ДОНЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

МНУСКІНА ІРИНА ВАЛЕРІЇВНА

УДК 546.43’64’56+544.774+548.526

БУДОВА І РОЗВИТОК РЕАКЦІЙНОЇ ЗОНИ У ПРОЦЕСАХ СИНТЕЗУ НАДПРОВІДНИКОВИХ КУПРАТІВ

02.00.01 – неорганічна хімія

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Донецьк – 2005

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана у Донецькому національному технічному університеті Міністерства освіти і науки України, м. Донецьк

Науковий керівник: доктор хімічних наук, професор
Приседський Вадим Вікторович,
Донецький національний технічний університет,
завідувач кафедри загальної хімії, м. Донецьк

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор
Неділько Сергій Андрійович
Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
професор кафедри неорганічної хімії, м. Київ

доктор хімічних наук, професор
Александров Валерій Дмитрович
Донбаська національна академія будівництва і архитектури
завідувач кафедри фізики і фізичного матеріалознавства,
м. Макіївка

Провідна установа Український державний хіміко-технологічний університет Міністерства освіти і науки України, кафедра неорганічної хімії, м. Дніпропетровськ

Захист дисертації відбудеться 16 березня 2005 р. о 13.00 на засіданні спеціалізованої вченої ради К11.052.06 при Донецькому національному технічному університеті за адресою: 83000, м. Донецьк, вул. Артема, 58.

З дисертацією можна ознайомитись в бібліотеці Донецького національного технічного університету: 83000, м. Донецьк, вул. Артема 58, II учбовий корпус.

Автореферат розісланий 16 лютого 2005 р.

Вчений секретар спеціалізованої
вченої ради К11.052.06, к.х.н., доцент Волкова О.І.

ВСТУП

Актуальність теми. Властивості надпровідникової кераміки на основі барій-ітрій купрату вивчені досить добре. Однак незважаючи на детальні дослідження в цій області синтез надпровідникової фази $YBa_2Cu_3O_x$ і донині залишається досить тривалим і складним процесом, що супроводжується утворенням значної кількості проміжних фаз.

Для розробки технології одержання високотемпературних надпровідників на основі барій-ітрій купрату $YBa_2Cu_3O_x$ великий науковий і практичний інтерес становлять відомості про процеси фазоутворення, розвитку взаємодії при синтезі сполук у системі Y_2O_3 – BaO – CuO. У той же час, будова реакційної дифузійної зони в процесі реакцій, що протікають у системі Y – Ba – Cu – O, дотепер залишається мало дослідженою. Тому вивчення пов'язаних з цим питань є актуальним.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконувалася в рамках держтем: Д-8-01 “Нові аспекти фазової стабільності неорганічних матеріалів на основі складних оксидів”, Д-1-04 “Склад, будова і розвиток реакційної зони при твердофазному синтезі багатокомпонентних оксидних матеріалів” (Донецький національний технічний університет), що фінансуються фондом фундаментальних досліджень МОН України і координуються Радою з неорганічної хімії НАНУ.

Мета і задачі дослідження. Мета дисертаційної роботи полягає у вивченні будови і розвитку реакційної зони в процесах твердофазного синтезу барій-ітрій купратів.

Для досягнення цієї мети були поставлені наступні задачі:

- Уточнити умови синтезу надпровідникових купратів у порошкоподібних реакційних сумішах з наявних в Україні видів сировини.
- Розробити методики вивчення реакцій синтезу в модельних умовах.
- Вивчити фазовий склад продуктів, розподіл і концентраційні профілі компонентів у реакційних дифузійних зонах.
- Вивчити динаміку розвитку реакційної зони в процесі твердофазної взаємодії.
- Установити механізми твердофазних реакцій при синтезі надпровідникових купратів у системі BaO – Y_2O_3 – CuO.
- На основі отриманих даних про механізм реакцій вивчити можливість оптимізації синтезу надпровідникових купратів.

Об'єкт дослідження – реакції твердофазного синтезу складних оксидів, що контролюються дифузією.

Предмет дослідження – будова і розвиток реакційної зони в процесах твердофазного синтезу барій-ітрій купратів.

Методи дослідження, що використані в роботі: метод рентгенографічного аналізу (РФА), оптичної і скануючої електронної мікроскопії; термогравіметричний аналіз; метод дифузійних пар; хімічний і локальний електронно-зондовий аналіз.

Наукова новизна отриманих результатів полягає в наступному:

- Вперше в модельних умовах вивчена будова реакційної зони, фазовий склад, розподіл компонентів у дев'ятьох системах: Y_2O_3–CuO, Y_2O_3–$BaCuO_2$, Y_2O_3–Y_2BaCuO_5, CuO–$BaCuO_2$, $BaCuO_2$–$Y_2Cu_2O_5$, $BaCuO_2$–Y_2BaCuO_5, $Y_2Cu_2O_5$–Y_2BaCuO_5, $Y_2Cu_2O_5$–$YBa_2Cu_3O_x$, $Y_2Ba_4O_7$–CuO. У двох з вивчених систем встановлено утворення надпровідникової фази $YBa_2Cu_3O_x$.
- Уперше вивчено локальний склад і отримані концентраційні профілі катіонів уздовж напрямку дифузії. На основі цих даних установлені напрямок і механізм дифузійного переносу іонів при твердофазній взаємодії.

- У небінарних розрізах системи виявлене незвичайне явище – нереакційне розшарування дифузійної зони, що супроводжується неконтрольованим виносом більш рухливого компонента CuO за межі реакційної зони і уповільнює швидкість синтезу однофазного кінцевого продукту взаємодії.
- Виявлена незвичайно висока швидкість утворення барій-ітрій купрату в системі $Y_2Ba_4O_7$–CuO, зв'язана з тим, що в цьому розрізі системи не діє механізм розпаду синтезованого потрійного оксиду, що пов'язаний з розшаруванням реакційної зони.
- На основі результатів вивчення протікання реакцій синтезу в модельних умовах пояснені особливості твердофазної взаємодії в реальних порошкоподібних сумішах.
- Розроблено новий метод синтезу барій-ітрій купрату $YBa_2Cu_3O_x$ із застосуванням прекурсору, що дозволяє значно знизити час синтезу і різко збільшити швидкість протікання процесу.

