



**XXXII. Országos
Tudományos Diákköri
Konferencia**

2015



**Y–Ba–Cu–oxid szupravezető öntéssel és
hagyományos módszerrel történő
előállítás, és tulajdonságainak javítása**

Készítette:

Maloveczky Anna

Témavezető:

Eniszné dr. Bódogh Margit, egyetemi docens

Kulcsár Tibor, PhD hallgató

Anyagmérnöki Intézet

Mérnöki Kar

Pannon Egyetem

Veszprém

Absztrakt

A szupravezetők a kritikus hőmérsékletük alatt szinte ellenállás nélkül vezetik az áramot, ekkor a mágneses erővonalak kilöködnek, azaz diamágneses anyagként viselkednek. Ezen Meissner-effektus révén a szupravezetők nagy mágneses lebegtető erővel rendelkezhetnek, továbbá alkalmasak erős mágneses terek létrehozására. Szupravezető készülhet fémből, kerámiából és szerves anyagokból egyaránt, de jelenleg a legmagasabb kritikus hőmérsékletűeket (HTS) kerámiából gyártják. Ezeknek az anyagoknak nagy jelentősége van a mérnöki gyakorlatban és az orvostudományban egyaránt.

Szakmai munkám során a szupravezető elektromos és mágneses tulajdonságainak javítását növelt 211 fázis tartalommal és különböző adalékanyagok használatával, és ezáltal a morfológia és a szupravezető szemcsék közti fázishatár módosításával kísérlem meg. A 211 fázis fluxusrögzítőként játszik fontos szerepet a mágneses tulajdonságok javításában. Az adalékanyagok segítségével a 211 fázis finomszemcsés lesz, így jelentősen javulhatnak a szupravezető mágneses tulajdonságai. Az adalékanyagok, amikkel kísérletezek: Ce, Pt, Pb.

A hagyományos formázási eljárások nem teszik lehetővé nagyméretű és bonyolult formájú szupravezetők létrehozását, de öntéssel képesek vagyunk erre. Az így készült anyag sokkal nagyobb porozitású, ezért a tulajdonságai jelentősen romlanak. A kísérleteim célja, hogy kivitelezsem az öntést a megfelelő módszerrel, valamint a nagy porozitást csökkentsem az erre alkalmas adalékanyagokkal.

A szupravezető különleges tulajdonságai miatt számos felhasználási lehetőségre tett szert. Ilyen például a mágneses árnyékolóként történő alkalmazás. CAD szoftverrel kívánom tesztelni az árnyékolási képességét, és ennek határait. Vizsgálom például, hogy MRI készülékekben lehetséges-e a pacemaker vagy más fém implantátum megfelelő leárnyékolása. Ha igen, az ezzel a módszerrel vizsgálható betegek köre jelentősen bővíülhetne.

Kulcsszavak: Szupravezető, lebegtető erő, adalékolás, formázás, CAD

Tartalomjegyzék

1	Bevezető	2
2	Irodalmi összefoglaló	3
2.1	A szupravezetők története	3
2.2	A szupravezetés elmélete	6
2.3	A szupravezető anyagok tulajdonságai	7
2.3.1	Kritikus hőmérséklet (T_c)	7
2.3.2	Kritikus áramsűrűség (J_c)	7
2.3.3	Kritikus mágneses térerősség (H_c)	8
2.3.4	Meissner-effektus.....	9
2.3.5	Egyrészesekés alagút-effektus	10
2.3.6	Szupravezető alagút-átmenet: Josephson-effektus	10
2.3.7	Izotópeffektus	11
2.3.8	Az entrópia változása.....	11
2.3.9	A fajhő változása.....	11
2.3.10	A hővezető képesség változása.....	12
2.4	Anyag-előállítási módszerek	12
2.4.1	Kerámia technológiai módszerek:.....	12
2.5	Felhasználási módok	13
2.6	Szupravezető oxidok	16
2.6.1	Az Y-Ba-Cu-oxid bázisú szupravezetők.....	16
2.6.2	A szupravezetői tulajdonságok javítása	18
2.6.3	Szupravezető formázása öntéssel.....	20
2.7	Szupravezető árnyékoló modellezése.....	20
2.7.1	A COMSOL Multiphysics programcsomag	21
3	Kísérleti rész	22

3.1	Hagyományosan, hidraulikus préssel formázott, különböző adalékokat tartalmazó szupravezetők előállítása	24
3.1.1	A minták hőkezelése	26
3.2	Öntéssel formázott minták előállítása és tulajdonságainak javítása.....	27
3.2.1.	A megfelelő öntőmassza és öntőforma megtalálása	27
3.2.2	Az öntött minták porozitásának csökkentése adalékanyagokkal	33
3.3	A mágneses lebegtető erő mérése	36
3.3.1	A hagyományosan formázott minták lebegtető erejének vizsgálata.....	36
3.3.2	Az öntött minták lebegtető erejének vizsgálata	39
3.4	A minták fázisösszetételének vizsgálata	40
3.4.1	A hagyományosan formázott minták fázisösszetételének vizsgálata	41
3.4.2	Öntéssel formázott minták fázisösszetételének vizsgálata	45
3.5	Szövetszerkezet	49
3.5.1	A hagyományosan formázott minták elektronmikroszkópos vizsgálata	49
3.5.2	Az öntött minták elektronmikroszkópos vizsgálata	49
3.6	Öntéssel formázott, égetett minták elemösszetételének vizsgálata	51
3.6	Szimulációk.....	53
4	Összefoglalás.....	58
5	Irodalomjegyzék.....	60
	Melléklet.....	1
	Elektronmikroszkópos felvételek.....	1
	Előszinterelés utáni felvételek	1
	Hőkezelt (oxigénáramos) minták	8
	Az öntött minták	13

Köszönetnyilvánítás

Szeretném megköszönni témavezetőmnek, Eniszné dr. Bódogh Margit tanárnőnek a segítségét, türelmét és hasznos tanácsait. Valamint szeretném megköszönni az Anyagmérnöki Intézet azon dolgozóinak a segítségét, akik munkájukkal támogatták a kutatásomat.

Továbbá köszönöm Kulcsár Tibor segítségét, türelmét és szakmai tanácsait is.

1 Bevezető

A szupravezetők különleges elektromos és mágneses tulajdonságaik miatt nagy érdeklődésre tettek szert felfedezésük óta. Az első szupravezetők kritikus hőmérséklete alig volt valamivel 0 Kelvin fölött, és a kritikus mágneses terük is alacsony volt. A legújabbak kritikus hőmérséklete 100 K fölé is emelkedhet, és a kritikus mágneses terük is jelentősen nőtt. Mióta felfedezték a szupravezető állapotot, a kutatók célja természetesen a szobahőmérsékletű szupravezetés elérése, ami elképzelhetetlen mértékben változtatná meg a mai technika világát. Egyelőre azonban nem ismerik a magas hőmérsékletű szupravezetők működésének pontos mechanizmusát, így ez távlati cél marad.

A szupravezetők a ma ismert legerősebb mágnesek. A mágneses tulajdonságok javítása a másik irányvonal, dolgozatomban én is ezt tűztem ki célul. Az irodalmak alapján választottam ki a legjobbnak ítélt adalékanyagokat, amik segítségével növelhetjük a mágneses lebegtető erőt.

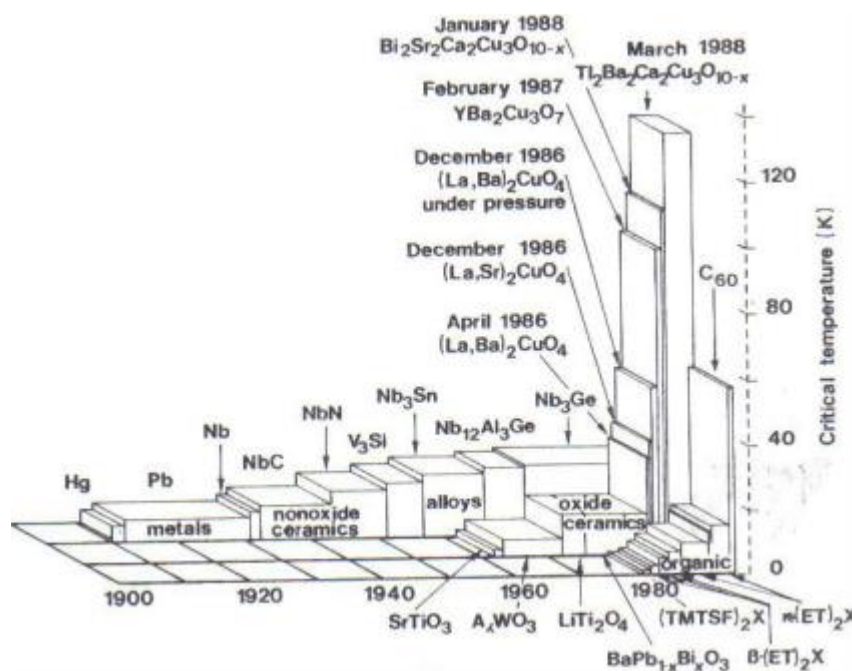
Öntött szupravezető létrehozása is célja a munkámnak. Az így létrehozott szupravezető előnye, hogy nagy méretű és bonyolult alakú anyag állítható elő. Hátránya viszont a szupravezetői tulajdonságok romlása a nagyobb porozitás miatt, amit az erre a célra választott adalékanyaggal kísérlek meg csökkenteni.

A számítógépes szimuláció megjelenése új dimenzióba helyezte a mérnöki módszereket. Már nem kell drága alapanyagokra költeni a pénzt ahhoz, hogy kísérletezhessünk, és meghatározzunk bizonyos paramétereket. A szakmai munkám során egy CAD szoftverrel, a COMSOL Multiphysics 4.4 programcsomag segítségével teszteljük a szupravezetőt, mint mágneses árnyékolót.

2 Irodalmi összefoglaló

2.1 A szupravezetők története

Tiszta fémek vezetőképességének hőmérsékletfüggését vizsgálva nagyon alacsony hőmérsékleten 1911-ben Heike Kamerlingh Onnes észrevette, hogy a higanyból készült vezeték ellenállása 4,2 Kelvin alatt hirtelen megszűnt. Onnes rájött, hogy az anyag új állapotát fedezte fel, és kíséretekbe kezdett. Ő fedezte fel először, hogy a szupravezetők egy bizonyos mágneses térerősség (kritikus mágneses tér) fölött elvesztik szupravezető tulajdonságukat, normál vezetőkké alakulnak vissza. Ebből következik, hogy az anyag áramszállítási kapacitása (áramsűrűsége) szupravezető állapotban maradván véges, és ezt az értéket kritikus áramsűrűségnek nevezzük. Onnes és File a szolenoidban kialakult szupraáramok lecsengését is tanulmányozták, és arra a következtetésre jutottak, hogy ez legalább 100000 év.[1]



1. **ábra:** A kritikus hőmérséklet (T_c) növekedése [2].

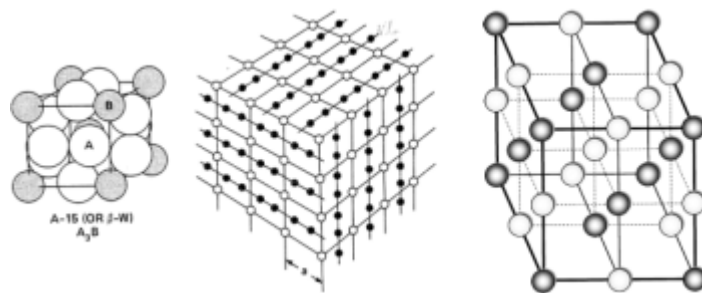
Világossá vált, hogy a szupravezetők által nyújtott lehetőségek nem maradhatnak kihasználatlanul. Ettől fogva a két lényeges paraméter javítására (kritikus hőmérséklet és kritikus áramsűrűség) törekedtek a kedvezőbb felhasználás céljából. Egyre jobb tulajdonságú anyagokat próbáltak és próbálnak most is kifejleszteni (1. ábra). A

kutatás első periódusában a tiszta fémeket vizsgálták, ugyanis azt gondolták, hogy az alapállapotban jól vezető fémek jobb szupravezetők is. Ennek azonban sokszor az ellenkezőjét tapasztalták, például a jól vezető fémek nem mutattak szupravezető tulajdonságokat, míg a normálállapotban gyengébben vezető anyagoknál, például az ólomnál szupravezetést tapasztaltak. Ekkor kb. 10 Kelvin kritikus hőmérsékletig jutottak, tehát a folyékony hélium hőmérséklete fölött, de a folyékony hidrogén hőmérséklete alatt érték el a kritikus hőmérsékletet.

1933-ban oxidokkal és nitrítékkal kezdtek el kísérletezni, melynek során kiderült, hogy a normálállapotban szigetelő anyagokkal is el lehet érni a szupravezető állapotot. Ebben a szakaszban rájöttek, hogy az anyag szerkezeti tulajdonságaitól nagymértékben függenek a szupravezetési tulajdonságok. Az úgynevezett B1-es struktúrájú anyagokat találták a legoptimálisabbnak (**2. ábra**). Ekkor a kritikus hőmérséklet 10 K fölé emelkedett.

A B1-korszak kezdetén, 1933-ban, Meissner és Ochsenfeld felfedezte, hogy a mágneses tér kizáródik a szupravezető állapotban levő anyagból, a szupravezető tökéletes dia mágnes, ezért a szupravezető a mágneses térben lebeg (Meissner effektus).

Az ötvenes évek elején egy új struktúrájú anyagcsoport került előtérbe, melynek magas kritikus hőmérséklete és viszonylag magas kritikus mágneses tere volt. Ez az A15-ös anyagfajta, melynek egydimenziós, láncokból álló szerkezete van (**2. ábra**).



2. **ábra:** Az A15 (balra és középen) és a B1 (jobbra) szerkezet [3,4].

Az elméleti magyarázatban a tényleges áttörést 1957-ben történt, amikor Barden, Cooper és Schrieffer publikálta a BCS-elméletet.

A hatvanas években komoly kísérletek folytak a kritikus hőmérséklet növelésére, ugyanakkor nem látszott reális lehetőség az előrelépésre. 1971-ben Bendt Matthias, a szupravezető anyagok technológiájának akkori vezető tudósa a következőket mondta: „*Annak ellenére, hogy a*

szobahőmérsékletű szupravezetés mindig csak elérhetetlen álom marad, a 20-30 Kelvines szupravezetés reális lehetőség, és ez technológiai forradalmat fog elindítani.”

A 70-es évek elejére a nióbium-germánium rendszerrel elérték a 21 K-t, a kritikus mágneses tér pedig 0,4 T volt.

Szintén a 70-es évek elején, új anyagrendszerekkel kezdtek el kísérletezni, elsősorban szerves anyagokkal. A biokémiai reakcióktól várták a kritikus értékek növekedését, és a legmagasabb elérhető kritikus hőmérsékletet 200 K körülinek tartották. 1980-ban Jerome és munkatársai mutatták be az első szerves szupravezetőt, aminek kritikus hőmérséklete 1 K körül volt.

1971-72-ben új szupravezető anyagoknak tartották az ún. Chevrel-fázisokat, melynek legmagasabb hőmérsékletű tagja a PbMo_6S_8 15 Kelvines átmeneti hőmérséklettel és 80 Tesla kritikus térrel rendelkezett. A 70-es években fedezték fel az ún. nehéz-fermion szupravezetőket, pl. a CeCu_2Si_2 -öt, melynek kritikus hőmérséklete 0,5 K volt. Új oxidokkal (pl. lítium-titanát, bárium-ólom-bizmut-oxid) 1,3 K-t értek el. Ezek voltak a magas hőmérsékletű szupravezetők előfutárai 1986-ig, az új „szupravezető robbanást” közvetlen megelőzően a legmagasabb átmeneti hőmérséklet 23,3 K-t volt, amelyet a A15-ös rendszerrel érték el. [5]

A szobahőmérsékletű szupravezetés elérésétől a gyakorlatban még nagyon távol állunk, elméletben azonban már tudjuk, milyen feltételeknek kell teljesülnie a kritikus hőmérséklet jelentős növekedése érdekében. A szobahőmérsékletű szupravezetés elérésére napjainkban (2012) új elméleteket alkottak. A T_c növelhető azzal, ha a rácsot nagyobb ionokkal próbáljuk bővíteni, továbbá a csúcs-oxigén elmozdítása, esetleg teljes eltávolítása a külső CuO_2 rétegekből ugyancsak eredményes lehet. Fontos az is, hogy a van Hove szingularitást közelebb hozzuk a Fermi-szinthez, kihasználva ezzel a nagy DOS előnyeit, ahol az elektronok párképzése jobb, alacsony adalékoltság esetén. Az ideális kuprát az ún. végtelen- réteg-szerkezetű kerámia lenne, amiben a CuO_2 , az Sr és Ca rétegek váltakoznának. Ráadásul ezzel a szerkezettel a rétegek közötti kölcsönhatások erősebbek lennének, ami a J_c növekedésében nyilvánulna meg. Azonban azt találták, hogy a szobahőmérsékletű szupravezetést az ún. ideális kupráttal nem lehet elérni, mivel ha a valódi T_c kb. 300 K lenne, akkor a fluktuációs fájhő a T_c -t kb. 160 K-re vinné le, vagyis az eddig ismert kuprátok jelenlegi legmagasabb kritikus hőmérsékletére. Olyan vegyületre lenne szükségünk, ami nagyobb hordozó koncentrációval lehetővé tenné a nagyobb koherencia hosszát, ami a fájhő fluktuációkat csökkentené. [6]

2.2 A szupravezetés elmélete

Az elméleti magyarázatban a BCS-elmélet jelentette a tényleges áttörést, melyben a kvantumelmélet alapján magyarázzák a szupravezetést. Az elmélet lényege, hogy az elektronok ún. Cooper-párokat alkotnak, melyek tulajdonságai alapvetően különböznek az egyes elektronokétól. Az új tulajdonság alapja, hogy a Cooper-párok a Bose-Einstein-statisztika alapján képesek egyetlen kvantummechanikai alapállapotban kondenzálódni. Minden Cooper-pár alapállapotú energiát vehet fel egyszerre, ami maga a szupravezető állapot. Ezért a szupravezetést makroszkopikus kvantumjelenségnek is hívják.

A szupravezető állapotban lévő elektronok mennyisége függ a hőmérséklettől. A BCS-elmélet szerint a kritikus hőmérsékletet alulról közelítve ez a mennyiség rohamosan csökken, és a következő képlettel írható le:

$$n = n_0 \sqrt{1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^2}, \quad (1)$$

ahol n a szupravezető elektronok száma, n_0 az összes elektron száma

Már nagyon kevés szupravezető elektron is elég ahhoz, hogy az ellenállás nulla legyen, így nem lehet a mechanizmust az ellenállás hőmérsékletfüggésével magyarázni, mint a kritikus hőmérséklet fölött. Az átalakulás hőmérséklete az anyag mikroszkopikus jellemzőivel kifejezhető:

$$T_c = 1,124 \Omega e^{-\frac{1}{UN}} \quad (2)$$

ahol Ω a kristály rugalmassága, N az elektronok sűrűsége, U az elektronok és a kristály közötti kölcsönhatást jellemző mennyiség.

A kritikus hőmérséklet feletti ellenállás az elektronok és a kristály kölcsönhatásából származik, míg ez alatt az az előnyös, ha a kristály és az elektronok közti kölcsönhatás (U) kicsi. Így a BCS-elmélet magyarázatot ad arra az ellentmondásra, hogy az alapállapotban jól vezető anyagok hogyan lehetnek rossz szupravezetők, és fordítva. A BCS-elméletet többen is továbbfejlesztették, közülük W. G. Mc Millan (1969), aki rájött, hogy az $U \times N$ szorzat függ a kristály rugalmasságától, az alábbi képlet szerint:

$$UN = \frac{A}{\Omega^2} \quad (3)$$

az A egy, az adott kristályszerkezetre jellemző állandó

Ezek alapján tehát:

$$T_C = 1,14 \Omega e^{-\frac{A}{\Omega^2}} \quad (4)$$

A BCS- elmélet két kísérleti tény is alátámasztotta: a kritikus tömeg izotóptömegtől való függése, és a szupravezetés jelenségében kimutatott energia-gap.

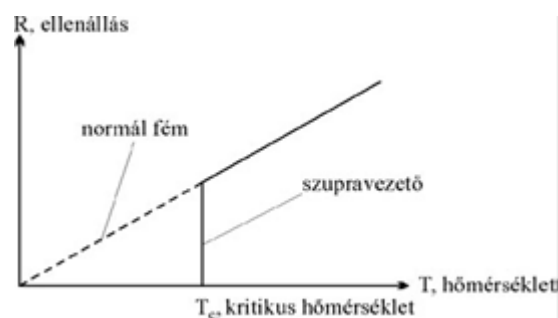
A fent ismertetett elmélet csak a fém, és fémötvözet szupravezetőkre érvényes maradéktalanul. A kerámia szupravezetők esetén nem ad teljes magyarázatot a jelenségre. Ezen anyagok szupravezetésének okát még nem sikerült feltárni [1, 2, 7].

2.3 A szupravezető anyagok tulajdonságai

2.3.1 Kritikus hőmérséklet (T_c)

A kritikus hőmérsékleten megváltoznak a szupravezető anyag egyes transzporttulajdonságai. Ezen hőmérséklet alatt elvesztik ellenállásukat, így veszteség nélkül vezetik az elektromos áramot, továbbá a mágneses tér az anyagon belül megszűnik, kiszorul.

A kritikus hőmérséklet talán a legfontosabb jellemzője a szupravezetőknek. A más, alacsony hőmérsékleten végbemenő átalakulásoktól az különbözteti meg, hogy a kritikus hőmérsékletet elérve a hűtés során az ellenállás hirtelen gyakorlatilag nullára csökken, (míg előtte lineárisan csökkent). (3. ábra) [1, 2, 7]



3. **ábra:** Az ellenállás változása a hőmérséklettel [8].

2.3.2 Kritikus áramsűrűség (J_c)

Technikai alkalmazások szempontjából nagyon fontos jellemző, ugyanis kritikus áramsűrűség felett az anyag nem képes szupravezető állapotban áramot szállítani. A szupravezetőben folyó áram mágneses teret indukál, ami arányos az áramsűrűséggel. Így az áramsűrűség

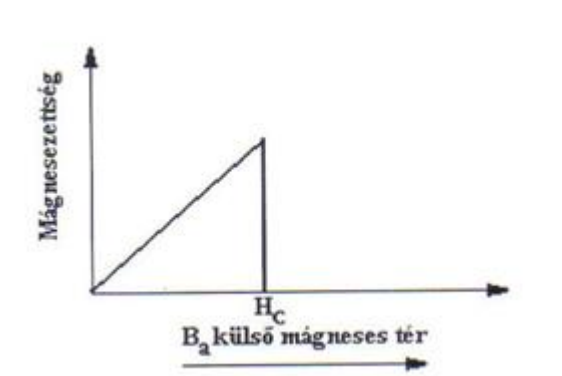
növekedésével a mágneses tér elérheti a kritikus mágneses térerősséget, ami fölött az anyag szupravezető állapota megszűnik.

2.3.3 Kritikus mágneses térerősség (H_c)

Elegendően erős mágneses térben tehát a szupravezető elveszti szupravezető tulajdonságait. Ez a kritikus érték szoros összefüggésben áll a többivel. A különböző szupravezető anyagok mágnesezettsége a térerősségtől különbözőképpen függ [1].

2.3.3.1 I. típusú szupravezetők:

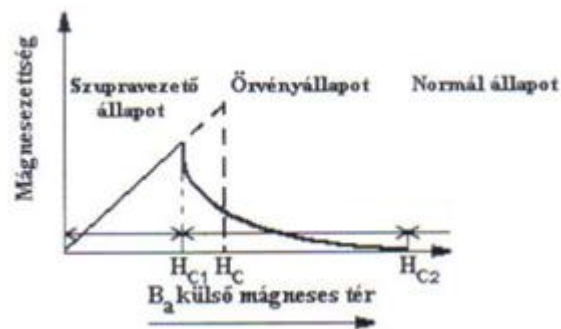
A szupravezető állapot megszűnése hirtelen következik be, és egy kritikus térrel jellemezhető. Ez az érték túl alacsony ahhoz, hogy a szupravezetők mágneses tekercsként legyenek használhatók. (4. ábra)



4. ábra: I. típusú szupravezető mágnesezettségi görbéje [1].

2.3.3.2 II. típusú szupravezetők

Ezek az anyagok szupravezető sajátságokat mutatnak, ha a mágneses tér erőssége kisebb, mint H_{c2} (5. ábra). Az alsó és a felső kritikus térerősség között azonban (H_{c1} és H_{c2}) a fluxussűrűség nem nulla, tehát a Meissner effektus nem teljes. A fluxusvonalak behatolnak a szupravezetőbe – ezt az állapotot örvényállapotnak nevezzük. Olyan anyagokra jellemző, amelyek alapállapotban szigetelők, vagy rosszul vezetnek. Ilyenek a fémötvözetek, átmeneti fémek, oxidok.

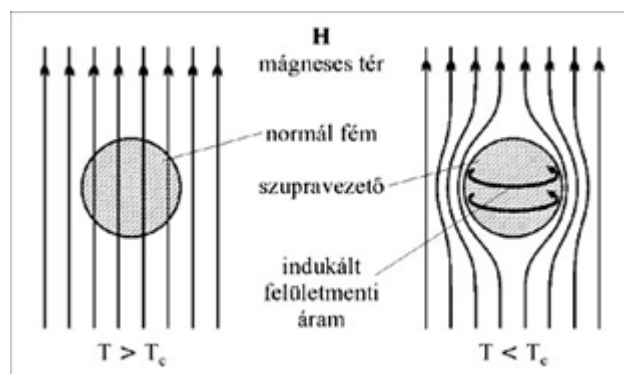


5. **ábra:** II. típusú szupravezető mágnesezettségi görbéje [1].

