

سننژ پودر ابرسانایی Bi2223 با استفاده از روش حالت جامد

حسین کوهانی - نسترن ریاحی نوری - کمیل سخایی - هادی بیرامی
پژوهشگاه نیرو - گروه پژوهشی مواد غیرفلزی
ایران - تهران

واژه‌های کلیدی: ابرسانایی - Bi2223 - سننژ حالت جامد

چکیده

استفاده از روش حالت جامد، یکی از روش‌های مرسوم در سننژ پودرهای ابرسانایی محسوب می‌شود. روش معمول سننژ پودرهای سرامیکی که یکی از زیرشاخه‌های اصلی در روش حالت جامد است، به عنوان روشی مناسب جهت سننژ پودر ابرسانایی Bi2223 مطرح است.

در این تحقیق با استفاده از روش معمول سننژ پودرهای سرامیکی، پودر ابرسانایی Bi2223 سننژ گردید و اثر پارامترهای زمان آسیاب، دمای کلسیناسیون، فشار پرس و دمای سینترینگ بر روی فازهای تشکیل شده مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان دادند که استفاده از زمان آسیاب 50 min، دمای کلسیناسیون 810 °C، فشار پرس 150 MPa و دمای سینترینگ 850 °C منجر به ایجاد مناسب تر فاز Bi2223 می‌گردد.

۱- مقدمه:

پدیده ابرسانایی به از بین رفتن مقاومت الکتریکی مواد در دمای معین معروف به دمای گذار بحرانی (T_c)، اطلاق می‌شود. این پدیده در سال 1911 توسط کامرلینگ اونس [1] کشف شد. وی ابرسانایی را حین بررسی ویژگی الکتریکی جیوه در دماهای پایین، کشف کرد. در سال‌های بعد محققان دیگر به مطالعه ابرسانایی در دماهای بالاتر و با مواد مختلف دیگر پرداختند [1 و 2].

از مهمترین ویژگی‌های این مواد می‌توان به توان انتقال نیرو تا 5 برابر بیشتر، ممانعت از اتلاف انرژی، افزایش راندمان انتقال و کاهش چشمگیر در مصرف برق اشاره نمود [5-2]. بنابر این ویژگی‌ها، این دسته از مواد کاربردهای متعددی را در صنایع مختلف بویژه در صنعت برق بوجود آورده‌اند که کنترل کننده‌های جریان، سیستم‌های الکتریکی فلابویل‌ها، ژنراتورها، ذخیره‌سازهای انرژی، موتورها و کابل‌های انتقال برق از آن جمله‌اند.

بیست و چهارمین کنفرانس بین‌المللی برق

در این روش می‌توان یک فاز نیمه پایدار به صورت آمورف از مواد اولیه به دست آورد.

Yavuz و همکارانش [۹] مطالعاتی روی کاهش اندازه ذرات با استفاده از آسیاب ماهواره‌ای و آسیاب لرزشی در پودر Bi₂223 انجام دادند. آن‌ها نشان دادند که آسیاب به صورت در سنتز احتراقی، با استفاده خشک اثر بیشتری بر روی کاهش اندازه ذرات نسبت به آسیاب تر در آسیاب ماهواره ای دارد در حالیکه در آسیاب لرزشی این مساله تفاوت چندانی ندارد [۹].

در روش متالورژی، ابتدا پودرهای فلزی عناصر تشکیل دهنده به منظور تشکیل آلیاژ با هم مخلوط می‌شوند و به دنبال آن اکسیداسیون آلیاژ انجام می‌شود. این روش بیشتر برای تهیه پودرهای YBCO استفاده می‌شود. مشکل اصلی در این روش محدودیت حلالیت در حالت جامد Y در Ba و Cu و در مذاب است، که این مشکل در صورت اعمال روش آلیاژسازی مکانیکی می‌تواند مرتفع شود [۱۰-۱۲].

