

Д. х. н. Д. Д. Гуламова (✉), Ж. Ш. Турдиев, С. Х. Бобокулов,
Х. Бахронов, А. Небесный

Институт материаловедения НПО «Физика – Солнце» Академии наук
Республики Узбекистан, г. Ташкент, Республика Узбекистан

УДК 523.9-7:666.3

СОЛНЕЧНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СВЕРХПРОВОДЯЩЕЙ КЕРАМИКИ $\text{Bi}_{1,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_{(n-1)}\text{Cu}_n\text{O}_y$ ($n = 3 \div 5$)

Разработана технология синтеза сверхпроводящей керамики из стеклокристаллических прекурсоров номиналов $\text{Bi}_{1,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_{(n-1)}\text{Cu}_n\text{O}_y$ ($n = 3 \div 5$), синтезированных в расплаве под воздействием солнечного излучения. Исследована зависимость образования сверхпроводящих фаз от температурно-временных условий. Оценена степень текстурированности по фактору Лотгеринга в зависимости от температуры термообработки керамики. Определены температура перехода в сверхпроводящее состояние ($T_c = 107 \div 138$ K) и устойчивость сверхпроводящей керамики (>7 лет).

Ключевые слова: солнечное излучение, гелиотехнология, высокотемпературная сверхпроводящая (ВТСП) керамика, номиналы $\text{Bi}_{1,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_{(n-1)}\text{Cu}_n\text{O}_y$ ($n = 3 \div 5$).

Проблема ограниченности энергоресурсов заставляет изыскивать как новые энергетические источники, так и возможности экономии электроэнергии. В смысле сокращения энергопотерь надежды возлагаются на сверхпроводящие материалы. Сверхпроводники представляют одну из перспективных возможностей решения проблемы создания принципиально новых энергосистем, что определяет широкомасштабные исследования как в области поиска новых сверхпроводящих материалов, так и в разработке технологий их производства. Прогноз рынка сверхпроводников со всей очевидностью свидетельствует об их востребованности и значительных финансовых инвестициях в создание дешевых конкурентоспособных сверхпроводящих изделий. Наряду со сверхпроводящими лентами и проводами представляют интерес массивные изделия, основой которых является сверхпроводящая керамика. Функциональные свойства такой керамики определяются не только фазовым составом, обеспечивающим высокую температуру сверхпроводящего перехода, но и высокой текстурированностью, от которой зависит критический ток, т. е. возможность практического использования. Эти параметры ВТСП керамики зависят от технологического процесса изготовления.

Bi-содержащие ВТСП материалы представляются одними из перспективных, так как переходят в сверхпроводящее состояние при $T_c > 100$ K (Bi/Pb 2223, $T_c = 107$ K), имеют второе критиче-

ское магнитное поле H_{c2} рекордно высокое [1, 2], $H_{c2} \approx 150$ Т, т. е. оно порядка 1,5 млн Э, что значительно выше, чем у стандартных сверхпроводников II рода и у всех других высокотемпературных сверхпроводников, которые сегодня применяют в технике.

Традиционный метод синтеза в твердой фазе, положенный в основу наиболее распространенных технологий получения функциональных материалов и керамики, не обеспечивает высокую токонесущую способность целевой ВТСП керамики из-за образования гранулярной структуры. Поэтому поиск перспективных технологий направлен на использование методов, принципиально отличающихся от твердофазного. На этом пути «расплавный» принцип представляется более многообещающим, так как создает высокую текстуру и обеспечивает возможность управления микроструктурой материала и керамики направленным режимом термообработки расплава.

Получение расплава с использованием в качестве источника нагрева индукторов, лазеров, печей сопротивления связано с загрязнением расплава примесями от нагревательных элементов и тиглей, сложностью обработки расплава в требуемом режиме охлаждения. Эти недостатки устраняются в технологии синтеза сверхпроводящих материалов путем плавления солнечным излучением. Наряду с такими преимуществами гелиотехнологии, как быстрота и полнота синтеза, обеспечиваются равновесное парциальное давление кислорода, отсутствие примесей от технологического оборудования, возможность управления структурой условиями нагрева и охлаждения. Сверхпроводящая керамика из такого материала предполагает «заложенную» предысторией прекурсора пла-



Д. Д. Гуламова
E-mail: gulamova@uzsci.net

стинчатую текстурированную микроструктуру ВТСП керамики.

