С.Сейфуллин атындағы Қазақ агротехникалық университетінің **Ғылым жаршысы**(пәнаралық) **= Вестник науки** Казахского агротехнического университета им. С. Сейфуллина (междисциплинарный). – 2015. - №1 (84). – Б.186-192

КЕРАМИКАЛЫҚ ТӨСЕНІМ ҮСТІНДЕГІ ЖОҒАРЫ ТЕМПЕРАТУРАЛЫ ВИСМУТ ҚҰРАМДЫ АСА ӨТКІЗГІШ ЖАБЫНДАР

Д.Е.Ускенбаев[1], А.С. Ногай[1], Е.Б. Айнакұлов[1],
П. Захрадник[2], Н. Джумагулов[3], Ж.Э. Айнакулов[1]
«С. Сейфуллин атындағы Қазақ агротехникалық университеті» акционерлік қоғамы. Астана қаласы[1]
Чехия техникалық университеті. Прага қаласы[2]
М. Ауезов атындағы Оңтүстік Қазақстан мемлекеттік университеті. Шымкент қаласы[3]

Аннотация

Берілген мақалада қаттыанизотропты қыш құрылымындағы құрылымдандырылған поликристалды жоғарытемпературалы аса өткізгіш (ЖТАӨ) жабындарды алу мүмкіндіктері зерттелді. Аса өткізгіш жабындардың синтезі номиналды құрылымы $Bi_{1,7}Pb_{0,3}Sr_2Ca_{(n-1)}Cu_nO_y$ (n=3-9) тең, балқытып қатайту арқылы аморфты прекурсорлар негізінде дайындалған болса, балқыманы қатайту шоғырланған сәуле энергиясы мен алдын ала синтезделген ЖТАӨ алюминий титанаты (Al_2TiO_5) фазаларынан тұратын қыш төсемдерінде дайындалды. Зерттеулер нәтижесінде синтезделген жабындардың фазалық құрылымдарында айтарлықтай айырмашылық байқалмады. Барлық жабындарда негізгі болып, аса өткізгіш $Bi_{1,7}Pb_{0,3}Sr_2Ca_2Cu_3O_y$ фазасы болып табылады. Сонымен қатар, аталған фазалар құрамында критикалық температурасы төмен болып табылатын, аса өткізгіш $Bi_{1,7}Pb_{0,3}Sr_2Ca_{(n-1)}Cu_nO_y$ (n = 1, 2) фазалары қатысты. Аса өткізгіш жабын бөліктерінің құрылымы анықталды. Жабын қалыңдығын 120-140 мкм – ге өсірген сайын, жабын бөлшектерінің құрылымдасқанының бұзылғындығы байқалды.

Кілттік сөздер: сәуле энергиясы, фаза, критикалық температура, критикалық ток, өткізгіш, дегратация.

Кіріспе

Жоғары температуралы аса өткізгішті (ЖТАӨ) ойлап тапқан күннен бастап, оны ғылым мен техниканың әр түрлі салаларында қолдану туралы көптеген болжамдар ұсынысқа ие болды, оның ішінде күшті тоқты техникада. ЖТАӨ жоғары қолданыска ие болған аса өткізгіштік сипатамалары болып танылғын: аса өткізгіштік калпына өтетін сыни (критикалық) температура, жоғары критикалық өріс пен тоқтың критикалық тығыздығы. Көптеген зерттеулер нәтижесі қыштың ЖТАӨ-гі сынама тоқтың төменгі мәндеріне тең болатынын көрсетті, бұндай жағдайдың орын алуы құрылымының түйіршіктілігі мен шегара аралық Джозефсон әлсіз

байланыстарының болғандығынан [1-4].

Жұқа қабықты және монокристалды ЖТАӨ-тер критикалық тоқ тығыздығы $1 \cdot 10^4$ А/см^2 тан жоғары бола алатынына қарамастан, тікелей жоғары тоқты техникада қолданысқа ие бола алмайды. Оған қоса, ғылыми әдебиеттерде көп кездесетін, техниканың түрлі аймақтарында колданылатын массивті ЖТАӨ бұйымдарды қолдану нұскаларының көп болғандығы, әлсіз байланысты ұзын өлшемді бұйымдарды (сым, лента) жасау мәселесінде қиындықтар туғызады [5-7].