در روش فلاکس بازی، از Ba(OH)₂ به عنوان فلاکس استفاده می‌شود.

از انرژی آزاد شده از واکنش‌های شیمیایی گرمازا، واکنش‌ها و تشکیل فازها به صورت خودرانش و خودبه‌خود کامل می‌شوند. روش احتراقی حالت جامد را می‌توان به دو دسته سنتز خود احتراقی دمای بالا (SHS) و سنتز انفجار حرارتی (TES) تقسیم بندی نمود.

در این پروژه پودر ابررسانای Bi-2223 با استفاده از روش متداول سنتز سرامیک‌ها فرآوری شده است و اثر زمان آسیاب، دمای کلسیناسیون، فشار پرس و دمای سیتترینگ در این روش مورد بررسی قرار گرفته است.

۲- مراحل آزمایشگاهی

مواد اولیه مورد استفاده در سنتز به روش حالت جامد، اکسیدهای ارائه شده در جدول (۱)، محصول شرکت Merck بودند.

به طور کلی روش‌های سنتز پودرهای ابررسانا به چهار دسته تقسیم می‌شوند [۶-۸]:

- سنتز در حالت جامد
- روش‌های محلول
- سنتز به روش بخار/ پلاسما
- سنتز به روش شیشه سرامیک

در بین روش‌های ذکر شده، روش سنتز در حالت جامد یکی از روش‌های مطرح در سنتز پودرهای ابررسانایی به شمار می‌رود.

روش سنتز در حالت جامد بسته به نوع مواد واکنش دهنده این روش خود به ۴ دسته تقسیم می‌شود که عبارتند از: روش متداول سنتز پودر سرامیکی، روش متالورژی، روش فلاکس بازی، سنتز احتراقی در حالت جامد [۶-۸].

در روش متداول سنتز پودرهای سرامیکی پودرهای مواد اولیه در دماهای بالا بدون اینکه ذوبی صورت بگیرد با هم واکنش می‌دهند، سپس دوباره پس از شکل‌دهی حرارت می‌بینند. این مراحل آنقدر تکرار می‌شود تا واکنش کامل شود. این روش یکی از قدیمی‌ترین روش‌های سنتز پودرهای سرامیکی می‌باشد. در مورد سنتز پودر BSCCO یون‌های تشکیل دهنده مانند Bi³⁺، Sr²⁺، Ca²⁺، Cu²⁺ و O²⁻ از مرز دانه‌های Bi₂O₃، SrCO₃، CaCO₃ و CuO نفوذ کرده و BSCCO را تشکیل می‌دهند. واکنش ابتدا در مرز دانه‌های اکسیدها اتفاق می‌افتد و سپس به درون دانه‌ها نفوذ کرده و لایه BSCCO رشد می‌کند [۵-۸]. در این روش، در حدود ۲۴۰ ساعت زمان برای کامل شدن واکنش‌ها نیاز است.

اما روش‌های دیگری نیز وجود دارند که با استفاده از آن‌ها می‌توان زمان لازم جهت انجام واکنش‌ها را کاهش داد. یکی از این روش‌ها، روش مکانیکی و استفاده از آسیاب لرزشی (Attrition Milling) است. این روش شامل جوش خوردن‌های پی‌درپی، اصطکاک و شکست ذرات پودر است.

بیست و چهارمین کنفرانس بین‌المللی برق

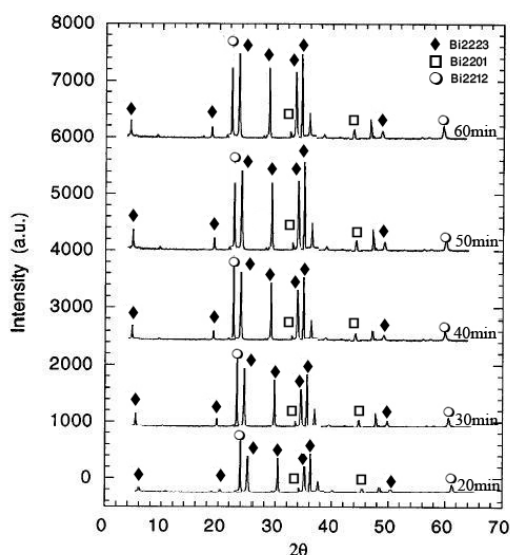
جدول (۱): مواد اولیه مصرفی در سنتز به روش حالت جامد

