

Изобретение относится к области высокотемпературной сверхпроводимости, а именно, технологии обработки материала $(\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x)_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ может быть использовано в электронике, электротехнике, машиностроении и других областях.

Наиболее близкий по технической сути к заявляемому является способ обработки под высоким давлением сверхпроводника Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O [1], заключающийся в том, что таблетки почти совершенного однофазного $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (фаза 2223) толщиной 3,5мм, диаметром 6мм, предварительно спрессованные при 0,1МПа, помещались в капсулу из нитрида бора, которая в свою очередь помещалась в пиротиллитовую оболочку, а затем прессовалась при 5,4МПа в течение 2ч при комнатной температуре в генераторе высокого давления, снабженном шестью поршнями из карбида вольфрама, которые одновременно приводились в движение с помощью шести гидравлических рам. После прессования под высоким давлением образцы не имели сверхпроводящего перехода, но в результате последующего отжига при 1115К в течение 100ч и охлаждения с печью сверхпроводящие свойства восстанавливались. Температура перехода в сверхпроводящее состояние исходных образцов (фаза 2223) составляла 113К, а температура перехода после прессования в условиях высокого давления и последующего отжига была $T_{C1}=113\text{К}$, $T_{C2}=105\text{К}$. Плотность составляла $3\text{--}4\text{г/см}^3$; $5,7\text{г/см}^3$ и $4,9\text{г/см}^3$ у исходного образца, после обработки в условиях давления 5,4ГПа и после последующего 100ч отжига, соответственно. Критический ток полученных образцов составлял 508А/см^2 при 77К в нулевом магнитном поле.

Недостатками данного способа являются:

- необходимость использования однофазных 2223 образцов, приготовление которых является сложной технологической задачей и более продолжительно во времени, чем приготовление двухфазных (2223 и 2212) образцов;
- использование высоких давлений прессования (5,4ГПа), для создания которых необходимо оборудование большой мощности;
- снижение плотности образцов в процессе заключительного отжига (от $5,7$ до $4,9\text{г/см}^2$ до 79% от теоретической, что отрицательно влияет на величину критического тока;
- сравнительно невысокие механические характеристики, обусловленные низкими значениями плотности;
- большая продолжительность технологического цикла, которая с одной стороны вызвана необходимостью 2 часовой выдержки при высоком давлении, а с другой - проведением последующего отжига (~104ч), т.к. в результате прессования в холодном состоянии разрушаются контакты между зёрнами и для восстановления СП-свойств необходимо заново спечь образец.

Задачей, на решение которой направлено настоящее изобретение, является: разработка способа обработки висмутового сверхпроводящего материала, который обеспечит:

- увеличение содержания фазы 2223, имеющей более высокую, чем фаза 2212 температуру перехода в СП-состояние (115К и 85К, соответственно), вплоть до 98%;
- снижение давления прессования;
- увеличение плотности до значений близких к теоретической (~99%);
- улучшение механических характеристик (например, микротвердости и модуль Юнга);
- снижение длительности процесса.

Для решения поставленной задачи в известном способе обработки сверхпроводящего материала состава Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O , по которому исходный материал подвергают воздействию высокого давления и температуры, согласно изобретению воздействие высоким давлением и температурой производят одновременно при следующих режимах: давлении 1-3ГПа, температуре - 993-1053К, длительности выдержки 10-20 мин.

Причинно-следственная связь между совокупностью признаков и достигаемыми техническими результатами состоит в следующем. При приложении давления (1-3ГПа) и нагреве образцов до 993-1053К в течение 10-20мин. происходит их уплотнение от $2,9\text{г/см}$ до значений близких к теоретическим - $6,22\text{г/см}$, увеличение содержания фазы 2223 от 85% до 98% (фаза 2223 обладает более высокой температурой перехода в СП состояние, чем фаза 2212, которая исчезает), увеличение микротвердости от 0,02ГПа до 3,43ГПа и модуля Юнга от 1,9ГПа до 100ГПа, увеличение критического тока от 30А/см^2 до 10^3А/см^2 .

При снижении давления $P < 1\text{ГПа}$ процесс роста содержания фазы 2223 в образцах тормозится и в случае давления 0,5ГПа в составе образцов появляется фаза 2201 $((\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{CuO}_y)$, которая не является сверхпроводящей. Снижаются температура перехода в СП состояние, критический ток и ухудшаются механические характеристики. В случае роста давления прессования $P > 3\text{ГПа}$ появляется большое количество микротрещин, что приводит к разрушению образца.

Выход за пределы температурного интервала 993-1053К сдвигает равновесие в сторону образования фазы 2212 и исчезновение фазы 2223.

