

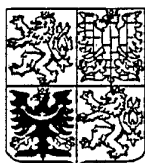
PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

277 744

ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **4847-88**

(22) Přihlášeno: 04. 07. 88

(30) Právo přednosti:
06. 07. 87 US 87/069731
12. 11. 87 US 87/119760

(40) Zveřejněno: 18. 11. 92

(47) Uděleno: 24. 02. 93

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: 14. 04. 93

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁵:
C 04 B 35/60
C 04 B 35/65

(73) Majitel patentu:

LANXIDE TECHNOLOGY COMPANY, LP,
Newark, Delaware, US;

(72) Původce vynálezu:

Rapp Robert Anthony, Columbus, Ohio, US;
Urquhart Andrew Willard, Newark,
Delaware, US;
Nagelberg Alan Scott, Wilmington,
Delaware, US;
Newkirk Marc Stevens, Newark, Delaware,
US;

(54) Název vynálezu:

**Způsob výroby oxidačního produktu na
bázi dvou nebo více kovů**

(57) Anotace:

Komplexní produkt oxidační reakce dvou nebo několika kovů v oxidovaném stavu se vyrábí tak, že vhodný kovový prekursor se uloží vedle propustné hmoty sloučeniny s obsahem kovu v oxidační atmosféře a soustava se zahřívá k roztavení kovového prekursoru. Roztavený kov infiltruje do propustné hmoty a reaguje s ní a s oxidační atmosférou na komplexní produkt oxidační reakce. Popisují se způsoby, jak určit tvar vyráběného tělesa. Způsobu lze využít pro výrobu supravodivých perovskitů.

CZ 277 744 B6

Vynález se týká způsobu výroby oxidačního produktu na bázi dvou nebo více kovů, zejména perovskitového. Vynález lze použít k výrobě supravodivých předmětů.

Keramické výrobky se běžně vyrábějí nejrozličnějšími způsoby. Tyto způsoby zahrnují následující pochody: přípravu materiálů v práškové formě, rozdrčení nebo rozemletí prášků na velice jemná zrna, tváření prášků na těleso požadovaného tvaru, například jednoosým lisováním, isostatickým lisováním, vstřikováním a litím břecíky, a to s přídavkem na smršťování jeho následujícího zpracování, dále zhutnění tělesa zahříváním na vysokou teplotu, při které jednotlivá zrna prášku se vzájemně spojí a vytvoří soudržnou strukturu, a to buď bez tlaku nebo působením jednoosého nebo isostatického tlaku, a konečné opracování, zpravidla broušení diamantem. Operace konečného opracování bývají obtížné a nákladné, takže v některých případech velká část nákladů na tvarové keramické předměty je právě odůvodněna náklady na dokončovací operace.

V patentové literatuře byly navrženy nové způsoby výroby keramických předmětů přímou oxidací kovového prekursoru. Základní kov se zahřívá na zvýšenou teplotu ležící nad jeho teplotou tavení, avšak pod teplotu tavení oxidační reakce, a těleso roztaveného kovu reaguje ve styku s plynným oksyličovadlem na produkt oxidační reakce. Produkt oxidační reakce nebo alespoň ta jeho část, která je ve styku s roztaveným kovem a oksyličovadlem a leží mezi nimi, se udržuje na uvedené teplotě a roztavený kov prostupuje polykrystalickým produktem oxidační reakce směrem k oksyličovadlu. Pohybující se roztavený kov pak tvoří ve styku s oksyličovadlem produkt oxidační reakce. Při pokračujícím postupu se polykrystalickým produktem oxidační reakce vpravuje neustále další roztavený kov, čímž spojitě roste keramická struktura ze vzájemně propojených krystalitů. Výsledné keramické těleso zpravidla obsahuje nezoxidované složky základního kovu, prošlé polykrystalickým materiálem a ztuhlé uvnitř tohoto materiálu, když se keramické těleso nechá po skončení reakce zchladnout.

V případě, že produktem oxidační reakce je oxid, jsou vhodnými oksyličovadly kyslík a plynné směsi obsahující kyslík včetně vzduchu, přičemž vzduchu se obvykle dává přednost ze zřejmých ekonomických důvodů. Pojmu "oxidace" se však používá v širokém slova smyslu a značí ztrátu nebo sdílení elektronů z kovu do oksyličovadla, kterým může být jeden nebo několik prvků a/nebo sloučenin. Jako oksyličovadlo mohou tedy sloužit i jiné prvky než kyslík, například dusík.

Analogickým způsobem lze vyrábět i kompozitní keramická tělesa, a to tak, že propustná hmota nebo agregát netečného nebo nereaktivního výplňového materiálu se umístí buď k základnímu kovu nebo do styku se základním kovem tak, aby rostoucí produkt oxidační reakce infiltroval alespoň do části výplňového materiálu a uzavřel ho. Základní kov se shora uvedeným způsobem zahřívá a oxidační reakce základního kovu a plynného oksyličovadla se udržuje tak dlouho, až produkt oxidační reakce proroste alespoň částí výplňového materiálu. Tím vznikne kompozitní těleso, jehož keramická matrice z produktu oxidační reakce

uzavírá výplňový materiál a může případně obsahovat jednu nebo několik kovových složek.

Podle velice výhodné modifikace těchto způsobů lze výplň vytvarovat do předlisku, jehož tvar odpovídá požadovanému tvaru konečného kompozitního produktu. Předlisek lze vyrobit kterýmkoliv ze řady běžných postupů keramické technologie, například jednoosým nebo isostatickým lisováním, litím břecíky, sedimentačním litím, vstřikováním atd., což závisí především na charakteristikách výplně. Počáteční vazbu částic výplně před infiltrací matrice lze realizovat tím, že se částice částečně slinují nebo se použije různých organických nebo anorganických pojiv, která nepůsobí nepříznivě při oxidační reakci ani nevnašejí nežádoucí vedlejší produkty do výsledného materiálu. Předlisek se musí vyrobit tak, aby měl dostatečnou tvarovou soudržnost a pevnost za syrova, a musí být propustný pro rostoucí produkt oxidační reakce, přičemž má póry tvořící asi 5 až 90 % objemu a s výhodou asi 25 až 75 % objemu. Lze také použít směsi výplňových materiálů nebo směsi zrn různých velikostí. Předlisek se pak uvede do styku s roztaveným základním kovem na jedné nebo několika svých plochách na tak dlouhou dobu, až proběhne růst produktu oxidační reakce a jeho infiltrace do předlisku až k mezním plochám předlisku.

