

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
УКРАИНЫ "Киевский Политехнический Институт"

на правах рукописи

БЭДИКЭ ПЕТРЕ
(Румыния)

УДК 621.762:538.945

ПОЛУЧЕНИЕ КРИОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ И
ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ВТСП КЕРАМИКИ В СИСТЕМЕ
 Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O .

Специальность 05.16.06 - Порошковая металлургия и
композиционные материалы

А В Т О Р Е Ф Б Р А Т

диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук

Киев - 1996

АВ 35.762



00752504 (N)

дись.
Высокотемпературных материалов и
Национального Технического Университета
Украины (КПИ)

Научный руководитель: - кандидат технических наук
доцент Морозов В.В.

Официальные оппоненты: - доктор технических наук
профессор Сидоренко С.И.
- кандидат технических наук
старший научный сотрудник
Флис А.А.

Ведущая организация: АО "Феррокерам" г. Белая Церковь

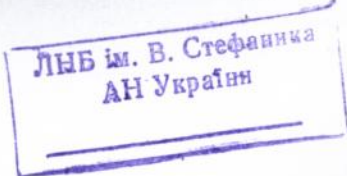
Защита состоится 01. 07. 1996 г. в 10⁰⁰ часов на заседании специализированного совета К.01.02.12. по присуждению ученых степеней кандидата технических наук при Национальном Техническом Университете Украины (КПИ) по адресу: 262056, Киев-56, пр. Победы, 37, НТУУ, "КПИ", ИФФ.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Национального Технического Университета Украины (КПИ). Ваши отзывы в 2-ух экз. заверенные гербовой печатью, просим направлять по указанному адресу.

Автореферат разослан 31 мая 1996 г.

Ученый секретарь
специализированного совета

Г.В. Федоров



ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Синтез высокотемпературной сверхпроводящей фазы $[\text{Bi}(\text{Pb})]_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (2223) в системе $\text{Bi}(\text{Pb})\text{-Sr-Ca-Cu-O}$ остается по-прежнему сложной проблемой. Многие исследователи работают в направлении увеличения объемной доли высокотемпературной фазы 2223, ее скорости образования, стабильности и степени текстуры. Высококачественная сверхпроводящая керамика этой системы была получена различными способами такими как: разложение аэрозолей, приготовление из цитратов золь-гелей и их разложение, разложение при распылении и другие. Каждая из этих технологий имеет свои особенности, возможности и ограничения, которые и определяют качество сверхпроводящей фазы 2223. Поэтому большого внимания заслуживает сравнение и исследование свойств материала полученного различными методами. Это, с одной стороны может быть полезным для изучения процессов происходящих при синтезе, их динамики и кинетики, понимания их механизмов, а с другой - оптимизировать технологию изготовления керамики из высокотемпературных сверхпроводящих материалов (ВТСП) с необходимыми параметрами. В связи с этим определенный интерес представляет применение криохимической технологии для синтеза высококачественной 2223 керамики. При этом необходимо изучить влияние различных факторов на синтез и свойства керамики:

1. Роль примесей и добавок в материале. Возможность контроля процессов синтеза фазы 2223 с их помощью.
2. Роль и влияние технологических параметров и приемов на процессы спекания.
3. Влияние технологических параметров на конечные свойства материала.
4. Процессы фазообразования и распада различных фаз, которые участвуют при синтезе фазы 2223, их роль и влияние на процессы спекания, механизм и кинетику, а также на конечные свойства керамики.

Цели и задачи исследования. Получение и исследование свойств ВТСП керамики системы Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O методом криохимической технологии, изучение процессов фазообразования и распада фаз, влияние различных технологических параметров, приемов и добавок

на структуру и конечные свойства керамики с целью оптимизации и контроля процессов синтеза высококачественной 2223-керамики.

Для ее достижения были поставлены следующие задачи:

- методами рентгеновского, микроскопического, рентгеновской эмиссионной спектроскопии изучить процессы разложения солевых продуктов в зависимости от состава;
- исследовать влияние технологических факторов на усадку, фазовый состав, структуру и сверхпроводящие параметры керамических образцов системы Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O;
- изучить влияние добавок скандия на процессы разложения солевого продукта и свойства спеченной керамики.

Основные научные положения, которые выносятся на защиту:

1. Особенности синтеза фазы Ca_2CuO_3 криохимическим методом из смеси нитратов, а также влияние концентрации кальция и меди на образование фазы 2212.
2. Поэтапная схема образования и распада фаз при синтезе фазы 2223 в зависимости от состава исходного порошка.
3. Модель изменения морфологии зерен фазы 2223 при спекании ВТСП керамики.
4. Результаты экспериментальных исследований сверхпроводящих свойств в зависимости от времени, температуры, скорости нагрева и охлаждения при разложении солевого порошка, давления прессования, промежуточного измельчения, времени спекания и добавок Se.