Авторы настоящей статьи получали по гелиотехнологии (SFAQ) [3] ВТСП керамику ряда $\text{Bi}_{1,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_{(n-1)}\text{Cu}_n\text{O}_y$ ($n = 3 \div 5$) и исследовали ее свойства. Технология получения сверхпроводящей керамики с использованием солнечной энергии включала синтез прекурсоров и последующее изготовление из них керамики. Синтез прекурсоров осуществляли в расплаве под воздействием солнечного излучения плотностью $700\text{--}780 \text{ Вт/см}^2$ с последующей быстрой закалкой расплава. Керамические образцы готовили по стандартной технологии: помол – прессование – отжиг. Отжиг керамики осуществляли в интервале $500\text{--}848 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение $3\text{--}120 \text{ ч}$. Для определения фазового состава образцов использовали дифрактометр (ДРОН-УМ1, Cu K_α -излучение, Ni-фильтр) и микроскоп (NU-2/E, Carl Zeiss Jena, Германия), температуру сверхпроводящего перехода ВТСП керамики определяли в Институте физики им. Андроникашвили, Грузия, по оригинальной методике [4–6].

Образование сверхпроводящих фаз в керамических образцах зависело от температурно-временных условий (рис. 1). После отжига при $500\text{--}600 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 ч образовывалась низкотемпературная сверхпроводящая фаза 2201. При отжиге при $700 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 ч установлены образование около 50% фазы 2212 ($T_c = 97 \text{ K}$) и появление слабых следов высокотемпературной сверхпроводящей фазы 2223 ($T_c = 107 \text{ K}$). Более 90% ВТСП фазы 2223 было получено после отжига в интервале $848\text{--}850 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение $90\text{--}120 \text{ ч}$. Отличие фазового состава сверхпроводящей керамики, полученной из стеклокристаллических прекурсоров, — образование сверхпроводящих фаз-гомологов, о чем на дифрактограммах свидетельствовали серии рефлексов при 2θ , соответствующих определенным $[hkl]$. Этот эффект

проявления серий рефлексов не наблюдали в керамике, синтезированной керамическим методом твердофазных реакций. Такую особенность керамики из стеклокристаллических прекурсоров, синтезированных по гелиотехнологии, можно объяснить «замораживанием» закалкой расплава и кристаллизацией при термообработке пересыщенных твердых растворов. С увеличением длительности термообработки в результате диффузионных процессов количество ВТСП фаз-гомологов уменьшалось и возрастала интенсивность рефлекса, который соответствовал фазе, наиболее устойчивой при данной температуре. Параметры элементарной ячейки фаз-гомологов типа 2223 изменялись в следующих интервалах: для образца номинала $\text{Bi}_{1,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ $a = 5,2832 \div 5,3539 \text{ \AA}$, $b = 5,3698 \div 5,5075 \text{ \AA}$, $c = 36,506 \div 37,3855 \text{ \AA}$; для образца номинала $\text{Bi}_{1,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_4\text{Cu}_5\text{O}_y$ $a = 5,0545 \div 5,1226 \text{ \AA}$, $b = 5,6696 \div 5,8918 \text{ \AA}$, $c = 36,4798 \div 37,2383 \text{ \AA}$. Степень текстурированности керамики, полученной при $817 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 65 ч (рис. 2, а) и при $820 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 120 ч (рис. 2, б), оценивали согласно фактору Лотгеринга [7]. Текстурированность оценена для рефлексов $[0010]$, $[0012]$ и $[0014]$ по формуле Лотгеринга $F = (I_a - I_b)/I_a \cdot 100 \%$, где I_a и I_b — интенсивность выбранного рефлекса согласно рис. 2, а, б. Для ВТСП керамики номинала $\text{Bi}_{1,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, имеющей четко ориентированную микроструктуру (рис. 3), определено: $F = 73 \%$, $F = 65 \%$ и $F = 64 \%$ по рефлексам $[0010]$, $[0012]$ и $[0014]$ соответственно. Эти результаты показали повышение степени текстурированности по $(00L)$ с повышением температуры и длительности термообработки.