Қазіргі уақытта жоғары температуралы аса өткізгіштер электромагниттерді, генераторлар мен қозғалтқыштарды, трансформаторлар мен электрді беру желілерінде, медициналық томографтарды дайындау мен зарядталған бөлшектердің сызықты жеделдеткіштерінде, магнитті сорғыларда, тоқ шектеуіштері мен көптеген басқа да жабдықтарды жасауда қолданылады [8].

Жоғары сыни токты ЖТАӨ алуда, оның ішінде сыни (критикалық) тоқтарды алуда қиындық туғызатын, синтезделген материалдарда жоғары реттелген құрылымдарды жасау мәселесі болып табылады. Қазіргі таңда ЖТАӨ-дің критикалық тоқтарын жоғарылату үшін көптеген амал – тәсілдер қолданылады: ыстық басу нығыздау әдісі, металл қалыптағы ЖТАӨ ұнтақты илектеу, ЖТАӨ қоспаларына жоғары отқатөзімді өгей қоспаларды енгізу мен пиннинг центрлерін жасауға арналған аса өткізгіш емес фазалардың қоспасы және т.б.

Критикалық тоқты жоғарылату жолдарының бірі, ол синтезделген маериалдарда бөлшектердің реттелу құрылымын жоғарылату болып табылады.

Бұл жұмыстың мақсаты, керамикалық төсенім үстінде топталған сәулелі ағын әрекетімен аморфты прекурсорлар негізінде жоғары реттелген құрылымды номиналды құрамы $Bi_{1,7}Pb_{0,3}Sr_2Ca_{(n-1)}Cu_nO_y$ (n=3-9) тең аса өткізгіш қалыңдығы үлкен жабын алу болып табылады.

Зерттеу әдістері мен құрал жабдықтары.

Номиналды құрамы $Bi_{1,7}Pb_{0,3}Sr_2Ca_{(n-1)}Cu_nO_y$ – нан (n=3-9) шығатын бастапқы қоспалар, алдын ала 600°C-қа күйдірілген Bi_2O_3, PbO, $SrCO_3$, CaO, CuO таза ұнтақтарынан дайындалған.

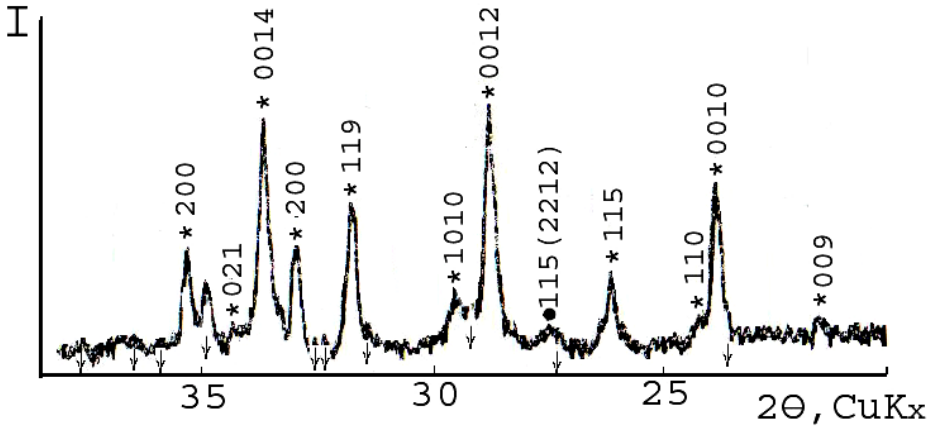
Балқымадағы синтез бен тез қыздырып катайту шараларын, қуаты 3 кВт-қа тең сәуле пештерінде шоғырланған сәуле ағынын немесе электрдоғалы ксенон лампалы «УРАН» типті имитаторларының сәуле ағынын пайдалану арқылы жүзеге асырған. Материалдың балқуын су салқындатқыштарымен жабдықталған алюмин төсенімдері көмегімен жүзеге асырған. Прекурсорлардың аморфты күйі балқыманы қыздырып аса тез 10^4-10^5 град/сек жылдамдықпен қатуы нәтижесінде шашырату арқылы жүзеге асырылды [9, 10].

