

18. Лямин Г.А., Пинаев А.В. Исследование неидеальной газовой детонации и ее пределов в плотной пористой среде // Динамика сплошной среды. — Новосибирск: Ин-т гидродинамики СО АН СССР, 1984. — Вып. 68.
19. Лямин Г.А., Пинаев А.В. Сверхзвуковое (детонационное) горение газов в инертных пористых средах // Докл. АН СССР. — 1985. — 283, № 6.
20. Лямин Г.А., Пинаев А.В. О режимах сгорания газов в инертной пористой среде // ФГВ. — 1986. — 22, № 5.
21. Лямин Г.А., Митрофанов В.В. и др. Газовая и гетерогенная детонация в пористых средах // Детонация и ударные волны. — Черноголовка, 1986.
22. Лямин Г.А., Пинаев А.В. О режиме быстрого дозвукового горения газов в инертной пористой среде с плавным подъемом давления в волне // ФГВ. — 1987. — 23, № 4.
23. Пинаев А.В., Лямин Г.А. Основные закономерности дозвукового и детонационного горения газов в инертных пористых средах // Там же. — 1989. — 25, № 4.
24. Пинаев А.В., Лямин Г.А. Пьезоэлектрические датчики давления, методы их тарировки // ПТЭ. — 1992. — № 2.
25. Николаев Ю.А., Топчий М.Е. Расчет равновесных течений в детонационных волнах в газах // ФГВ. — 1977. — 13, № 3.
26. Льюис Б., Эльбе Г. Горение, пламя и взрывы в газах. — М.: Мир, 1968.

630090, г. Новосибирск,
ИГиЛ СО РАН

Поступила в редакцию 19/VIII 1993,
после доработки — 24/I 1994

УДК 543.874; 542.91

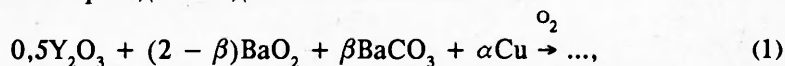
М.В. Кузнецов, А.Г. Пересада, М.Д. Нерсисян

ГОРЕНИЕ В СИСТЕМЕ $Y_2O_3-BaO_2-\alpha Cu$ С ГАЗИФИЦИРУЮЩИМИ ДОБАВКАМИ

Изучен процесс горения в системе $0,5Y_2O_3 + (2 - \beta)BaO_2 + \beta BaCO_3 + \alpha Cu \xrightarrow{O_2}$ при различном давлении кислорода. Установлено, что в зависимости от α наблюдаются как интенсификация, так и затухание процесса. Предложено объяснение полученным закономерностям. Выяснено, что введение $BaCO_3$ в качестве газифицирующей добавки позволяет избежать обширного плавления и понизить максимальную температуру процесса. Идентифицированы основные продукты реакции. С помощью процесса СВС с газифицирующей добавкой удалось синтезировать фазу *tetra'* высокотемпературного сверхпроводника Y_{123} с температурой перехода в сверхпроводящее состояние T_c , зависящей от количества вводимой добавки.

Один из способов получения ВТСП — самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) с использованием в качестве исходных реагентов смеси типа металл — оксид — пероксид — кислород в стехиометрических соотношениях. В работах [1—3] исследованы системы с содержанием меди $\alpha = 3$. Изучены закономерности горения, механизм взаимодействия компонентов и свойства получаемых ВТСП. В данной работе приводятся результаты исследований процесса горения в системе $Y_2O_3-BaO_2-BaCO_3-Cu-O$, где карбонат бария использован как газифицирующая добавка.

Эксперименты проводились для смесей состава:



где $\beta = 0 + 1,0$; $\alpha = 3 + 4$. В качестве исходных компонентов применялись: медь (порошок) ПМС-1, пероксид бария ТУ 6-09-03-462-78, карбонат бария ЧДА, оксид иттрия ИтО-В. Компоненты в стехиометрических соотношениях смешивали в планетарной мельнице FRITSH 05-102. Готовую смесь прессовали в таблетки диаметром 14—20 и высотой 35—40 мм. Синтез проводился в бомбе постоянного давления в атмосфере кислорода в диапазоне давлений 0,1—1,6 МПа. Горение инициировали кратковременной подачей электрического тока на нихромовую спираль с верхней торцевой поверхности образца.

