

*С. Г. Вадченко, Е. А. Левашов, А. А. Миловидов, М. Д. Нерсесян,
А. Н. Питюлин, И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов*

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТОДОМ СВС СВЕРХПРОВОДЯЩЕЙ ИТТРИЕВОЙ КЕРАМИКИ

Рассмотрены некоторые макрокинетические особенности горения в кислороде трехкомпонентной смеси $\text{BaO}_2 - \text{Cu} - \text{Y}_2\text{O}_3$, в результате чего образуется высокотемпературный сверхпроводник иттрийбариевый купрат ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$). Изучено влияние начальной температуры на температуру и скорость горения, определена критическая температура процесса самовоспламенения. Показано положительное влияние ультразвуковой механико-химической активации исходных порошковых реагентов на качество получаемого продукта. Проведен комплексный термический анализ активированных смесей, позволивший выявить причину повышения скорости распространения волны горения и глубины превращения исходных реагентов в сверхпроводящую фазу.

Метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в проблеме высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) занимает важное место, поскольку позволяет с большой производительностью получать качественный порошок и изделия из ВТСП [1].

Для производства методом СВС сверхпроводящего соединения типа $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ используется экзотермическая смесь порошков Y_2O_3 , BaO_2 , Cu . Из-за невысокой энтальпии образования данного соединения и длительности процесса горения (по сравнению с другими известными реакциями образования керамических и керамико-металлических материалов) представляется затруднительным совмещение синтеза ВТСП с операциями прессования, экструзии, прокатки.

Наиболее распространенные методы интенсификации процесса — повышение начальной температуры, улучшение фильтрационных свойств шихты, активация исходных компонентов смеси.

Несмотря на достаточно полные и объективные исследования химического и макрокинетического механизмов синтеза $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ [2], интенсификации получения этого соединения не уделялось большого внимания, и в данной работе рассмотрены некоторые особенности распространения волны горения и влияния различных факторов на кинетику процесса и качество синтезированных продуктов. Изучены закономерности ультразвуковой активации исходных реагентов смеси и влияния предварительной обработки на параметры горения и свойства продуктов.

Материалы, методы их подготовки и проведение экспериментов

Исходными компонентами для синтеза служили порошки оксида иттрия (чистота 98,8 %), пероксида бария (чистота 99,5 %), меди (чистота 99,7 %). Шихту готовили смешением в стехиометрическом соотношении исходных порошков в обычных шаровых мельницах (соотношение массы шаров к массе шихты 1:1, время смешения 1 ч) или смешением в вибросмесителе в течение 10 мин. Из-за гигроскопичности исходных реагентов и их высокой реакционной способности используемая шихта нестабильна. Поэтому при хранении шихты или при использовании порошков из различных партий скорость горения может значительно изменяться. В частности, при негерметичном содержании шихты в течение нескольких суток она теряет способность к горению. Поэтому в экспериментах использовалась, как правило, свежеприготовленная шихта, а в статье приводятся в основном относительные величины при сравнении скоростей горения.

© С. Г. Вадченко, Е. А. Левашов, А. А. Миловидов, М. Д. Нерсесян, А. Н. Питюлин, И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов, 1993.

Эксперименты проводились на образцах цилиндрической ($d = 18$ мм, $h = 20$ мм) и кубической ($a = 20$ мм) формы. Исследовалось также горение шихты насыпной плотности, для чего использовались кюветы из мелкоячеистой латунной сетки размерами $40 \times 40 \times 10$ мм. Изменение плотности по высоте прессованных образцов не превышало 5%. В качестве реактора применялся цилиндрический сосуд объемом 350 см^3 , снабженный кварцевыми окнами для наблюдения и киносъемки. Ко всей поверхности образцов обеспечивался свободный доступ кислорода, давление которого в ходе эксперимента поддерживалось постоянным. Реакцию горения инициировали в верхней части образца нагретой нихромовой спиралью.

Для определения скорости и характера распространения волны горения использовалась макросъемка камерой Pentazet-16. При съемке в масштабе 1:2 поле зрения составляло 15–20 мм, а разрешение мелких структур в плоскости объекта — 40 мкм. Частота съемки 300 кадр/с (замедление при просмотре на экране в 12 раз) позволила в деталях проследить кинематику фронта процесса. Скорость движения волны горения определяли при покадровом анализе киноплёнки и по отметкам времени на ней. Объект освещался сфокусированным пучком света кинопроекторной лампы мощностью 400 Вт, самосвечение процесса при этом ниже порога экспозиции и на экране не просматривалось. Без дополнительной подсветки самосвечение регистрировалось при том же масштабе и частоте, но оказалось малоинформативным.

