

ХАРЬКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

СУХОМЛИН Владислав Петрович

СПЕКАНИЕ ПОРОШКОВ МЕТАЛЛОКСИДНОЙ
СИСТЕМЫ $Y-Ba-Cu-O$

01.04.07 - физика твердого тела

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Харьков - 1992

№ 26.440

Работа выполнена в Харьковском государственном университете

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор Бойко Ю.И.

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор Слезов В.В. (УФТИ, г.Харьков)

кандидат физико-математических наук, доцент Оболенский И.А. (ХГУ, г.Харьков)

ЛНБ України ім.В.Стефаніка



00825662 (Т)

Ведущая организация: НИО "Монокристаллреактив" (г.Харьков)

Защита состоялась "22" сентября 1993 г. в 16⁰⁰ часов на заседании специализированного совета Д 053.06.02 при Харьковском государственном университете (310077, Харьков -77, пл.Свободы, 4, ауд. им. К.Д.Винельникова)

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке ХГУ.

Автореферат разослан "22" декабря 1992 г.

Ученый секретарь специализированного совета

Р.П.ПОДА

ЛНБ ім. В. Стефаніка
АН УРСР

7В-26, 770

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Проблема спекания сложных химических соединений, в частности металлооксидной системы $Y-Ba-Cu-O$, приобрела особое значение и актуальность в связи с открытием в 1986 году сверхпроводящих поликристаллических материалов, обладающих температурой сверхпроводящего перехода в несколько десятков Кельвинов (ВТСП-материалы). Именно керамическая технология, т.е. спекание дисперсных порошков, является основным процессом при получении массивных сверхпроводников. Для сознательного управления этим процессом необходимо выявить движущие силы и механизмы, контролирующие перенос вещества на различных этапах спекания. При этом, важным является контроль за структурным состоянием формирующейся сверхпроводящей фазы, так как именно структура определяет критическое значение плотности тока, при котором происходит разрушение сверхпроводящего состояния.

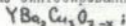
Усложняющим фактором в исследуемой проблеме является то, что исходные порошочки, из которых в процессе спекания формируется сверхпроводящая фаза, сами представляют собой двухкомпонентные химические соединения, спекание которых до настоящего времени практически не изучалось.

Указанные обстоятельства обусловили актуальность постановки специального исследования, посвященного изучению спекания в металлооксидной системе $Y-Ba-Cu-O$, являющейся типичным представителем недавно открытых сверхпроводящих керамических материалов.

Цель работы состояла в изучении движущих сил и механизмов переноса вещества в процессе спекания порошков металлооксидной системы $Y-Ba-Cu-O$.

В задачу исследования входило:

- изучение процесса спекания исходных порошков, их смесей, соответствующих определенным стехиометрическим составам, а также синтезированного однофазного сверхпроводящего порошка



- исследование кинетики спекания порошков изучаемой системы при вариации режимов отжига;

- определение энергетических констант, характеризующих процесс спекания изучаемых порошков;
- установление механизмов массопереноса на различных стадиях спекания порошков исследуемой системы.

Объект и методы исследования. Объектами исследования были порошки оксидов, используемых при получении металлооксидного сверхпроводящего соединения $YBa_2Cu_3O_{7-x}$: Y_2O_3 , $BaCO_3$ и CuO .

Основными методами исследования были избраны металлография, дилатометрия, оптическая микроскопия и рентгеновский фазовый анализ.

Научная новизна полученных результатов состоит в следующем:

- впервые комплексно изучены кинетические и температурные зависимости процесса спекания порошков металлооксидной системы $Y-Ba-Cu-O$: определены основные кинетические и энергетические константы, характеризующие процесс спекания отдельных оксидов, а также их смесей; установлены механизмы массопереноса на различных стадиях спекания, изучено влияние различных режимов отжига на исследуемый процесс;
- обнаружены специфические особенности процесса спекания исследуемых порошков, заключающиеся в характерном изменении скорости дилатации прессовок в зависимости от температуры спекания; изменении знака дилатации, обусловленном фазообразованием при спекании смесей порошков; сегрегация отдельных компонент в процессе спекания в градиенте температур.

Основные результаты и положения, выносимые на зачет.