A másodfajú kerámiai szupravezetők esetében a külső mágneses tér csak részlegesen hatol be a szupravezetőbe és ún. örvényeket hoz létre. Ezek az örvények a szupravezető anyagban található szennyeződésekhez, vagy szigetelő részecskékhez kötődnek (pl. 211-hez vagy más néven zöldfázishoz). Ez a fluxusrögzítő hatás azt eredményezi, hogy a mágneses térerősségnek egy széles tartományában, amíg az örvények rögzítettek, együtt létezik a szupravezetés és a fémes jelleg, s így a normál állapot jóval nagyobb mágneses térerősségnél következik be [1].

2.3.4 Meissner-effektus

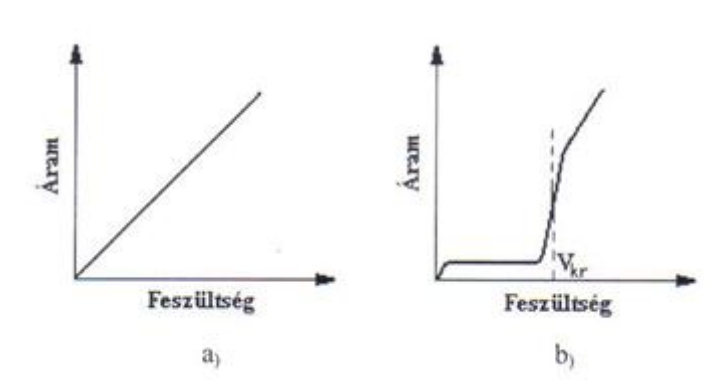
A kiterjedt alakú szupravezetők (gyenge) mágneses térben tökéletes diamágnesként viselkednek, belsejükben nulla a mágneses indukció, ami úgy is értelmezhető, hogy a szupravezető mágneses lesz, és mágnesezettsége a külső térrel ellentétes irányba hatva kilöki a fluxusvonalakat. Ezt a jelenséget nevezzük Meissner effektusnak (6. **ábra**). A szupravezetők esetében a mágnesezettséget leíró mennyiség, a mágneses szuszceptibilitás nagyságrendekkel meghaladja a szokásos értéket, és anyagtól függő univerzális érték.



6. **ábra:** Állandó külső mágneses térben hűtött szupravezető Meissner effektusa [8].

2.3.5 Egyrészeckés alagút-effektus

Két szigetelővel elválasztott fém esetén, ha a szigetelő réteg elég vastag, a vezető elektronok nem kerülnek át egyik fémből a másikba, míg elegendően vékony szigetelő rétegen (10-20 Å) áthaladnak. Ezt a jelenséget nevezzük alagút-effektusnak. Ha mindkét fém alapállapotban van, akkor az áram-feszültség összefüggés kis feszültségeken ohmos jellegű, az áram egyenesen arányos a külső feszültséggel (7. ábra). Ha az egyik fém szupravezető állapotúvá válik, addig nem folyhat áram, amíg a feszültség el nem éri a szupravezető-állapotbeli elektronpár felhasadásának energiáját.



7. ábra: Oxidréteggel elválasztott fémek áram-feszültség karakterisztikája a) normálállapotú fémek esetén, b) ha az egyik fém szupravezető, a másik normál vezető [9].

2.3.6 Szupravezető alagút-átmenet: Josephson-effektus

A szigetelőrétegen át az egyik szupravezetőből a másikba áthaladó szupravezető elektron pároknál érdekes jelenségek figyelhetők meg. Az ilyen tulajdonságú oxidrétegre alapuló diódákat gyenge kapocsnak nevezzük. Az elektronpár alagútátmenetével a következő jelenségek magyarázhatók:

-Egyenáramú Josephson-effektus: A diódán keresztül egyenáram folyik, ha nincs semmilyen elektromos vagy mágneses tér.

-Váltakozóáramú Josephson effektus: A diódára kapcsolt egyenfeszültség rádiófrekvenciás rezgéseket gerjeszt az átmeneten. Ha az egyenfeszültség mellé még rádiófrekvenciás feszültséget is kapcsolunk a diódára, akkor egyenáram folyhat át rajta.

-Makroszkopikus, hosszú-hatótávolságú kvantuminterferencia: A két átmenetből álló szupravezető áramkörökre ható külső, egyenáram gerjesztette mágneses tér olyan maximális szupraáramot hoz létre, amely a mágneses térerősségtől függő interferenciajelenségeket mutat.[9]

2.3.7 Izotópeffektus

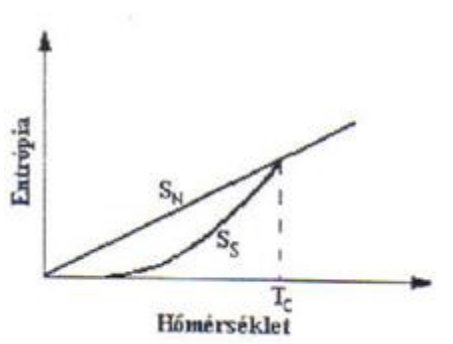
Az izotóptömeggel (M) változik a T_c kísérleti tények alapján. Azonos elem izotópjait keverve a kritikus hőmérséklet egyenletesen változik. Az egyes izotópsorozatokban a kísérleti eredmények alapján:

$$M^{\alpha}T_c = \text{áll.} \quad (5)$$

A kritikus hőmérséklet és az izotóptömeg összefüggéséből adódik, hogy az elektron-rács kölcsönhatás és a rácsrezgések lényeges szerepet játszanak a szupravezetésben [9].

2.3.8 Az entrópia változása

A kritikus hőmérséklete alá hűtött szupravezetőben jelentősen csökken az entrópia. A szupravezető entrópiája sokkal kisebb, mint az alapállapotú anyagé, tehát a szupravezető sokkal rendezettebb állapot a normál állapotnál (**8. ábra**). A normál állapotban termikusan gerjesztett elektronok közül sok vagy mindegyik rendezetté válik szupravezető állapotban.



8. **ábra:** Az entrópia változása a kritikus hőmérséklet közelében [9]

2.3.9 A fajhő változása

A szupravezető állapotban lévő anyagok fajhője eltér az azonos hőmérsékletű, normál állapotban lévő anyagétól. Ez azzal magyarázható, hogy a szupravezetőkben egy tiltott sáv (gap) alakul ki, ami az elektronok betöltött energiaszintjeit elválasztja a Fermi-szint feletti energiáktól. A gap jellemző, de nem szükségszerű sajátosága a szupravezető anyagoknak. A fajhő a hőmérséklet csökkenésével exponenciálisan csökken, ami a gap kialakulásával magyarázható. [1]

2.3.10 A hővezető képesség változása

A hővezető képesség a T_c alatt jelentősen lecsökken az ideális szupravezetőknél. Ez azt jelenti, hogy a szupravezető elektron(pár)ok sokkal kisebb mértékben játszanak szerepet a hővezetésben [10].

2.4 Anyag-előállítási módszerek

A magashőmérsékletű szupravezetők (HTS) előállításának gyors fejlődését segítette a kerámia technológia. Már a kevésbé jól felszerelt laboratóriumban is előállítható kerámia szupravezető. Összekevert oxidporokból préselések és égetések után alakul ki a jellegzetes kristályszerkezet. A réz-oxigén rendszer játszik legfontosabb szerepet a jó szupravezető kialakításában, az oxigéntartalom pedig különösen fontos. A kezdetben egyeduralkodó hagyományos kerámia technológia sok irányban fejlődött, és emellett felhasználták a félvezetőipar módszereit és berendezéseit is.

Az első mintákat szilárdfázisú szintereléssel készítették. Az ittrium-bárium-réz-oxid szupravezetők előállításakor általában az ittrium-oxid, bárium-karbonát és réz-oxid porát megfelelő arányban összekeverik, és kb. 950°C -on előszinterelik. A bárium-karbonátból néhány óra alatt eltávozik a szén-dioxid, így kialakul az $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ fázis. A lehűtött anyagot ezután megőrlik, és a finom port összepréselik kívánt alakúra. A következő lépésben 5-10 órás szinterelés után lassan lehűtik az anyagot. A lassú hűtés azért szükséges, mert a szupravezető oxidnak kimagaslóan nagy a hőtágulása és rossz a hővezetése. Az oxigén tartalom beállítása a hűtés $300\text{--}500^\circ\text{C}$ közötti megszakítása során történik oxigén atmoszférában.

Azonban a kerámiák egyszerűsége mellett vannak hátrányai is: a mikrokristályos szerkezet, pórusosság, szennyezettség. A pórusosság javítható például robbantásos tömörítéssel, nagyobb nyomású préseléssel, kisebb szemcsemérettel. A vezetési paramétereket pedig utóhő-kezelésekkel javítják. [11]

2.4.1 Kerámia technológiai módszerek:

2.4.1.1 Fóliaöntés

A módszer során préselés helyett a szupravezető-oxid finom porából szerves oldószert tartalmazó, polimerizálódó szerves anyagból előállított masszából történik a fóliahúzás. A vékony fóliából szárítás után a megfelelő hőkezeléssel eltávolítható a szerves anyag, és lemez alakú szupravezető marad vissza.

2.4.1.2 Vastagréteg technológia

Az előbbihez hasonló masszát használva az 5-20 μm vastagságú szupravezető réteget festéssel, szitanyomással, vagy hasonló nyomdatechnikai eljárással viszik fel a hordozóra. Ez a módszer az erősáramú alkalmazásoknál előnyös. Az áramsűrűség a szupravezető felszínétől 50-70 nm távolságban nullává válik, így nem baj, hogy vékony a réteg.

2.4.1.3 Vékonyréteg technológia

Katódporlasztás a leggyakrabban alkalmazott módszer. Hong és munkatársai diódás és magnetoelektromos porlasztással megfelelő összetételű kerámia céltárgyból választották le a szupravezető réteget. A leghatékonyabb módszer a lézeres párologtatás. Dijkkamp és munkatársai nagy teljesítményű lézerimpulzusokkal gőzölögtetik a szupravezető réteget a hordozóra a kerámiatechnológiával előállított anyagból. Ezek után további hőkezeléssel alakítják a megfelelő kristályszerkezetet és oxigéntartalmat. Használják még a permetezési technológiát; Kawai és munkatársai olyan oldatot készítettek, ahol az Y-Ba-Cu atomarány 1:2:3. Ezt az oldatot a 400 °C -ra hevített hordozóra permetezték. Az oldószer olyan gyorsan távozik el, hogy a visszamaradó fémionok egyenletesen oszlanak el. Megfelelő hőkezelés után a réteg szupravezető tulajdonságokat mutat [5].

2.4.1.4 Egykristály növesztés

Szupravezető egykristály olvadékból való növesztése szinte lehetetlen a nagy kémiai affinitása miatt. A sikerrel növesztett egykristályok alig haladják meg az egy millimétert. Réz-oxid és bárium-oxid többlet esetén az anyag részlegesen megolvad, és az olvadék oldja a szupravezető fázist. Az anyagot nagyon lassan hűtve az egykristályok tovább növekednek. A módszer hátránya, hogy a képződött kisméretű egykristályok nagyon nehezen választhatók el a kerámiászerű anyagtól. Az olvadék ugyan nem lyukasztja ki a tégelyt, de kis mennyiséget beleold a kristályba. Ahhoz, hogy vizsgálhatóak legyenek a keletkezett egykristályok, nagyobb méret lenne szükséges. [5]

2.5 Felhasználási módok

A szupravezetők felhasználási módjait három csoportba soroljuk. A szupravezető kábelek, távvezetékek építése a legkézenfekvőbb. 1970 óta építenek és vizsgálnak Magyarországon szupravezető távvezetéseket. Oroszországban és az Egyesült Államokban több kilométer hosszú kábeleket is építettek, ahol a fő problémát a csatlakozás és a hűtés megvalósítása jelentette. Ennek során kiderült, hogy a nagy teljesítmények esetében a szupravezető kábel

gazdaságosabb a hagyományosaknál. Szibériából például a nagy mennyiségű áram szállítása lehetetlen, mert a légvezetékek leszakadnak a rájuk fagyott hó súlya miatt, és a föld alatt sem lehet elvezetni őket, mert a jelentős veszteségek során képződő hő felolvasztja maga körül a fagyott talajt, így ugyanúgy elszakadnak végül, mint az előző esetben.

A kerámia szupravezetőkől készített berendezések felhasználhatók hálózatok, készülékek túláram elleni védelmére, hiszen ha az áramsűrűség meghalad egy kritikus értéket, az anyag szigetelővé válik. [12, 13]

A szupravezetők nagy mágneses tere egy újabb felhasználási csoportra ad lehetőséget. Ezek között van a mágneses és nem mágneses anyagok szétválasztása (pl. pigmentek esetén), és az elektromos energia tárolása. A szupravezető tekercsbe áramot vezetve, és megfelelően alacsony hőmérsékleten a két végét összekötjük, az átmeneti hőmérséklete alá hűtött gyűrűt mágneses térbe helyezünk, majd a teret kikapcsoljuk, így a gyűrűben áram indukálódik. A rövidre zárt tekercsben addig kering az áram, amíg elég alacsony a hőmérséklet. Csak az egyenáram tárolható veszteségmentesen, a váltóáramnál frekvenciától függő veszteség keletkezik.

A hagyományos módszerekkel nagy mennyiségű elektromos áram nem tárolható, az akkumulátorok túl nagy mérete és súlya miatt.

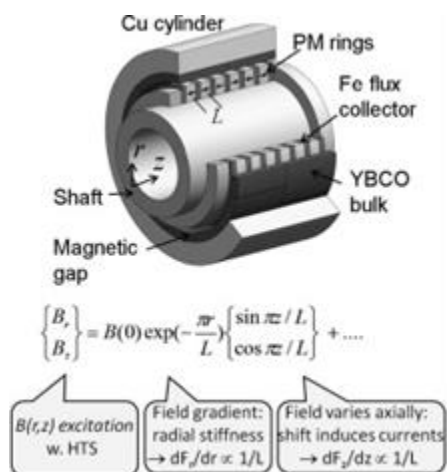
További lehetőség a fúziós erőművekben rejlik, amik hatalmas energiákat tudnának termelni, minimális környezetszennyezéssel, és az erőforrás nem fogyna ki. Azonban a fúzióhoz szükséges magas hőmérsékletű plazma tárolására nem létezik olyan edény, ami szilárd állapotban marad ezen a hőmérsékleten. A szupravezető mágnesek nagyon erős tere ugyanakkor képes lenne egyben tartani a plazmát, anélkül, hogy a szupravezető hozzáérne.

Azonban nem hanyagolható el a neutronok becsapódásának hatása az anyagra. A Triga Mark II. reaktorból hozott mintákat vizsgálva arra jutottak, hogy a neutronok által okozott kristályhibák a J_c értékét növelik, a mechanikai tulajdonságokat azonban rontják. Ezek a hibák hőkezeléssel helyreállíthatók. [14]

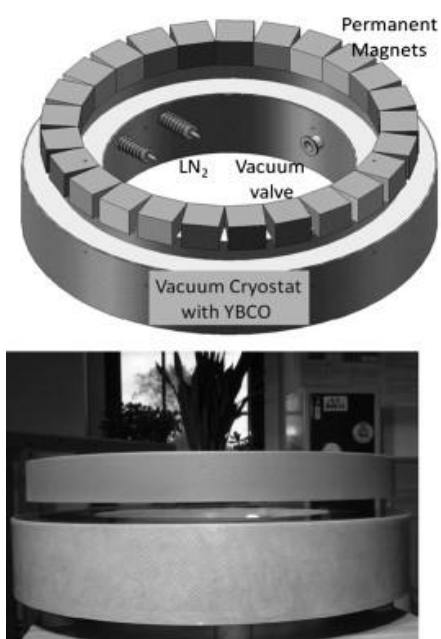
A harmadik alkalmazási lehetőség a Meissner effektuson alapszik. Japánban és Kínában már el is készültek az ezen az elven alapuló mágneses-lebegtetéses vonatok, valamint a motorok és generátorok tengelyei lebeghetnek a csapágyakban, így se a tengely, se a csapágy nem kopik el.

Az ATZ vállalat bebizonyította, hogy a HTS polikristályok gyártása és alkalmazása megéri, hogy nagyszabású mértéket vegyen fel. A nagyhőmérsékletű bulk szupravezető elegendő fluxussűrűséget képes magába zárni. Kínának, Brazíliának és Németországnak gyártottak

lebegtetéses vonatokhoz demonstrálás céljából nagyméretű szupravezetőket. Mágneses csapályákat és platformokat kb. 130 készülékhez készítettek és teszteltek. Az iparban is alkalmazhatóak ezek az alkatrészek (9., 10. ábra). [15]



9. ábra Lebegtetéses csapágy.[15]



10. ábra: Vákuum kriosztátból és mágneses gyűrűből álló HTS mágneses platform [15].

További alkalmazásai a szupravezetőknek megtalálhatóak az orvostudományban, pl. egésztomográfok. Műszaki alkalmazás terén például szupravezető generátorok, transzformátorok.

2.6 Szupravezető oxidok

1987 tavaszán az IBM zürichi laboratóriumában Georg Bednorz és Alex Müller egy kerámia jellegű anyag ellenállásának hőmérsékletfüggését kezdték el vizsgálni. A fizikusok feltételezése, hogy ez az anyag szupravezetővé alakul át alacsony hőmérsékleten, meglepő volt sokak számára, hiszen eddig ezt a jelenséget főként csak fémekben és ötvözetekben vizsgálták.

Azonban kísérleteik nagyon sikeresek voltak, annyira, hogy hamarosan a világ szinte összes szilárdtestfizikai kutatóintézetében elkezdtek vizsgálni az oxidkerámiákat.

A félvezetők megjelenésével összemérhető mértékben módosíthatja az ipart a kerámia szupravezetők felfedezése. A kutatások azóta és jelenleg is folynak. 1987 januárjától az ún. magashőmérsékletű szupravezetők (ilyenek a kerámia szupravezetők is) kutatására fordítottak hatalmas erőket.

Míg a hagyományos szupravezetéshez szükséges folyékony héliumhűtés drága és nagy energiaigényű, a magashőmérsékletűekhez elég a folyékony nitrogén, ami a levegőben legnagyobb arányban előforduló gáz. Ezzel 1/25 részére csökkent a hűtés energiaigénye, így sokkal gazdaságosabb a magashőmérsékletű szupravezetés.

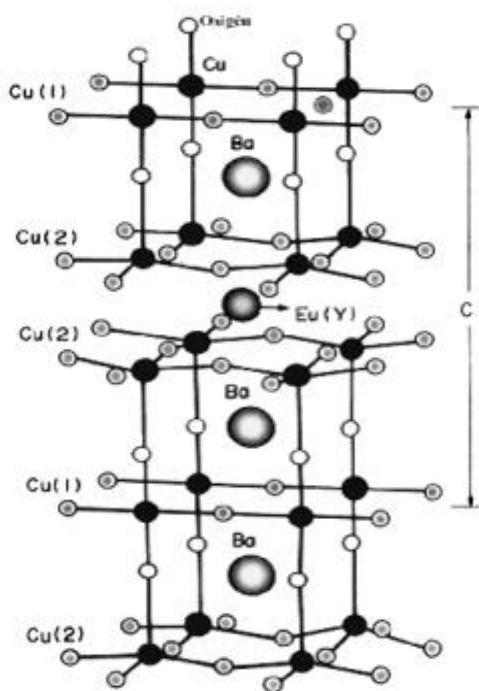
2.6.1 Az Y-Ba-Cu-oxid bázisú szupravezetők

1987-ben Bednorz és Müller által felfedezett lantán-bárium-réz-oxid szupravezetőnél a lantánt egy kisebb rendszámú ritkaföldfémrel, ittriummal helyettesítették, és az így kapott szupravezető átmeneti hőmérséklete 90 Kelvin lett. Az összetétel meghatározása után kiderült, hogy az ittrium-, bárium- és rézatomok aránya 1-2-3, ezért ezt a vegyülettípust Y123 néven emlegetik.

Ez volt az első, 77 Kelvin feletti T_c értékkel rendelkező szupravezető, ami folyékony nitrogénnel olcsón és könnyen lehűthető. Ennél magasabb átmeneti hőmérsékletet (125 Kelvin) egy tallium-, bárium-, kalcium-, réz- és oxigéntartalmú vegyülettel sikerült elérni, illetve nagynyomáson előállított $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ szupravezetőnél 164 K az átmeneti hőmérséklet érték el, és a szintén nagy nyomáson előállított ($p \approx 4,3$ GPa) előállított $\text{Tl}_{1,8}\text{Ba}_2\text{Ca}_{2,6}\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ összetételű anyaggal 200 K fölé kerültek. [16].

A közös tulajdonság a magashőmérsékletű szupravezetőkben az, hogy mindegyik anyagban réz- és oxigénatomokból álló síkok találhatók, és ezeket „szendvicsként” más kémiai elemek alkotta rétegek fogják közre. Ha az átmeneti hőmérséklet alá hűtjük az ilyen szerkezetű

Az Y_2O_3 -BaO- CuO_x rendszerben két szupravezető fázis létezik ($YBa_2Cu_3O_y$, és $YBa_2Cu_4O_8$, mely utóbbinál minden második CuO réteget $(CuO)_2$ kettősréteg helyettesít). Ezek közül a legtöbbet kutatott, és gyakorlati szempontból a legjelentősebb az $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, az úgynevezett 123-fázis, ami 600 °C felett képződik, és 1010 °C felett inkongruensen olvad. Ekkor a kristályos Y_2BaCuO_5 (211-fázis) és egy Ba-Cu-O olvadék képződik. Az 123-fázis hőmérséklettől és oxigéntartalomtól függően ortorombos és tetragonális módosulatban létezik, a kettő közül csak az ortorombos a szupravezető. Az oxigéntartalom csökkentése esetén az 123-fázis átmeneti hőmérséklete csökken, és $x=0,5$ -nél pedig az ortorombos fázis tetragonálisba alakul át. Az Y123 olyan perovszkit szerkezettel rendelkezik, ahol az oxigénpozíciók 2/9-ed része betöltetlen (11. ábra). [17, 18]



Ebből adódóan a perovszkit szerkezetben az egyébként oktaéderesen koordinált ionok, jelen esetben a Cu ionok, 1/3-ad része négyzetes planáris, 2/3 része pedig négyzetes piramidális koordinációjú lesz. A kisebb Y^{3+} ionok mindig nyolc oxigénhez, a nagy -ionok mindig tíz oxigén-ionhoz kapcsolódnak. A bárium és az ittriumréteg között a rézionok az oxigénekkal piramisokká rendeződnek, melyek alapjai az Y^{3+} -ionokból álló sík két oldalán egymással

szembe néznek. Két egymást követő báriumréteg között a rézionok négy oxigénnel alkotott négyzetes planáris poliéderei találhatók. A kristálytani b-tengely irányában a réz- és oxigénionok láncokat képeznek, míg a c-tengely irányában lévő piramisok bázislapjai a csúcsoxigéneken keresztül összekapcsolódnak, és létrehozzák a szupravezetésért felelős CuO_2 -síkokat. Ezen rétegszerkezet miatt a szupravezető tulajdonságok anizotrop jellegűek. Az áramvezetés az a-b síkokban $(\text{CuO})_2$ lesz a legnagyobb, és a kritikus áramsűrűség ennél az orientációnál két nagyságrenddel nagyobb. Egy további jellegzetesség a polikristályos magashőmérsékletű szupravezetőknél, hogy a szemcsehatár akadályként szerepel a töltéshordozók elmozdulásával szemben. A kristályok közötti gyenge kötések miatt az a cél, hogy tömör YBCO szupravezetőket állítsanak elő repedésmentes formában, és lehetőleg nagy domén tartományokkal. Mindez speciális szinterelési és olvasztási technológiákkal érhető el.

A kutatások kimutatták, hogy a szupravezető 123 fázis szerkezete szempontjából nagyon fontos az előszinterelt szupravezető minősége, szemcsemérete és az utolsó hőkezelés menete.

Az is kiderült, hogy optimális tulajdonságokkal rendelkező minták irányított kristályosítással állíthatók elő. Továbbá, hogy az olvadákfázisú szinterelésnél a 211 fázis eloszlása és szemcsemérete közvetlenül befolyásolja az ittrium diffúzióját és az olvadákfázis viszkozitását, ezáltal hatással van az 123 fázis kristályosodására.

Az 123 fázis szerkezetét, jelenlévő olvadék fázis mennyiségét és viszkozitását különböző helyettesítő ionok segítségével befolyásolhatjuk legjobban. Ily módon lehetséges az 123 orientált domének kialakulásának és a 211 zárványok méretének irányítása, ezáltal a felhasználási igényekhez jobban igazodó tulajdonságokkal rendelkező szupravezető minták előállítása. [16]

2.6.2 A szupravezetői tulajdonságok javítása

A magashőmérsékletű szupravezetők három fő tulajdonságának javításába fektetik a legnagyobb energiákat a kutatások során: T_c , J_c , mechanikai tulajdonságok. A kritikus hőmérsékletet azért próbálják növelni, mert a szobahőmérsékletű szupravezetés elérésével elképzelhetetlen mértékben fejlődhetne a technika világa. A kritikus mágneses tér, (amitől a kritikus áramsűrűség is függ) növelésére is számos kísérlet folyik, mert óriási erejű mágnes létrehozásával új távlatok nyílnának meg előttünk (pl. fúziós reaktorok). Valamint az anyag mechanikai tulajdonságait is igyekeznek javítani, hiszen a HTS szupravezetőknek nagy hátránya, hogy ridegek és kedvezőtlen mechanikai tulajdonságokkal rendelkeznek.