Практичне значення отриманих результатів. Отримані в роботі дані по будові і розвитку реакційної зони в процесі синтезу надпровідникових купратів складають основу для керованого синтезу матеріалів із заданими властивостями. Ці результати можуть бути використані для розробки технології одержання нових модифікованих матеріалів на основі барій-ітрій купратів.

Особистий внесок здобувача. Автором проаналізований значний обсяг вітчизняної і закордонної літератури. Самостійно виконаний синтез зразків, проведені експериментальні дослідження і їх обробка. Дослідження методами СЕМ та локального електронно-зондового аналізу виконані у Донецькому інституті чорних металів. Подальша обробка результатів проведена безпосередньо дисертантом. Формулювання мети і постановка задач, обговорення результатів досліждення і висновки зроблені разом з науковим керівником д.х.н., проф. Приседським В.В.

Апробація результатів дисертації. Основні результати роботи були представлені на 26-ій науково-технічній конференції студентів і аспірантів (м.Макіївка, 2000), Міжнародній науковій конференції “Химия и химическая технология” (м. Дніпропетровськ, 2000), Третій міжнародній конференції “Благородные и редкие металлы” (м. Донецьк, 2000), XV Українській конференції з неорганічної хімії за міжнародною участю (м. Київ, 2001), IX науковій конференції “Львівські хімічні читання – 2003” (м. Львів, 2003), II науково-практичій конференції “Донбас-2020: Наука і техніка – виробництву” (м. Донецьк, 2004), II Всеукраїнській конференції молодих вчених з актуальних питань хімії (м. Дніпропетровськ, 2004).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 6 статей у наукових журналах і 6 тез доповідей на наукових конференціях. Отриманий 1 патент на винахід.

Структура й обсяг дисертації. Дисертація складається з вступу, 3 розділів, висновків, списку використаних літературних джерел (144 найменування). Робота викладена на 149 сторінках, містить 58 рисунків і 28 таблиць.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ

У ***вступі*** обгрунтовується актуальність досліджень та сформульовано мету роботи, поставлено задачі, відображено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів.

У ***першому розділі*** дисертації приведений огляд літератури з питань структури ітрійвмісних високотемпературних надпровідників і фазових рівноваг у системі Y_2O_3–BaO–CuO. Узагальнені і проаналізовані дані по кінетиці реакцій синтезу барій-ітрій купрату, дифузійної рухливості в складних оксидах системи Y_2O_3–BaO–CuO. Показано, що літературні дані щодо розвитку взаємодії при синтезі сполук на основі барій-ітрій купрату

$YBa_2Cu_3O_x$ не носять систематичний характер. Відомості про будову реакційної дифузійної зони при взаємодії в системі Y–Ba–Cu–O практично відсутні.

В ***другому розділі*** розглянуті методики дослідження зразків, а також продуктів їхньої взаємодії. Напрямок дифузійного переносу при твердофазній взаємодії визначали методом контактного випалу дифузійних пар із гравіметричним контролем мас таблеток (Sartorius R 160P). Для визначення фазового складу досліджуваних зразків використовували метод рентгенографічного аналізу (дифрактометр ДРОН-3 на відфільтрованому Cu_α–випромінюванні). Для вивчення стадійності і температурних інтервалів протікання реакцій синтезу в порошкоподібних сумішах застосовували термогравіметричний аналіз (дериватограф системи Паулік, Паулік, Ердей) при швидкості нагрівання 10 град/хв. Мікроскопічні картини будови дифузійних шарів одержували методом оптичної (мікроскоп МІМ-8), а також скануючої електронної мікроскопії (JEOL JSM-T300). Для одержання інформації про елементний склад застосовували хімічний і локальний електронно-зондовий аналіз.

Третій розділ присвячений експериментальним дослідженням процесів синтезу оксидних надпровідників і обговоренню отриманих результатів.

У ***розділі 3.1*** методами ДТА, ТГ, ДТГ і РФА вивчені умови перебігу реакцій синтезу барій-ітрій купрату в порошкоподібних сумішах реагентів з використанням доступних в Україні видів сировини. Як вихідні компоненти використовували прості оксиди ітрію і купруму, а також барійвмісні компоненти – $BaCO_3$, BaO_2 і $Ba(NO_3)_2$. Установлено, що утворення фази $YBa_2Cu_3O_x$ у порошкоподібній суміші відбувається ступінчато, через ряд стадій, у ході яких утворюються проміжні сполуки. При використанні в якості барійвмісного компонента BaO_2 швидкість утворення цільового продукту підвищується. Однак його застосування утруднюється через його нестійкість по відношенню до CO_2 і H_2O. Використання $Ba(NO_3)_2$ також сприяє підвищенню швидкості синтезу, але ускладнюється появою розплаву при 580°C. У цілому, незалежно від типу барійвмісного компонента для одержання однофазного продукту, що відповідає складу $YBa_2Cu_3O_x$, потрібна термообробка при температурі вище 900°C з досить тривалими витримками (більш 20 годин) і проміжними перетираннями реакційної суміші.

Розділ 3.2 присвячений вивченню механізму розвитку реакційної зони при твердофазній взаємодії методом контактних відпалів дифузійних пар у модельних умовах – на плоскій поверхні контакту таблетованих реагентів. Для дослідження було обрано дев'ять дифузійних пар, склади яких підбирали виходячи з можливості одержання як цільового продукту – фази 123, так і проміжних фаз, що утворюються при взаємодії в досліджуваній системі. Ізотермічні відпали дифузійних пар проводили на повітрі в температурному інтервалі 850–1000°C.

Кінетика росту шару продукту реакції характеризується прямолінійними залежностями в параболічній системі координат Δm^2–τ (рис. 1 *а*, *б)*, що узгоджується з лімітуванням швидкості реакції дифузією через шар продукту.

По закінченні дифузійних відпалів таблетки зважували з метою визначення переважного напрямку переносу. З цією ж метою спостерігали положення шару продуктів відносно міченої поверхні, якою служила вільна поверхня більшої таблетки. Майже на всіх дифузійних парах одержували досить товсті шари продуктів (рис.2).

Рис.1. Кінетика росту плоского шару продукту реакції при взаємодії таблеток: $Y_2Cu_2O_5$–$BaCuO_2$ (*а*) і $Y_2Cu_2O_5$–$YBa_2Cu_3O_x$ (*б*). Температура, °С: 1 – 900, 2 – 950, 3 – 980, 4 – 940, 5 – 960.

