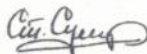


ХАРКІВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

На правах рукопису

СУМАРОКОВ СТАНІСЛАВ ЮРІЙОВИЧ



ДОСЛІДЖЕННЯ СКЛАДУ ВТНП МАТЕРІАЛІВ СИСТЕМИ "123"  
ЗА ДОПОМОГОЮ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛІЗУ

02.00.02 - аналітична хімія

АВТОРЕФЕРАТ  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата хімічних наук

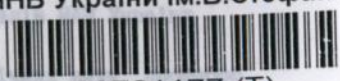
Харків - 1995

544  
543

ДВ 33.195

Дисертаційе е рукопис

Роботу виконано в Інституті м... ЛННБ України ім.В.Стефаніка



Наукові керівники - доктор хімічних наук  
Блак А. В.

кандидат хімічних наук  
Шевцов М. І.

Офіційні опоненти - доктор фізико-математичних наук, професор  
Кошкін Володимир Мойсейович,  
Харківський політехнічний університет

кандидат хімічних наук  
Ройзенблат Юхим Михайлович,  
ДНДІ реактивелектрон, м. Донецьк

Провідна установа - Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського  
НАН України, м. Одеса

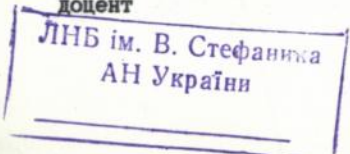
Захист дисертації відбудеться "3" листопада 1995 р.  
о "16" годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 02.02.14  
в Харківському державному університеті (310077, м. Харків, пл. Свободи,  
4, ауд. 7-80).

З дисертацією можна ознайомитися у Центральній науковій бібліотеці  
Харківського державного університету.

Автореферат розіслано "28" вересня 1995 р.

Вчений секретар спеціалізованої  
вченої ради, кандидат хімічних наук,  
доцент

Л. О. Слета



## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність проблеми Відкриття надпровідності складних купратів при відносно високих температурах відкрило нові можливості для розвитку сучасної науки і техніки. Це явище може знайти застосування у таких галузях, як енергетика, фізика високих енергій, мікроелектроніка, НВЧ-техніка тощо.

Найбільше поширення отримали матеріали складу  $(PZE)_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  ("123"), зокрема купрат ітрій-барій, а також композити на його основі.

Відомо, що фізичні характеристики матеріалу в значній мірі залежать від його хімічного складу. При відхиленнях співвідношення елементів основи від стехіометричного в зразку з'являються домішкові ненадпровідні фази, які осідають на границях зерен високотемпературного надпровідника і перешкоджають нормальному проходженню електричного струму. Разом з тим, деякі фази, які сегрегуються у межзеренному просторі, можуть сприяти створенню центрів пінінгу і підвищенню густини критичного струму.

У зв'язку з цим необхідні надійні, точні та експресні методи контролю стехіометричного і фазового складу матеріалу, що отримується. Існуючі до цього часу методи не повністю задовольняли вимогам технологів за точністю і експресністю. Рентгенофлуоресцентний метод аналізу ВТНП матеріалів забезпечує можливість швидкого визначення всіх катіонів основи і високий рівень точності отриманих результатів, але його можливості для вирішення даної задачі у повній мірі не використовувались. Уявляється також цікавим розробка нових методів речовинного хімічного аналізу високотемпературних надпровідників, які б забезпечували більшу точність та більш низькі межі виявлення, ніж відомі методи рентгенфазового аналізу.

Дослідження хімічного складу веде до виявлення деяких властивостей об'єкту, що аналізується, які можуть бути корисними для поліпшення його характеристик і розуміння деяких закономірностей надпровідності. Подібне використання аналітичних даних властиве сучасному етапові розвитку аналітичної хімії і отримало назву "Process analytical chemistry".

Мета цієї роботи полягала в створенні комплексу методів прецизійного і експресного контролю катіонного і фазового складу ВТНП матеріалів на основі  $(PZE)-Ba-Cu-O$  за допомогою кристаллографічної рентгенофлуоресцентної спектроскопії, а також у використанні хіміко-аналітичних даних для поліпшення параметрів ВТНП кераміки, вивчення стану срібла в композитах  $YBaCuO/Ag$  і сегрегації катіонів основи під час проходження постійного струму через зразки кераміки.

Для досягнення поставленої мети у роботі було необхідно вирішити такі задачі:

- вибрати й обґрунтувати оптимальні умови пробоготування і вимірювань для аналізу зразків високотемпературної надпровідної кераміки скла-

ду  $Y(PZE)-Ba-Cu-O$  з використанням кристалдифракційної рентгенофлуоресцентної спектроскопії;

-розробити методику визначення в ВТНП матеріалах "123" катіонів основи і вивчити їх метрологічні характеристики;

-розробити методику хімічного фазового аналізу зразків  $Y-Ba-Cu-O$  та їх срібловмісних композитів за допомогою послідовного і селективного розчинення та вивчити їх метрологічні характеристики;

-застосувати хіміко-аналітичні дані для вивчення складу матеріалів на основі  $Y(PZE)-Ba-Cu-O$  та їх срібловмісних композитів, сегрегації катіонів основи під час проходження електричного струму через зразок, можливостей поліпшення якості кераміки внаслідок очищення границь зерен від ненадпровідних домішкових фаз.

