

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА СВС ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ВТСП



М.В.КУЗНЕЦОВ, канд. хим. наук
Ю.Г.МОРОЗОВ, канд. физ.-мат.наук

*Институт структурной макрокинетики
и проблем материаловедения РАН*

In report the feasibilities of method of self-propagating high-temperature synthesis (SHS) for production of high-temperature ceramic superconductors (HTSC) are discussed. The advantages of SHS-technology, as contrasted to by other expedients of synthesis of similar compounds are rotined. Is reviewed of features of embodying of the mechanism of reactionary interaction, expedients of modification of yields composition, the problems of production process of hardware products from powdered SHS-HTSC and methods of intensification of SHS-processes in requirements of manufacture of industrial HTSC-ceramics surveyed.

С помощью метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) можно осуществить безотходный одностадийный синтез широкого круга неорганических соединений, в том числе высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП), с высокой степенью химического превращения. Обычные печные методы получения ВТСП являются весьма энергоемкими, длительными, и зачастую не обеспечивают нужное качество материала. Большинство других химических методов также имеют определенные недостатки, особенно по части производительности. Основные преимущества метода СВС, открытого в 1967 г. А.Г. Мержановым, И.П. Боровинской и В.М.Широ, заключаются в практически полном отсутствии энергозатрат, простоте оборудования, высокой скорости протекания процесса при значительном температурном градиенте, высокой производительности и безотходности производства. СВС-продукты обладают большей степенью чистоты, чем исходные компоненты, за счет испарения летучих примесей при температуре синтеза.

Весьма важная особенность СВС-процесса – высокая скорость нагревания при регулируемом охлаждении – порой позволяет создать условия для получения неравновесных фаз, включая возможность модификации состава и потребительских свойств СВС-ВТСП. Возможности этого метода для получения сложных многокомпонентных оксидов практически не ограничены. Метод позволяет получать различные ок-

сидные материалы с использованием твердых окислителей (пероксиды, надпероксиды, перхлораты и др.), проводить синтез на воздухе, в атмосфере газообразного кислорода, в вакууме или других атмосферных условиях. К настоящему времени с помощью этого метода успешно изготовлено несколько видов функциональных ВТСП-оксидов в количестве десятков килограммов. При этом метод СВС позволяет также получать изделия нужной формы непосредственно в процессе их синтеза с использованием различных способов формования: высокотемпературное изостатическое прессование, экструзия, наплавка, ударно-волновая обработка и т.п. Авторы синтезировали и изучали физико-химические свойства ряда ВТСП-материалов, полученных с использованием СВС-методов, разработанных в Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН.

Особенности реализации механизма реакционного взаимодействия при синтезе ВТСП

Процесс синтеза ВТСП методом СВС основан на горении металлического компонента (обычно порошка меди) за счет реакции окисления, часто с использованием твердых окислителей по схеме, например: $(0,5Y_2O_3 + 2BaO_2 + 3Cu + 0,375NaClO_4 \rightarrow YBa_2Cu_3O_{7-x} + 0,375NaCl \rightarrow \text{отмывка} \rightarrow YBa_2Cu_3O_{7-x})$, или других газифицирующих добавок. При этом имеется определенное влияние технологических параметров (степени дисперсности порошка горючего и окислителя, равномерности их перемешивания, плотности исходной шихты, давления газового реагента и пр.) на параметры процесса самораспространения (температуру, скорость), а также полноту протекания реакции. Соответствующие зависимости установлены при исследованиях равновесия фаз в ВТСП-системах как теоретически, так и экспериментально в рамках имеющих место химических фазовых превращений. Удалось определить и исследовать механизм окисления меди, которое протекает двумя путями: на начальной стадии процесса преобладает окисление газообразным кислородом с образованием рыхлой окарины: $Cu + O_2 \rightarrow$

