надзвичайно важливо для кріомагнітного застосування даного матеріалу. При цьому рівень критичних струмів у площині *ab* становить  $\sim 10^4$  А/см<sup>2</sup> (при 77 К, 0 Т), анізотропія критичного струму зменшується у два рази, густина матеріалу досягає 99 % від теоретично можливої, середнє значення мікротвердості збільшується у 1,3 рази.

Поліпшення властивостей ПТ-УВСО досягається завдяки ущільненню матеріалу, збільшенню густини дислокацій та дефектів пакування. Нетривалість обробки обумовлюється можливістю збереження надпровідної структури Y123 завдяки застосуванню високих тисків і діоксиду цирконію в якості матеріалу-ізолятора. Склад вихідних зразків і орієнтація кристалітів Y123 під час обробки істотно впливають на оптимальні параметри процесу. Найбільш високий рівень надпровідних властивостей досягається у випадку, коли всі

с кристалітів Y123 знаходиться в межах кута  $0 - 45^\circ$  по відношенню до напрямку дії тензора максимальної напруги.

## ОСНОВНІ ВИСНОВКИ ТА РЕЗУЛЬТАТИ РОБОТИ

В результаті виконаного дослідження розв'язана важлива науково-технічна проблема, яка полягає у розробці наукових основ отримання у термобаричних умовах високотемпературної надпровідної кераміки з густиною близькою до теоретичної, високим рівнем надпровідних і механічних властивостей, що має велике народногосподарське значення.

### Основні наукові та практичні результати.

1. Визначено р-Т-t області: 2-5 ГПа, 900-1400 °С, 10-120 хв для однофазної кераміки  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  у контакті з  $\text{ZrO}_2$ , 1- 2 ГПа, 750-800 °С, 15-20 хв для кераміки на основі Bi у контакті з  $\text{ZrO}_2$  та BN і - 2 ГПа, 800 - 950 °С, 15-30 хв для плавленої текстурованої кераміки на основі  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (ПТ-YBCO) у контакті з  $\text{ZrO}_2$ , обробкою в межах яких досягається:

- густина, що становить 99% від теоретичної, та значне збільшення мікротвердості, тріщиностійкості, модуля Юнга (для всіх керамічних матеріалів);
- підвищення густини критичного струму ( $j_c$ ) до 25 і 4 разів, відповідно, для керамік на основі  $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  і однофазної  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , у порівнянні зі спеченими при атмосферному тиску; при цьому абсолютні значення  $j_c$  складають  $\sim 10^3 \text{ A/cm}^2$  при 77 К і 0 Т.
- двократне зменшення анізотропії густини критичного струму для ПТ-YBCO за рахунок підвищення  $j_c$  в напрямку, паралельному осі с кристалітів  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (після термобаричної обробки  $j_c$  у площині ab кристалітів  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  при 77 К і 0 Т залишається  $\sim 10^4 \text{ A/cm}^2$ , а в напрямку осі с - збільшується від  $\sim 3 \times 10^3$  до  $\sim 7 \times 10^3 \text{ A/cm}^2$ ).

2. Встановлені закономірності зміни структури, фазового складу, надпровідних та механічних властивостей високотемпературних надпровідних матеріалів, виготовлених на базі сполук систем Y-Ba-Cu-O ( $\text{YLa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ), Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O ( $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  і  $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ), Sr-Ca-Cu-O ( $\text{Sr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CuO}_y$ ) та La-Ba-Cu-O, Nd-Ba-Cu-O, Gd-Ba-Cu-O, Sm-Ba-Cu-O, Eu-Ba-Cu-O (ізотруктурні аналогів  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ), під дією тисків 0,5 - 6 ГПа та тем-

ператур 20-1500 °C на протязі 1,15-5 год і в залежності від матеріалу, з яким надпровідник має контакт під час обробки.

3. Вперше встановлена і досліджена можливість збереження надпровідної орторомбічної структури  $MeBa_2Cu_3O_{7-x}$  ( $Me=Y, Nd, Gd, Sm, Eu$ ) в контакті з відпаленим  $ZrO_2$  в умовах високих тисків ~5 ГПа при нагріві до 900 - 1400 °C, внаслідок пригнічення процесів вивільнення кисню і зміни положень його атомів у структурі.