#### Наукова новизна

-встановлені оптимальні умови прецизійного рентгенофлуоресцентного визначення катіонів основи  $Y(PZE)-Ba-Cu-O$ , прискореного аналізу цих матеріалів з використанням методу теоретичних поправок, прискореного аналізу малих наважок тих же матеріалів з переведенням їх у розчин;

-показано можливість селективного визначення фази оксиду міді(II) та сукупного визначення решти домішкових фаз, а також надпровідної фази  $Y-Ba-Cu-O$ , визначення загального та іонного срібла у композиті  $YBaCuO/Ag$  на основі використання відмінностей у розчинності і (або) швидкості розчинення індивідуальних фаз;

-показано, що в композитах  $YBaCuO/Ag$  поряд з металічним сріблом у значних кількостях присутнє іонне срібло, яке замщує іони міді в кристалічній решітці надпровідної фази.

#### Практичне значення

-проведені дослідження покладені в основу методик рентгенофлуоресцентного елементного і фазового аналізу високотемпературних надпровідних матеріалів на основі  $Y(PZE)-Ba-Cu-O$ ,  $YBaCuO/Ag$ , які впроваджено в практику відділу аналітичної і неорганічної хімії функціональних матеріалів Інституту монокристалів НАН України, а також Інституту неорганічної хімії СВ РАН (м.Новосибірськ), використано під час виконання проєктів науково-дослідних робіт № 09.01.02/085-93 ("Хорол") ДКНТ України і "Домен" НАН України.

-розроблено методи хімічної модифікації поверхні гранул порошоків  $YBaCuO$  з метою підвищення критичних струмів, один з яких захищено патентом РФ.

#### Положення, винесені до захисту:

1. Методи прецизійного і прискореного рентгенофлуоресцентного визначення катіонів основи ВТНП матеріалів складу  $Y(PZE)-Ba-Cu-O$ .

2. Методи фазового аналізу купратів ітрію-барію і композитів

YBaCuO/Ag з використанням послідовного і селективного розчинення фаз, що визначаються.

3. Значна частка срібла в композитах YBaCuO/Ag присутня в іонному стані, в основному у складі кристалічної решітки надпровідної фази.

4. Методи очистки та модифікації поверхні гранул вихідного порошку YBaCuO з метов поліпшення характеристик ВТНП кераміки, з.у отримувть гарячим пресуванням очищеного порошку.

Апробація роботи Матеріали дисертаційної роботи доповідались на конференціях молодих науковців Інституту монокристалів (Харків, квітень 1989 р.) та ІРЕА (Москва, листопад 1989 р.), I Всесоюзній нараді з проблем діагностики матеріалів ВТНП (Черноголовка, квітень 1989 р.), Всесоюзній нараді з хімії і технології ВТНП (Свердловськ, грудень 1990 р.), XI Міжнародній конференції з аналітичної атомної спектроскопії (XI CANAS, Москва, липень - серпень 1990 р.), III Всесоюзній нараді з високотемпературної надпровідності (Харків, квітень 1991 р.), Міжнародному симпозиумі "Chemistry and technology of high-temperature superconductors" (MSU-HTSC II) (Москва, жовтень 1991 р.), 3-й Українській конференції з аналітичної хімії (Київ, грудень 1992 р.), I міждержавній конференції "Матеріалознавство високотемпературних надпровідників" (Харків, квітень 1993 р.).

Публікації та особистий внесок автора Основні результати дисертації викладено в 8 статях, 1 патенті, 2 тезах доповідей. Автор особисто виконав усі експерименти, а також обробку експериментальних даних, разом з науковими керівниками обговорював постановку задачі і результати досліджень.

Структура та об'єм роботи Дисертація складається із вступу, п'яти розділів, висновків, списку цитованої літератури, додатку.

В I розділі розглянуті літературні дані про вплив відхилень від стехіометрії на фазову чистоту і струмонесучу здатність надпровідників "123", методи контролю стехіометричного і фазового складу цих матеріалів, а також про стан срібла в композитах YBaCuO/Ag. У розділі II описана техніка експерименту. III розділ присвячено підбору оптимальних умов пробоготування і вимірювань для розробки прецизійного та прискорених варіантів рентгенофлуоресцентного аналізу системи "123" на вміст катіонів основи. У IV розділі викладено результати досліджень можливостей хімічного фазового аналізу ітрієвих надпровідників та їх срібломісних композитів. Розділ V присвячено застосуванню розроблених методів досліджень складу для вирішення деяких проблем матеріалознавства високотемпературних надпровідників. Роботу викладено на 189 сторінках машинописного тексту, з них 26 сторінок займають малюнки, 28 сторінок - таблиці, 17 сторінок - список цитованої літератури (139 джерел), 5 сторінок - додаток.

РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЕ ВИЗНАЧЕННЯ КАТІОНІВ ОСНОВИ  
ВТНП СИСТЕМИ "123"

Гомогенні випромінювачі на основі ітрієвої кераміки з високою якістю робочої поверхні, міцні та стабільні при зберіганні вдається отримувати з використанням флюсу з чистого метафосфату літію; у випадку кераміки, що містить лантаноїди, для поліпшення гомогенізації випромінювачів треба додавати у флюс  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Шліфування робочої поверхні випромінювачів веде до зниження випадкових погрешностей аналізу при визначенні лантана та лантаноїдів. Оптимізований час сплавлення та ступінь розведення речовини, яка аналізується, флюсом: досить низьких похибок апроксимації при зниженні вкладу вибіркового збудження вдається досягти розведенням зразка флюсом у співвідношенні 1:20 при масі випромінювача 10 г. Підібрані оптимальні рівняння зв'язку аналітичний сигнал - вміст елемента, що визначається, які забезпечують мінімізацію похибок аналізу. Простий дисперсійний аналіз результатів вимірювань масових часток катіонів основи ербієвої та ітрієвої керамік (табл.1) показав, що внесок стадії пробоготування в загальну похибку значущий, але відносно невеликий.

Таблиця 1

Простий дисперсійний аналіз результатів вимірювань масових часток катіонів основи ербієвих та ітрієвих ВТНП керамік

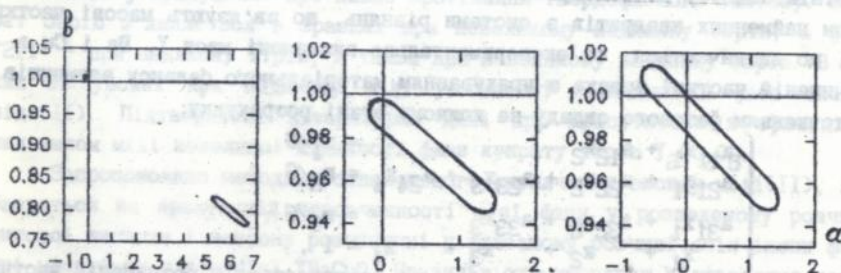
Система	Елемент, що визначається	Розсіяння				F-критерій
		Між різними зразками		Між результатами вимірювань для кожного зразка		
		$f_1$	$S^2$	$f_2$	$S^2$	
ErBaCuO	Er	9	0,033	20	0,0081	4,08 > 2,40
	Ba	9	0,036	20	0,0067	5,50 > 2,40
	Cu	9	0,056	20	0,0051	10,83 > 2,40
YBaCuO	Y	11	0,0058	24	0,00098	5,96 > 2,22
	Ba	11	0,033	24	0,0033	10,16 > 2,22
	Cu	11	0,032	24	0,0047	6,78 > 2,22

Метод теоретичних поправок з використанням малої кількості (1-3) градуіровочних зразків (ГЗ) дає можливість з мінімальними трудовитратами розробляти методики аналізу систем нових складів. Встановлено, що систематичні погрешності при використанні методу теоретичних поправок з одним

ГЗ обумовлені відмінностями в нахилах теоретичних і експериментальних прямих відносна інтенсивність - концентрація (мас.%) елемента в зразках. При визначенні міді та РЗЕ значущих систематичних похибок вдається уникнути, якщо збільшити кількість ГЗ до 3; у випадку барів достатньо використовувати один ГЗ.

З метою швидкого та простого визначення катіонів основи в зразках малої маси ( $\approx 0,1$  г) було вивчено можливості аналізу з попереднім переведенням зразків в солянокислий розчин. Це дозволило скоротити час аналізу до 15-20 хвилин.

На підставі проведених досліджень були запропоновані методики рентгенофлуоресцентного визначення катіонів основи в системах Y(PZE)-Ba-Cu-O з використанням вказаних вище способів пробоготування, вимірювань та обробки результатів. З використанням методу "уведено-знайдено" при побудованні еліпсу, що обмежує довірчу область параметрів прямої  $C_{\text{знайд}} = a + bC_{\text{увед}}$  (мал.1) показана відсутність значущих систематичних похибок. Правильність результатів, що отримані, підтверджує також порівняння результатів, одержаних за допомогою різних методів (запропонованих в даній роботі і титриметрії). Випадкові похибки визначення (табл.2) зростають у послідовності: (РФА з використанням плавлених випромінювачів і великої кількості ГЗ) = (РФА з використанням плавлених випромінювачів і малої кількості ГЗ)  $\leq$  (титриметрія) < (РФА з переведенням зразків у розчин), але у всіх випадках ці похибки не перевищують відхилень від стехіометрії, які впливають на електрофізичні характеристики матеріалу. У разі аналізу великої кількості зразків витрати часу збільшуються у послідовності: (РФА з переведенням зразків у розчин) < (РФА с приготуванням плавлених випромінювачів) < (титриметрія).



