

УДК 546.43'64'56 + 548.526

РАЗВИТИЕ РЕАКЦИОННОЙ ЗОНЫ В ПРОЦЕССАХ СИНТЕЗА ТВЕРДОФАЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В.В.Приседский, В.М.Виноградов, И.В. Мнускина, Е.И.Волкова
(Донецкий национальный технический университет)

Вивчено будову і розвиток реакційної зони в реакціях окиснення міді та синтезу купрату ітрію-барію. Фактори, що можуть призводити до прискорення або гальмування твердофазних реакцій синтезу, пов'язані з такими особливостями як фрагментація або розширення реакційної зони. Синтез надпровідникового купрату ітрію-барію можна значно прискорити застосуванням прекурсорів.

Твердофазные материалы, от классических конструкционных до функциональных компонентов электронной техники, во многом определяют возможности современного научно-технического прогресса. Их синтез обычно требует достаточно длительных операций, что связано с лимитированием скорости реакций диффузией. В свою очередь, длины диффузионных путей и скорость самого процесса диффузии определяются строением реакционной зоны.

Детальное понимание механизма развития реакционной зоны позволяет рекомендовать технологические приемы, значительно ускоряющие время синтеза, снижающие его температуру и потому дающие значительную экономию материальных и энергетических ресурсов. В качестве первого примера приведены результаты изучения строения и развития реакционной зоны в реакции окисления металлической меди [2].

Система $\text{Cu} - \text{O}$ может считаться классической в химии твердого тела. Данные разных авторов по кинетике высокотемпературного окисления меди до Cu_2O согласуются между собой, а также с результатами изучения электропроводности и диффузии радиоактивных меток. В то же время особенности более глубокого окисления меди до CuO выявлены хуже, и имеющиеся здесь результаты далеки от взаимного соответствия.

Результаты гравиметрического изучения кинетики окисления меди в изотермических условиях при 600, 700, 800 и 900°C представлены на рис.1 как зависимости среднего состава образцов CuO_x от времени. Весь температурный интервал исследований отвечает области существования CuO на фазовой диаграмме [1]. Неожиданным поэтому выглядит резкое замедление окисления

задолго до достижения равновесного состава ($x=1$). Так, при 900°C среднее содержание кислорода достигает значения $x=0,50$ за первые 38 ч отжига, затем за следующие 8 ч повышается до $x = 0,54$ и лишь еще на 0,02 – до $x = 0,56$ за последующие 50 ч. Повышение температуры до 970°C и обжиг в течение 30 ч привели лишь к незначительному ($\Delta x < 0,01$) повышению степени окисленности образца. По данным РФА продукт окисления не содержал металлической меди и представлял собой смесь оксидов CuO и Cu_2O с преобладанием Cu_2O .