Ve spojení s výplňovým materiálem nebo předliskem lze použít bariéry, která brání růstu a vzniku produktu oxidační reakce za tuto bariéru. Vhodnou bariérou může být jakýkoliv materiál, sloučenina, prvek, směs apod., který v procesních podmínkách si zachovává soudržnost, nevyparuje se, a je s výhodou propustný pro plynné okysličovadlo, přičemž je schopný místně inhibovat, znemožňovat, zastavovat nebo bránit dalšímu růstu produktu oxidační reakce. Mezi vhodné bariéry ve spojení s hliníkem jako základním kovem a kyslíkem jako okysličovadlem patří síran vápenatý neboli pálená sádra, křemičitan vápenatý, Portlantský cement a jejich směsi, které se typicky nanášejí jako kaše nebo pasta na povrch výplňového materiálu. Bariéra může také obsahovat hořlavý nebo těkavý materiál, který vyprchá nebo shoří při zahřívání, nebo materiál rozkládající se při ohřevu, aby se zvýšila její pórovitost a propustnost. Dále může bariéra obsahovat vhodná žárovzdorná zrna, která snižují smrštění a nebezpečí vzniku trhlin, k nimž by mohlo během postupu dojít. Obzvláště žádoucí jsou takové zrnité materiály, které mají stejný součinitel tepelné roztažnosti jako lože výplně nebo předlisek z výplně. Když například předlisek sestává z oxidu hlinitého a výsledný keramický produkt obsahuje oxid hlinitý, může být do bariéry přidán oxid hlinitý ve formě zrn, s výhodou se zrnitostí 20 až 1000 a případně ještě jemnější. Další vhodné bariéry zahrnují žárovzdornou keramiku a kovové obaly, které jsou alespoň na jednom konci otevřené, aby plynné okysličovadlo mohlo procházet ložem do styku s roztaveným základním kovem. Při použití předlisku, zejména v kombinaci s bariérou, lze vyrobit těleso přesného tvaru, takže se sníží na minimum nebo úplně odstraní nákladné konečné opracování, broušení nebo finišování.

Keramická tělesa s vnitřní dutinou, která mají takový rozměr a tloušťku stěny, že se prakticky nedají vyrobit dosavadními

technologiami, lze vyrobit tím způsobem, že se tvarovaný prekursor základního kovu vloží do lože propustné výplně, a tato výplň se nechá infiltrovat keramickou maticí vzniklou oxidací základního kovu na polykrystalický produkt oxidační reakce tohoto základního kovu a okysličovadla. Tato keramická matrice může případně obsahovat jednu nebo několik kovových složek. Konkrétně se postupuje tak, že základní kov se vytvaruje na model a pak se vloží do přizpůsobivé výplně nebo obklopí touto výplní, která negativně kopíruje jeho tvar. Výplň musí být propustná podle potřeby pro plynné okysličovadlo, a v každém případě musí propouštět infiltrující produkt oxidační reakce. Mimoto musí být výplň dostatečně přizpůsobivá, aby snášela různou tepelnou roztažnost mezi sebou a základním kovem a změny objemu kovu při tavení, a podle potřeby má být alespoň její nosná zóna, která obklopuje model, samovazná tak, aby výplň měla dostatečnou soudržnost a udržovala negativní tvar základního kovu při migraci základního kovu z roztaveného tělesa do výplně. Uzavřený základní kov se zahřívá na teplotu nad teplotou tavení, avšak pod teplotou tavení produktu oxidační reakce, a roztavený kov se v tomto teplotním intervalu nechá reagovat s okysličovadlem na produkt oxidační reakce. Alespoň část produktu oxidační reakce se udržuje na této teplotě a ve styku s roztaveným kovem i okysličovadlem a mezi nimi. Tím se roztavený kov postupně protlačuje produktem oxidační reakce a současně vytváří dutinu, jak se spotřebovává růstem produktu oxidační reakce do hmoty výplně na rozhraní mezi oxidačním činidlem a dříve vzniklým produktem oxidace. Reakce se udržuje v uvedeném teplotním rozmezí tak dlouho, aby alespoň část výplně byla uzavřena produktem oxidace, který stále roste a vytváří kompozitní těleso, jež má uvnitř dutinu. Vzniklé samonosné kompozitní těleso se pak popřípadě oddělí od přebytečné výplně.

Podstata vynálezu

Podle vynálezu se vyrábí oxidační produkt obsahující dva nebo více kovů v oxidované formě tím, že se roztavený základní kov uvádí přes propustný substrát do styku s plynným oxidačním činidlem a vznikající produkt oxidační reakce se nechá prorůstat do propustného substrátu nebo substrátového předlisku. Podstata vynálezu spočívá v tom, že propustný substrát je tvořen materiálem, schopným reagovat s roztaveným základním kovem a tvořit komplexní produkt oxidační reakce.

Pojem "komplexní produkt oxidační reakce" znamená alespoň jednu sloučeninu, která obsahuje dva nebo několik kovů v oxidovaném stavu, bez ohledu na krystalickou strukturu, na stechiometrické poměry nebo na povahu chemické vazby.

Podle výhodného provedení vynálezu se jako základní kov použije kov, vybraný ze skupiny, zahrnující měď, hliník, stříbro, zlato, olovo a titan.

Výhodné je též použít substrát s přísadou alespoň jedné sloučeniny kovu a nekovového prvku, kterým je výhodně fluor.

Dále plynné oxidační činidlo obsahuje výhodně alespoň jeden plynný nekovový prvek, výhodně fluor.

Propustný substrát může být s výhodou smísen s inertní výplní.

Výraz "oxidace" a veškeré jeho složeniny v textu, znamenají nejen reakci s kyslíkem, ale je míněna oxidace v širokém obecném smyslu. Její produkty tudíž nejsou jen oxidy.

Při provádění způsobu podle vynálezu se zdroj základního kovu zahřívá na teplotu v rozmezí, které leží nad jeho teplotou tavení, čímž vznikne těleso, tvořené zdrojem roztaveného základního kovu, schopného reagovat s plynným oxidačním činidlem a se sloučeninou s obsahem kovu, která tvoří substrát, na komplexní produkt oxidační reakce, aniž by se kovová složka v substrátu musela redukovat na elementární kov. Při této teplotě je zdroj roztaveného základního kovu protlačován komplexním produktem oxidační reakce a produkt dále vzniká reakcí protlačovaného kovu s oxidačním činidlem.

Produkt obsahuje oxid zdroje základního kovu a kov nebo kovy, obsažené ve sloučenině s obsahem kovu v loži, a případně má vměstky nezoxidovaných složek zdroje základního kovu. Pod pojmem "zdroj základního kovu" se rozumí elementární základní kov, legovaný základní kov, který může být oxidovaný, a sloučeniny s obsahem základního kovu, který může být dále oxidován.