4. Показано, що шляхом спікання в умовах високих тисків та температур в контакті з  $ZrO_2$  порошку  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  з вмістом карбонатів  $(CO_3)^{2-} \leq 0,3$  мас. %, досягається істотне скорочення часу виготовлення однофазної  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  кераміки з густиною критичних струмів  $\sim 10^3$  А/см<sup>2</sup> (при 77 К, 0 Т) від десятків годин до 10-15 хв, порівняно з методами твердофазного синтезу, гарячого пресування або гарячого кування з наступним відпалом, спікання з проміжним ущільненням тиском; причому досягається вищий рівень густини такої кераміки (99 % від теоретичної).

5. Виявлено явище утворення в умовах високих тисків (2-5 ГПа) і температур (950-1500 °C) в контакті з  $ZrO_2$  структур типу Y123 з скороченими по відношенню до  $MeBa_2Cu_3O_7$  (де  $Me=Y, Nd, Gd, Sm, Eu$ ) кристалграфічними параметрами c, що зв'язується з присутністю в них надлишкового кисню, тобто більше 7 атомів на формульну одиницю. Показано, що ступінь скорочення осі c Y123 зростає зі збільшенням температури обробки і істотно залежить від характеристик вихідних зразків: їх структури, густини, наявності мікродомішок.

6. Встановлено, що розклад структури Y123 при нагріві в контакті з  $ZrO_2$  під високим тиском (2 - 5 ГПа) відбувається інакше, ніж при атмосферному тиску чи тисках гарячого пресування, а саме, поряд з фазами  $CuO_2$ ,  $BaCuO_2$  спостерігається утворення нетрадиційних фаз, які за хімічним складом близькі до Y144, Y133, Y311,  $BaCu_2O_4$ .

7. Показано, що оптимальні умови термобаричної обробки істотно залежать від структури, щільності та хімічного складу вихідних зразків. Температура обробки спечених однофазних зразків  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ , більша за температури обробки зразків з пресування порошків і обумовлюється більшою їх стійкістю у термобаричних умовах, пов'язаною зі збільшенням густини матеріалу. Зниження кількості домішок вуглецю у вихідних зразках (від 0,7 до 0,3 ваг. % карбонатів  $(CO_3)^{2-}$ ) дозволяє істотно підвищити стійкість орторомбічної надпровідної фази Y123 (від 900 до 1400 °C) при 5 ГПа в контакті з  $ZrO_2$ . Значення температури обробки зразків ПТ-УВСО, дв

складу яких входять сполуки Се та Рт, на  $-200$  К нижчі за температури обробки зразків, до складу яких входять лише сполуки на основі Се.

8. Виявлено, що область зміни технологічних параметрів при термобаричній обробці ПТ-УВСО, перш за все, обмежується появою мікро- та макротріщин у яких, як правило, відбувається перекристалізація фази  $Y_2BaCuO_5$  (при надмірному збільшенні тисків) або укрупнення включень  $Y_2BaCuO_5$  (через перегрів, завовгу витримку чи низькі тиски), а не зміною кисневої стехіометрії чи кристалічної структури  $YBa_2Cu_3O_{7.5}$  (що спостерігається при набагато більших відхиленнях параметрів обробки від оптимальних). Явище зменшення густини критичних струмів у випадку перекристалізації  $Y_2BaCuO_5$  пояснюється тим, що мілкодисперговані включення цієї фази створюють навколо себе підвищену густину ефективних центрів піннінгу і майже не заважають протіканню напівпровідного струму, в той час як великі зерна чи перекристалізовані області  $Y_2BaCuO_5$  стають нездоланною перешкодою для тунелювання спарених носіїв заряду.

9. Для кераміки на основі Ві встановлено ефект істотного прискорення взаємного перетворення фаз  $Bi2212 \leftrightarrow Bi2223$  як результат нагріву в умовах високого тиску (1-2 ГПа) порівняно з атмосферним, причому при температурах  $-750$  °С рівновага зміщується в бік збільшення вмісту фази  $Bi2223$ , а при  $-800$  °С -  $Bi2212$ .

10. Показана можливість надання надпровідних властивостей нескінченно-шаруватим ВТНП номінального складу  $Sr_{0.7}Ca_{0.3}CuO_y$  при обробці в умовах високх тисків і температур в контакті з діоксидом цирконію без застосування золотих капсул.