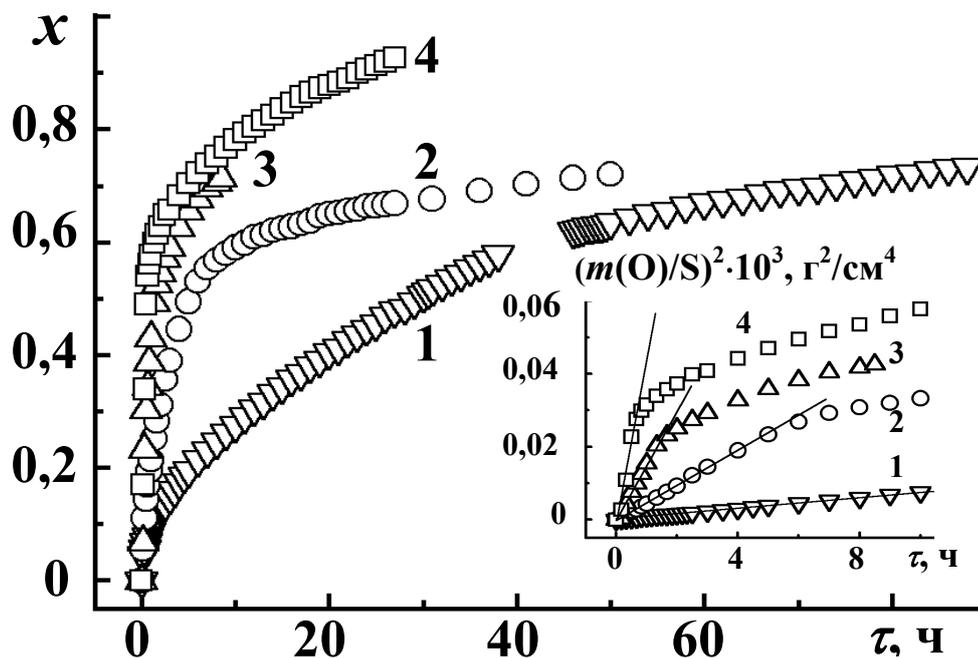


Рис.1. Кинетические кривые окисления медной фольги при температурах, $^{\circ}\text{C}$: 1 – 600; 2 – 700; 3 – 800; 4 – 900.

Микроскопические исследования показали, что во всех таких образцах металлическая фаза в центре образца не сохранялась – металлическая медь была окислена полностью. В то же время, несмотря на устойчивость двухфазного состояния в продуктах окисления проволочек, после растирания окалины в тонкий порошок образцы удавалось легко окислить до равновесной фазы CuO . Возможность быстрого доокисления окалины после ее измельчения указывает, что наблюдаемая устойчивость неравновесного двухфазного состояния связана со строением окисленного слоя.

Замедление скорости объясняется нерегулярным характером развития диффузионной реакционной зоны. В результате

параллельно протекающей рекристаллизации и увеличения диффузионного сопротивления оксида CuO слой продуктов окисления разбивается на многочисленные «очаги» фазы Cu_2O , окруженные плотными слоями рекристаллизованного CuO с низкой диффузионной проницаемостью. Подобная картина резко противоречит классической модели, по которой плоские слои CuO до Cu_2O совместно образуют слой окарины.

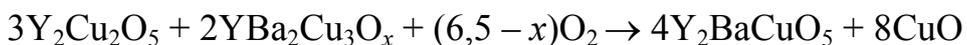
Способом, позволяющим избежать такого резкого торможения реакции, в данном случае является диспергирование окисляемого образца (так, чтобы размер зерен не превышал средний диаметр фрагментированных областей).

Другим примером служит установленная недавно возможность необычного развития диффузионной реакционной зоны при твердофазном синтезе купратов, приводящая к специфическому нерекристаллизованному расслоению зоны [4,5]. Это позволяет по-новому посмотреть на протекание взаимодействий в сложных купратных системах.

Строение и развитие диффузионной реакционной зоны при взаимодействии $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ с BaCuO_2 изучено в модельных условиях – на плоской поверхности контакта таблеток реагентов, составлявших диффузионную пару. Изотермические отжиги диффузионных пар, составленных из таблеток $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ и BaCuO_2 , проводили на воздухе в изотермических условиях при $900 - 980^\circ\text{C}$. По завершении изотермического отжига таблетки, составлявшие пару, разделяли и раскалывали на несколько фрагментов. Один из них использовали для послойного рентгенофазового анализа (РФА), другой – для получения микрофотографий слоя и изучения методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), а также локального рентгеноспектрального анализа.

Микроскопические наблюдения обнаруживают диффузионные слои на обеих таблетках пары: более плотный светлый и значительно более толстый на $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ и менее контрастный, плотный и тонкий – на таблетке BaCuO_2 . Удивление вызывает не только неожиданное направление преимущественного переноса, но и состав диффузионных слоев. Как следует из данных послойного РФА, самый толстый слой на стороне $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ вообще не содержит ожидаемых продуктов взаимодействия. Они находятся в значительно более тонком слое, остающемся на стороне BaCuO_2 , что соответствует и ожидаемому направлению диффузионного переноса в реакции. Неясной остается природа слоя на таблетке голубой фазы $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$.

