



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 81891

(13) C2

(51) МПК (2006)

C04B 35/00

C04B 35/64

H01B 12/00

H01F 7/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД**(54) СПОСІБ НАСИЧЕННЯ КИСНЕМ ПЛАВЛЕНОЇ ТЕКСТУРОВАНОЇ КЕРАМІКИ НА ОСНОВІ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ В УМОВАХ ІЗОСТАТИЧНОГО ТИСКУ**

1

(21) а200707539

(22) 05.07.2007

(24) 11.02.2008

(72) ПРИХНА ТЕТЯНА ОЛЕКСІЇВНА, UA, КСАВЬЕР ШО, ВОЛЬФГАНГ ГАВАЛЕК, НОВІКОВ МИКОЛА ВАСИЛЬОВИЧ, UA, МОЩІЛЬ ВІКТОР ЄВГЕНОВИЧ, UA, СЕРГІЄНКО НІНА ВІТАЛІЇВНА, UA, САВЧУК ЯРОСЛАВ МИХАЙЛОВИЧ, UA, СВЕРДУН ВОЛОДИМИР БОГДАНОВИЧ, UA, ВЛАСЕНКО АНДРІЙ ВОЛОДИМИРОВИЧ, UA

(73) ІНСТИТУТ НАДТВЕРДИХ МАТЕРІАЛІВ ІМ. В.М. БАКУЛЯ НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ, UA, ПРИХНА ТЕТЯНА ОЛЕКСІЇВНА, UA

(56) UA 49564 A, 16.09.2002

SU 1735912 A1, 23.05.1992

SU 1635488 A1, 10.10.1996

JP 02160316 A, 20.06.1990

JP 02160317 A, 20.06.1990

JP 02296778 A, 07.12.1990

JP 04092854 A, 25.03.1992

JP 05024830 A, 02.02.1993

(57) Спосіб насичення киснем плавленої текстурованої кераміки на основі $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ в умовах ізоастатичного тиску, який включає її нагрівання,

2

витримку для насичення киснем плавленої текстурованої кераміки і охолодження, який **відрізняється** тим, що процес здійснюють в газостаті, при цьому додатково здійснюють попереднє нагрівання, яке проводять до температури початку ортотетра переходу структури $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Y123) в потоці інертного газу при атмосферному тиску, після чого продовжують нагрівання кераміки, при цьому інертний газ поступово замінюють на кисень таким чином, що після досягнення температури, нижчої за температуру плавлення структури (Y123), витримують кераміку при атмосферному тиску упродовж часу, достатнього для повної заміни інертного газу на кисень, а наступне охолодження проводять у два етапи: на першому кераміку охолоджують до температури кінця ортотетра переходу (Y123) з одночасним підвищенням тиску кисню до значень, при яких відбувається насичення киснем у рівноважних для даної температури умовах, і здійснюють витримку кераміки при цій температурі до її насичення киснем, а на другому етапі нагрівання вимикають і кераміку охолоджують в газостаті до кімнатної температури, після чого тиск знімають.

Винахід стосується області надпровідних матеріалів, а саме способів насичення киснем плавленої текстурованої кераміки на основі $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (ПТ-YBCO) в умовах ізоастатичних тисків, і може бути застосований в електроніці, електротехніці, машинобудуванні та інших галузях.

Найбільш близьким за технічною суттю до запропонованого є спосіб насичення киснем плавленої текстурованої кераміки на основі $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (ПТ-YBCO), яка є товстостінною, в умовах ізоастатичних тисків (див. D Litzkendorf, T Habisreuther, J Bierlich, O Surzhenko, M Zeisberger, S Kracunovska and W Gawalek, Increased efficiency of batch-processed melt-textured YBCO, Supercond. Sci.

Technol. 18 (2005) S206-S208, який передбачає її нагрівання, витримку для насичення киснем товстостінної плавленої текстурованої кераміки і охолодження, при цьому нагрівання проводять в печі при атмосферному тиску кисню до температури 450°C зі швидкістю 10K/год та витримкою 240 годин для насичення киснем тонкостінної плавленої текстурованої кераміки з подальшим охолодженням з піччю до кімнатної температури.

"Намагання здійснити цей процес для тонкостінної плавленої текстурованої кераміки не привели до бажаного результату.

Після дослідження насиченої ПТ-YBCO кераміки виявилось, що густина критичного струму бу-

(13) C2

(11) 81891

(19) UA

ла невисока, приблизно $j_c > 4,5 \times 10^3 \text{ кА/см}^2$ при 77К в полях до 5Тл в площинах ab та $j_c > 3 \times 10^3 \text{ кА/см}^2$ до 2Тл в напрямку осі c матричної Y123 фази ПТ-YBCO. тріщиностійкість в площинах ab в межах $0,7 \pm 0,2 \text{ МПа} \times \text{м}^{0,5}$ кількість мікротріщин становила 890 на мм, а макротріщин 1,5 на мм, мікротвердість становила $4,3 \pm 1,1 \text{ ГПа}$ при навантаженні 4,9Н. Також недоліком є довготривалість процесу, що складає близько 260 годин.

В основу винаходу покладено завдання такого удосконалення способу насичення киснем' павленої текстурованої кераміки на основі $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (ПТ-YBCO) в умовах ізостатичних тисків, при якому за рахунок зміни режимів і середовищ проведення процесу, вперше забезпечується можливість насичення киснем тонкостінної павленої текстурованої кераміки на основі $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (ПТ-YBCO) в умовах ізостатичних тисків, а також зменшується кількість макро- та мікро тріщин, внаслідок чого підвищуються надпровідні та механічні властивості отриманої кераміки, прискорюється процес, і, як наслідок, поліпшується якість отриманої кераміки.

