

О.Г.Резницких, О.В.Сивцова, А.С.Борухович,  
Б.М.Смоляк, В.Г.Бамбуров

## ПОЛУЧЕНИЕ СИЛЬНОТОЧНОЙ $YBa_2Cu_3O_x$ КЕРАМИКИ И ИССЛЕДОВАНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ ЕЕ МАГНИТНОЙ ЛЕВИТАЦИИ

Для практического использования явления высокотемпературной сверхпроводимости остаются актуальными поиск и разработка путей синтеза керамических ВТСП материалов с высокими значениями критического тока,  $J_c$ , стабильной макроструктурой и устойчивыми свойствами в изделиях. Такой поиск осуществляется как при создании новых материалов, так и при разработке методов их синтеза, позволяющих достичь желаемых силовых характеристик. Так, одним из широко применяемых методов получения высокопрочной ВТСП - керамики на основе  $YBa_2Cu_3O_x$  (Y123) является использование расплавных технологий (MTG, QMG), позволяющих достигнуть значений  $J_c > 10^4$  А/см<sup>2</sup> при  $T=77$ К и  $H=0,5$  Тл при наличии текстурированности образцов [1,2].

Известно, что введение при синтезе легирующих добавок (например  $Y_2BaCuO_5$  (Y211) [2], Ag [3,4], Zr [5,6]) способствует улучшению прочностных характеристик, формированию зерен и межзеренных границ фазы  $YBa_2Cu_3O_x$  (Y123), увеличению поверхности контакта зерен, текстурированности кристаллической структуры и, как следствие этого, увеличению транспортного критического тока.

Тем не менее, несмотря на достигнутые высокие результаты в этом направлении, получение устойчивых и воспроизводимых данных остается проблематичным [2]. Сказывается многогранность задачи и множество технологических параметров, требующих контроля: подготовка шихты, способы легирования, температура отжигов, продолжительность и скорость различных этапов процесса синтеза.

Целями данного исследования являлись изучение макроструктуры образцов, синтезированных MTG-методом на основе Y123, установление воспроизводимого технологическо-

го режима обработки материала, в результате которого получается керамика со стабильными и высокими критическими параметрами, а также изучение возможности практической реализации полученной керамики в качестве магнитных подвесов, для чего исследовалась устойчивость магнитной левитации образцов при воздействии переменного магнитного поля.

### *Синтез и аттестация Y123 керамики*

В ходе исследования были синтезированы методом m-MTG три серии образцов с различным процентным содержанием компонентов (таблица). Исходными материалами для данной работы являлись предварительно синтезированные по керамической технологии из оксидов металлов  $Y_2O_3$ ,  $CuO$ ,  $ZrO_2$  и карбоната бария  $BaCO_3$  порошки фаз  $YBa_2Cu_3O_x$ ,  $Y_2BaCuO_5$ ,  $BaZrO_3$ , а также  $Ag_2O$ ,  $ZrO_2$ . Размер частиц порошков составлял 5-50 мкм. Их смеси перетирались в агатовой ступке и прессовались в штабики размером  $3 \times 3 \times 10$  мм<sup>3</sup> или таблетки диаметром  $7 \div 12$  мм. Подготовленные таким образом "сырые" образцы подвергались предварительному отжигу при температуре 920°С в течение 7 - 9 ч. Дальнейший синтез проводился по режимам m-MTG технологии. Этот процесс можно условно разбить на четыре стадии:

I - быстрый нагрев образцов до температуры 1100°С с образованием перитектического расплава, выдержка при этой температуре в течение 0,5 ч и быстрое охлаждение до 1030°С;

II - формирование упорядоченной структуры материала при медленном охлаждении образцов со скоростью  $V=1^\circ/ч$  до  $T = 900^\circ C$ ;

III - охлаждение со скоростью  $V=50^\circ/ч$  до  $T = 600^\circ C$ ;

IV - выдержка при этой температуре в течение 3 - 5 ч и последующее охлаждение с печью до комнатной температуры.

