

8. Соболенко Т. М. Ударное сжатие малоуглеродистых сталей // ФГВ.— 1966.— 2, № 4.— С. 124—129.
9. Рыбаков А. П. Скорость звука в ударно-сжатых металлах // Акуст. журн.— 1968.— 14, № 1.— С. 141.
10. Костюков Н. А. Наклонное отражение ударных и детонационных волн в пористых средах: Дис. ... канд. физ.-мат. наук.— Новосибирск, 1978.— 138 с.
11. Дремин А. Н., Савров С. Д., Трофимов В. С. и др. Детонационные волны в конденсированных средах.— М.: Наука, 1970.
12. Ставер А. М., Костюков Н. А., Кузьмин Г. Е. Исследование течения за косой ударной волной при взрывном прессовании порошков // Обработка металлов взрывом: Материалы II Междунар. симп., Марианске Лазни, 9—12 окт. 1973.— Прага, 1974.— Т. 2.— С. 340—352.
13. Костюков Н. А. Особенности наклонного отражения от преград ударных волн в порошках // Динамика сплошной среды.— Новосибирск, 1977.— С. 54.— Вып. 29.
14. Костюков Н. А. Критерий усиления косой ударной волны с помощью слоя пористого вещества // ФГВ.— 1980.— 16, № 5.— С. 78—80.
15. Barker L. M. and Hollenbach R. E. Shock wave study of the phase transition on iron // J. Appl. Phys.— 1974.— 45, N 11.— P. 4872—4887.
16. Ананьин А. В., Дремин А. Н., Канель Г. И. Структура ударных волн и волн разрежения в железе // ФГВ.— 1973.— 9, № 3.— С. 437—443.
17. Тесленко Т. С. Изменение тонкой структуры стали после нагружения плоскими ударными волнами // ФГВ.— 1976.— 12, № 1.— С. 124—128.
18. Grigorian S. S., Kozorezov K. I., Nigmatulin R. I. et al. Non-steady shock waves in metals with phase transitions and hardening by explosion // Astronautica Acta.— 1972.— 17, N 4.— P. 405—419.

г. Новосибирск

Поступила в редакцию 11/IV 1990,  
после доработки — 1/VI 1990

УДК 621.7.044.2 : 621.762.4.01

О. Г. Епанчинцев, Д. П. Колесников, А. Е. Корнеев,  
В. Ф. Нестеренко, С. А. Першин, Г. А. Чесноков

## СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ СВЕРХПРОВОДЯЩЕЙ КЕРАМИКИ СОСТАВОВ $\text{Bi} - 4457$ И $(\text{Bi} - \text{Pb}) - 4457$ ПРИ ВЗРЫВНОМ КОМПАКТИРОВАНИИ

Проведены сравнительные исследования сверхпроводящих компактов  $\text{Bi} - 4457$  и  $(\text{Bi} - \text{Pb}) - 4457$ . Обнаружено дестабилизирующее влияние добавки свинца на сверхпроводимость и корреляция между перестройкой кристаллической решетки и сверхпроводящими свойствами при изменении давления детонации.

В [1] на образцах исходного состава  $\text{Bi}_1\text{Sr}_1\text{Ca}_1\text{Cu}_1\text{O}_{6-x}$  ( $\text{Bi} - 1112$ ) после взрывного компактирования (ВК) в цилиндрической геометрии при давлениях детонации  $p = 1,0 \div 4,7$  ГПа наблюдали понижение степени совершенства или частичную аморфизацию кристаллической структуры прессовок: рентгеновские дифрактограммы непосредственно после ВК содержали пики с пониженной интенсивностью и значительно уширенные по сравнению с таковыми для исходного порошка  $\text{Bi} - 1112$ . На дифрактограммах присутствовал слабый пик (002) при угле  $2\theta = 6^\circ$ , соответствующий сверхпроводящей фазе  $\text{Bi} - 2212$  с критической температурой сверхпроводимости  $T_c \approx 80$  К, который показывал аномальное увеличение интенсивности после термообработки. В состоянии после ВК при  $p = 1,0 \div 4,7$  ГПа сверхпроводящие переходы отсутствовали по данным измерений намагниченности при охлаждении вплоть до 65 К.