Podle jednoho provedení vynálezu obsahuje komplexní produkt oxidační reakce perovskit nebo modifikovaný perovskit. Termín "perovskit" zahrnuje modifikované perovskity. Tak například může zdroj základního kovu obsahovat měď nebo sloučeninu obsahující měď, a lože může obsahovat materiál z oxidu vzácných zemin, například oxid lanthanitý, oxid yttritý nebo jejich směs. Podle jiného provedení může být v oxidovém loži výplně přimíchán přídavný reaktivní oxid kovu, například oxid kovu alkalických zemin, například oxid barnatý. Při reaktivní infiltraci zdroje základního kovu vzniká perovskit s modifikovanou nebo pozměněnou strukturou, který obsahuje oxid zdroje základního kovu, kov vzácných zemin a kov alkalických zemin. Termíny "vzácná zemina" a "kov vzácných zemin" zahrnují yttrium, lanthan a prvky s atomovým číslem 58 až 71.

Podle jiného provedení vynálezu se vyrábějí jiné komplexní produkty oxidační reakce, jako je titaničitan barnatý a komplexní oxidy olova, titanu a zirkonia v oxidovaném stavu.

Lože, v němž je vložen zdroj základního kovu, může být vytvarováno do požadovaného konečného tvaru pomocí pojiv nebo jinou technikou. Podle jiného provedení může být s ložem nebo předliskem smíchána netečná výplň jako vyztužovací činidlo, které je potom uzavřeno v komplexním produktu oxidační reakce. Podle ještě další možnosti vynálezu může být žádoucí dodatečně opracovat vyrobený produkt, zejména v případě, kdy reakce není úplná nebo kdy je reakční produkt nehomogenní nebo neuspořádaný. K tomuto účelu se vzniklý produkt zahřívá na vhodné teplotní rozmezí za účelem homogenizace nebo jiné transformace produktu. K vymezení vnější plochy předmětu lze použít bariéry. Rovněž lze k výrobě předmětů s vnitřní dutinou použít shora zmíněné techniky

negativního kopírování.

Produkty, vyrobené způsobem podle vynálezu, jsou obecně použitelné nebo opracované, například strojním obráběním, leštěním, broušením apod., na komerční předměty, které zahrnují ovšem bez omezení průmyslová, konstrukční a technická keramická tělesa pro takové aplikace, kde jsou důležité nebo výhodné určité elektrické, tepelné, konstrukční, odolnostní a jiné vlastnosti. Vynález nezahrnuje recyklované nebo odpadní materiály, které mohou vznikat například jako nežádoucí vedlejší produkty při zpracování roztaveného kovu.

V poslední době bylo zjištěno, že řada perovskitů a modifikovaných perovskitů má supravodivé vlastnosti při nezvykle vysokých teplotách. Podle vynálezu bylo zjištěno, že popsaným způsobem lze vyrobit supravodivé perovskity, jak je popsáno v příkladu 3. Předpokládá se, že způsobu podle vynálezu je možno využít pro výrobu tvarových perovskitových předmětů a supravodičů včetně tvarových supravodivých předmětů.

Vynález bude vysvětlen v souvislosti s výkresy, kde značí obr. 1 svislý řez kelímkem, obsahujícím materiály k provedení prvního způsobu výroby podle vynálezu, obr. 2 svislý řez kelímkem s uspořádáním pro druhé provedení vynálezu, obr. 3 svislý řez kelímkem pro třetí provedení podle vynálezu, obr. 4 schéma zkušebního přístroje pro měření elektrického odporu vzorků, vyrobených podle příkladu 3, obr. 5 a 6 grafy elektrického odporu v závislosti na teplotě vzorku, vyrobeného podle příkladu 3, a obr. 7 rentgenogram vzorku vyrobeného podle příkladu 3.

Podle výhodného provedení vynálezu se zdroj základního kovu a propustná hmota výplně, obsahující sloučeninu nebo sloučeniny s obsahem kovu, umístí vedle sebe a orientují vzájemně tak, aby k oxidaci zdroje základního kovu a ke tvorbě nebo alespoň k částečné tvorbě komplexního produktu oxidační reakce docházelo směrem k výplni. Toto uspořádání a tato orientace zdroje základního kovu a lože se dá realizovat, jak ukazuje obr. 1 tím, že se těleso ze zdroje 1 základního kovu umístí pod lože 2 ze zrn sloučeniny s obsahem kovu v kelímku 3, nebo, jak ukazuje obr. 3, umístěním jednoho nebo několika těles ze zdroje 9 základního kovu do lože 10 nebo vedle lože nebo jiného uspořádání sloučeniny s obsahem kovu. Sloučenina s obsahem kovu může být například ve formě ingotu, prášku nebo jiných zrn, přičemž tyto prášky mají typicky zrnitost mezi 100 a 1000 nebo i jemnější, a s výhodou alespoň 200, protože jemnější částice usnadňují reakci. Celé uspořádání je zvoleno tak, aby růst komplexního produktu oxidační reakce směřoval do lože 2, aby docházelo k neustálé infiltraci zdroje základního kovu alespoň do části lože.

Zdroj 1 základního kovu se zahřívá v přítomnosti okysličovadla v plynné fázi na teplotu, která leží nad jeho teplotou tavení, avšak pod teplotou tavení komplexního produktu oxidační reakce, čímž vznikne těleso z roztaveného zdroje základního kovu. To umožňuje infiltraci reakčního produktu do lože 2 a reakci roztaveného základního kovu ze zdroje 1 s plynným okysličovadlem a se sloučeninou s obsahem kovu, aniž by se kovová složka ve sloučenině s obsahem kovu redukovala

na elementární kov. Zdroj roztaveného základního kovu je postupně vtahován produktem oxidační reakce směrem k plynnému okysličovacímu a do sousední propustné hmoty výplně, takže produkt oxidační reakce se neustále dál tvoří uvnitř propustné hmoty. Výsledný komplexní produkt oxidační reakce se pak vyjme z kelímku.

Podotýká se, že vynález není vázán na mechanismus reakce a že se nevysvětluje v rámci vynálezu mechanismus ani sled pochodů reakce a infiltrace, který se může lišit v závislosti na výchozích materiálech a na procesních podmínkách. V některých případech může reakce nebo částečná reakce předcházet infiltraci nebo může probíhat během infiltrace, takže vynález zahrnuje celý proces bez ohledu na mechanismus.

Výchozí materiály lze volit v širokém rozmezí, což závisí na požadovaných vlastnostech výsledného komplexního produktu oxidační reakce. Tak například lze komplexní oxid mědi a alespoň jednoho jiného kovu v oxidovaném stavu vyrobit tím, že se použije zdroje mědi ve formě elementární mědi, oxidu mědného a jejich směsí jako základního kovu, a sloučeniny s obsahem kovu, například oxidu yttritého, oxidu lanthanitého, oxidu barnatého a jejich směsí jako lože. Tímto způsobem lze vyrobit perovskity a modifikované perovskity. Podle potřeby může být měď legována 5 až 20 % hmotnosti vzácným kovem, například stříbrem, který zůstává segregovaný a neoxidovaný v reakčním produktu. Tato složka ze vzácného kovu přispívá k vlastnostem konečného produktu. Například stříbro nebo zlato přispívají k elektrickým vlastnostem produktu. Jako jiný příklad lze uvést, že je možné vyrobit titaničitán barnatý při použití titanu jako zdroje vzácného kovu a oxidu barnatého jako lože. Podobným způsobem lze vyrobit komplexní oxid olova, titanu a zirkonia v oxidovaném stavu, použije-li se jako zdroj základního kovu zdroj olova a jako lože propustné směsi oxidu titaničitého a zirkoničitého.

