

## КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ВТСП



А.И.Клындюк, Л.А.Башкиров, Г.С.Петров

Белорусский государственный технологический университет

При помощи изотермической и неизотермической термогравиметрии, ДТА, РФА и методы контактирующих диффузионных пар изучена кинетика реакций, протекающих при образовании твердых растворов ВТСП  $YBa_{2-x}Me_xCu_3O_{7-\delta}$  ( $Me = Sr, Ca, 0,0 \leq x \leq 1,0$ ) в порошкообразных смесях оксидов иттрия, меди и карбонатов щелочноземельных металлов (ЩЗМ) в интервале температур 293 - 1273 К на воздухе.

Показано, что в целом процесс образования фаз типа  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  в оксидно-карбонатных реакционных смесях протекает в три стадии:

- I. В местах контакта частичек исходных реагентов происходит образование первичных продуктов - фазы  $Y_2Cu_2O_5$  и фаз типа  $BaCuO_2, BaY_2O_4$  (количество фаз:  $Y_2Cu_2O_5 < BaCuO_2 > BaY_2O_4$ ). Кинетика реакций образования двух последних соединений лимитирована разложением карбонатов ЩЗМ, причем в случае нахождения в реакционной смеси двух карбонатов процесс осложняется образованием твердых растворов соответствующих карбонатов  $Ba_{1-x}Me_xCO_3$  ( $Me = Sr, Ca$ ).
- II. При взаимодействии частичек первичных продуктов друг с другом и с частичками исходных реагентов происходит образование сравнимых количеств конечного продукта - фазы типа  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  (на основе  $Y_2Cu_2O_5$ ) и сопутствующей фазы -  $Y_2BaCuO_5$  (на основе  $Y_2Cu_2O_5, BaY_2O_4$  и  $Y_2O_3$ ). Кинетика реакций лимитирована диффузией катионов меди и ЩЗМ через слой образующегося продукта или, в случае участия в реакции карбонатов, разложением последних.
- III. При взаимодействии фаз типа  $Y_2BaCuO_5$  и " $Ba_3Cu_5O_8$ " происходит образование конечного продукта - фазы  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  или твердого раствора на ее основе. Реакция лимитирована диффузией катионов меди и ЩЗМ через слой образующегося продукта, причем наблюдается резкое увеличение скорости реакции при

температурах выше 1163 К, связанное, очевидно, с образованием в реакционной смеси эвтектических расплавов системы  $\text{BaCuO}_2 - \text{CuO}$ .

Константа скорости  $K$ , предэкспоненциальный множитель  $A$  и энергия активации  $E$  некоторых твердофазных реакций в системе  $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{BaO} - \text{SrO} - \text{CaO} - \text{CuO}$

T, К	$K \cdot 10^3, \text{ч}^{-1}$	$A, \text{ч}^{-1}$	$E, \text{кДж/моль}$
$\text{BaCuO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3 = \text{Y}_2\text{BaCuO}_5$			
1143	$5,04 \pm 0,09$		
1173	$15,1 \pm 0,1$	$6,1 \cdot 10^{15}$	$396 \pm 7$
1203	$40,2 \pm 0,7$		
$\text{BaY}_2\text{O}_4 + \text{CuO} = \text{Y}_2\text{BaCuO}_5$			
1173	$22,57 \pm 0,02$		
1223	$126,0 \pm 0,8$	$6,7 \cdot 10^{11}$	$301 \pm 66$
1273	$252 \pm 35$		
$\text{Y}_2\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CuO}_5 + \text{Ba}_{1,5}\text{Sr}_{1,5}\text{Cu}_3\text{O}_8 = 2 \text{YBaSrCu}_3\text{O}_{6,5-8} + \delta \text{O}_2$			
1113	$1,55 \pm 0,02$		
1123	$1,83 \pm 0,19$	$1,2 \cdot 10^2$	$105 \pm 24$
1143	$2,11 \pm 0,35$		
1163	$39,1 \pm 0,9$		
1183	$41,4 \pm 1,6$	$1,1 \cdot 10^3$	$100 \pm 40$
1203	$55,2 \pm 1,9$		

Образование твердых растворов ВТСП  $\text{YBa}_{2-x}\text{Me}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ( $\text{Me} = \text{Sr}, \text{Ca}$ ) происходит через образование ряда соответствующих промежуточных твердых растворов переменного состава  $\text{Ba}_{1-x}\text{Me}_x\text{CuO}_2$ ,  $\text{Ba}_{1-x}\text{Me}_x\text{Y}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Y}_2\text{Ba}_{1-x}\text{Me}_x\text{CuO}_5$ . Кроме того, для реакционных смесей с большим содержанием стронция или кальция в качестве промежуточных продуктов реакции наблюдали фазы  $\text{YSr}_2\text{Cu}_5\text{O}_{8,5}$  и  $\text{YCa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  соответственно.