Үлгідегі нұскалардың термиялық күйдірілуі, изотермиялық тәртіпте силитті қыздырғыштар көмегімен муфельді

пеште жүзеге асырылған. ДРОН-УМ1 дифрактометрі көмегімен рентгенодифракция әдісін пайдаланып материалдың фазалық құрамын, ал сәулелену CoK_x көмегімен бақыланған.

Нәтижелер мен талдаулар

Асажылдамқатқыш прекурсорлар максималды диаметрі 120мкм-ге дейінгі ине (вискер) және қалыңдығы 180 мкм пластинкалар түрінде дайындалған. Номиналды құрамы үшін алынған $Bi_{1,7}Pb_{0,3}Sr_2Ca_{(n-1)}Cu_nO_y$ (n=3-5) фазалық құрамы амфорты фазамен берілген. Номиналды құрамы $Bi_{1,7}Pb_{0,3}Sr_2Ca_{(n-1)}Cu_nO_y$ (n=6-9) инелер мен пластиналар құрамында $Bi_2Sr_2CuO_6$ (2201) кристалдық фазаларымен коса белгісіз аралас фазалардан құрылған. Алайда кристалдық фазалар саны, (1- сурет).



1- сурет. Номиналды құрамы $Bi_{1,7}Pb_{0,3}Sr_2Ca_2Cu_3O_y$ – тең, 60 сағат бойы (2223) 850-852°С-та термоөңдеу әдісімен синтезделген ЖТАӨ қыштың дифрактограмма нәтижелері.

Керамикалақ төсенімдердегі керамика мен жұқа қабықтың ЖТАӨ алу үшін, прекурсорларды алдын ала бөлшек көлемі 2 мкм дейін жететін ұнтақ түріне дейин майдадисперсті «САНД» үккішінде ұнтақталады.

Құрамы $Bi_{1,7}Pb_{0,3}Sr_2Ca_2Cu_3O_y$ (2223) ЖТАӨ қышты диаметрі 15мм және қалыңдығы 1,5 мм таблеткалар түрінде, 60 сағат бойы 850-852°С-та термоөңдеу әдісімен синтездейді.

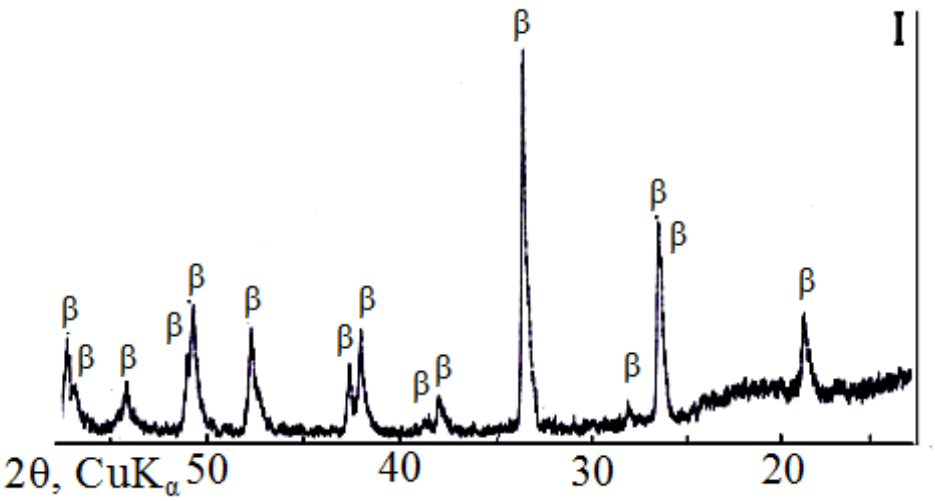
ASTM [The American Mineralogist Crystal Database] мәліметтерімен синтезделген үлгілердің дифрактограммаларының талдау нәтижелері, тәжірибе нәтижесінде алынған үлгілердің тор параметрлері a = 5,3990 нм, b = 5,413 нм және c = 37,130 нм, фазасы 2223 – ке тең ЖТАӨ сай келеді

Төсенімге арналған штабик түріндегі өлшемі 60х5х5мм, шоғырланған сауле ағынының әсерімен балқыманы қыздырып катайту негізінде алынған қыш синтезі номиналды құрамы Al_2O_3

(56,08вес %) -TiO_2 (43,92вес. %) - MgO (5салмағы . %) - SiO_2 (5% салмағы) тең, балқыманы қыздырып катайту нәтижесінде алынған прекурсорлар негізінде дайындалған.