Исследование сверхпроводящих свойств ВТСП керамики показало, что зависимости сопротивления от температуры в образцах, синтезированных методом твердофазных реакций, не наблюдаются. Наряду с четко проявленными

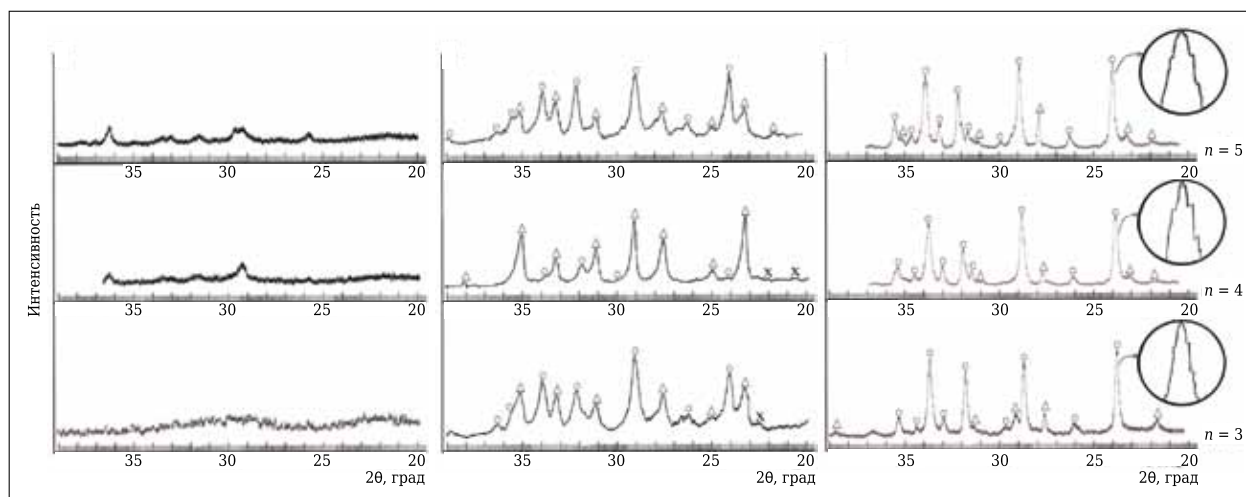


Рис. 1. Фазовый состав ВТСП керамики ряда $\text{Bi}_{1,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_{(n-1)}\text{Cu}_n\text{O}_y$ ($n = 3 \div 5$): ○ — 2223; △ — 2212; × — неизвестные фазы

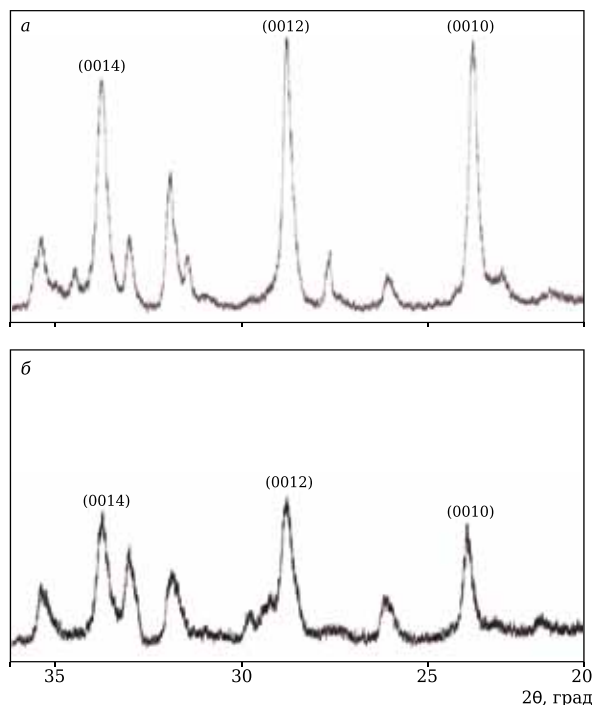


Рис. 2. Дифрактограммы текстурированной сверхпроводящей керамики номинального состава $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, полученной из прекурсоров, синтезированных в солнечной печи при 817 °С в течение 65 ч (а) и при 820 °С в течение 120 ч (б)

