

03;05.4;12
©1993**ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ
ГАЗОДИНАМИЧЕСКОГО МЕТОДА НАПЫЛЕНИЯ
В ПЛЕНОЧНОЙ ТЕХНОЛОГИИ $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$** *В.А.Варавин, Е.М.Гололобов, А.С.Масаковская,
Н.В.Беляева, И.П.Шумский, Д.М.Турцевич*

Наиболее реальной возможностью практического применения высокотемпературных сверхпроводников являются пленки из ВТСП материалов, которые могут быть использованы в различных устройствах: сверхпроводящие экраны, сквиды, различные ВТСП-элементы микросхем сверхпроводящей электроники и пр. Одним из методов получения сверхпроводящих пленок из ВТСП керамики является газодинамическое напыление, дающее возможность получать тонкие покрытия на большой поверхности. В процессе напыления при определенных скоростях газопорошковой смеси возможно влияние условий соударения частиц с подложкой на исходные параметры частиц (морфологию и размер, состояние их поверхности, наличие структурных дефектов и пр.), что характерно при механообработке порошка. Как показывают расчеты [1], наиболее существенные изменения происходят при сверхзвуковых скоростях встречи частиц с подложкой. Известно [2-4], что при механообработке порошка происходит его активация, оказывающая влияние на слабые связи в ВТСП, ответственные за свойства получаемых керамических материалов. В этой связи целью настоящей работы является исследование влияния газодинамической механообработки (ГДО) порошков $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, полученных твердофазным синтезом, на их свойства и свойства спеченной из него керамики [5].

Принцип действия используемой установки основан на формировании одиночной газопорошковой струи, направленной на подложку [2] (в нашем исследовании — кубический нитрид бора). Условие образования струи определяется с помощью параметра $P = P_0/P_n > 1$, где P_0 , P_n — давление газа в предсопловом объеме и магистрали, соответственно [6]. При некотором значении $P > P^*$ (для воздуха $P^* = 1.89$) скорость газа в наименьшем сечении сопла достигает скорости звука. При использовании в качестве энергоносителя воздуха сверхзвуковой поток будет иметь место при $P_0 > 2 \cdot 10^5$ Па.

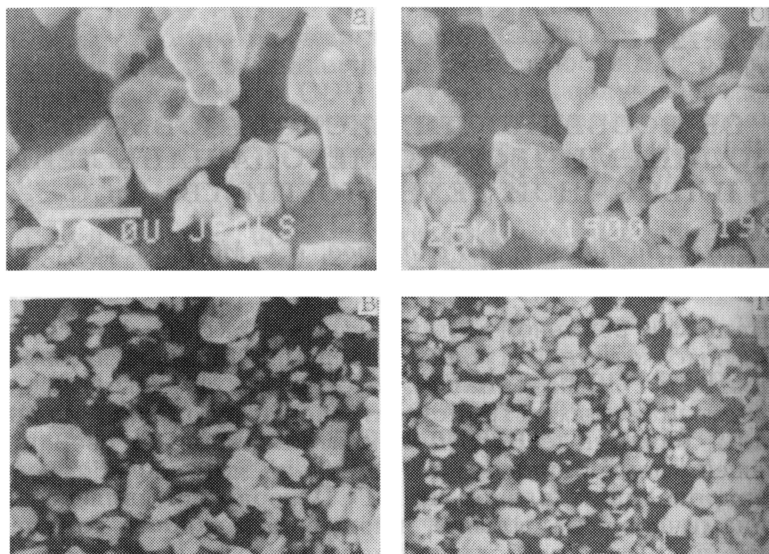


Рис. 1. Микрофотографии порошков состава 1:2:3, подвергнутых различному времени газодинамической обработки: а — 0 мин, б — 5 мин, в — 10 мин, г — 20 мин (x 1500).

Условия проведения ГДО приведены в таблицах 1-3. Дисперсность порошков в морфологию частиц, подвергнутых ГДО, определяли микроскопическим анализом с помощью электронного микроскопа Seols.