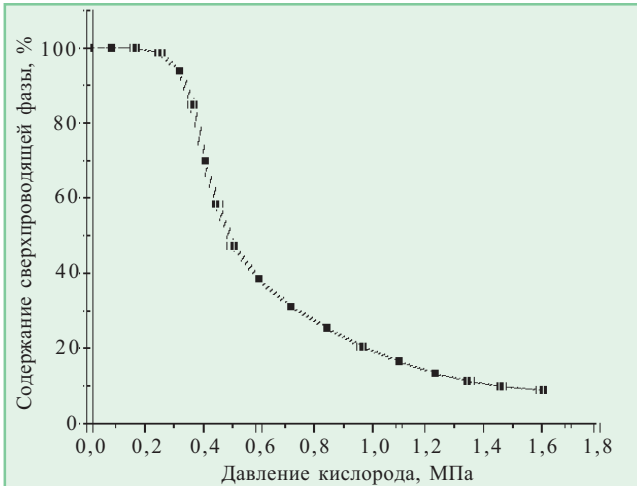


Рис. 1. Зависимость относительного содержания сверхпроводящей фазы от давления кислорода при СВС керамики $YBa_2Cu_3O_{7-x}$

→ $Cu_2O \cdot CuO$, а в более высокотемпературной области имеет место реакция с участием расплавов купратов бария: $Cu + BaO_2 \rightarrow BaCuO_2$. При этом, в частности в системе Y-Ba-Cu-O, помимо широко известной орторомбической, была получена сверхпроводящая тетрафаза Y_{123} с температурой 90 - 80 K, а также установлена существенная роль давления кислорода (рис. 1) в процессе синтеза в режиме горения. Известно, что при любом синтезе ВТСП всегда существует проблема поставки кислорода для окисления меди. Эта проблема в условиях СВС легко решается с помощью образования расплава промежуточных нестабильных соединений – купратов бария $BaCuO_2$ и $BaCu_2O_2$. Причем образование $BaCu_2O_2$ – характерная особенность СВС-процесса. Наряду с купратами, в расплаве присутствует CuO , что в ряде случаев приводит к протеканию в системе реакции: $BaCuO_2 + CuO \leftrightarrow BaCu_2O_2 + 0,5O_2$. Данная реакция обеспечивает непрерывное поступление $BaCu_2O_2$ в зону реакции, а

выделяющегося кислорода – на окисление меди. Фильтрация кислорода из внешней среды осуществляется химическим путем, посредством образования промежуточных нестабильных соединений: $BaCu_2O_2 + O_2 \rightarrow BaCuO_2 + CuO + O_2 \rightarrow BaCuO_{2,5} + CuO - O_2 \rightarrow BaCuO_2 + CuO - O_2 \rightarrow BaCu_2O_2$. Другая проблема: отжиг керамики в кислороде для регулирования степени дефицита кислорода и модификации СП свойств также успешно решается при использовании программируемых печей с регулируемой температурой, скоростью нагрева и временем выдержки образцов в атмосфере кислорода или воздуха. Некоторые отличия в условиях СВС для не иттриевых ВТСП существенно не меняют схемы синтеза, что обеспечивает получение ВТСП с приемлемыми критическими температурами. При этом наиболее высокие значения критических температур были достигнуты для СВС-ВТСП на основе таллия и висмута (табл. 1). Пределы применимости метода СВС определяются: нижним критическим размером синтезируемых образцов, процентным содержанием горючего и окислителя в исходной шихте, соотношением между дисперсностью исходных компонентов, давлением внешнего кислорода, а также экологическими аспектами получения и использования порошковых СВС-материалов.

