

05;12

## Ударопрочный высокотемпературный сверхпроводник

© Дж.Н. Анели, М.М. Болоташвили

Институт механики машин АН Грузии, Тбилиси

Поступило в Редакцию 21 декабря 1998 г.

Предложен и описан метод изготовления ВТСП керамики, позволяющий получать материал, обладающий повышенной ударной вязкостью и пониженной деградацией в атмосфере воздуха по сравнению с полученными другими методами.

В настоящее время из высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) наиболее основательно изучен класс материалов типа  $MeBa_2Cu_3O_{7-x}$ , где Me — металлы редкоземельной группы. Достаточно разнообразны методы их получения, оптимизированы их свойства. Однако зачастую общим недостатком таких ВТСП являются повышенная хрупкость и потеря сверхпроводящих свойств из-за воздействия на них атмосферных газов и влаги при хранении, что в некоторой степени ограничивает диапазон их практического применения.

В ряде работ с целью повышения механических свойств ВТСП были использованы высокомолекулярные соединения. Так, в работе [1] был предложен способ получения токонесущих тонких волокон из высоконаполненной стабилизированной суспензии сверхпроводящего керамического порошка  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  в водном растворе поливинилового спирта. Для стабилизации суспензий использовали полиэфиры оксиэтилена. Массовая доля сверхпроводящего (СП) порошка в волокнах составляла 93%. Полимерную часть волокон выжигали путем термообработки при 453–753 К, а спекание оставшихся оксидных частиц проводилось при 980°С в течение 5 min в токе кислорода. Полученные волокна обладали СП переходом вблизи 84 К, но характеризовались высокой хрупкостью. В работе [2] получение ВТСП осуществлялось путем прессования с добавлением в керамический порошок 0.02–0.05 m.u. органической массы пластификатора, повышающих эффективность перегруппировки частиц ВТСП керамики. Полученную массу подвергали прессованию в специальных формах. После формирования проводили спекание массы,

в результате получали ВТСП. Несмотря на определенные достоинства методов получения ВТСП с применением органических веществ [1,2], они характеризуются рядом недостатков, главным из которых является сравнительно низкая ударная вязкость. Кроме того, эти материалы меняют свойства при воздействии на них водяных паров и углекислого газа.

С целью повышения удельной ударной вязкости и предотвращения возможности деградации материала в атмосферных условиях, нами разработан метод двухстадийного отжига смеси, состоящей из известного СП порошка  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  и таких органических высокомолекулярных соединений, как кремнийорганический лак марки КО-812, диановая эпоксидная смола марки ЭД-20 и фенолформальдегидная смола (ФФС). Образцы ВТСП получали нижеописанным способом.

Взятые в массовых частях в указанном в таблице соотношении высокомолекулярные соединения тщательно перемешивали в ацетоне, а затем добавляли порошок  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ . Смесь еще раз перемешивали и высушивали при комнатной температуре и атмосферном давлении в течение двух часов. Сухую смесь помещали в стальную прессформу требуемого размера и выдерживали в течение 1 h при давлении 100 МПа при повышении температуры до 353–393 К. По истечении 1 h образцы извлекали из прессформы и помещали в термостат для отжига в вакууме. Нагревание образцов проводили постепенно в целях предотвращения растрескивания образцов от теплового удара. Отжиг проводили в течение 2 h при 973 К в вакууме с нижним пределом 10 кПа, после чего печь отключали и образцы остывали вместе с печью в течение двух часов. Образцы извлекали из термостата через 16–18 h и помещали в муфельную печь для отжига при 1223 К в атмосфере кислорода в течение 4 h. Образцы охлаждались вместе с печью в течение 20–24 h. Полученные таким образом материалы характеризуются повышенной ударной вязкостью, значения которой приведены в таблице.

Согласно табличным данным, включение в технологический цикл получения ВТСП типа  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  лестничного олигомера полиметилсилсесквиоксана в сочетании с эпоксидной и фенолформальдегидными смолами в определенном соотношении позволяет получить ВТСП с повышенным значением ударной вязкости вообще. В частности, эта величина возрастает почти на порядок, если при этом смесь содержит компоненты  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ , КО-812, ЭД-20 + ФФС, в соотношении 90.0/7.0/3.0.

Состав (м. у.) и удельная ударная вязкость новых ВТСП

№	$YBa_2Cu_3O_{7-x}$	КО-812	ЭД-20/ФФС 65/35	Удельная ударная вязкость $kgf \cdot m/cm^2$
1	98.5	135	0.15	0.18
2	98.5	1.05	0.45	0.27
3	98.5	0.75	0.75	0.23
4	95.0	4.5	0.5	0.57
5	95.0	3.5	1.5	0.81
6	95.0	2.5	2.5	0.71
7	90.0	9.0	1.0	0.70
8	90.0	7.0	3.0	0.93
9	90.0	5.0	5.0	0.82
10	100	0	0	0.1

Объяснение полученных экспериментальных результатов прежде всего нужно искать в особенностях формирования конечной структуры, обусловленной не только подбором компонентов исходных смесей, но и режимом термообработки.

Сравнение электрофизических характеристик чистого  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  и полученного нами на его основе композита показывает, что температуры СП перехода у обоих материалов совпадают (83 К). Следовательно, можно заключить, что структуры, обеспечивающие СП состояния как у чистого СП, так и композита, одинаковые.

В таком случае одним из возможных вариантов строения композита нами представляется структура, состоящая из известной структуры ВТСП керамики  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  [2] в сочетании с каркасом из атомов Si, C, O, образованным после высокотемпературного отжига применяемых нами высокомолекулярных соединений в отмеченных выше условиях.

Ранее [3] было показано, что термообработка этих же высокомолекулярных соединений в аналогичных условиях приводит к образованию прочного молекулярного каркаса, построенного из оставшихся после отжига химически связанных друг с другом атомов кремния, углерода и кислорода. В частности, было показано, что после пиролиза полиметилсилсесквиоксана образуется кубическая структура с ребром из связей Si–O–Si, а пиролиз фенолформальдегидной и эпоксидной смол приводит к образованию графитоподобных структур.

Наличие такого каркаса, вероятно, способствует уменьшению трещинообразования и, следовательно, повышению прочностных свойств и монолитности всего композиционного ВТСП материала.

С другой стороны, уменьшение количества трещин и различных структурных дефектов, через которые могут диффундировать газы, очевидно, является причиной повышенной устойчивости композита в среде атмосферных газов при хранении образцов на воздухе в течение не менее одного года.

Следует отметить, что применение технологии получения ВТСП с включением высокомолекулярных соединений позволяет получить образцы крупных размеров.

## Список литературы

- [1] *Грабой И.Э., Кауль Ю.Г.* // Итоги науки и техники. (Химия твердого тела). 1989. Т. 6. С. 144.
- [2] *Высокотемпературные сверхпроводники* / Под ред. Д. Нелсона и М. Уитингема. М.: Мир, 1988. 280 с.
- [3] *Anneli J.N., Khananashvili L.M., Zaikov G.E.* Structuring and Conductivity of Polymer Composites. New York: Nova Sci. Publ., 1998. P. 185.