Рис.2. Дифузійна реакційна зона при взаємодії Y_2O_3 – $BaCuO_2$ при 980°С (*а*) і $Y_2Cu_2O_5$ – $BaCuO_2$ при 900°С (*б)*.

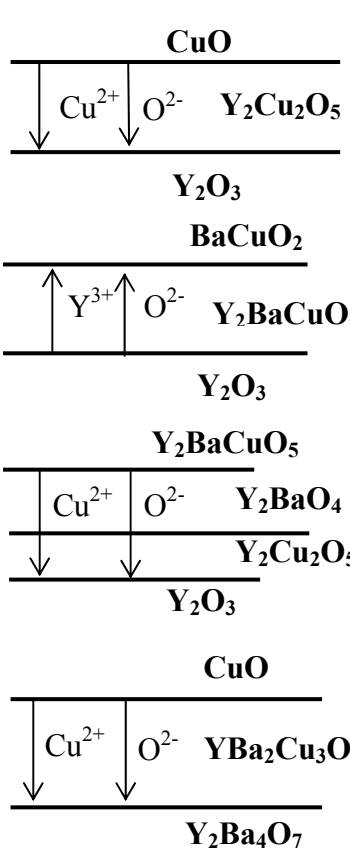
Фазовий склад у зоні взаємодії визначали РФА після зняття шару продукту з таблетки реагенту, що покривається (табл.1).

Таблиця 1

Фазовий склад продуктів реакції

Дифузійна пара	Реагент, що покривається	Фазовий склад шару продукту на поверхні реагенту, що покривається
Y_2O_3–CuO	Y_2O_3	$Y_2Cu_2O_5$
Y_2O_3–$BaCuO_2$	$BaCuO_2$	Y_2BaCuO_5
Y_2O_3–Y_2BaCuO_5	Y_2O_3	$Y_2Cu_2O_5$ (на стороніY_2O_3) і Y_2BaO_4 (на стороні Y_2BaCu_5)
CuO–$BaCuO_2$	Плавлення в зоні взаємодії	
$BaCuO_2$–Y_2BaCuO_5	Взаємодія не спостерігається	
$Y_2Cu_2O_5$–Y_2BaCuO_5	Взаємодія не спостерігається	
$Y_2Cu_2O_5$–$BaCuO_2$	$Y_2Cu_2O_5$	$Y_2Cu_2O_5$, $YBa_2Cu_3O_x$, Y_2BaCuO_5, CuO
$Y_2Ba_4O_7$–CuO	$Y_2Ba_4O_7$	$YBa_2Cu_3O_x$

З даних по складу зони взаємодії і зміні мас таблеток виведені схеми іонного переносу при твердофазній взаємодії в досліджуваних системах, а також рівняння хімічних перетворень на фазових границях (рис.3).



а

$2CuO \rightarrow 2\,Cu^{2+} + 2\,O^{2-}$

$Y_2O_3+2Cu^{2+}+2O^{2-}=Y_2Cu_2O_5$

б

$BaCuO_2+2Y^{3+}+3O^{2-}=Y_2BaCuO_5$

$Y_2O_3 \rightarrow 2Y^{3+}+3O^{2-}$

в

$2mY_2BaCuO_5 \rightarrow 2mY_2BaO_4+CuO+(2m-1)Cu^{2+}+ + (2m-1)O^{2-}$

$(m-0{,}5)Y_2O_3+(2m-1)Cu^{2+}+(2m-1)O^{2-}= =(m-0{,}5)Y_2Cu_2O_5$

г

$3CuO \rightarrow 3Cu^{2+} + 3O^{2-}$

$0{,}5Y_2Ba_4O_7+3Cu^{2+}+3O^{2-} = YBa_2Cu_3O_{6,5}$

Рис. 3. Схеми дифузійного переносу при твердофазній взаємодії в системах: *а* - Y_2O_3 – CuO; *б* - Y_2O_3 – $BaCuO_2$; *в* - Y_2O_3 – Y_2BaCuO_5; *г* - $Y_2Ba_4O_7$–CuO.

З усіх дифузійних пар тільки в двох утворюється сполука $YBa_2Cu_3O_x$. Однак кількість і швидкість утворення цільового продукту в цих двох системах досить різні. Так, при відпалі дифузійної пари $Y_2Ba_4O_7$ – CuO взаємодія відбувається з незвичайно великою швидкістю: уже за 20 годин при 880°С утворюється шар однофазного купрату $YBa_2Cu_3O_x$ товщиною близько 2 мм.

Викликав подив несподіваний напрямок дифузійного переносу, визначений за даними зміни мас таблеток при взаємодії $Y_2Cu_2O_5$ і $BaCuO_2$. У шарі продуктів взаємодії замість очікуваної фази $YBa_2Cu_3O_x$ виявляється складна суміш фаз, що включає і вихідний продукт $Y_2Cu_2O_5$.

Більш детальний пошаровий РФА продуктів взаємодії $Y_2Cu_2O_5$ і $BaCuO_2$ показав, що основна частина шару на стороні $Y_2Cu_2O_5$ узагалі не містить очікуваного продукту (табл.2). Крім вихідної речовини $Y_2Cu_2O_5$ у цій частині шару виявляється також купрум (II) оксид. Очікуваний продукт $YBa_2Cu_3O_x$ знайдений у вигляді тонких шарів на боці $BaCuO_2$, а також у суміші з Y_2BaCuO_5 на зовнішній частині шару на $Y_2Cu_2O_5$ (табл.2).

Таблиця 2

Пошаровий склад продуктів дифузії на компонентах дифузійної пари $Y_2Cu_2O_5$ – $BaCuO_2$ при 980°С (58 годин) за даними РФА

Шар продукту на компоненті	Товщина шару, узятого для аналізу (мкм)	Склад шару
$Y_2Cu_2O_5$	100 – 1000	$Y_2Cu_2O_5$, CuO
$Y_2Cu_2O_5$	0 – 100	Y_2BaCuO_5, $YBa_2Cu_3O_x$
$BaCuO_2$	0 – 30	$YBa_2Cu_3O_x$

Настільки несподіваний характер розвитку реакційної зони при взаємодії $Y_2Cu_2O_5$ і $BaCuO_2$ приводить до думки про можливість взаємодії вже утвореного у зоні цільового продукту з одним із реагентів $Y_2Cu_2O_5$. Цей висновок вимагає спеціального вивчення взаємодії в цій системі.