درصد	نام ماده	فرمول شیمیایی	کد ماده	کد ماده
۳۲/۳	اکسید بیسموت	Bi ₂ O ₃	۱۰۲۵۴۰۲۰۱	Merck (99.5%)
۶/۳	اکسید سرب	PbO	۵۶۵۸	Merck (99.5%)
۲۴/۷	کربنات استرانسیوم	SrCO ₃	۱۰۷۸۶۱۰۵۰۰	Merck (>99%)
۱۶/۷	کربنات کلسیم	CaCO ₃	۱۰۷۸۵۰۱۲۰۰	Merck (99.5%)
۲۰	اکسید مس	CuO	۲۷۶۶	Merck (99%)
-	پروپانول	CH ₃ CH(OH)CH ₃	۱۰۲۸۸۳۶۹۶۶	Merck (99.5%)

است که توسط یک سیم پیچ تامین می‌شود. تغییرات گشتاور براساس تغییرات ولتاژ در یک سیم پیچ ثانویه آشکار می‌شود.

۳- نتایج و بحث:

شکل ۱ نتایج زمان‌های آسیاب ۶۰، ۵۰، ۴۰، ۳۰، ۲۰ دقیقه را بر تشکیل فازهای مختلف در فشار ثابت ۱۰۰ MPa، دمای کلسیناسیون ۸۰۰ °C و دمای سیتترینگ ۸۵۰ °C، نشان می‌دهد.



شکل ۱: نتایج طیف‌های پراش اشعه ایکس از پودر سنتز شده در زمان‌های مختلف آسیاب

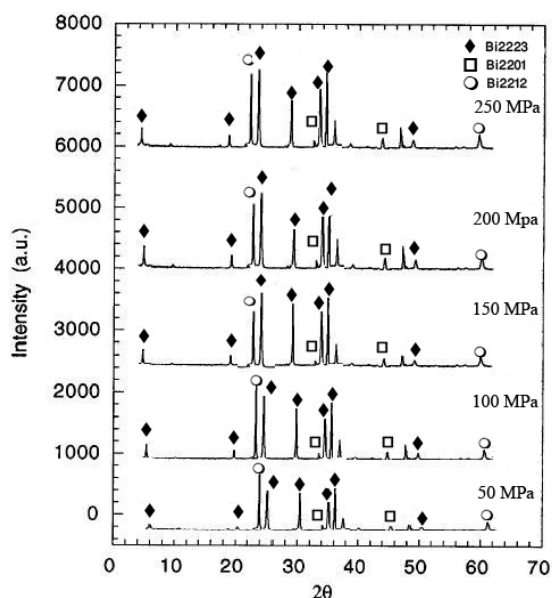
همانگونه که از نتایج به دست آمده از شکل ۱ مشخص است، فازهای تشکیل شده در پودر آسیاب شده به مدت زمان ۵۰