Составы образцов и значения их критических токов

№ серии	Состав шихты	$j_c, \text{A/cm}^2$
1	Y123+2%(Y211)+5%(Ag <sub>2</sub> O)	$2,7 \times 10^3$ ; 810 *
	Y123+6%(Y211)+15%(Ag <sub>2</sub> O)	$2,6 \times 10^3$ ; 845 *
	Y123+6%(Y211)+5%(Ag <sub>2</sub> O)	$5,6 \times 10^3$ ; 245 *
	Y123+25%(ZrO <sub>2</sub> )+5%(Ag <sub>2</sub> O)	$3,8 \times 10^3$ ; 317 *
2	Y123+3%(Ag <sub>2</sub> O)	$3 \times 10^3$
	Y123+5%(Ag <sub>2</sub> O)	$1,9 \times 10^3$
	Y123+7%(Ag <sub>2</sub> O)	$6,7 \times 10^3$
	Y123+10%(Ag <sub>2</sub> O)	$3,7 \times 10^3$
	Y123+15%(Ag <sub>2</sub> O)	$4,5 \times 10^3$
3	Y123+25%(BaZrO <sub>3</sub> )	$2,9 \times 10^3$
	Y123+20%(BaZrO <sub>3</sub> )	$8 \times 10^3$
	Y123+15%(BaZrO <sub>3</sub> )	$> 10^4$
	Y123+10%(BaZrO <sub>3</sub> )	$8,5 \times 10^3$
	Y123+5%(BaZrO <sub>3</sub> )	$3,6 \times 10^3$
	Y123	$3 \times 10^3$
4**	Y123+25%(ZrO <sub>2</sub> )	833
	Y123+5%(ZrO <sub>2</sub> )	60

\* Измерения проведены повторно через год после хранения образцов.

\*\* Обычный керамический синтез.

Стадии III - IV обеспечивают необходимые квазихимические условия формирования окончательного габитуса и профиля границ кристаллитов, равномерного распределения диэлектрических прослоек по границам кристаллитов при посткристаллизационном отжиге образцов [2].

Процесс охлаждения, начиная с температуры 850°С, проводился в атмосфере кислорода. Дополнительное насыщение образцов кислородом и их гомогенизация происходили при окончательном отжиге в атмосфере O<sub>2</sub> при температуре 450°С в течение 24 ч.

Аттестация полученных образцов выполнялась методами рентгенофазового анализа и электронной микроскопии.

Анализ порошковых рентгенограмм свидетельствовал о неоднородном составе материалов. Полученная МТГ-керамика имела фазовый состав, соответствующий исходным керамическим составляющим с небольшим перераспределением процентного содержания фаз (появление небольших количеств <5% CuO и Y211 фаз). Исключение составляли образцы первой серии с легирующей добавкой ZrO<sub>2</sub>. В этом случае отмечалось образование в качестве дополнительной фазы цирконата бария BaZrO<sub>3</sub>, как и в ранее выполненных исследованиях [5,6]. Процесс диффузного взаимодействия на границе фаз ZrO<sub>2</sub> и Y123 ведет к образованию ряда твердых растворов на основе BaZrO<sub>3</sub>, CuO, BaCuO<sub>2</sub> [6]. При этом отсутствует химическое взаимодействие при направленной кристаллизации между фазами BaZrO<sub>3</sub> и Y123 [7]. На основании данных по электронной микроскопии поверхности образцов Y123 можно судить о равномерном распределении в них областей с преимущественным содержанием Ba, Y, Cu в матрице Y123.