Научная новизна диссертационной работы состоит в следующем:

1. Получены данные по изменению концентрации основных элементов Bi-системы при синтезе фазы 2223 криохимическим методом. Обнаружено, что содержание висмута и свинца уменьшается на стадии получения исходного разложенного порошка и остается постоянным при длительном спекании, потери стронция происходят на этапе сублимационной сушки, а кислорода - при длительном спекании.
2. Экспериментально изучено влияние скорости нагрева и охлаждения при разложении солевого продукта состава Bi:Pb:Sr:Ca:Cu=1.7:0.3:2.0:2.5:3.5 на фазовый состав. Установлено, что скорость охлаждения оказывает сильное влияние на процесс фазообразования и является, как и выдержка при температуре разложения, существенным технологическим параметром.
3. Учитывая влияние фазового состава исходного порошка на процессы образования фазы 2223 и сверхпроводящие параметры

керамики в работе предложена схема поэтапного образования сверхпроводящей фазы 2223. Эта схема позволяет прогнозировать конечные свойства керамики.

4. Выполнено комплексное исследование процессов фазообразования и изменения структуры при спекании. Был обнаружен процесс распада фазы 2223 при длительности спекания более 200-250 ч. Выявлено влияние морфологии зерен фазы 2223 на сверхпроводящие параметры.

Научная и практическая ценность работы. Значение результатов полученных в работе заключается в ее роли для развития представления о фазообразованиях, которые протекают на стадиях получения порошков ВТСП керамики по криохимической технологии и дальнейшем спекании. Данные по стадийности образования и распада фазы 2223 в зависимости от времени позволяют прогнозировать качество ВТСП керамики. Сведения по влиянию различных технологических факторов (температура и время разложения, скорость нагрева и охлаждения при разложении, Среда и длительность спекания, промежуточное измельчение и давление прессования) на конечные свойства керамики позволяют получать стабильно материал с содержанием фазы 2223 свыше 90%. Данные о влиянии морфологии зерен ВТСП на сверхпроводящие свойства могут быть использованы при разработке технологии изготовления изделий из сверхпроводящей керамики.

Апробация работы. Результаты работы были доложены и обсужданы на конференции "Новые и перспективные материалы и технологии" /Киев, 1994г./ и на XIII научном семинаре "Теория и свойства тугоплавких соединений и металлов" /Херсон, 1995г./.

Публикации. Основные положения диссертации опубликованы в 8 статьях, список которых приведен в конце автореферата.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов, списка использованной литературы, включающего 115 наименований. Работа изложена на 207 страницах машинописного текста, содержит 64 рисунков и 11 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснованы актуальность работы, поставлена цель и задачи исследования, показана новизна полученных результатов, сформулированы положения которые выносятся на защиту.

Глава I содержит обзор литературы по свойствам и технологии сверхпроводящей керамики.

Приведен сравнительный анализ структур ВТСП с учетом идеальной и реальной структуры материалов и в связи с этим показаны возникающие технологические трудности при их синтезе.

Рассмотрены некоторые диаграммы состояния системы Bi-Pb-Sr-Sa-Cu-O. Указаны основные фазы и серии фаз.

Проведена классификация методов получения керамики Bi(Pb)-Sr-Sa-Cu-O системы и указаны их технологические схемы. Рассмотрены особенности формования и спекания образцов в данной системе. Проведен анализ литературных данных по механизму кинетики и динамики образования Bi-ВТСП фаз. Обсуждались роль и поведение составляющих элементов Bi-системы, влияние добавок при синтезе сверхпроводящих фаз, а также их влияние на конечные свойства материала. Показано, что в этой системе наблюдается сложное поведение при изменении состава и условий синтеза и термообработки. Поэтому установление взаимосвязи между физико-химическими, структурными и сверхпроводящими свойствами является актуальной задачей.

Перспективными для синтеза этого типа сверхпроводников являются порошковые композиции с нитратной предисторией, однако в литературе практически отсутствуют сведения о термическом разложении нитратных солевых продуктов полученных криохимическим методом. Небольшое количество работ посвящено систематическому исследованию влияния давления прессования образцов на процессы спекания и в конечном итоге на сверхпроводящие свойства. Очень часто встречаются противоречивые данные и достаточно много моделей различных процессов. При этом каждая модель имеет с какой-то точки зрения право на существование и должна рассматриваться в рамках данной технологии.

