



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 56041

(13) A

(51) 7 H01B12/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА ВІНАХІДВИДАЄТЬСЯ ПІД
ВІДПОВІДАЛЬНІСТЬ
ВЛАСНИКА
ПАТЕНТУ(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО КЕРАМІЧНОГО НАДПРОВІДНИКА СКЛАДУ $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-\Delta}$

1

2

(21) 2002097461

(22) 16 09 2002

(24) 15 04 2003

(46) 15 04 2003, Бюл. № 4, 2003 р.

(72) Приседський Вадим Вікторович, Мнускіна Ірина Валерівна

(73) ДОНЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

(57) Спосіб одержання високотемпературного керамічного надпровідника складу $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-\delta}$, що включає змішування оксидів чи солей барію, ітрію і купруму, подрібнення, сушіння, формування, термічну обробку, який відрізняється тим, що попередньо синтезований прекурсор $\text{Ba}_4\text{Y}_2\text{O}_7$ змішують з оксидом купруму CuO (або Cu_2O) за молярним співвідношенням 1 (5,8-6,2), а термічну обробку проводять при температурі 860-900°C

Запропонований винахід відноситься до способів одержання високотемпературних керамічних надпровідних матеріалів на основі системи Y-Ba-Cu-O, що може бути використаний в електронній, енергетичній, обчислювальній, машинобудівній та інших галузях промисловості

Найбільш відомим способом одержання високотемпературного керамічного надпровідника є синтез зразків по керамічній технології (Можаєв А.П., Перший В.И., Шабатин В.П. Методы синтеза высокотемпературных сверхпроводников, ЖВХО им Д.И. Менделеева - Т 34, №4, - 1989 - С 505), який включає такі основні технологічні операції: змішування та подрібнення оксидних чи сольових вихідних речовин, сушку, формування, термічну обробку одержаної реакційної суміші та спікання виробів. В більшості випадків операції подрібнення та термічної обробки проводять багаторазово.

Недоліками цього способу є довгочасні випали (більш 30 годин), багаторазове подрібнення для одержання однорідної реакційної суміші, значні енерговитрати для створення високих температур (920 - 970°C) і недостатня відтворюваність електrofізичних властивостей одержаних зразків.

Іншим відомим способом є спосіб сумісного осаджування мапорозчинних сполук, оснований на взаємодії розчину, що вміщує компоненти майбутнього керамічного матеріалу з розчином осаджувача (заява 0287064 НОІВ12/00, Вир. Японії 16 04 88 92021/87). В якості вихідних для синтезу використовують розчини нітратів, хлоридів або інших розчинних солей, а в якості осаджувача -

карбонат амонію чи суміш аміаку і карбонату амонію, щавлеву кислоту чи оксалат калію, гідроксиди калію чи натрію.

Недоліками поданого способу є можливість неповного осадження одного із компонентів, що може привести до порушення хімічного складу, не досить значне зменшення температури (900 - 940°C) і скорочення часу (4 - 6 годин) випалу.

З відомих способів найбільш близьким до запропонованого є спосіб, у якому для одержання оксидного надпровідника $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ за керамічною технологією порошок карбонату барію і оксиду купруму попередньо змішують і випалюють в інтервалі температур 860 - 960°C для одержання прекурсора BaCuO_2 або BaCu_2O_2 , потім додають оксид ітрію і синтезують в атмосфері кисню в інтервалі температур від 900 до 950°C (Русакова Л.Г., Приседский В.В., Сухорукова Н.Э., Климов В.В. Выбор условий синтеза куприта бария-иттрия - В сб. Реактивы и материалы для современной техники. М. НИИТЭХИМ, 1989, с 4 - 9). Такий спосіб також дозволяє зменшити температуру і час випалу при синтезі.

До недоліків цього способу відноситься не досить значне зменшення температури (900 - 950°C) і скорочення часу (3 - 5 годин) випалу.