Цель данной работы — исследовать влияние ВК на структуру и сверхпроводящие характеристики образцов исходного состава  $\text{Bi}_4\text{Sr}_4\text{Ca}_5\text{Cu}_7\text{O}_{6-x}$  ( $\text{Bi} - 4457$ ) и  $(\text{Bi}_{3,2}\text{Pb}_{0,8}\text{Sr}_4\text{Ca}_5\text{Cu}_7\text{O}_{6-x})$  ( $(\text{Bi} - \text{Pb}) - 4457$ ). Добавка Pb обеспечивала стабилизацию высокотемпературной сверхпроводящей фазы  $\text{Bi} - 2223$  с  $T_c \approx 110$  К, присутствующей в ВТСП-керамике  $(\text{Bi} - \text{Pb}) - 4457$  в сопоставимых количествах с более низкотемпературной сверхпроводящей фазой  $\text{Bi} - 2212$ .

Исходные порошки  $\text{Bi} - 4457$  и  $(\text{Bi} - \text{Pb}) - 4457$  получали по керамической технологии на основе твердофазного синтеза. Рентгеноструктурный анализ выявил (рис. 1) присутствие в порошке  $\text{Bi} - 4457$  (а)

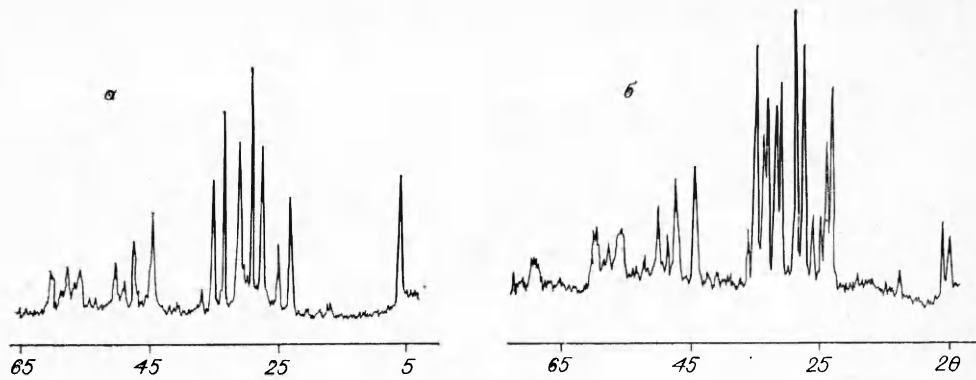


Рис. 1.

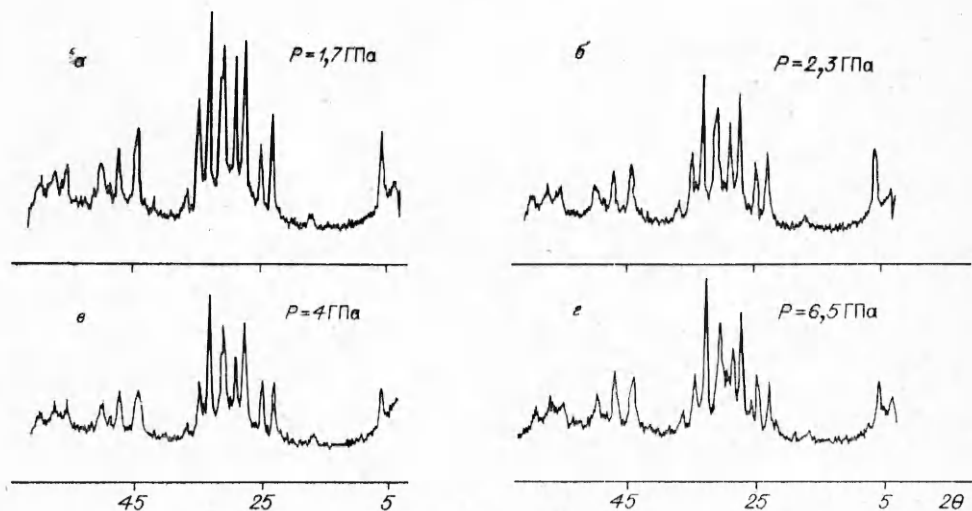


Рис. 2.