В главе 2 описаны физико-химические методы исследования материала на различных этапах синтеза и методика получения криохимического порошка и керамических образцов. Результаты рентгеновской эмиссионной спектроскопии были получены с помощью ускорителя TANDEM FN-HVEC van der Graaff (спектры X-лучей были зарегистрированы детектором CANBERA HP-Ge, 100мм²×10мм, разрешение 0.16 КэВ при 6.4 КэВ), а активизационного анализа при захвате медленных нейтронов - реактора института Ядерной Физики и

Технологин, Бухарест, Румыния. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-2.0 в $\text{CuK}\alpha$ излучении, микроструктурные исследования и локальный рентгеноспектральный анализ на электронных микроскопах TESLA 350BS и PHILIPS SEM 515 с рентгеноспектральным микроанализатором HZG-4A, термический анализ (ДТА, ТГ) на комплексных установках DERIVATOGRAPH-Q1500D и LINSSEIS. Четырехконтактным методом измерялось сопротивление керамических образцов в зависимости от температуры и плотность критического тока при 77.15K при нулевом магнитном поле (критерии 1мВ/см). Магнитная восприимчивость $\chi(T)$ измерялась в переменном магнитном поле. Максимальные значения намагниченности M и соответствующее им внешнее магнитное поле H определялись графическим способом из экспериментальных кривых зависимости намагниченности образца от внешнего магнитного поля при 77.15K. Плотность образцов определялась путем взвешивания и измерения размеров. В некоторых случаях плотность как и пористость керамики оценивали методом гидростатического взвешивания в изопропиловом спирте.

Сублимационная сушка криогранул проводили сублиматором TG.50.4. После разложения солевого продукта при различных температурах и выдержках и последующего измельчения были спрессованы на гидравлическом прессе образцы различных размеров. Спекание проводили по различным режимам в засыпках, состав которых соответствовал составу образца, на засыпках и на воздухе.

В главе 3 исследовались условия разложения солевых продуктов различных составов.

Разложение солевого продукта состава $\text{Ca}:\text{Cu}=1:1$ при температуре 840°C в течение 30 мин приводит к синтезу фазы Ca_2CuO_3 , которая как показано в главе 4 играет важную роль при синтезе фазы 2223. Сравнение теоретических и экспериментальных данных показало, что солевой продукт после сублимационной сушки содержит относительно много воды и состав порошка можно записать как $[\text{CaCuO}_2](\text{NO}_2)_4\text{O}_2 \cdot 4.3\text{H}_2\text{O}$.

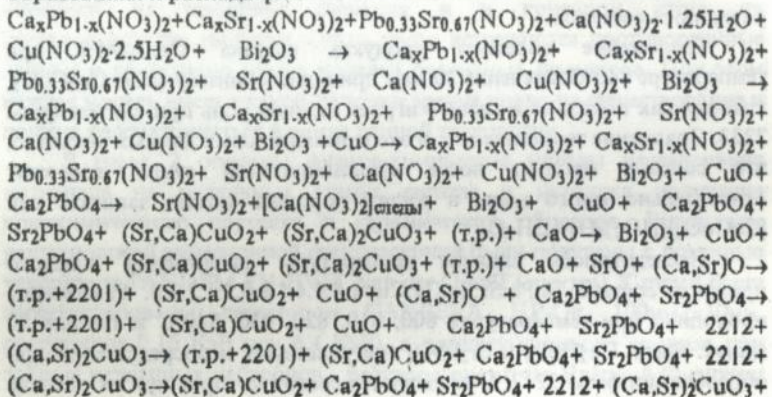
Исследовалось влияние температуры разложения солевого продукта состава $\text{Bi}:\text{Pb}:\text{Sr}:\text{Ba}:\text{Ca}:\text{Cu}=1.8:0.4:1.8:0.2:1.2:2.0$. Разложение проходило при температурах 800, 810, 820, 830, 840°C в течение 30 минут. Фазы Ca_2PbO_4 и Sr_2PbO_4 не участвуют непосредственно при образовании фазы 2212. Они являются средой которая при их распаде

(820+830°C) увеличивает скорость образования фазы 2212. Как и для предыдущего состава показано, что солевой продукт включает в свой состав молекулы воды $[Bi_{1.8}Pb_{0.4}Sr_{1.8}Ba_{0.2}Ca_{1.2}Cu_2O_{8.3}](NO_2)_{16.6}(O_2)_{4.15} \cdot 5.77H_2O$.