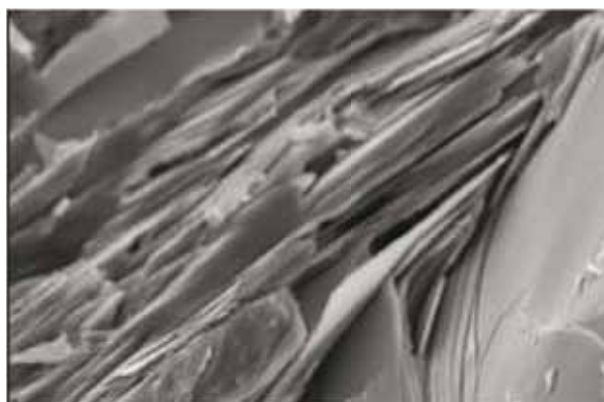


Рис. 3. Микроструктура ВТСП керамики номинала $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_{(n-1)}\text{Cu}_n\text{O}_y$, полученной из прекурсоров, синтезированных по гелиотехнологии

эффектами, определяющими переход в сверхпроводящее состояние при 107 и 138 К, установлены многочисленные «всплески» (области «хаоса», рис. 4, а, б). «Всплески» могут относиться к фазам-гомологам, которые четко проявляются на дифрактограммах сериями рефлексов либо эти эффекты относятся к физическим явлениям, связанным с электронными состояниями, обусловленными воздействием концентрированного светового потока [8].

Керамические ВТСП образцы имели предел прочности при сжатии 12–14 МПа. Фазовый со-