Динамика изменения гранулометрического состава порошка в зависимости от времени (t) ГДО представлена на рис. 1 и в табл. 2. Как видно из рисунка и таблицы после 10 мин обработки состав порошка приближается к микродисперсному с преимущественным размером частиц 1-5 мкм.

Идентификация состояния частиц осуществлялась методом рентгеновского фазового анализа (РФА) с помощью дифрактометра ДРОН-3 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение). Результаты РФА порошков, прошедших предварительную ГДО, показали сохранение четко выраженной кристаллической структуры соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Однако кроме сверхпроводящей орторомбической фазы 123 наблюдались примесные фазы. Основными примесными фазами во всех образцах порошковой керамики являлись BaCuO_2 и Y_2BaCuO_5 . Соотношение основных фаз оценивали по интегральной интенсивности наиболее сильных рентгеновских отражений J_i ; J_1 —

Таблица 1. Фракционный состав порошка $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (в %) в зависимости от режима обработки

Время обработки (t), мин	Угол атаки (α), град	Давление газа (P_0), Па	Фракционный состав, %				
			1-5, мкм	6-9, мкм	10-14, мкм	15-19, мкм	20-25, мкм
Без обраб.	-	-	15	45	20	15	5
5	45	$4 \cdot 10^5$	30	50	12	8	-
10	45	$4 \cdot 10^5$	92	6	2	-	-
20	45	$4 \cdot 10^5$	100	-	-	-	-
10	90	$2.5 \cdot 10^5$	88	3	9	-	-
10	90	$4 \cdot 10^5$	98	2	-	-	-

α — угол падения газопорошковой струи на экран.

Таблица 2. Фазовый состав и параметр решетки с порошка керамики $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ в зависимости от режима обработки

Время обработки (t), мин	Угол атаки (α), град.	Давление газа (P_0), Па	Соотношение основных фаз			$c, \text{Å}$
			J_1/J_3	J_2/J_3	$(J_1 + J_2)/J_3$	
Без обраб.	—	—	0.04	0.06	0.10	11.6790
5	45	$4 \cdot 10^5$	0.05	0.05	0.10	11.6772
10	45	$4 \cdot 10^5$	0.06	0.07	0.13	11.6730
20	45	$4 \cdot 10^5$	0.04	0.09	0.13	11.6904
10	90	$2.5 \cdot 10^5$	0.03	0.03	0.06	11.6772
10	90	$4 \cdot 10^5$	0.06	0.13	0.19	11.6772

фаза BaCuO_2 ($2\theta \cong 29.3^\circ$); J_2 — фаза Y_2BaCuO_5 ($2\theta \cong 30^\circ$); J_3 — фаза 123 ($2\theta \cong 33^\circ$). Относительное содержание примесных фаз BaCuO_2 и Y_2BaCuO_5 при $\alpha = 45^\circ$ практически не изменяется (табл. 2) хотя и появляется тенденция роста содержания Y_2BaCuO_5 . При $\alpha = 90^\circ$ ($P_0 = 4 \cdot 10^5$ Па) наблюдается существенное изменение содержания фаз: уменьшается относительное содержание фазы 123 при увеличении содержания Y_2BaCuO_5 . Наиболее вероятно, что такой характер изменения фазового состава связан с термодинамическим состоянием поверхности зерен и механохимической активацией остаточных реагентов. Изменение дисперсности порошка и микроискажения решетки кристаллитов должны отражаться на рентгеновских дифрактограммах. В соответствии с полученными дифрактограммами порошков, подвергнутых ГДО при $t = 5$ и 10 мин, ширина профилей (на $1/2$ их высоты) рефлексов $(006) + (002)$ для фазы 123 увеличивается на 20 %, при больших дозах ($t = 20$ мин) — до 40 %. Максимальный сдвиг дифракционных линий относительно их положения для исходного материала зафиксирован при обработке порошка $t = 20$ мин.