Особый интерес представляет макроструктура полученных керамик, а именно образование плоскостей легкого скола в образцах при механическом воздействии на них. Плоскости скола параллельны друг другу на всем протяжении образцов и составляют угол ~ 45° с их поверхностью. У образцов составов Y123 и Y123+BaZrO<sub>3</sub> сколы представляют собой ровную блестящую поверхность. Вид рентгеновской дифракционной картины с поверхностью скола показывает преимущественную ориентацию их в плоскости (001). Послойное исследование структуры позволяет сделать вывод о наличии текстуры в материале, причем текстура образована плоскопараллельно упакованными пластинчатыми кристаллитами фазы Y123, линейный размер поверхности которых составляет от 10÷20 мкм до 50÷100 мкм, толщина - 0,5÷1 мкм.

Образцы состава Y123+Ag<sub>2</sub>O имели менее выраженную текстуру. При этом текстурированы описанным выше способом лишь отдельные блоки в них, которые разориентированы относительно друг друга, хотя в целом ориентация усреднен-

ного положения скола относительно поверхности образца аналогична вышеназванным составам.

Измерение транспортных критических токов материала выполнялось по четырехконтактной схеме на импульсном токе. Образцы преимущественно имели форму гантели с поперечным сечением сужения  $0,02\text{см}^2$  [8]. Контакты изготавливались ультразвуковой пайкой индием. Результаты этих измерений представлены в таблице. Видно, что почти на всех образцах при 77К значение критического тока  $J_c > 10^3\text{А/см}^2$ . Следует отметить, что данные материалы с упорядоченной структурой и высоким значением  $J_c$  характеризуются устойчивостью критических параметров во внешнем магнитном поле: для образца Y123  $J_c = 1,7 \times 10^4\text{А/см}^2$  при  $H=0$  и  $7,8 \times 10^3\text{А/см}^2$  при  $H=1,5\text{Тл}$ ;  $T=77\text{К}$ . Важным качеством синтезированных материалов является временная устойчивость их критических параметров. Промежуток времени между измерениями составлял 1 год. Хотя и наблюдалось уменьшение значения критического тока в  $3\div 10$  раз (в первой серии образцов), тем не менее отмечено, что чем выше первоначально измеренное значение их  $J_c$ , тем меньше его уменьшение со временем, т.е. тем стабильнее указанное качество керамик.

Из вышесказанного следует, что проведение m-MTG процесса синтеза сложнoleгированных ВТСП материалов в описанных условиях обеспечивает высокую степень текстурированности керамик и значительную величину их транспортно-критического тока.

### *Исследование устойчивости магнитной левитации*

Одной из возможных областей применения ВТСП-керамики с высокой токонесящей способностью является магнитная левитация (магнитный подвес). В настоящее время предложен целый ряд устройств, в которых используется явление левитации сверхпроводников: накопители механической энергии и высокоскоростные роторы [9,10], бесконтактные транспортные системы [11]. Центральное место в исследовании работоспособности этих устройств занимают вопро-

сы устойчивости магнитной левитации. Левитация устойчива, если возмущения в системе не приводят к изменению расстояния между сверхпроводником и магнитом, т.е. сохраняется уровень магнитного подвеса. Как правило, источником возмущений в такой системе являются переменные и пульсирующие внешние магнитные поля и вибрации в системе “магнит - сверхпроводник”. Так, в работе [12] наблюдался дрейф (“сползание” с точки подвеса) образцов керамики состава Y123, полученной обычным способом твердофазного синтеза, в условиях наложения слабого переменного магнитного поля и при вибрации магнита. В [13] исследовалась устойчивость осциллиций образцов из текстурированной MTG-керамики Y123, где также отмечалось снижение высоты левитации образцов над магнитом. В настоящей работе исследован эффект резонансной раскачки и срыва переменным магнитным полем образцов, синтезированных в данной работе, левитирующих под магнитом.