У ***розділі 3.3*** методами РФА, СЕМ і локального електронно-зондового аналізу вивчений розвиток дифузійної зони при взаємодії вже синтезованої фази 123 з надлишком $Y_2Cu_2O_5$.

При сумарних часах відпалу до 60 годин у температурному інтервалі 900–980°С одержували шари продуктів товщиною до 2 мм (рис.4).

Рис. 4. Фотографії (збільшення ×7) фрагментів сколу (*а* – шар угорі) і шліфа (*б* – шар унизу) компонента, що покривається, пари $Y_2Cu_2O_5$ – $YBa_2Cu_3O_x$ разом з дифузійним шаром продуктів взаємодії*; в* – схема розташування шару відносно вільної поверхні $Y_2Cu_2O_5$.

У цілому отримані результати РФА при вивченні системи $Y_2Cu_2O_5$ – $YBa_2Cu_3O_x$ (табл.3) відповідають наступному рівнянню взаємодії:

$$1{,}5Y_2Cu_2O_5 + YBa_2Cu_3O_x + (6{,}5 - x)/2O_2 = 2Y_2BaCuO_5 + 4CuO \qquad (1)$$

і узгоджуються з відомими даними по фазовим співвідношенням у системі BaO – Y_2O_3 – CuO.

Таблиця 3

Напрямок переносу і фазовий склад дифузійного шару

Дифузійна пара	Напрямок переносу, що спостерігається	Частина дифузійного шару (мкм)	Фазовий склад
$Y_2Cu_2O_5$–$YBa_2Cu_3O_x$	$Y_2Cu_2O_5$	0 – 200	Y_2BaCuO_5, $YBa_2Cu_3O_x$
		200 –1450	$Y_2Cu_2O_5$, CuO (мало)

Але несподіваним виявився переважний напрямок дифузійного переносу і той факт, що більша частина щільного дифузійного шару, що утворюється при реакції, містить вихідний реагент у суміші з CuO.

На мікрофотографіях СЕМ (рис.5) видно, що шар продуктів на боці $Y_2Cu_2O_5$ виглядає світлим у відбитих електронах і більш щільним,порівняно з зернистою структурою вихідного $Y_2Cu_2O_5$ у лівій частині знімка.

Рис. 5. Мікрофотографії шару продуктів у системі $Y_2Cu_2O_5$ – $YBa_2Cu_3O_x$ при збільшенні 50 ВЕІ (*а*) і 2000 ВЕІ(*б)*.

Концентраційні профілі Ітрію, Купруму і Барію, зняті при скануванні уздовж напрямку реакційної дифузії, показані на рис.6.

Рис. 6. Концентраційні криві Y, Cu і Ba уздовж напрямку реакційної дифузії при взаємодії $Y_2Cu_2O_5$ – $YBa_2Cu_3O_x$. I – $YBa_2Cu_3O_x$, II – Y_2BaCuO_5 + CuO, III – $Y_2Cu_2O_5$ + CuO.

Зіставленням співвідношення інтенсивностей профілей з рентгенівськими спектрами еталонів визначено фазовий склад на різних ділянках уздовж сліду сканування, який підтверджено також результатами локальних аналізів в окремих точках шліфів (рис.7).

Рис. 7. Енергодисперсні спектри локального електронно-зондового аналізу, що виявляють окремі зерна фаз Y_2BaCuO_5 (*а*) і $Y_2Cu_2O_5$ (*б)*.

З такої розшифровки даних випливає, що приблизно 100 мкм по ширині на зовнішньому боці шару (I) займає вихідний реагент $YBa_2Cu_3O_x$. Далі йде ділянка приблизно такої ж ширини, що містить суміш Y_2BaCuO_5 і CuO (II) – очікувані продукти взаємодії. Всю іншу, основну частину (III) протяжного щільного шару, що утворився, займають не продукти взаємодії, а вихідний реагент $Y_2Cu_2O_5$ у суміші з CuO.

Результати досліджень дозволили прийти до наступної схеми будови і розвитку реакційної зони (рис.8).

Рис. 8. Схема будови і розвитку реакційної зони.

Взаємодія $Y_2Cu_2O_5$ з $YBa_2Cu_3O_x$ починається на поверхні поділу вихідних реагентів з утворенням шару продуктів взаємодії Y_2BaCuO_5 і CuO. Надалі протікання реакції контролюється дифузією через шар продуктів. Унаслідок рівності молярних часток CuO у вихідних реагентах для перебігу реакції досить переносу з боку $Y_2Cu_2O_5$ тільки Y_2O_3. Такий перенос можливий за рахунок дифузії обох іонних компонентів ітрій оксиду: Y^{2+} і O^{2-}, що можна представити наступною схемою (тут під шаром розуміється саме зона продуктів Y_2BaCuO_5 і CuO, а не весь компактний шар, що спостерігається):

Межа: шар– $Y_2Cu_2O_5$ $\quad 1{,}5\ Y_2Cu_2O_5 = 3CuO + 3\ Y^{3+} + 2{,}25\ O_2 + 9\ \bar{e}$

Дифузія через шар $\quad YBa_2Cu_3O_x \mid$ шар Y_2BaCuO_5 + CuO $\Leftarrow 3\ Y^{3+} \Leftarrow 9\ \bar{e} \mid Y_2Cu_2O_5$

Межа: $YBa_2Cu_3O_x$–шар $\quad YBa_2Cu_3O_x + 3\ Y^{3+} + 9\ \bar{e} + (11\text{-}x)/2\ O_2 = 2Y_2BaCuO_5 + CuO$

Такий напрямок переносу узгоджується зі співвідношенням іонних радіусів Y^{3+} і Ba^{2+}. І саме він випливає з положення цього шару відносно міченої вихідної поверхні поділу, яке спостерігається експериментально (зміщення убік $YBa_2Cu_3O_x$). Це пояснює, чому лише невелика частина щільного шару відносно вільної вихідної поверхні зміщена убік $YBa_2Cu_3O_x$ (рис.4*в*) – це саме та частина, що приблизно відповідає товщині двофазового шару продуктів. Унаслідок зменшення об'єму при протіканні реакції в шарі продуктів розвивається додаткова пористість, що і виявляється при електронно-мікроскопічних дослідженнях.