#### Основні результати роботи викладено у таких публікаціях:

1. Prikhna T. A./ High pressure-high temperature effect on the HTSC ceramics structure and properties// J.Electronic Mat. - 1995. - V.24, N12. - P.1971-1975.
2. Прихна Т. А. Структура и фазовые превращения керамики  $MeBa_2Cu_3O_{7.5}$  ( $Me=Y, La, Nd, Gd, Sm, Eu$ ) как результат воздействия высоких давлений и температур// Физика и техника высоких давлений. - 1997. - Т.7, №2. - С.109-116.
3. Прихна Т. А. Получение плотной ВТСП-керамики в условиях высоких давлений и температур//Сверхтвердые материалы. - 1997. - №4. - С. 15-23.

4. Прихна Т. А. Термобарическая обработка высокотемпературных сверхпроводников. // Физика и техника высоких давлений. - 1997. - Т.7, №2. - С.104-108.
5. Прихна Т. А. Термобарическая обработка ПТ-УВСО // Сверхтвердые материалы. - 1997. - №2. - С.22-27.
6. Спекание  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  под давлением до 5 ГПа / Кислый П. С., Прихна Т. А., Нагорный П. А. и др. / Труды 1 Всесоюз. совещ. "Физико-химия и технология высокотемпературных сверхпроводящих материалов". - М: Наука. - 1989. - С.289-290
7. Structure and properties of superstoichiometric  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  compounds / S. K. Tolpygo, V. S. Melnikov, T. A. Prikhna et al. // Physica C. - 1989. = V.162-164. - P.941-942.
8. Синтез, структура и свойства сверхстехиометрического соединения  $YBa_2Cu_3O_{7+x}$  / В. М. Пан, С. К. Толпыго, Т. А. Прихна и др. // Препринт ИМФ АН УССР №21. - Киев, 1985. - 12 с.
9. Structure and phase transition of the  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  ceramics under high pressure (up to 5 GPa) and temperature (20-1500 °C) / T. A. Prikhna, V. V. Kovylyayev, V. S. Mel'nikov et al. // Proc. of EUROMAT 91, 22-24 July, University of Cambridge. - 1991. - P.319-321.
10. Синтез сверхстехиометрического по кислороду соединения  $YBa_2Cu_3O_{7+\delta}$  под высоким давлением / Т. А. Прихна, В. Е. Мощиль, В. С. Мельников и др. // Физика и техника высоких давлений. - 1991. - Т.1, №1. - С.84-88.
11. Effect of high pressure and temperature on  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  structure properties. / P. S. Kysly, T. A. Prikhna, V. S. Melnikov // In: High Temperature Superconductors, Edit. P. Vincenzini. - Elsevier Science Publishers B.V. - 1991. - P.173-182.
12. Влияние высокого давления и температуры на сверхпроводящие и механические свойства керамики  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  / Т. А. Прихна, В. С. Мельников, В. Е. Мощиль и др. // СФХТ. - 1992. - Т.5, № 4. - С.667-673.
13. Influence of high pressures and temperatures on the behaviour of bismuth-based superconductors / T. A. Prikhna, V. S. Mel'nikov, V. V. Kovylyayev et al. // J. Eur. Ceram. Soc. - 1994. - V.14. - P.221-225.