Малюнок 1. Перевірка значущості систематичних похибок при визначенні міді за допомогою методу теоретичних поправок з використанням одного (а) і трьох (б, в) ГЗ. Межі вмісту, що визначається: а, б - 16,75 - 47,50 мас.%, в - 22,07-42,92 мас.%.  
 0011030112

Характеристики методик аналізу ітрієвих ВТНП матеріалів

Метод	Число паралельних (n)	Наважка, г	S <sub>T</sub>	Час, години	
				один зразок	10 зразків
РФА з великою кількістю ГЗ	2	1	0,004 (Y) 0,003 (Ba) 0,005 (Cu)	1	2
РФА з малою кількістю ГЗ	2	1	0,004 (Y) 0,003 (Ba) 0,005 (Cu)	1	2
РФА із розчинів	2	0,2	0,01 (Y) 0,007 (Ba) 0,01 (Cu)	0,25	1,5
Титриметрія	3	0,6	0,006 (Y) 0,004 (Ba) 0,007 (Cu)	1	11

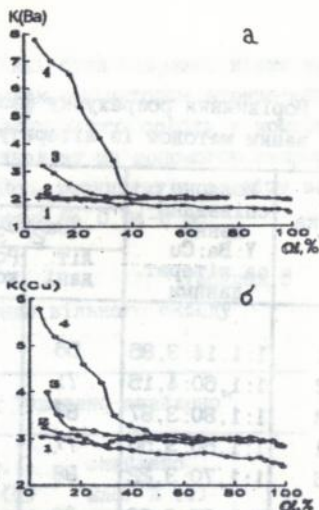
#### ВИЗНАЧЕННЯ ФАЗОВОГО СКЛАДУ ВТНП МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ВІДМІННОСТЕЙ У РОЗЧИННОСТІ ТА(АБО) ШВИДКОСТІ РОЗЧИНЕННЯ РІЗНИХ ФАЗ

Запропоновано метод сукупного визначення основної і домішкових фаз  $Y_2CuO_3$  з кривих розчинення зразка в розведених (1:100) оцтовій кислоті на основі відмінностей в експериментальній швидкості розчинення різних фаз (мал.2). Метод відрізняється від відомого методу диференційного розчинення тим, що не потребує повного розділення фаз, що визначаються. Результати аналізу розраховували за допомогою спеціальної програми за методом найменших квадратів з системи рівнянь, що зв'язують масові частки фаз, що визначаються, та експериментально визначені маси Y, Ba і Cu в розчиненій частині зразка з урахуванням матеріального балансу елементів з уточненням фазового складу на кожному етапі розрахунку:

$$\begin{cases} a_{11}x_1 + a_{12}x_2 & = m_1/G \\ a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + a_{23}x_3 + a_{24}x_4 & = m_2/G \\ a_{31}x_1 + a_{32}x_2 + a_{33}x_3 & = m_3/G \\ x_1 + x_2 + x_3 + x_4 & = 1 \end{cases}$$

де  $x_j$  - масові частки j-ї фази, що визначається у розчиненій частині зразка;  $a_{ij}$  - масова частка i-го елемента в j-й фазі;  $m_i$  - встановлена в результаті аналізу маса i-го елемента у розчиненій частині зразка; G - маса розчиненої частини зразка, г; i дорівнює 1, 2 і 3 для Y, Ba і Cu відповідно; j дорівнює 1, 2, 3 і 4 для фаз "123", "211", "011" і "010" відповідно.

Малюнок 2. Залежність формульних індексів барію (а) та міді (б) у розчиненій частці зразків  $YBaCuO$  від масової частки зразка, що перейшов у розчин в ході його послідовного розчинення. Молярні відношення катіонів основи вихідного зразка для кривих 1,2,3 та 4 відповідно дорівнюють 1:1,8; 2,7; 1:2:3; 1:2,2:3,4 і 1:2,3:3,3. Криві 1-3 відповідають реальним зразкам кераміки, а крива 4 - суміші реального зразка кераміки складу 1:2:3 та 10 мас. %  $BaCuO_2$ .



Правильність методу підтверджує порівняння результатів розрахунку фазового складу зразків відомого елементного складу з опублікованими в літературі експериментальними даними (табл.3), порівняння результатів визначення фазового складу реальних зразків запропонованим методом та рентгенофазовим аналізом, результати визначення фазового складу зразка  $YBaCuO$  і того ж зразка із добавкою синтетичного купрату барію (табл. 4). Випадкові похибки визначення домішкових фаз "010", "011", "211" в зразках  $YBaCuO$  характеризуються значеннями  $S_r$  0,1-0,2, основної фази - значеннями  $S_r$  0,01.