1. Изотермическое спекание оксида меди осуществляется диффузионным механизмом. Скорость переноса вещества лимитируется диффузией иона кислорода и зависит от процесса диссоциации оксида. Наиболее активная диссоциация и соответствующее увеличение скорости спекания наблюдается при температуре выше 1103 К.

2. Спекание смеси порошков $Y_2O_3 - CuO$ на начальной стадии сопровождается разбуханием, обусловленным скачком объема при образовании фазы $Y_2Cu_3O_7$, а также генерированием избыточных вакансий в результате преимущественной диффузии иона меди через слой образующейся фазы $Y_2Cu_3O_7$ и последующим образованием пор.

3. Спекание смеси порошков, соответствующей стехиометрическому составу соединения $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, сопровождается формированием $Y_2C_2O_5$ и BaC_2O_2 с последующим образованием из них $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ и осуществляется диффузионным механизмом. На различных этапах отжига скорость химических реакций и массоперенос лимитируется диффузией.

4. Спекание керамики $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ в градиенте температуры при температуре выше 1193 К осуществляется в присутствии жидкой фазы. Движение жидкости по капиллярам в направлении параллельном градиенту температуры обуславливает изменение фазового состава образца. Накопление жидкости в зоне кристаллизации приводит к увеличению размеров зоны.

Практическая значимость работы определяется возможностью использования полученных результатов для оптимизации технологических условий спекания порошков исследуемой системы при получении сверхпроводящей керамики $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ в промышленных условиях.

Апробация работы. Основные положения и результаты работы докладывались и обсуждались на Всесоюзном семинаре "Дисперсные кристаллические порошки в материаловедении" (г. Киев, 1989 г.), 9-ой Республиканской школе-семинаре "Спектроскопия молекул и кристаллов" (г. Тернополь, 1989 г.), 16-ой и 17-ой Всесоюзных конференциях по порошковой металлургии (г. Свердловск, 1989 г., г. Киев, 1991 г.), 10-ой Международной школе-семинаре "Спектроскопия молекул и кристаллов" (г. Сумы, 1991 г.), Украинской студенческой физической конференции (г. Львов, 1991 г.).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 6 работ.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, шести глав (двух обзорных и четырех оригинальных), заключения, списка литературы. Содержание работы изложено на 114 страницах, включая 27 рисунков, 1 таблицу и список цитируемой литературы из 83 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность исследования процесса спекания порошков металлооксидной системы $Y-Va-Cu-O$, сформулирована цель диссертационной работы, описаны предмет и методы исследования, представлены положения, выносимые на защиту, указана научная новизна и практическая значимость полученных результатов, а также изложена структура диссертации.

В первой и второй главах (обзорных) описано современное состояние науки о спекании, обсуждены возможные механизмы переноса вещества в процессе спекания порошков металлов и оксидов. Прореферированы работы, экспериментально подтверждающие теоретические положения. Описаны специфические особенности спекания смесей разноименных порошков, определена роль нестехиометрии в этом процессе. Прореферировано несколько работ, посвященных изучению спекания в металлооксидной системе $Y-Va-Cu-O$.

В третьей г. же представлены результаты экспериментального исследования процесса спекания порошков оксида меди.

Опыты проводили с прессовками, изготовленными при давлении прессования 250-420 МПа. Образцы отжигали в атмосфере проточного кислорода и на воздухе в интервале температур 973-1323 К. Дилатацию прессовок измеряли непосредственно в процессе спекания как на стадии нагрева, так и при изотермическом отжиге.

Дилатометрические кривые спекания порошков оксида меди состоят из отдельных участков, на которых скорости процесса уплотнения существенно различаются. Максимальная скорость усадки достигается в процессе нагрева прессовки, наиболее замедлена дилатация на стадии изотермического спекания. С увеличением дисперсности порошка скорость спекания и предельно достигаемая дилатация прессовок увеличиваются.