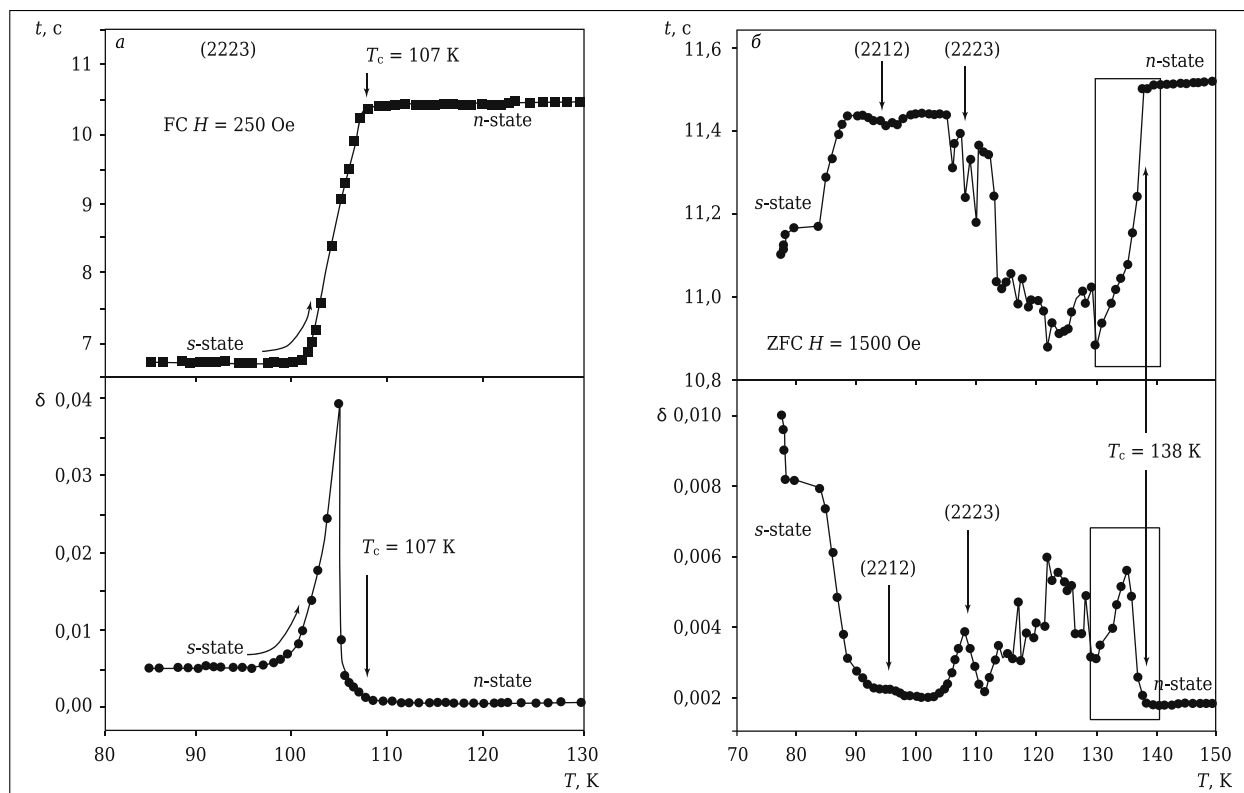


Рис. 4. Температурная зависимость логарифмического декремента затухания δ и периода t колебания в магнитном поле керамических образцов номиналов $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (а) и $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_y$ (б), полученных из прекурсоров, синтезированных по гелиотехнологии. Исследования проводили как во внешнем магнитном поле (FC-режим), так и в его отсутствие (ZFC-режим); s-state и n-state — сверхпроводящее и нормальное состояние соответственно

став и сверхпроводящие эффекты полученной ВТСП керамики воспроизводились после выдержки образцов в течение 7 лет.

Библиографический список

1. **Blatter, G.** Vortices in high-temperature superconductors / G. Blatter, M. V. Feigelman, V. B. Geshkenbein [et al.] // Rev. Mod. Phys. — 1994. — Vol. 66. — P. 1125–1388.
2. **Campbell, A. M.** Critical Currents in Superconductors / A. M. Campbell, J. E. Evetts. — London : Taylor and Francis Ltd, 1972.
3. **Tyson, K.** Bond resonance in superconducting rapid cooled alloys: $(\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_{(n-1)}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+6})_2$, $n = 1$ to 9 detected by novel local atomic enhanced XRD / K. Tyson, J. Kmiec, J. V. Acrivos [et al.] // National ACS Meeting, San Diego, CA, March 2012.
4. **Чигвинадзе, Дж. Г.** Исследование диссипативных процессов в монокристаллических сверхпроводниках

II рода / Дж. Г. Чигвинадзе // ЖЭТФ. — 1972. — Т. 63, № 6. — С. 2144–2150.

5. **Chigvinadze, J. G.** // Zh. Eksp. Teor. Fiz. — 1973. — Vol. 65, № 5 (11). — P. 1923–1927.

6. **Andronikashvili E. L., Chigvinadze J. G., Kerr R. M.** [et al.] // Cryogenics. — 1969. — Vol. 9, № 2. — P. 119–121.

7. **Имаев, М. Ф.** Структура и фазовые превращения при горячей деформации высокотемпературного сверхпроводника Bi(Pb)_{2223} . I. Вторичные фазы / М. Ф. Имаев, Н. Ю. Пархимович // Письма о материалах. — 2013. — Т. 3. — С. 188–192.

8. **Acrivos, J. V.** Bond resonance and superconductivity in $(\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_{(n-1)}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+6})_2$ / J. V. Acrivos, J. G. Chigvinadze, D. D. Gulamova // International Conference Superconductivity and Magnetism, Turkey, Istanbul, 2012, 29 April – 4 May. ■

Получено 03.09.15

© Д. Д. Гуламова, Ж. Ш. Турдиев,

С. Х. Бобокулов, Х. Бахронов, А. Небесный, 2016 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

MINERAL RECYCLING FORUM 2016

Форум 2016: Переработка минерального сырья

14–15 марта 2016 г.

г. Роттердам, Нидерланды

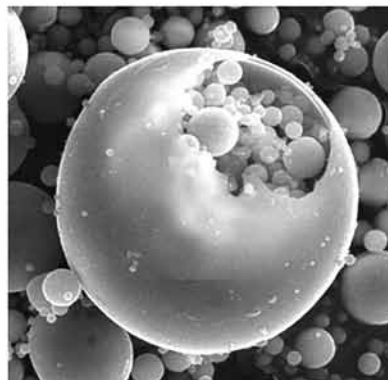
Источники вторичного сырья, поставка, переработка, рынки

Тематика:

- Поставка минеральных ресурсов / прогноз спроса
- Движущие силы рынка
- Промышленные инициативы
- Расширение переработки минеральных ресурсов
- Контроль качества
- Огнеупоры
- Шлакообразующие брикеты на основе алюминия
- Выбросы в окружающую среду
- Конструкционные материалы
- Стекло
- Шлак сталеплавильного производства



REGISTER BY
31 DEC 2015
FOR €200 SAVING
AT €600



www.informed.com