Lože může sestávat z volného nebo spojeného seskupení nebo uspořádání materiálů a může mít mezery, otvory, mezilehlé prostory apod., takže je propustné pro okysličovací v plynné fázi a pro rostoucí komplexní produkt oxidační reakce. Lože může být homogenní i heterogenní a může obsahovat oxidy kovů. Výraz "sloučenina s obsahem kovu", "oxid" a "oxidový" materiál znamená jeden nebo několik materiálů, pokud není uvedeno výslovně jinak.

Třebaže vynález je v následujícím popsán konkrétně v souvislosti s mědí jako zdrojem základního kovu, představuje to pouze příklad. V rámci vynálezu je možno použít i jiných kovů, jako je titan, olovo a hliník, které splňují kritéria vynálezu.

V případě mědi jako zdroje základního kovu, oxidového materiálu jako propustné hmoty a perovskitu jako konečného komplexního produktu oxidační reakce se měď vloží do kelímku nebo jiné žárovzdorné nádoby tak, aby povrch kovu se dotýkal sousední nebo obklopující hmoty propustného oxidového materiálu a byl vystaven působení plynného okysličovacího, kterým je typicky plyn s obsahem kyslíku, zejména vzduch při okolním atmosférickém tlaku. Celá soustava se pak zahřívá v peci na teplotu ležící nad teplotou tavení mědi, typicky mezi 1800 °C a 1450 °C,

s výhodou mezi 1100 °C a 1250 °C.

Působení plynu s obsahem kyslíku na zdroj základního kovu při vysoké teplotě vyvolává oxidaci základního kovu, při které vzniká vrstva perovskitového reakčního produktu, která se neustále zesiluje a obsahuje oxidy zdroje základního kovu a kovu obsaženého v oxidovém loži, aniž by docházelo k redukci kovové složky z oxidového lože na elementární kov. Rostoucí perovskitový reakční produkt postupně impregnuje propustné sousední lože a vytváří perovskitovou hmotu, která je s výhodou propojená alespoň v jednom směru. Rostoucí perovskit se neustále vytváří dál za předpokladu, že v peci je dostatečná výměna vzduchu nebo jiného plynu s obsahem kyslíku. Této výměny kyslíkatého plynu v případě vzduchu lze vhodně dosáhnout pomocí větracích otvorů v peci. Růst perovskitu pokračuje tak dlouho, až dojde k jednomu z následujících jevů: spotřebuje se v podstatě veškerý zdroj základního kovu, kyslíkatá atmosféra je nahrazena neoxidační atmosférou, ochuzena o kyslík nebo vyčerpána, nebo se změní reakční teplota tak, že leží mimo reakční rozmezí, například pod teplotou tavení zdroje základního kovu. Zpravidla se snižuje reakční teplota snížením teploty v peci a materiál se pak z pece vyjme.

V některých případech může být žádoucí následné zpracování vzniklého komplexního produktu oxidační reakce, zejména tehdy, když došlo k částečné tvorbě produktu nebo k neúplné reakci zdroje základního kovu, přičemž toto následné zpracování má za účel homogenizaci, uspořádání nebo jinou přeměnu produktu. Toto následné zpracování se zpravidla provádí při zvýšené teplotě v oblasti teplot infiltrace, nikoliv však nezbytně při uvedené teplotě. V případě mědi jako zdroje základního kovu je vhodné provádět následné nebo dodatečné zpracování při teplotě kolem 475 °C, ale tato teplota se může měnit podle ostatních složek produktu.

Mezi příklady oxidů vhodných pro postup podle vynálezu, které však závisí na zdroji základního kovu, patří oxidy vzácných zemin, jako je oxid lanthanitý, oxid yttritý a jejich směsi. V určitých případech lze s oxidovým materiálem smíchat nebo do něj vnést jeden nebo několik přídavných reaktivních oxidů kovů. Takové přídavné reaktivní oxidy s výhodou zahrnují oxidy kovů vzácných zemin, nejvýhodněji oxid barnatý se zrnitostí 200 mesh nebo jemnější. Složení propustné hmoty nebo lože, do kterého roste perovskitový reakční produkt, se zvolí tak, aby při reakci zdroje základního kovu a okysličovadla vznikl žádaný konečný produkt. Oxid vzácných zemin a přídavný reaktivní oxid kovu mohou mít stejnou nebo různou zrnitost. Vzniklý perovskit, který má modifikovanou nebo změněnou strukturu, obsahuje jak oxid přídavného reaktivního kovu, tak oxid vzácné zeminy, přičemž oxidovaná měď je v krystalické struktuře perovskitu.

Slouží-li způsob podle vynálezu k výrobě titaničitanu barnatého, může být zdrojem základního kovu elementární titan, lože může být ze zrn oxidu barnatého se zrnitostí 200 mesh nebo jemnější a reakci lze provádět v peci v přítomnosti vzduchu při teplotě asi 1700 °C až 2000 °C.

Když se způsobu podle vynálezu použije k výrobě komplexního oxidu olova, titanu a zirkonia, může být zdrojem základního kovu elementární olovo a lože může sestávat ze směsi zrnitého oxidu titaničitého a oxidu zirkoničitého. Oba oxidy mohou mít stejnou nebo různou zrnitost, která je s výhodou 200 mesh nebo jemnější. Lože může například obsahovat 30 mol. % až 70 mol. % oxidu titaničitého a asi 70 mol. % až 30 mol. % oxidu zirkoničitého. Reakci lze provádět v peci v přítomnosti vzduchu při teplotě asi mezi 325 °C a 800 °C nebo vyšší.

Lože může sestávat z tvarového předlisku, který je vyroben z jakéhokoliv libovolného tvaru a rozměru jakýmkoliv vhodným způsobem, například litím břecíky, vstřikováním, přetlačováním, vakuovým tvářením nebo jinak, při kterém se zpracovává vhodná sloučenina s obsahem kovu. Předlisek je propustný pro rostoucí komplexní produkt oxidační reakce, vznikající oxidační zdroje základního kovu a okysličovadla v plynné fázi. Předlisek má mezní plochu a musí si udržovat dostatečnou tvarovou soudržnost a pevnost za syrova, aby měl rozměrovou věrnost přesto, že musí propouštět rostoucí komplexní produkt oxidační reakce. Podle potřeby může být do lože přidána netečná výplň jako vyztužovací činidlo a to v libovolném poměru, pokud nebrání infiltraci reakčního produktu do lože. Ke vhodným výplním patří například zrna, vlákna nebo drátky z oxidu hlinitého nebo karbidu křemíku. Výsledný reakční produkt infiltruje do netečné výplně a uzavře ji, přičemž výplň a její množství lze zvolit tak, aby se vhodně upravily vlastnosti konečného produktu.