При обсуждении полученных результатов было учтено, что в процессе спекания порошков, характеризующихся низкой теплопроводностью и, следовательно, большим тепловым сопротивлением в контактах, на фоне сжимающих капиллярных напряжений важную роль играют термоупругие напряжения, обусловленные температурным градиентом в прессовке, который поддерживается на стадии нагрева или охлаждения. Величину термоупругих напряжений оценивали с помощью соотношения:

$$\sigma_T \approx \frac{G_0 (1-P)^2 r_n^2 r c}{2k\alpha_0} \cdot \frac{dT}{dt}, \quad (1)$$

где G_0 - модуль сдвига сплошного материала, P - пористость, r_n - размер прессовки, r - коэффициент телового расширения вещества прессовки, c - теплоемкость, α_0 - коэффициент теплопроводности сплошного материала, $k \ll 1$ - коэффициент, значение которого определяется плотностью материала, dT/dt - скорость изменения температуры. Подставив в соотношение (1) табличные значения констант исследуемого материала и экспериментальные значения параметров, получили $\sigma_T \approx 10^7$ Н/м².

Величину эффективных капиллярных напряжений всестороннего сжатия оценили, используя соотношение:

$$\sigma_k \approx \frac{\alpha}{r} (1-P), \quad (2)$$

где α - удельная поверхностная энергия, r - размер поровинки. При $\alpha \approx 2$ Дж/м², $r \approx 10$ мкм, $P \approx 0,5$ получили $\sigma_k \approx 10^5$ Н/м².

Для исследуемого порошка $\sigma_T \gg \sigma_k$. Определяющая роль термоупругих напряжений на начальной стадии уплотнения была выяснена в неизотермических отжигах с постоянной скоростью нагрева. Обнаружили, что скорость уплотнения линейно зависит от скорости нагрева.

Кинетика усадки порошковой прессовки феноменологически может быть описана с помощью соотношения:

$$\dot{\epsilon} \approx \sigma/\eta, \quad (3)$$

где σ - эффективные напряжения, действующие в прессовке в процессе спекания, η - коэффициент вязкости среды. В случае неизотермического спекания $\sigma_T > \sigma_k$, и следовательно, $\sigma \approx \sigma_T \sim dT/dt$, а если предположение о роли термоупругих напряжений справедливо, должна реализовываться зависимость $\dot{\epsilon} \sim dT/dt$, что и наблюдается в эксперименте.

Это обстоятельство позволило предположить, что в исследуемом интервале температур коэффициент эффективной вязкости практически не зависит от температуры. Такая ситуация реализуется в случае, когда определяющим механизмом транспорта вещества является не диффузионный поатомный массоперенос, а взаимное граничное скольжение порошинок в режиме пластического смятия стопоров.

Считая, что пластическое снятие стопоров происходит дислокационным механизмом, мы оценили коэффициент вязкости η . Величина η согласуется с коэффициентом вязкости равным 10^{10} Па·с, определенным экспериментально.

Определяющая роль термоупругих напряжений в процессе спекания оксида меди подтверждается также опытами, проведенными в режиме циклического изменения температуры. В этих условиях усадка наблюдается как на стадии нагрева, так и на стадии охлаждения прессовок.

Экспериментальные данные, описывающие зависимость безразмерной линейной усадки ϵ от времени изотермического отжига t , свидетельствует о диффузионном механизме спекания CuO во всем изучаемом интервале температур. Температурные зависимости скорости усадки использовали для получения информации о величине энергии активации процесса переноса вещества, контролирующего спекание. Оказалось, что эта характеристика в исследованном интервале температур изменяется от 430 кДж/моль (при $T < 1103$ К) до 120 кДж/моль (при $T > 1103$ К).

Согласно диаграмме состояния системы $\text{Cu}-\text{O}$, область стабильности фазы CuO сверху ограничивается значением температуры 973 К. Отжиг при $T > 973$ К выводит указанную фазу из области стабильности, и в таком метастабильном состоянии оксид меди может диссоциировать в соответствии с уравнением химической реакции $4\text{CuO} \rightleftharpoons 2\text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2$. В результате этой реакции в решетке образуется большое количество пустых кислородных узлов, то есть появляются неравновесные анионные вакансии. Если массоперенос лимитируется диффузией кислорода, энергия активации процесса спекания должна уменьшаться. Именно это и наблюдалось нами в эксперименте.

Четвертая глава посвящена спеканию смеси порошков $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{CuO}$. Исследовали уплотнение прессовок из смесей порошков Y_2O_3 и CuO , приготавливаемых в молярном соотношении 1:2, что соответствует стехиометрическому составу химического соединения $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$, а также из смесей, состав которых незначительно отклонялся от стехиометрического.