Основу винаходу складає задача спрощення процесу одержання високотемпературного керамічного надпровідника складу $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-\delta}$ за рахунок використання попередньо синтезованого прекурсора складу $\text{Ba}_4\text{Y}_2\text{O}_7$, подальша взаємодія якого з оксидом купруму дозволяє провести синтез над-

(13) A

(11) 56041

(19) UA

провідникового керамічного матеріалу за істотно скорочений час і при зменшеній температурі, відмовитись від багаторазових подрібнень, знизити енергетичні витрати при синтезі

Поставлена задача вирішується тим, що в способі одержання високотемпературного керамічного надпровідника складу $Ba_2YCu_3O_{7-x}$, відповідно винаходу, попередньо синтезований прекурсор $Ba_4Y_2O_7$ змішують з оксидом купруму CuO (або Cu_2O) за молярним співвідношенням 1 (5,8 - 6,2), а термічну обробку проводять при температурі 860 - 900°C

Причинно-наслідковий зв'язок із технічним результатом Застосування прекурсора $Ba_4Y_2O_7$ дозволяє уникнути утворення проміжних продуктів, що характерні для інших способів синтезу високотемпературних керамічних надпровідників, і одержати цільовий продукт $Ba_2YCu_3O_{7-x}$ за значно зменшений час - практично без витримки при максимальній температурі випалу При збільшенні часу випалу за рахунок остаточної локальної неоднорідності реакційної суміші можливе тимчасове зменшення ступеня однофазності вже синтезованого матеріалу Це явище може бути використано для створення центрів пінінгу магнітного потоку, які потрібні для збільшення щільності критичного струму у зразках Застосування температури синтезу вище 900 °C також прискорює процес тимча-

сового розкладу цільового продукту Якщо молярне співвідношення $Ba_4Y_2O_7$ - CuO вибране більше 6,2 або менше 5,8, значно підсилюється неоднорідність синтезованого продукту

Приклад

Спосіб здійснюється наступним засобом

Для одержання 2г реакційної суміші для синтезу керамічного надпровідника на вагах зважували 1,2749г попередньо синтезованого прекурсора $Ba_4Y_2O_7$ і 0,7251г оксиду купруму CuO , подрібнювали і перемішували в агатовій ступці під шаром етилового спирту протягом 10 - 20 хвилин Гомогенізовану суміш висушували на повітрі, формували на пресі під тиском 50кгс/см у таблетки діаметром 15мм і товщиною 4 - 5мм Отриманий брикет клали на алундову основу, поміщали в піч і синтезували на повітрі при температурах і тривалостях випалу, що вказані в таблиці Після закінчення реакції синтезу брикети охолоджували разом із піччю

Ідентифікацію продукту синтезу виконували рентгенофазовим аналізом на дифрактометрі ДРОН-4, використовуючи еталонний зразок $Ba_2YCu_3O_{6,97}$ і калібровочну криву для сумішей $Ba_2YCu_3O_{6,97}$ і BaY_2CuO_5 Результати іспитів приведені у таблиці

Таблиця

№	Маса, г		Температура синтезу, °C	Час витримки при макс температурі, хвил	Вміст цільового продукту, %
	$Ba_4Y_2O_7$	CuO , г			
1	1,6455	0,9359	860	15	98
2	1,4453	0,8221	880	без витримки	100
3	1,2384	0,7044	880	15	99
4	1,6680	0,9487	880	30	96
5	1,5206	0,8649	880	60	88
6	1,2749	0,7251	900	без витримки	99

Як видно із наведених даних, найбільша повнота синтезу купрату барію-ітрію досягається без витримки при максимальній температурі синтезу 880°C Збільшення часу випалу при такій температурі (іспити 2 - 5) зменшує вміст цільового продукту, але це явище можна використати для контролюваної зміни концентрації центрів пінінгу у зразках за рахунок утворення виділень продуктів

часткового розкладу основної фази

Таким чином, запропонований спосіб дозволяє одержати високотемпературні керамічні надпровідники за значно зменшений час і температуру випалу і завдяки цьому відмовитись від довгочасних випалів, багаторазових подрібнень, істотно знизити енергетичні витрати при синтезі