Az általunk használt anyag ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$) fent említett tulajdonságainak javításra számos lehetőséget próbáltak ki eddig: A kritikus hőmérsékletet ennél az anyagnál nem lehet jelentősen tovább növelni, és nem is próbálják, mert a folyékony nitrogénnel (77 K) való hűtés miatt gyakorlatilag nincs jelentősége a T_c növelésének. A mechanikai tulajdonságait például szerves anyagokkal (pl. akrilsavval) javítják. A kis mennyiségben bevitt anyagok nem rontják a szupravezetési tulajdonságokat, sőt akár kismértékben javíthatják is, mert csökkentik a mikropedések kialakulásának esélyét. [20, 21, 22, 23].

Mi a mágneses tulajdonságok javítását céloztuk meg a munkánk során, ezt pedig a fluxusrögzítés javításával kíséreltük meg. Ezt kétféleképpen lehet: a hibahelyek számának növelésével (és homogén eloszlásával), azaz roncsolással, valamint adalékolással.

Mint tudjuk, a nem szupravezető részecskék, kristályhibák ún. pinning centerek felelnek a fluxusrögzítésért. Fontos ezeknek a mérete és az eloszlása a rögzítés hatékonyságának szempontjából, mert közvetlen hatást csak a szupravezető koherenciahosszához (77 K-en $\cong 4$ nm) közelítő pinning centrum tud csak kifejteni. (A nagyobb méretű részecskék esetén a részecske és a szupravezető anyag határfelületén történik a rögzítés, így kevésbé hatékony.) Mivel az 123 szupravezető fázis mellett mindig keletkező fluxusrögzítő fázis (más néven 211 vagy zöldfázis) szemcséi általában ennél jóval nagyobbak, ezért ezek méretének csökkentése a feladat. A lebegtető erő a fluxusrögzítő fázis mennyiségének függvénye, maximumgörbét vesz fel. Tehát a 211 fázis hányadának növelésével lehet még javítani a tulajdonságokat, de egy bizonyos értéken túl nem érdemes növelni a mennyiségét, mert akkor romlanak mágneses tulajdonságok. Ezen kívül fontos még ezen a részecskék egyenletes eloszlása. [24, 25, 26, 27, 28].

Az adalékanyagok a szemcsehatáron feldúsulva megakadályozzák a szemcsenövekedést, így a megfelelő adalékolással ideális méretű $\text{Y}_2\text{Ba}_1\text{Cu}_1\text{O}_y$ (azaz 211) szemcsék hozhatók létre, valamint segítik az olvadákfázis képződését, ami a tömörödés szempontjából rendkívül fontos. A szakirodalmakban számos anyag bevitelével kísérleteztek. A leghatékonyabbnak a cikkek alapján a 2 m/m% CeO_2 melletti 0,5 m/m % PtO_2 arányt találtuk, emelt zöldfázis tartalom mellett. [24, 25, 26, 27, 28].

Bár az irodalmakban az $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ esetén nem kísérleteztek Pb adalékolással, ezzel inkább a Bi2112 HTS szupravezető tulajdonságait szokták javítani, de az Anyagmérnöki Intézetben Pb bevitelével igen jó tulajdonságokat értek el, ezért kísérleteim során egy új, Ce-Pb anyagrendszert is kipróbáltam [7].

A roncsolásos technológia során általában valamilyen nagyenergiájú részecskével bombázzák az anyagot (Pb ionok, neutron, proton), melynek amorf csöveket alakít ki az anyagban. Ezeknek átmérője 70 Å, ami kb. annyi, mint a vortex normál magja. Ehhez azonban nincsenek meg a megfelelő berendezéseink. [29, 30, 31,34]

2.6.3 Szupravezető formázása öntéssel

2007-ben kezdődtek azok a kísérletek, melyek a bonyolult alakú szupravezetőket $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -ot és kolloid $\text{YBa}_2\text{Cu}_3(\text{OH})_x$ -ot tartalmazó híg szuszpenzióból öntéssel állították elő, nagy nyomás alkalmazása nélkül. [33]

Először az MRI -ben való árnyékolás kapcsán vetődött fel először a szupravezető öntéssel történő formázása. Az MRI nagyon fontos berendezés a rák és sok betegség diagnosztizálásában. Azonban nem használhatják olyan páciensek esetén, akinek valamilyen fém implantátum van a testében. Erre a problémára nyújthatnának esetleg megoldást a mágneses árnyékolók. Ezek egyik leghatékonyabb fajtája a szupravezető árnyékolók. 1-1,5 Teslánál kisebb külső mágneses tér esetén az öntött anyag is szupravezető állapotban marad, így akár alkalmas is lehet mágneses árnyékolónak az MRI -hez, de természetesen sok más alkalmazási lehetőség is felvetül. [33]

Az öntött anyag nagy porozitása miatt létrejövő rosszabb tulajdonságokat leghatékonyabban úgy lehet javítani, ha olyan adalékanyagot alkalmazunk, ami olvadásfázis képzése révén kitölti a pórusokat. Az $\text{Ag} - \text{t}$ választottam erre a célra [35,36].

A szupravezető öntőmassza kifejezetten nagy adhézióval bír, nehéz olyan öntőformát találni, amiről teljes mértékben leválasztható. Az öntési tesztekhez szilikon gumi öntőforma alkalmazásával kísérleteztek. [32]

2.7 Szupravezető árnyékoló modellezése

Felmerül a kérdés, hogy valóban alkalmas-e mágneses árnyékolásra a szupravezető. Ezért modelleztük, hogy a fluxusvonalak milyen sűrűségben és mértékben hatolnak be az árnyékolni kívánt térrészbe, valamint ha az árnyékolás létrejön, milyen geometriai viszonyok közt marad fenn a megfelelő értékben. Mivel az öntött szupravezetőkkel kifejezetten az MRI-ben történő árnyékolás céljából kezdtek el kísérletezni, vizsgáljuk például, hogy az MRI készülékekben az árnyékolás egyáltalán lehetséges-e.

A modellezéshez egy CAD szoftvert, a COMSOL Multiphysics 4.4-at használtam, ami végeselem-analízis módszer elvén működik.

A véges elem módszer (FEM; Finite Element Method). Bonyolult geometriájú, időben változó vagy akár állandó rendszerekhez alkalmazzák. A rendszert véges nagyságú részekből állónak tekintjük, ahol a részek geometriailag egyszerűek. Ezekről az egyszerű alkotóelemekből épül fel a „mesh”, ami hálóként veszi körbe a geometriát.

2.7.1 A COMSOL Multiphysics programcsomag

A COMSOL Multiphysics egy sokoldalú szimulációs és modellező program. A szoftver a már említett véges elem módszert alkalmazva véges számú alakzatra bontja a vizsgálandó objektumot, majd a megoldást véges számú „próba” függvénnyel közelíti. A függvény lehet konstans, lineáris, kvadrátikus stb. Az elemek száma függvényében nézve a pontosságot elmondható, hogy az elemszám növekedésével nő a pontosság, de ezzel egy időben a modell megoldásához szükséges idő is drasztikusan emelkedik, mindemellett a megoldható feladat bonyolultságának gátat szab a rendelkezésre álló számítógép számítási kapacitása. A program egy (nagy méretű) lineáris algebrai feladatot old meg. A beépített mérlegegyenleteket a megfelelő perem- illetve kezdeti feltétellel feltöltve oldja meg. A szoftver egyaránt lehetőséget nyújt az objektum időben állandósult (stacioner) állapotának, illetve dinamikus viselkedésének vizsgálatára. Ezáltal a korábban lehetetlennek tűnő számolások lehetségessé váltak, bár a modell összetettségétől függően a szimuláció lefuttatásának erőforrás igénye igen nagy lehet. A programcsomagnak számos jellemzőjét fel lehet sorolni. A program képes parciális differenciálegyenletek (PDE) megoldására. Ehhez a FEM-et használja. A szimuláció generálásához teljes modellezési környezet áll rendelkezésre. Ez magába foglal egy grafikus felhasználói felülettel rendelkező modellépítő ablakot, ahol egy vizsgálaton belül akár több modellt is beilleszthetünk és egy grafikus tervező felületet, mely teljes hozzáférést ad a vizsgált objektumunk geometriájához. Az széleskörű szimuláció érdekében a program tartalmaz számos specifikus modult (pl: Chemical Species Transport; Fluid Flow) melyekből a felhasználó kiválaszthatja a számára megfelelőket.

3 Kísérleti rész

A dolgozatomban a hagyományos formázási technológiával előállított, valamint az öntött Y-Ba-Cu-oxid bázisú kerámiai szupravezető mágneses tulajdonságait kísértem meg javítani. Ezt különböző adalékanyagok hozzáadásával és emelt zöldfázis tartalommal próbáltam elérni.

Az öntési kísérletek során a kísérleteim célja az volt, hogy a jó szupravezető tulajdonságok megmaradása mellett kivitelezsem azt az öntési módszert, amivel speciális formájú és megfelelő szilárdságú szupravezetők készíthetők. Ennek során meg kellett találnom a megfelelő öntőmasszát és öntőformát, öntési metódust, valamint azt az adalékanyagot, ami a legjobban csökkenti az öntési módszerrel járó nagy porozitást.

A minták tulajdonságait különböző műszerekkel vizsgáltam: Elektronmikroszkóppal a porozitást, a morfológiát és az elemösszetételt, röntgendiffraktométer segítségével a fázisösszetételt, a mágneses tulajdonságok (fluxusrögzítés) változását pedig a mágneses lebegtető erő mérésére kialakított berendezéssel jellemeztem.

Az öntött és préselt minták előállításának első lépései (kiindulási anyagok homogenizálása, előszinterelés) megegyezett: A szupravezetőket szilárdfázisú reakcióval állítottam elő, a lent látható vegyületekből. Ez azért különösen hatékony, mert az elbomló vegyületekből nagy reaktivitású, finomszemcsés anyag képződik, ami a szilárdfázisú szinterelés során reagálva kedvezőbb tulajdonságú szupravezetőt alakít ki. A következő alapanyagokat használtam fel kísérleteim során:

- **Y₂O₃**: MERCK minőségű, 99,99%-os tisztaságú, molekulatömege 225,51 g/mol, fajlagos felülete 18,1 m²/g (BET-féle módszer szerint N adszorpcióval vizsgálva)
- **Ba(OH)₂ * 8 H₂O**: Reanal a.lt. minőségű
- **CuO**: MERCK minőségű, bázikus réz-karbonátból [CuCO₃Cu(OH)₂ * nH₂O] 500 °C-os 1 órás hőkezeléssel nyert CuO, melynek fajlagos felülete 18,4 m²/g
- **Ce(NO₃)₃ * 6H₂O** : MERCK minőségű, molekulatömege: 434,23 g/mol
- **PtCl₄**: MERCK minőségű, molekulatömege: 336, 9 g/mol
- **Pb(NO₃)₂** : Reanal at. minőségű
- **AgNO₃**: Reanal a.lt. minőségű

- **Dioxán ($C_4H_8O_2$)** : Reanal a.lt. minőségű
- **Polivinilformál**: Aldrich gyártmányú

A kb. 10 g tömegű keverékek készítéséhez analitikai mérlegen mértem be a fenti anyagokat, majd achátmozsárban a bemért reagenseket etil-alkohollal 1 óráig homogenizáltam. A keverékekből hidraulikus préssel 70 MPa nyomás alkalmazásával 25 mm átmérőjű pasztillákat készítettem az előszintereléshez. Igyekeztem minél vastagabb pasztillákat préselni (3-5 mm), mert a lebegtető erő meghatározásakor a nagyobb tömegű szupravezetővel reprezentatívabb a mérés.

3.1 Hagyományosan, hidraulikus préssel formázott, különböző adalékokat tartalmazó szupravezetők előállítása

A hagyományosan formázott $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (123) összetételű mintáknál az irodalmi adatok alapján Ce, Pt és Pb adalékokat alkalmaztam, valamint megnöveltem a fluxusrögzítő 211 fázis mennyiségét. A három kísérletsorozatot végeztem, melyek során az alábbi összetétellel rendelkező mintákat állítottam elő (**1. táblázat**):

1. táblázat: A vizsgált minták jelölése és összetétele

A minta jele	(211) zöldfázis tartalom [mol]	Ce tartalom [m/m%]	Pt tartalom [m/m%]	Pb tartalom [m/m%]
123	-	-	-	-
0,025(z)	0,025	-	-	-
0,05(z)	0,05	-	-	-
0,1(z)	0,1	-	-	-
0,125(z)	0,125	-	-	-
0,15(z)	0,15	-	-	-
0,025(z)+Pt,alk	0,025	2	0,5	-
0,05(z)+Pt,alk	0,05	2	0,5	-
0,1(z)+Pt,alk	0,1	2	0,5	-
0,125(z)+Pt	0,125	2	0,5	-
0,15(z)+Pt	0,15	2	0,5	-
0,025(z)+Pb	0,025	2	-	0,5
0,05(z)+Pb	0,05	2	-	0,5
0,1(z)+Pb	0,1	2	-	0,5
0,125(z)+Pb	0,125	2	-	0,5
0,15(z)+Pb	0,15 mól	2	-	0,5

Az előállítási módszert próbaképpen módosítottam a fenti táblázatban az „alk” jellel ellátott minták esetén: a kristályos bárium-hidroxidot nem szárazon, hanem alkoholban porítottam, majd azonnal hozzáadtam a többi prekursor vegyületet, és így kb. 1 óráig homogenizáltam tovább, szintén alkoholban.

3.1.1 A minták hőkezelése

A préselt próbaestek égetése az alábbi két lépcsőben történt:

3.1.1.1 I.Hőkezelés (előszinterelés)

A pasztillákat timföld por réteget tartalmazó samott alátétén, elektromos fűtésű laboratóriumi kemencében 300°C/h fűtési sebességgel, levegő atmoszférában, 960°C-on csúcshőmérsékleten két órás hőntartással kiégettük a szupravezető fázis szilárdfázisú reakcióval történő előállításához.

3.1.1.2 II.Hőkezelés

A pasztillákat elektromos fűtésű kemencében 300 °C/h fűtési sebesség alkalmazásával, szupravezető réteggel ellátott korund alátétén a peritektikus hőmérséklet fölé, 1010°C csúcshőmérsékletig hevítettük, majd hőntartás nélkül 300 °C /h hűtési sebességgel 1000 °C-ig hűtöttük. Innentől a hűtési sebességet 2 °C/h-ra csökkentettük, 950 °C-on pedig 2 órás hőntartást alkalmaztunk. Ezt követően 300 °C/h-val, oxigénáramban történt a hűtés, szobahőmérsékletig. A szupravezető alátétre azért volt szükség, mert magas hőmérsékleten a korund elszennyezte volna az anyagot. Valamint a korund alátét alá a főt említett timföldréteggel ellátott samott alátétet helyeztük. A hőkezelés során olvadékfázis is kialakult, ami miatt az anyagnak jelentősen csökkent a porozitása. A hőkezelést egy, az Anyagmérnöki Intézetben korábban kidolgozott program szerint csináltuk. Ez egy gazdaságosabb hőkezelés – megfelelő mennyiségű olvadékfázist eredményez viszonylag alacsony hőmérsékleten. [24]

3.2 Öntéssel formázott minták előállítása és tulajdonságainak javítása

Az öntéssel készülő minták esetén fontos volt a megfelelő öntőmassza és öntőforma megtalálása, valamint az ezzel a módszerrel járó porozitás csökkentése. A porozitás olvadékképző adalékanyagokkal csökkenthető, valamint a hőkezelések és az öntési metódus módosításával.

3.2.1. A megfelelő öntőmassza és öntőforma megtalálása

Az ideális öntőmassza homogén, megfelelő kohéziót biztosít, a hozzáadott oldószer nem redukálja a szupravezető oxigéntartalmát, valamint teljesen kiég az anyagból hőkezelés során. A megfelelő öntőformáról maradéktalanul, sérülés nélkül válik el a szupravezető.

3.2.1.1 I. öntési tesztek

A klasszikus és műszaki kerámiáiparban gyakran alkalmazott eljárás az öntés, mi is ezt a módszert vettük alapul. Ennek a formázási eljárásnak fontos elemei a megfelelő öntőmassza és öntőforma. A klasszikus kerámiák esetén a massa összetevői: agyag, víz és folyósítószer, az öntőformák pedig általában porózus gipszből készülnek. A kerámia öntés mechanizmusa: az öntőmasszából a gipsz pórusain át távozik a víz, így a fal mentén keletkezik egy szárazabb réteg, ami a száradási zsugorodás következtében elválik attól, így jön létre például egy edény fala. Ezzel a módszerrel szinte bármilyen, bonyolult formájú termék kialakítható. A szupravezető esetén az öntési módszer más: kötőanyagot használtam (a megfelelő oldószerben oldva), és ezt adtam a szupravezető porhoz. Az agyaggal ellentétben, a szupravezető pornak nem megfelelő a kohéziója, és a szilárdsága se elegendően jó, ezért növelni kell, pl. kötőanyaggal. (A műszaki kerámiák formázása esetén is gyakori a kötőanyag alkalmazása.) A szupravezetőhöz is gipszfomával kísérleteztem először, remélve, hogy ez elszívva az oldószert, csökkenti majd a porozitást, ami igen fontos a szupravezetői tulajdonságok szempontjából.

Az optimális öntési paraméterek meghatározásához az Anyagmérnöki Intézetben korábban szilárdfázisú reakcióval előállított $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (Y123) és a különböző mennyiségű Y_2BaCuO_5 (211) fluxusrögzítő fázist tartalmazó Y123/211 kompozit anyagok keverékét használtam. Ezen szupravezető pasztillákat gépi és kézi achát mozsárral porítottam, és a megfelelő szitákkal 63 μm és 45 μm alatti szemcsefrakciókra osztottam.

Különböző adalékanyagokkal próbálkoztam, amiket többféle oldószerben is megpróbáltam feloldani, s a különböző szemcseméretű szupravezető porokkal készített 2-2,4 g/cm³ sűrűségű szuszpenziókat gipszlapra öntöttem (lásd **2. táblázat**). A nyers szilárdság növelésére a

kerámiaiparban kötőanyagként használatos, levegőn polimerizálódó polivinilformált, illetve ennek dioxános oldatát használtam. Ugyancsak kipróbáltam a tapétaragasztóként használatos metylant, valamint a kerámiai öntőmasszáknál elektrolitként alkalmazott dolafluxot is.

Egy nap száradás után a minták nagy részét csak penge segítségével lehetett a gipszlapról eltávolítani, metylan deszt. vizes oldatával készített **7. minta** vált el legkönnyebben a gipszformától.

A kiszáritott mintákat korund alátéten elektromos fűtésű laboratóriumi kemencében 300°C/h sebességgel hevítve, levegő atmoszférában 960 °C-on egy órás hőtartással égettük ki.

2.táblázat: Az öntési kísérletekhez (I. sorozat) használt minták összetételei

Minta jele	<45µm por [g]	<63 µm por [g]	Oldószer	Kötőanyag (az oldószerhez viszonyítva) [m/m%]
1.	-	2,58	etil-alkohol	-
2.	-	3,067	hideg deszt. víz	48,592 plivinilformál
3.	-	3,067	meleg deszt víz	48,592 polivinilformál
4.	-	4,059	dioxán	0,7441 polivinilformál
5.	1,209	2,804	dioxán	0,7441 polivinilformál
6.	-	4,005	deszt. víz	61,904 metylan
7.	-	4,052	deszt. víz	0,183 metylan
8.	-	4,004	deszt. víz	0,012 metylan
9.	1,38	3,16	deszt. víz	0,012 metylan
10.		4,007	deszt. víz	0,223 dolaflux
11.	-	3,964	deszt. víz	0,079 dolaflux, 0,212 metylan

12.	1,253	2,921	etil-alkohol	2,056 metylan
13.	-	3,494	etil-alkohol	2,056 metylan

Az öntés és a hőkezelés után tapasztalt jelenségek:

1. minta: Az etil-alkohol adalékanyag nélkül egyáltalán nem tudta összetartani a szupravezető port, a minta szétmállott.

2.,3. minta: Se a hideg, se a meleg víz nem tudta feloldani a polivinilformált.

4., 5. minta: A polivinilformál dioxános oldata megfelelőnek bizonyult. Az így készült massa csomómentes, homogén volt. Száradás után ennek a mintának a megjelenése hasonló volt az eredeti szupravezetőjéhez, de a gipszformától vastagabb rétegben öntve sem vált el megfelelően.

6.,7. minta: Feloldás után elkeverhetetlen darabokban összeragasztotta a szupravezető port, de a gipszformától megfelelően el lehetett választani.

8.,9. minta: A metylan mennyiségének csökkentésével kevésbé aggregálódtak a szupravezető szemcsék, de nehezebben is váltak el a gipszformától.

-10.,11. minta: A dolflux nem bizonyult alkalmasnak, mivel az öntött formák nem váltak el a gipszformától, és az így készült massa felszínén lebegett a dolflux, nem biztosította a megfelelő kohéziót a szupravezető szemcséknek.

12.,13. minta: Az etilalkohol oldószerrel használt metylan esetén a minták elváltak a gipszformáról, de porlottak. Kiégetés után viszont a mintáknak kerámia szupravezetőknél szokatlan, fémes fényük volt.

Az öntési tesztek során azt tapasztaltam, hogy az adott szupravezető poroknál a polivinilformál dioxános oldata, valamint a metylan alkoholos és deszt. vizes oldata a lehetséges keverékek az öntőiszap készítéséhez. Bebizonyosodott továbbá, hogy a nagyobb (<63 μ m) szemcseméretű szupravezető porral készített iszapok valamivel jobb öntési tulajdonságokkal rendelkeznek, a gipszforma esetén.

A későbbiekben részletesen leírt röntgendiffrakciós vizsgálat segítségével kiválasztottam a legjobb minőségű szupravezetőt produkáló kötőanyag-oldószer rendszert, amely a polivinilformál dioxános oldata volt.

Energiadiszperzív elemanalizátor segítségével megállapítottuk, hogy a szerves anyagok megfelelően kiégtek a mintákból, és hogy a szennyezők csak kismértékben voltak jelen, tehát az öntést nem befolyásolhatták. (Ez a vizsgálat a későbbiekben szintén részletesen megtalálható.)

3.2.1.2 II. öntési tesztek

Miután az előbbi kísérletek során megtaláltuk a legmegfelelőbb oldószer-kötőanyag kombinációt, az ideális öntési paraméterekhez tartozó koncentráció további pontosítása céljából végeztem további öntési kísérleteket (lásd **3.táblázat**).

3.táblázat Az öntési kísérletekhez (II. sorozat) használt minták összetételei

Minta jelölések	<45 µm por [g]	<63 µm por [g]	Oldószer	Kötőanyag (az oldószerhez viszonyítva) [m/m%]
14.	1,224	2,859	dioxán	0,7441 polivinilformál
15.	2,06	2,09	dioxán	1,7096 polivinilformál
16.	1,238	2,89	dioxán	1,7096 polivinilformál
16.	1,46	1,29	dioxán	0,068 polivinilformál
18.	1,07	2,03	dioxán	0,068 polivinilformál
19.	2,918	-	dioxán	2,367 polivininformál

A vizsgált minták közül a **14. és a 15.** jelű rendelkezett a legkedvezőbb öntési tulajdonságokkal. Fontos, hogy az öntőiszap kellőképpen folyós legyen, és kötőanyag biztosítsa a szemcsék megfelelő kapcsolódását. Viszont minél kevesebb kötőanyagot és oldószert tartalmazzon, hiszen azok eltávozva a rendszerből, növelik a porozitást. (Ez pedig szupravezetői tulajdonságok romlásában mutatkozik meg.)

Az I és II. öntési teszteknel alkalmazott gipsz öntőforma nem bizonyult megfelelőnek, mivel nem vált el tőle kellő mértékben az anyag, a gipszformához nagyon odaragadt, ami valószínűleg a polivinilformálnak köszönhető. Sőt, valószínűleg a porozitást sem csökkentette, mert a nagymolekulájú kötőanyaghálón nem tudott átdiffundálni a dioxán a gipsz pórusrendszerébe. Tehát a korábban használt, kerámia öntéseknél jól bevált porózus gipsz öntőformák helyett

kellett találnom egy olyant, amelyről teljes mértékben leválasztható az öntött szupravezető. A tesztelt anyagok a következők voltak: rozsdamentes acél, műanyag, üveg és szilikongumi. Száradás után (1 nap) a szilikongumi öntőformától teljes mértékben, magától, és sérülés nélkül vált el az anyag. A többi formánál pedig hasonlóan rossz leválaszthatóságot tapasztaltam, mint a gipsznél.

Tehát a továbbiakban a kiválóan bevált szilikongumi öntőformával kísérleteztem.

3.2.2 Az öntött minták porozitásának csökkentése adalékanyagokkal

A megfelelő öntőmassza és öntőforma megtalálása után, a porozitás csökkentését kíséreltem meg, ezt már az általam előállított szupravezető anyagok felhasználásával. (Az I. hőkezeléshez itt is préselt pasztillákat használtam.) Majd az I. hőkezelés után a szupravezető por 70 m/m%-a 63 μm -es szitán átszitált, achát mozsárban porított szemcsefrakcióból került ki, míg 30 m/m%-a 45 μm -nél kisebb szemcseméretű volt. Ezeknél az arányoknál (70:30) elméletileg viszonylag jó térkitöltés érhető el. Ezt követően történt az öntés. A II hőkezelés is a hagyományosan előállított minták hőkezelési programja szerint történt. A vizsgálatokat itt csak a második hőkezelés után végeztem. Előállítottam az összehasonlíthatóság céljából egy csak zöldfázissal (0,15 mol) adalékolt, hagyományosan porított mintát is.