14. Влияние высоких давлений и температур на керамику  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ /Т. А. Прихна, В. С. Мельников, В. Е. Моциль и др.//Сверхтвердые материалы. - 1994. - Т.89, №2. - С.27-32.
15. Structural variations in high-temperature superconductive  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  ceramic samples under high pressure-high temperature conditions./Т. А. Prikhna, V. S. Melnikov, V. V. Kovvlyayev and V. V. Moshchil // J. Mat. Sci. - 1995. - V.30. - P.3662-3667.
16. High pressure effect on structure and properties of  $MeBa_2Cu_3O_{7-x}$  (Me=La, Nd, Gd, Sm, Eu) HTSC ceramics/ Т. А. Prikhna, V. S. Melnikov, V. E. Moshchil et. al//Proc. of the IS-HTS-TP'94 2nd Int. Symp. on High-Tc Superconductivity and Tunneling Phenomena, Slavyanogorsk (Donetsk), Ukraine. Ed. V. Svistunov. - 1995. - P.150-153.
17. Electrophysical properties of Bi-based superconductors treated under high pressure-high temperature/ Т.А. Prikhna, V.E. Moshchil, V.F. Solovjov et. al.//FOURTH EUROCERAMICS, High  $T_c$  Superconductors, Ed. A.Barone, D. Fiorari, A. Tampieri. - 1995.-v.6. P.65-72.
18. Синтез и сверхпроводящие свойства "бесконечно-слоистого" соединения  $Sr_{0.7}Ca_{0.3}CuO_2$  / А. Г. Попов, И. А. Бакума, Н. А. Белоус, Т.А. Прихна и др. // Металлофизика и новейшие технологии. - 1995. - Т.17, №2. - С.63-66.
19. High pressure/high temperature treatment of melt textured YBCO high temperature superconductors/ W. Gawalek, T. Prikhna, T.Habisreutler et al.// Proceeding of the 21st International Conference on Low Temperature Physics, Prague, August 8-14, 1996. In: Czechoslovak J. Physics. - 1996. - V.46, Suppl.S3. - P.1405-1406.
20. Targets for HTSC film production/Т. А. Prikhna, V. S. Melnikov, V.E. Moshchil et al.//Proc. International Workshop on Advanced Technologies of Multicomponent Solid Films and Structures, September 1994, Uzhorod, Ukraine. - 1994.
21. Патент 2058220 Россия МПК 6 В 22 F 3/14, С 04 В 35/00 "Способ обработки висмутового сверхпроводящего материала /Т.А. Прихна, В.Е. Моциль, В.С. Мельников и др. - Заявл. 01.07.94, Оpubл. 20.04.96 Бюл. № 11
22. Патент на в.ахід України № 10982 "Способ обробки висмутового надпровідного матеріалу"/ Т.О. Прихна,

В.Е. Моциль, В.С. Мельников и др. - Заявл. 16.02.93, Опубл. 25.12.95 Бюл. № 4.

23. Влияние высокого давления на структуру и физические свойства  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  / П. С. Кислый, Т. А. Прихна, В.Е. Моциль и др. // Тезисы I Всесоюз. совещ. по ВТСП. - Харьков, 1988. - Г.2. - С.124-125.
24. Синтез и структура сверхстехиометрического соединения  $YBa_2Cu_3O_{7+\delta}$  / П. С. Кислый, Т. А. Прихна, В. Е. Моциль и др. // Тез. докл. II Всесоюз. конф. по высокотемпературной сверхпроводимости. - Киев, 1989. - С.5-6.
25. Магнитные свойства сверхстехиометрического соединения  $YBa_2Cu_3O_{7+x}$  / В. М. Пан, С. К. Толпыго, М. Г. Василенко-Щереметьев, Т. А. Прихна и др. // Тезисы II Всесоюзной конференции по высокотемпературной сверхпроводимости, Киев, 1989. - Т.1. - С.133-134.
26. Effect of high pressure and temperature on  $YBa_2Cu_3O_{7.5}$  / P. S. Kisly, T. A. Prikhna, V. S. Melnikov et. al. // Abstr. ICM'90 Top. Conf. "High-Temperature Superconductors". - Garmisch-Partenkirchen, Germany, 1990. - P.41.
27. Variation in  $YBa_2Cu_3O_{7.5}$  structure and properties under high pressure and temperature. / P. S. Kysly, T. A. Prikhna, N. A. Tulina et. al. // Abstr. 7th CIMTEC, Satellite Symposium 4 "High Temperature Superconductors" - Trieste, Italy, 1990. - P.134.
28. Влияние высоких давлений и температур на свойства  $YBa_2Cu_3O_{7.5}$  / Т. А. Прихна, Т. А. Начальная, В. Е. Моциль и П.А. Нагорный // Сб. Физика и химия твердого тела (труды III Международного симпозиума ФХТТ), Благовещенск, Россия. - 1991. - С.121-122
29. High pressure-high temperature influence on  $MeBa_2Cu_3O_{7.5}$  (Me=La, Nd, Sm, Eu, Gd) superconductors/ P. S. Kisly, V.S. Melnikov, T. A. Prikhna et al. // Abstr. European Conference on Applied Superconductivity EUCAS-93, Oct. 4-8, 1993, Gottingen, Germany. - 1993. - P.134.
30. Electrophysical properties of Bi-based superconductors treated under high pressure-high temperature/ T.A. Prikhna, V.E. Moshchil, V.F. Solovjov et. al. // Abstr. European Ceramic Society Fourth Conference, Riccione, Italy, October 2-6, 1995.
31. Variations in electrophysical and mechanical properties of Bi-based superconductors treated under high pressure-high temperature conditions/ T. A. Prikhna, V. E. Moshchil, V. F. Solovjov et