(2 - сурет).

Қыш үлгісінің термоөңделуі 1350 - 1375˚С-та 2 сағат бойы жүргізілді. Төсенімнің фазалық құрамы ренгенфазалық мәліметтерін талдау, β- Al_2 TiO_5 алюминии титанаты фазасына сәйкес келді



2-сурет. Шоғырланған сәуле ағыны әсерімен балқыманы қыздырып қатайту арқылы алынған прекурстардың 2 сағат бойы, 1350 - 1375˚С-та синтезделген, тұрақтандырылған Al_2TiO_5 негізінде алынған қыш үлгілерінің дифрактограммалары.

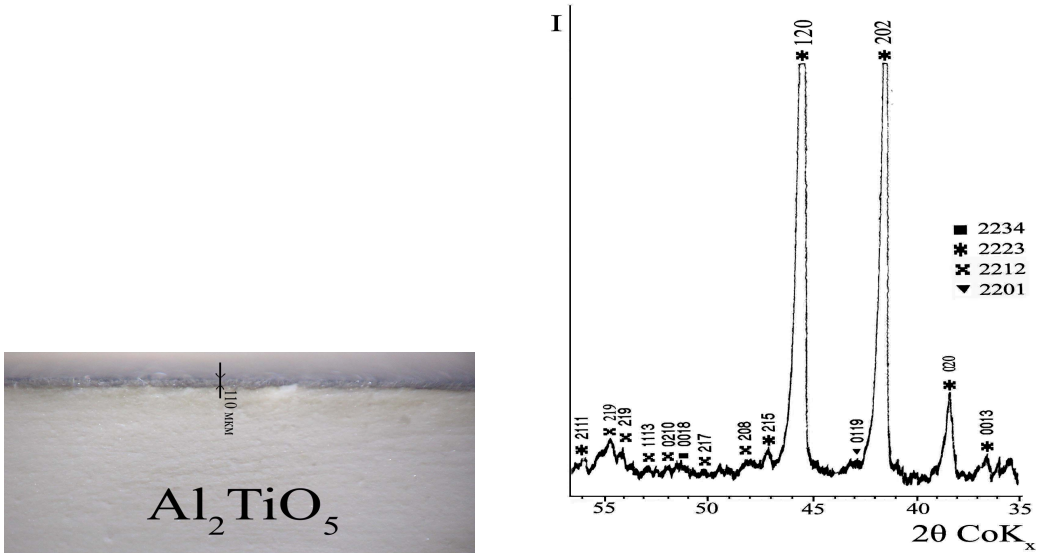
Керамикалық төсемеден (Al_2TiO_5) жыбынды алу үшін, этил спирті қосылған майдадисперсті ЖТАӨ ұнтақ жұқа қабатты (< 2мкм) етіп қапталды. Қапталған қабықтың қалыңдығы ~150-170 мкм тең.

Үлгілердің термоөңделуі қадамы 100 градусқа тең, 5-10 сағат аралығында сатылы жүргізілді. Финишті термоөңдеуді 850ºС-та, 48 сағат бойы жүргізді. Термоөңдеуден кейін жабын қабаттың қалыңдығы 105-110мкм тең болды (3 - сурет).

(3- сурет).