сверхпроводящей фазы  $\text{Bi} - 2212$  с периодом  $c = 30,6 \text{ \AA}$ , а в  $(\text{Bi} - \text{Pb}) - 4457$  (б) — двух сверхпроводящих фаз в сопоставимых количествах:  $\text{Bi} - 2212$  и  $\text{Bi} - 2223$  с  $c = 30,6$  и  $37,0 \text{ \AA}$  соответственно.

На кривой температурной зависимости магнитной восприимчивости  $\chi(T)$ , построенной для исходного порошка  $\text{Bi} - 4457$ , наблюдали сверхпроводящий переход с температурой начала  $T_{\text{н0}} \approx 85 \text{ K}$  (сверхпроводящая фаза  $\text{Bi} - 2212$ ), а для  $(\text{Bi} - \text{Pb}) - 4457$  сверхпроводящие переходы с  $T_{\text{н0}} \approx 110 \text{ K}$  ( $\text{Bi} - 2223$ ) и  $T_{\text{н0}} \approx 85 \text{ K}$  ( $\text{Bi} - 2212$ ).

Взрывное компактирование обоих порошков проводили, как и в [1], в цилиндрических медных ампулах диаметром 12 мм с толщиной стенки 1 мм, диаметром слоя ВВ 35 мм при  $p = 1,7 \div 6,5 \text{ ГПа}$ . Рентгеновские дифрактограммы прессовок обоих исходных составов ( $\text{Bi} - 4457$  и  $(\text{Bi} - \text{Pb}) - 4457$ ) содержали после ВК пики с пониженной интенсивностью и значительно уширенные по сравнению с пиками для исходного материала, что указывает на понижение степени совершенства кристаллической структуры прессовок, согласно данным [1] для прессовок исходных составов  $\text{Bi} - 1112$  и  $\text{Bi} - 2223$ , а также  $\text{Bi} - 2223$  с добавками  $\text{Pb}$  и  $\text{S}$  [2].

Для прессовок из  $\text{Bi} - 4457$  на рис. 2 заметно уменьшение интенсивности пиков при повышении  $p$  от 1,7 до 4,0 ГПа. При дальнейшем увеличении  $p$  до 6,5 ГПа интенсивность пиков изменялась слабо. Интенсивность пика  $I_{002}$  при  $2\theta \approx 6^\circ$  с повышением давления в интервале  $1,7 \div 4,0 \text{ ГПа}$  заметно понижалась, оставаясь, однако, существенно выше, чем для прессовок исходного состава  $\text{Bi} - 1112$  [1], причем для по-

следних величины  $I_{002}$  после ВК при  $P = 1,0$  и  $4,7$  ГПа различались между собой незначительно.

В отличие от прессовок  $\text{Vi} - 1112$ , для которых в состоянии после ВК сверхпроводящий переход отсутствовал [1], для  $\text{Vi} - 4457$  при всех значениях  $p$  ( $1,7 - 6,5$  ГПа) наблюдали по данным измерений температурной зависимости магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  сильно растянутый сверхпроводящий переход  $T_{K0} \simeq \simeq 85$  К. Ширина перехода, составляющая десятки градусов, заметно увеличивалась с повышением  $P$  от  $1,7$  до  $4,0$  ГПа, что согласуется с характером изменения дифрактограмм на рис. 2, *a-e*.

По кривым  $\chi(T)$  можно определить отношение общей амплитуды  $A$  сверхпроводящего перехода к массе  $m$  образца. Это отношение приблизительно пропорционально содержанию в образце сверхпроводящей фазы. На рис. 3 приведены зависимости  $A/m$  от давления детонации для  $\text{Vi} - 4457$  (кривая 1) и  $(\text{Vi} - \text{Pb}) - 4457$  (кривая 2). Данные, приведенные на рис. 3, показывают, что при повышении давления от  $1,7$  до  $2,3$  ГПа в прессовке исходного состава  $\text{Vi} - 4457$  резко снижается содержание сверхпроводящей фазы  $\text{Vi} - 2212$ , замедляющееся при дальнейшем увеличении  $p$ .