В значительной степени ГДО оказывает влияние на структурные параметры фазы 123, в частности, на параметр решетки c (табл. 2). Наблюдается немонотонное его изменение. Обычно при переходе из орторомбической ВТ-СП модификации $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ в тетрагональную наблюдается увеличение параметра c [7]. Здесь такая тенденция проявляется лишь при $t = 20$ мин. При $t = 5$ и 10 мин параметр c уменьшается. Оценка [8] величины x дает основание считать, что в исследуемой области ГДО порошков снижение содержания кислорода наблюдается лишь при $t = 20$ мин ($\alpha = 45^\circ$) и достигает значения 6.78. Такой результат, по-видимому, можно объяснить эмиссией кислорода. Так, в ряде работ [9,10] было обнаружено, что при приложении к образцу сверхпроводящей керамики состава YBaCuO сжимающей нагрузки наблюдается выделение кислорода. Сопоставление наших данных из рентгеновских исследований и морфологии частиц показывает, что разрушение материала при $t = 5$ и 10 мин происходит преимущественно по межкристаллитным связям. При этом лишь отдельные частицы, имеющие в исходном состоянии осколочную неравновесную форму, после обработки меняют свою морфологию (резкие очертания меняются на обкатанные, острые углы — на тупые). Дальнейший рост суммарной дозы вводимой энергии ($t = 20$ мин) сопровождается сколом по телу кристаллитов, приводящим к их раздроблению. На этом основании можно предположить, что при ГДО в течение до $t = 10$ мин

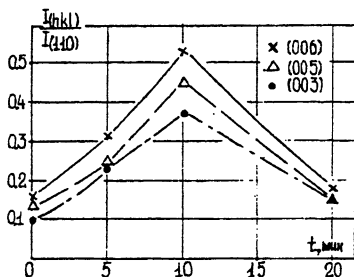


Рис. 2. Зависимость степени текстурированности спеченных образцов состава 1:2:3 от времени предварительной газодинамической обработки исходного порошка ($P_0 = 4 \cdot 10^5$ Па; $\alpha = 45^\circ$).

возможен лишь выход газов из микро- и макропор, захваченных из окружающей среды в процессе синтеза керамики. Доведение сжимающей нагрузки до разрушения зерен ($t = 20$ мин) с множественным их расколом вызывает более интенсивное выделение кислорода. При этом наиболее вероятный источник кислорода — механохимическая реакция, связанная с удалением кислорода из плоскостей и (или) цепей Cu-O.

Из порошков, подвергнутых газодинамической обработке, при давлении 500 МПа спрессованы таблетки диаметром 10 мм и толщиной 2 мм, которые потом спекались при 940°C в течение 4 часов в среде кислорода. На дифрактограммах спеченных образцов наблюдалась текстурированность в $(00l)$. Текстурированность оценивалась качественно по отношению интенсивностей дифракционных линий $(003) + (010)$, $(005) + (014)$ и $(006) + (020)$ к наиболее интенсивной линии $(110) + (113)$ фазы 123. На рис. 2 приведена зависимость степени текстурированности полученных таблеток от времени ГДО порошков при $P_0 = 4 \cdot 10^5$ Па и $\alpha = 45^\circ$. Как следует из рисунка, степень текстурированности керамики возрастает с увеличением времени обработки порошка и имеет максимум при $t = 10$ мин. Увеличение t до 20 мин сопровождается резким снижением текстурированности. При увеличении угла α ($\alpha = 90^\circ$) и (или) уменьшении давления газа ($P_0 = 2.5 \cdot 10^5$ Па) при ГДО степень текстурированности спеченных образцов уменьшается.