Розраховані типові фазові склади зразків із різним вмістом катіонів основи у припущенні про повне протікання твердофазного синтезу. Купрат барію з'являється в зразках при невеликому надлишку барію, а фаза "211" - при надлишку ітрію, а також при невеликому надлишку барію. В таких же умовах при надлишку міді у системі з'являється фаза оксиду міді(II). Підтверджені літературні дані про присутність в зразках з надлишком міді невеликої кількості фази купрату ітрію  $Y_2Cu_2O_5$ .

Запропоновано методикку селективного визначення оксиду міді(II), яка базується на практичній нерозчинності цієї фази у розведеному розчині оцтової кислоти і повному розчиненні у вказаному розчині всіх інших фаз, які містяться у кераміці  $YBaCuO$ . Правильність методики підтверджує незалежність результатів аналізу від часу обробки зразків розчинником, а також дані, що були отримані з методами вар'ювання наважок і "уведено-знайдено" (табл.5) і результати визначення вільного оксиду міді(II) запропонованим методом та рентгенофазовим аналізом. Випадкові похибки визначення не перевищують значення  $S_r$  0,1.

Таблиця 3

Порівняння розрахунку фазового складу системи  $\text{YBaCuO}$  запропонованим методом із літературними даними\*

№ зразка	Молярне співвідношення Y:Ba:Cu за літературними даними	Масова частка фази, %					
		$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$		$\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$		CuO	
		Літ. дані	Розраховано	Літ. дані	Розраховано	Літ. дані	Розраховано
1	1:1,14:3,86	56	47	19	22	25	31
2	1:1,60:4,15	71	70	9	9	20	21
3	1:1,80:3,87	87	81	5	5	8	14
4	1:1,50:3,50	77	70	11	12	12	17
5	1:1,70:3,22	88	83	6	7	6	9
6	1:1,63:2,63	90	86	7	10	3	4

\* Zhou J.-P., Sorrell C.C., Dou S.-X., Apperley M.H. Alignment of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  and  $\text{Ag-YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  composites at  $\approx 930^\circ\text{C}$  by eutectic formation // J. Am. Ceram. Soc. - 1991. - 74, № 7. - P. 541-546

Таблиця 4

Результати визначення фазового складу (мас. частка, %) зразка кераміки  $\text{YBaCuO}$  без добавок та із добавок  $\text{BaCuO}_2$  (мас. частка 10%)

Фазг	Зразок без добавки ( $X_1$ )	$X_2=0,9X_1$	Зразок з добавкою ( $X_3$ )	$ X_2-X_3 $
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	88,0	79,2	80,0	0,8
$\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$	2,5	2,2	2,3	0,1
$\text{BaCuO}_2$	3,6	3,2	11,3	8,1
$\text{BaCO}_3$	2,6	2,3	3,9	1,6
CuO	1,3	1,3	1,7	0,4

Показано, що практично повного розділення зв'язаного та вільного (металічного) срібла у композиті  $\text{YBaCuO}/\text{Ag}$  можна досягти обробкою зразка 50%-ним розчином сітрової кислоти. При такій обробці у розчин переходять усі компоненти зразка за виключенням металічного срібла та оксиду міді(II). Для визначення зв'язаного срібла в одержаному розчині, а також загального срібла у розчині зразка в азотній кислоті використано метод рентгенофлуоресцентного аналізу. Правильність визначення зв'язаного срібла перевіряли за схемою "уведено-знайдено", а також порівнянням ре-

зультатів визначення срібла у фільтратах, які були одержані після відділення вільного срібла запропонованим методом та методом атомно-абсорбційного аналізу. Правильність визначення загального срібла у композитах підтверджують результати порівнявального аналізу за допомогою запропонованого методу і титриметрії. Відтворваність результатів аналізу запропонованим методом характеризується значеннями  $S_r$  0,04-0,06.

Таблиця 5

Оцінка правильності методики визначення вільного оксиду міді(II) у кераміці YBaCuO

Метод вар'ювання наважки		Метод "уведено-знайдено"	
наважка, г (m)	знайдено, мас. % (Y)	уведено, мас. % (X)	знайдено мас. % (Y)
0,60	0,54; 0,49; 0,51	1,00	1,01; 0,96; 1,00
1,00	0,52; 0,50; 0,49	0,50	0,50; 0,52; 0,49
1,40	0,47; 0,51; 0,50	0,40	0,41; 0,38; 0,42
2,00	0,49; 0,50; 0,51	0,30	0,30; 0,35; 0,31
3,00	0,50; 0,50; 0,51	0,10	0,096; 0,098; 0,10
		0,05	0,049; 0,051; 0,046

$$Y = (0,51 \pm 0,02) - (2,7 \pm 11) \cdot 10^{-3} m \quad Y = (7,7 \pm 15) \cdot 10^{-3} + (0,99 \pm 0,03) \cdot X$$

#### ВИКОРИСТАННЯ РОЗРОБЛЕНИХ МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕННЯ СКЛАДУ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИХ НАДПРОВІДНИКІВ ДЛЯ ВИРІШЕННЯ МАТЕРІАЛОЗНАВЧИХ ЗАДАЧ

Розроблені методики аналізу високотемпературних надпровідників були використані при вивченні деяких фізичних закономірностей, пов'язаних із цими матеріалами, а також як моделі процесів їх очистки від домішкових фаз.

