

Изобретение относится к электротехнике и может быть использовано для получения металлооксидных керамических сверхпроводящих материалов, электрофизические свойства которых сильно зависят от содержания в них кислорода и ухудшаются с уменьшением содержания кислорода (снижается температура и увеличивается ширина сверхпроводящего перехода).

Известен способ получения металлооксидных материалов, позволяющий получить материал с высоким содержанием кислорода, заключающийся в смешении исходных порошков, их прессовании, спекании и термообработке при температуре 1173K под гидростатическим давлением до 20кбар в кислородсодержащей среде [1].

Однако создание высокого гидростатического давления и тем более термообработка при 1173K под таким давлением требует применения сложного и дорогостоящего оборудования и оснастки. Кроме того, значительно усложняется и удорожается получение материала в виде заготовок сложной формы и размерами более нескольких сантиметров.

В основу изобретения поставлена задача создания дешевой технологии получения металлооксидных керамических материалов с высоким содержанием кислорода при сохранении высоких сверхпроводящих свойств.

Предлагаемый способ получения металлооксидных керамических материалов существенно дешевле известного, так как для его осуществления не требуется дорогостоящего прессового оборудования, проектирования и изготовления из дефицитных сталей высокоточной оснастки для создания высоких гидростатических давлений, особенно при получении материала в виде заготовок сложной формы.

Поставленная задача решается тем, что в известном способе получения металлооксидных керамических материалов, включающем смешивание исходных порошков соединений, содержащих компоненты синтезируемого материала в стехиометрическом соотношении их прессование спекание и термообработку в кислородсодержащей атмосфере, термообработку проводят при атмосферном давлении, понижая температуру от 773K посредством ряда циклов, в каждом из которых заготовку охлаждают до промежуточной температуры, после чего нагревают до температуры, меньшей температуры начала цикла, а для получения $Y_1Ba_2Cu_3O_x$ в каждом из циклов материал охлаждают на 100 - 120K, после чего нагревают на 50 - 60K.

Эта термообработка вызывает чередование процессов поглощения кислорода заготовкой и выделения кислорода из заготовки, причем процессы поглощения идут быстрее процессов выделения. Потoki атомов кислорода в заготовку и из нее вызываются возникающими в заготовке при нагреве и охлаждении температурными градиентами. Термообработка при атмосферном давлении кислородсодержащей среды и температуре выше 773K ведет к потере материалом кислорода и образованию в нем тетрагональной несверхпроводящей фазы.

В соответствии с температурным градиентом возникает градиент равновесной концентрации кислородных вакансий в материале. Концентрация вакансий выше там где выше температура. Возникший градиент концентрации вакансий вызывает диффузионный поток вакансий, направленный в сторону уменьшения температуры, и встречный поток атомов кислорода. Параметрами термообработки, таким образом, являются скорость изменения температуры, шаг охлаждения, шаг нагрева заготовки.

Скорость изменения температуры $V_T = \frac{dT}{d\tau}$ (где T - температура; τ - время) зависит от размеров заготовки, ее макроструктуры. При этом в случае "квазиравновесных" процессов, когда скорость изменения температуры стремится к нулю ($\frac{dT}{d\tau} \rightarrow 0$) температурный градиент в заготовке также стремится к нулю

($V_T = \frac{dT}{d\tau} \rightarrow 0$, y - эффективный размер заготовки). Это приводит к тому, что суммарный поток атомов кислорода в заготовку при охлаждении (I), определяемый по формуле.

$$I = D \cdot N_p \cdot \frac{U - U_m}{k T^2} \cdot \frac{dT}{dy} \quad (1)$$

также стремится к нулю (где D - коэффициент диффузии кислородных вакансий; N_p - равновесная концентрация кислородных вакансий при температуре T; U_m - энергия миграции вакансий; U - энергия образования кислородных вакансий; k - постоянная Больцмана). При увеличении скорости охлаждения

$\frac{dT}{d\tau}$ увеличивается и температурный градиент $\frac{dT}{dy}$, соответственно формуле (1) увеличивается и поток атомов кислорода.

Однако из-за конечности коэффициента теплопроводности, начиная с некоторой скорости V_T процесс становится "квазиadiaбатическим" т.е. охлаждение становится настолько быстрым, что за время охлаждения практически нет отвода тепла с заготовки и создается максимальный градиент температуры

$\frac{dT}{dy}$ в заготовке т.е. согласно формуле (1) и максимальная величина потока атомов кислорода I. При этом дальнейшее повышение скорости V_T не приводит к увеличению температурного градиента. Насыщение кислородом и уход его из заготовки идут за счет диффузионных процессов, которые имеют температурную зависимость

$$D = D_0 \cdot e^{U_m/RT} \quad (2)$$

где D - коэффициент диффузии вакансий;

D_0 - постоянная, предэкспоненциальный множитель;

R - газовая постоянная.