3.2.2.1 Ag adalékolás

A porozitás csökkentésére Reanal a.l.t. minőségű AgNO_3 adalékot használtam, ugyanis a 950°C-os hőkezelés után jelenlevő fém ezüst feltölti a pórusokat, s egyben javítja a szemcsék közti kapcsolatot és a termék rugalmasságát is. Erre a célra 3m/m% fém ezüstöt biztosító AgNO_3 mennyiséget használtunk. Valamint emeltük itt is a zöldfázis mennyiségét, az irodalmak alapján maximálisan alkalmazható, 0,366 molra. Az egyik minta csak emelt zöldfázis tartalommal rendelkezett, míg a másikhoz zöldfázis mellett Ag-t is adagoltunk. A **4. táblázatban** tüntettem fel az öntött minták jelölését.

Az előszinterelés programa megegyezik a préselt mintáknál is használtal. Az előszinterelés után a szupravezető minták alatt megfigyelhető volt, hogy valamilyen olvadék nagy mennyiségben távozott az anyagból, valószínűleg az ezüst. A második hőkezelést módosított programmal végeztük el, a szokásosnál alacsonyabb hőmérsékleten. A porozitás szempontjából például az oxigénáramnak nincs jelentősége, valamint az ezüst hőre érzékeny, magas hőmérsékleten szublimálhat. A második hőkezelés programa annyiban különbözött az elsőétől, hogy 950 C-csúshőmérsékleten 3 óráig végeztünk hőntartást, és nem alkalmaztunk oxigén áramot.

Az így kiégetett minták porozitását pásztázó elektronmikroszkóppal vizsgáltam, aminek alapján az adódott, hogy bár a gipszformába öntött, hagyományos összetételű szupravezetőhöz képest csökkent a porozitás, de a megnövelt 211 fázis tartalmú mintához képest az Ag adalék hatására a porozitás jelentősen nem változott. A továbbiakban ezért vizsgálni kellene az Ag tartalom maximum 2 m/m%-ra történő növelésének, s a szinterelési hőmérséklet kismértékű csökkentésének a porozításra gyakorolt hatását. Valamint az elkészítés módosítását, mégpedig úgy, hogy az első hőkezelés lenne a magasabb hőmérsékletű, és csak a második hőkezelés előtt kevernénk az anyaghoz ezüstnitrátot. A második hőkezelést pedig alacsonyabb hőmérsékleten végeznénk. Yokogava, I. és munkatársai ugyanis megállapították, hogy a 2 m/m%- Ag tartalmú minták eredményezték a legkedvezőbb kritikus áramsűrűség és porozitás értékeket. [36].

3.2.2.2 Ce, Pb adalékolás, alkoholos porítási módszerrel

Ezen mintasorozat elkészítése során egy másik fajta, MERCK a lt. minőségű bárium-hidroxidot használtunk fel. Mivel az Ag-vel adalékolt mintáknál nem értünk el jelentős javulást a porozításban, megpróbáltuk a szintén olvadékfázist kialakító, és az előbbi, hagyományosan formázott mintáknál bevált Pb, Ce adalékolással. Tehát két mintát készítettünk: összehasonlítási alapnak egy 0,15 mol zöldfázist tartalmazót, valamint egy ugyanennyi zöldfázist, de mellette a hagyományosan formázott mintáknál is alkalmazott mennyiségű Ce, Pb-t is tartalmazót. Ezen minták esetében a hagyományos hőkezelési programokat alkalmaztuk, és az préselt mintás kísérletsorozat során felfedezett, jobb minőségű szupravezetőt produkáló alkoholos módszert.

Ebben az esetben is nagy porozitást tapasztaltam, de a kisebb pórusok eltűntek, és a kristályszerkezet szokatlanul nagymértékben orientált volt, különösen a csak zöldfázist tartalmazó minta esetében. A lebegtető erők azonban alacsonynak bizonyultak, a nagy pórusok miatt. Az első hőkezelés után a csak zöldfázist tartalmazó minta megolvadt kissé, a második után pedig fémes fénnel csillogott, ami általában a jó szupravezetők sajátja. A fémes fény általában a jelenlévő üveges fázisra utal. Kis mennyiségben ez képes biztosítani a szemcsék közötti kohéziót, nagyobb mennyiségben azonban már szigetel, rontja a szupravezetői tulajdonságokat.

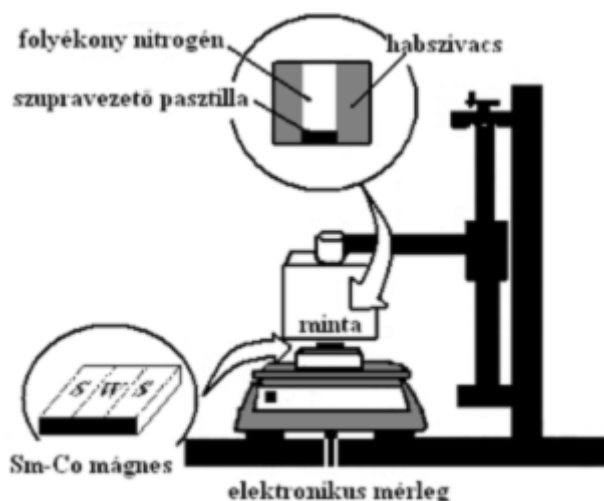
4. táblázat :Az öntött minták jelölése a továbbiakban:

A minta jele	A minta összetétele, elkészítési módja
0,15(z), ö	0,15 mol zöldfázis
0,366(z)	0,366 mol zöldfázis, módosított hőkezelés
0,366(z)+Ag	0,336 mol zöldfázis, 3 m/m% Ag, módosított hőkezelés
0,15(z), alk	0,15 mol zöldfázis, alkoholos módszer, hagyományos hőkezelés
0,15(z)+Pb, alk	0,15 mol zöldfázis, 2m/m% Ce, 0,5m/m% Pb, alkoholos módszer, hagyományos hőkezelés

3.3 A mágneses lebegtető erő mérése

A Meissner-effektus miatt egy mágneses térbe helyezett szupravezetőt a kritikus hőmérséklete alá hűtve a mágneses erővonalak kilökődnek az anyagból, diamágnesessé válik.

A lebegtető erőt a mágnes tömegének változása alapján 1 g tömegre vonatkoztatva határoztam meg a folyékony nitrogén hőmérsékletén (77 K) 0,08 Tesla térerősségű Co-Sm mágnessel, az alábbi készülékkel (**12. ábra**).



12. **ábra:** A lebegtető erő mérésére használt készülék.

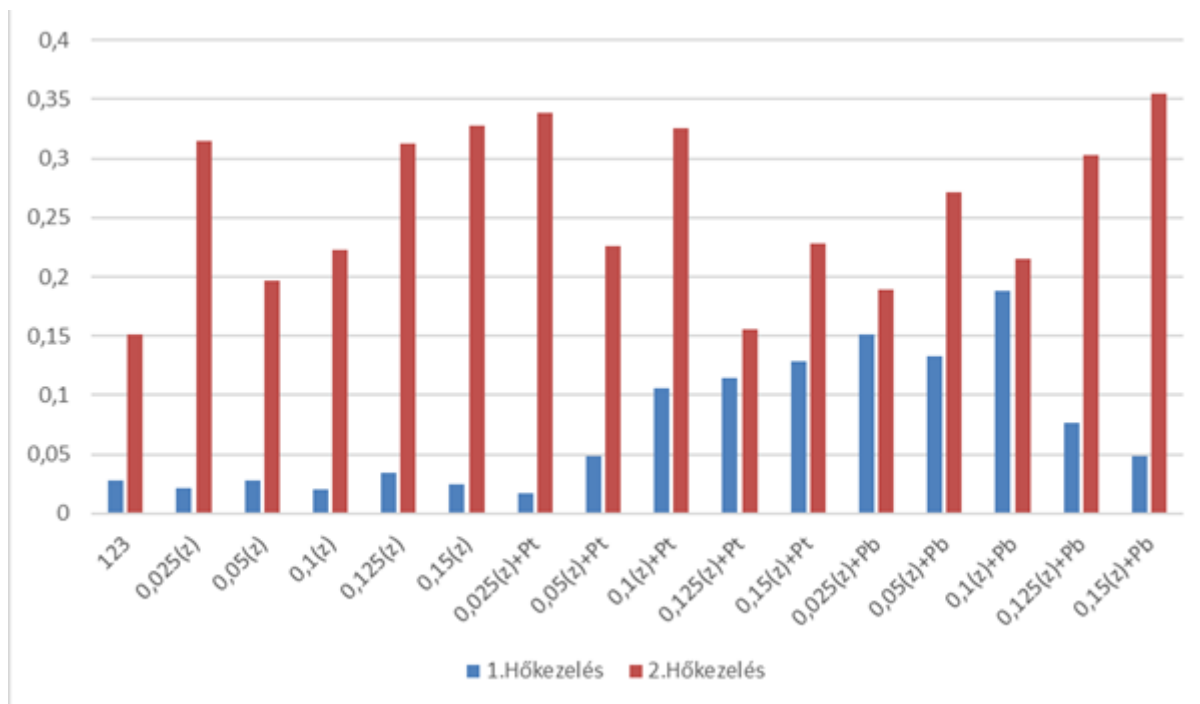
A lebegtető erőt befolyásolja a minták összetétele, az egyes fázisok aránya, az orientáció mértéke mellett a zöldfázis (211), szemcsenövekedésre gyakorolt hatása valamint a porozitás is.

3.3.1 A hagyományosan formázott minták lebegtető erejének vizsgálata

Az összes hagyományosan formázott mintának lemértem a lebegtető erejét, (**5. táblázat, 13. ábra**) de csak az egyes anyagrendszerekből származó, legjobb és a legrosszabb minőségűeket választottam ki további vizsgálatokra.

5. táblázat A lebegtető erő változása a hőkezelésekkel

Minta jele	<i>Előszinterelés</i>	<i>Hőkezelés</i>
	<i>Lebegtető erő (g/gminta)</i>	<i>Lebegtető erő (g/gminta)</i>
123	0,0278	0,1515
0,025(z)	0,0217	0,3152
0,05(z)	0,0278	0,1973
0,1(z)	0,0200	0,2228
0,125(z)	0,0345	0,3125
0,15(z)	0,0250	0,3281
0,025(z)+Pt,alk	0,0169	0,3389
0,05(z)+Pt,alk	0,0488	0,2255
0,1(z)+Pt,alk	0,1063	0,3255
0,125(z)+Pt	0,1147	0,1557
0,15(z)+Pt	0,1285	0,2279
0,025(z)+Pb	0,1509	0,1895
0,05(z)+Pb	0,1332	0,2718
0,1(z)+Pb	0,1877	0,2154
0,125(z)+Pb	0,0769	0,3031
0,15(z)+Pb	0,0487	0,3545



13. ábra: A lebegtető erők grafikus ábrázolása

Az előszinterelés utáni értékek az 123 összetételű és a megnövelt Y-tartalmú minták esetén a lebegtető erők szinte teljesen megegyeznek, csak elhanyagolható különbség mutatkozik közöttük, mivel az utóbbi mintáknál csak kis mennyiségű 211 fázis képződött. A szemcsenövekedést gátlókkal adalékolt, előszinterelt minták esetében kissé nagyobb a lebegtető erő, tehát az adalékanyagok már itt is kifejtik a hatásukat, feltehetően csökkentik a meglévő kis mennyiségű 211 fázis szemcséinek méretét, és kis mennyiségű olvadákfázist képeznek az előszinterelés hőmérsékletén, javítva a szemcsék közötti kapcsolatokat, és csökkenik valamennyire a porozitást.

A lebegtető erő értékeiből világosan látszik, hogy az oxigénáramos hőkezelés következtében nagyon sokat javultak a tulajdonságok, helyenként egy nagyságrendet is. Az adalékolatlan, 123 jelű mintánál a többi érték rendre nagyobbak mutatkozik. Megfigyelhető egy tendencia, miszerint a 211 fázis mennyiségével növekszik a lebegtető erő, és az adalékanyagok használatával is. A Pt és Pb adalékanyag nagyjából egyformán jónak bizonyult, bár a Pb valamivel jobb. Ez egy igen pozitív eredmény, hiszen a Pt nagyon drága anyag, míg a Pb nem. Az alkoholos módszerrel készített minták is jobb lebegtető erővel bírtak általában. A legnagyobb lebegtető erőt a legmagasabb 211 tartalmú, 2m/m% Ce-al és 0,5 m/m% Pb-al adalékolt minta adta.

Az, alkoholos módszerrel porított minták esetén jelentősen nagyobb lebegtető erőt tapasztaltunk, mint a szárazon porított, Pt-vel adalékolt mintáknál. A későbbiekben ez egy új, jobb szupravezetőt eredményező előállítási módszerként használható.

3.3.2 Az öntött minták lebegtető erejének vizsgálata

Az öntött mintáknál természetesen igen kis lebegtető erő értékekre kell számítanunk a nagy pórusok miatt. (**6. táblázat.**) A lebegtető erők összehasonlításának csak az alkoholos módszerrel előállított minták, és egy hasonló zöldfázis tartalmú, de a hagyományos porítási móddal, adalékanyag nélkül öntött minta esetén volt jelentősége.

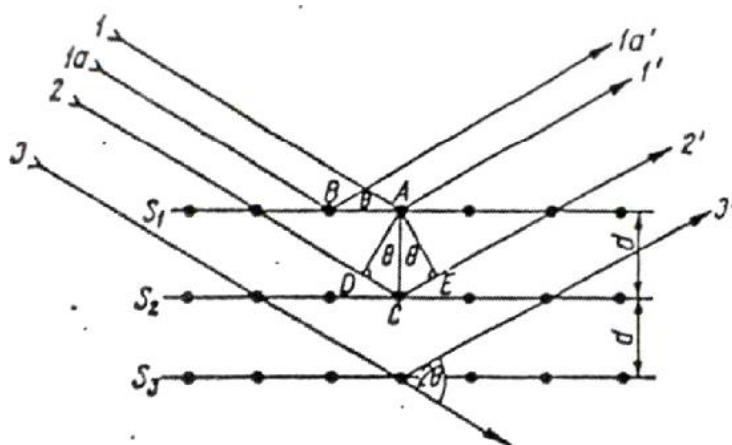
6. táblázat: Az öntött minták lebegtető erejének összehasonlítása

Minta jele	Lebegtető erő [g/g minta]
0,15(z) , ö	0,0368
0,15(z), alk	0,0585
0,15(z)+Pb, alk	0,0758

Megállapítható, hogy a lebegtető erő mintegy kétszeresére növekedett az alkoholos módszer és az adalékolás hatására. A **0,15(z), alk** minta bár nagyobb orientációval bírt, mégis egy kissé jobb lett a **0,15(z)+Pb, alk** minta lebegtető ereje, ami valószínűleg a Pb a zöldfázis szemcse növekedését gátló hatásával magyarázható. Azonban ezek az értékek még mindig jóval alacsonyabbak, mint a préselt minták esetén, a továbbra is fennálló nagy porozitás miatt.

3.4 A minták fázisösszetételének vizsgálata

Laue gondolata alapján a kristályt felépítő atomok távolságától és kölcsönös térbeli helyzetétől függően a kristályrácsra az atomtávolsággal megegyező hullámhosszú röntgensugárzás eltéríthető, és az így keletkezett elhajlított sugárnyalábok segítségével meghatározható a kristályszerkezet. Az elhajlás szögéből az atomok közötti távolságra, a sugárnyaláb intenzitásából pedig az atomok térbeli helyzetére lehet következtetni. Bragg szerint a kristályrácsra eső és az azon elhajló sugarak olyan helyzetben vannak, mintha az elhajló sugarak a rácsot felépítő hkl indexszel jellemezhető síkról verődneek vissza. A Bragg-egyenlet az alábbi (14. ábra) alapján értelmezhetjük:



14. Ábra A röntgensugarak elhajlása és visszaverődése a kristályrácsra [5]

Az 1 és a 2 sugár között $DC+CE$ úthossz-különbség van.

$$DC+CE=2d \sin \Theta$$

Ahol a d a két szomszédos sík síkháló távolsága, Θ pedig a röntgensugár beesési szöge

A $1'$ és $2'$ sugár akkor lesz egy fázisban, ha az úthosszkülönbség a hullámhossz (λ) egész számú többszöröse:

$$2d \sin \Theta = n \lambda$$

A Bragg-egyenlet szerint az „ n ” a reflexió rendűségét jelöli, ami pozitív egész szám.

A kristályvegyületek jellemző egyedi diffrakciós képet adnak, és ismert anyagok adataival összehasonlítva meghatározhatóak. Az ASTM kartonrendszer tartalmazza az ismert kristályok jellemző reflexióinak d értékeit és a hozzájuk tartozó relatív intenzitást

A finomra porított pasztillák fázisösszetételét Philips PW 3710 típusú diffraktométerrel készített felvételek alapján vizsgáltuk.

3.4.1 A hagyományosan formázott minták fázisösszetételének vizsgálata

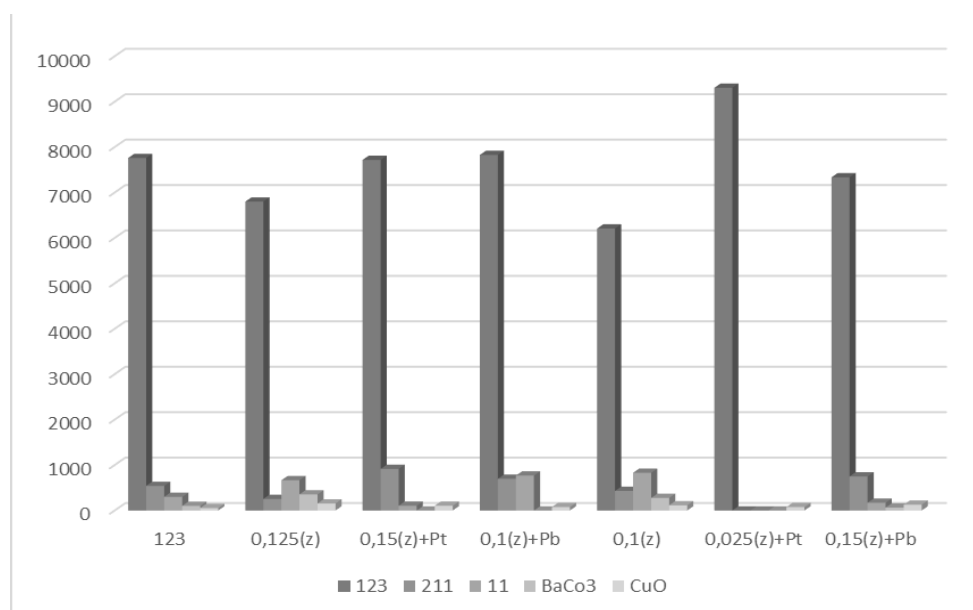
Az egyes mintasorozat típusokból csak a legjobb és a legrosszabb mágneses lebegtető erejű mintákat kiválasztva végeztem el a röntgendiffraktométeres vizsgálatokat mindkét hőkezelés után.

3.4.1.1 Előszinterelt minták fázisösszetételének vizsgálata

A kiválasztott mintákban található kristályos fázisok jellemző reflexióinak intenzitását a **7. táblázatban** és a **15. ábrán** hasonlítottam össze.

7. táblázat: Az egyes fázisok jellemző reflexióinak intenzitása (cts)

minta/fázis		123			211	011	BaCO ₃	CuO
		d=2,72Å	d=2,74Å	d=1,94Å	d=2,99Å	d=3,04Å	d=3,72Å	d=2,54Å
Hagyományos	123	7761	3999	1658	542	300	102	54
Legjobb minták	0,125(z)	6801	3462	1110	255	667	355	155
	0,15(z)+Pt	7719	4163	3602	916	104	-	105
	0,1(z)+Pb	7829	4160	4664	698	769	-	77
Legrosszabb minták	0,1(z)	6208	3077	1081	433	830	276	115
	0,025(z)+Pt,alk	9307	4228	1611	-	-	-	76
	0,15(z)+Pb	7336	3354	1230	749	170	64	128



15. ábra: Az egyes fázisok intenzitásértékei

Az előszinterelt mintákban, legnagyobb mennyiségben az ortorombos szerkezetű, szupravezető (123) fázis képződött. A röntgendiffrakciós felvételek alapján csak kis mennyiségű kísérfázis alakult ki. A 211 kísérfázis megjelenése a tulajdonságok szempontjából pozitív, szándékosan vittük bele az anyagrendszerbe. A 011 fázis képződhetett a 211 kialakulása miatt is, a tulajdonságokat rontó BaCO_3 fázis előszinterelt mintákban való megjelenése gyakori, ami viszont a magashőmérsékletű hőkezelések során elbomlik és elreagál. A mi esetünkben csak kis mennyiségben volt jelen, akárcsak az elreagálatlan CuO .

A 211 fázis aránya közelítően minden mintánál ugyanannyi, ugyanakkor az előzetesen etilalkohol hozzáadásával porított $\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ felhasználásával készített **0,025(z)+Pt** jelű mintánál nem lehetett kimutatni a 211 fázis jelenlétét. Ezen mintában kísérfázisként csak CuO található, 011 és BaCO_3 sem képződött benne. A gyenge lebegtető erő a 211 fázis teljes hiányára vezethető vissza. Ehhez a mintához a $\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ -ot alkoholban porítottam elő, aminek során elvesztette a kristályvizét, és karbonátosodott. Viszont finomabb lett a szemcsemérete, ezáltal az 123 fázis sokkal intenzívebben, jobban kristályosodott formában képződik. A többi minta készítéséhez szárazon porított $\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ -ot használtam. Az alkoholos módszer tehát az első hőkezelésnél még nem fejt ki hatását, csak a második során.

8.táblázat: Az egyes mintákban meghatározott intenzitás hányados értékek

minta/fázisarányok	$I_{2,74}/I_{2,72}$	$I_{1,94}/I_{2,72}$	
123	52	21	<i>Hagyományos</i>
0,125(z)	51	16	<i>Legjobb minták</i>
0,15(z)+Pt	54	47	
0,1(z)+Pb	53	60	
0,1(z)	50	17	<i>Legrosszabb minták</i>
0,025(z)+Pt, alk,	45	17	
0,15/Pb	56	17	

A 2,74Å és 2,72Å-ös 123 csúcsok intenzitásérték arányai alapján elmondható, hogy minden esetben az 123 nagyobb oxigéntartalmú, ortorombos módosulata jött létre. Az ortorombos módosulat a kedvező, szupravezető fázis. Valamint elmondható, hogy a jobb tulajdonságú minták esetében az 123 kristályok az ab síkban orientáltabbak, ami jobb szupravezető tulajdonságokhoz vezet.

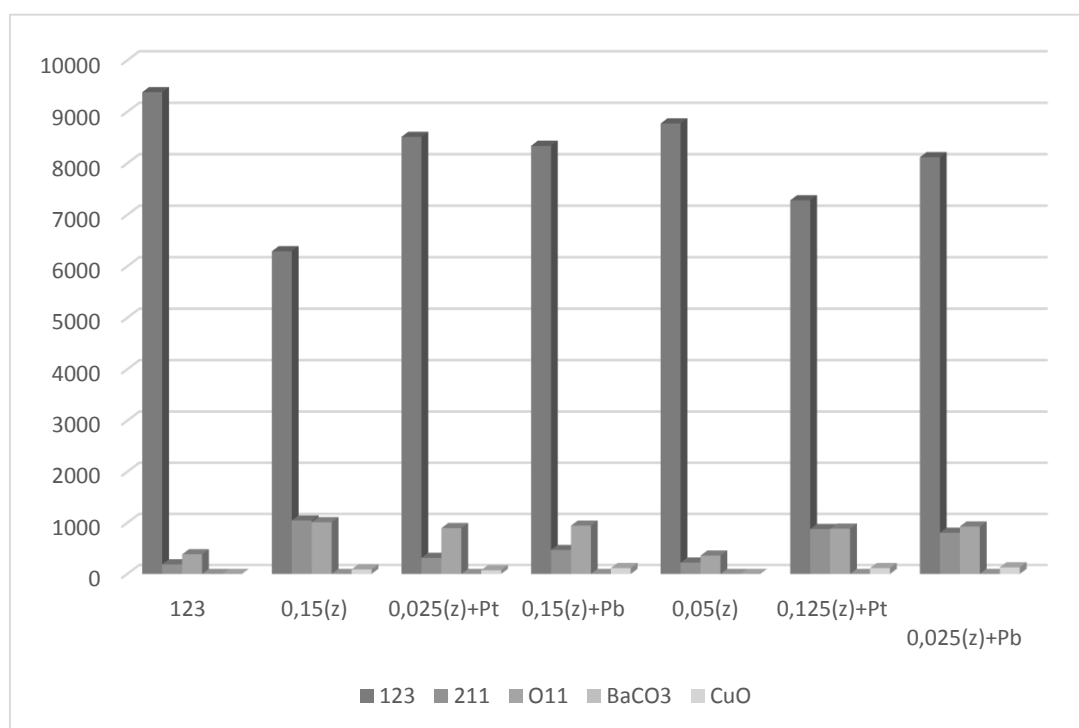
Természetesen a jobb lebegtető erejű mintáknál általában nagyobb orientáció, 123 és 211 fázis mennyiség volt megfigyelhető.

3.4.1.2 Ismételten hőkezelt minták fázisösszetétele

Az előszinterelt porított mintákból hidraulikusan préselt próbatestek 1010°C csúcshőmérsékleten történő újraégetésekor a röntgendiffrakciós vizsgálat során kedvezőbb tulajdonságokra utaló reflexiók mutatkoztak (9.,10. táblázat), (16. ábra).