Разложение солевого продукта состава $Bi:Pb:Sr:Ba:Ca:Cu=1.8:0.4:1.8:0.2:2.2:3.0$ показало, что исходная концентрация меди и кальция в материале влияет на кинетику образования и распада фаз. Особо следует отметить положительное влияние меди и кальция на содержание фазы 2212. Однако при изменении концентрации Bi и Pb и в отсутствие Ba в материале повышение концентрации Ca и Cu не приводит к увеличению количества фазы 2212, что свидетельствует о необходимости учета соотношения всех элементов.

Влияние скорости нагрева и охлаждения при разложении исследовалось на солевом продукте состава $Bi:Pb:Sr:Ca:Cu=1.7:0.3:2.0:2.5:3.5$. Полученные результаты показали, что скорость нагрева (2.5+200 °C/мин) не влияет существенно на фазообразование, а медленное охлаждение (с печью) по своему воздействию на фазовый состав подобно изотермической выдержке при высоких температурах. Это обстоятельство указывает на то, что реакционная способность солевого порошка очень высокая. Процесс образования фазы 2212 необратим при медленном уменьшении температуры после изотермической выдержки.

Исследование разложения солевого продукта при низких и высоких температурах позволило представить поэтапную схему образования и распада фаз:



$(Ca,Sr)Cu_2O_3 \rightarrow (Sr,Ca)CuO_2 + Ca_2PbO_4 + Sr_2PbO_4 + 2212 + (Ca,Sr)_2CuO_3$
 $\rightarrow 2212 + (Ca,Sr)_2CuO_3 + Ca_2PbO_4 + Sr_2PbO_4 + 2223^* \rightarrow 2223 +$
 $[(Ca,Sr)_2CuO_3 + (Sr,Ca)CuO_2 + (Ca,Sr)Cu_2O_3 + 2212]_{\text{следы}}$, где т.р.-
твердый раствор между фазами $Bi(Pb)-Sr-O$ и $Bi(Pb)-Ca-O$, 2223^* -
промежуточная фаза между 2212 и 2223.

Многокомпонентность Bi -системы, отсутствие, или наличие противоречивых литературных данных, как и специфика криохимического порошка, делают в некоторых случаях идентификацию фаз невозможной. Поэтому приведенная картина образования и распада фаз не является полной. Следует также отметить, что указанная схема учитывает и результаты глав 4 и 5, т.е. фазообразование при спекании.

Исследовано изменение содержания исходных компонентов в зависимости от режимов разложения солевого продукта. Показано, что материал при условиях эксперимента теряет Bi и Pb до 2 масс.% комплексного оксида $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{2.5}Cu_{3.5}O_{10.85}$, а также небольшое количество Sr при сублимационной сушке криогранул.

В главе 4, приведены результаты исследования влияния технологических факторов на усадку, фазовый состав, структуру и сверхпроводящие параметры керамических образцов состава $Bi:Pb:Sr:Ca:Cu=1.7:0.3:2.0:2.5:3.5$.

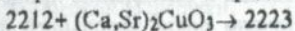
Спекание образцов на засыпке приводит к замедлению процессов образования зародышей фазы 2223. Начало роста зародышей фазы 2223 зафиксировано при 185 часов спекания рентгеновским анализом, диамагнитным сигналом образцов и максимальными значениями намагничивания на кривых $M(H)$, где H интенсивность внешнего магнитного поля. Из литературных данных известно, что образование фазы 2223 происходит быстрее и приводит к получению чистой фазы 2223 керамики, когда синтез проводится в атмосфере с низким значением давления кислорода. Образцы спеченные на засыпке практически находились в потоке газа выделяемого порошком засыпки.

Образцы спеченные в засыпке показали самые высокие значения сверхпроводящих параметров. В тоже время промежуточное измельчение при изготовлении образцов увеличивает разброс этих параметров. Отметим также что разброс параметров образцов спеченных в засыпке независимо от промежуточного измельчения и прессования ниже чем для образцов синтезированных на засыпке.

Высокий уровень смешивания компонентов в криохимическом материале приводит к тому, что промежуточное измельчение не является необходимым технологическим приемом, как для других технологий.

Другим интересным фактом является то, что изменение объема $\Delta V/V_0$ и массы $\Delta m/m_0$ образцов при длительном спекании в засыпке зависят от изменения объема и массы на начальных этапах спекания.