Результати визначення зв'язаного (іонного) срібла в зразках композиту YBaCuO/Ag наведено в табл.6. Спостерігається монотонне зростання вмісту зв'язаного срібла в залежності від загального вмісту срібла в кераміці. Разом з тим, нами відмічено зменшення частки срібла, яке переходить у зв'язаний стан, при зростанні завантаження срібла (мал.3). Зростання параметрів кристалічної решітки фази 1-2-3 (табл.6), незначущість вмісту фаз  $Ag_2O$ ,  $Ag_2CO_3$  та ін. (за даними рентгенфлюорографічного аналізу), а також зростання вмісту фази оксиду міді (II) із збільшенням частки завантаженого срібла свідчать про те, що практично все срібло знаходиться

в кристалічній решітці фази 1-2-3. При розтиранні зразка високотемпературної надпровідної кераміки на повітрі із мілкодисперсним сріблом при кімнатній температурі відмічається з'явлення в ньому значних кількостей іонного срібла, що дозволяє зробити висновок про те, що кераміка складу "123" є сильним окисником срібла і, можливо, каталізатором окислення його киснем повітря.

Таблиця 6

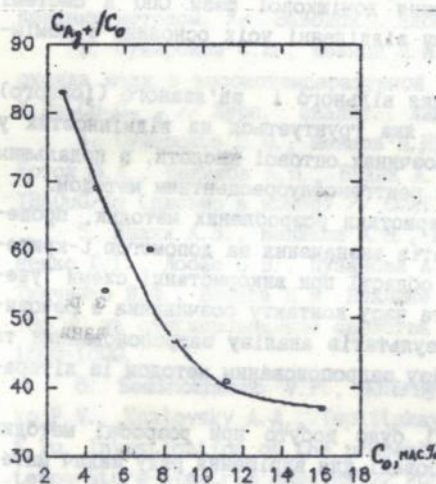
Результати дослідження композитів YBaCuO/Ag

Вміст срібла в композитах, мас. %			Параметри решітки, Å			
загальне срібло (хім. ан.)	зв'язане срібло (хім. ан.)	загальне срібло (рентген- фазовий аналіз)	a	b	c	$\Delta=a-b$
0	-	-	3,8212	3,8789	11,6882	0,0577
2,3	1,9	-	-	-	-	-
4,1	2,2	-	-	-	-	-
5,0	3,4	3,6	3,8251	3,8964	11,7102	0,0713
8,5	4,0	5,0	3,8301	3,9124	11,7184	0,0823
11,2	4,6	6,7	3,8381	3,9232	11,7224	0,0851
16,0	6,1	8,2	3,8424	3,9342	11,7248	0,0912

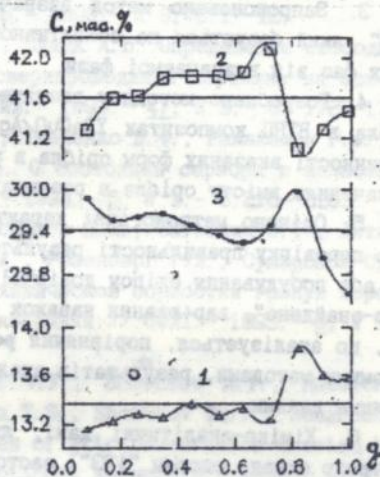
Використання розробленої методики контролю стехіометрії ітрієвих ВТНП матеріалів із переведенням їх у розчин при вивченні розподілу елементів під час проходження постійного електричного струму через подовжені зразки кераміки YBaCuO з утворенням рухомого термоелектричного домену дозволило виявити статистично значущу сегрегацію катіонів основи у випадках, коли температура вказаного домену достатня для спідплавлення зразка в місці його знаходження (мал. 4).