На кривых  $\chi(T)$ , построенных для компактов  $(\text{Vi} - \text{Pb}) - 4457$ , наблюдали последовательные сверхпроводящие переходы с  $T_{K0} \simeq 110$  и  $\simeq 85$  К при  $p = 1,7$  и  $2,3$  ГПа. При  $p = 4,0$  и  $6,5$  ГПа сверхпроводящие переходы отсутствовали. Между тем на всех дифрактограммах, построенных для  $(\text{Vi} - \text{Pb}) - 4457$  после ВК при  $p = 1,7 \div 6,5$  ГПа, присутствуют пики, соответствующие сверхпроводящим фазам  $\text{Vi} - 2212$  и  $\text{Vi} - 2223$  с  $c = 30,6$  и  $37,0$  Å соответственно, в частности близко расположенные пики (002) при  $2\theta \simeq 6^\circ$  ( $\text{Vi} - 2212$ ) и  $\simeq 5^\circ$  ( $\text{Vi} - 2223$ ). Кроме этих фаз обнаружено незначительное количество фазы, близкой по составу к  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ , происхождение которой недостаточно ясно. В интервалах  $p = 1,7 \div 2,3$  и  $4,0 \div 6,5$  ГПа с ростом  $p$  интенсивность пиков меняется незначительно, однако при давлении  $2,3 - 4,0$  ГПа отмечается сильное изменение их интенсивности (рис. 4).

Анализ дифрактограмм рис. 2 и 4 показал, что под влиянием давления детонации при ВК наряду с изменением степени совершенства кристаллической структуры сверхпроводящих фаз в прессовках проис-

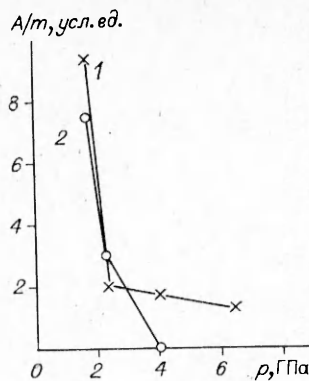


Рис. 3.

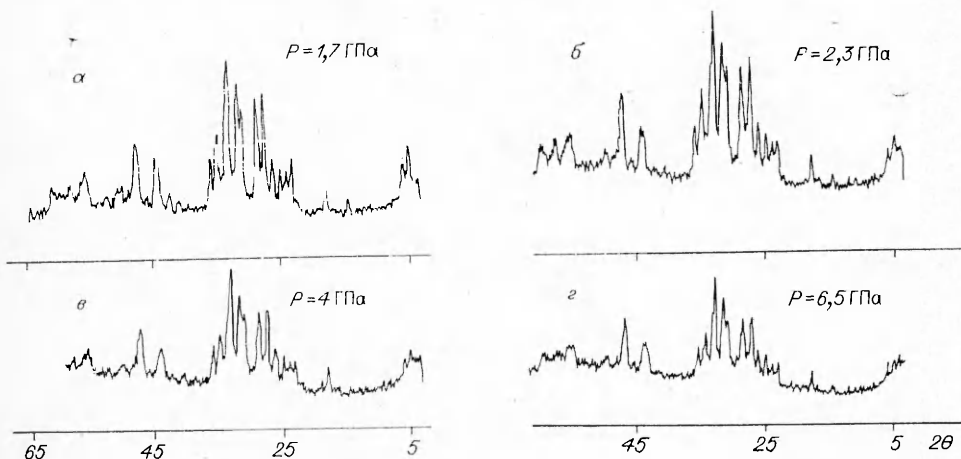


Рис. 4.

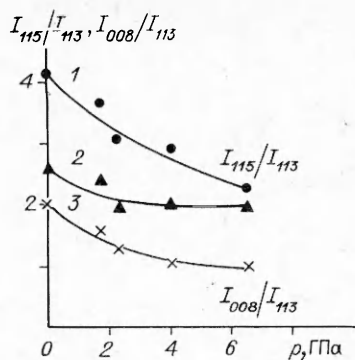


Рис. 5.

свинца. Так, с увеличением  $p$  до 6,5 ГПа для прессовок исходного состава  $\text{Bi} - 4457$  уменьшение величины  $I_{115}/I_{113}$  характеризуется, начиная с  $p = 4,0$  ГПа, тенденцией к насыщению на уровне  $I_{115}/I_{113} \approx 2,0$  (см. рис. 5, 2), тогда как для прессовок состава  $(\text{Bi} - \text{Pb}) - 4457$  тенденция к насыщению отсутствует, причем величина  $I_{115}/I_{113}$  изменяется в более широком диапазоне (кривая 1 на рис. 5). Наблюдаемые изменения свидетельствуют о существенной перестройке кристаллической решетки  $\text{Bi}$ -керамики при введении в ее состав свинца, следствием которой могут быть отмеченные выше расхождения данных магнитных и рентгеновских измерений.