- al./Abstr. 124 th TMS Annual Meeting and Exhibition, February 12-16, 1995, Las Vegas, Nevada, USA. - 1995. - P.205.
32. High pressure-high temperature synthesis of high density HTSC ceramics/T. A. Prikhna, V. E. Moshchil, V. S. Melnikov et al./Abstr. VIII Trilateral German-Russian-Ukrainian Seminar of High-Temperature Superconductivity, Lviv, Ukraine, September 6-9, 1995.
  33. Синтез (Sr, Ca)CuO<sub>2</sub>-сверхпроводящей фазы с "бесконечно-слоистой" структурой/В. С. Мельников, Т. А. Прихна, Н. А. Бакума и др./Тезисы Второй международной конференции "Материаловедение высокотемпературных сверхпроводников" 26-29 сентября 1995 г. г. Харьков. - 1995. - С.128.
  34. Прихна Т. А. Влияние высоких квазигидростатических давлений и температур на MeBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7,6</sub> (Me=Y, La, Nd, Sm, Eu, Gd) керамику//Тезисы Второй международной конференции "Материаловедение высокотемпературных сверхпроводников" 26-29 сентября 1995 г. г. Харьков. - 1995. - С. 64.
  35. Бесконечно-слоистое соединение Sr<sub>0,7</sub>Ca<sub>0,3</sub>CuO<sub>2</sub>: синтез и сверхпроводимость/А. Г. Попов, Н. А. Бакума, Т. А. Прихна и др./Тезисы Второй международной конференции "Материаловедение высокотемпературных сверхпроводников" 26-29 сентября 1995 г. г. Харьков. - 1995. - С.129.
  36. Structure and magnetic properties of high pressure/high temperature densified melt textured YBCO/W. Gawalek, T. Habisreuther, T. A. Prikhna et al./Abstr. IX Trilateral German-Russian Seminar on High Temperature Superconductivity, Gabelbach, Germany, September 22-25, 1996.
  37. High pressure/high temperature treatment of melt textured YBCO high temperature superconductors/ W. Gawalek, T. Prikhna, T.Habisreuther et al./Abstr. 21st International Conference on Low Temperature Physics, Prague, August 8-14, 1996. - 1996. P.353.
  38. High pressure-high temperature treatment of melt-textured YBCO and BPSCCO ceramics/T. Prikhna, V. Moshchil, P. Nagorny et.al//Abstr. IX Trilateral German-Russian Seminar on High Temperature Superconductivity, Gabelbach, Germany, September 22-25, 1996.
  39. Thermobaric effect on Me-123-Based (Me=Y, Nd) Ceramics/T. Prikhna, V.E. Moshchil, P.A. Nagorny et al./Abstr. X Trilateral German-Russian-Ukrainian Seminar of High Temperature

Superconductivity, Nizhny Novgorod Russia, 11-15 September 1997 - 1997. - P.141.

40. Thermobaric influence on melt textured YBCO/T.A. Prikhna, V.E. Moshchil, P.A. Nagorny et al.//Abstr. International Cryogenic Materials Conference (ICMS), Portland, Oregon, USA, July 27-August 1 1997.
41. High pressure/high temperature treatment of Melt Textured YBCO/ T. Prikhna et al. //1997 International Workshop on Superconductivity Co-Sponsored by ISTEK and MITS, Hawaii, June 15-18, 1997.

Пріхна Т.О. Наукові основи термобаричної обробки високотемпературної надпровідної кераміки. Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук. Спеціальність 05.02.01 - матеріалознавство в машинобудуванні (промисловість).- Інститут надтвердих матеріалів НАН України, Київ, 1997.