Охлаждение приводит к экспоненциальному падению коэффициента диффузии D и соответствии с формулой (1) к уменьшению потока атомов кислорода $I \sim D$. При этом T_1 - температура начала шага

охлаждения. Причем, чем ниже $T_2(y)$, тем выше градиент температуры в образце $\frac{dT}{dy}$ и тем больше поток атомов кислорода в заготовку $1 \sim \frac{dT}{dy}$. Но есть некоторая температура конца шага охлаждения T_2 , ниже которой все процессы вхождения кислорода в материал ограничиваются диффузией D , а выше T_2 - градиентом температуры в заготовке. Таким образом T_2 является оптимальной температурой шага охлаждения, при которой достигается максимальный поток атомов кислорода в заготовку.

При нагреве же кислород уходит из материала. Причем греть образец снова до T_1 нет смысла, поэтому нагрев осуществляется до температуры T'_1 ($y < T_1$). При этом потеря кислорода меньше, чем его поступление в предыдущем цикле охлаждения.

Исходя из технической целесообразности, греть образец необходимо до температур T'_1 (с шагом нагрева $T_2 - T'_1$), чтобы потери веса по модулю были меньше значения набора веса на предшествующей ступени охлаждения. При этом T'_1 является оптимальной температурой окончания нагрева, так как она отвечает достаточно высокой диффузионной подвижности атомов кислорода, что позволяет эффективно использовать следующий цикл охлаждения - нагрев.

Поскольку трехметровая задача теплопроводности образца любой произвольной формы не решена, то на практике режим термообработки определяется путем непосредственного контроля за изменением веса заготовки в процессе ее нагрева - охлаждения в кислородсодержащей среде.

Способ осуществляется следующим образом.

Металлооксидный керамический материал $Y_1Ba_2Cu_3O_x$ получают смешивая исходные порошки окислов Y_2O_3 и BaO и CuO в стехиометрическом соотношении. Полученную шихту прессуют давлением 2кбар в таблетку. Таблетку спекают в муфельной печи при температуре 1223K в течение 10ч затем выключают нагрев и после естественного охлаждения таблетки вместе с печью извлекают ее из печи. Из спеченной таблетки вырезают образцы для рентгеноструктурного анализа и измерения электросопротивления. Часть таблетки массой 1г помещают в установку термогравиметрического анализа (дерииватограф Q-1500Д точность контроля температуры $\pm 1K$ и массы $2 \cdot 10^{-4}g$) нагревают до 773K и термообработывают при атмосферном давлении в кислородсодержащей среде (воздух), ступенчато понижая температуру до 293K с шагом циклического охлаждения 100 - 120K и шагом нагрева 50 - 60K.

Данные приведены в таблице. Температуру при нагреве и охлаждении меняют со скоростью 3,5K/мин. Нагрев до температур выше 773K приводит к потере кислорода материалом. Охлаждение ниже 293K не повышает содержания кислорода в материале.

До термообработки образец имел температуру сверхпроводящего перехода $T = 89 - 91K$ и параметры решетки кристаллической $a = 0,3820nm$, $c = 1,1681nm$, $b = 0,3881nm$, что соответствует составу $YBa_2Cu_3O_{6,9}$.

После термообработки температура сверхпроводящего перехода образца $T = 93 - 94K$, параметры решетки $a = 0,3815nm$, $b = 0,3914nm$, $c = 1,1640nm$ соответствуют составу $YBa_2Cu_3O_{7,15}$.

Расчет по изменению веса образца дает циклической термообработки состав $YBa_2Cu_3O_{7,21}$. Способ найдет широкое применение в промышленном получении сверхпроводящих материалов.

Таблица

Интервал температур, K	Процесс	Изменение массы к концу цикла, $\Delta m/m$, %	Расчетное количество кислорода, x	Шаг изменения температур, K
813-713	охлаждение	0,0972	6,860	100
713-773	нагрев	0,1163	6,852	60
773-673	охлаждение	0,2076	6,986	100
673-733	нагрев	0,1783	6,974	60
733-633	охлаждение	0,3054	7,027	100
633-693	нагрев	0,2537	7,005	60
693-593	охлаждение	0,3321	7,038	100
593-653	нагрев	0,2993	7,024	60
653-553	охлаждение	0,1210	7,075	100
553-613	нагрев	0,3768	7,056	60
613-513	охлаждение	0,5122	7,113	100
513-573	нагрев	0,4961	7,106	60
573-473	охлаждение	0,5734	7,138	100
473-533	нагрев	0,5501	7,129	60

533-433	охлаждение	0,6532	7,171	100
433-493	нагрев	0,6293	7,161	60
493-393	охлаждение	0,7285	7,202	100
393-453	нагрев	0,7261	7,201	60
453-353	охлаждение	0,7441	7,209	100
353-413	нагрев	0,7407	7,208	60
413-293	охлаждение	0,7468	7,210	100
293-353	нагрев	0,7465	7,210	60
353-253	охлаждение	0,7468	7,210	100

Расчет по изменению веса образца дает после циклической термообработки состав $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7,21}$.