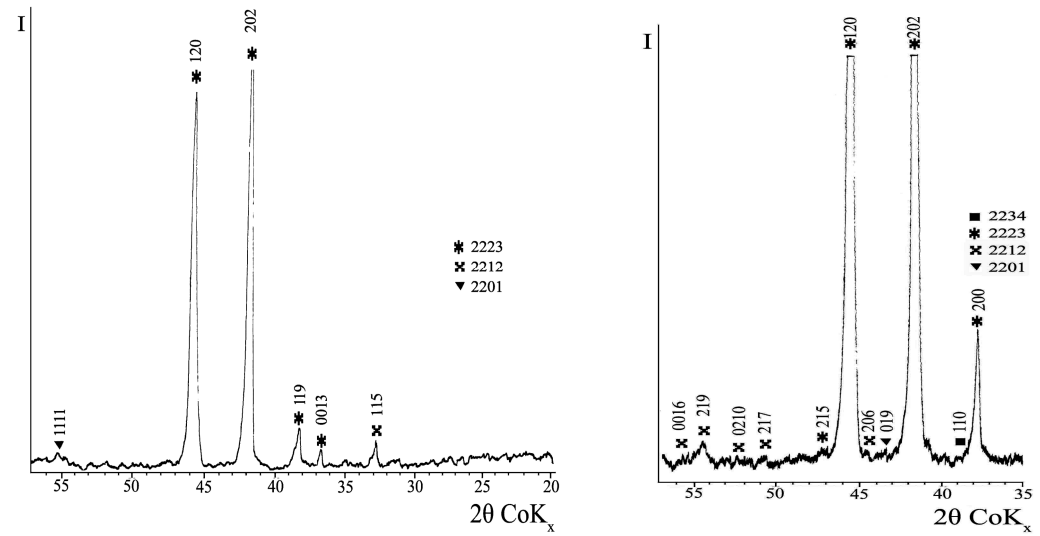
Номинал құрамы $Bi_{1,7}Pb_{0,3}Sr_2Ca_2Cu_3O_y$ тең, үлгілердің рентгенфазалы талдау нәтижелері бойынша, [120] и [202] жазықтық бойымен жабын қабық фазасы $Bi_{1,7}Pb_{0,3}Sr_2Ca_2Cu_3O_y$ (2223) тең, реттелген бөлшек құрылымы жоғары ЖТАӨ-ден құрылған.

Сонымен қатар, үлгі құрамында фазасы $Bi_{1,7}Pb_{0,3}Sr_2Ca_{(n-1)}Cu_nO_y$ (n = 1, 2, 4) ЖТАӨ қосындылары кездеседі



3-сурет. Құрамы Al_2TiO_5 керамикалық төсенімде 48 сағат бойы, 850ºС температурада термоөңдеу нәтижесінде алынған номиналды құрамы $Bi_{1,7}Pb_{0,3}Sr_2Ca_2Cu_3O_y$ тең жабын суреті мен дифрактограммасы.

$Bi_{1,7}Pb_{0,3}Sr_2Ca_{(n-1)}Cu_nO_y$ (n=4-9) құрамы үшін де балама нәтижелер алынды. Құрамы n=6 и n=9 тең жабындарының дифрактограммалары 4-суретте келтірілгін.