9.táblázat: Az egyes fázisok jellemző reflexióinak intenzitása (cts)

minta/fázis		123			211	011	BaCO ₃	CuO
		d=2,72 Å	d=2,74 Å	d=1,94 Å	d=2,99Å	d=3,04 Å	d=3,72Å	d=2,54Å
Hagyományos	123	9380	4754	1999	187	384	-	-
Legjobb	0,15(z)	6291	3155	1069	1046	1012	-	89
	0,025(z)+Pt alk	8512	4819	2962	314	896	-	73
	0,15(z)+Pb	8338	4679	7062	468	945	-	114
Legrosszabb	0,05(z)	8773	4849	4360	222	358	-	-
	0,125(z)+Pt	7280	4528	4950	878	886	-	114
	0,025(z)+Pb	8118	4537	4221	805	928	-	129



16. Ábra .Az egyes fázisok intenzitásértékei

Az 123, a 211 és a 011 fázisok mennyisége nőtt a mintákban, míg a CuO csökkent, a tulajdonságokat rontó BaCO₃ pedig teljesen kiégett.

10.táblázat Az egyes mintákban meghatározott intenzitás hányados értékek

	<i>minta/fázisarányok</i>	$I_{2,74}/I_{2,72}$	$I_{1,94}/I_{2,72}$
<i>Hagyományos</i>	123	51	21
<i>Legjobb minták</i>	0,15(z)	50	17
	0,025(z)+Pt,alk	56	35
	0,15(z)+Pb	56	85
<i>Legrosszabb minták</i>	0,05(z)	56	50
	0,125(z)+Pt	62	68
	0,025(z)+Pb	55	52

Az ismételt hőkezelés utáni értékekben nagyobb intenzitásaránnal van jelen az 123 a mintákban, és minden mintánál jobb szupravezetői tulajdonságokra utaló eredményeket kaptunk. Az értékek alapján jóval nagyobb orientáltság tapasztalható az 123 fázis esetében, ami jobb szupravezetői tulajdonságokat eredményez.

Az alkoholban porított $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ -ot tartalmazó minta esetében, a második hőkezelés után igen jó tulajdonságok mutatkoztak mind a lebegtető erőben, mind a fázisösszetétel vizsgálat során. Ez magyarázható azzal, hogy finomszemcsés, reaktív bárium-hidroxid képződött, ami pozitívan hatott a tulajdonságokra.

Ebben az esetben is természetesen a jobb lebegtető erejű mintáknál nagyobb orientáció, 123 és 211 fázis mennyiség volt megfigyelhető.

3.4.2 Öntéssel formázott minták fázisösszetételének vizsgálata

3.4.2.1 Az I. Öntési teszt mintáinak vizsgálata

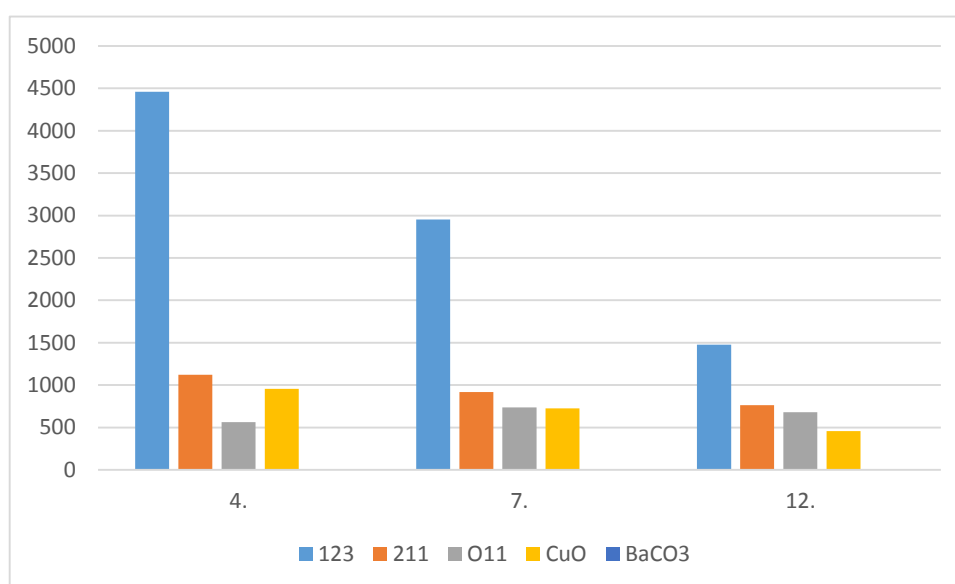
A legjobban önthető, 960°C-on hőkezelt finomra porított minták (**4.,7.,12.minta**) fázisösszetételét Philips PW 3710 típusú diffraktométerrel készített felvételek alapján vizsgáltam (lásd **23.,24.,25. ábra**), hogy megállapítsuk reakcióba lépett-e az oldószer és a kötőanyag a szupravezetővel, az adalék hogyan befolyásolja a fázisösszetételt.

A röntgendiffrakciós felvételek alapján az öntéssel formázott, majd levegő atmoszférában 960°C-on hőkezelt minták az ortorombos szerkezetű $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (123) szupravezető fázis mellett kevés tetragonális 123 és jelentősebb mennyiségű fluxusrögzítő 211 kristályos fázist tartalmaztak. Ezen kívül kisebb mennyiségben a BaCuO_2 (011) kísérő fázis, valamint reagálatlan CuO mutatható ki bennük.

A jelenlevő fázisok mennyiségét a jellemző reflexióik intenzitás aránya alapján hasonlítottam össze (lásd **11.táblázat**, **17.ábra**).

11.táblázat Fázisintenzitás arányok az I. öntési teszt után

Minta jele	123 d=2,72Å	211 d=2,99Å	011 d=3,05Å	CuO d=2,52	BaCO3 d=3,72
4.	4460	1122	562	956	-
7.	2952	919	737	725	-
12.	1477	765	679	459	-



17. ábra A hőkezelt mintákban található kristályos fázisok intenzitás arányai

A röntgendiffrakciós vizsgálatokból megállapítható, hogy a legkedvezőbb fázisösszetétellel a 4. jelű, azaz a polivinilformál dioxános oldatával készített minta rendelkezik. Ebben a mintában

volt a legtöbb 123 szupravezető fázis, s a legkisebb hányadban tartalmazta a 011 és CuO kísérő fázisokat.

A 7. jelű desztillált vizes metylannal készített minta is nagy mennyiségben tartalmazta az 123 fázist, de jelentős mennyiségű tetragonális módosulat is jelen volt a $d=2,72\text{\AA}$ –ös reflexióhoz képest a $d=2,74\text{\AA}$ –ös csúcs intenzitásának jelentős növekedéséből adódóan.

A 12. jelű metylant és alkoholt tartalmazó minta esetében a $d=2,74\text{\AA}$ –ös csúcs intenzitásának további növekedése figyelhető meg, s ekkor a kisebb oxigéntartalmú tetragonális 123 fázis az ortorombos szerkezetűnél nagyobb hányadban van jelen. Mindez arra utal, hogy a metylan kiegészése a szupravezető fázis oxigéntartalmának csökkenését, ezáltal az ortorombos szerkezet részben tetragonálissá való torzulását eredményezi.

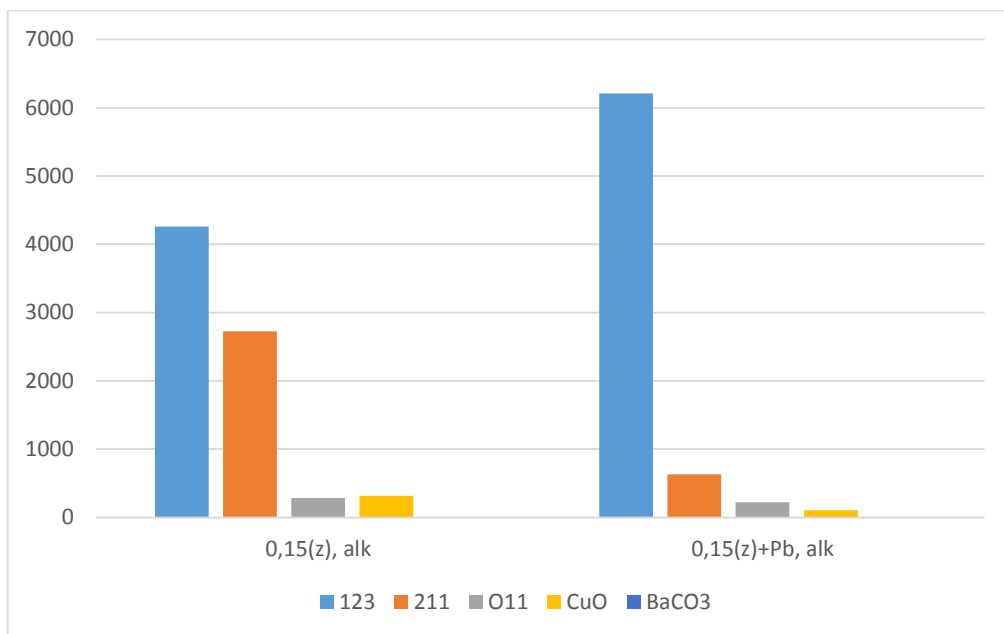
Tehát a legjobb tulajdonságú minta a 4. jelű, ezért a polivinilformál dioxános oldatával készített öntőmasszát használtuk választottam ki a további kísérletezés céljára.

3.4.2.2 Az öntött, alkoholos módszerrel előállított, adalékolt minták fázisösszetételének vizsgálata

Mivel a minták megjelenése és morfológiája igen kedvező volt, így megvizsgáltam röntgendiffraktométerrel, a végbement folyamatok felderítésének végett. (12., 13. táblázat, 18.ábra)

12. táblázat: Az egyes fázisok jellemző reflexióinak intenzitása

Minta jele/fázis	123			211	011	CuO	BaCO ₃
	$d=2,72\text{\AA}$	$d=2,74\text{\AA}$	$d=1,94\text{\AA}$	$d=2,99\text{\AA}$	$d=3,04$	$d=2,52\text{\AA}$	$d=3,72\text{\AA}$
0,15(z), alk	4262	3547	1442	2728	282	317	-
0,15(z)+Pb, alk	6211	4763	2633	632	221	106	-



18. ábra: Az egyes fázisok intenzitás értékeinek alakulása

13. táblázat: Az egyes mintákban meghatározott intenzitás hányados értékek

Minta jele/fázisarányok	$I_{2,74}/I_{2,72}$	$I_{1,94}/I_{2,72}$
0,15(z), alk	83	33
0,15(z)+Pb, alk	76	42

A kapott eredményeket tekintve feltűnő a **0,15(z),alk** jelű minta esetén a szokatlanul nagymértékű orientáltság (ami a SEM felvételeken is látható), és 211 fázis tartalom. Az 123 fő reflexiója azonban nem volt olyan erős, mint a **0,15(z)+Pb, alk.** jelű mintánál. Ennél a mintánál is viszonylag sok 211 fázis keletkezett, de nem annyira sok, mint az előbbinél. Az eddigi kísérletek során alkoholos porítással elkészített mintáknál nem volt tapasztalható ez a jelenség. A **0,15(z),alk** jelű mintánál viszonylag nagy mennyiségű üveges fázis jelenlétére utaló háttérintenzitás mutatkozott. A nagy reaktivitású bárium-hidroxid csökkenthette tehát a peritektikus hőmérsékletet. Ez igen pozitív eredmény, hiszen a hőkezelés energiaigénye jelentősen csökken, ha $\cong 30$ C-al alacsonyabb hőmérsékleten következik be a peritektikus reakció. A tulajdonságokat rontó BaCO₃ nincs jelen a rendszerben.

3.5 Szövetszerkezet

A minták morfológiáját, porozitását Philips XL 30-ESEM típusú pásztázó elektronmikroszkóp segítségével vizsgáltam. (Az elektronmikroszkópos felvételek a függelékben megtalálhatóak.)

3.5.1 A hagyományosan formázott minták elektronmikroszkópos vizsgálata

3.5.1.1 I. Hőkezelés utáni felvételek elemzése

Ezeknél a mintáknál lényegesen nagyobb porozitás figyelhető meg, mint a II. hőkezelés utániaknál, ami kisebb lebegtető erőt is eredményezett. A pórusok mérete változatos, kb. 1-50 μm -es tartományban mozog, de főként 10-20 mikrométeresek. Az 123 rosszul kristályosodott, kisebb méretű, és kevésbé orientált formában jelent meg. A jobb tulajdonságú mintáknál kismértékű orientáció megfigyelhető volt. A 211 fázis mennyisége kevés, aggregált vagy durvaszemcsés formában van jelen, főként az adalékoltatlan mintáknál. A jobb tulajdonságú adalékolt mintáknál már megfigyelhető volt a 211 fázis finomszemcsés eloszlása.

3.5.1.2 II. Hőkezelés utáni felvételek

A legnagyobb volumenű változás a hőkezelés után porozításban (és a lebegtető erő változásában) figyelhető meg. A minták igen tömörök voltak, kevés pórussal, ezek átlagos mérete kb. 5 μm volt. Az orientáció mértéke jelentősen növekedett, főként a nagyobb lebegtető erejű mintáknál, és az 123 jobban kristályosodott, nagyobb méretű szemcsékként (20-30 mikrométer) jelent meg, szabályos, táblás formában. A gömb formájú 211 fázis mennyisége megnőtt kissé, és jobban szétszlatott, finomabb szemcsés formában (0,01-1 μm) volt megfigyelhető, főként a szemcsenövekedésgátlóval adalékolt mintáknál.

3.5.2 Az öntött minták elektronmikroszkópos vizsgálata

Az öntött és adalékolt anyag esetében az ezüst csökkentette, de csak kis mértékben a porozitást a **0,366(z)** jelű mintához képest.

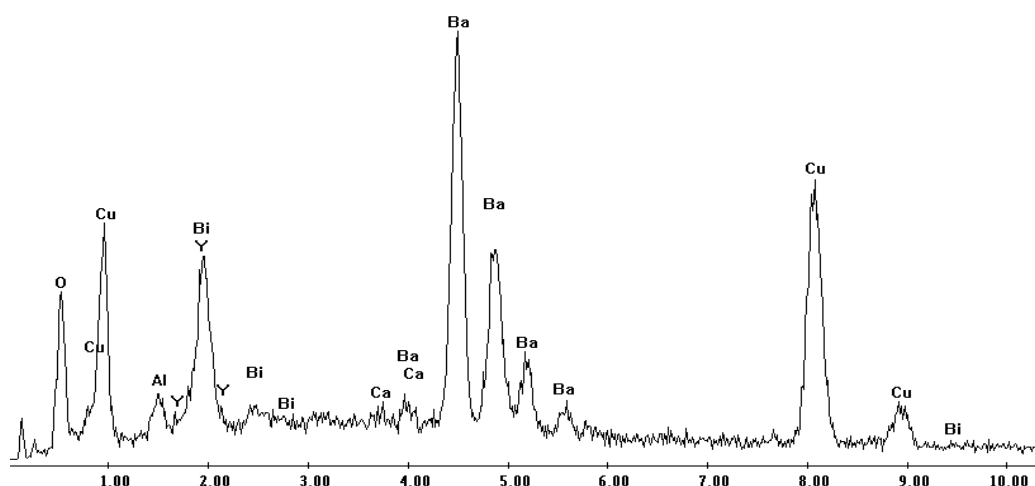
Az alkoholos porítási módszerrel készült minták esetén kaptuk a legorientáltabb és legjobban kristályosodott szövetszerkezetet, különösen a **0,15(z), alk** jelű minta esetén. A **0,15(z)+Pb,alk** jelű mintánál nagy kristályok, 15-20 μm , míg **0,15(z), alk** jelűnél rendhagyóan nagy, akár 100 μm kristályok fejlődtek, ami az alkoholos porítási módszer érdeme. A porozitásnál különös módon az apró pórusok szinte teljesen eltűntek, a feltehetően az alkoholos módszer miatt nagy mennyiségben kialakult olvadékfázis miatt, viszont a nagy pórusok $\cong 50 \mu\text{m}$ megmaradtak. A

0,15(z)+Pb,alk jelű mintánál homogénebb volt a póruseloszlás, míg a **0,15(z), alk** jelűnél szabad szemmel is látható repedések mutatkoztak, valószínűleg azért, mert ehhez a mintához nagyobb mennyiségű dioxános oldat került. Ebből is kiderült, hogy mennyire fontos, hogy a lehető legkisebb mennyiségű oldatot alkalmazzuk az öntőmassza elkészítéséhez. Összességében az alkoholos módszerrel készített mintáknak jóval kisebb volt a porozitása, mint **0,366(z), 0,366(z)+Ag, 0,15(z) ö** jelűeknek.

A szövetszerkezeti vizsgálat eredményeiről összességében elmondható tehát, hogy összhangban álltak a mért lebegtető erőkkkel, és alátámasztották a röntgendiffraktométeres vizsgálat eredményeit is.

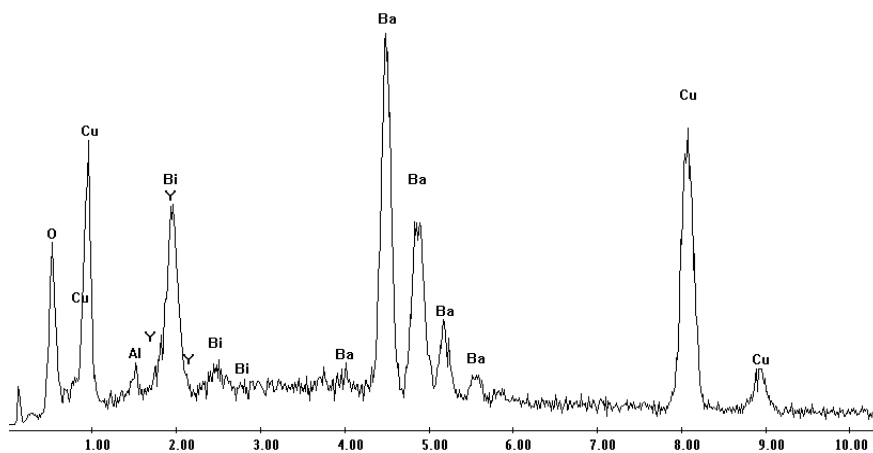
3.6 Öntéssel formázott, égetett minták elemösszetételének vizsgálata

Az I. öntési tesztek során készült, 960°C-on égetett minták elemösszetételét Philips XL30 ESEM típusú pásztázó elektronmikroszkóp energiadisperzív elemanalizátorával vizsgáltam annak eldöntésére, hogy a szerves adalékok kiégése milyen hatékonyan ment végbe, és annak megállapítására, hogy mennyi szennyezőanyagot tartalmaztak a már előtte felhasznált anyagokból készített minták. Ugyanis a nagy mennyiségben jelenlévő szennyezők akár módosíthatják is az öntési tulajdonságokat. A mintákban csak kevés, hasonló mennyiségű C jelenlétét tudtuk megfigyelni, és a szennyezők mennyisége is jelentéktelen volt, nem befolyásolhatta az öntést. (lásd **19.,20.,21. ábra**).



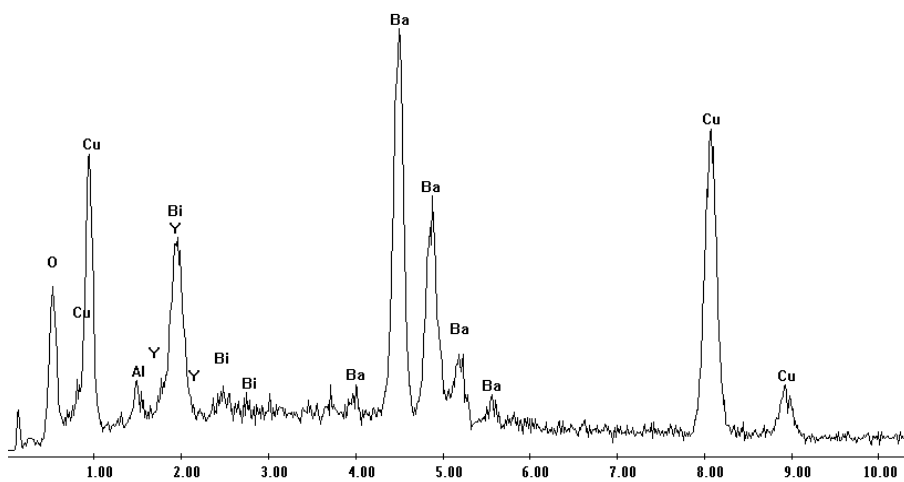
Elem	m/m%	atom %
O	10,72	40,73
Al	1,24	2,79
Y	9,43	6,45
Ca	0,51	0,77
Ba	37,76	16,71
Cu	31,29	29,93
Bi	9,04	2,63

19. ábra: A 4. minta energiadisperzív elemanalízise.



Elem	m/m%	atom%
O	11,1	40,29
Al	0,98	2,12
Y	11,75	7,86
Bi	1,97	0,55
Ba	37,58	15,89
Cu	36,62	33,47

20. ábra: A 7. minta energiadiszperzív elemanalízise



Elem	m/m%	atom %
O	10,57	38,83
Al	1,38	3
Y	11,28	7,46
Bi	1,84	0,52
Ba	38,49	16,47
Cu	36,44	33,72

21. ábra: A 12. minta energiadiszperzív elemanalízise

3.6 Szimulációk

A Comsol Multiphysics 4.4. programcsomag segítségével kívántam feltérképezni a szupravezető, mint mágneses árnyékoló viselkedését. Ehhez nem a COMSOL eredeti moduljai közül választottunk, hanem Dr. Roberto Brambilla modelljét vettük alapul. Azért nem a beépített AC/DC modullal dolgoztunk, mert a szupravezető különleges elektromos és mágneses tulajdonságai miatt ez túl bonyolult lett volna. Ezt a modellt elsősorban az általam használt, YBCO szupravezető anyag esetén a vezetékekben a kritikus áramsűrűség közelében folyó áram mágneses indukcióra való hatásának vizsgálatára tervezték. A mi kísérletünkben azonban egy állandó, külső mágneses tér esetén, áram nélkül kialakuló fluxusvonalakat vizsgáltam, két szupravezető test közötti térben. [37]

A mágneses tulajdonságok ismerete szükséges az árnyékolás mechanizmusának megértéséhez. Ezen tulajdonságok jellemzésére szolgáló paraméterek:

A mágneses permeabilitás (μ). Ez az az anyagra jellemző mennyiség, amely a (B) mágneses indukció és a (H) mágneses térerősség arányát adja meg:

$$B = \mu \cdot H \quad (5.)$$

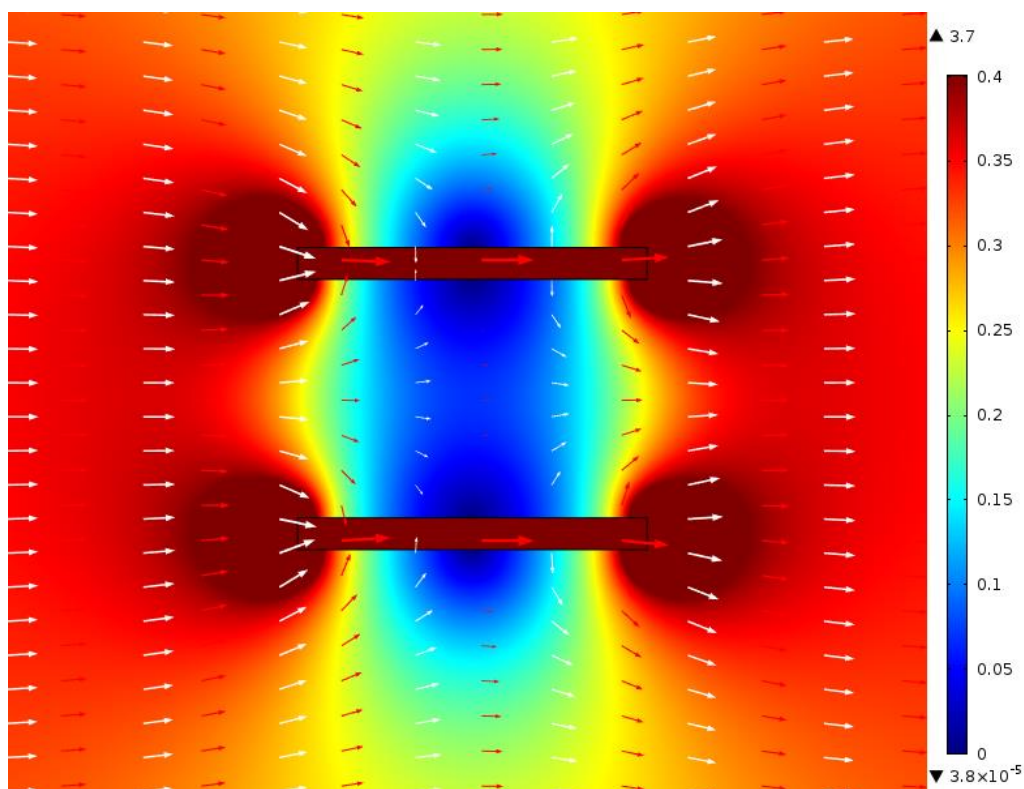
A permeabilitás két tényezőből áll: a vákuum (légtüres tér) permeabilitásából és a relatív permeabilitásból:

$$\mu = \mu_0 \cdot \mu_r \quad (6.)$$

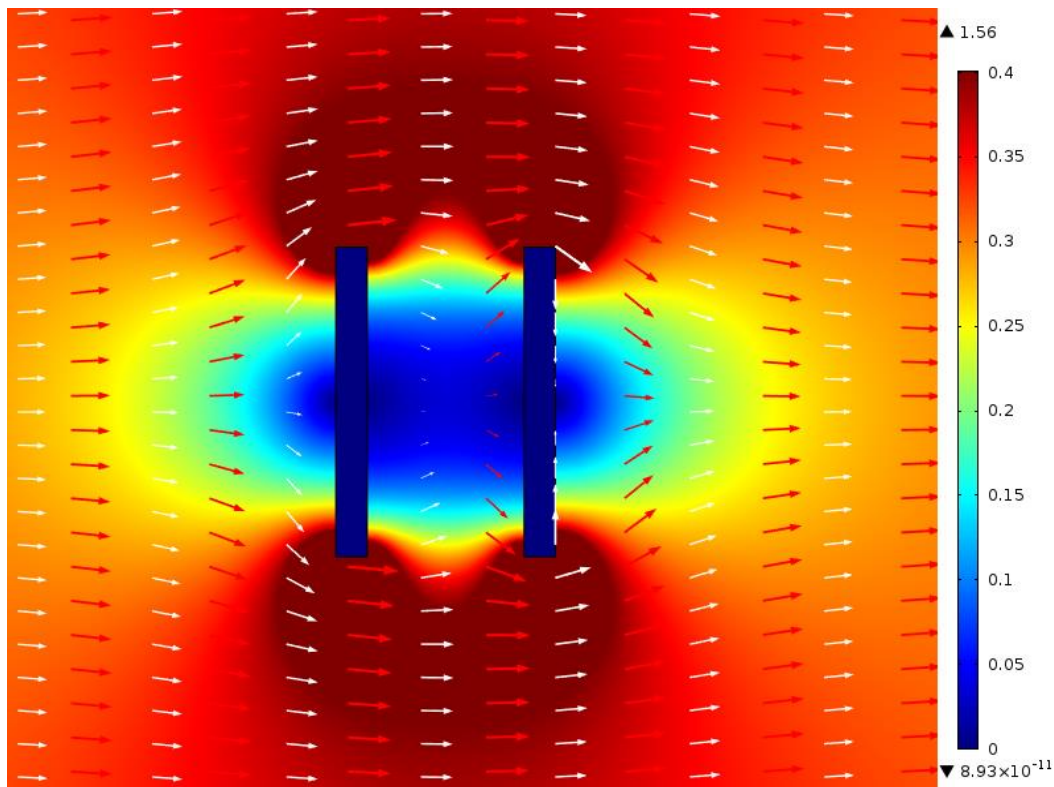
Az árnyékolás elvileg a ferromágneses és a diamágneses anyagokkal lehetséges, a működési elvük azonban különböző: a ferromágneses anyagok ($\mu_r \gg 1$) magukba gyűjtik a fluxusvonalakat (pl. vas), a diamágnesek ($\mu_r < 1$) pedig taszítják őket. Ez azt jelenti, hogy az árnyékolás során egymáshoz képest 90° szögben kell őket rögzíteni ahhoz, hogy kifejtsék hatásukat. Mivel a legtöbb diamágnes relatív mágneses permeabilitása csak alig valamivel vesz fel kisebb értéket, mint 1, ezeknek árnyékoló ereje nagyon gyenge, nem alkalmazhatóak a gyakorlatban. A szupravezető azonban tökéletes diamágnes, elméletileg nulla a relatív mágneses permeabilitása. Mi ezt elhanyagolhatóan nagyobbra vettem ($\mu_r = 10^{-10}$), mert a COMSOL nem tud a „0” értékkel számolni, és mert a valóságban sem teljesen egyenlő ez az érték nullával. A számítások során a külső mágneses tér végig 1,5 T volt, ami a gyakorlatban egy igen nagy érték, kb. az MRI-mágnes erejének felel meg. A levegő relatív permeabilitását pedig a modellezés során 1-nek vettük. A fehér nyilak a H-t, míg a piros nyilak a B-t jelölik. Ezek helyenként beleérnek, belelógnek a szupravezetőbe, ami nem felel meg a valóságnak, a

COMSOL számítási hibájának tudhatók be. A szupravezető tulajdonságainak megismeréséhez két dimenzióban is elegendő ábrázolni.