روش کار به این صورت می‌باشد که اکسیدها (قبل از توزین) برای از دست دادن رطوبت، در دمای ۱۱۰ °C به مدت ۲ ساعت قرار گرفتند. سپس توزین آنها با استفاده از ترازوی دیجیتال (با دقت ۰.۰۰۱ g) انجام شد. برای شکستن آگلومره‌ها و ذرات درشت و همچنین هموژن کردن پودرهای اولیه، آسیاب پودرهای اولیه صورت پذیرفت. مدت زمان آسیاب در محدوده ۲۰-۶۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. برای حذف الکل و بمنظور جلوگیری از تشکیل کلوخه‌های با استحکام بالا فرایند خشک شدن کنترل شده و آهسته انجام شد برای این منظور ابتدا مخلوط به مدت ۳ ساعت در دمای ۸۰ °C درون خشک کن قرار گرفت. در ادامه پودر درون بوتله آلومینایی ریخته شد و در دماهای ۷۰۰-۹۰۰ °C تحت عملیات کلسیناسیون قرار گرفت. در ادامه پودر به دست آمده با هاون عقیق بطور کامل آسیاب گردید تا هرگونه آگلومره حذف گردد. سپس قرص‌هایی با قطر ۱۵ mm و ضخامت ۳mm، تحت فشار ۲۵۰-۵۰۰ MPa شکل دهی گردیدند و در دماهای ۷۰۰-۹۰۰ °C سیتتر گردیدند تا فاز مطلوب Bi2223 حاصل گردد. در ادامه با استفاده از آزمون پراش اشعه ایکس ساخت شرکت STOE مدل STADI P و نمودار تغییرات پذیرفتاری مغناطیسی بر حسب دما، تاثیر پارامترهای مختلف مورد بررسی قرار گرفت. پذیرفتاری مغناطیسی ac توسط سیستم پذیرفتاری سنج مدل ACS7000 ساخت شرکت LakeShore اندازه‌گیری شد. اصول کار سیستم براساس تغییر گشتاور مغناطیسی نمونه در یک میدان مغناطیسی متناوب

بیست و چهارمین کنفرانس بین‌المللی برق

لذا دمای مناسب کلسیناسیون، دمای 810°C در نظر گرفته شد.

شکل ۳ نیز اثر تغییر فشار پرس بر تشکیل فازهای دلخواه Bi2223 را نشان می‌دهد.



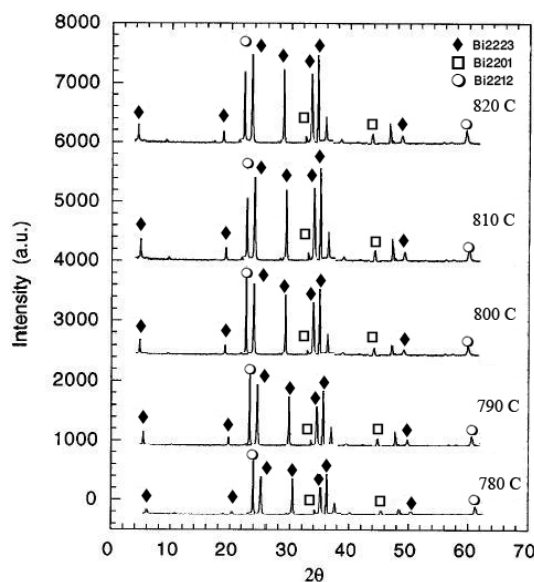
شکل ۳: طیف‌های پراش اشعه ایکس در فشارهای مختلف پرس

در فشارهای کمتر از 150 MPa ، هنوز فازهای دلخواه بطور کامل تشکیل نشده‌اند و در حال تشکیل شدن هستند که دلیل این امر تماس کمتر ذرات با یکدیگر و در نتیجه تاخیر در تشکیل فازهای دلخواه است. همچنین با افزایش فشار از 150 MPa به دلیل بسته شدن تخلخل‌های پودری و کمتر شدن نفوذ اکسیژن، مجدداً می‌توان شاهد از بین رفتن برخی از فازهای دلخواه بود. بنابراین می‌توان نتیجه‌گیری نمود که فشار 150 MPa می‌تواند مناسب باشد.