В этой связи обращает на себя внимание качественное сходство между кривыми  $A/m = f(p)$  (см. рис 3, 1) и  $I_{115}/I_{113} = f(p)$  (см. рис. 5, 1) для прессовок исходного состава  $\text{Bi} - 4457$ . Монотонное падение отношения  $I_{115}/I_{113}$  с ростом  $p$  для прессовок  $(\text{Bi} - \text{Pb}) - 4457$  приводит на определенном этапе (при  $p > 2,3$  ГПа) к сильному изменению их структуры, при котором полностью исчезает сверхпроводимость  $\text{Bi}$ -керамики.

Результаты рентгеновских и магнитных измерений прессовок из ВТСП-керамики исходных составов  $\text{Bi} - 4457$  и  $(\text{Bi} - \text{Pb}) - 4457$  в сопоставлении с данными [4] для прессовок исходного состава  $\text{Bi} - 1112$  показали, что с увеличением давления от 1,0 до 6,5 ГПа значительно понижается степень совершенства кристаллической структуры прессовок и содержания в них сверхпроводящих фаз. Возможная причина расхождения данных магнитных и рентгеновских измерений о присутствии в прессовках сверхпроводящих фаз состоит в недостаточной чувствительности рентгеновского анализа к присутствию небольших количеств ( $< 1\%$ ) посторонних фаз, примесей и дефектов разного происхождения. Они могут существенно влиять на сверхпроводящие характеристики ВТСП-керамики, подавляя сверхпроводимость в отдельных областях.

Итак, в работе проведены сравнительные исследования по взрывному компактированию ВТСП-порошков исходного состава  $\text{Bi} - 4457$  (содержит одну сверхпроводящую фазу  $\text{Bi} - 2212$  с  $T_k = 85$  К) и  $(\text{Bi} - \text{Pb}) - 4457$  (содержит в сопоставимых количествах сверхпроводящую фазу  $\text{Bi} - 2212$  и более высокотемпературную сверхпроводящую фазу  $\text{Bi} - 2223$  с  $T_k \approx 110$  К).

В интервале  $p = 1,7 \div 2,3$  ГПа падает содержание сверхпроводящих фаз в керамиках обоих составов, а при повышении давления обнаружены стабилизация содержания сверхпроводящей фазы в керамике  $\text{Bi} - 4457$  и исчезновение сверхпроводящего состояния в керамике  $(\text{Bi} - \text{Pb}) - 4457$ . Являясь в обычных условиях стабилизатором высокотемпературной сверхпроводящей фазы  $\text{Bi} - 2223$  в условиях взрывного компактирования при  $p > 2,3$  ГПа, свинец проявляет себя как дестабилизатор сверхпроводящего состояния. Отмечается определенное согласие между процессами перестройки кристаллической решетки сверхпроводящих фаз и результирующим изменением сверхпроводящих свойств прессовок обоих исследованных составов при изменении давления детонации.

ходят изменения другого типа. С ростом  $p$  для прессовок исходных составов  $\text{Bi} - 4457$  и  $(\text{Bi} - \text{Pb}) - 4457$  наблюдается изменение относительной интенсивности дифракционных максимумов типа  $(00l)$ , в частности с увеличением давления заметно уменьшается отношение  $I_{008}/I_{113}$  для  $\text{Bi} - 4457$  (рис. 5, 3). Указанные изменения, очевидно, говорят об уменьшении степени текстурированности прессовок после ВК с ростом  $p$ .

Зависимость от  $p$  отношения интенсивности максимумов, не относящихся к типу  $(00l)$  различна для прессовок, содержащих и не содержащих

## ЛИТЕРАТУРА

1. Епанчинцев О. Г., Колесников Д. П., Корнеев А. Е. и др. Изменение структуры сверхпроводящей керамики состава  $\text{Bi}-1112$  при взрывном компактировании и последующей термообработке // ФГВ.— 1990.— 26, № 3.— С. 128—130.
2. Yoshimoto M., Yamamoto H., Koinuma H. et al. // Dynamic compaction processing of  $\text{Bi}-\text{Sr}-\text{Ca}-\text{Cu}-\text{O}$  and related systems/Proc. 2nd Workshop on Industrial Application Feasibility of Dynamic Compaction Technology, Dec. 1—2, 1988.