Az első szimuláció során a szupravezető és a 99,95 %-os tisztaságú, H_2 áramban hőkezelt vas árnyékoló képességét hasonlítom össze, mivel sok esetben vassal árnyékolnak (pl. az MRI-t kívülről), ezért ez tekinthető referencia anyagnak. A szupravezető relatív mágneses permittivitását a fõnt említett értéknek vettem, míg a vasét 200 000-nek. (22,23. ábra),[38]



22.ábra: A vassal árnyékolt terület.



23.ábra: A szupravezetővel való árnyékolás

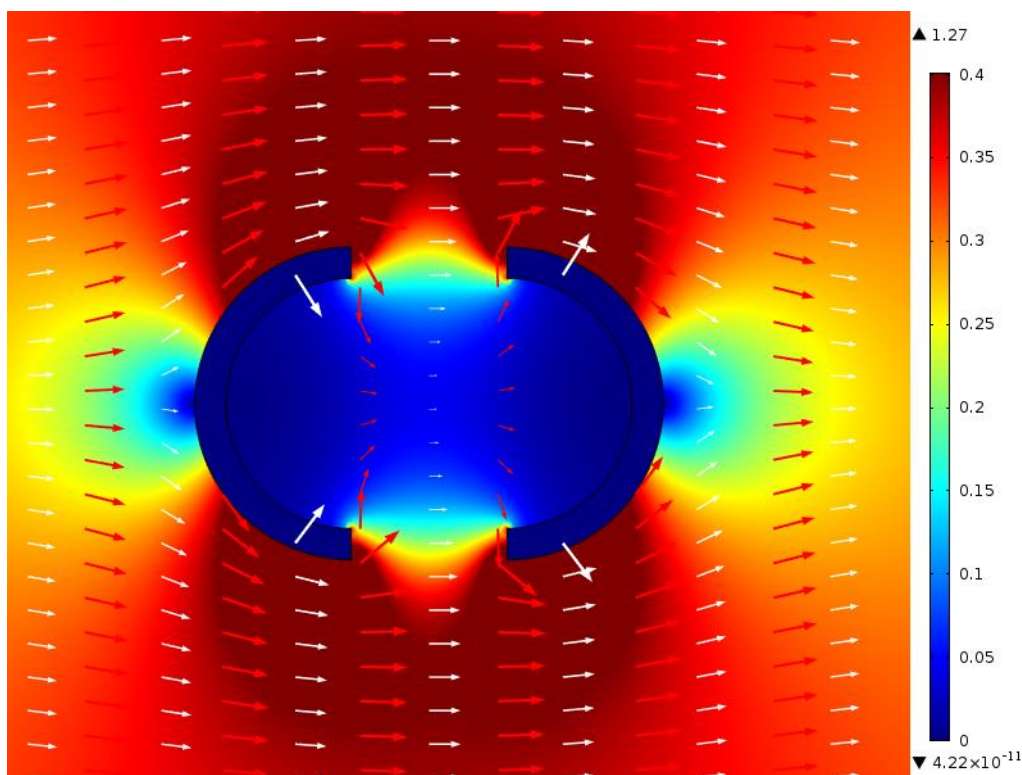
Látható, hogy a szupravezető árnyékolási képessége a vassal összehasonlítható nagyságrendű, sőt, valamivel jobb is. Az MRI mágneses terének nagy indukcióját (1,5 T) képes a Föld mágneses terének általában elhanyagolható nagyságú indukciójával (0,05 T) összehasonlítható értékre csökkenteni. Ennek alapján belátható, hogy árnyékolásra kiválóan megfelel. Azonban az is megállapítható, hogy az árnyékolás természetesen erősen geometria függő, a két szupravezető test egymástól való távolításával jelentősen csökken, végül megszűnik az árnyékolás a kettő közötti térrészben. A testek hosszának csökkentésével pedig az árnyékolható térrész csökken. A térerősséggel is arányos az árnyékolandó térrészben a mágneses térerő természetesen, de kisebb mértékben függ tőle, mint a geometriától.

Így az is megállapítható, hogy a geometriai korlátok miatt hagyományos MRI-ben nem lehet pl. pacemaker árnyékolásra használni a szupravezetőt. Erre inkább a vas lenne alkalmas, de gondot okozna a felhevülése, ami az oszcilláló mágneses tér miatt következne be, valamint az energiaminimumra törekvés elve szerint az alkalmazáshoz megfelelő szöghöz képest 90° elfordulna, és rögzítése nem biztos, hogy megoldható. Az F-MRI-ben, ahol a mágneses erőter iránya a hagyományosra merőleges, és forog, lehetne a szupravezetőt használni pacemaker árnyékolásra, de csak ha az egész mellkast körbevennénk vele.

Több, különböző geometriájú szupravezetők esetén teszteltük az árnyékolást, a gyakorlati

szempontból is érdekes geometriák lentebb bemutatásra kerülnek.

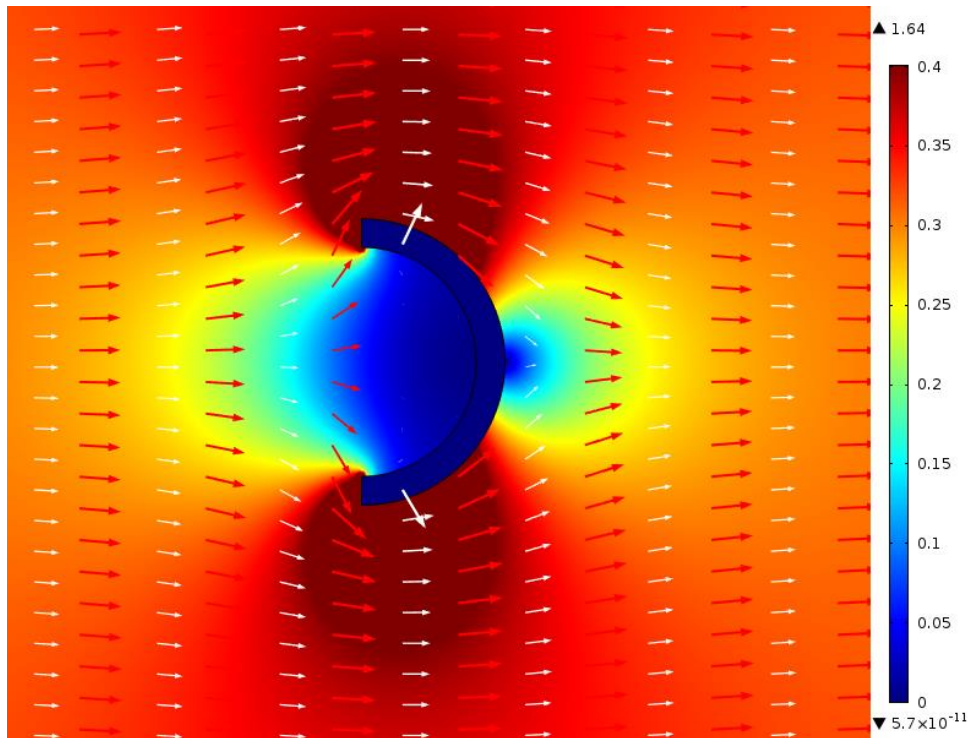
Első körben két, egymás felé fordított gömbhéj alakban elhelyezkedő szupravezető testekkel kialakított geometriát vizsgáltunk. **(24.ábra)**



24.Ábra: Szupravezető félgömb héjak

Ezt a geometriát kiválóan lehetne teljes árnyékolásra használni, hatékonyabb, mint az előzőekben bemutatott téglalap formájú geometria. A két héj közé az árnyékolandó testet berakva, és a héjakat egymáshoz közelítve, gyakorlatilag teljesen ki lehet zárni a mágneses fluxusvonalakat egy gömb alakban. Hasonló geometriával egy érzékeny elektromos vagy mágneses műszert (pl. MRI, NMR, magnetométer) védhetnénk a kívülről származó terek jelentős zavaró hatásától, vagy akár ezzel egyszerre a külső teret is védhetnénk a bent lévő tértől, míg a geometria belső részében a műszert a szupravezető nem zavarná. Így tehát mágneses szempontból teljesen szeparált terek létrehozására alkalmas az anyag.

A másik érdekes geometria az egyetlen gömbhéj valamelyik irányba fordítva a homogén mágneses térben. **(25.ábra).**



25 ábra: Szupravezető félgömb héj

Ez a konstelláció viszont használható lenne a (hagyományos) MRI-ben. Ha a fejben van fémes implantátum, (például epilepsziás rohamot előrejelző műszer), a koponyára a héjat rárakva, az megvédené az implantátumot. Ebben az esetben a vas, mint árnyékoló nem alkalmazható, hiszen az oszcilláló mágneses tér örvényáramokat keltve benne túlzottan felhevítené, akár meg is olvadhatna, a vizsgált páciensre veszélyes lenne. További probléma a vas rögzítése az erős mágneses térben, míg a szupravezetővel kialakítható egy olyan speciális geometria, ami rögzítés nélkül lebegne az MRI mágneses terében. A szupravezető nem hevül fel az erős mágneses térben, és folyékony nitrogénnel töltött megfelelő alakú termosztátba helyezve veszélytelen lenne a páciensre.

4 Összefoglalás

A kísérleteim célja az Y-Ba-Cu-oxid bázisú kerámiai szupravezetők tulajdonságainak javítása volt hagyományos (présléses) és öntéses formázás esetén, valamint a szupravezető mágneses árnyékolóként való modellezése. Adalékolással és emelt ittrium tartalommal kísérleteztem, az irodalmak alapján leghatékonyabbnak bizonyuló anyagokkal, és arányokkal. Az emelt 211 fázis tartalom a fluxusrögzítést segíti, míg az adalékanyagok a 211 fázis szemcseméretét csökkentve, és az olvadákképződést elősegítve javítják a tulajdonságokat. A szupravezető öntése új formázási módszer, így meg kellett találnom a megfelelő módszert a kivitelezésére. Az öntéses formázás természetesen nagy porozitással jár, ennek csökkentésével lehet legjobban növelni a mágneses lebegtető erőt. Ez alapján választottam ki az adalékanyagokat.

A hagyományosan formázott mintáknál a 211 (zöldfázis) tartalmat változtatva, a következő adalékanyagokat használtam: Ce, Pt, Pb. A kísérleti eredmények alátámasztották az irodalmakban írtakat. A legjobb szupravezetői tulajdonságokat a 0,15 mól 211 fázist, 2m/m% Ce-t, 0,5 m/m% Pb-t tartalmazó minta esetében értem el.

Kísérleteim során rájöttem egy új, sokkal jobb szupravezetői tulajdonságokat eredményező előállítási módszerre. Ennek során a kristályos bárium-hidroxidot alkoholban porítottam. Ezzel a módszerrel az egyik mintánál sikerült a peritektikus hőmérsékletet lejjebb vinni. A későbbiekben megkísérlem a T_p csökkentését mindegyik összetételű mintánál, ami a hőkezelés energetikai szempontjából igen gazdaságos lenne.

Az öntött szupravezetőhöz kerestük azt az öntési módszert, amivel bonyolult alakú szupravezető állítható elő, a szupravezetői tulajdonságok jelentős romlása nélkül. A megfelelő öntőmassza és öntőforma megtalálása céljából öntési tesztekkel végeztem. A legjobbnak bizonyuló oldat a massa elkészítéséhez a 0,7-1,7 m/m% polivinilformál dioxánban oldva, a legjobb öntőforma pedig szilikongumi anyagú. A repedések elkerülése és a minimális porozitás elérése miatt különösen fontos, hogy szupravezető porhoz a lehető legkevesebb dioxános oldatot adjuk az öntéshez. Továbbá az öntés miatti nagyobb porozitást kíséreltük meg csökkenteni Ag, valamint Pb és Ce adalékolásával. Az eredmények alapján az adalékanyagok számottevően nem csökkentették a porozitást, erre a célra az előbb említett alkoholos módszer bizonyult hatékonynak.

A porozitás csökkentésére a terveim közt szerepel az alábbi módszerek kipróbálása: Az Ag adalékolás során másik, kímélő hőkezelési program alkalmazása. Az öntés után ultrahangos

rázatás, a hőkezelés során kialakuló repedések elkerülése végett pedig kíméletes felfűtésű program használata.

A COMSOL Multiphysics 4.4 programcsomag segítségével bebizonyítottuk, hogy az $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ szupravezető kiválóan alkalmas mágneses árnyékolásra. Az árnyékolás erősen geometriafüggő, mind arányokat, mind formákat tekintve. A hagyományos MRI-ben pacemakert nem, de koponyát lehetséges lenne vele árnyékolni. Továbbá érzékeny műszereket (pl. MRI, NMR, magnetométer) védhetnénk vele a külső mágneses tér okozta zajtól, valamint ezzel egy időben a külvilágot is árnyékolnánk a műszeren belül kialakuló nagy mágneses tértől.

5 Irodalomjegyzék

- [1] **Charles Kittel:** *Bevezetés a szilárdtest fizikába*, (Második, bővített kiadás), Műszaki Könyvkiadó, Budapest, **1981**
- [2] **Charles A. Bateman, Lijie Zhang, Helen M.Chan, and Martin P. Harmer:***Mechanism for the Peritectic Reaction and Growth of Aligned Grains in $YBa_2Cu_3O_{6+x}$* , (DMSEMRC), Leigh University, Bethlehem, Pennsylvania **2005**
- [3] **S.M. Deambrosio, G. Keppela, V. Ramazzo, C. Roncolato, R.G. Sharmac and V. Palmieri:** *A15 superconductors: An alternative to niobium for RF cavities*. Physica C: Superconductivity. Vol. 441, Iss. 1-2, pp: 108–113. **2006**
- [4] **H. Nishihara, Y. Furutani, S. Yokota, M. Ohyanagi and Y. Kumashiro:** *Nuclear spin-lattice relaxation of ^{93}Nb in a superconducting next term NbN synthesized by SHS*. Journal of Alloys and Compounds. Vol. 383, Iss. 1-2, pp: 308–312, **2004**
- [5] **Hatta Gizella (MRT), Szabó György (MTA KFKI MKI):** *Magas hőmérsékletű szupravezetés: tények, remények, kérdőjelek*. HiTech, **1988**
- [6] **J.L Tallon, J.G. Storey, B. Mallett:** *The design of high- T_c superconductors – Room-temperature superconductivity?* Physica C: Superconductivity. 2012, Vol.482,pp:45-49,**2012**
- [7] **Réti József:** *Y-Ba, K-Cu,Pb-O bázisú szupravezetőknél a helyettesítések hatása a szupravezetési tulajdonságokra*, Diplomadolgozat, Veszprémi Egyetem, **2007**
- [8] **D.-X. Chen and R. B. Goldfarb:** *Kim model for magnetization of type-II superconductors*. J. Appl. Phys. 66, 2489, **1989**
- [9] **Allender, D.; Bray, J.; Bardeen, J.:** *Theory of fluctuation superconductivity from electron-phonon interactions in pseudo-one-dimensional systems*. Phys. Rev. B. 1, pp: 119–129.**1973**
- [10] **Galampos István:** *ZrO₂ adalék hatása az YBa₂Cu₃O_y szupravezetők fázis összetételére és morfológiájára* (Szakdolgozat, Veszprémi Egyetem, Veszprém, **2002**)
- [11] **I. Monot-Laffez, C. Leblond-Harnois, S. Marinel, J.wang, G. Desgardin:** *Precursor and microstructure control for melting texturing of high T_c superconductive ceramics* (ATM, Vol. 2[2] pp: 54-72, Mont Laffez et al., **2000**
- [12] **Tomoaki Tsutsumi, Akira Tomioake, M. Iwakuma, Hiroshi O, Y. Gosho, H. Hayashi, Y. Iijima, T. Saito, T. Ohkuma, A. Tagomori, T. Izumi, Y. Shoihara :** *Development of REBCO Superconducting Transformers with Current Limiting Function*, Physics Procedia, Vol. 36,pp: 115-1120, **2012**
- [13] **Vajda István, Semperger Sándor:** *Simulation of electrical, magnetic and thermal properties of inductive fault current limiters made of YBCO ceramic superconductors*, Journal of the European Ceramic Society, Vol.25, Iss. 12,pp: 2925–2929, **2005**

- [14] **J. Veterníková, M. Chudy, V. Slugen, S. Sojak, J. Degmová, J. Snopek:** *Investigation of Radiation Affected High Temperature Superconductors – YBCO*, Physics Procedia, Vol. 35, pp: 145-150, **2011**
- [15] **Frank N. Werfel, U. F.-Delor, T. Riedel, B. Goebel, R. Rothfeld, P. Schirrmeister, D. Wippich:** *Large-scale HTS bulks for magnetic application*, Physica C: Superconductivity, **2012**
- [16] **Klencsár Zoltán:** *A praeodímium helyettesítésének vizsgálata $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\sigma}$ magashőmérsékleti szupravezetőben* (Eötvös Loránd Tudományegyetem, Budapest, Fizika Doktori Program, **1999**)
- [17] **Brosha, E.L, Garzon, F.H., Raistrick, I.D, Davies, P.K.:** *J. Am. Ceram. Soc.* 78,7 1745., **1995**
- [18] **Vinkovits Anita:** *Megnövelt Y_2BaCuO_5 tartalmú Y-Ba,K-Cu-O kerámiai szupravezetők előállítás* (Diplomadolgozat, Veszprémi Egyetem, Veszprém, **2001**)
- [19] **Müller, K. A.; Bednorz, J. G.:** *The Discovery of a new Class of High-Temperature Superconductors*, Science. 237, pp: 1133-1139, **1987**
- [20] **K. Yoshimoto,:** *Fine Ceramics*, Kogyo Chosakai Publishing, Tokyo, pp. 2–5 (in Japanese), **1989**
- [21] **Y. Moriyoshi,** *The Sintering of Ceramics*, Uchida Rokakuho, Yokyo, p.176 (in Japanese), **1995**
- [22] **Y. Ikedaa, S. Umakoshia, A. Wongsatanawaridb, H. Sekia, M. Murakamia** *Enhancement of mechanical strength in Y–Ba–Cu–O bulk superconductor through liquid binder addition,:* Physica C: Superconductivity, Vol. 471, Iss. 21.22, pp: 846-849, **2011**
- [23] **Y. Ikedaa, S. Umakoshia, T. Kikuchia, S. Takanoa, N. Koshizukaa, H. Sekib, T. Maruyamab, M. Murakamia:** *Optimization of the binder addition methods for bulk Y-Ba-Cu-O superconductors*, Physics Procedia, Vol. 27, pp: 140-143, **2012**
- [24] **Komlai Krisztina, Eniszné dr. Bódogh Margit :** *$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ szupravezető fázis inkongruens olvadási reakciójának vizsgálata*, Pannon Egyetem, Anyagmérnöki intézet
- [25] **L. Shlyk a,*, K. Nenkov a,b, G. Krabbes a, G. Fuchs a:** *Melt-processed YBCO with Pt or Ce additions: comparison of pinning behavior*, Physica C 423 (2005) 22–28
- [26] **M. Murakami, S. Gotoh, H. Fujimoto, K. Yamaguchi, N. Koshizuka, S. Tanaka .** *Sci. Technol.* 4 (1991)
- [27] **J.D. Riches a,b, J.A. Alarco a,c, J.C. Barry a** *Effects of PtO and CeO additives on the microstructures of the 2 2 quenched melts of Y–Ba–Cu–O materials* Physica C 336 _2000. 43–56
- [28] **C. Leblond), I. Monot, J. Provost, G. Desgardin** *Optimization of the texture formation and characterization of large size top-seeded-melt-grown YBCO pellets* Physica C 311 _1999. 211-222
- [29] **V. Hardy, Ch. Simon, J. Provost and D. Groult** *Pinning forces in Bi-22 12 single crystals irradiated by 6 GeV Pb ions* * N Physica C 206 (1993) 220-226
- [30] **Rainer Wesche** *Magnetic relaxation and flux pinning in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ a high-Tc oxide irradiated by 5.3 GeV Pb ions*, Physica orth-Holland C 190 (1992) 289-298

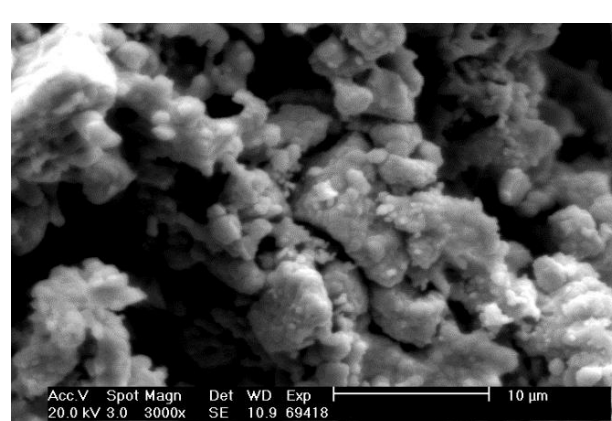
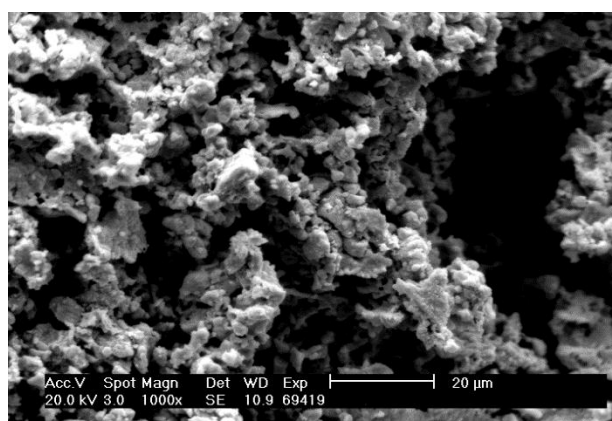
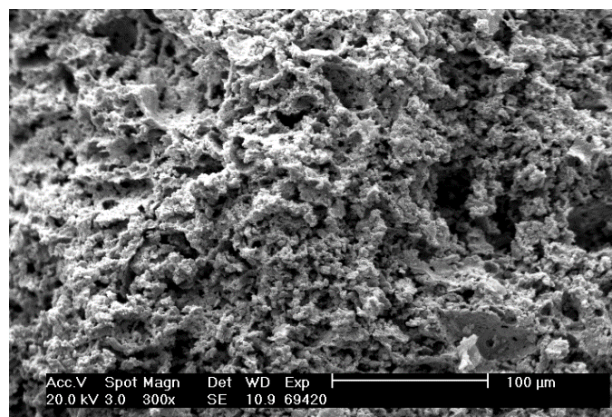
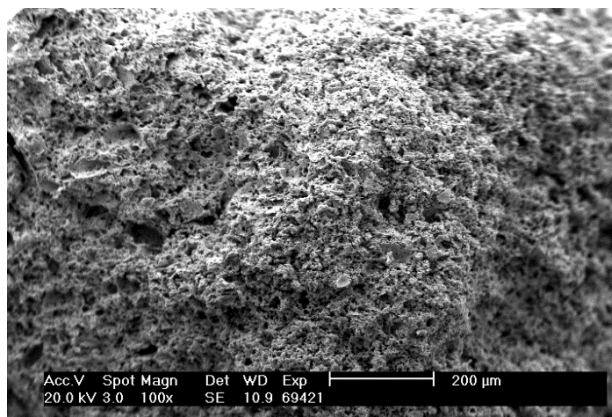
- [31] **J. Horvat), X.L. Wang, S.X. Dou** Vortex pinning in heavily Pb-doped Bi2212 crystals *Physica C* 324 _1999. 211-219
- [32] **Mehdi Hosseini, Mehdi Vakilian, Mehdi Fardmanesh** *A novel method of flat YBCO rings development for shield-type superconducting fault current limiters fabrication* *Physica C* 472 (2012) 39–43
- [33] **M. Takashi, Y. Tomioka, T. Miyauchi, S. Sato:** *Characterization of a Large-Scale Nondoped YBa₂Cu₃O_(7-x) Superconductor Prepared by Plastic Forming Without High-Pressure Moding*, *J. Am. Ceram. Soc.*, 90, pp: 2032-2037, 2007
- [34] **Hary, D. Groult, J. Provost and B. Raveau** *Enhancement of in-field critical current density by irradiation of MeV-energy ions in YBCO films prepared by fluorine-free metal-organic deposition* *Physics Procedia* Volume 27, 2012, Pages 276–279
- [35] **N. Devendra Kumar, P. Missak Swarup Raju, S. Pavan Kumar Naik, T. Rajasekharan, V. Seshubai** *Effect of Ag addition on the microstructures and superconducting properties of bulk YBCO fabricated by Directionally Solidified Preform Optimized Infiltration Growth Process*, *Physica C: Superconductivity*, Volume 496, 15 January 2014, Pages 18-22
- [36] **K. Iida, N.H. Babu, S. Pathak, Y. Shi, W.K. Yeoh, T. Miyazaki, N. Sakai, M. Murakami, D.A. Cardwell** *The microstructure and properties of single grain bulk Ag-doped Y–Ba–Cu–O fabricated by seeded infiltration and growth*, *Materials Science and Engineering: B*, Volume 151, Issue 1, 15 June 2008, Pages 2-6
- [37] **Dr. Roberto Brambilla** CESI - Superconductivity Dept. Milano, Italy
- [38] **C.R Nave Georgia State University:** *Magnetic Properties of Ferromagnetic Materials „Iron”*. Retrieved 2013-12-01.