В табл. 3 приведены значения сопротивления ρ_{300} при $T = 300$ К, температуры перехода в сверхпроводящее состояние T_K^0 ($\rho = 0$) и ширины сверхпроводящего перехода ΔT_K , установленные резистивными измерениями, начало СП перехода $T_K^H(L)$, полученное из магнитных измерений, и плотности критического тока j_K , определенной из вольтамперных характеристик для образцов состава 123, спеченных

Таблица 3. Зависимость сверхпроводящих свойств спеченных керамических образцов $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ от условий обработки исходных порошков

Время обработ. (t), мин	Давление газа (P_0), Па	Угол атаки (α), град	ρ_{300} , Ом (300) К	T° , К ($\rho = 0$)	$T_K^a(L)$	$\Delta T_K(\rho)$	j_k ; А/см ²
Без обработ.	—	—	0.026	92.0	91.7	2.3	202
5	$4 \cdot 10^5$	45	0.036	93.0	92.6	1.2	180
10	$4 \cdot 10^5$	45	0.045	92.5	91.8	1.3	103
20	$4 \cdot 10^5$	45	0.050	91.2	91.2	1.6	50
10	$2.5 \cdot 10^5$	90	0.040	92.0	92.0	1.8	295
10	$4 \cdot 10^5$	90	0.047	91.8	91.5	1.9	161

из порошков, подвергнутых предварительной ГДО при различных условиях. Анализ экспериментальных данных показывает, что наилучшие сверхпроводящие параметры, кроме j_k , наблюдаются у образцов, полученных из порошков, обработанных при $t = 5$ и 10 мин, $\alpha = 45^\circ$ и $P = 4 \cdot 10^5$ Па. Уменьшение плотности критического тока с увеличением времени ГДО порошков при прочих одинаковых условиях можно, по-видимому, объяснить тем, что при сильном размельчении частичек увеличивается доля межзеренных границ, приводящих к повышению роли слабых связей и, как следствие этого, к уменьшению плотности критического тока. Таким образом, при газодинамическом напылении возможно совмещение процесса напыления порошкового покрытия с процессом подготовки порошкового материала по дисперсному составу и его химической активации.

Работа профинансирована Фондом фундаментальных исследований Беларуси.

Список литературы

- [1] Харламов Ю.А. // Физика и химия обработки материалов. 1983. № 3. С. 69–73.
- [2] Хайнике Г. Трибохимия. М.: Мир. 1987. 58 с.
- [3] Липсон А.Г., Петров С.В., Кузнецов В.А. и др. // Доклады АН СССР. 1989. Т. 306. № 6. С. 1409–1412.
- [4] Степаненко А.В., Варавин В.А., Любимов В.И., Масаковская А.С., Беляева Н.В., Гололобов Е.М. // СФХТ. 1990. Т. 3. № 7. С. 1536–1541.
- [5] Варавин В.А., Гололобов Е.М., Беляева Н.В., Масаковская А.С. и др. // Материалы I Межгосударственной конференции “Материаловедение ВТСП”, 5–9 апреля 1993, Харьков. Т. 2. С. 144–145.
- [6] Сизов А.М. Диспергирование расплавов сверхзвуковыми газовыми струями. М.: Металлургия, 1991. 184 с.
- [7] Yorgensen J.D., Beno M.A., Hinks D.G., et al. // Phys. Rev. B. 1987. V. 36. N. 7. P. 3608–3616.

- [8] Франк-Каменецкая О.В., Каминская Т.Н. // СФХТ. 1990. Т 2. N 2. С. 291-294.
- [9] Поздняков О.Ф., Юдин В.С., Редков Б.М., Мелех Б.Т. // ФТТ. 1990. Т. 32. N 5. С. 1356-1359.
- [10] Липсон А.Г., Саков Д.И., Кузнецов В.А., Громов В.В. // ФТТ. 1990. Т. 32. N 8. С. 2503-2505.

Институт физики твердого тела
и полупроводников АН Б,
Белорусская государственная
политехническая академия

Поступило в Редакцию
14 июля 1993 г.