Для исследования левитации использовались хорошо текстурированные керамические образцы нескольких составов, обладавшие достаточно высокими и стабильными во времени критическими параметрами, - образцы серии 3 (см. таблицу). Схема испытаний сводилась к следующему. Дисковый образец диаметром 7 мм и толщиной 3 мм и такой же формы SmCo - магнит диаметром 15 мм и толщиной 5 мм помещали в откачиваемую стеклянную трубку, которую погружали в жидкий азот. Магнитный подвес осуществлялся так: магнит подносили на определенное расстояние к образцу, лежащему на дне трубки, и поднимали вверх, увлекая образец так, что поле В магнита было перпендикулярно плоскости образца, который зависал на расстоянии  $h$  от магнита. После этого включали катушку, создающую в точке подвеса переменное магнитное поле с индукцией  $b = b_0 \sin 2\pi ft$  ( $b \parallel B$ ).

Наложение переменного поля вызывало колебания образца. Если  $b_0$  было меньше некоторой величины  $b_{\min}$ , колебания носили стационарный характер во всем диапазоне исследованных частот  $f = (1 \div 800)$  Гц и уровень подвеса  $h$  сохранялся. В этом случае зависимость амплитуды колебаний образца

от частоты поля имела стандартный вид резонансной кривой с вязким трением в системе. При  $b_0 = b_{\min}$  колебания вблизи резонансной частоты  $f_0$  становились неустойчивыми и образец срывался с уровня подвеса, падая вниз под действием силы тяжести. При  $b_0 > b_{\min}$  образец срывался в интервале частот  $f_{c1} \leq f \leq f_{c2}$ , где  $f_{c1}$  и  $f_{c2}$  - нижняя и верхняя частоты срыва, причем  $f_{c1} < f_0 < f_{c2}$ . При подходе к указанному интервалу снизу амплитуда колебаний перед срывом сильно возрастала. На высокой частоте (при  $f > f_0$ ) образец срывался без заметной амплитудной раскочки при возрастании переменного поля до некоторого критического значения  $b_0 = b_c$ .

Развитие неустойчивости левитации при воздействии переменного магнитного поля связано с проникновением переменного поля в образец и срывом вихрей магнитного потока с центров пиннинга в нем. Падение образца должно происходить в момент, когда амплитуда изменения поля на границе образца достигнет критической величины  $\Delta B_c$ , при которой возмущение решетки вихрей проникнет до центра образца и вихри будут сорваны во всем его объеме. Указанная амплитуда должна быть порядка величины полного проникновения поля в образец, т.е.

$$\Delta B_c \cong \mu_0 J_c R(1 - D), \quad (1)$$

где  $D$  - коэффициент размагничивания образца.

Однако в случае левитирующего образца изменение внешнего поля не равно изменению поля на границе образца. Как только внешнее поле начнет отличаться от  $B_0$ , на образец начинает действовать сила  $F$ , перемещая его в точку, где сумма полей  $B + b_0 \sin 2\pi ft = B_0$ . Образец "отслеживает" поле  $B_0$ , совершая колебания с амплитудой  $A = b_0 / (\partial B / \partial x)$ . Но точное "отслеживание" происходит лишь на низкой частоте поля. С увеличением частоты образец в силу инерции не успевает за изменением внешнего поля и смещается относительно отслеживаемого уровня в область поля  $B + b = B_1 \neq B_0$ . В результате этого поле на границе образца изменяется на величину  $\Delta B = B_1 - B_0 = x_1 \partial B / \partial x$ , где  $x_1$  - смещение образца. При стационарных колебаниях смещение имеет периодический характер:  $x_1 = a \sin(2\pi ft + \varphi)$  и происходит под действием силы

тяжести образца, приводящей к смещению положения его равновесия, вокруг которого происходят колебания образца с амплитудой  $a$  (сила тяжести создает постоянную нагрузку на вихри, которые удерживаются силами пиннинга). Срыв образца с уровня подвеса произойдет в случае, когда суммарное смещение станет равным критическому:

$$x_c = a + x_g, \quad (2)$$

где  $x_g$  - постоянное смещение образца под действием силы тяжести.