Утворення в реакційній зоні вільного купрум (II) оксиду створює градієнт концентрації по цьому компоненту. Градієнт концентрації призводить до дифузії CuO убік $Y_2Cu_2O_5$. Така дифузія продовжується необмежено, тому що CuO не зустрічає зі цього боку (на відміну від протилежної фазової границі) компонента, що міг би його зв'язати хімічно і перешкодити виходу з реакційної зони. Таким чином, замість реакційної дифузії ми маємо справу зі звичайною дифузією під дією різниці концентрацій у середовищі хімічно невзаємодіючих компонентів. Утворення більшої частини (III) компактного шару пояснюється саме цим явищем.

На межі $YBa_2Cu_3O_x$ – шар продуктів установлюється локальна рівновага між двома купрумвмісними фазами. Отже, незважаючи на різницю у концентраціях, тут немає градієнта хімічного потенціалу і, тим самим, рушійної сили для дифузії CuO убік $YBa_2Cu_3O_x$.

Динамічний характер рівноваги пов'язаний зі співіснуванням зародків як Y_2BaCuO_5, так і $YBa_2Cu_3O_x$, що може при невеликих коливаннях температури приводити до локальних зміщень рівноваги реакції в обидва боки:

$$2Y_2BaCuO_5 + 4CuO \leftrightarrow 1{,}5Y_2Cu_2O_5 + YBa_2Cu_3O_{6,5}$$

У результаті зникають колишні і з'являються нові, перекристалізовані зерна $YBa_2Cu_3O_x$, що закріплюються в зовнішній частині компактного шару (рис. 8.).

Дифузійний "відхід" купрум (II) оксиду з початкового шару суміші продуктів приводить до подальшого скорочення об'єму цього шару і деякому зсуву межі шар – $Y_2Cu_2O_5$ убік $Y_2Cu_2O_5$ відносно міченої поверхні. Це підсилює ілюзію однобічного дифузійного переносу в цьому напрямку.

Купрум (II) оксид заповнює пори в полікристалічному ітрій купраті (загальна пористість $Y_2Cu_2O_5$ складає ~3% по об'єму) і створює надзвичайно щільний шар (рис.5*а*), що спостерігається мікроскопічно. Його структура нагадує ущільнення за рахунок часткового плавлення. Такий механізм утворення щільного шару пояснює і неправильну форму його межі з ітрій купратом (рис. 5*а*). Дифузія CuO продовжується і через межу щільного шару, але тут його концентрація ще недостатня для повного заповнення пор.

У результаті більша частина шару являє собою вихідний реагент – ітрій купрат, ущільнений за рахунок дифузійного проникнення в його пори і межкристалитні межі купрум (II) оксиду. Розглянуте явище пов'язане з високою дифузійною рухливістю CuO у порівнянні з іншими компонентами системи.

Незвичайність розвитку дифузійної реакційної зони в системі $Y_2Cu_2O_5$ –$YBa_2Cu_3O_x$ полягає в просторовому розшаруванні продуктів реакції Y_2BaCuO_5 і CuO. Напрямки власне реакційної дифузії компонентів Y_2O_3 і нереакційної дифузії найбільш рухливого продукту CuO протилежні. Подібне явище може спостерігатися тільки в небінарних розрізах багатокомпонентних систем.

Таким чином, у системі $Y_2Cu_2O_5$ – $YBa_2Cu_3O_x$ виявлений досить незвичайний характер розвитку дифузійної реакційної зони, що полягає в просторовому розшаруванні продуктів реакції Y_2BaCuO_5 і CuO. Цей ефект має важливе значення для перебігу реакцій синтезу багатокомпонентного оксидного надпровідника $YBa_2Cu_3O_x$, тому що він приводить

до зміщення процесів у реакційній зоні убік розкладу вже синтезованого цільового продукту.

У зв'язку з виявленою можливістю розкладу цільового продукту в результаті його взаємодії з іншими проміжними продуктами був більш детально вивчений розвиток реакційної зони при взаємодії $BaCuO_2$ і $Y_2Cu_2O_5$ методами СЕМ і локального електронно-зондового аналізу. Отримані дані цілком узгоджуються з результатами, отриманими при вивченні взаємодії $Y_2Cu_2O_5$ – $YBa_2Cu_3O_x$. Для дослідженої пари $BaCuO_2$ – $Y_2Cu_2O_5$ виведено схему будови і розвитку дифузійної зони, що утворилась (рис. 9).

Сумарне рівняння реакцій на поверхнях поділу:

$$2BaCuO_2 + 2Y_2Cu_2O_5 = 2Y_2BaCuO_5 + 4CuO$$

показує, що в результаті дифузійного відтоку купрум (II) оксиду з реакційної зони цільовий продукт, що вже утворився – купрат $YBa_2Cu_3O_x$ розкладається по реакції (1) до Y_2BaCuO_5. Такий зсув рівноваг реакцій стає можливим саме внаслідок нереакційного розшарування зони продуктів, необхідною передумовою якого є небінарність розрізу $YBa_2Cu_3O_x$ – $Y_2Cu_2O_5$.

Рис. 9. Схема взаємодії на плоскій поверхні поділу $Y_2Cu_2O_5$ і $BaCuO_2$: *а* – будова реакційної зони на початку взаємодії; *б* – весь об'єм $Y_2Cu_2O_5$ ущільнюється дифузійним потоком CuO з реакційної зони; *в* – шар $YBa_2Cu_3O_x$ розростається до повної витрати Y_2BaCuO_5.

Подальший дифузійний відтік CuO із зони продовжується до повного заповнення межкристалітного простору $Y_2Cu_2O_5$ (рис. 9*в)*. Після цього починається ріст шару цільового купрату $YBa_2Cu_3O_x$ (рис. 9*г)*, що продовжується до повного вичерпання зеленої фази, але вже по реакції:

$$2Y_2BaCuO_5 + 6BaCuO_2 + 4CuO \rightarrow 4YBa_2Cu_3O_{6,5}$$

Обговорюване явище є однією з причин кінетичної нестійкості багатокомпонентних фаз відносно їхніх компонентів. Досить невеликої локальної неоднорідності у надпровідниковому оксиді $YBa_2Cu_3O_x$, декількох невеликих кристалітів Y_2BaCuO_5, щоб викликати могутній дифузійний відтік купрум (II) оксиду з кристалітів уже синтезованої надпровідникової фази і надовго загальмувати остаточну гомогенізацію продукту відповідно до рівноважної діаграми стану.

Отримані результати дозволяють повною мірою оцінити, наскільки сильно може позначитися несприятливий вплив досліджуваного розшарування реакційної зони на гальмування твердофазного синтезу в багатокомпонентних системах і, у той же час, намітити шляхи усунення цього небажаного явища.