Образование фазы 2223 сопровождается отрицательной усадкой образцов, увеличением общей и закрытой пористости образцов и потерями кислорода. При первых стадиях спекания в зависимости от давления прессования может происходить усадка образцов. Это связано с процессами массопереноса при образовании жидкой фазы. Однако, если давление прессования достаточно большое уровень уплотняемости выше и пространство для массопереноса ограничено. Это указывает на то, что механизм спекания в этой системе подобен механизму спекания с исчезающей жидкой фазой. Под жидкой фазой не обязательно понимать жидкую фазу в классическом смысле. Некоторые авторы отмечали, что в зависимости от температуры спекания роль жидкой фазы может исполнять межзеренное пространство кристаллического или аморфного типа. Наши результаты указывают на то, что жидкую фазу формируют фазы Sr_2PbO_4 и Ca_2PbO_4 , а процесс синтеза фазы 2223 можно представить следующей схемой:



Исследовано влияние времени спекания на формирование, рост и разложение фазы 2223. Показано, что в процессе зарождения и ее роста изменяется не только фазовый состав, но также морфология и размеры зерен. Изменение структуры сопровождается изменениями сверхпроводящих параметров рис. 1, 2, 3, 4. Обнаружен процесс распада сверхпроводящей фазы 2223 при длительном спекании ($t_{сп} > 200 + 250$ часов). Предложена модель структурных изменений при синтезе фазы 2223 в процессе спекания, в интервале времени изотермической выдержки $60 + 315$ часов. При образовании фазы 2223 проходили следующие этапы структурных изменений:

- превращение мелких зерен игольчатой и пластинчатой формы в большие пластинчатые зерна;
- соединение фронтов роста пластинчатых зерен с образованием полиэдрических зерен. Этот процесс происходит чаще всего при концентрации фазы 2223 в керамике выше 90%.

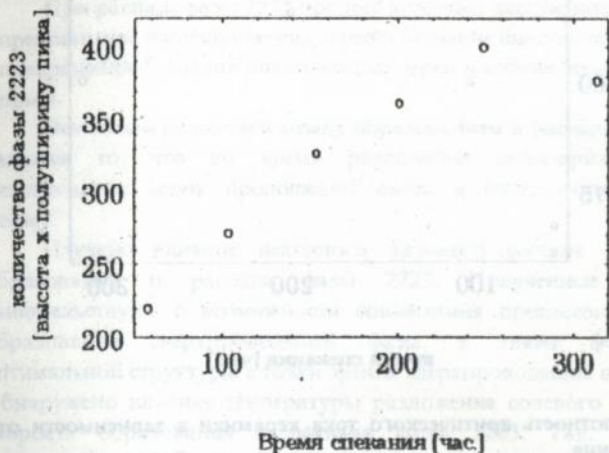


рис.1 Количество фазы 2223 в зависимости от времени спекания.

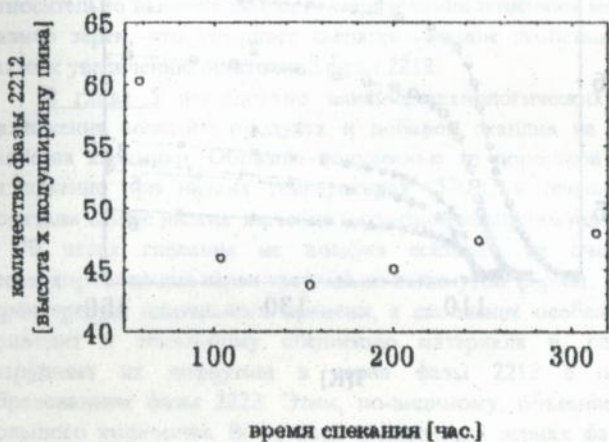


рис.2 Количество фазы 2212 в зависимости от времени спекания.

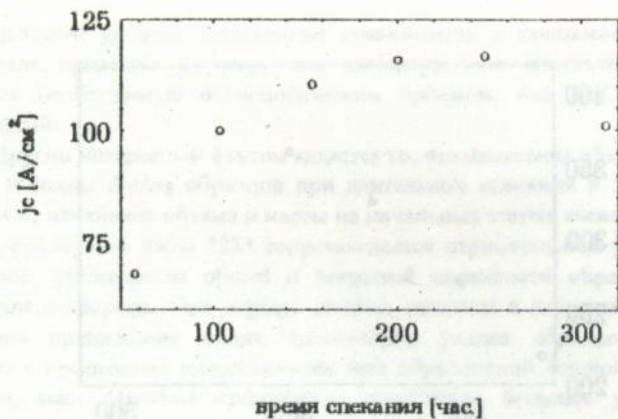


рис.3 Плотность критического тока керамики в зависимости от времени спекания.