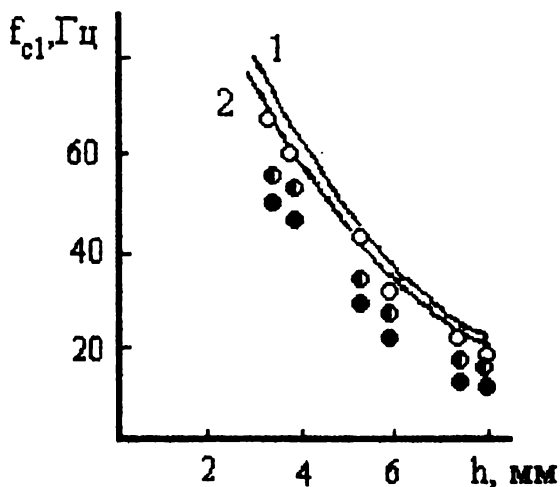
В приближении линейности этих колебаний из уравнения движения можно следующим образом определить нижнюю и верхнюю границы частот колебаний срыва образца [14]:

$$f_{c1,2} = \frac{f_0}{\sqrt{1 \pm \frac{b_0}{\Delta B_c (1 - \beta)}}}, \quad (3)$$

где  $\beta = mg/F_{\max}$ ,  $F_{\max} = (1/3)RVJ_c \partial B / \partial x$ . (Для развития неустойчивости амплитуда  $b_0$  должна превышать некоторую минимальную величину  $b_{\min}$ , определяемую потерями в образце. Пренебрегая ими, мы тем самым полагаем, что  $b_{\min} = 0$ , т.е. соотношение (3) справедливо для  $b_0 > b_{\min}$ .)

На рисунке приведены результаты опыта и расчетные зависимости нижней частоты срыва  $f_{c1}$  от уровня подвеса при  $b_0 \gg b_{\min}$  для таблетки, обладавшей следующими параметрами:  $R = 3,5$  мм,  $d = 3$  мм,  $m = 0,65$  г,  $J_c \cong 10^3$  А/см<sup>2</sup> при  $T = 77$  К (измерено по намагниченности). Расчет  $f_{c1}(h)$  выполнен для случая, когда зависимость от  $h$  входит в  $f_0$  (3) через градиент поля. Измеренная экспериментально зависимость  $(\partial B / \partial x)(h)$  хорошо аппроксимировалась для  $h \geq 2$  мм выражением  $\partial B / \partial x = 40 \exp[-(h-2)/\alpha]$  Тл/м, где  $\alpha = (15/4)$  мм, и которое было использовано при расчете. Некоторое превышение расчетных значений  $f_{c1}$  над опытными данными, возможно, связано с тем, что срыв образца может происходить при величине поля  $\Delta B_c$  меньшей, чем величина поля полного проникновения в образец. Из рисунка и соотношения (3) можно видеть, что с увеличением  $b_0$  частота срыва  $f_{c1}$  уменьшается, но эта





Зависимость нижней частоты срыва от уровня подвеса образца. Эксперимент: O -  $b_o=0,6$  мТл, ● - 1,5 мТл, ● - 3 мТл;  
 расчет: 1 -  $b_o=0,6$  мТл, 2 - 3 мТл

зависимость достаточно слабая. Последнее связано с тем, что на низкой частоте меньше сила инерции, смещающая образец относительно уровня, где  $V=V_o$ . Поэтому даже при большом  $b_o$  изменение поля  $\Delta V$  на границе образца мало и срыва не будет до тех пор, пока частота поля не приблизится к области, в которой происходит резонансная раскачка образца. Напротив, на высокой частоте инерция велика и образец уже не может "отслеживать" поле  $V_o$ . В этом случае  $\Delta V \cong b_o$  и образец падает, когда амплитуда поля станет критической  $b_o=b_c$ . Таким образом, с увеличением амплитуды поля полуинтервал верхних частот срыва  $f_o < f < f_{c2}$  растет быстрее, чем нижний  $f_{c1} > f > f_o$  и при  $b_o = \Delta V_c(1-\beta)$   $f_{c2} \rightarrow \infty$ , т.е. срыв будет происходить на любой частоте  $f > f_o$ . Параметр  $\beta = mg/F_{\max}$  определяет запас устойчивости магнитной левитации. Если вес тела возрастает, то критическая амплитуда срыва уменьшается, а интервал частот срыва растет. При  $\beta=1$  левитация становится