Результаты проведенного исследования кинетики дилатации смеси порошков $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{CuO}$ свидетельствует о том, что процесс

спекания характеризуется сложной (с изменением знака дилатации) кинетической зависимостью. Характерной особенностью процесса спекания исследуемой системы является то, что одновременно с процессом переноса вещества, который обусловлен стремлением системы уменьшить избыточную поверхностную энергию контактирующих частиц, реализуются еще два взаимосвязанных процесса: диффузионная гомогенизация и образование нового химического соединения, которые и усложняют кинетику спекания исследуемой смеси порошков.

Известно, что образование нового химического соединения в процессе спекания смесей порошков сопровождается скачком объема, обусловленным разницей в значениях объемов элементарной ячейки исходных компонент и вновь образующейся фазы. Объем элементарной ячейки соединения $Y_2Cu_2O_5$ составляет $0,47 \text{ нм}^3$, что значительно меньше объема элементарной ячейки Y_2O_3 , равного $1,2 \text{ нм}^3$, однако, значительно больше объема элементарной ячейки CaO - $0,08 \text{ нм}^3$. Пикнометрическая плотность соединения $Y_2Cu_2O_5$ меньше плотности исходных компонент $\rho_{Y_2O_3} = 5,85 \cdot 10^3$, $\rho_{CaO} = 6,4 \cdot 10^3$, $\rho_{Y_2Cu_2O_5} = 5,45 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$. Следовательно, результирующий скачок объема в изучаемой системе вследствие образования новой фазы имеет положительный знак. Оценка величины разбухания в предположении, что процесс фазообразования завершен, дает значение $\epsilon \approx 3\%$.

Другой возможной причиной изменения знака дилатации может быть процесс взаимной диффузии. Необходимым условием проявления этого эффекта является неравенство парциальных коэффициентов диффузии. При выполнении этого условия в процессе спекания смеси порошков конкуренция само- и гетеродиффузии при вакансионном механизме диффузии сопровождается генерированием избыточных вакансий, которые, конденсируясь на неоднородностях внутри частиц, обуславливают появление пор. Суммарный объем образующихся пор определяет степень "роста" прессовки, регистрируемую в dilatометрических опытах.

Максимальную величину относительной дилатации прессовки, обусловленную указанной причиной, оценим с помощью соотношения:

$$\epsilon_{\max} = \frac{1}{3} \left(\frac{\tau_p}{\tau_D} \right)^{1/2}, \quad (4)$$

где τ_p - время, за которое достигается максимальный "рост" прессовки, τ_D - время полного выравнивания концентрации в смеси порошков.

Результаты экспериментов свидетельствуют о том, что для изучаемой системы при $T=1273$ К величина τ_p составляет $\approx 10^2$ с. Значение τ_D можно оценить, если воспользоваться соотношением:

$$\tau_D \approx 0.3 R_2^2 / D, \quad (5)$$

где R_2 - радиус частицы, D - коэффициент диффузии наиболее быстро диффундирующего компонента. В изучаемой системе наибольшим коэффициентом диффузии обладает катион меди. При $T=1273$ К $D_{Cu} = 6 \cdot 10^{-16}$ м²/с, радиус частицы Y_2O_3 - $R_2 \approx 2,5 \cdot 10^{-6}$ м, имеем $\tau_D \approx 3 \cdot 10^3$ с. Подставив оцененное τ_D и измеренное значение τ_p в формулу (4), получили $\epsilon_{max} \approx 5\%$.

Следовательно, процесс образования новой фазы и процесс взаимной диффузии в изучаемой системе должны обусловить "рост" прессовки равный 8%, что близко к величине, регистрируемой в эксперименте.

Анализ экспериментальных данных, описывающих зависимость относительной усадки прессовок ϵ от времени изотермического отжига t , свидетельствует о том, что спекание исследуемой смеси порошков на средней и заключительной стадиях осуществляется диффузионным механизмом. Энергия активации процесса, контролирующего перенос массы, равна 430 кДж/моль, что значительно превышает значение энергии активации диффузии ионов меди в соединении $Y_2Cu_2O_5$. Естественно предположить, что данное значение энергии активации относится к иону кислорода.