Sloučenina s obsahem kovu, ze které je vyroben předlisek a která může být ve formě prášků nebo zrn, může být spojena jakýmkoliv vhodným pojivem, například polyvinylalkoholem, které nebrání průběhu reakcí podle vynálezu ani nezanechává v komplexním produktu oxidační reakce nežádoucí zbytkové vedlejší produkty. Pro sloučeniny s obsahem kovu lze použít částic, které mají zrnitost 10 až 1000 mesh nebo jsou jemnější, nebo směsi zrnitostí a typů. Částice mohou být vylisovány například tak, že se z nich vytvoří kaše v organickém pojivu, která se nalije do formy a nechá se ztuhnout, například sušením při zvýšené teplotě.

Obr. 2 ukazuje provedení, kde vrstva zdroje 4 základního kovu je nesena netečnou zrnitou látkou 8 pod předliskem 5 ze sloučeniny s obsahem kovu, a celá soustava je uložena v kelímku 6. Zdrojem 4 základního kovu je například elementární měď a sloučenina s obsahem kovu je prášek z oxidového materiálu, například se jmenovitým složením $\text{YBa}_2\text{O}_{3,5}$. Tento prášek je typicky smíchan s pojivem, jako je polyvinylalkohol, methylcelulóza apod. a vylisován na tvarový předmět. K takovému vytvarování lze použít i jiných technologií. Pojivo má být též dostatečně pod teplotou tavení zdroje 4 roztaveného základního kovu, aby nebránilo tvorbě komplexního produktu oxidační reakce.

Jak ukazuje obr. 2, může být vnější plocha předlisku 5 pokryta vrstvou bariéry 7 propouštějící plyn, která brání tvorbě komplexního produktu oxidační reakce za definovanou plochu. Tímto způsobem mohou být vnější plochy výsledného tělesa

vytvořeny se značnou přesností, takže tvarový předmět má vysokou tvarovou věrnost. Bariérový materiál, použitelný podle vynálezu, závisí na výchozích látkách a na procesních podmínkách.

Kelímek z obr. 2 se svým obsahem se vloží do pece se statickou vzduchovou atmosférou a zahřívá na teplotu v rozmezí 1100 °C až 1300 °C po dostatečně dlouhou dobu, aby zdroj 4 roztaveného základního kovu infiltroval do předlisku 5 a reagoval s ním až k bariéře 7. Vzniklé těleso má vnější plochu, která odpovídá tvaru předlisku 5.

V dalším provedení vynálezu, znázorněném na obr. 3, je zdroj 9 základního kovu nebo jeho část uložen uvnitř v loži 10. Lože 10 obsahuje alespoň jednu sloučeninu s obsahem kovu a může případně zahrnovat jednu nebo několik přídavných sloučenin s obsahem kovu, jak bylo zmíněno. V loži lze provést záměnu nekovové složky ve sloučenině s obsahem kovu, například lze nahradit část oxidu barnatého fluoridem barnatým. Alternativně lze fluor vnést do konečného produktu tím, že se plynný fluor přidá do okysličovačla, například se kombinuje s kyslíkatým plynem. Lože 10 se přizpůsobí tvaru zdroje základního kovu s tím výsledkem, že vzniklý komplexní produkt oxidační reakce má v sobě jednu nebo několik dutin, které negativně kopírují tvar základního kovu. Zdroj základního kovu může sestávat z jednoho nebo několika kusů a může to být jednoduchý válec, tyč, ingot nebo pod., nebo může být přídavně tvarován, takže například tyč, válec nebo ingot základního kovu může být obroben, odlit, vylisován, vytlačen nebo jinak vytvarován na tvarové těleso ze zdroje základního kovu. Těleso ze zdroje základního kovu může mít tedy jednu nebo několik drážek, otvorů nebo vybrání, rovných ploch, výstupků, přírub, šroubových závitů nebo pod. Mimoto může být opatřeno několika objímkami, kotouči, tyčkami apod., aby mělo požadovaný tvar.

Obr. 3 ukazuje provedení, kde zdroj 9 základního kovu je vytvořen jako měděný kolík, ponořený v loži 10, které je v tomto provedení z vybraných oxidů vzácných zemin. Lože 10 je uzavřeno ve vrstvě bariéry 12, podobné bariéře 7 z obr. 2, a celá soustava obklopená netečnou zrnitou látkou 13 je uložena v kelímku 11. Když se zahřeje v atmosféře s obsahem kyslíku, vytvoří měď s oxidovým materiálem lože komplexní produkt oxidační reakce, přičemž v prostoru, který dříve zabíral měděný kolík, vznikne dutina, a na styčné ploše s bariérou 12 je přesně definovaná vnější plocha produktu. Vzniklý tvarový komplexní produkt oxidační reakce může obsahovat jednu nebo několik nezoxidovaných složek zdroje základního kovu a/nebo dutinky.

Jak bylo uvedeno, zjistilo se, že řada perovskitů má supravodivé vlastnosti při vysokých teplotách, a při vhodné volbě zdroje základního kovu, oxidu vzácné zeminy, oxidu kovu žíravých zemin a přísad lze způsobu podle vynálezu využít k výrobě perovskitových supravodičů. Předpokládá se, že způsobu podle vynálezu lze využít k výrobě tvarových supravodivých předmětů z perovskitů a modifikovaných perovskitů. Pokud se budou vyrábět i jiné supravodiče, obsahující jiné komplexní produkty oxidační reakce na perovskity, dá se předpokládat, že způsobu podle vynálezu bude možno použít i k výrobě těchto jiných supravodičů

včetně tvarových předmětů z těchto supravodičů.

Příklad 1

Odvážená směs z 15 g $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a z 2,25 g $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ byla promíchána ve vodě k rozpuštění a rozptýlení fází. Vzniklý vodný roztok byl nejprve vysušen na horké desce, přičemž bylo použito míchací tyče povlečené teflonem, aby se chemické složení stalo co nejstejněměrnější. Konečné vysušení bylo provedeno v peci při teplotě 90 °C přes noc.

Vysušená směs byla vložena do kelímku z oxidu hlinitého a vypalována po dobu 12 hodin při teplotě 900 °C k přeměně dusičnanů na oxidy a k vytvoření prášku z oxidu baria a lanthanu, který měl teoretický vzorec $(\text{Ba}_{0,2}\text{La}_{0,8})_2\text{O}_{2,8}$.