При вивченні кінетики розчинення порошку купрата ітрію-барію в слабких розчинах оцтової кислоти за допомогою хімічного (мал. 2) та рентгенфазового аналізу було зроблено висновок, що на перших стадіях у розчин в основному переходять найбільш шкідливі барійвміщуючі домішкові фази. На основі цього факту нами запропоновано метод хімічної модифікації порошку YBaCuO з метою підвищення струмонесучої здатності одержуваної з нього кераміки. Метод ґрунтується на усуненні барійвміщуючих ненадпровідних фаз за допомогою розчинів оцтової кислоти або оцтово-аміачного буферного розчину, а також у результаті дії на поверхню гранул порошку

сухими випарами мурашиної або оцтової кислот. У останніх випадках на поверхні гранул утворюються солі вказаних кислот, які розкладаються у процесі подальшої термообробки; продукти розкладу вступають в реакції досинтезу надпровідної фази, що веде до поліпшення зв'язків між зернами і струмових характеристик кераміки. При використанні запропонованих методів густина критичного струму  $J_c$  зростає на порядок та більше.



Малюнок 3. Залежність співвідношення вмісту іонного та загального срібла у композиті в залежності від загального вмісту срібла



Малюнок 4. Залежність вмісту ітрів (1), барію (2) та міді (3) від відносної довжини зразка після проходження через нього термоелектричного домена з  $T_D = 950^\circ \text{C}$ .

## ВИСНОВКИ

1. Встановлені оптимальні умови пробоготування та вимірювань аналітичних сигналів при рентгенофлуоресцентному визначенні катіонів основи високотемпературних надпровідних матеріалів складу  $Y(\text{PZE})-\text{Ba}-\text{Cu}-\text{O}$ . На підставі проведених досліджень запропоновані методики прецизійного контролю стехіометричного складу вказаних матеріалів з готуванням плавлених випромінювачів, використанням набору градуіровочних зразків і поліноміальних рівнянь зв'язку. Запропоновані також прискорені методики аналізу, одна з яких ґрунтується на використанні одного-трьох градуіровочних зразків і розрахунку результатів аналізу з урахуванням теоретичних поправок, а друга передбачає переведення відносно малої наважки зразка у хло-

роводневий розчин.

2. Розвинуто метод хімічного фазового аналізу кераміки  $YBaCuO$  на вміст основної і домішкових фаз, який базується на побудуванні кривих розчинення катіонів основи в оцтових розчинах і обробці експериментальних даних за методом найменших квадратів з послідовним уточненням фазового складу у процесі розрахунків.

3. Запропоновано метод визначення домішкової фази  $CuO$  в системі "123", який базується на селективному відділенні усіх основних і домішкових фаз від визначеної фази.

4. Розроблено методику визначення вільного і зв'язаного (іонного) срібла в ВТНП композитах  $YBaCuO/Ag$ , яка ґрунтується на відмінностях у розчинності вказаних форм срібла в розчинах оцтової кислоти, з подальшим визначенням вмісту срібла в розчинах рентгенофлуоресцентним методом.

5. Оцінено метрологічні характеристики розроблених методик, проведено перевірку правильності результатів визначення за допомогою  $t$ -критеріїв або побудування еліпсу довірчої області при використанні схеми "уведено-знайдено", вар'ювання наважок та часу контакту розчинника з речовиною, що аналізується, порівняння результатів аналізу запропонованими та відомими методами, результатів аналізу запропонованим методом із літературними даними.

6. Хіміко-аналітичні дані, які було добуто при розробці методик контролю складу систем "123", застосовані для вирішення ряду задач матеріалознавства. Показано, що

а) значна частка срібла в композитах  $YBaCuO/Ag$  знаходиться в зв'язаному стані і входить в кристалічну решітку фази 1-2-3; високотемпературна надпровідна кераміка є окисником металічного срібла, а, можливо, і каталізатором реакції окислення його киснем повітря;

б) при проходженні через подовжені зразки кераміки  $Y-Ba-Cu-O$  постійного струму в утворенням рухомого температурно-електричного домену спостерігається статистично значущий перерозподіл катіонів основи, якщо рух домену супроводжується підплавленням зразка;

в) обробка порошку купрата ітрім-барів розчинами оцтової кислоти або оцтово-аміачним буферним розчином веде до вилучення з поверхні зерен ненадпровідних барійвмішувачих фаз, а обробка того ж порошку сухими випарами мурашиної або оцтової кислот з подальшою термообробкою - до оновлення границь зерен. Обидва явища сприяють поліпшенню міжгранульних контактів і одержанню кераміки з високою опорідністю і підвищеною струмоносною спроможністю, яка може бути використана в НВЧ-техніці.