Розділ 3.4 присвячений вивченню можливості проведення прискореного синтезу складних купратів. Були перевірені можливість і характер прояву виявленого ефекту в порошкоподібних реакційних сумішах у процесі синтезу надпровідникового барій-ітрій купрату $YBa_2Cu_3O_x$ за керамічною технологією при малих часах випалу: 5, 35, 60 і 260 хвилин.

По отриманим дифрактограмам продуктів взаємодії $BaCO_3$, Y_2O_3 і CuO була побудована діаграма, що відображає динаміку росту фаз у процесі синтезу $YBa_2Cu_3O_x$ (рис. 10).

Рис. 10. Діаграма росту фаз у порошкоподібній суміші Y_2O_3 + $BaCO_3$ + CuO при 900°С при різних часах відпалу.

У порошкоподібній суміші спостерігається взаємодія вже синтезованого купрату з проміжним продуктом по реакції:

$$2\ YBa_2Cu_3O_{6,5} + 3\ Y_2Cu_2O_5 \rightarrow 4\ Y_2BaCuO_5 + 8\ CuO$$

так само, як це спостерігалося і при взаємодії компактованих реагентів.

Установлений механізм розвитку реакційної зони дозволив указати шляхи істотного прискорення синтезу надпровідникового купрату. Ефективним може бути, наприклад, оптимальний вибір прекурсорів для заключної стадії твердофазного синтезу, при якому виключається нереакційне дифузійне розшарування зони.

З огляду на фазові співвідношення в системі $BaO – Y_2O_3 – CuO$, а також результати дослідів з компактованими реагентами вивчена можливість використання, як прекурсора попередньо синтезованого бінарного оксиду $Y_2Ba_4O_7$. Такий вибір виглядає тим більше природним, що установлено високу швидкість утворення барій-ітрій купрату при взаємодії $Y_2Ba_4O_7$ з CuO.

У результаті підбора умов синтезу практично однофазний оксид $Y_2Ba_4O_7$ удалося одержати після 4 годин випалу при температурі 1130°С з наступним загартуванням зразків на повітрі.

Синтез надпровідникового барій-ітрій купрату з використанням попередньо синтезованого прекурсору і CuO проводили по стандартній керамічній технології при заданому часі витримки й в інтервалі температур 850 – 930°С.

Діаграма зміни фазового складу в суміші купрум (II) оксиду з прекурсором в залежності від часу обробки при 880°С представлена на рис.11 (за даними РФА).

Рис. 11. Діаграма зміни кількості фаз при синтезі $YBa_2Cu_3O_x$ у суміші $Y_2Ba_4O_7$ + 6CuO при 880°С.

Надпровідниковий оксид, що утворюється протягом перших п'яти хвилин синтезу, з таким змістом ненадпровідникових домішок (менш 5%) може застосовуватися, наприклад, для виготовлення екранів електромагнітного випромінювання.

Подальше збільшення тривалості термообробки приводить до подальшого росту домішкових фаз Y_2BaCuO_5 і CuO, що є продуктами розкладання основної надпровідникової фази 123. Це зв'язано, видимо, з розглянутим раніше нереакційним розшаруванням при взаємодії $YBa_2Cu_3O_x$ з такими фазами як $Y_2Cu_2O_5$, що можуть з'явитися в цій шихті як локальні неоднорідності. Утворення невеликої кількості фази $Y_2Cu_2O_5$ при взаємодії з продуктом реакції і дає фазу Y_2BaCuO_5.

Отримані результати дозволяють повною мірою оцінити, наскільки сильно може вплинути досліджуване розшарування реакційної дифузійної зони на протікання твердофазного синтезу в багатокомпонентній системі.

ВИСНОВКИ

1. За допомогою рентгенофазового, диференційно-термічного і хімічного аналізів уточнені оптимальні умови синтезу надпровідникового барій-ітрій купрату $YBa_2Cu_3O_x$ у порошкоподібних сумішах реагентів, складених із сировинних компонентів, що є в Україні. З метою можливого розширення сировинної бази одержання оксидних надпровідників вивчений вплив різних видів барійвмісних компонентів (карбонат, пероксид, нітрат) на синтез барій-ітрій купрату.
2. Вивчено перебіг твердофазної взаємодії в модельних умовах – на плоскій поверхні поділу компактованих простих і складних оксидних компонентів у дев'ятьох системах: $Y_2O_3–CuO$, $Y_2O_3–BaCuO_2$, $Y_2O_3–Y_2BaCuO_5$, $CuO–BaCuO_2$, $BaCuO_2–Y_2Cu_2O_5$, $BaCuO_2–Y_2BaCuO_5$, $Y_2Cu_2O_5–Y_2BaCuO_5$, $Y_2Cu_2O_5–YBa_2Cu_3O_x$, $Y_2Ba_4O_7–CuO$.

Визначено умови синтезу (температурно-часові режими відпалів, умови гарячого пресування) зразків для складання дифузійних пар при вивченні взаємодій у модельних умовах.

3. Уперше встановлена будова і визначений фазовий склад продуктів у реакційних зонах при взаємодіях на плоскій поверхні поділу в зазначених системах. У цих умовах надпровідниковий купрат $YBa_2Cu_3O_x$ утворюється в двох системах $BaCuO_2 – Y_2Cu_2O_5$ і $Y_2Ba_4O_7 – CuO$. Однак, вихід і швидкість його утворення вкрай різні – вони набагато нижче в першій із зазначених систем, у якій виявляються також проміжні продукти Y_2BaCuO_5 і CuO.
4. Визначено напрямки переважного дифузійного переносу в досліджуваних системах. Складено схеми іонного переносу при твердофазній взаємодії в різних розрізах системи $BaO – Y_2O_3 – CuO$, а також рівняння хімічних перетворень на поверхнях поділу фаз.
5. У системі $BaCuO_2 – Y_2Cu_2O_5$ виявлений несподіваний ефект: розпад потрійного оксиду – барій-ітрій купрату 123, що вже утворився, на купрат з меншим вмістом купруму і CuO у результаті переносу більш рухливого компонента CuO за межі реакційної зони. Цей ефект – розшарування реакційної дифузійної зони – приводить до значного уповільнення кінцевого синтезу багатокомпонентного цільового продукту.
6. Для вивчення розвитку реакційної зони в умовах її розшарування методом скануючої електронної мікроскопії отримані профілі розподілу Купруму, Барію і Ітрію уздовж напрямку реакційної дифузії в системах: $Y_2Cu_2O_5 – YBa_2Cu_3O_x$, $Y_2Cu_2O_5 – BaCuO_2$. Установлено, що найшвидше дифундують іони Купруму і Ітрію, і лише потім іони Барію, що є причиною розшарування реакційної зони і різкого уповільнення синтезу однофазного надпровідникового оксиду.
7. Розроблений і запатентований метод прискореного синтезу високотемпературного надпровідника складу $YBa_2Cu_3O_x$ з використанням прекурсору $Y_2Ba_4O_7$, що дозволяє значно знизити час синтезу і різко збільшити швидкість протікання процесу.