شکل ۴ نیز اثر دمای کلسیناسیون بر فازهای ابرسانی را نشان می‌دهد. همانگونه که از شکل ۴ نیز قابل رویت است در دمای سیتترینگ 850°C فازهای دلخواه به طور کامل تشکیل شده‌اند که دلیل این امر دمای لازم جهت برقرار شدن پیوندها و انرژی محرکه لازم جهت سیتتر شدن پودرها و در نتیجه تشکیل کامل فازهای دلخواه می‌باشد.

دقیقه نسبت به سایر پودرها، واضح تر و نمایان تر از زمان های کمتر آسیاب است. دلیل این امر را می‌توان به ریزتر شدن ذرات در اثر آسیاب و ایجاد یکنواختی بیشتر در میان عناصر اصلی و در نتیجه تشکیل فازهای دلخواه، نسبت داد. همچنین در زمان‌های بالاتر آسیاب (۶۰ دقیقه) تفاوت چندانی در فازها به چشم نمی‌خورد که دلیل این امر کاهش میزان راندمان فرآیند آسیاب پس از یک دوره ریز کردن می‌باشد.

شکل ۲ نیز اثر دمای کلسیناسیون را بر تشکیل فازهای دلخواه در زمان آسیاب 50 min ، فشار پرس 100 MPa و دمای سیتترینگ 850°C نشان می‌دهد.



شکل ۲: طیف‌های اشعه ایکس از پودرهای ساخته شده در دماهای مختلف کلسیناسیون

همانگونه که طیف‌های شکل ۲ نیز نشان می‌دهند، در دماهای پایین تر از 810°C ، فازهای دلخواه در حال تشکیل شدن هستند ولی هنوز به طور کامل تشکیل نشده‌اند و در دمای 810°C کلیه فازهای دلخواه به طور کامل نمایان هستند. از آنجا که پدیده نفوذ یکی از عوامل مهم در تشکیل فازها می‌باشد و این پدیده به عامل دما وابسته است، لذا کنترل این پارامتر حائز اهمیت است. همچنین در دماهای کلسیناسیون بالای 810°C تغییر چندانی در تشکیل فازها دیده نمی‌شود،

بیست و چهارمین کنفرانس بین‌المللی برق

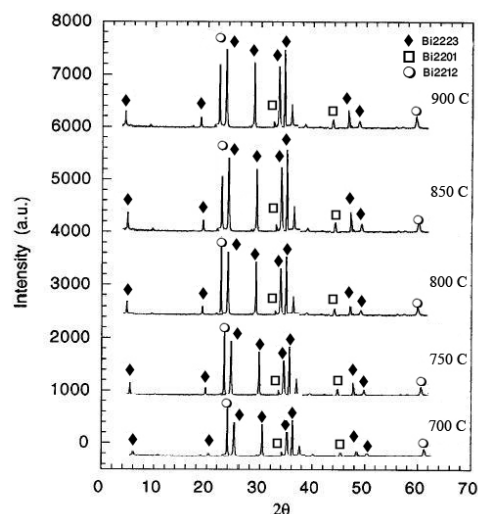
۲- دمای کلسیناسیون 800°C ، دمای مناسب برای سنتز پودر ابرسانایی Bi2223 به رو می باشد.

۳- استفاده از فشار پرس 150 MPa ، پیک های مناسب Bi2223 را در پودر ابرسانا با استفاده از روش حالت جامد، نمایان می کند.

۴- دمای سینترینگ 850°C ، جهت دستیابی به فاز دلخواه Bi2223 مناسب می باشد.