При снижении длительности выдержки $T < 10\text{мин.}$ в образце присутствует аморфная фаза (превращение 2212 в 2223 происходит через образование аморфной фазы), которая еще не успела за столь короткий промежуток времени перекристаллизироваться в фазу 2223, что приводит к снижению температуры перехода в СП-состояние и критического тока. В случае увеличения длительности выдержки $\tau > 20\text{мин.}$ происходит изменение структуры фазы 2223, которое выражается в увеличении параметра с элементарной ячейки больше, чем на 0,01нм, это приводит к ухудшению сверхпроводящих характеристик.

В заявляемом способе по сравнению с прототипом используется более низкое давление прессования, существенно снижается длительность процесса, увеличиваются плотность, микротвердость, модуль Юнга и критический ток образцов. Кроме того, в условиях заявляемых высоких давлений и температур происходит увеличение содержания фазы 2223, что позволяет использовать исходные образцы более низкого качества, чем в случае прототипа. Причем, известно, что на увеличение содержания фазы 2223 в случае твердофазного синтеза (этот метод используется для приготовления исходных образцов или материала как в заявляемом способе, так и в прототипе) на 10% необходима ~ 100ч выдержка при температуре синтеза.

Пример реализации предлагаемого способа.

Исходные образцы-таблетки номинального состава $(\text{Bi,Pb})\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (содержание фазы 2223-85%, остальное - фаза 2212 и примеси: сложные оксиды Ca и Cu а также включения, обогащенные Pb (со сверхпроводящими характеристиками) $T_C \sim 115\text{К}$, $\Delta T_C \sim 7\text{К}$, $I_c = 30\text{А (см}^2\text{)}$, диаметром 9-15мм, $h = 4\text{--}10\text{мм}$, плотностью $2,9\text{г/см}^3$, приготовление методом твердофазного синтеза (или спрессованные в холодном состоянии из порошка,

приготовленного методом твердофазного синтеза), помещали в аппарат высокого давления типа "наковальня с углублением" (рис.1), который затем помещался под пресс. При достижении давления 2ГПа образцы нагревали до температуры 1023К путем прямого пропускания тока через графитовый нагреватель (рис.1) в течение 15мин. Величину давления и температуры определяли косвенными методами, для чего производилась предварительная тарировка с помощью редеров и термпары. Точность определения давления составляла $\pm 0,15$ ГПа а температура ± 20 К. Скорость нагрева образцов была 1000К/мин, а скорость охлаждения 400К/мин. В качестве материала - изолятора от графитового нагревателя использовали порошкообразный оксид циркония, из которого для удобства сборки контейнера прессовали кольца и таблетки при $P=0,45$ ГПа (рис.1).

Способ реализован также при граничных и при выходе за граничные значения заявляемых режимов по предлагаемому решению, а также при тех же исходных условиях по прототипу. Данные сведения в таблице (прилагается). Значения модуля Юнга и микротвердости получения с помощью механического микроанализатора NANO INDENTER фирмы NANOINSTRUMENT (США) при нагрузке 5г.

Как видно из таблицы, содержание фазы 2223 в образцах увеличивается на 10-13%, плотность - на 20%, модуль Юнга ~ в 1,7р., микротвердость ~ в 2р., критический ток не меньше, чем в 2 раза по сравнению с прототипом.

Объект испытания	№ п/п	Режим			Показатели эффективности процесса							
		Р, ГПа	Т К	τ , мин	Ув. сод. фазы 2223 на х, мас. %	Плот- ность, % от те- ор.	Модуль Юнга, ГПа	Микро- твер- дость, ГПа	Температура резистивного СП перехода.		Критиче- ский ток при 77 К и H=0, А/см ²	
									К			
									Тс1	Тс2		
Заявляемый способ	1	2,0	1023	15	13	99	100,0	3,43	115	108	≥ 1000	мног прис пар у
	2	1,0	1053	10	10	99	101,4	3,32	115	105	≥ 1000	
	3	3,0	993	20	13	99	98,5	3,40	115	106	≥ 1000	
	4	0,5	1023	15	0	98	83,6	2,64	103	96	600	
	5	3,5	1023	15	13	99	110,1	3,38	113	100	650	
	6	2,0	973	15	-3	99	87,6	3,45	105	98	800	
	7	2,0	1073	15	-25	99	93,4	3,81	105	96	570	
	8	2,0	1023	5	4	99	84,3	2,90	100	90	550	
Способ по прототипу	10	2,0	1023	25	13	99	99,2	3,05	101	93	630	пар у
		5,4	293	120	0	79	58,0	1,61	113	105	508	
Способ по аналогу	11	и последующий от- жиг при 1115 К в те- чение 100 ч			0	85	70,2	2,63	85	80	-	
		0,1	1073	300								