Ультразвуковую обработку реагентов проводили на установке УЗВД-6 (генератор УЗГ-3-4) в безводной органической жидкой среде при интенсивности поля 5–10 Вт/см² 15–20 мин по технологии работ [3, 4]. Интенсивность поля контролировали термоакустическим методом с помощью калориметрирования. Дисперсность порошков определяли с помощью седиментографа Coulter Multisizer. Дифференциально-термический анализ (ДТА) проводили на установке НТ-1500 фирмы Setaram. Для выявления эффектов активации готовили различные комбинации смесей с исходными и обрабатываемыми в УЗ-поле реагентами.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Феноменология процесса горения. Движение волны горения при синтезе ВТСП иллюстрируется рис. 1. Светлые области — исходная шихта, темные — промежуточный и конечный продукт. По перемещению темной зоны, имеющей достаточно четкую границу, определялась скорость горения. Как правило, между темной и светлой наблюдается узкая «серая» область, движение которой имеет ту же скорость, что и темная. Структура этой зоны очень сложна и состоит из 3–4 слоев различных оттенков, а ее толщина зависит от плотности исходного образца, способа подготовки шихты и т. д. Так, в случае образцов насыпной плотности она очень узкая (<1 мм), у спрессованных из обычной шихты эта зона достигает 2–3 мм, а у образцов из шихты, полученной методом вибросмещения, до 10 мм.

Из приведенной кинограммы процесса СВС видно, что на некотором удалении от видимого результирующего фронта горения (определим его как границу темной области, распространяющейся в направлении от плоскости инициирования к противоположной стороне образца) появляются расслойные трещины. После образования трещин, перпендикулярных направлению движения результирующего фронта горения, процесс развивается внутри ограниченных ими областей, причем направления движения локальных фронтов могут быть любыми, вплоть до перпендикулярных результирующему. После распространения реакции по всей ограниченной трещинами локальной области процесс останавливается и наступает индукционный период, во время которого перед результирующим фронтом вновь образуется сетка трещин.

Таким образом, следует различать среднюю скорость волны горения, определяемую в направлении движения результирующего фронта горения

за достаточно продолжительный период времени, и локальную или мгновенную в пределах ограниченной области.

Трещины в образце образуются в результате действия ряда факторов. Один из них — разгрузка упругих напряжений, остающихся в образце после прессования, в ходе прогрева в волне горения. Это подтверждается экспериментами, где исследовались образцы кубической формы, а процесс горения инициировали по различным направлениям (параллельно плоскости прессования и перпендикулярно к ней). Трещины при горении образуются преимущественно по направлениям, параллельным плоскости прессования (рис. 2). При этом средняя скорость горения образца вдоль трещин в 1,5—1,7 раза превышает среднюю скорость горения перпендикулярно плоскости расслоения. Наблюдаемое искривление расслойных трещин обусловлено зависимостью скорости горения от начальной плотности образца из исходной шихты $\text{BaO}_2\text{—Cu—Y}_2\text{O}_3$ (рис. 3), в результате чего трещина распространяется в область с меньшей плотностью.

Образец при горении расслаивается также и в отсутствие остаточных упругих напряжений, например, при насыпной плотности. В этом случае трещин в 1,5—1,7 раза превышает среднюю скорость горения перпендикулярно распространения фронта реакции и вызвать их появление могут объемные изменения шихты в ходе горения. Отметим, что объем предварительно спрессованных образцов ($\rho_{\text{отн}} > 0,4$) после горения увеличивается, а образцов насыпной плотности ($\rho_{\text{отн}} < 0,35$) остается прежним или уменьшается. Объем образца и его пористость в ходе горения изменяются в результате ряда причин (термическое расширение исходной шихты в зоне прогрева и сжатие продукта в зоне охлаждения, плавление и растекание пероксида бария, химическая реакция, спекание и т. д.). Важную роль могут играть испарение адсорбированной воды и выделение кислорода при разложении пероксида бария [2]. Но наиболее существенно, по-видимому, плавление BaO_2 . Это подтверждают визуальные наблюдения реакции под микроскопом при нагреве слоев шихты на подложках из различных металлов. При достижении температуры $T \approx 400^\circ\text{C}$ в шихте появляется жидкая фаза и одновременно уменьшается ее объем.