Для вирішення цього завдання, у способі насичення киснем павленої текстурованої кераміки на основі $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (ПТ-YBCO) в умовах ізостатичних тисків, який передбачає її нагрівання, витримку для насичення киснем павленої текстурованої кераміки і охолодження, згідно винаходу процес здійснюють в газостаті, при цьому попередньо нагрівання проводять до температури початку орто-тетра переходу структури $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Y123) в потоці інертного газу при атмосферному тиску, після чого продовжують нагрівання кераміки, при цьому інертний газ поступово замінюють на кисень таким чином, що після досягнення температури нижчої за температуру плавлення структури Y123, витримують кераміку при атмосферному тиску упродовж часу достатнього для повної заміни інертного газу на кисень, а наступне охолодження проводять у два етапи: на першому кераміку охолоджують до температури кінця Y123 орто-тетра переходу з одночасним підвищенням тиску кисню до значень, при яких відбувається насичення киснем у рівноважних для даної температури умовах, і здійснюють витримку кераміки при цій температурі до її насичення киснем, а на другому етапі нагрівання вимикають і кераміку охолоджують в газостаті до кімнатної температури, після чого тиск знімають.

Причинно-наслідковий зв'язок між сукупністю ознак, що заявляється і технічними результатами, які досягаються при її реалізації, полягає у наступному.

Встановлено, що насичення киснем ПТ-YBCO кераміки в умовах контрольованого ізостатичного тиску (до 16МПа) та високих температурах (при умові початкового нагрівання до високих температур в атмосфері азоту) дозволяє попередити або знизити тріщиноутворення в ПТ-YBCO кераміці, покращити механічні характеристики кераміки та прискорити процес насичення киснем, а також досягти рекордно високих значень густини критичного струму.

Структура кераміки вивчалася за допомогою поляризаційного оптичного мікроскопа, растрового електронного мікроскопа та TEM, а також методами рентгеноструктурного й рентгенофазового аналізів. Значення густини критичного струму, j_c розраховувалися на підставі експериментально отриманих за допомогою вібраційного магнітометра (VSM) Oxford Instruments 3001 петель магнітного гістерезису із застосуванням моделі Біна. Розмір зразків дозволяв розміщати їх у магнітометрі.

Дослідження розподілу захопленого магнітного поля (field-mapping) проводили за допомогою датчиків Холу (відстань від датчика до поверхні зразка становила 0,2мм). Твердість зразків оцінювали за допомогою мікротвердомету Matsuzawa Mod. MXT-70, H_V (з використанням індентора Віккерса). Тріщиностійкість визначали по довжині тріщин, що поширюються від купів відбитка індентора.

Приклад 1

Тонкостінну павлену текстуровану кераміку на основі $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (ПТ-YBCO) поміщають в газостат і при цьому попередньо починають її нагрівати зі швидкістю 70К/год при атмосферному тиску у середовищі аргону до температури 700°C, після чого і такою ж швидкістю продовжують нагрівання кераміки, при цьому інертний газ замінюють на кисень таким чином, що після досягнення температури 900°C кераміка вже знаходиться в атмосфері кисню і витримується при даних умовах протягом 0,5год, тобто упродовж часу достатнього для повної заміни інертного газу на кисень, а наступне охолодження проводять у два етапи: на першому кераміку охолоджують зі швидкістю 5К/год, і, одночасно, поступово збільшують тиск кисню до 16МПа (за експоненціальним законом); після досягнення тиску 16МПа і температури 800°C починається процес витримки при якому відбувається насичення киснем у рівноважних для даної температури умовах на протязі 48год, а на другому етапі нагрівання вимикають і кераміку охолоджують в газостаті до кімнатної температури, після чого тиск знімають. Час процесу складає майже 75 годин.

Доведено, що насичена киснем тонкостінна ПТ-YBCO кераміка має високу густину критичного струму, j_c при 77К $j_c > 10^4 \text{ кА/см}^2$ в полях до 5Тл в площинах ab та $j_c > 5 \times 10^3 \text{ кА/см}^2$ в полях 2Тл в напрямку осі c матричної Y123 фази ПТ-YBCO, тріщиностійкість в площинах ab була в межах $2,5 \pm 0,1 \text{ МПа} \times \text{м}^{0,5}$, кількість мікротріщин становила 800 на мм, макротріщини були відсутні, мікротвердість становила $8,7 \pm 0,3 \text{ ГПа}$ при навантаженні 4,9Н, більш, ніж у три рази зменшений час процесу.

Отже, саме у запропонованому способі насичення киснем тонкостінної павленої текстурованої кераміки на основі $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (ПТ-YBCO) в умовах ізостатичних тисків забезпечується збільшення: густини критичного струму більш ніж у 2 рази; тріщиностійкості матеріалу більш ніж у 3,5 рази, зменшується кількість мікротріщин на 10-12% і майже відсутні макротріщини. Отже доведено, що пропонується сукупність ознак забезпечує найкращі механічні та надпровідні властивості

тонкостінної павленої текстурованої ПТ-УВСО кераміки.

Аналогічні дослідження були проведені при реалізації способу насичення киснем товстостінної павленої текстурованої кераміки на основі $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (ПТ-УВСО) в умовах ізостатичних тис-

ків. Порівняльні данні за прототипом і за винаходом показали, що густина критичного струму збільшилась більш ніж у 1,5 рази; тріщиностійкість матеріалу збільшилась більш ніж у 2 рази, зменшується кількість мікротріщин більш ніж у 3 рази.