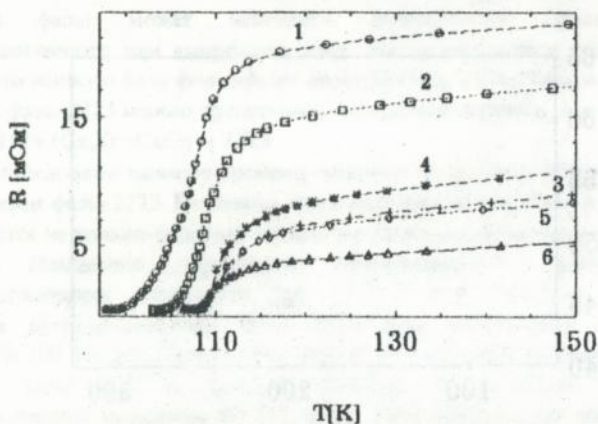


рис.4 Кривые зависимости сопротивления от температуры для спеченной керамики в течение 1 - 58, 2 - 104, 3 - 154, 4 - 201, 5 - 248, 6 - 314 часов.

При распаде фазы 2223 процесс включает следующие этапы:

- превращение полиэдрических зерен в большие пластинчатые;
- превращение больших пластинчатых зерен в мелкие зерна игольчатой формы.

Основным различием между образованием и распадом фазы 2223 является то, что во время разложения полиэдрических зерен пластинчатые зерна продолжают расти и совершенствовать свою форму.

Изучено влияние исходного фазового состава на кинетику образования и распада фазы 2223. Полученные результаты свидетельствуют о возможности совмещения процессов спекания и образования сверхпроводящей фазы, а также формирования оптимальной структуры с точки зрения сверхпроводящих свойств.

Обнаружено влияние температуры разложения солевого продукта на скорость образования и распада фазы 2223. Так, температура разложения 800°C в дальнейшем при спекании приводит к увеличению скорости образования и распада сверхпроводящей фазы 2223, относительно порошков, разложенных при 830°C. Однако относительно высокие скорости образования изменяют морфологию и размер зерен, что ухудшает сверхпроводящие свойства и приводят также к увеличению остаточной фазы 2212.

В главе 5 исследовано влияние технологических параметров разложения солевого продукта и добавок скандия на структуру и свойства керамики. Образцы полученные из порошков проходящие разложение при низких температурах (570°C в течение 180 мин.) показали самые низкие значения магнитной восприимчивости и при 20 и 70 часах спекания на воздухе состояли из очень больших несверхпроводящих зерен треугольно-вытянутой формы. Распад таких зерен требует длительного времени, а скопление особенно Са и Си приводит к локальному обеднению материала и, следовательно, затрудняет их диффузию в зерна фазы 2212 с последующим образованием фазы 2223. Этим, по-видимому, объясняется наличие большого количества Вi во всех исследуемых зернах фазы 2212 для образцов, спеченных в течение 20 часов (режим разложения солевого продукта 570°C/180 мин + 815°C/30 мин). В образцах изготовленных из порошков полученных при 815°C/10 мин., 815°C/30 мин., 815°C/60 мин., 840°C/10 мин., 840°C/30 мин., 840°C/60 мин. отсутствовали большие треугольные зерна. Несмотря на более высокий уровень

гомогенизации в этих образцах зерна различных несверхпроводящих фаз (Sr,Ca)-Cu-O быстро растут, указывая на большую активность криохимического порошка. Как следствие, это приводит к необходимости длительного спекания (235 часов).

В соответствие со схемой последовательности образования и распада фаз при синтезе сверхпроводящей фазы 2223 приведенной в главе 3, показана возможность прогнозирования качества 2223-керамики. Оптимальный фазовый состав для получения качественной керамики был синтезирован при температуре разложения 840°C в течение 30 мин.

Полученные результаты показали, что присутствие или отсутствие некоторых фаз и их соотношение в разложенном порошке играют важную роль в определении дальнейшей структуры и сверхпроводящих свойств керамики. Так, например, максимальное количество фазы 2212 в разложенном порошке не позволяет получать максимальные диамагнитные свойства 2223 керамики. Существует оптимальная концентрация фазы Ca_2PbO_4 , которая способствует ускорению процесса образования совершенных кристаллов фазы 2223. Большое количество фазы CuO существенно замедляет процессы роста фазы 2223, а большое количество фазы (Sr,Ca)CuO₂ ускоряет эти процессы. Однако конечное качество керамики ниже чем в том случае, когда в разложенном порошке фазы (Sr,Ca)CuO₂ и (Sr,Ca)₂CuO₃ находится в определенном соотношении. Замедление процесса перехода фазы (Sr,Ca)CuO₂ в (Sr,Ca)₂CuO₃ при разложении солевого порошка со Se_2O_3 (Bi:Pb:Se:Sr:Ca:Cu=1.7:0.3:0.25:2.0:2.5:3.5) даже в присутствии образовавшегося большого количества фазы 2212 приводит к более низкому качеству керамики. Становится очевидным, что можно контролировать и регулировать процессы фазообразования при разложении не только температурой и длительностью разложения, но и использованием различных добавок с целью получения необходимых свойств спеченных образцов.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Проведено изучение фазообразования в системе Ca:Cu:O. Показано, что несверхпроводящую фазу Ca_2CuO_3 можно получать криохимическим методом, при этом температура и длительность