г. Новосибирск

Поступила в редакцию 17/VII 1990

УДК 621.7.044.2: 621.762.4.01

*В. А. Батырев, В. К. Бушueva, О. Г. Епанчинцев,  
А. Е. Корнеев, В. Ф. Нестеренко, И. А. Орлова,  
С. А. Першин*

### СТРУКТУРА СВЕРХПРОВОДЯЩЕЙ КЕРАМИКИ ( $\text{Bi}-\text{Pb}$ ) — 4457 ПОСЛЕ ВЗРЫВНОГО КОМПАКТИРОВАНИЯ

Методами металлографического и микрорентгеноспектрального анализа взрывных компактов ( $\text{Bi}-\text{Pb}$ )—4457 выявлен их фазовый состав. При этом наличие свинца зафиксировано только в фазе  $\text{Bi}-2223$ .

В [1] в прессовках исходного состава  $\text{Bi}_1\text{Sr}_1\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{6-x}$  ( $\text{Bi}-1112$ ) из порошка, содержащего две сверхпроводящие фазы ( $\text{Bi}-2223$  и  $\text{Bi}-2212$ ) с температурами начала перехода  $T_{\text{к}0} \approx 106$  и  $85$  К в состоянии после взрывного компактирования (ВК) при давлениях детонации  $p = 1,0 \div 4,7$  ГПа, методом измерения магнитной восприимчивости установлено отсутствие сверхпроводящих переходов при охлаждении до  $65$  К. По данным рентгеноструктурного анализа наблюдалось разупорядочение или частичная аморфизация кристаллической структуры исследованных прессовок.

По данным [2], в структуре этих прессовок наряду с фазами типа  $\text{Bi}-2223$  и  $\text{Bi}-2212$  присутствовали небольшие количества примесей, обогащенных медью, стронцием или кальцием ( $< 2\%$  каждой фазы), а также мелкодисперсная эвтектика, образованная матрицей и примесной фазой, обогащенной медью. Обнаруженные в [1, 2] особенности структуры  $\text{Bi}-1112$  во многом определяют их сверхпроводящие характеристики, в частности обуславливают отсутствие в прессовках после ВК сверхпроводящего перехода при охлаждении до  $65$  К, несмотря на то, что на рентгеновских дифрактограммах присутствуют пики, соответствующие  $\text{Bi}-2223$  и  $\text{Bi}-2212$ .

Отметим, что сверхпроводящий порошок  $\text{Bi}-1112$ , который компактировался в [1, 2], состоял преимущественно из более низкотемпературной сверхпроводящей фазы  $\text{Bi}-2212$  [1]. В свете изложенного представляется несомненным интерес получения методом ВК прессовок из сверхпроводящего порошка с повышенным содержанием высокотемпературной сверхпроводящей фазы  $\text{Bi}-2223$ , что достигается введением  $\text{Pb}$  в исходный состав.

Цель данной работы — изучение методами металлографического и микрорентгеноспектрального анализа структуры материалов, полученных путем ВК порошка исходного состава  $\text{Bi}_{3,2}\text{Pb}_{0,8}\text{Sr}_4\text{Ca}_5\text{Cu}_7\text{O}_{6-x}$  ( $(\text{Bi}-\text{Pb})-4457$ ). Фаза  $\text{Bi}-2223$ , по данным рентгеноструктурного фазового анализа, присутствовала в исходном порошке в сопоставимых количествах с  $\text{Bi}-2212$ . На кривой температурной зависимости магнитной восприимчивости  $\chi(T)$ , построенной для исходного порошка  $(\text{Bi}-\text{Pb})-4457$ , наблюдали сверхпроводящие переходы с  $T_{\text{к}0} = 85$  К (фаза  $\text{Bi}-2212$ ) и  $110$  К ( $\text{Bi}-2223$ ).

Взрывное компактирование ( $\text{Bi}-\text{Pb}$ )—4457 проводили в цилиндрических медных ампулах диаметром  $12$  и толщиной стенки  $1$  мм при