Результаты локального рентгеноспектрального анализа – концентрационные профили Ba, Y и Cu, снятые при сканировании зоны электронным зондом вдоль направления реакционной диффузии, дают значительно более детальную информацию о строении и составе реакционной зоны. Они показывают, что вся диффузионная реакционная зона состоит из трех областей различного состава. Области I и II толщиной около 100 мкм каждая находятся на стороне BaCuO₂. Состав слоя I соответствует ожидаемому продукту взаимодействия YBa₂Cu₃O_x. Область II соответствует двухфазной смеси Y₂BaCuO₅ и CuO. Такая смесь может появиться в результате взаимодействия:



Состав области III, преобладающей части диффузионной зоны, не отвечает возможным продуктам взаимодействия в системе Y₂Cu₂O₅ – BaCuO₂. Она возникает в результате обычной (нереакционной) диффузии наиболее подвижного компонента CuO, образующегося на границе II – III и распространяющегося в обратном направлении – в сторону Y₂Cu₂O₅. В результате основная и наиболее плотная часть диффузионной зоны возникает как результат нерреакционного расслоения первоначальной реакционной зоны. Не встречая на границе с Y₂Cu₂O₅ реагента, способного связать его химически, подвижный CuO диффундирует из зоны в исходный купрат иттрия, заполняя его поры. Вместо реакционной диффузии мы в этом случае имеем дело с обычной диффузией в среде химически невзаимодействующих компонентов, которая приводит к расслоению первично образующейся реакционной зоны. Впервые возможность подобного нерреакционного расслоения в небинарных разрезах систем обнаружена в [3,4].

Установленный механизм развития реакционной зоны позволяет указать пути существенного ускорения синтеза сверхпроводникового купрата. Они предполагают, например, специальный подбор прекурсоров для заключительной стадии твердофазного синтеза, при котором исключалось бы нерреакционное расслоение зоны. Для этого составы реагентов в заключительной стадии синтеза должны находиться на истинно бинарном сечении реакционной системы. Учитывая фазовые соотношения в системе BaO – Y₂O₃ – CuO, предложено в качестве такого прекурсора использовать предварительно синтезированный бинарный оксид Y₂Ba₄O₇. Его выбор представляется оптимальным и с точки зрения стехиометрии, чтобы связать более медленные компоненты BaO и Y₂O₃ в необходимом молярном соотношении.

Синтез прекурсора $Y_2Ba_4O_7$ проводили по керамической технологии из $BaCO_3$ и Y_2O_3 путем обжига при $950^\circ C$ 3 ч и $1120^\circ C$ 4 ч. Затем прекурсор $Y_2Ba_4O_7$ смешивали с CuO в стехиометрическом молярном соотношении 1:6, прессовали брикеты диаметром 15 и толщиной 4–5 мм, помещали их в нагретую печь и извлекали после заданного времени выдержки. Показано, что уже при 5 мин (!) обжига при $880^\circ C$ образуется практически однофазный сверхпроводник $YBa_2Cu_3O_x$, который после обычного для ВТСП окисления при $T \approx 400^\circ C$ проявляет сверхпроводимость с $T_c \geq 90$ К.

Увеличение времени обжига при $880^\circ C$ приводит к возрастанию содержания примесей в реакционной смеси. Это также связано с нереакционным расслоением при взаимодействии $YBa_2Cu_3O_x$ с такими фазами как $Y_2Cu_2O_5$, которые могут появиться в шихте как локальные неоднородности. При неудовлетворительном синтезе прекурсора (не полной однофазности синтезированного $Y_2Ba_4O_7$) в шихте возможно значительное содержание купрата бария, которое медленно уменьшается с увеличением времени синтеза.

Таким образом, для использования преимуществ ускоренного синтеза требуются прецизионное технологическое оборудование, строгое выполнение оптимального режима и качественное сырье. С другой стороны, полученные результаты позволяют в полной мере оценить, насколько сильное влияние может оказать изучаемое расслоение реакционной диффузионной зоны на протекание твердофазного синтеза в многокомпонентной системе.

Литература

1. Третьяков Ю.Д. Химия нестехиометрических окислов. М.: Московский университет. 1974. С. 364.
2. Prisedsky V.V., Vinogradov V.M. Fragmentation of diffusion zone in high-temperature oxidation of copper // J.Solid State Chem. – 2004. – **177**, No.11. – P.4258-4268.
3. Приседский В.В., Мнускина И.В. Расслоение диффузионной реакционной зоны при взаимодействии сложных купратов // Доклады РАН. – 2002. – **385**, №4. – С.509-512.
4. Приседский В.В., Мнускина И.В. Строение и развитие реакционной зоны при взаимодействии $YBa_2Cu_3O_x$ и $Y_2Cu_2O_5$ // Ж.неорган.химии. – 2003. – 48, №3. – С.357-362.