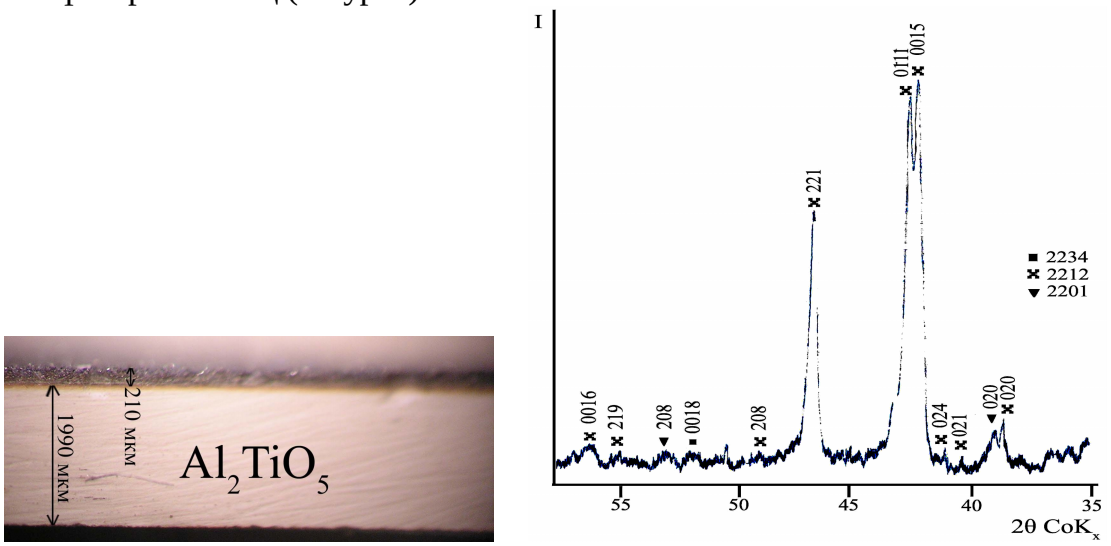


а б

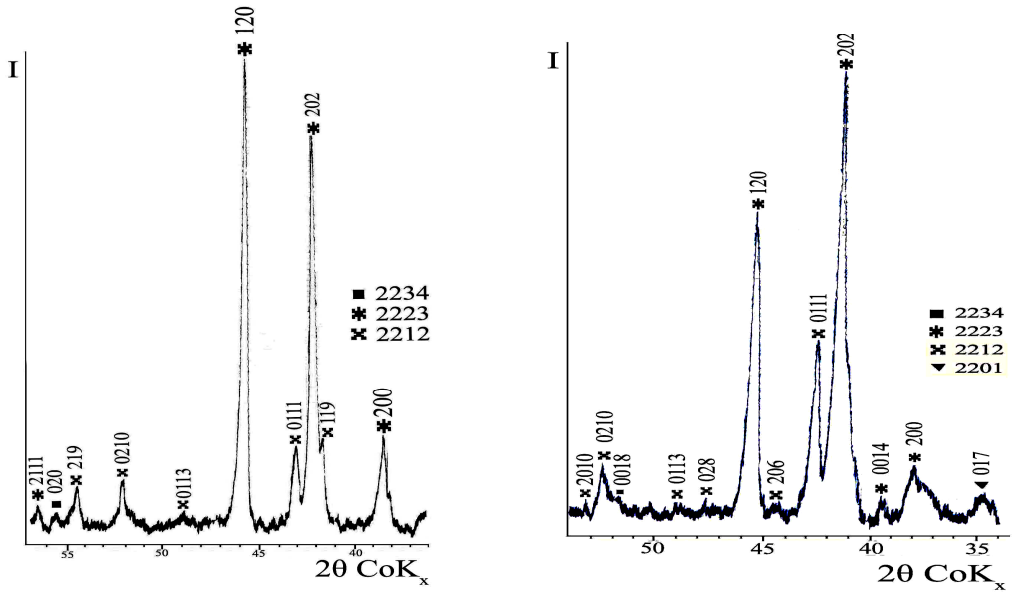
4-сурет. 850ºС, 48 сағат термоөңдеу нәтижесінде құрамы Al_2TiO_5 керамикалық төсенімде номиналды құрамы $Bi_{1,7}Pb_{0,3}Sr_2Ca_5Cu_6O_y$ (а) және $Bi_{1,7}Pb_{0,3}Sr_2Ca_8Cu_9O_y$ (б) тең жабын дифрактограммалары.

Жабынның қалыңдығын арттыру үшін үлгі бетіне қайтадан қалыңдығы 150-160мкм ұнтақ төселіп, 850˚С температурада 48 сағат бойы күйдірілді. Күйдіргеннен кейін екі қабаттан тұратын жабынның фазалық құрамы, бір

қабаттан тұратын жабынның фазалық құрамымен салыстырғанда ешқандай өзгеріске ұшыраған жоқ (5-сурет).



5-сурет. Al_2TiO_5 негізіндегі қыш төсеніміндегі номиналды құрамы $Bi_{1,7}Pb_{0,3}Sr_2Ca_2Cu_3O_y$ тең, 850°С, 48 сағат бой екі қабатты термоөңдеуден өткен жабын суреті мен дифрактограммасы.



а б

6-сурет. Al_2TiO_5 негізіндегі қыш төсеніміндегі номиналды құрамы $Bi_{1,7}Pb_{0,3}Sr_2Ca_5Cu_6O_y$ (а) және $Bi_{1,7}Pb_{0,3}Sr_2Ca_8Cu_9O_y$ (б) тең, 850°С, 48 сағат бой екі қабатты термоөңдеуден өткен жабын суреті мен дифрактограммасы.

ЖТАӨ рентген талдауы нәтижелері бойынша, қыш таблеткалары үшін алынған фазалық құрам мен керамикалық төсенім үстіндегі жұқа қабықты салыстырғанда бір бірінен айтарлықтай ерекшеленеді (1 және 3-6 - суреттер).