неустойчивой на любой частоте и при сколь угодно малой амплитуде переменного магнитного поля.

Приносим свою благодарность нашим коллегам - сотрудникам технологической группы Н.Д.Жиляевой и Н.Д.Корякину за синтез и аттестацию образцов, а также Г.В.Ермакову и М.Б.Бабанову за содействие в изучении эффекта левитации.

### Литература

1. Жуков А.А. Критическая плотность тока //Физические свойства ВТСП: Тр. ИОФ РАН. 1991. Т.2. С. 262.
2. Гудилин Е.А., Олейников Н.Н.,Третьяков Ю.Д. Исследование кристаллизации сверхпроводящих иттрий-бариевых купратов из перитектических расплавов // Журн. неорганической химии. 1996. Т.41. С. 887.
3. Lee D.F., Chaud X., Salama K. Transport Current Density in Bulk Oriented-grained  $YBa_2Cu_3O_x$  / silver Composites // Physica. C. 1991. Vol.181. P. 81.
4. Васильева И.Г., Захарчук Н.Ф. Химическая неоднородность и сверхпроводящие свойства  $YBa_2Cu_{3-x}Ag_xO_y$  образцов // СФХТ. 1994. Т.7. С. 1269.
5. Бенько В.Ю., Батрак А.Г., Нечипоренко И.Н. Влияние условий синтеза на свойства ВТСП-керамик Zr-Y-Ba-Cu-O системы // СФХТ. 1992. Т.5. С. 927.
6. Ляшенко Л.П., Рогачев А.С., Ёшина О.Б.,Щербакова Л.Г., Якушева И.Г. Фазообразование в системе  $ZrO_2 - Y_2O_3 - BaO - CuO$  // СФХТ. 1993. Т.6. С.1722.
7. Zhang J.L.,Evetts J.E.  $BaZrO_3$  and  $BaHfO_3$ : Preparation, Properties and Compatibility with  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  // J.Mater. Sci.. 1994. Vol.29. P.778.
8. Волков П.В., Именитов А.Б., Круглов В.С., Черноплеков Н.А. Метрологические проблемы измерения токовых характеристик высокотемпературных сверхпроводников // СФХТ. 1994. Т.7. С.397.

9. Moon F.C., Chang P.Z. High-Speed Rotation of Magnets on High  $T_c$  Superconducting Bearings // *Appl.Phys.Lett.* 1990. Vol.56. P.397.
10. Weinberger B.R., Lynds L., Hull J.R. Magnetic Bearings Using High-Temperature Superconductors: Some Practical Considerations // *Supercond. Sci. Technol.* 1990. Vol.3. P.381.
11. Wolfshtein D., Seidel T.E., Johnson D.W., Rhodes W.W. A Superconducting Magnetic Levitation Device for the Transport of Light Payloads // *J.Superconductivity.* 1989. Vol.2. P.211.
12. Terentiev A.N., Kuznetsov A.A. Drift of levitated YBCO Superconductor Induced by Both a Variable Magnetic Field and a Vibration // *Physica. C.* 1992. Vol.195. P.41.
13. Postrekhin E.V., Koscheeva S.N., Zhou L.W. Oscillation Stability of Levitated HTSC in Inhomogeneous Magnetic Field // *Physica. C.* 1995. Vol.248. P.311.
14. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Механика.* М.: Наука, 1973.