Модификация СВС-ВТСП

Модификация ВТСП часто необходима для расширения областей их применения и поиска оптимальных режимов получения. Она может осуществляться как с помощью чисто физических методов – термообработки, механоактивации, различных видов облучения, так и с помощью допирования основной структуры за счет дефицита одного из ее элементов. Дополнительные элементы могут вводиться в систему $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (иначе говоря, типа Y_{123} или 123) в целях получения функциональных легированных материалов, понижения эвтектической температуры, в качестве газифи-

Таблица 1

Параметры сверхпроводящего перехода СВС-ВТСП

| Система | $LnBa_2Cu_3O_x$ | | | | | | | | | $Bi_2Sr_2Ca_2$ | $(BiPb)_2Sr_2$ | $Tl_2Ba_2Ca_2$ |
|---------------------------------|-----------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----------------|--------------------|----------------|
| | Y | Nd | Sm | Eu | Gd | Dy | Ho | Yb | Lu | Cu_3O_x | $Ca_2Cu_3O_x$ | Cu_3O_x |
| Основной компонент | Y | Nd | Sm | Eu | Gd | Dy | Ho | Yb | Lu | Bi | $Bi_{1,6}Pb_{0,4}$ | Tl |
| Критическая температура, K | 99 | 85 | 94 | 98 | 99 | 97 | 96 | 94 | 98 | 89 | 105 | 120 |
| Ширина резистивного перехода, K | 2 | 4 | 6 | 1 | 5 | 3 | 6 | 3 | 10 | 6 | 4 | 6 |

цирующих добавок и т.д. Результаты исследования подобной керамики позволяют ответить на ряд вопросов:

- ⇒ какие примеси подавляют сверхпроводимость, а какие не изменяют критическую температуру сверхпроводящего перехода (T_c) и, в принципе, могут быть использованы для оптимизации процессов получения ВТСП;
- ⇒ какие примеси образуют в структуре керамики твердые растворы, и может ли происходить распад этих твердых растворов;
- ⇒ какие примеси влияют на процессы кислородного обмена, стабилизируют тетрагональные или ромбические модификации ВТСП.

Для СВС-ВТСП было использовано несколько приемов, позволяющих провести их модификацию с воздействием как на неподвижные составляющие кристаллической структуры ВТСП-керамики, так и на подвижный кислород, являющийся важным структурным элементом соединения типа Y_{123} , например путем его частичной замены фтором. В условиях модификации с воздействием на неподвижные элементы необходимые изменения вносятся в исходную шихту (например, путем изменения соотношения между исходными компонентами). При этом, однако, необходимо не выйти за известные пределы горения конкретных СВС-систем. В частности, при изменении содержания меди в пределах (2,3 - 3,0 а.е.м.) изменяется критическая температура сверхпроводящего перехода, и даже в Na-содержащих СВС-ВТСП (при использовании в процессе синтеза различных твердых окислителей) с низким содержанием кислорода сверхпроводимость обнаруживается в районе температуры 90 К с достаточно высоким содержанием сверхпроводящей фазы (рис.2), определяемым как по изменению диамагнит-

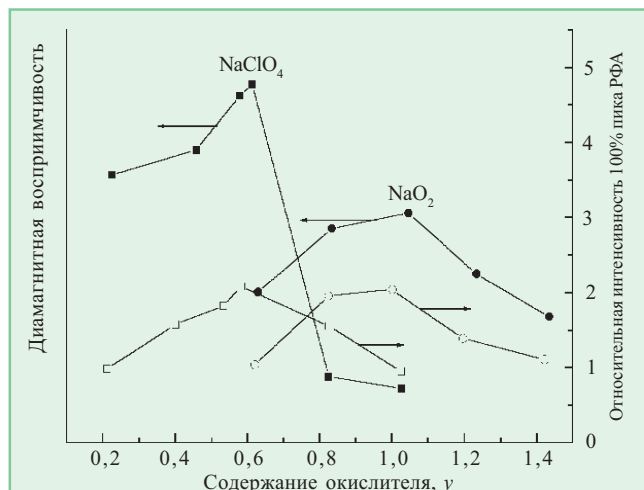


Рис.2. Относительное содержание сверхпроводящей фазы в Na-содержащих СВС-ВТСП в зависимости от содержания окислителя в реакционной смеси (y)