Алдын ала синтезделеген үлгілердің фазалық құрамы тек жоғары температуралы аса өткізгіш $Bi_{1,7}Pb_{0,3}Sr_2Ca_2Cu_3O_y$ фазасынан құралса да, сол жабын үлгілерінің синтезі барысында, $Bi_{1,7}Pb_{0,3}Sr_2CaCu_2O_y$ тең төментемпературалы фазасынан құрылған, фазаның деградациясы (өзгерісі) анықталды. Бұл жағдайдың орын алуы аса өткізгіш $Bi_{1,7}Pb_{0,3}Sr_2CaCu_2O_y$ (2212) β- Al_2TiO_5 төсеміне қатысты фазасына қарағанда, $Bi_{1,7}Pb_{0,3}Sr_2Ca_2Cu_3O_y$ (2223) фазасының β- Al_2TiO_5 төсеміне қатысты кристал торларының арасындағы үлкен айырмашылыққа байланысты болуы мүмкін. Яғни, $Bi_{1,7}Pb_{0,3}Sr_2CaCu_2O_y$ (2212) фазасы торларының параметрлері β- Al_2TiO_5 фазасына жақын.

Барлық зерттелген $Bi_{1,7}Pb_{0,3}Sr_2Ca_{(n-1)}Cu_nO_y$ (n=3-9) прекурсорлар үшін жабын бөліктерінің текстурасы және кристалл фазалар құрамы айтарлықтай ерекшеленбейді.

Айырмашылығы, $Bi_{1,7}Pb_{0,3}Sr_2Ca_{(n-1)}Cu_nO_y$ (n=6-9) құрамында Са и Cu көп мөлшерде кездесетін, қосымша рефлекстер болуында. ASTM [11,12] мәліметтері бойынша, фазалық құрам, 2212 және 2223 ЖТАӨ қосылыстарына жатады.

Қорытынды

Керамикалық төсенім үстінде алюминий (Al_2TiO_5) титанаты негізінде номиналды құрамы $Bi_{1,7}Pb_{0,3}Sr_2Ca_{(n-1)}Cu_nO_y$ (n=3-9) жұқа қабықты ЖТАӨ алынды. ЖТАӨ қыш үлгісі мен жабын рефлекстерінің қарқындылығының айырмашылығы белгілі болды.

Номиналды құрамы $Bi_{1,7}Pb_{0,3}Sr_2Ca_2Cu_3O_y$ (2223) тең, алдын ала синтезделген бір фазалы аса өткізгіш қышты алу барысында, төмен температуралы аса өткізгіш $Bi_{1,7}Pb_{0,3}Sr_2CaCu_2O_y$ (2212) фазасы түзелген, фаза деградациясы анықталды. Аталған жағдай, $Bi_{1,7}Pb_{0,3}Sr_2Ca_2Cu_3O_y$ (2223) фазасы мен β- Al_2TiO_5 қыш төсемінің тор параметрлерінің арасындағы айтарлықтай айырмашылық негізінде екендігі болжанған.

Барлық $Bi_{1,7}Pb_{0,3}Sr_2Ca_{(n-1)}Cu_nO_y$ (n=3-9) синтезделген жабындары үшін, фазалық құрамы мен бөліктер құрылымының бір-бірінен айтарлықтай айырмашылығы жоқ. Айырмашылық құрамында кездесетін фазалар қоспаларынан. Үлгілер негізінен ЖТАӨ – лы $Bi_{1,7}Pb_{0,3}Sr_2CaCu_2O_y$ (2212) және $Bi_{1,7}Pb_{0,3}Sr_2Ca_2Cu_3O_y$ (2223) фазаларынан құралған. Аса

өткізгіштік қалпына өту температурасының критикалық мәні үлкен жоғары температуралы аса өткізгіш $Bi_{1,7}Pb_{0,3}Sr_2Ca_3Cu_4O_y$ (2234) фазасының айқын емес рефлекстері байқалды. Сонымен қатар барлық синтезделген үлгілерде ЖТАӨ поликристалды жабын бөлшектерінің жоғары реттелген құрамы анықталды.

Әдебиеттер тізімі

1. Кононюк И.Ф., Ващук В.В., Махнач Л.В., Зонов Ю.Г. Влияние условий термообработки на фазовый состав и элетросопротивление сверхпроводящей керамики $Bi_{2-x}Pb_xSr_2Ca_2Cu_3O_y$ (0,2<x<0,4) // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. 1990, т.3, №2, с. 298-307.

2. Надточий Ю.Г., Захаров С.В., Тищенко Э.А. и др. Кинетические свойства ВТСП-керамики системы Bi-Sr-Ca-Cu-O, полученной из стеклофазы состава 2-2-1-2 // Неорганические материалы. 1993, Т.29, №12, С. 1683-1985.