разложения существенно снижаются по сравнению с другими методами.

2. Проведены систематические исследования влияния температур на процесс разложения солевых продуктов для получения сверхпроводящей керамики. Установлено, что увеличение температуры в интервале 800-840°C в солевом продукте состава $\text{Bi:Pb:Sr:Ba:Ca:Cu}=1.8:0.4:1.8:0.2:1.2:2.0$ приводит к повышению концентрации фазы 2212. Определена роль фазы Sr_2PbO_4 . Показано, что ее поведение в процессе фазообразования подобно поведению фазы Ca_2PbO_4 . Температура распада этих фаз составляет 820-830°C и не зависит от исходного состава материала.

3. Изменение фазового состава разложенных порошков исходного состава $\text{Bi:Pb:Sr:Ba:Ca:Cu}=1.8:0.4:1.8:0.2:2.2:3.0$ и $\text{Bi:Pb:Sr:Ca:Cu}=1.7:0.3:2.0:2.5:3.5$ позволяет заключить, что изменение концентрации висмута и свинца, а также введение бария при увеличении содержания кальция и меди не влияет на увеличение концентрации сверхпроводящей фазы 2212.

4. Изучено влияние скорости нагрева и охлаждения на фазовый состав разложенных порошков. Установлено, что в интервале скоростей нагрева 2.5-200 °C/мин фазовый состав изменяется незначительно, в то время как скорость охлаждения (<10-15°C/мин) существенно изменяет фазовый состав. Медленное охлаждение эквивалентно изотермической выдержке.

5. Исследовано влияние режимов технологических операций на изменение концентрации элементов. Установлено, что потери стронция происходят при сублимационной сушке, висмута и свинца при разложении солевого порошка и кислорода в процессе длительного спекания.

6. Исследовано влияние исходного фазового состава разложенного порошка на структуру и конечные сверхпроводящие параметры спеченной керамики. Показано, что существует оптимальный состав фаз в разложенном материале для синтеза качественной 2223 фазы. Максимальные значения сверхпроводящих параметров были получены для спеченных образцов, изготовленных из порошков разложенных при температуре 830-840°C в течение 20-30 мин.

Было показано, что добавка скандия влияет на фазовый состав разложенного порошка $(\text{Bi:Pb:Sr:Sc:Ca:Cu}=\dots)$

1.7:0.3:2.0:0.25:2.5:3.5) что приводит к более низкому качеству и количеству фазы 2223 в ВТСП керамике.

На примере состава Bi:Pb:Sr:Ca:Cu=1.7:0.3:2.0:2.5:3.5 предложена схема последовательности образования и распада фаз в процессе синтеза, в соответствии с которой можно прогнозировать конечные свойства керамики.

7. Изучено влияние среды спекания, давления прессования и промежуточного измельчения на свойства сверхпроводящей керамики. Установлено, что повышение давления прессования в интервале $p=320\text{--}580$ МПа приводит к увеличению концентрации фазы 2223. Максимальные значения сверхпроводящих параметров можно получить при спекании в засыпке. Более низкие значения сверхпроводящих параметров достигаются в керамических образцах спеченных на воздухе и низкие -на засыпке. Промежуточное измельчение не является необходимым технологическим приемом, так как приводит к увеличению разброса сверхпроводящих параметров.

8. Обнаружен процесс распада фазы 2223 при увеличении времени спекания более 250 часов. Предложена структурная модель роста и распада кристаллитов фазы 2223. Показано, что рост зерен фазы 2223 сопровождается увеличением общей и закрытой пористости образцов.

9. Показано, что фаза $(\text{Sr,Ca})\text{CuO}_2$ не участвует при образовании фазы 2223, однако ее присутствие в большом количестве в разложенном порошке приводит к увеличению скорости образования фазы 2223, но с низкими структурными и сверхпроводящими параметрами.