© М.В. Кузнецов, А.Г. Пересада, М.Д. Нерсисян, 1994.

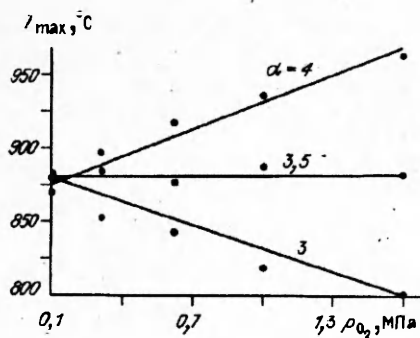


Рис. 1. Зависимость температуры горения T_{max} от давления кислорода.

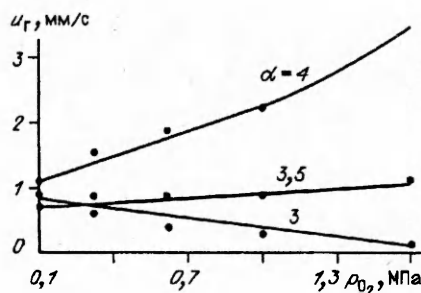


Рис. 2. Зависимость скорости горения u_r от давления кислорода.

Температуру горения T_r и скорость горения u_r измеряли термоэлектрическим методом с использованием хромель-алюмелевых термопар толщиной 70 мкм, запрессованных в образец. Рентгенофазовый анализ продуктов выполнен на дифрактометре ДРОН-3М (CuK_α , Ni — фильтр). Сверхпроводящие свойства исследовали на вибрационном магнитометре EG&GPARC (модель 4500).

Эксперименты показали, что при высоких давлениях кислорода в системе при $\alpha = 3$ и $\beta = 0$ процесс горения затухает (рис. 1, 2), что типично для низкокалорийных слабоэкзотермических СВС-составов [2]. Затухание обусловлено ростом конвективных теплопотерь из горящего образца в окружающую среду и повышением устойчивости BaO_2 . Продукт горения в данной системе представлял собой высокотемпературный сверхпроводник Y_{123} в *orto*-фазе [3]. При увеличении содержания меди ($\alpha = 4$) характер горения изменяется: значительно увеличиваются скорость и температура горения. Вместе с тем температурная кривая при $P_{O_2} > 0,5$ МПа имеет пологий характер, что свидетельствует об образовании жидкой фазы. Это приводит к плавлению образца и образованию макродефектов (раковины, проплавы и т.д.).

Различие хода кривых ($\alpha = 3$ и 4) может быть объяснено следующим образом. В зоне прогрева при $T = 400 \div 450$ °С пероксид бария переходит в активное жидкое состояние. Образовавшийся расплав растекается по поверхности частиц меди, экранируя ее от доступа внешнего кислорода (по данным ЛРСА, более 90 % поверхности меди покрыто слоем расплава [4]). Собственно горение начинается при $T = 600 \div 650$ °С, совпадающей с температурой начала разложения пероксида бария. Транспорт кислорода через расплав к поверхности частиц меди осуществляется через равновесие $BaO \rightleftharpoons BaO_2$. С ростом давления кислорода равновесие смещается в сторону BaO_2 , что приводит к затуханию горения.

С увеличением количества меди в исходной смеси ($\alpha = 4$) в зоне прогрева образующегося расплава недостаточно для полного плакирования частиц меди. Поверхность частиц не полностью покрыта расплавом, в связи с чем для доступа внешнего кислорода остаются свободные участки. Непосредственный доступ кислорода к металлу приводит к преобладанию окисления меди кислородом из атмосферы над окислением через расплав (особенно при повышении давления) и, как следствие, к резкой активации процесса горения в целом.

