

Механизмы образования ВТСП и проникновения серебра в керамику композитов Bi,Pb-2223/Ag

Е.П. Романов, Ю.В. Блинова, С.В. Сударева, Т.П. Криницина
Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург
И.И. Акимов
ВНИИИМ им.ак. А.А. Бочвара, Москва

Согласно литературным данным, образование из прекурсоров (оксиды + фаза 2212) сверхпроводящей фазы 2223 в композитах Bi,Pb-2223/Ag осуществляется по следующей схеме. Сначала при достижении определенной температуры, близкой к температуре синтеза, по границам прекурсора происходит образование жидкой фазы эвтектического типа. Затем в этой жидкости растворяется прекурсор, в том числе и фаза 2212, и уже из жидкости формируются пластины фазы 2223. Этот механизм имеет хорошее экспериментальное подтверждение с помощью метода рентгенографии и сканирующей микроскопии [1,2].

Однако в работе [3] методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) обнаружено, что образование фазы 2223 может происходить и путем внедрения слоев Cu-O Ca-O в решетку фазы 2212 (диффузионный механизм), хотя отмечается, что это наблюдалось редко. Поэтому использование ПЭМ было бы полезно для получения полной информации о возможных механизмах образования фазы 2223.

В настоящей работе установлено существование двух механизмов образования фазы 2223: жидкостного и диффузионного (твердофазная диффузия и диффузия в присутствии жидкой фазы). С помощью ПЭМ обнаружены остатки бывших жидких капель. По границам кристаллитов наблюдаются большие колонии из круглых частиц с размерами 200-1000Å (рис.1). Показано, что в основном это частицы фазы 2223, которые имеют такую же ориентацию, как основной кристалл. Это бывшие капли, которые не успели вращаться в этот кристалл.

Внутри колонии присутствуют также малые частицы Ag. Серебро растворяется в жидкой эвтектике, понижает ее температуру плавления и затем выделяется при затвердевании фазы 2223 либо в виде малых округлых частиц, либо в виде тонких оболочек около частиц фазы 2223 (рис.1, показано стрелками).

С помощью ПЭМ получено подтверждение диффузионного механизма образования фазы 2223. На ранних стадиях фазообразования неоднократно наблюдали непрерывный (диффузионных) фазовый переход 2212 → 2223. Малые пластинки фазы 2223 такой же ориентации, как матрица 2212, в большом количестве равномерно заполняли все пространство зерна (рис.2).

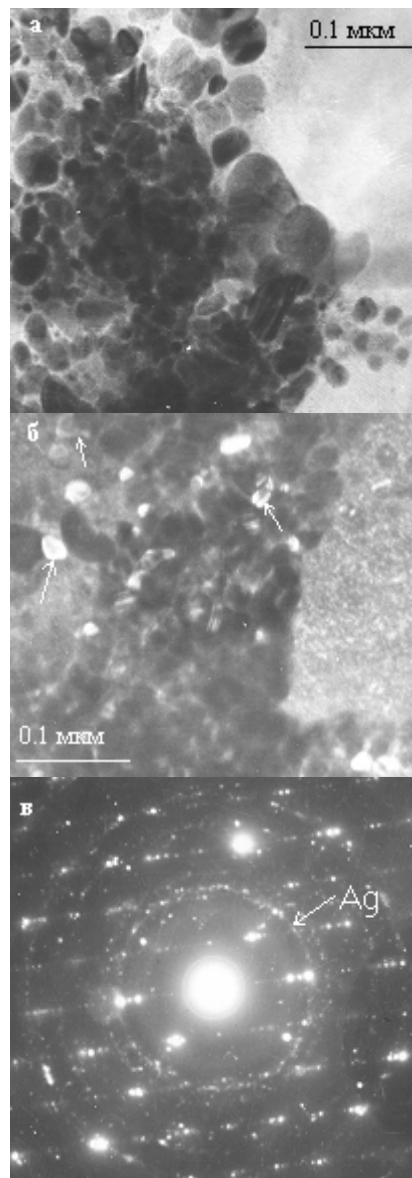


Рис.1: а – светлое поле, б – темное поле, в – электронограмма.