Очевидно, что горение с образованием расслойных трещин протекает нестационарно, но имеет существенные отличия от известных режимов — автоколебательного и спинового. Природа неустойчивости в данном случае лежит, вероятно, не в чувствительности процесса к тепловым возмущениям [5], а в физико-механических свойствах шихты, определяющих появление в образцах трещин, служащих тепловым барьером. В пользу этого предположения свидетельствует тот факт, что при приготовлении шихты вибропомещением образец горит стационарно, без сетки трещин перед фронтом. Металлографический анализ порошковых шихт, приготовленных обычным смешением в шаровых мельницах и вибрационным способом, на уровне микрочастиц показал, что и размеры частиц и их морфология не имеют каких-либо значительных отличий.

В связи с этим можно предположить, что основную роль в изменении характера горения играет степень однородности шихты. Меняется, возможно, и механизм реакции. Так, промежуточная серая зона при горении виброшихты на порядок шире, чем при горении обычной. В этом случае движение границы образования черного продукта может рассматриваться как второй фронт. Скорость движения волны горения виброшихты оказывается в среднем в 1,5 раза меньше, чем обычной шихты. Наряду с возможным различием механизма горения шихт большая скорость горения расслаивающихся образцов, очевидно, связана с ухудшением фильтрации кислорода через образующиеся трещины.

Влияние начальной температуры и самовоспламенение. Начальную температуру окружающей среды повышали, прогревая шихтовый брикет, что привело к заметному росту скорости горения. На рис. 4 видно, что нагрев на 170°C изменил скорость горения с 0,75 до 2 мм/с. Причем при $T > 170^\circ\text{C}$ реакция горения начинается в объеме шихты.



Рис. 1. Кинограмма процесса распространения волны горения в системе $\text{BaO}_2 - \text{Cu} - \text{Y}_2\text{O}_3$.

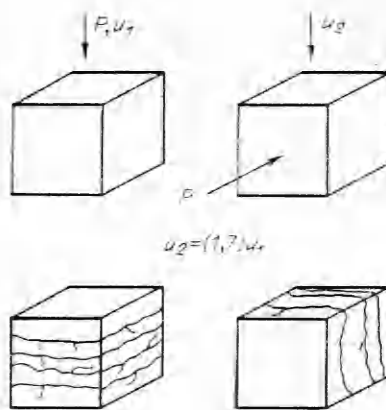


Рис. 2. Характер расслоения шихты перед зоной горения в зависимости от соотношения направлений прессования шихты и распространения волны горения.

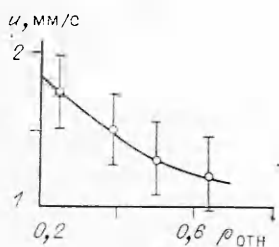


Рис. 3. Зависимость линейной скорости горения u от относительной плотности исходной шихты.

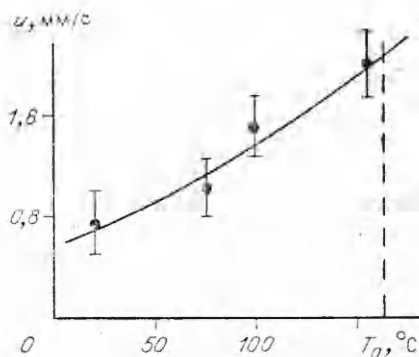


Рис. 4. Зависимость $u(T_0)$ для системы $\text{BaO}_2 - \text{Cu} - \text{Y}_2\text{O}_3$ (штриховая линия — граница области самовоспламенения).

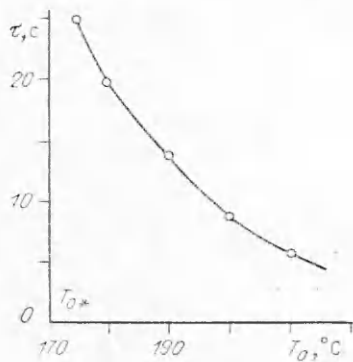


Рис. 5. Зависимость $\tau(T_0)$.