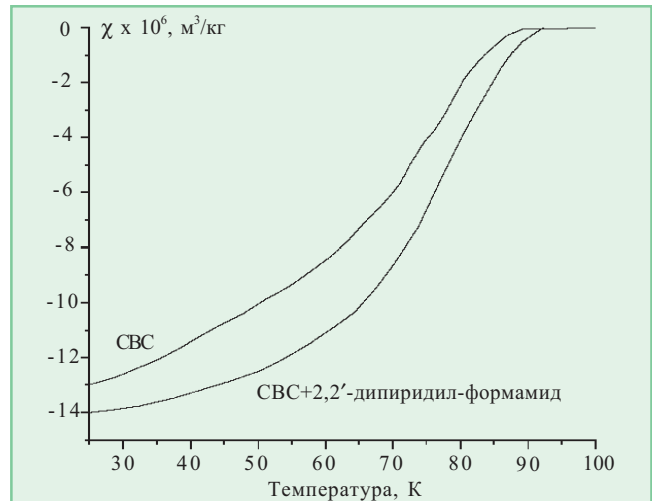


Рис. 3. Изменение температурной зависимости магнитной восприимчивости СВС-керамики χ_{123} в результате обработки органическими системами

ной восприимчивости, так и по данным РФА – рентгенофазового анализа. Подобные изменения возможны и при варьировании содержания других допирующих элементов ВТСП-систем (Fe, Al, Cr, K, Li и т.д.), как правило, относящихся при небольших концентрациях к элементам, умеренно снижающим величину T_c , за счет дефицита одного из неподвижных элементов исходной структуры типа 123 (Y, Ba, Cu).

Воздействие на подвижные элементы СВС-ВТСП в системе 123 осуществляется различными способами обработки: безгазовым или газовым (через процесс сорбции-десорбции кислорода в вакууме, атмосфере газообразного водорода и т.п.). Модификация этой керамики, например путем обработки определенными органическими системами (рис.3), улучшает ее сверхпроводящие свойства, в то время как, например, использование нейтронного облучения приводит к некоторому уменьшению эффекта Мейснера и соответствующему падению критической температуры сверхпроводящего перехода.

Исследованиями установлено влияние слабосвязанного кислорода на сверхпроводимость СВС-ВТСП, которое заключается в исчезновении фазы 90 К сверхпроводящей фазы в Y_{123} СВС- продуктах при удалении всего 0,05 (а.е.м.) кислорода в результате вакуумного нагрева неравновесной керамики до температуры 517 К. Сверхпроводящие свойства деоксидированных таким способом СВС-ВТСП восстанавливаются при их нагреве на воздухе (или в кислороде) до той же температуры, при этом керамика становится заметно более равновесной. Существующая обратимость процессов сорбции-десорбции кислорода в системе Y_{123} весьма важна для оптимизации сверхпроводящих характеристик ВТСП-материалов.

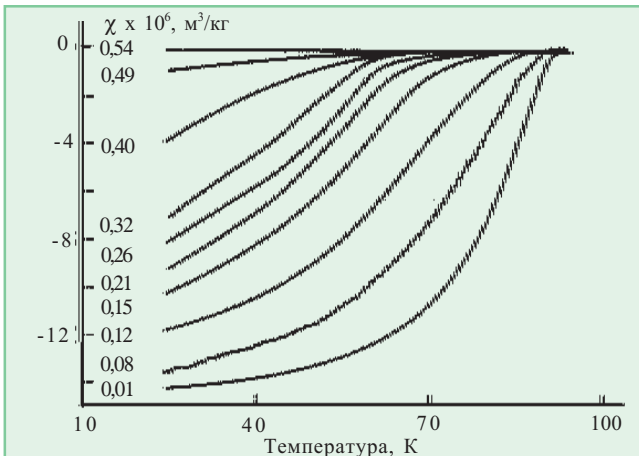


Рис.4. Изменение температурной зависимости магнитной восприимчивости для СВС-ВТСП $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. В начале каждой кривой указано значение χ

Диамagnetная восприимчивость χ_{123} СВС-ВТСП при температуре жидкого азота, как одна из важных характеристик потребительских свойств сверхпроводника, меняется при модификации, связанной с вакуумной термодесорбцией кислорода или заменой его водородом, уменьшаясь скачком (рис.4) при переходе в тетрагональную 60 К фазу с потерей 0,54 (а.е.м.) кислорода. Обработка в чистом кислороде после предварительного вакуумного отжига заметно улучшает сверхпроводящие свойства СВС-ВТСП. Эффекты обработки газообразным водородом, сходные с эффектами ВТО – вакуумно-термической обработки, возможно, связаны с повышенной каталитической активностью такой керамики.