Jak ukazuje obr. 1, byly do vysokého kelímku 3 vloženy dvě odlišné vrstvy materiálu. Dolní vrstva 1 sestávala z odváženého množství 14,7 g měděného zrna s velikostí asi 1 mm v průměru. Měděná zrna měla čistotu 99,9 %. Horní vrstvu 2 tvořilo odvážené množství 2,4 g oxidového prášku baria a lanthanu. Oxidový prášek měl zrnitost převážně mezi 100 mesh a 325 mesh.

Kelímek s měděnými zrny a oxidem baria a lanthanu pak byl vložen do pece při okolní teplotě s klidnou vzduchovou atmosférou. Teplota v peci pak byla zvyšována rychlostí 400 °C/hod na teplotu 1100 °C, která byla udržována po 6 hodin. Pak byla teplota pece snižována rychlostí 400 °C/hod na okolní teplotu.

Kelímek 3 s měděnými zrny a s oxidem baria a lanthanu měl před zahříváním hmotnost 73 g a po zahřívání 75 g. Tato změna hmotnosti tvoří 11 % celkové hmotnosti měděných zrn a oxidu a je vyvolána oxidací měděných zrn. Zraková kontrola ukázala, že došlo k reakci a infiltraci mědi do prášku z oxidu lanthanu a baria.

Příklad 2

Odvážená směs z 12,83 g Y_2O_3 a z 19,8 g $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ byla zpracována stejným způsobem jako v příkladu 1 k vytvoření práškového oxidu baria a yttria, který měl teoretický vzorec $\text{Y}_{0,6}\text{Ba}_{0,4}\text{O}_{1,3}$.

Do kelímku z oxidu hlinitého pak byly vloženy dvě oddělené vrstvy. Dolní vrstvu tvořilo odvážené množství 0,21 g měděných zrn a měděného prášku. Měděná zrna byla stejná jako v příkladu 1 a měděný prášek sestával z částic se stejnou čistotou s velikostí -100 mesh. Horní vrstvu tvořilo odvážené množství 1,93 g práškového oxidu baria a yttria. Práškový oxid sestával ze zrn, která měla převážně velikost 100 až 300 mesh.

Kelímek s vrstvou mědi a vrstvou oxidů pak byl vypálen způsobem popsaným v příkladu 1. Vzniklý produkt ztratil 0,3 % hmotnosti, což ukazuje na určitou ztrátu adsorbované vlhkosti a na částice z lože výplně, a vnitřek kelímku pod oxidovými vrstvami ztmavnul.

Následující semikvantitativní rentgenovou spektroskopií, udávající křivku rozložení energie, bylo zjištěno, že procenta yttria, baria a mědi v jedné fázi kompozitu byla v poměru 45 : 21 : 34, v měřicích mezích 40 : 27 : 33, což jsou teoretická

relativní procenta pro perovskit, která jsou uvedena v literatuře, přičemž tento perovskit má supravodivou teplotu přechodu. Rentgenografie, provedená difraktometrem Siemens D500, ukázala přítomnost perovskitové mřížky.

Příklad 3

Odvážená směs ze 100 g $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ a ze 73,3 g $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ byla částečně rozpuštěna v destilované vodě. Vzniklý vodný roztok byl nejprve vyzkoušen při promíchávání na horké desce, přičemž teplo bylo dodáváno za účelem odstranění přebytečné vody. Asi po 3 hodinách vznikla hustá kaše. Ještě za horka byla kaše nalita do osmi aluminových kelímků. Částečně naplněné kelímky pak byly uloženy do sušicí pece při teplotě asi 125 °C na dobu přibližně 18 hod. Poté byly ze sušicí pece vyňaty a umístěny do pece s vysokou teplotou a s nehybnou atmosférou pro konečné vysušení a vypálení. Pec začala při okolní teplotě a teplota T byla regulována následujícím způsobem:

1. T bylo zvyšováno rychlostí 40 °C za hodinu na 150 °C
2. T udržováno na 150 °C po dobu 2 hodin
3. T zvyšováno rychlostí 40 °C za hodinu na 400 °C
4. T udržováno na 400 °C po dobu 1 hodiny
5. T zvýšeno rychlostí 200 °C za hodinu na 1100 °C
6. T udržováno na 1100 °C po dobu 12 hod.
7. T sníženo rychlostí 200 °C za hodinu na okolní teplotu.

Výsledný materiál byl pak rozemlet v kulovém mlýně na prášek z oxidu baria a yttria, který měl poměr Ba:Y = 2:1.

Jak ukazuje obr. 1, byly pak do kelímku 3 z oxidu hlinitého vloženy dvě oddělené vrstvy materiálu. První vrstvu 1 tvořilo odvážené množství 1,37 g práškové kovové mědi s čistotou 99,9 %. Horní vrstvou 2 bylo odvážené množství 3,01 g práškového oxidu baria a yttria, popsaného v předchozím odstavci. Práškový oxid sestával ze zrn o velikosti mezi 100 a 325 mesh.

Kelímek s práškovou mědí a s práškovým oxidem baria a yttria pak byl uložen do pece s okolní teplotou a nehybnou vzduchovou atmosférou. Teplota v peci byla zvyšována rychlostí 200 °C za 1 hod. na 1100 °C, tato teplota pak byla udržována po dobu 6 hodin a pak snižována rychlostí 200 °C za hodinu na 925 °C a udržována na této hodnotě po dobu 48 hodin. Teplota pece se pak snižovala rychlostí 50 °C za hodinu až na teplotu okolí.

Před zahřátím vážil kelímek s práškovou mědí a oxidovým práškem 11,007 g a po zahřátí 11,077 g. Změna hmotnosti je důsledkem kombinovaného jevu vzniku oxidu dusičitého a oxidace mědi během tepelného zpracování. Zraková kontrola ukázala, že došlo k reakci a infiltraci do lože práškového oxidu, čímž vznikl tmavý materiál na způsob destiček.

Bylo zjištěno, že kompozit podle tohoto příkladu má supravodivé vlastnosti při teplotách asi pod 92 K, což je teplota přechodu.

Byl měřen elektrický odpor vzorku kompozitu měřicím přístrojem, popsaným v časopise Rev. Sci. Instrum.; sv. 58, č. 9, str. 1568-1569, září 1978. Podstatné části ekvivalentního obvodu 14 tohoto přístroje jsou znázorněny na obr. 4, kde je také zakreslen vzorek 15. Ekvivalentní obvod 14 obsahuje zdroj 16 referenčního střídavého proudu, který je zapojen do série s referenčním odporem 17 o velikosti 121,5 ohmů a se vzorkem 15 kompozitu. Úbytek napětí V_{STD} na referenčním odporu 17 se měří voltmetrem 18 a úbytek napětí V_{SAMP} na vzorku 15 kompozitu se měří diferenciálním synchronizovaným zesilovačem 19. Typicky má referenční střídavý proud kmitočet asi 100 Kz a intenzitu 1 mA.