СПИСОК РОБІТ, ОПУБЛІКОВАНИХ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Приседский В.В., Мнускина И.В. Расслоение диффузионной реакционной зоны при взаимодействии сложных купратов // Доклады РАН. – 2002. – Т. 385, № 4. – С. 509-512.
2. Приседский В.В., Мнускина И.В. Строение и развитие реакционной зоны при взаимодействии $YBa_2Cu_3O_x$ и $Y_2Cu_2O_5$ // ЖНХ. – 2003. – Т. 48, № 3. – С. 357-362.
3. Приседский В.В., Мнускина И.В., Волкова Е.И. Особенности развития реакционной зоны и ускоренный синтез сложных купратов // Украинский химический журнал. – 2004. – Т.70, № 11. – С. 41-47.
4. Приседский В.В., Мнускина И.В., Волкова Е.И. Механизм развития реакционной зоны в твердофазных взаимодействиях в системе BaO - Y_2O_3 - CuO // Вопросы химии и химической технологии. - 2000. -№1. -С. 81-83.
5. Приседский В.В., Волкова Е.И., Мнускина И.В. Изучение взаимодействия в системе BaO - Y_2O_3 - CuO методом контактных отжигов // В сб.: Труды ДонГТУ.Сер.: Химия и химическая технология. Вып.13, ДонГТУ, 2000. - С.80-84.
6. Мнускина И.В., Приседский В.В., Волкова Е.И. Диффузионный механизм реакций твердофазного синтеза купратов иттрия и бария // В сб.: Благородные и редкие металлы (Сб. информационных материалов Третьей Международной конференции "БРМ-2000"). - Донецк: ДонГТУ. - 2000. - С.405.
7. Приседский В.В., Мнускина И.В. Расслоение диффузионной реакционной зоны при взаимодействии $Y_2Cu_2O_5$ и $YBa_2Cu_3O_x$ // Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія. –2002. – Вип.44.– С.16-26.

8. Приседський В.В., Мнускіна І.В. Спосіб одержання високотемпературного керамічного надпровідника складу $Ba_2YCu_3O_{7-\delta}$. Патент України, заява № 2002097461, Деклараційний патент на винахід, 15.04.2003. Бюл.№4.
9. Мнускіна І., Приседський В.В. Особливості розвитку реакційної зони і шляхи прискореного синтезу надпровідникових купратів // IX наукова конференція "Львівські хімічні читання – 2003". Тези доповідей. Львів: Львівський національний університет, 2003. С. Н30.
10. Приседский В.В., Мнускина И.В., Волкова Е.И., Марчук С.И. Интенсификация процессов твердофазного синтеза материалов для электронной техники // Материалы II научно-практической конференции "Донбас-2020: Наука і техніка – виробництву", 2004. – С. 450-454.
11. Панфилов О.А., Приседский В.В., Мнускина И.В. Механизм развития реакционной зоны при твердофазном взаимодействии $Y_2Cu_2O_5$ – $YBa_2Cu_3O_x$ // Вісник Донбаської Державної Академії будівництва і архітектури (Зб. наукових праць 26-ої науково-технічної конференції студентів). – 2000. – Вип. 2000-4(24). –С. 59-60.
12. Приседский В.В., Мнускина И.В. Строение и развитие реакционной зоны при взаимодействиях $Y_2Cu_2O_5$ – $BaCuO_2$ и Y_2BaCuO_5 – $BaCuO_2$ // XV Українська конференція з неорганічної хімії за міжнародною участю. Тези доповідей. Київ: "Київський університет", 2001. С.199.
13. Мнускина И.В. Диффузионные процессы при твердофазном взаимодействии $Y_2Cu_2O_5$ и $BaCuO_2$ // II Всеукраїнська конференція молодих вчених з актуальних питань хімії. Тези доповідей. Дніпропетровськ: Дніпропетровський національний університет, 2004. С.113.

Особистий внесок дисертанта у друкованих працях:

[1–3, 6, 12, 13] – самостійне проведення екпериментальних досліджень, опрацювання експериментальних даних; визначення фазового складу досліджуваних зразків і продуктів взаємодії методом РФА; безпосередня участь в отримані експериментальних даних методом СЕМ і локального електронно-зондового аналізу; установлення будови і фазового складу продуктів у реакційних зонах досліджуваних зразків.

[4, 5, 7–11] – проведення експериментальних досліджень; визначення стадійності і температурних інтервалів протікання реакцій синтезу в порошкоподібних сумішах методами ДТА і ТГ; установлення умов синтезу зразків для складання дифузійних пар методом РФА.

АНОТАЦІЯ

Мнускіна І.В. Будова і розвиток реакційної зони в процесах синтезу надпровідникових купратів. Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія. – Донецький національний технічний університет, Донецьк, 2004.

Дисертація присвячена вивченню твердофазних взаємодій в процесі синтезу високотемпературних надпровідникових оксидів складу $YBa_2Cu_3O_x$. Експериментально вивчено перебіг твердофазної взаємодії в модельних умовах – на плоскій поверхні поділу компактованих компонентів у дев'ятьох системах: Y_2O_3 – CuO, Y_2O_3 – $BaCuO_2$, Y_2O_3 – Y_2BaCuO_5, CuO – $BaCuO_2$, $BaCuO_2$ – $Y_2Cu_2O_5$, $BaCuO_2$ – Y_2BaCuO_5, $Y_2Cu_2O_5$ – Y_2BaCuO_5, $Y_2Cu_2O_5$ – $YBa_2Cu_3O_x$, $Y_2Ba_4O_7$ – CuO.