ОСНОВНОЙ МАТЕРИАЛ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕН В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ:

1. П.Бэдикэ, Т.Я. Гридасова, Получение и исследование свойств ВТСП керамики на основе купратов висмута// Новые перспективные материалы и технологии в металлургии. Тезисы докл.- Киев, 1994 г.-с.1
2. А.Ф. Алексеев, М.В. Белоус, Т.Я. Гридасова, П. Бэдикэ, Разработка криохимической технологии получения высокотемпературной

сверхпроводящей керамики на основе купратов висмута// Сборник научных и методических трудов КПИ - 1994 - часть II - с.66+72.

3. Г. Алдика, А.Ф. Алексеев, П. Бэдикэ, Т.Я. Гридасова, В.В. Морозов, Получение и исследование свойств Bi(Pb)-BТСП керамики// Электронное строение и свойства тугоплавких металлов и соединений, ИПМ - 1995 - с. 95+98.

4. P. Badica, G. Aldica, A.F. Alexeev, T.Y. Gridasova, V.V. Morozov, Structural modifications of superconducting phases in Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O system// Physica C - 1996 - vol. 259, № 1&2 - p. 92+96.

5. P. Badica, G. Aldica, A.F. Alexeev, T.Y. Gridasova, V.V. Morozov, Influence of pyrolyzation temperature on final characteristics of BSCCO ceramic produced by spray-frozen, freeze drying method// J. Mat. Science Lett - 1996 - 15 - p. 187+188.

6. P. Badica, G. Aldica, A.F. Alexeev, T.Y. Gridasova, V.V. Morozov, Influence of sintering background on volumetric characteristics of BSCCO ceramic produced by spray-frozen, freeze drying method// в печати J. Mat. Science Lett.

7. П. Бэдикэ, В.В. Морозов, Г. Алдика, Т.Я. Гридасова, С. Мандаке, А.Ф. Алексеев, М.-К. Бунеску, Влияние технологических параметров разложения солевого продукта системы Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O на структуру и свойства керамики// в печати Порошковая металлургия.

8. П. Бэдикэ, В.В. Морозов, Г. Алдика, Т.Я. Гридасова, С. Мандаке, А.Ф. Алексеев, Влияние Sc на образование фазы 2223 Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O керамики// в печати Порошковая металлургия.

АННОТАЦИЯ

Бэдикэ Петре. "Получение криохимическим методом и исследование свойств BТСП керамики в системе Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O ."

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.06 - Порошковая металлургия и композиционные материалы, Национальный Технический Университет Украины, Киев, КПИ, 1996.

Криохимическим методом была получена высокотемпературная сверхпроводящая 2223-керамика. В данной работе было исследовано влияние различных технологических параметров и приемов, таких как время спекания, время и температура разложения, скорость нагрева и

охлаждения при разложении, среда спекания, давление прессования, промежуточное измельчение и прессование, использование добавок Sc и Ba, на фазовый состав, усадку, пористость, структуру, электрические и магнитные свойства, концентрации элементов, разброс сверхпроводящих параметров. Определены оптимальные технологические условия для получения высококачественной керамики. Предложена этапная схема образования фазы 2223 и модель структурных изменений при образовании и распаде фазы 2223.

Annotation

Badica Petre. "Obtaining by cryochemical technique and properties investigations in superconducting Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O ceramics.

The dissertation is submitted for the degree of Doctor of Philosophy in the speciality 05.16.06 - Powder metallurgy and Composites, National Technical University of Ukraine, Kiev, KPI, 1996.

By cryochemical method (spray frozen vacuum, freeze drying technique) was obtained high- T_c superconducting 2223 ceramics. The influence of different technological parameters like sintering time, pyrolysis time and temperature, pyrolysis heating and cooling rates, sintering environment, pressing pressure, intermediate grinding and pressing, Sc and Ba doping on phase content, swelling and shrinkage, porosity, structure, electrical and magnetic properties, elemental concentrations, spreading of superconducting parameters was studied in this work. The optimum technological conditions to obtain high quality ceramics were determined. It was proposed a scheme of 2223 phase formation stages and a model for morphology changes during formation and decomposition of 2223 phase.

Badica Petre

ЛНБ ім. В. Стефаніка
АН України

Подл. к печ. 29.05.96 Формат 60×84^{1/16}.
Бумага тип. № 1 . Способ печати офсетный. Услови. печ. л. 10
Услови. кр.-отт. 10 . Уч.-изд. л. 10.
Тираж 100 . Зак. № 6-2095.

Фирма «ВИПОЛ»
252151, г. Киев, ул. Волинская, 60.

436596

AB 35.162

AB 35.162

[Faint, illegible text]

[Faint, illegible text]