Odpor R_{SAMP} vzorku 15 se rovná V_{SAMP}/I , kde I je referenční střídavý proud. Referenční střídavý proud I se rovná podílu $V_{STD}/121,5$ a tedy odpor vzorku 15 lze tedy vypočítat na základě obou úbytků podle vzorce

$$R_{SAMP} = \frac{V_{SAMP}}{V_{STD}} \cdot 121,5$$

Tohoto vztahu bylo použito k určení odporu vzorku 15 v závislosti na teplotě. Výsledky jsou zakresleny na obr. 5 až 6, které udávají odpor R_{SAMP} v miliohmeh a teplotu v Kelvinech.

Obr. 5 dokládá supravodivé vlastnosti vzorku 15 kompozitu při teplotách asi pod 92 K. Obr. 6 znázorňuje rychlý pokles elektrického odporu při teplotě přechodu.

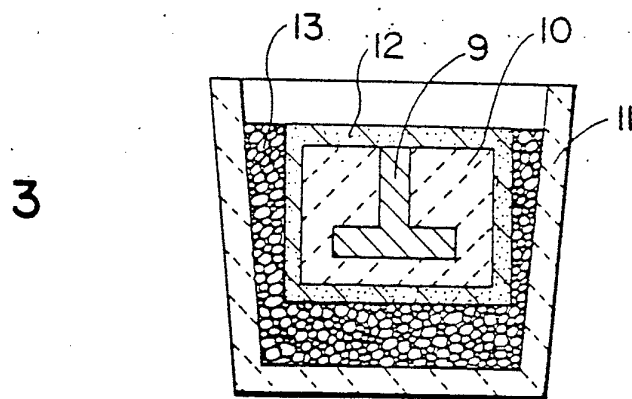
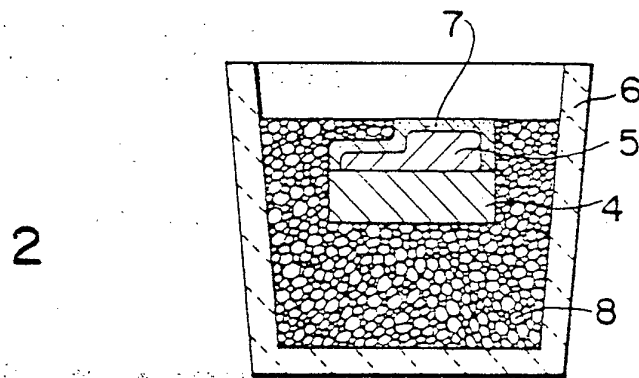
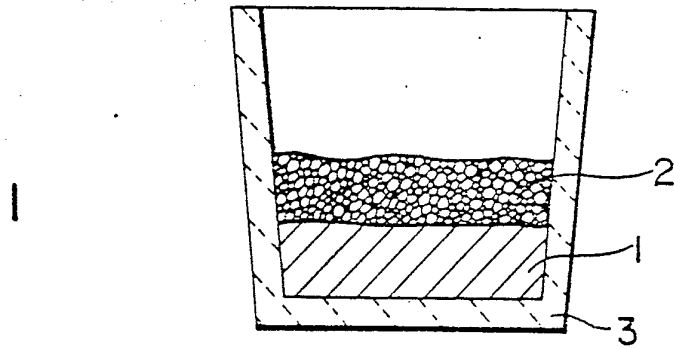
Materiál podle tohoto příkladu 3 byl pak zkoumán rentgenovou difrakční analýzou. Vzorek držáku byl snímán v úhlu 10° až 100° při 20 po stupních rovných $0,5^\circ$ C v sekundových intervalech, přičemž bylo použito monochromatického záření CUKa. Na základě interpretace rentgenového ohybového obrazce vzorku podle obr. 7 bylo určeno, že složení obsahuje nejméně 90 % objemu deformovaného perovskitu, o kterém je známo, že pracuje jako supravodivá fáze. Poloha difrakčních maxim ukazuje, že produkt obsahoval $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, kde "x" je menší než asi 0,2, což je typické pro supravodivé materiály.

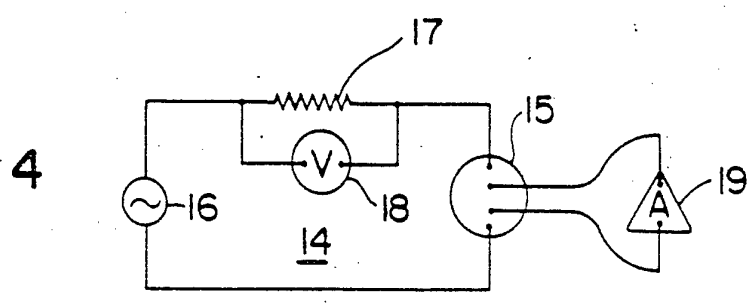
Třebaže bylo podrobně popsáno jenom několik příkladných provedení vynálezu, je pro odborníka zřejmé, že vynález zahrnuje řadu jiných kombinací a obměn.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