Таким образом, основным механизмом спекания в системе $Y_2O_3 - CuO$ является поатомная диффузия. При этом перенос вещества в исследуемом процессе лимитируется диффузией иона кислорода по вакансионному механизму.

Вывод о вакансионном механизме диффузии иона кислорода подтверждается результатами исследования процесса спекания смесей порошков исследуемой системы, состав которых отличается от стехиометрического, соответствующего соединению $Y_2Cu_2O_5$ для состава, характеризующегося дефицитом анионов, скорость спекания увеличивается, а дефицит катионов, наоборот, снижает

скорость спекания. Такое влияние состава смеси на процесс спекания характерно для систем, в которых диффузионный перенос вещества осуществляется по вакансионному механизму.

Пятая глава посвящена изучению спекания порошков системы $Y-Ba-Cu-O$.

В качестве исходного исследуемого материала использовали порошки Y_2O_3 и $BaCO_3$ со средним линейным размером 2-4 мкм и порошок CuO , состоящий из частиц длиной 15 мкм и толщиной 1-2 мкм. Информацию о размерах порошинок получили с помощью оптической микроскопии.

Исходные порошки Y_2O_3 , $BaCO_3$ и CuO в молярном отношении 1:4:6 были подвергнуты тщательному перемешиванию в спиртовой среде. После высушивания смесь указанного состава подвергли четырехчасовой обработке в атритере с использованием шаров из диаметром 5 мм. В результате такой обработки произошло диспергирование исходных порошков до среднего линейного размера частиц $\approx 0,3$ мкм.

Для получения информации о кинетике фазообразования в исследуемой смеси порошков использовали рентгеновский дифракционный анализ при высоких температурах. Анализировали спектр монохроматизированного $Cu-K\alpha$ излучения в интервале углов $20 < 2\theta < 60^\circ$. Исследуемые порошки отжигались в интервале температур 1103-1173K в течение 5-300 минут.

Спекание изучали с помощью высокотемпературного dilatометра.

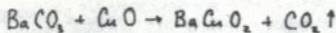
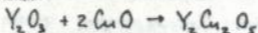
Процесс спекания смеси исходных порошков, как и в случае смеси $Y_2O_3 - CuO$, сопровождается разбуханием прессовок на начальной стадии. Наблюдаемое разбухание связано с образованием и распадом промежуточных фаз.

В тройной смеси оксидов, согласно данным рентгеновского анализа, в результате взаимодействия исходных компонент образуются промежуточные фазы $Y_2Cu_2O_7$ и $BaCuO_2$, а также конечное соединение $YBa_2Cu_3O_{7-x}$.

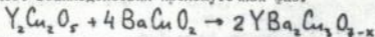
Результаты высокотемпературного рентгеновского анализа кинетики образования промежуточных фаз при различных температурах свидетельствуют о значительной скорости твердофазных химических реакций, протекающих в исследуемой системе, на начальной стадии

и на пути формирования конечной фазы $YBa_2Cu_3O_{7-x}$.

На начальном этапе было зафиксировано протекание следующих химических реакций



Конечная же фаза 1:2:3 формируется, по видимому, в результате химического взаимодействия промежуточных фаз.



Количественная обработка кинетических зависимостей формирования фаз на различных этапах отжига показала, что образование промежуточной фазы $Y_2Cu_2O_5$ и конечной фазы $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ хорошо аппроксимируются уравнением $[1 - (1 - \alpha)^{1/2}]^2 = K_1 t$, в то время как кинетика формирования фазы $BaCuO_2$ подчиняется соотношению $1 - (1 - \alpha)^{1/2} = K_2 t$. В записанных уравнениях $\alpha = I(t)/I_{\text{max}}$ — доля образовавшейся фазы, характеризуемая отношением интенсивности определенных дифракционных линий, а K_1 и K_2 — константы химических реакций. Первое уравнение характеризует химическую реакцию, контролируемую объемной диффузией, а второе — реакцию, лимитируемую процессами на двумерных границах раздела фаз.

Используя данные о температурных зависимостях констант химических реакций, аппроксимируя их экспоненциальной зависимостью

$K \sim \exp(-E/kT)$, мы получили информацию о величинах энергии активации, характеризующих процесс формирования каждой из регистрируемых фаз: $Y_2Cu_2O_5$ — 190 кДж/моль, $BaCuO_2$ — 106 кДж/моль, $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ — 153 кДж/моль.