Термодеструкция СВС-ВТСП на основе иттрия (так же, как висмута и таллия) при ВТО происходит путем последовательного превращения орторомбических фаз конечных продуктов (через тетрагональные фазы) в смесь купратов и оксидов (табл.2, где a,b,c – параметры кристаллической решетки). Это является важным характерным моментом для установления предельных эксплуатационных параметров сверхпроводящего состояния как в равновесных, так и в неравновесных СВС-ВТСП. В частности, например для СВС-ВТСП на основе висмута-свинца при термическом разложении наблюдается заметное газовыделение, сопровождающееся некоторым ослаблением сверхпроводящих свойств и возрастанием степени многофазности продукта. Модификация СВС-ВТСП в неравновесной кислородной плазме высоковольтного разряда атмосферного давления в течение 10 - 30 мин обеспечивает возрастание температуры начала сверхпроводящего перехода на 2 - 5 К, а обработка порошков, предварительно подвергнутых отжигу, кроме того,

увеличивает процентное содержание сверхпроводящей фазы. При исследовании процессов сорбции-десорбции в СВС-ВТСП удалось установить необходимые и достаточные условия реализации высокотемпературной сверхпроводимости, заключающиеся, во-первых, в наличии в системе низкоразмерных структурных элементов, содержащих атомы металла, во-вторых, в присутствии слабосвязанных атомов, молекул, ионов и т.п., имеющих соответствующую поляризационную способность.

Особенности технологии изготовления изделий из СВС-ВТСП

Следует отметить, что термообработка спеков ВТСП, полученных непосредственно после СВС, в течение длительного времени не приводит к улучшению их транспортных свойств, однако существенно улучшает сверхпроводящие свойства собственно гранул порошка, получаемого путем размолла этих спеков. При изготовлении изделий из СВС-порошков желательнее провести определенную обработку. Оптимальными условиями получения изделий из СВС-порошка является термообработка в атмосфере газообразного кислорода при 1200 - 1220 К в течение 4 ч. Размер гранул ВТСП и плотность СВС-материалов оказывают существенное влияние на плотность критического тока (рис.5) и величину критического магнитного поля, которые достигают технически приемлемых значений. Значительная величина критических токов СВС-спеков объясняется особенностями СВС-процесса: в том числе, неравновесностью, вызванной непродолжительным временем синтеза и охлаждения. Последнее можно легко изменить, увеличивая время охлаждения готового продукта путем увеличения объема

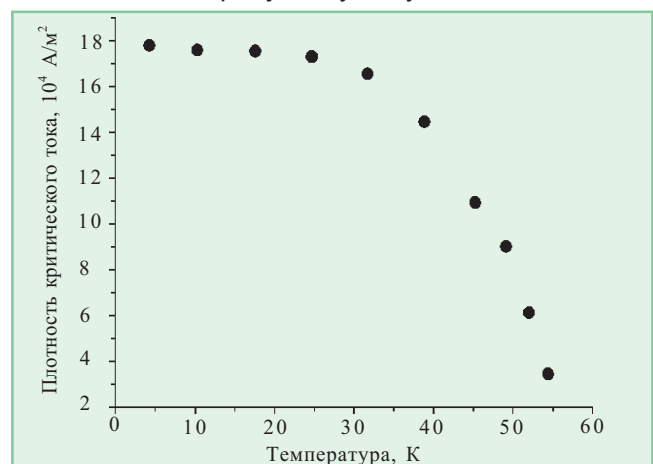


Рис.5. Зависимость плотности критического тока от температуры для СВС-керамики $YBa_2Cu_3O_{6,9}$ в магнитном поле с индукцией 2,5 Т