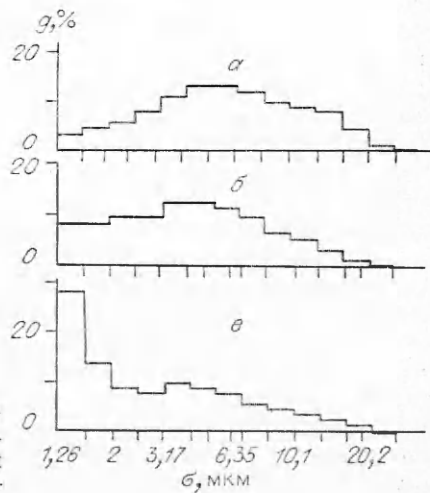


Рис. 6. Массовые кривые распределения частиц BaO_2 по размерным группам в исходном состоянии (а) и после ультразвуковой обработки в течение 15 (б) и 30 мин (в).

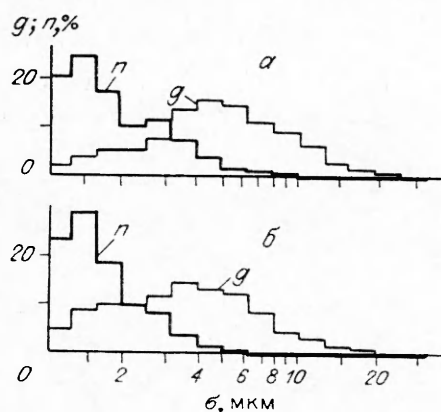


Рис. 7. Массовые g и количественные n кривые распределения частиц Y_2O_3 по размерным группам в исходном состоянии (а) и после ультразвуковой 30-минутной обработки (б).

Исследование параметров самовоспламенения шихты имеет, как правило, самостоятельное значение для получения кинетических данных или определения безопасных режимов работы. В нашем исследовании критическая температура самовоспламенения шихты ВТСП определялась применительно к разработке приемов компактирования для получения плотных образцов. При этом преследовались две цели: развитие процесса СВС одновременно во всем объеме образца для сокращения стадии синтеза и обеспечения его температурной однородности перед компактированием, а также получение более чистого продукта (из-за отсутствия поджигающей спирали, которая обычно плавится и, реагируя с шихтой, глубоко внедряется в нее).

Испыты ставили на цилиндрических образцах диаметром 20 и высотой 200 мм. Для равномерного прогрева образца скорость роста температуры не превышала 5 К/мин. Образец нагревали в атмосфере аргона, после выхода температуры на изотермический участок переключали подачу аргона на кислород и с этого момента отсчитывали время до воспламенения образца. Зависимость периода индукции τ от температуры для шихты $BaO_2-Cu-Y_2O_3$ приведена на рис. 5. Наблюдение процесса показало, что воспламенение начинается в менее плотной части образцов, что, по-видимому, обусловлено фильтрационными затруднениями диффузии кислорода. Нагрев образца в атмосфере кислорода несущественно изменяет критическую температуру воспламенения T_{0*} (см. рис. 5) и его характер, но из-за частичного окисления меди в период прогрева качество продукта заметно ухудшается.

Влияние ультразвуковой механоактивации исходных компонентов шихты на скорость горения. Порошок пероксида бария в исходном состоянии характеризуется широкой гранулометрической кривой распределения со средним размером частиц 4–6 мкм. После 30-минутной обработки в режиме кавитации средний размер уменьшается до 1,2–1,6 мкм (рис. 6). При этом массовая доля мелкой фракции достигает 40%. Анализ гранулометрического состава исходных и обработанных порошков Y_2O_3 и Cu показывает менее выраженный эффект ультразвукового воздействия: средний размер меняется с 4–5 до 3–4 мкм (рис. 7) и с 40 до 30 мкм, соответственно. Поскольку BaO_2 при разложении в процессе синтеза ВТСП служит основным источником кислорода, то высокая степень диспергирования и наклепа в случае УЗ-активации должна сказаться на его реакционной способности. Об этом свидетельствуют кривые на рис. 8. Эндотермический пик при 380–400 °С обусловлен плавлением BaO_2 и переходом его в рентгеноаморфное состояние. Заметное разложение соединения с выделением кислорода и образованием монооксида бария начинается при 700 °С и заканчивается к 950 °С. Максимальная скорость процесса приходится на 880 °С. В активированном порошке температура плавления не изменяется, но разложение начинается уже при 600 °С, при этом степень разложения возрастает, а максимум эндотермического пика