Melléklet

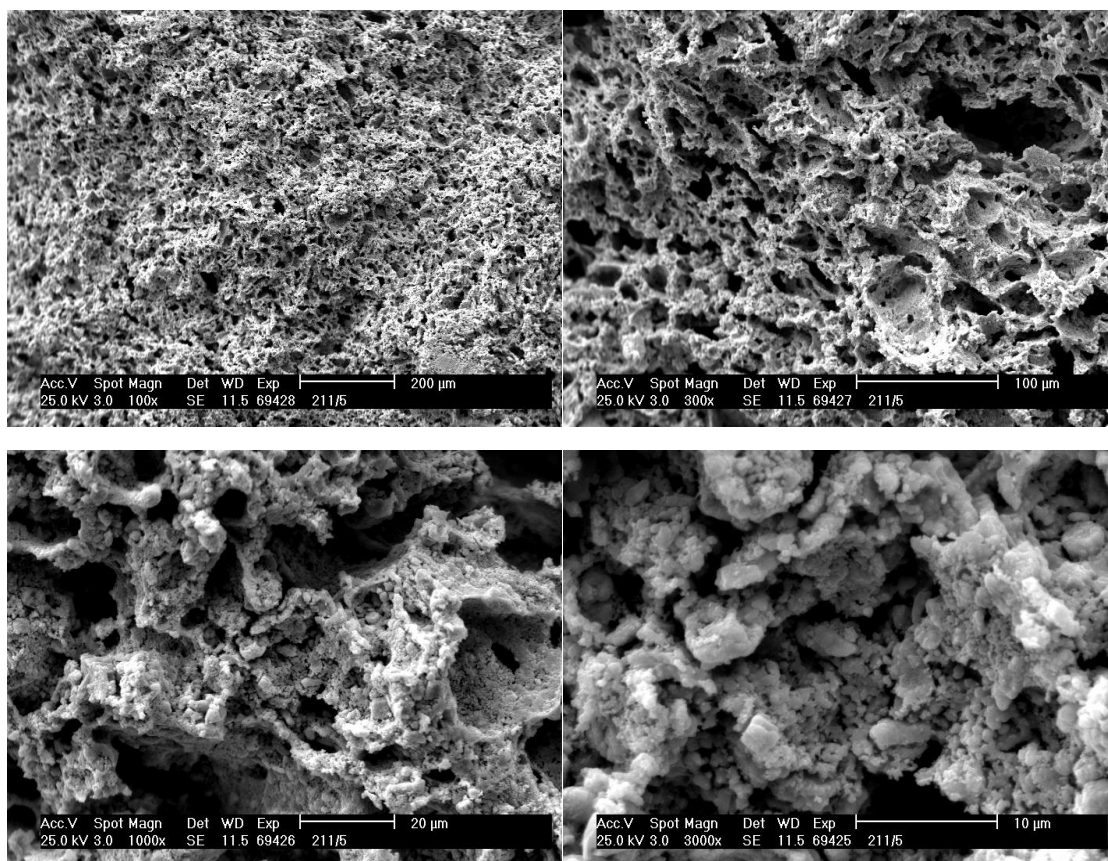
Elektronmikroszkópos felvételek

Előszinterelés utáni felvételek

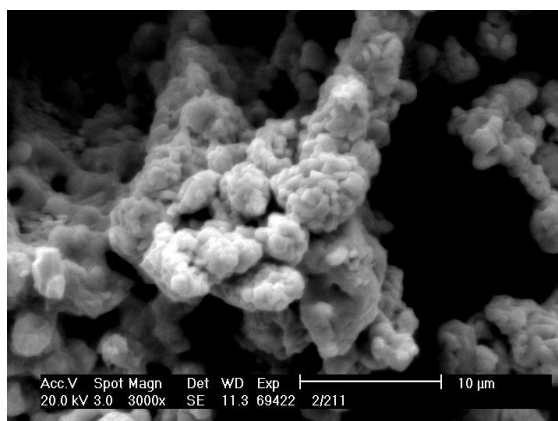
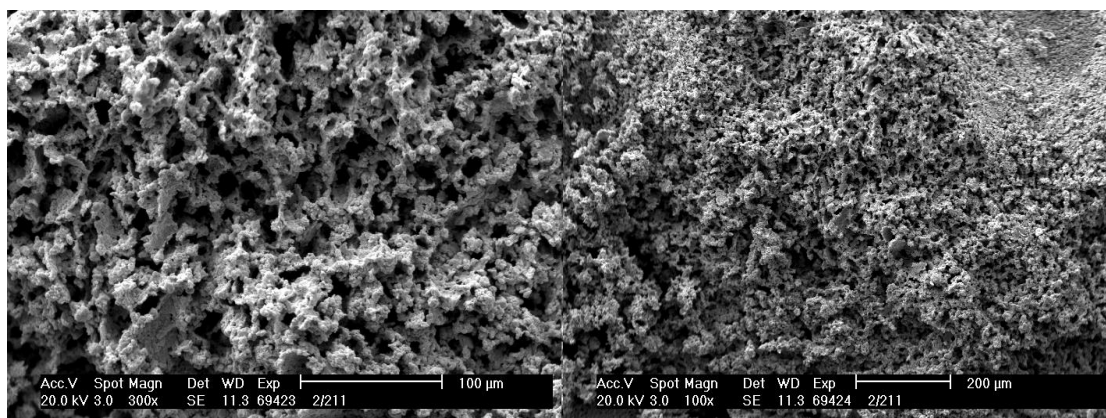
123 jelű minta



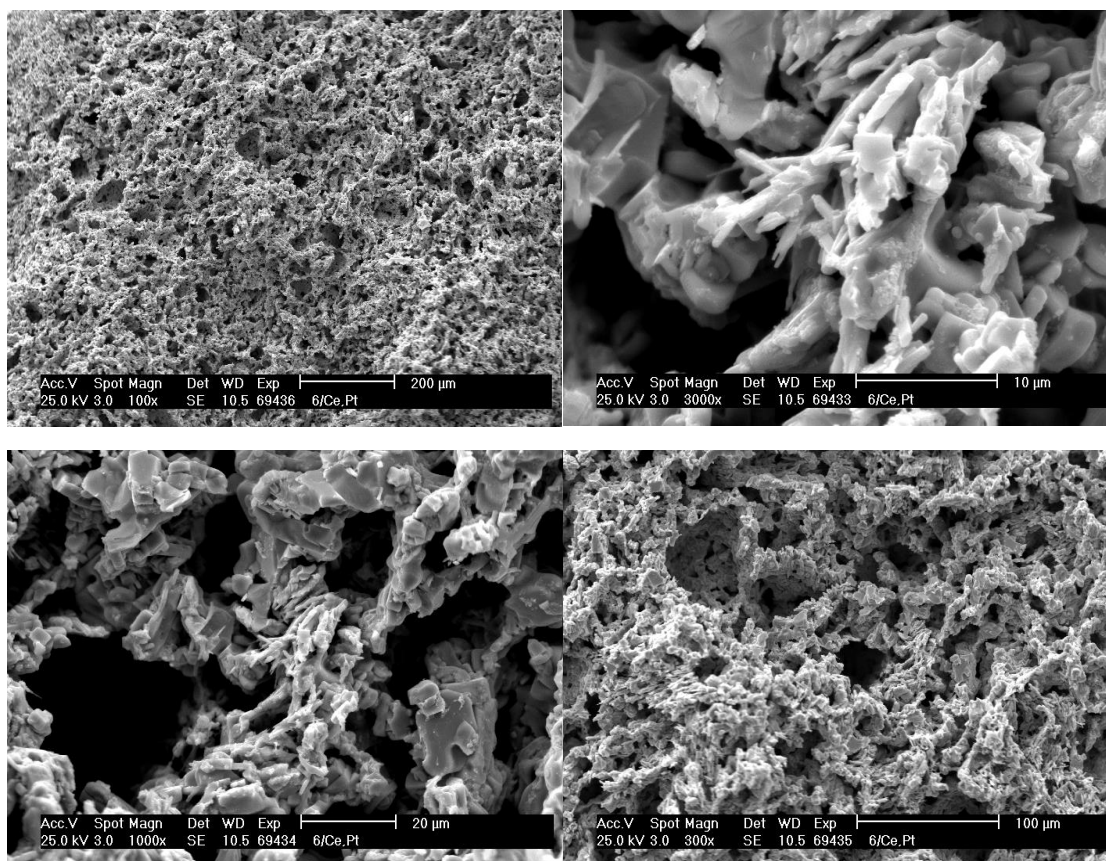
0,125(z) jelű minta



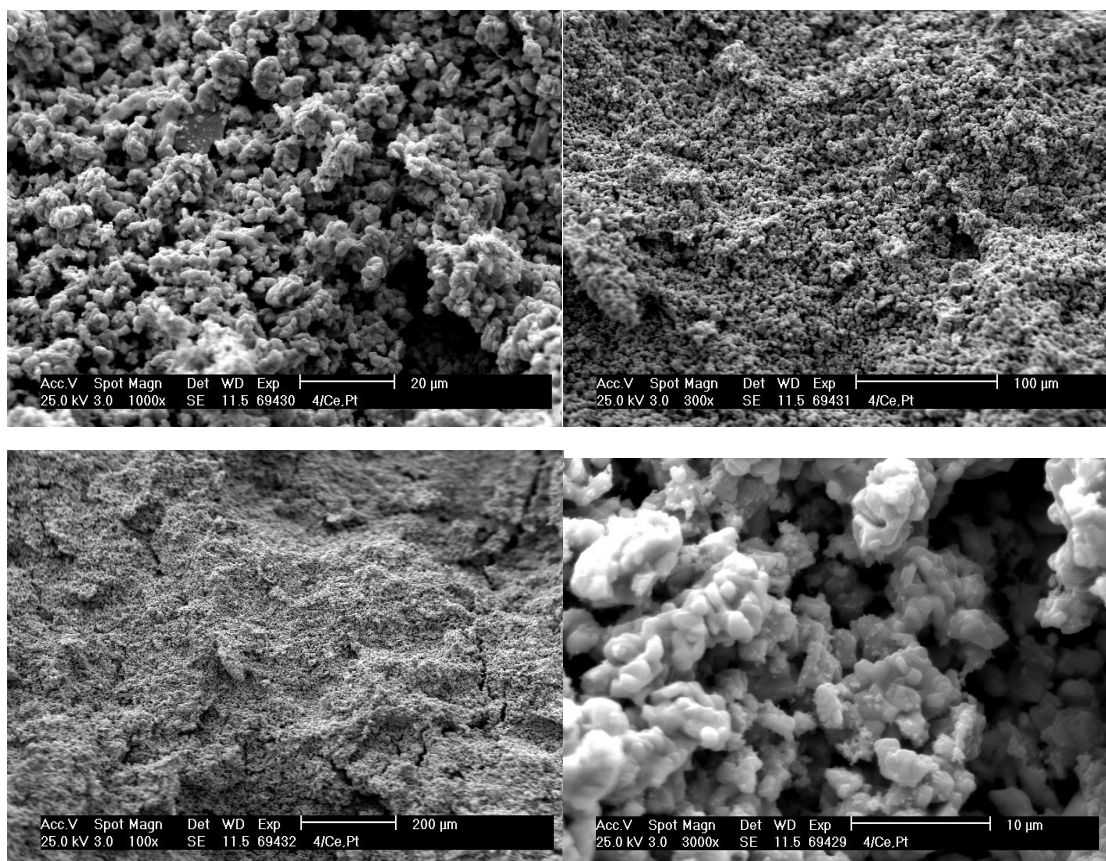
0,1(z) jelű minta



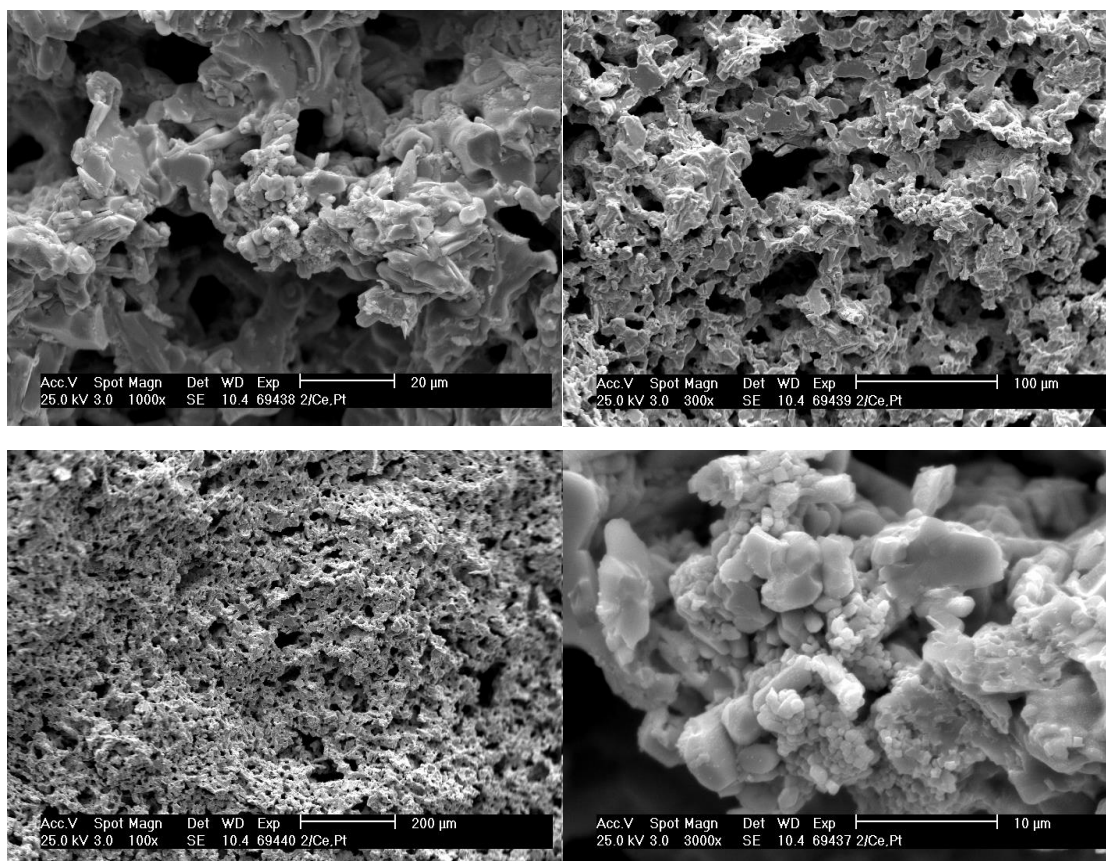
0,15(z) + Pt jelű minta



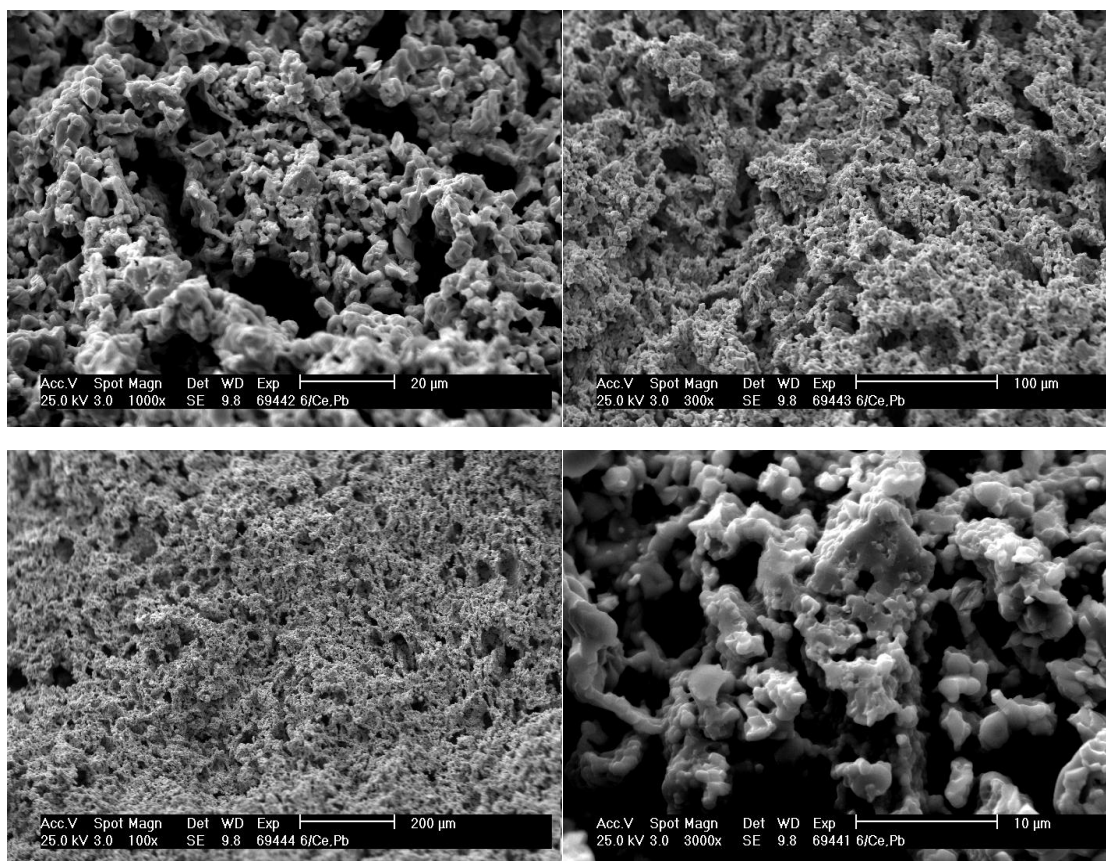
0,025(z)+ Pt jelű minta



0,1(z)+Pb jelű minta

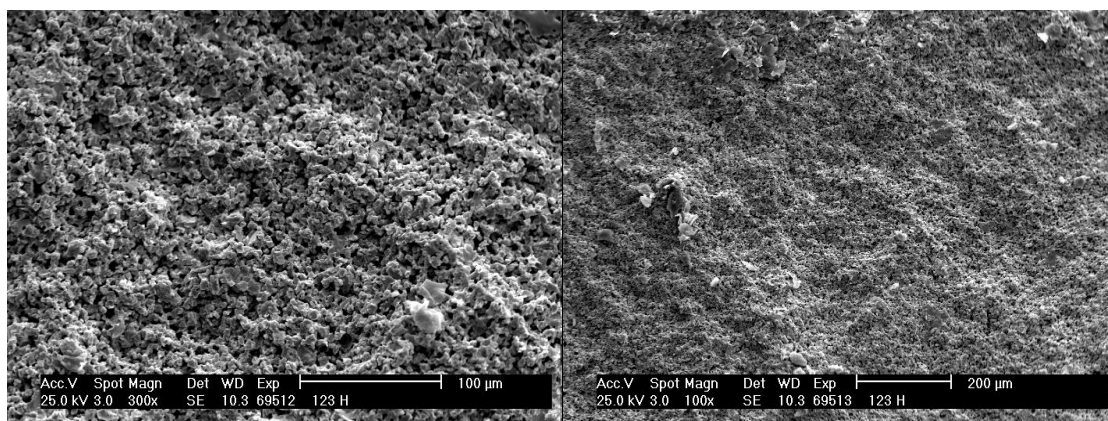
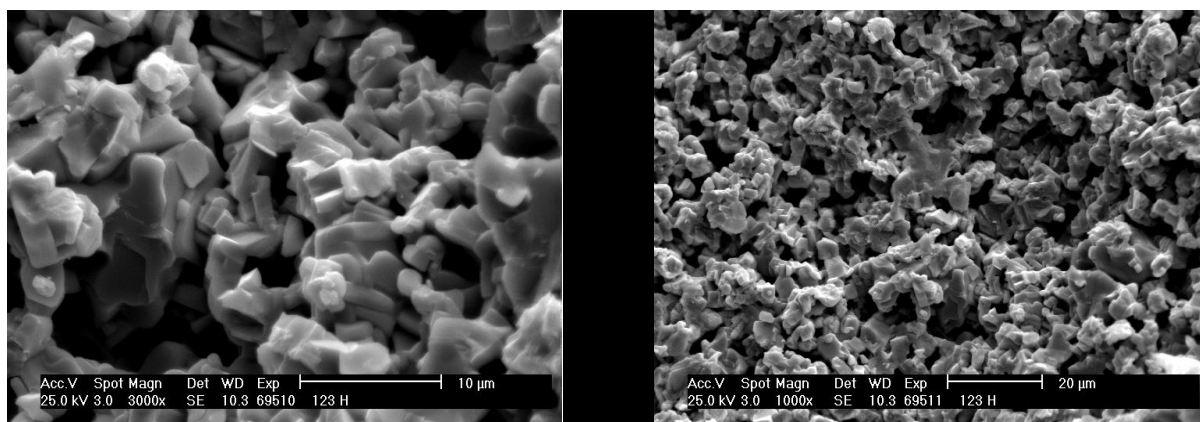


0,15(z)+ Pb jelű minta

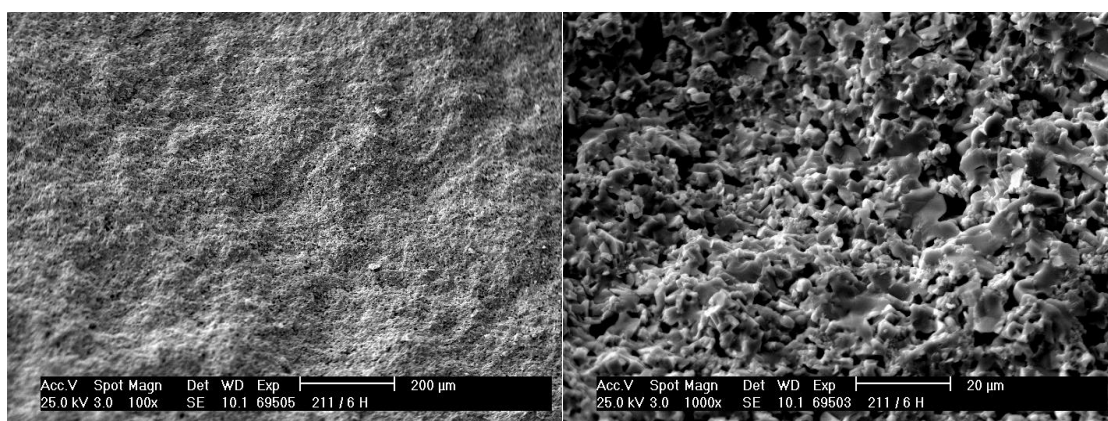


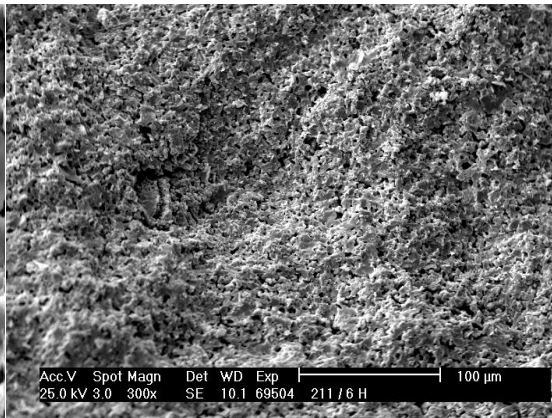
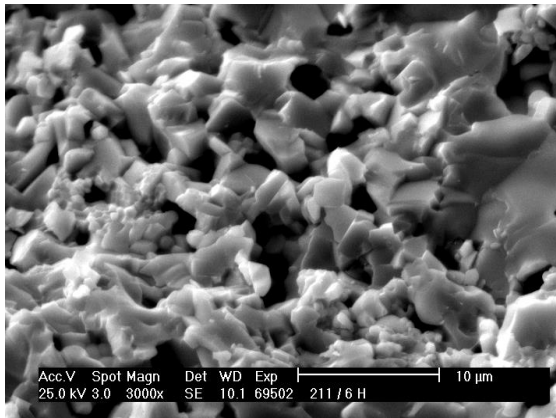
Hőkezelt (oxigénáramos) minták

