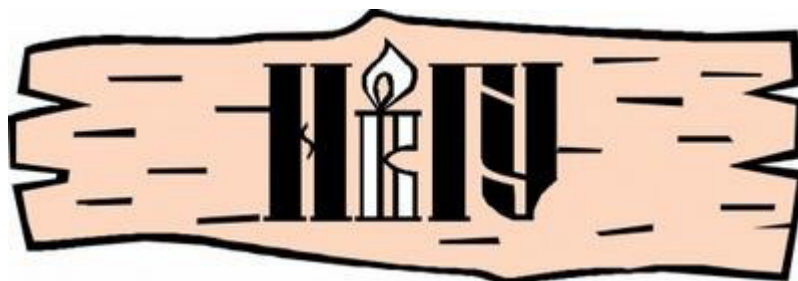


МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Новгородский государственный университет
имени Ярослава Мудрого
Донецкий национальный технический университет
Донецкий национальный университет

**Пятая Международная научная конференция
“ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА”
г. Великий Новгород, 25-29 мая 2015 г.**

СБОРНИК ДОКЛАДОВ



Великий Новгород
2015

Пятая Международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика» проводится при частичной финансовой поддержке РФФИ, грант №15-03-20247

Международный Организационный комитет конференции

Сопредседатели: проректор НовГУ, доктор технических наук, профессор **Бондаренко Е.А.**,
доктор физико-математических наук,
профессор **Захаров А.Ю.**

Члены оргкомитета:

д.х.н., проф. **Высоцкий Ю.Б.** (Украина);
д.ф.-м.н., проф. **Гененко Ю.А.** (Германия);
д.х.н., проф. **Михальчук В.М.** (Украина);
д.х.н., проф. **Опейда И.А.** (Украина);
д.х.н., д.б.н., проф. **Зайцев С.Ю.** (Российская Федерация)

Локальный оргкомитет конференции

д.т.н., проф. **Б.И. Селезнев**
д.т.н., проф. **В.В. Гаврушко**
д.т.н., проф. **В.И. Гель**
секретарь к.х.н. **Е.А. Беляева**
секретарь к.ф.-м.н. **А.А. Шнайдер**



Первый ректор (президент) НовГУ
д-р физ.-мат. наук, профессор
Владимир Васильевич Сорока
(30.06.1940—06.02.1998)

Пятая Международная научная конференция **“ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА”** посвящена 75-летию со дня рождения основателя Новгородского государственного университета имени Ярослава Мудрого, первого ректора (президента) — Владимира Васильевича Сороки.

ПЕРИТЕКТИЧЕСКИЙ РАСПАД И УТОЧНЕННАЯ ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА КУПРАТА БАРИЯ-ИТТРИЯ

Приседский В.В., Волкова Е.И.

Донецкий национальный технический университет

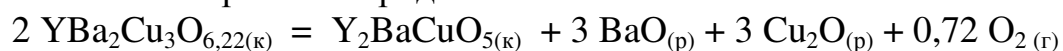
prisedsky@feht.dgtu.donetsk.ua

Информация о механизме перитектического распада купрата бария-иттрия $YBa_2Cu_3O_x$ – одной из ключевых стадий в технологии расплавленного текстурирования высокотемпературных оксидных сверхпроводников – до сих пор неоднозначна. Причинами являются сложный состав продуктов распада и зависимость превращения от парциального давления кислорода $p(O_2)$ в среде.

Методами рентгеновской дифрактометрии, аналитической сканирующей электронной микроскопии и термического анализа изучены термические превращения при нагревании $YBa_2Cu_3O_x$ выше $900^\circ C$ по двум изобарам: на воздухе и в вакууме при остаточном $p(O_2) = 700$ Па. Чувствительность фазового анализа в изучаемой системе была повышена до $\leq 0,5$ мас.% за счёт компьютерного Фурье-анализа слабых дифракционных отражений. Разумное ограничение числа гармоник ($n = 20$) позволило исключить случайные колебания фона и четко выделить слабые рентгеновские рефлексы. Расщепление предполагаемого пика на α_1 и α_2 компоненты служило критерием достоверного выделения слабого рефлекса.

Выделения вторых фаз при распаде барий-иттриевого купрата подтверждалось также результатами сканирующей электронной микроскопии образцов, закаленных от разных температур, в сочетании с локальным рентгеноспектральным анализом.