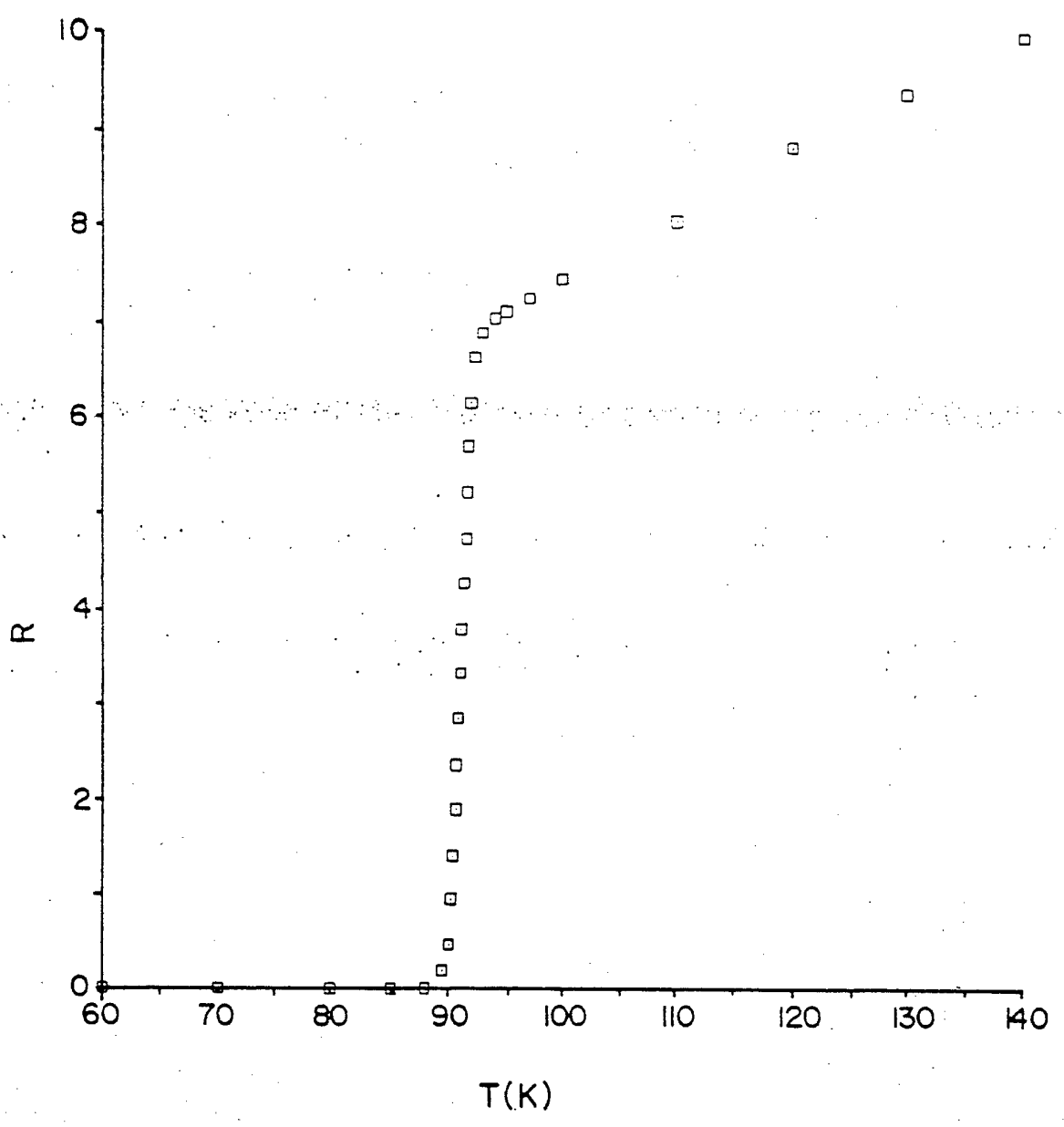
1. Způsob výroby oxidačního produktu na bázi dvou nebo více kovů v oxidované formě, při kterém se roztavený základní kov uvádí přes propustný substrát do styku s plynným oxidačním činidlem a vznikající produkt oxidační reakce se nechá prorůstat do propustného substrátu nebo substrátového předlisku, vyznačující se tím, že propustný substrát je tvořen materiálem, schopným reagovat s roztaveným základním kovem za vzniku komplexního produktu oxidační reakce.
2. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že uvedeným roztaveným základním kovem je kov vybraný ze skupiny, zahrnující měď, hliník, stříbro, zlato, olovo a titan.
3. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že použitým propustným substrátem je substrát s přísadou alespoň jedné sloučeniny kovu a nekovového prvku, kterým je s výhodou fluor.
4. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že plynné oxidační činidlo obsahuje alespoň jeden plynný nekovový prvek, s výhodou fluor.
5. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že propustný substrát je smísen s inertní výplní.

3. výkresy

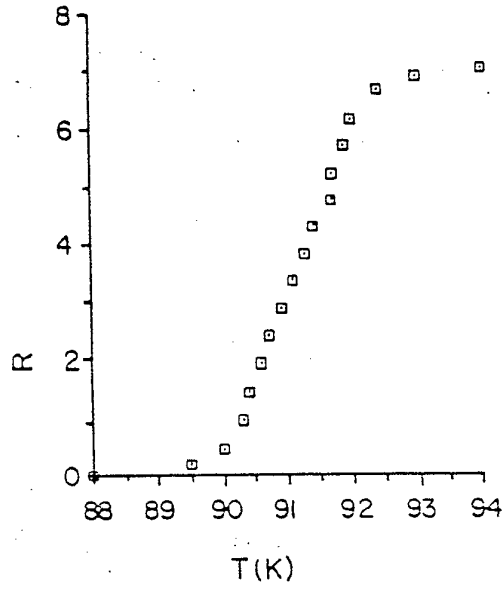




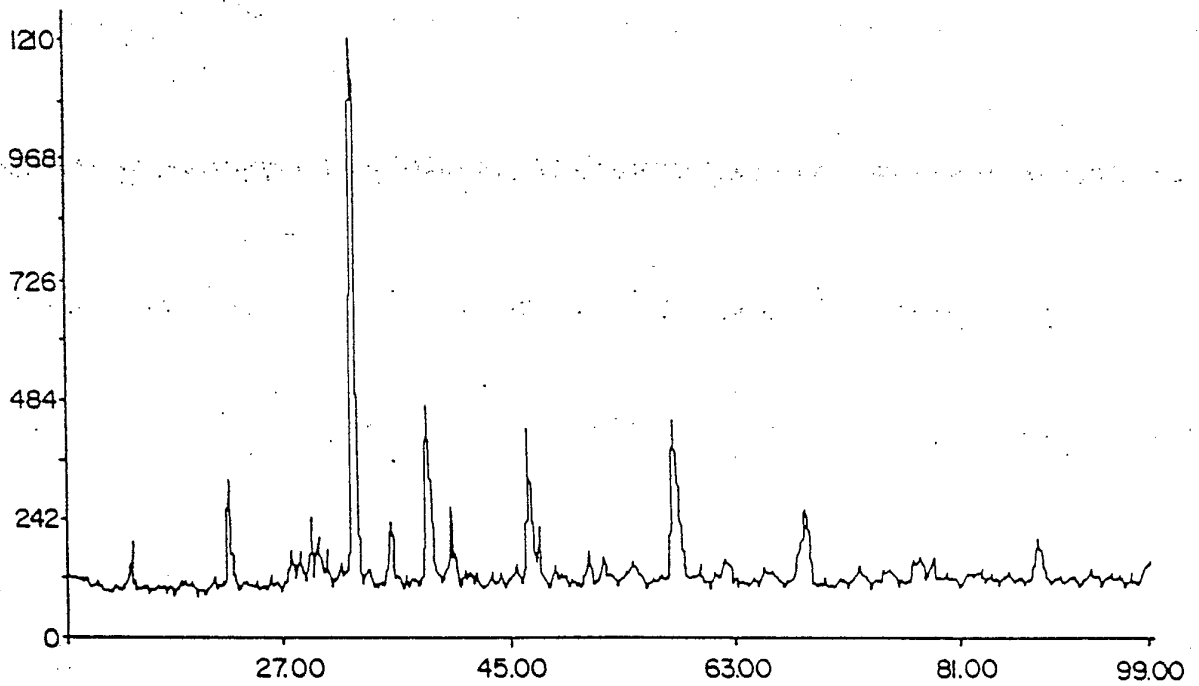
5



6



7



Konec dokumentu