3. Третьяков Ю.Д., Казин П.Е. Новые проблемы и решения в материаловедении керамических сверхпроводящих купратов // Неорганические материалы. 1993, Т.29, №12, С.1571-1581.

4. Кононюк И.Ф., Ломоносова В.А., Толочко С.П., Махнач Л.В. Влияние термообработки на критический ток в керамиках (Bi,Pb)-Sr-Ca-Cu-O (2223) // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. 1992, Т.5, №11, С.2072-2077.

5. Кабанов И.Н, Мухин П.В, Щербаков С.В. Проблемы и состояние развития изделий СВЧ-электроники на основе ВТСП-материалов // Экономика и производство. 2000, № 1-3 январь-март.

6. Черноплеков Н.А. Сверхпроводниковые технологии: современное состояние и перспективы практического применения // Вестник РАН. 2001, Т. 71, №4, С. 303-319.

7. Башкиров Ю.А., Флейшман Л.С. Массивные высокотемпературные сверхпроводящие материалы для сильноточных применений // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. 1992, Т. 5, №8, С.1351-1367.

8. Мнеян М.Г. Сверхпроводники // Изд. «ПРОСВЕЩЕНИЕ». Москва. 1991, С. 126-137.

9. Штиба С., Варлимонта Г. Быстрозакаленные металлические сплавы // Изд. “Металлургия”. Москва. 1989, С. 12-27.

10. Sastri P., Yakhsmi J., Iyer R. //Bull. Mater. Sci. 1991, V.14. P.223-226.

11. Sequeira A., Rajagopal H., Sastry P., Yakhmi J., Iyer R. Physica C: Superconductivity. 1991, V.173, P. 267-269.

12. Jian C., Zuyao C., Yitai Q., Jiansheng X., Zhenghui H., Shifong S., Minhu F., Qirui Z. Solid. Stat. Commun. 1988, V.68, P. 327-230.

Резюме

В статье исследованы получение текстурированного поликристаллического высокотемпературного сверхпроводящего покрытия на сильноанизотропной керамической структуре. Синтез сверхпроводящего покрытия осуществлялись на основе аморфных прекурсоров номинальных составов $Bi_{1,7}Pb_{0,3}Sr_2Ca_{(n-1)}Cu_nO_y$ (n=3-9) полученных закалкой расплава под воздействием лучистой энергии и с использованием предварительно синтезированных высокотемпературных сверхпроводящих фаз на керамической подложке из титаната алюминия (Al_2TiO_5). В результате исследования установлено, что существенные различия в фазовых составах покрытия не наблюдались. Во всех покрытиях основной фазой являлась сверхпроводящая фаза $Bi_{1,7}Pb_{0,3}Sr_2Ca_2Cu_3O_y$, при этом присутствовали сверхпроводящие фазы $Bi_{1,7}Pb_{0,3}Sr_2Ca_{(n-1)}Cu_nO_y$ (n = 1, 2), имеющие боле низкую критическую температуру. Установлена текстура частиц сверхпроводящего покрытия. С увеличением толщины покрытия выше 120-140 мкм нарушалась текстура частиц.

Resume

The article explores the possibility of obtaining a textured polycrystalline high-temperature superconducting ceramic coating on highly anisotropic structure. The synthesis of superconducting coating carried by the nominal compositions of amorphous precursor $Bi_{1,7}Pb_{0,3}Sr_2Ca_{(n-1)}Cu_nO_y$ (n=3-9) which are obtained by quenching the melt under the influence of radiant heat and with a pre-synthesized using high-temperature superconducting phases of the ceramic substrate, aluminum titanate (Al_2TiO_5). The study did not find that significant differences in the phase composition of the synthesized coatings. In all coatings the main phase is superconducting phase Bi_1 $Bi_{1,7}Pb_{0,3}Sr_2Ca_2Cu_3O_y$, wherein the superconducting phase present $Bi_{1,7}Pb_{0,3}Sr_2Ca_{(n-1)}Cu_nO_y$ (n = 1, 2) having a low critical temperature bole. Texture of the particles of the superconducting coating was installed. Texturing of the coating is broken with increasing coating thickness of 120-140 mkm and above.