Таблица 2

Результаты анализа СВС-ВТСП после ВТО

| Температура остановки ВТО, К | Фазовый состав* | Параметры решетки фаз123, нм | | | Содержание кислорода (а.е.м.) |
|------------------------------|---|------------------------------|-------|-------|-------------------------------|
| | | a | b | c | |
| Неравновесный ВТСП | | | | | |
| 300 | o | 0,382 | 0,388 | 1,164 | 6,90 |
| 517 | o | 0,382 | 0,388 | 1,164 | 6,85 |
| 600 | o | 0,382 | 0,387 | 1,160 | 6,65 |
| 825 | т | 0,388 | - | 1,182 | 5,89 |
| 914 | т + следы Cu ₂ O, BaCuO ₂ , BaO | 0,386 | - | 1,181 | 5,30 |
| 1050 | Y ₂ CuO ₅ , Y ₂ BaCuO ₅ , BaCuO ₂ , Cu ₂ O, CuO, BaO, Cu, Y ₂ O ₃ | - | - | - | 5,03 |
| Равновесный ВТСП | | | | | |
| 300 | o | 0,382 | 0,388 | 1,164 | 6,88 |
| 724 | o | 0,381 | 0,388 | 1,163 | 6,87 |
| 858 | т | 0,386 | - | 1,184 | 6,67 |
| 990 | o | 0,386 | - | 1,175 | 6,44 |
| 1088 | т + следы Y ₂ Ba ₄ O ₇ , YCuO ₃ , Y ₂ CuO ₅ | 0,387 | - | 1,184 | 5,65 |

* o - орторомбическая фаза Y₁₂₃; т - тетрагональная фаза Y₁₂₃

загрузки исходной шихты в соответствующий СВС-реактор. При таком подходе удается сохранять потребительские свойства СВС-ВТСП на достаточно высоком уровне.

Поскольку обычно конечным продуктом СВС-процесса является пористый спек, часто необходимо использовать различные методы уплотнения подобных материалов, например, метод динамического прессования. Таким методом можно спрессовать измельченный в порошок спек до монолитного состояния. Взрывное прессование в этом случае сочетает в себе ударно-волновое компактирование продуктов синтеза и формование из них изделий. Преимущества взрывного метода прессования заключаются в отсутствии необходимости использования сложного оборудования и наличии весьма высоких давлений, причем такие

особенности ВТСП-керамики, как мелкозернистая структура и неравновесность фазового состава, также влияют на процесс ударно-волнового уплотнения. Задача получения однородных изделий с высокими эксплуатационными характеристиками решается путем взрывного прессования длинномерных изделий в цилиндрическом металлическом (медном) контейнере, в который засыпается исходный порошок СВС-ВТСП. Контейнер, в свою очередь, окружается слоем взрывчатого вещества. При инициировании детонации в верхней части заряда генерируется детонационная волна, скользящая вдоль образующей цилиндра. Продукты детонации под давлением до десятков ГПа прессуют исходный порошок, причем однородность обеспечивается регулярным режимом отражения ударных волн в центральной части образца. Например, на

подпрессованной до $3,6 \cdot 10^3$ кг/м³ СВС-керамике Y_{123} (предварительно размолотой до фракции менее 100 мкм, в ампулах диаметром до 25 мм) удается после ударно-волнового компактирования поднять плотность ВТСП до 90% от теоретической плотности. В таких образцах при температурах жидкого азота имел место обычный эффект Мейснера, однако электрический транспорт появлялся только после дополнительного отжига.