Основні результати дисертації опубліковані в роботах:

1. Сумароков С. Ю., Нартова З. М., Шевцов Н. И. Рентгенофлуоресцентный анализ высокотемпературной сверхпроводящей керамики  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  // Проблемы материаловедения: Сб. науч. тр. - Харьков: ВНИИ монокристаллов, 1989, № 25, С. 51-55.
2. Шевцов Н. И., Бланк А. Б., Нартова З. М., Миренская И. И., Экспериментова Л. П., Сумароков С. Ю. Анализ ВТСП рентгеноспектральным флуоресцентным методом // Заводск. лабор. - 1990. - № 8, С. 10-12.
3. Сумароков С. Ю., Шевцов Н. И., Бланк А. Б. Определение свободного оксида меди в высокотемпературной сверхпроводящей керамике на основе  $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  // Журн. аналит. химии. - 1992. - 47, № 9. - С. 1727-1730.
4. Сумароков С. Ю., Шевцов Н. И., Ткаченко В. Ф., Рамакаева Р. Ф., Коток Л. А., Беликов К. Н., Бланк А. Б. О состоянии серебра в композитах  $\text{YBaCuO}/\text{Ag}$  (письмо в номер) // СФХТ. - 1993. - 6, № 1. - С. 216-218.
5. Бланк А. Б., Беликов К. Н., Вороноч Д. Л., Загоскин В. Т., Литвиненко Ю. Г., Лобас С. В., Пузанова А. А., Розенберг Г. Х., Сумароков С. Ю., Ткаченко В. Ф., Шевцов Н. И. Влияние химической обработки гранул порошка  $\text{YBaCuO}$  на сверхпроводящие свойства керамики // СФХТ. - 1993. - 6, № 5. - С. 1089-1099.
6. Seminozhenko V. P., Khirnyi V. F., Shevtsov N. I., Mateichenko P. V., Kozlovsky A. A., Teplitskaya T. S., Shokurov Yu. P., Sumarokov S. Yu. Investigation of the properties of yttrium ceramics treated by temperature-electric domains // Functional Materials. - 1994. - 1, № 1, P. 19-24.
7. Blank A. B., Zolotovitskaya E. S., Pantaler R. P., Pulyaeva I. V., Sumarokov S. Yu. Using chemical analysis results in the material science of high-temperature superconductors // Functional Materials. - 1994. - 1, № 1, P. 86-96.
8. Хирный В. Ф., Семиноженко В. П., Сумароков С. Ю., Шевцов Н. И., Загоскин В. Т. Изучение температурно-электрических доменов и их влияние на свойства иттриевой керамики // СФХТ. - 1994. - 7, № 4. - С. 575-588.
9. Шевцов Н. И., Сумароков С. Ю., Бланк А. Б., Ткаченко В. Ф. Способ получения высокотемпературных сверхпроводников // Патент России № 1824024.
10. Blank A. B., Shevtsov N. I., Nartova Z. M., Sumarokov S. Yu. Application of the X-ray fluorescence analysis for stoichiometry control of complex oxides // Abstracts XI CANAS. - М.: Nauka, 1990, P. 385.
11. Сумароков С. Ю., Бланк А. Б., Шевцов Н. И., Ткаченко В. Ф. Исследование фазового состава  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  с использованием селективного и дифференциального растворения // Тезисы III Вс. с. сов. по высокотемпературной сверхпроводимости. Харьков: АН УССР, 1994, т. 4а, С. 867.

Сумароков С. Ю. Исследование состава ВТСП материалов системы "123" при помощи рентгенофлуоресцентного анализа.

Диссертация - на правах рукописи - на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 - аналитическая химия, Харьковский государственный университет, Харьков, 1995.

Защищается 11 научных работ, в которых изучены оптимальные условия прецизионного и ускоренных методов рентгенофлуоресцентного контроля стехиометрического состава ВТСП материалов системы "123", а также методов химического фазового анализа указанных материалов и их серебро-содержащих композитов. На основании проведенных исследований разработаны методики анализа, которые применены для решения материаловедческих задач: изучения состояния серебра в композитах  $YBaCuO/Ag$ , сегрегации катионов основы при прохождении через образец керамики постоянного электрического тока, химической модификации зеренной структуры получаемой керамики.

Sumarokov S. Yu. The study of the "123" HTSC materials composition by X-ray fluorescent analysis.

Thesis - on the right of a manuscript - for a degree of the Candidate of Chemistry on the speciality 02.00.02 - analytical chemistry. Kharkov State University, Kharkov, 1995.

Defended are 11 scientific works including the study of the optimal conditions for a precision and rapid methods of the X-ray fluorescent control of the stoichiometric composition of "123" system HTSC materials as well as methods for chemical phase analysis of these materials and their silver composites. On the basis of the carried out investigations there developed were methods of the analysis which were applied for the solution of material science problems. They are: the study of the silver state in composition  $YBaCuO/Ag$ , segregation of the system cations when a direct current passes through the ceramic sample, chemical modification of the grain structure of the ceramics.

Ключові слова: високотемпературні надпровідники, рентгенофлуоресцентний аналіз, контроль стехіометрії, контроль фазового складу.

ЛНБ ім. В. Стефаника  
АН України

---

Відповідальний за випуск к. х. н. М. І. Шевцов

---

Підписано до друку 21.09.1995 р. Формат 60x84 1/16.  
Обл.-вид. л. 1.0. Тираж 80. Замовл. № 19. Безплатно.

---

Ротапринт Інституту монокристалів НАН України,  
Харків, пр. Леніна, 60. Тел. 30-70-97



443239

AB 33.199