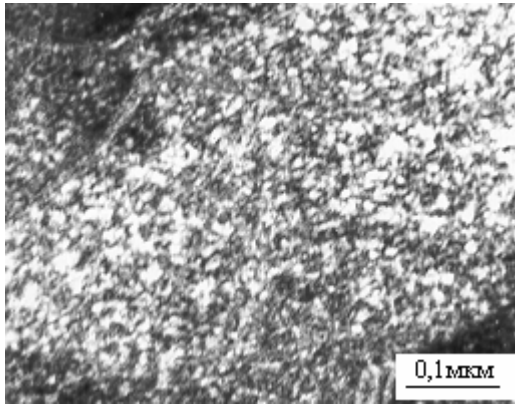


Рис.2

С помощью методов ПЭМ, Оже-спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, микроанализа показано, что Ag интенсивно проникает из Ag-оболочки в керамическую сердцевину с помощью двух механизмов: вдавливание пластичного Ag в пористую керамику во время механической обработки композита и диффузия (твердофазная и в присутствии жидкой эвтектики). В пользу первого механизма получен следующий экспериментальный факт. Выполнили легирование Ag-оболочки малыми добавками Ni+Y и Al+Zr. Это привело к значительному упрочнению (в 3-4 раза) Ag-оболочки и как следствие к сокращению проникновения Ag в керамику. В результате заметно повысилась устойчивость композита Bi,Pb-2223/Ag к термоциклированию в интервале температур 77-293К.

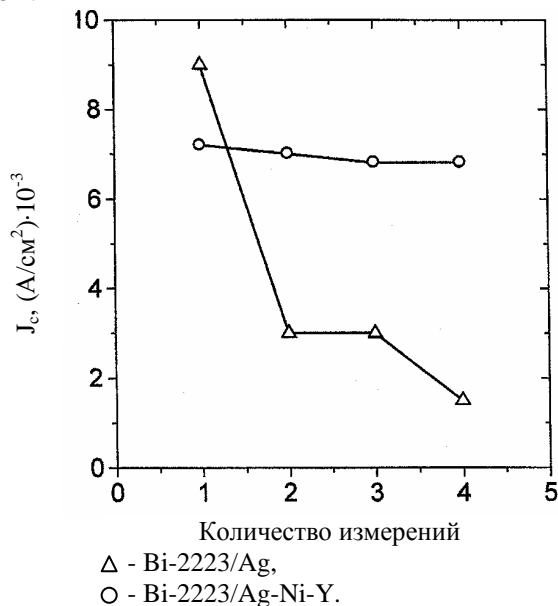


Рис.3

В нелегированных же композитах серебра в керамике больше; оно располагается в виде частиц по границам кристаллитов. За счет разности термических коэффициентов расширения Ag и керамики во время термоциклирования по границам кристалли-

тов возникают трещины, ухудшаются связи между кристаллитами, и критическая плотность тока композита падает (см. рис.3)

1. Morgan P.E.D., Housley R.M., Porter J.R. and Ratto J.J. Low level mobile liquid droplet mechanism allowing development of large platelets of high- T_c "Bi-2223" phase within a ceramic // *Physica C* – 1991 – v.176 – №1-3 – 279-284;

2. Maroni V.A., Teplitsky M., Rupich M.W. An environmental scanning electron microscope study of the Ag/Bi-2223 composite conductor from 25 to 840°C // *Physica C* – 1999 – v.313 – №3-4 – 169-174;

3. Grindatto D.P., Grivel J.C., Grasso G., Nissen H.U., Flukiger R. TEM Study Of The (Bi,Pb)₂Sr₂Ca₂Cu₃O_x Phase Formation In (Bi,Pb)₂Sr₂Ca₂Cu₃O_x Silver-Sheathed Tapes // *Physica C* – 1998 – v.298 – №1-2 – 41-48.