В другой схеме получения ВТСП-изделий, которая применялась для создания сверхпроводящих экранов, порошок ВТСП помещали в тонкостенную металлическую трубку, а нагружали через жидкую передающую среду (вода, масло, глицерин). В такой схеме значительно облегчалось извлечение готового изделия из металлической оболочки. Используя данную схему прессования, удается получить образцы с высокой степенью однородности и относительной плотностью до 95%. Полученные образцы после отжига и соответствующей механической обработки представляли собой экраны с коэффициентами экранирования, близкими к теоретическим. При использовании очень больших давлений (до 50 ГПа) наблюдается переход керамики 123 из орторомбической в тетрагональную фазу с уменьшением содержания кислорода до 6,75 (а.е.м.). Однако после отжига в кислороде (при 620-670 К) в течение 20 - 40 ч содержание кислорода доходит до 6,95 - 6,99 (а.е.м.), критическая температура достигает 95 К, а ширина перехода уменьшается до 0,5 К. После предварительного спекания на воздухе при температуре 1000 - 1030 К в течение 5-10 ч с последующим насыщением кислородом (при 62 - 670 К) появляется возможность транспорта сверхпроводящего тока, достигающего в отсутствие магнитного поля 20 МА/м². Существуют также методы получения композиционных материалов и изделий слоистого типа (керамика СВС-ВТСП)/металл, основанные на том, что деформированный взрывом контейнер превращается в металлическую матрицу, служащую для защиты керамики от повреждений.

Другие возможности получения плотных ВТСП-изделий заключаются в использовании СВС-реометра сжатия, с помощью которого решаются вопросы уплотнения и формования СВС-порошков типа Y_{123} . На основе определения компрессионной кривой для различных температур и режимов деформации установлено, что СВС-порошок имеет повышенную способность к формообразованию по сравнению с печным порошком ВТСП, обусловленную особенностями его морфологии. Характер деформирования этих образцов и микромеханизмы их разрушения качественно различны: имеет место переход от вязкого разрушения

для недопрессованных образцов к хрупкому разрушению для образцов с сильным межчастичным взаимодействием.

Интенсификация процессов СВС-ВТСП. Перспективы СВС-ВТСП

Ультразвуковая активация вносит комплексный вклад в свойства порошков СВС-ВТСП типа Y_{123} : в 2-3 раза повышает дисперсность, увеличивает стехиометричность сверхпроводящей фазы, повышает подвижность атомов кислорода. Концентрация примесей уменьшается до 3 - 4%, приводя к существенной активации процесса спекания порошков. Ультразвуковая обработка СВС-порошков значительно сокращает оптимальное время изотермической выдержки, увеличивая в 2 - 3 раза прирост плотности при спекании. Изменяется микроструктура спека, синтезированного из шихты, с активированным ультразвуком пероксидом бария. Характерной является плавная структура спека, имеющая критическую плотность тока до 3 МА/м².

Вероятнее всего, помимо поиска новых сверхпроводников, синтезируемых методом СВС и обладающих повышенными критическими температурами, полями и токами, следует сосредоточить особое внимание на технологических приемах изготовления функциональных сверхпроводящих материалов (мишеней для напыления пленок, экранов, переключателей и пр.), где использование преимуществ СВС-метода является очевидным. В частности, проблема создания композиционных сверхпроводящих материалов произвольной формы (например, на основе пластических масс) может легко быть разрешена путем применения органического СВС в системе, содержащей сверхпроводящий компонент. Синтез новых керамических ВТСП (например, на основе ртути, обладающих наибольшими значениями критических температур) по мере появления новых идей (с учетом экологической безопасности) также может быть осуществлен с применением СВС-технологии в силу ее универсальности. Возможности модификации готовых СВС-изделий с использованием различных химических и физических методов практически не ограничены. Немаловажным является и тот факт, что всегда существует возможность использования достаточно мягких режимов подобной обработки.

В статье использована литература:

Мержанов А.Г. и др. // Письма в ЖЭТФ, 1988; Письма в ЖТФ, 1988; 1989; ДАН, 1990; Сверхпроводимость, 1990

Кузнецов М.В. и др. // ФГВ, 1994; Неорганические материалы, 1994; 1995

Кирьяков Н.В. и др. // ЖНХ, 1993; ЖФХ, 1996 и др.