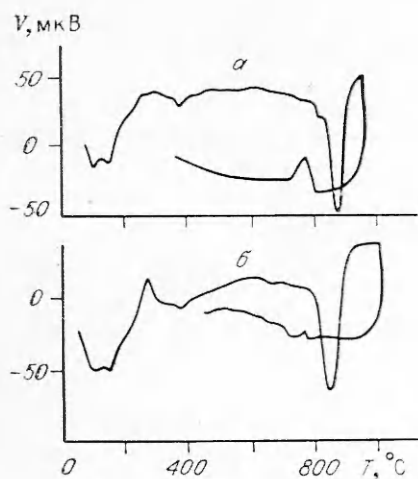


Рис. 8. Кривые ДТА порошка BaO_2 в исходном состоянии (а) и после ультразвуковой активации (б). Скорость нагрева 20 град/мин.

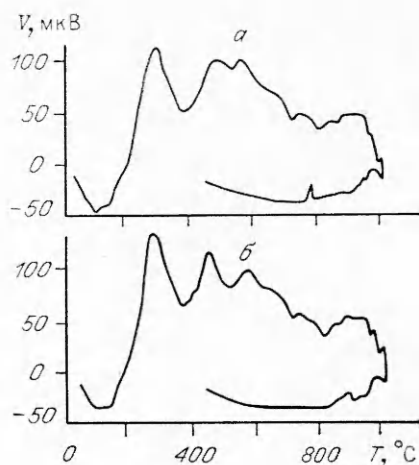


Рис. 9. Кривые ДТА исходной шихты $\text{BaO}_2 - \text{Si} - \text{Y}_2\text{O}_3$, содержащей неактивированный (а) и активированный в ультразвуковом поле порошок BaO_2 (б). Скорость нагрева 20 град/мин.

несколько снижается (860°C). Особенность этой кривой — наличие активационного экзопика при температуре близкой к 300°C , природа которого до конца не выяснена.

Рост реакционной способности пероксида должен отразиться на будущей стадии процесса синтеза ВТСП. На кривой ДТА шихтовой смеси с активированным пероксидом бария увеличивается интегральное тепловыделение (площадь под первым пиком), связанное с окислением меди до Cu_2O , а максимум скорости тепловыделения за счет доокисления (максимум второго пика) смещается в сторону более низких температур (рис. 9). Скорость горения шихты с активированным пероксидом бария в сравнении с контрольным образцом, изготовленным из необработанных порошков, увеличивалась с 1,9 до 2,2 мм/с. Образец, содержащий активированные BaO_2 и Y_2O_3 , сгорает с еще большей скоростью — 3,8 мм/с. Однако характер горения (образование расслойных трещин) при этом не меняется.

УЗ-активация реагентов положительно сказывается на сверхпроводящих свойствах продукта синтеза. В частности, с 5 до 2–3 % уменьшается в конечных продуктах горения содержание купратов бария, растет фазовая чистота, уменьшается ширина перехода в сверхпроводящее состояние с 2,1 до 1,5 К, падает удельное электросопротивление (ρ_{300}) с 4,3 до 3,7 мОм·см.

Таким образом, показано, что существенное влияние на горение шихты ВТСП оказывает образование расслойных трещин, а применение предварительной ультразвуковой обработки исходных реагентов позволяет повысить скорость горения в 2 раза и улучшить качество продуктов синтеза.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мержанов А. Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез. Двадцать лет поисков и находок. — Черногоровка, 1989. — 91 с.
2. Нересян М. Д., Мержанов А. Г. СВС в проблеме высокотемпературной сверхпроводимости: Обзор. — М.: ЦНИИИнформация, 1990. — 80 с.
3. Заявка 4733190/25 СССР, МКИ H01L 39/12/A. Г. Мержанов, И. П. Боровинская, Е. А. Левашов и др.; Заявл. 28.08.89.
4. Заявка 4731981/25 СССР, МКИ H01L 39/12/A. Г. Мержанов, И. П. Боровинская, Е. А. Левашов и др.; Заявл. 13.06.90.
5. Ивлева Т. П., Мержанов А. Г., Шкадинский К. Г. О закономерностях спинового режима распространения фронта горения // ФГВ. — 1980. — 16, № 2.

п. Черногоровка

Поступила в редакцию 3/II 1992