123 jelű minta

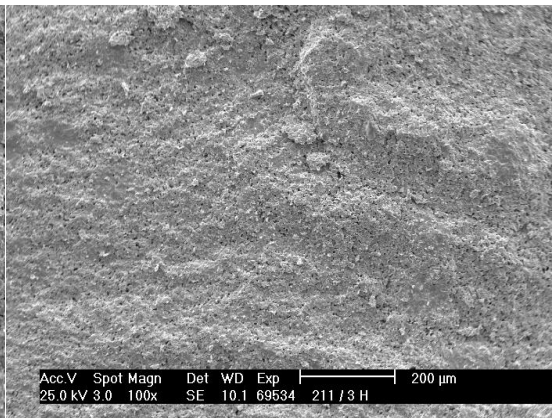
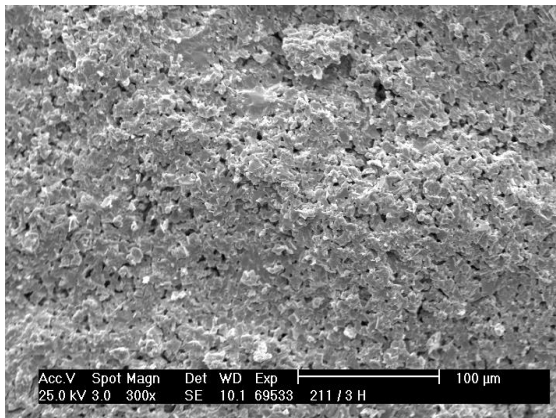
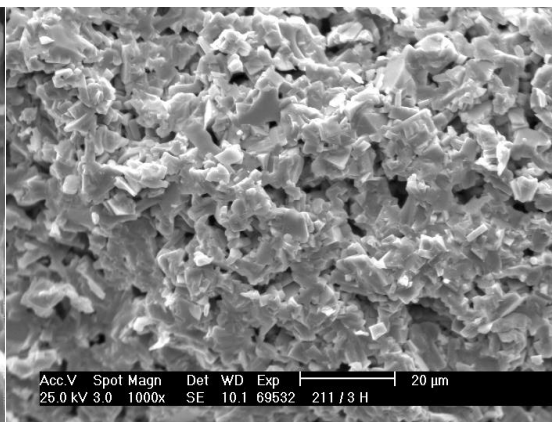
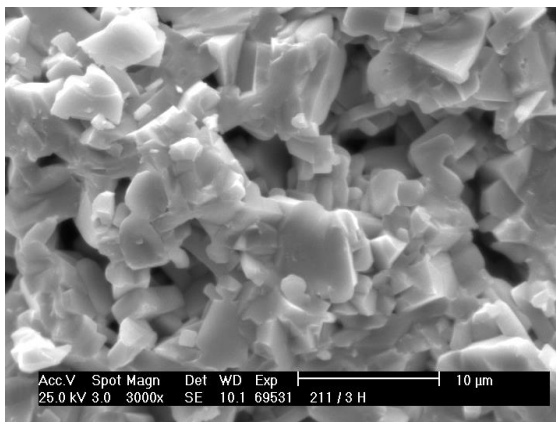


0,15(z) jelű minta

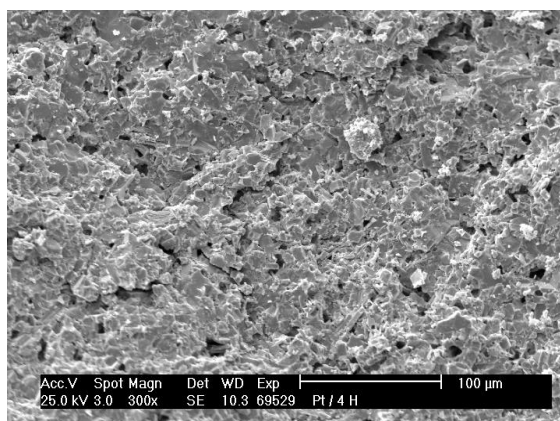
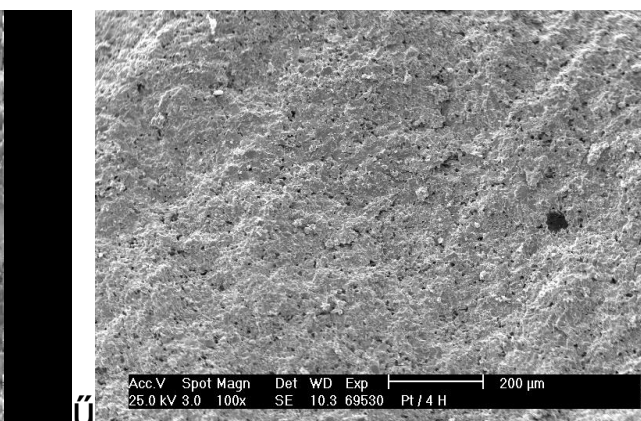
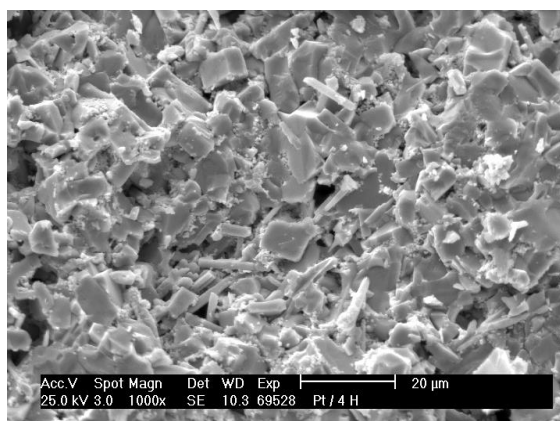
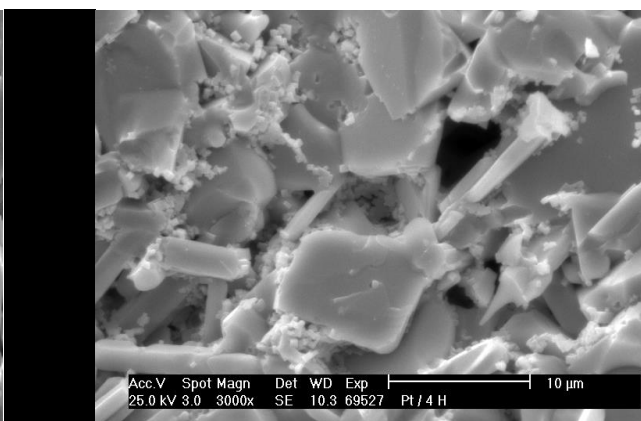
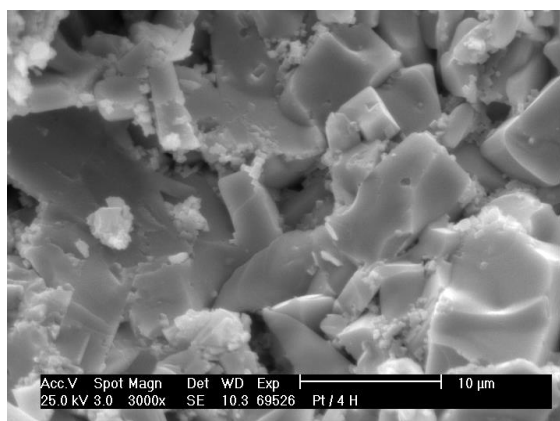




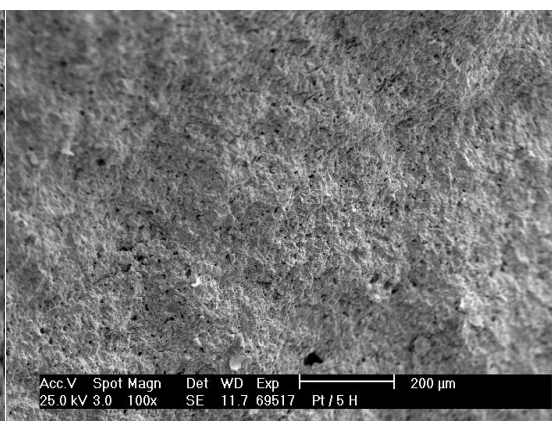
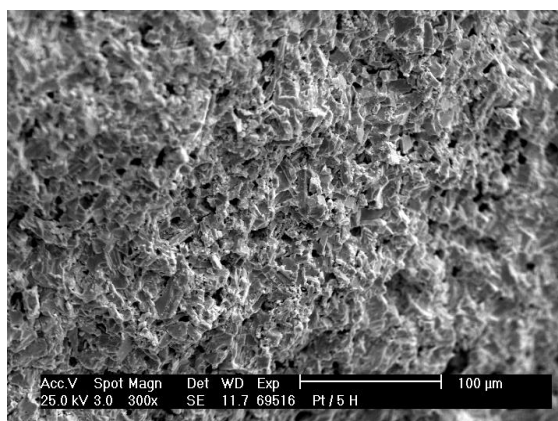
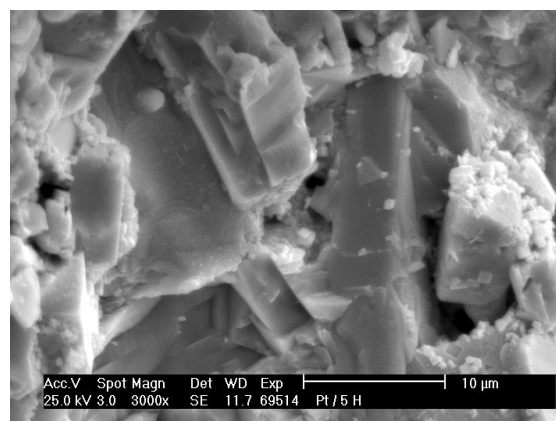
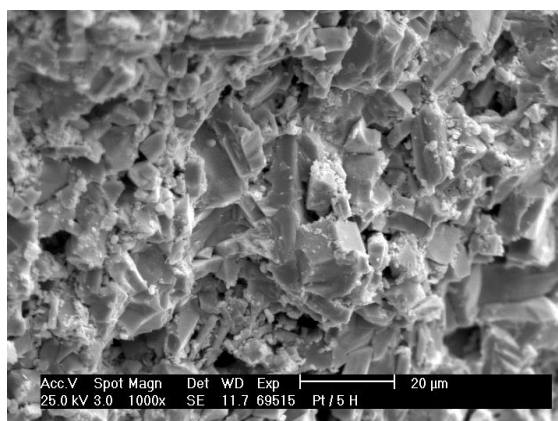
0,05(z) jelű minta



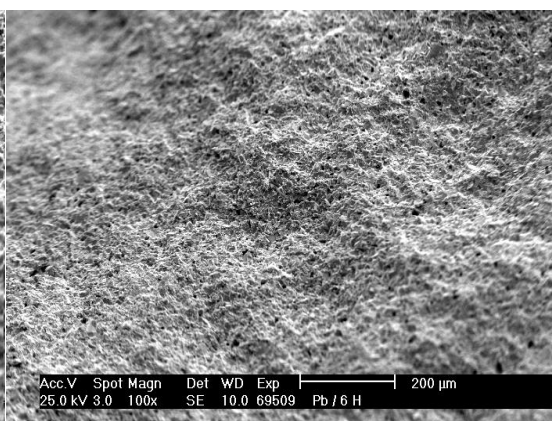
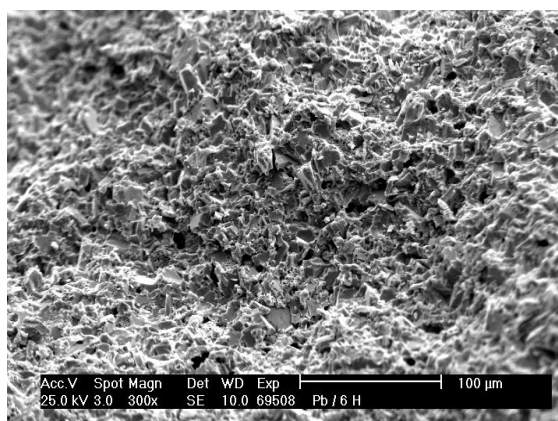
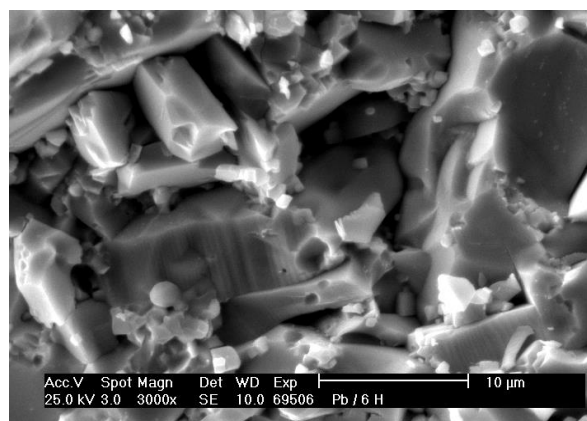
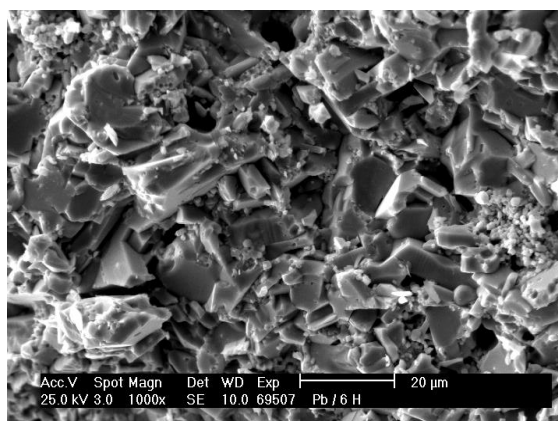
0.025(z)+Pt jelű minta



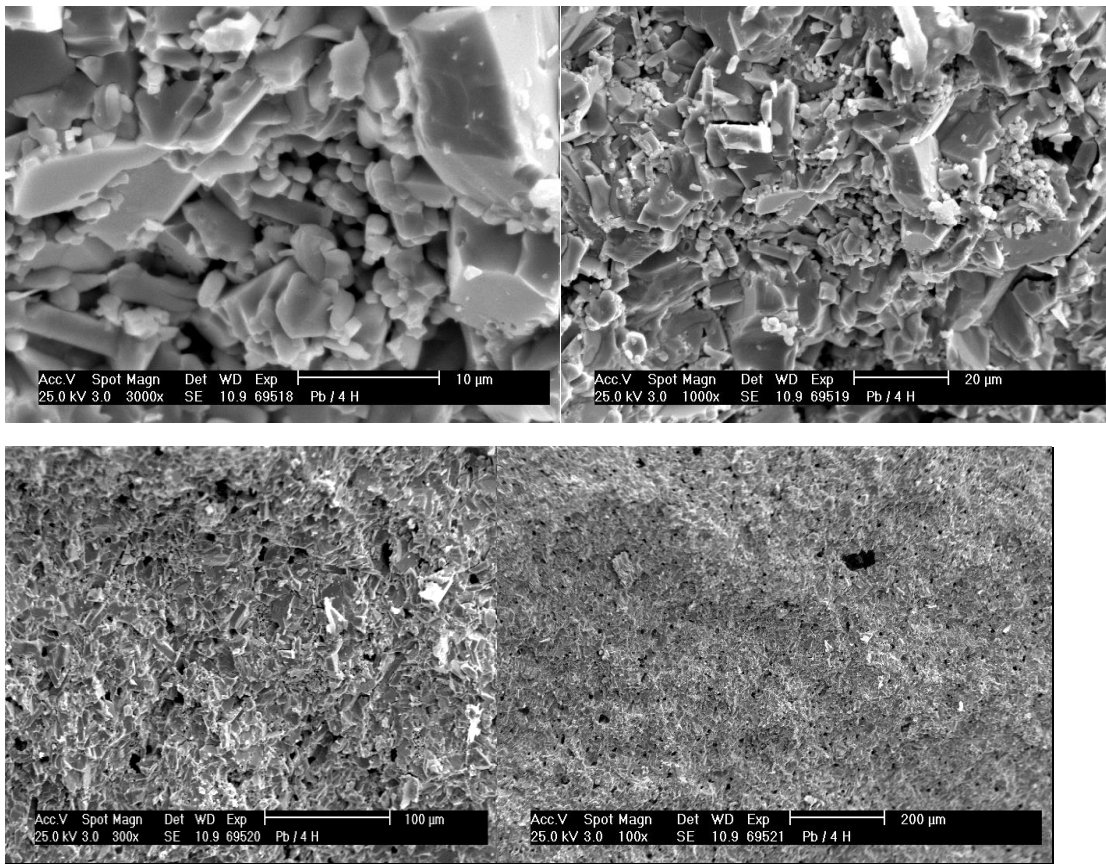
0,125(z)+Pt jelű minta



0,15(z)+Pb jelű minta

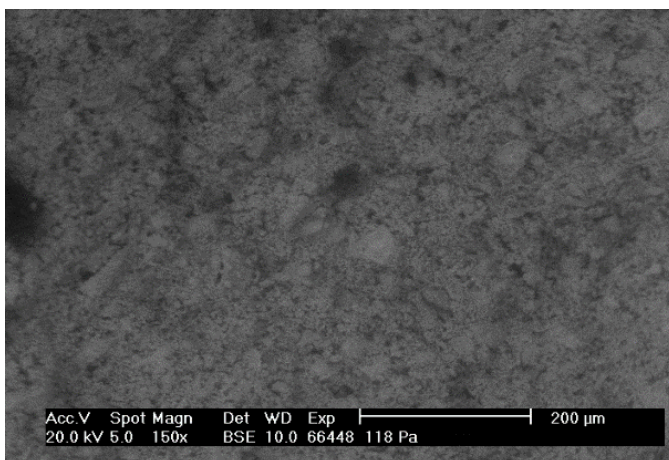


0,025(z)+Pb jelű minta

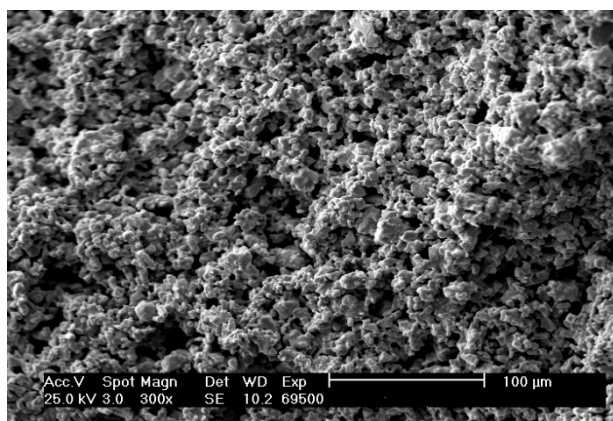
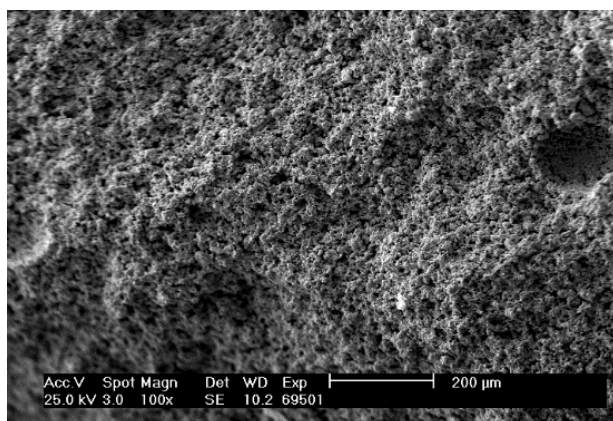


Az öntött minták

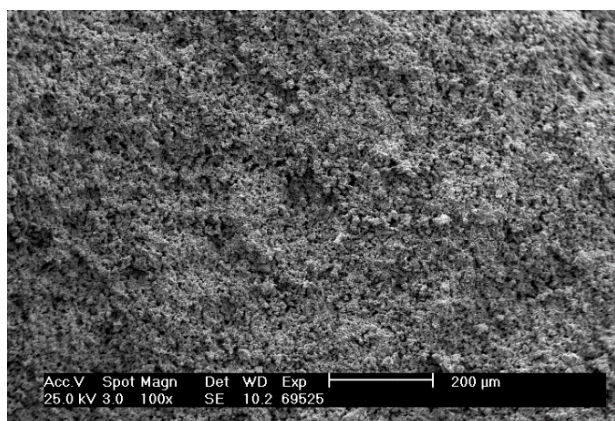
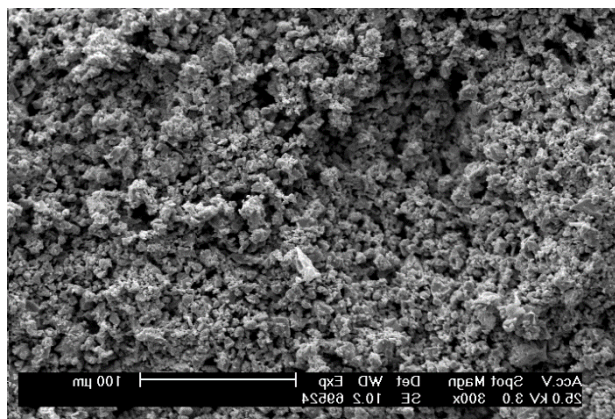
0,15(z),ö jelű minta



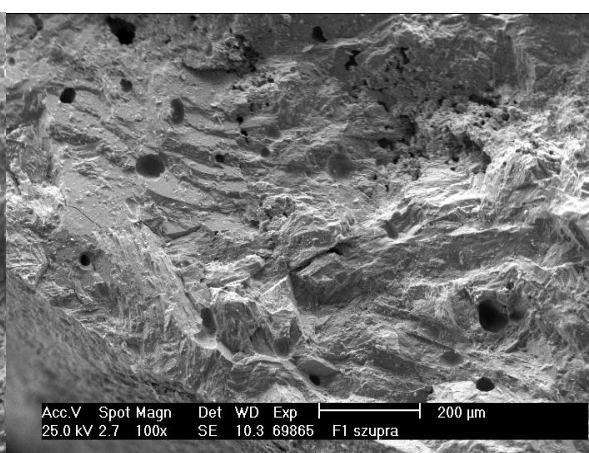
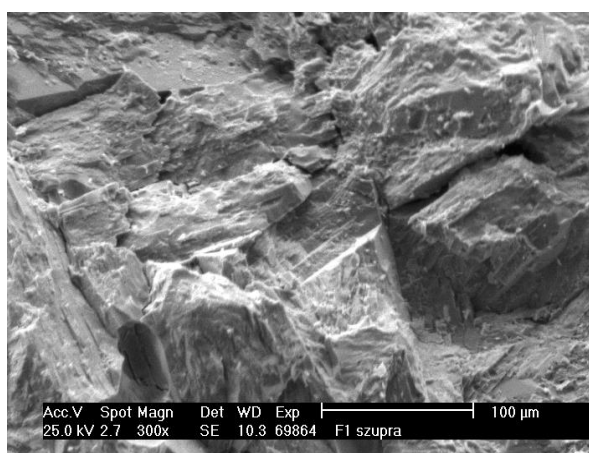
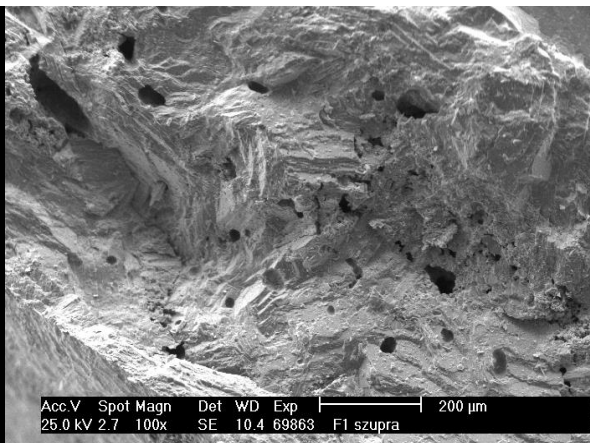
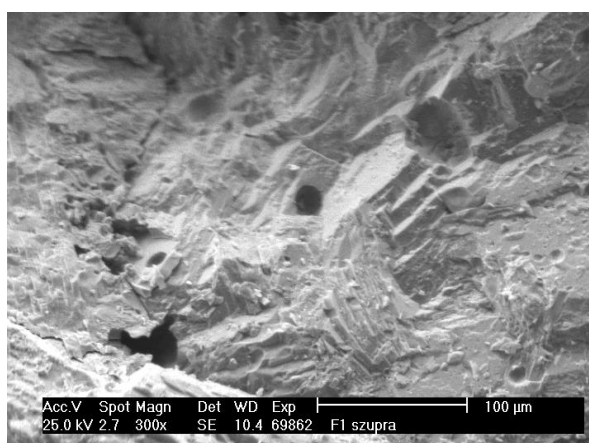
0,366(z) jelű minta



0,366(z)+Ag jelű minta



0,15(z),alk jelű minta



0,15(z)+Pb, alk jelű minta