Захищаються наукові положення та результати дослідження закономірностей впливу високих тисків (0,5-6 ГПа) та температур (20-1500 °С) на структуру, фазовий склад, надпровідні та механічні властивості матеріалів на базі високотемпературних надпровідних сполук:  $MeBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  ( $Me=Y, La, Nd, Gd, Sm, Eu$ ),  $Sr_{1-x}Ca_xCuO_2$ ,  $(Bi,Pb)_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ ,  $(Bi,Pb)_2Sr_2Ca_1Cu_2O_{8+\delta}$ . Визначені оптимальні умови процесу термобаричної обробки, у яких відбувається поліпшення надпровідних властивостей, ущільнення матеріалів і майже теоретичних значень та істотне покращення механічних властивостей: мікротвердості, тріщиностійкості, модуля Юнга для керамік на основі  $(Bi,Pb)_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ , однофазної  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  та плавленої текстурованої на основі  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ; надання надпровідних властивостей без застосування золотих капсул матеріалу, номінальний склад якого  $Sr_{0,7}Ca_{0,3}CuO_x$ . Встановлені відмінності термічного високотемпературного розкладу фаз структурного типу Y123 в контакт з діоксидом цирконію, що відбувається через утворення структур з вмістом кисню більше семи атомів на формульну одиницю і що при подальшому нагріві розкладаються з утворенням нетрадиційних фаз.

Прихна Т.А. Научные основы термобарической обработки высокотемпературной сверхпроводящей керамики. Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.02.01 - материаловедение в машиностроении (промышленность). - Институт сверхтвердых материалов НАН Украины, Киев 1997.

Защищаются научные положения и результаты исследования закономерностей влияния высоких давлений (0,5 - 6 ГПа) и температур (20-1500 °С) на структуру, фазовый состав, сверхпроводящие и механические свойства материалов на базе высокотемпературных сверхпроводящих соединений:  $\text{MeBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (Me=Y, La, Nd, Gd, Sm, Eu),  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_2$ ,  $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ ,  $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ . Установлены оптимальные условия процесса термобарической обработки, в которых происходит улучшение сверхпроводящих свойств, уплотнение материалов почти до теоретических значений и существенное улучшение механических свойств: микротвердости, трещиностойкости, модуля Юнга для керамик на основе  $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ , однофазной  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  и плавленной текстурированной на основе  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , придание сверхпроводящих свойств без использования золотых капсул материалу, номинальный состав которого  $\text{Sr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{CuO}_x$ . Установлены отличия термического высокотемпературного разложения фаз структурного типа Y123 в контакте с диоксидом циркония, которое происходит через образование структур содержащих более семи атомов кислорода на формульную единицу и которые при дальнейшем нагреве распадаются с образованием нетрадиционных фаз.

Prikhna, T.A. Fundamentals of a thermobaric treatment of high-temperature superconducting ceramics. Manuscript.

Thesis for a Doctor's of Science (Engineering) degree in the 05.02.01 Speciality - Materials Science in Machine-Building (industry) - V.Bakul Institute for Superhard Materials of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev, 1997.

Defended are the theoretical concepts and results of investigations into the regularities of the high-pressure (0.5 - 6 GPa) and high-temperature (20 to 1500 °C) effects on the structures, phase compositions, superconducting and mechanical properties of materials on the basis of high-temperature superconducting compounds  $\text{MeBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (Me=Y, La, Nd, Gd, Sm, Eu),  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_2$ ,  $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ ,  $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ . Optimal conditions of

the thermobaric treatment have been specified which allow us to improve superconducting properties, increase the density almost to theoretical values and improve essentially mechanical characteristics like microhardness, fracture toughness, Young modulus of  $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$ -base,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$  uniphase and  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$  melt textured ceramics, as well as to impart superconducting properties to a material having a nominal composition of  $\text{Sr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CuO}_x$  without the use of golden capsules. Differences have been found in a thermal high-pressure decomposition of phases of the Y123 structure type in contact with zirconia, that occurs through a formation of structures which contain more than 7 oxygen atoms per formula unit and in further heating decompose to form unconventional phases.

*Apf*

УДК 621.372.6.01:621.372.6.01:621.372.6.01:621.372.6.01  
ВНИИЭТ, Москва, ул. Вавилова, д. 34, стр. 100  
Институт физики металлов РАН, Екатеринбург  
620042, ул. Амурская, 74  
Тел. 25-11-11



---

Підл. до друку 19.XI.97. Формат 60x90/16. Папір пис. № 1.  
Друк офс. Ум. друк. арк. 2,0. Ум. ф-відб. 2,0. Обл.-вид. арк. 1,8.  
Тираж 100 екз. Зам. № 100. Безплатно.

Інститут надтвердих матеріалів НАН України  
254074, Київ-74, вул. Автозаводська, 2

Ротапринт ІНМ НАН України

421901

AB 39.150

**AB 39.150**