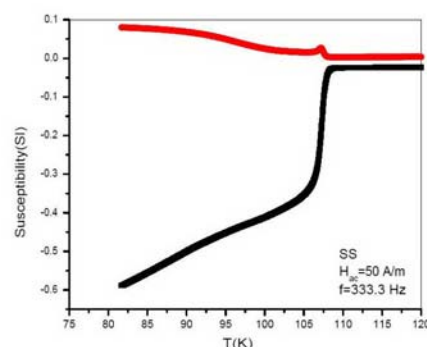
مراجع:

- [1] T. P. Sheahen, "Introduction to High temperature Superconductivity", Plenum Press New York, 1994.
- [2] J. G. Bednorz and K. A. Muller, "Possible High T_c Superconductivity in the Ba-La-Cu-O System", Z. Physics B. 64, 189-193(1986).
- [3] J. H. sharp, "A Review of the crystal chemistry of Mixed Oxide Superconductors", Br. Ceram. Trans. J. 89 [1], 1-7 (1990).
- [4] L. C. Pathak and S. K. Mishra, "Topical Review, A Review on the Synthesis of Y-Ba-Cu-Oxide Powder", Supercond. Sci. Technol. 18, R67-R89, 2005.
- [5] Cava R. J, Batlogg B, Vandover R. B, Murphy D.W, Sunshine S, Siegrist T, Rameika J. P, Rietman E.A, Zahurak S and Espinosa G.P, "Direct Evidence for Negative Grain Boundary Potential in Ca-Doped and Undoped YBa₂Cu₃O_{7-x}", Phys. Rev. Lett., 58, 1676, 1987.
- [6] Rao C.N.R, Ganguly P, Raychaudhuri A.K, Mohon and Sreedhar K, " High-Temperature Superconductivity in YBa₂Cu₃O₇ and Related Perovskite Oxides: Some Aspects of Solid State Chemistry", Mater. Res. Bull. Volume 22, 6, 849-855, 1987.
- Wu N.L, "Reaction Pathways for the Formation of the YBa₂Cu₃O_{7-x} Compound", J. Mater. Res. 4, 267-72, 1989.
- [8] RH Patel, A Nabialek and M Niewczas, "Characterization of Superconducting Properties of Attrition Milling", BSCCO Powder Prepared by Supercond. Sci. Technol. 18 317-324, 2005.
- [9] Yavuz M, Maeda H, Vance L, Liu H K and Dou S.X, "Effect of Ball Milling Materials and Methods on Powder Processing of Bi2223 Superconductors", Supercond. Sci. Technol. 11, 1153, 1998.
- [10] Conder K, Kruger Ch, Kaldis E, Burri G and Rinderer L, "Synthesis by Metal Oxidation and Determination of the Oxygen Isotopes Ratio in 18O Substituted YBa₂Cu₃O_{7-x}", Mater. Res. Bull. 30, 491-7, 1995.
- [11] Thompson J R, Politis C and Kim Y.C, "Properties of Materials with a Fine Length Scale: Mechanically Alloyed Metals and the High Temperature Superconductor Y₁Ba₂Cu₃O₇", Mater. Sci. Forum 88-90, 545-52, 1992.
- [12] Batalla E and Zwart E.G, "Preparation of Cu-Y-Ba alloys by Mechanical Alloying", J. Mater. Res, 5, 1802-5, 1990.



شکل ۴: طیف های پراش اشعه ایکس در دماهای سینترینگ مختلف

در ادامه از پودر سنتز شده تحت شرایط زمان آسیاب min ۵۰، دمای کلسیناسیون 810°C ، فشار پرس 150 MPa و دمای سینترینگ 850°C نمودار تغییرات پذیرفتاری مغناطیسی بر حسب دما در میدان 50 A/m و فرکانس 330 Hz ترسیم شد. شکل ۵ نتایج این آزمون را نشان می دهد.



شکل (۵): نمودار تغییرات پذیرفتاری مغناطیسی بر حسب دما در میدان 50 A/m و فرکانس 330 Hz

همانگونه که از شکل ۵ قابل رویت است، پودر سنتز شده در شرایط بهینه دارای گذار مناسبی در دمای 105 K می باشد.

۴- نتیجه گیری نهایی:

با توجه به مطالب عنوان شده می توان چنین نتیجه گیری نمود که:

۱- زمان آسیاب 50 دقیقه، مناسب ترین زمان برای دستیابی به پودر Bi2223 می باشد.