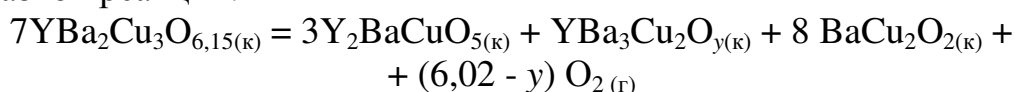
На воздухе $YBa_2Cu_3O_x$ претерпевает перитектический распад при $1020 \pm 5^\circ C$ на Y_2BaCuO_5 и расплав оксидов бария и одновалентной меди с одновременной потерей кислорода:



При дальнейшем нагреве фаза 211 остаётся устойчивой до $1270^\circ C$, после чего подвергается перитектическому разложению:



В вакууме при $p(O_2) \approx 700$ Па полный перитектический распад происходит при более низкой температуре – $965 \pm 5^\circ C$ и ему предшествует, начиная с $925^\circ C$, частичное разложение фазы 123 по твердофазной реакции:



Последующий нагрев и выдержки при $950^\circ C$ приводят к постепенному увеличению содержания фазы Y_2BaCuO_5 и других продуктов разложения, однако исходная фаза $YBa_2Cu_3O_x$ не разлагается

полностью и остаётся преобладающей в смеси. Таким образом, реакция разложения не достигает равновесия - в соответствии с правилом фаз Гиббса, число конденсированных фаз четырёхкомпонентной системы, находящихся в равновесии с газовой средой в некотором интервале температур, не превышает трёх. Медленность протекания свидетельствует о диффузионном контроле реакции.

В то же время подъём температуры ещё на 20° – до 970°C приводит к полному и быстрому распаду фаз $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ и $\text{YBa}_3\text{Cu}_2\text{O}_y$ с образованием расплава. Распад фазы $\text{YBa}_3\text{Cu}_2\text{O}_y$ может быть представлен уравнением



На температуру разложения фазы Y_2BaCuO_5 при последующем

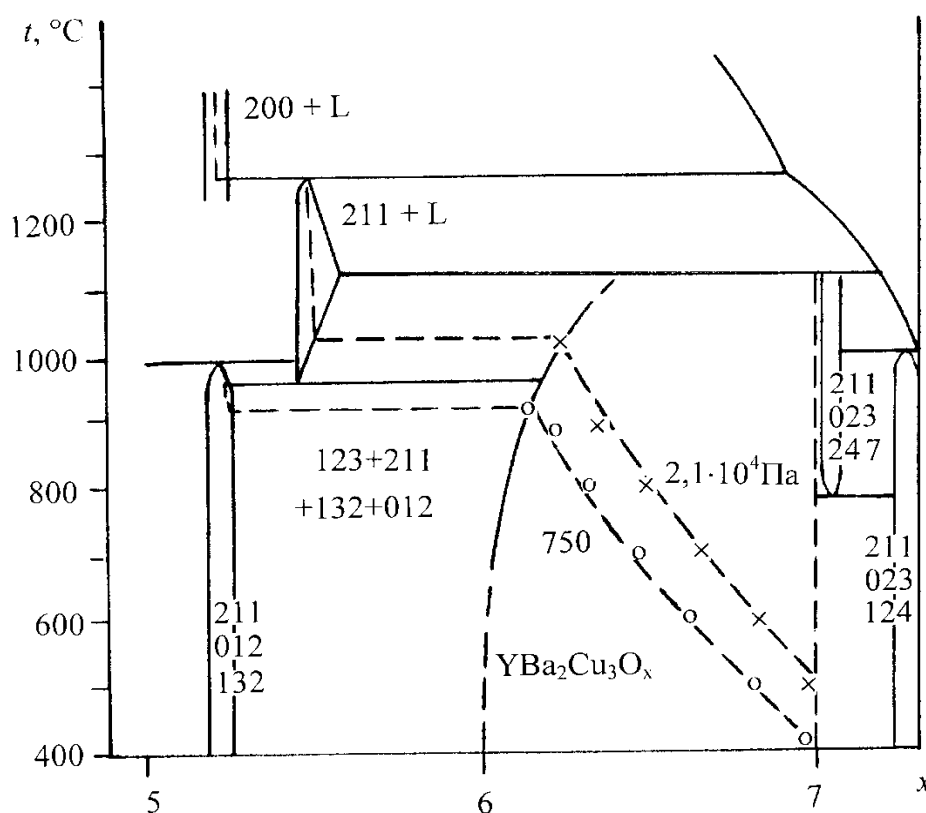


Рис. $T - x$ разрез фазовой диаграммы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. Пунктиром показаны изобары кислорода 750 и $2,1 \cdot 10^4$ Па. Наборы из трех цифр указывают мольное соотношение Y:Ba:Cu в оксидных фазах (123 = $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$).

нагревании (1270°C) понижение $p(\text{O}_2)$ практически не оказывает влияния.

Полученные результаты позволили уточнить фазовую диаграмму системы $\text{BaO} - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{CuO}$ в области температур $700 < T < 1250^\circ\text{C}$ и парциальных давлений кислорода $10 < P(\text{O}_2) < 10^5$ Па (рис.). На диаграмме показана высокотемпературная (низкокислородная) граница области гомогенности и изобары кислорода над фазой $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, а также фазовые поля продуктов ее распада и их границы.