Спекание однофазного порошка $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ изучали в интервале температур 1173–1233 К, используя цилиндрические прессовки, относительная плотность которых составляла $\approx 0,6$.

Для количественной обработки полученных кинетических и температурных зависимостей использовали уравнение

где ϵ — линейная усадка прессовки в процессе спекания, $A(T)$ — константа, зависящая от температуры, а n — параметр, характеризующий механизм переноса массы при спекании. Оказалось, что полученные экспериментальные кривые удовлетворяют указанному вы-

ше уравнения при значениях параметра $n \approx 0.2$ ($T < 1203$ К), что соответствует механизму диффузии в твердой фазе и $n \approx 0.3$ ($T > 1203$ К, $t < 10$ мин.), что соответствует механизму жидкофазного спекания. Участие жидкой фазы в процессе спекания на начальной стадии при $T > 1203$ К подтверждается не только значительным увеличением скорости усадки, но и существенным уменьшением энергии активации. Расчет показал, что величина энергии активации в интервале температур 1173 - 1193 К характеризуется значением ≈ 158 кДж/моль, а при более высоких температурах на начальной стадии изотермического отжига, где наблюдается максимальная скорость спекания, - значением 32 кДж/моль. Появление жидких прослоек в процессе спекания сверхпроводящей керамики $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ обусловлено локальным отклонением состава порошков от стехиометрического.

Шестая глава посвящена спеканию керамики $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ в градиенте температуры.

Синтезированный однофазный порошок $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ прессовали в столбики диаметром $1 \cdot 10^{-2}$ м и высотой $2 \cdot 3 \cdot 10^{-2}$ м при давлении прессования 150 МПа. Относительная плотность прессовок в исходном состоянии составляла 55 - 60%.

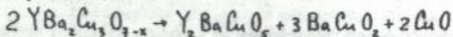
Приготовленные образцы подвергали отжигу в атмосфере воздуха в вертикально расположенной трубчатой печи с заданным градиентом температуры. В образце температура изменялась по линейному закону. Варьировали температуру на обоих концах образца. Скорость нагрева печи была постоянной и составляла $1 \text{ К} \cdot \text{с}^{-1}$. Время отжига изменяли от нескольких минут до десяти часов. Дилатацию образцов, а также изменение их структурного состояния контролировали с помощью оптической микроскопии. Для изучения фазового состава использовали рентгеновский микроанализ.

Проведенное исследование свидетельствует о том, что спекание керамики $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ в градиенте температуры характеризуется ярко выраженным переносом вещества в направлении параллельном градиенту и сопровождается неоднородной усадкой. Этот эффект обусловлен появлением жидкой фазы в области более нагретого конца образца и последующим её транспортом в направлении противоположном градиенту температуры.

Описанный эффект проявляется лишь в том случае, когда мак-

симальная температура образца превышает 1193 К. Согласно диаграмме состояния системы $Y-Va-Cu-O$, именно эта температура соответствует появлению жидкой фазы. Образовавшаяся жидкость в результате термокапиллярного эффекта распространяется в область с более низкой температурой.

Результаты рентгеновского микроанализа свидетельствуют о том, что наиболее вероятной реакцией, описывающей разложение исходной фазы $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ с образованием жидкости является следующая реакция:



Этот вывод подтверждается также тем, что значение предельных температур, соответствующих областям, обогащенным медью и барием, хорошо совпадает с расчетными значениями температур, характеризующих кристаллизацию $Ba_2Cu_3O_5$.

Значительная положительная усадка образца, наблюдающаяся в области высоких температур, соответствует механизму жидкофазного спекания. Соответственно, разбухание образца связано с накоплением жидкости, переместившейся из области с максимальной температурой, и её последующей кристаллизацией.

Данные о структурном состоянии изучавшихся образцов подтверждают сделанный вывод.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты и выводы диссертационной работы заключаются в следующем.

1. Спекание оксида меди на стадии нагрева осуществляется механизмом взаимного граничного скольжения порошинок в режиме пластического смятия стопоров, при этом определяющую роль играют термоупругие напряжения.