Методами ДТА, РФА, оптичної, скануючої електронної мікроскопії, хімічного і локального електронно-зондового аналізу вивчена будова реакційної зони, фазовий і локальний склад продуктів, розподіл компонентів у реакційних зонах, отримані концентраційні профілі катіонів уздовж напрямку дифузії. На основі цих даних визначено

напрямки переважного дифузійного переносу, складено схеми іонного переносу при твердофазній взаємодії.

Виявлений несподіванний ефект – розпад високотемпературного оксидного надпровідника складу $YBa_2Cu_3O_x$, що вже утворився, у результаті переносу більш рухливого компонента CuO за межі реакційної зони. Цей ефект – розшарування реакційної дифузійної зони за рахунок нереакційної дифузії у небінарному розрізі – приводить до значного уповільнення кінцевого синтезу багатокомпонентного надпровідника.

Розроблений і запатентований метод прискореного синтезу $YBa_2Cu_3O_x$ з використанням прекурсору $Y_2Ba_4O_7$, що дозволяє значно знизити час синтезу і різко збільшити швидкість протікання процесу.

Ключові слова: барій-ітрій купрати; високотемпературні надпровідники; твердофазний синтез; реакційна дифузія; дифузійна зона; диффузійні пари; состав і будова дифузійної зони; механізм розвитку реакційної зони; прискорений синтез.

АННОТАЦИЯ

Мнускина И.В. Строение и развитие реакционной зоны в процессах синтеза сверхпроводниковых купратов. Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия. – Донецкий национальный технический университет, Донецк, 2004.

Диссертация посвящена изучению твердофазных взаемодействий в процессе синтеза высокотемпературных сверхпроводниковых оксидов состава $YBa_2Cu_3O_x$.

С помощью рентгенофазового, дифференциально-термического и химического анализов уточнены оптимальные условия синтеза сверхпроводникового купрата бария-иттрия $YBa_2Cu_3O_x$ в порошкообразных смесях реагентов, составленных из сырьевых компонентов, имеющихся на Украине. Экспериментально изучено протекание твердофазного взаимодействия в модельных условиях – на плоской поверхности раздела компактированных реагентов в девяти системах: Y_2O_3 – CuO, Y_2O_3 – $BaCuO_2$, Y_2O_3 – Y_2BaCuO_5, CuO – $BaCuO_2$, $BaCuO_2$ – $Y_2Cu_2O_5$, $BaCuO_2$ – Y_2BaCuO_5, $Y_2Cu_2O_5$ – Y_2BaCuO_5, $Y_2Cu_2O_5$ – $YBa_2Cu_3O_x$, $Y_2Ba_4O_7$ – CuO.

Методами РФА, оптической, сканирующей электронной микроскопии, химического и локального электронно-зондового анализа установлено строение реакционной зоны, определен фазовый и локальный состав продуктов в зоне взаимодействия. На основании этих данных определены направления преимущественного диффузионного переноса, составлены схемы ионного переноса при твердофазном взаимодействии в различных разрезах системы BaO – Y_2O_3 – CuO.

Выявлен неожиданный эффект – распад уже образовавшегося высокотемпературного оксидного сверхпроводника состава $YBa_2Cu_3O_x$ в результате переноса более подвижного компонента CuO за границы реакционной зоны. Этот эффект – расслоение реакционной диффузионной зоны за счет нереакционной диффузии в небинарном разрезе – приводит к значительному замедлению окончательного синтеза многокомпонентного целевого продукта. Получены профили распределения меди, бария и иттрия вдоль направления реакционной диффузии в системах: $Y_2Cu_2O_5$ – $YBa_2Cu_3O_x$, $Y_2Cu_2O_5$ – $BaCuO_2$. Ионы меди диффундируют намного быстрее иттрия и бария и в сочетании с тем фактом, что в изучаемых разрезах CuO не встречает компонента, способного связать его химически, это и является причиной наблюдаемого расслоения реакционной зоны.

Разработан и запатентован метод ускоренного синтеза $YBa_2Cu_3O_x$ с использованием прекурсора $Y_2Ba_4O_7$, позволяющий значительно снизить время синтеза и резко увеличить скорость протекания процесса.

Ключевые слова: купраты бария-иттрия; высокотемпературные сверхпроводники; твердофазный синтез; реакционная диффузия; диффузионная зона; диффузионные пары; состав и строение диффузионной зоны; механизм развития реакционной зоны; ускоренный синтез.

ABSTRACT

Mnuskina I. V. The structure and development of reaction zone in the synthesis of superconducting cuprates.

Thesis for candidate of science degree in speciality: 02.00.01–inorganic chemistry. – Donetsk National Technical University, Donetsk, 2004.

The dissertation is devoted to the study of solid-state interactions during the synthesis of high-temperature superconductor oxides of $YBa_2Cu_3O_x$ type. The course of solid-state interaction under model conditions – on a flat surface of the compacted reagents has been experimentally investigated in the following nine systems: Y_2O_3 – CuO, Y_2O_3 – $BaCuO_2$, Y_2O_3 – Y_2BaCuO_5, CuO – $BaCuO_2$, $BaCuO_2$ – $Y_2Cu_2O_5$, $BaCuO_2$ – Y_2BaCuO_5, $Y_2Cu_2O_5$ – Y_2BaCuO_5, $Y_2Cu_2O_5$ – $YBa_2Cu_3O_x$, $Y_2Ba_4O_7$ – CuO.

By means of DTA, X-ray diffraction (XRD), optical and scanning electron microscopy, local electron-probe analysis and chemical analysis the structure of reaction zone, phase and local composition of products, distribution of components in the reaction zones, the concentration profiles of cations along the direction of diffusion have been investigated. On the basis of these data, the directions of predominant diffusion are determined, the schemes and microscopic mechanisms of ion transfer are established for studied solid-state interactions.

An unexpected effect – the reaction decomposition of the already formed final product $YBa_2Cu_3O_x$ as a result of the transfer of more mobile component CuO across the boundary of the reaction zone is revealed. This effect results in significant retardation of the synthesis of single-phased superconductor.

The method of an accelerated synthesis of $YBa_2Cu_3O_x$ using $Y_2Ba_4O_7$ as a precursor is developed and patented. The method allows to increase the rate of process and in such way shorten the total time of synthesis .

Key words: barium-yttrium cuprate; high-temperature superconductor; solid-state synthesis; reaction diffusion; diffusion zone; diffusion pair; composition and structure of diffusion zone; mechanism of development of reaction zone; accelerated synthesis.