2. Изотермическое спекание оксида меди осуществляется диффузионным механизмом. Скорость переноса вещества лимитируется диффузией иона кислорода и находится в прямой зависимости от процесса диссоциации оксида меди. Наиболее активная диссоциация и, соответственно, увеличение скорости спекания наблюдается при температуре выше 1103 К.

3. Спекание смеси порошков $Y_2O_3 - CaO$ на начальной стадии характеризуется отрицательной дилатацией, что обусловлено скачком объема при образовании фазы $Y_2Ca_2O_5$, а также генерированием избыточных вакансий в результате преимущественной диффузии иона меди через слой образующейся фазы $Y_2Ca_2O_5$ и последующим образованием пор.

4. Спекание смеси порошков $Y_2O_3 - CaO$ на средней и заключительной стадиях осуществляется диффузионным механизмом. Процесс переноса вещества лимитируется диффузией кислорода в собственной подрешетке.

5. Кинетика твердофазной химической реакции, в результате которой формируется промежуточная фаза $Y_2Ca_2O_5$, лимитируется механизмом объемной диффузии. Энергия активации этого процесса составляет 190 кДж/моль.

6. Формирование промежуточной фазы $BaCaO_2$ лимитируется реакцией, протекающей на границе раздела фаз. Энергия активации этого процесса 106 кДж/моль.

7. Фаза $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ образуется в результате химического взаимодействия промежуточных фаз. Кинетика соответствующей твердофазной реакции определяется объемной диффузией. Энергия активации этого процесса составляет 153 кДж/моль.

8. Спекание $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ в изотермическом режиме контролируется диффузионным механизмом. В интервале температур 1173 - 1193 К транспорт вещества осуществляется в твердой фазе, лимитирует этот процесс диффузия иона кислорода. При температуре выше 1203 К перенос вещества осуществляется в жидких прослойках, появление которых обусловлено локальным отклонением состава от стехиометрического.

9. Спекание керамики $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ в градиенте температуры осуществляется с участием жидкой фазы. Движение жидкости по капиллярам в направлении параллельном градиенту температур обуславливает изменение фазового состава образца. Накопление жидкости в зоне кристаллизации приводит к увеличению размеров зоны.

Основные результаты работы освещены в следующих публикациях.

1. Д.И.Бойко, В.П.Сухомлин. Исследование процесса спекания компонент $Y-Ba-Cu-O$ керамики // XVI Всесоюзная конференция по порошковой металлургии. Тезисы докладов.-Свердловск, 1989.-ч. III.-С.78.

2. Yu. I. Boyko, Yu. A. Vakulenko, Yu. I. Klinchuk, V. P. Sushomlin. Sintering and phase forming high temperature superconducting ceramic $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ processes // Українська студентська фізична конференція. Тези доповідей.- Львів, 1991.- С. 36-37.

3. Yu. I. Boyko, V. P. Sushomlin, I. T. Chizhikova. About peculiarities $Y-Ba-Cu-O$ ceramic sintering mechanism at different physical-chemical state of copper oxide // Українська студентська фізична конференція. Тези доповідей.-Львів, 1991.- С. 38-39.

4. Д.И.Бойко, Д.И.Клинчук, В.П.Сухомлин. Неизотермическое спекание прессовок из порошка оксида меди //Порошковая металлургия.-1991.-#5.-С. 15-18.

5. Д.И.Бойко, Д.И.Клинчук, В.П.Сухомлин. Исследование процесса спекания в системе Y_2O_3-CuO //Порошковая металлургия.-1992.-#4.-С. 21-24.

6. Д.И.Бойко, Д.И.Клинчук, В.П.Сухомлин. Спекание простых оксидов металлов с переменной валентностью// Порошковая металлургия.-1992.-#6.-С. 8-10.

Ответственный за выпуск *с. ф. - м. и Ю. И. Клименко*

Подп. к печ. *с. ф. - м. и Ю. И. Клименко* Формат 60×84^{1/16} Бумага тип. Печать офсетная. Усл. печ. л. 10.
Уч.-изд. л. 10. Тираж 100 экз. Зак. № 4380. Бесплатно.

Харьковское межвузовское арендное полиграфическое предприятие.
316093, Харьков, ул. Свердлова, 115.

АНБ им. В. Стрелкина
АН УРСР

469608

AB 26.440

AB 26.440