В случае $\alpha = 3,5$, по-видимому, реализуется состояние, близкое к среднему между $\alpha = 3$ и $\alpha = 4$, вследствие чего отсутствует устойчивая корреляция параметров горения по всему диапазону давлений. Здесь возможно окисление Си как внешним кислородом, так и кислородом из BaO_2 , т.е. возможно параллельное протекание двух предыдущих процессов. Как в случае $\alpha = 3,5$, так и при $\alpha = 4$ продукт горения представлял собой смесь фаз *orto-tetra*- Y_{123} в сверхпроводящем состоянии [5].

Параметры горения в системе с $\alpha = 4$ при различном содержании газифицирующей добавки в зависимости от давления кислорода

P_{O_2} , МПа	$\beta = 0,1$			$\beta = 0,3$		
	$T_{\max}$, °С	T^* , °С	u_r , мм/с	$T_{\max}$, °С	T^* , °С	u_r , мм/с
0,1	860	730	0,78	830	630	0,6
0,3	865	635	0,68	845	660	0,63
0,6	875	765	0,80	905	695	0,55
1,0	890	685	0,82	925	705	0,57
1,6	910	660	0,96	940	660	0,57

Температурный профиль в данной системе имеет двухзонную структуру, причем максимальное тепловыделение соответствует $T \sim 830$ °С в процессе. Дальнейшее увеличение температуры связано с так называемыми пост-процессами (доокисление промежуточных продуктов и т.д.). Поскольку высокие температуры отрицательно влияют на структуру конечного продукта, то с целью уменьшения T в системе с $\alpha = 4$ часть пероксида бария заменялась на карбонат бария. Его разложение сопровождается поглощением тепла, что должно понизить температуру горения и тем самым помочь избежать сильного плавления.

С введением газифицирующей добавки $BaCO_3$ в количестве $\beta = 0,1$ характер горения менялся с равномерно послойного на спиновый. Даже при $\beta = 0,1$ существенно уменьшаются дефекты структуры конечных образцов. Выявлено также, что газифицирующая добавка значительно снижает скорость горения. Резко уменьшается температура начала химических реакций T^* (в данном случае она не превышает 765 °С). По-видимому, это связано с тем, что выделяющийся при распаде карбоната бария CO_2 разбавляет пероксидный кислород и препятствует быстрому окислению частиц меди и, как следствие, распространению фронта горения. Введение газифицирующей добавки в количестве $\beta = 0,1 \div 0,3$ приводит к понижению максимальной температуры на 20—40 °С (см. таблицу).

В системе с $\beta = 0,3$ эффект снижения T^* проявляется еще сильнее, чем при $\beta = 0,1$. В данном случае $T^* \leq 705$ °С, а u_r стабилизируется на уровне 0,6 мм/с (см. таблицу). Вместе с тем $T_{\max}$ меняется до температур хотя и более низких, чем в исходной системе, но с той же тенденцией к возрастанию.

Продукт горения в исходной системе с газифицирующими добавками при $\beta = 0,1 \div 0,3$ представлял собой высокотемпературный сверхпроводник Y_{123} в *ortho*-фазе [5].

Проведены опыты с $\beta = 0,5; 0,7; 0,9; 1,0$. Однако эти исследования не представляют особого интереса ввиду резкого возрастания количества примесей в конечных образцах из-за замедления процесса горения и недорегулирования исходных компонентов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мержанов А.Г., Боровинская И.П., Морозов Ю.Г. и др. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез высокотемпературных сверхпроводников // ДАН СССР. — 1990. — 311, № 1. — С. 96—101.
2. Нерсесян М.Д., Мержанов А.Г. СВС в проблеме высокотемпературной сверхпроводимости // Обзор. — М.: ЦНИИ Информации, 1990.
3. Международная заявка РСТ/SU. 88/00113, 1987.
4. Пересада А.Г., Рогачев А.С., Нерсесян М.Д. и др. О механизме СВС в системе $Sr-BaO_2-Y_2O_3-O_2$. — Черногоровка, 1990. — (Препр./ИСМ РАН).
5. Пересада А.Г., Кузнецов М.В., Нерсесян М.Д. Горение системы $Y_2O_3-BaO_2-\alpha-Sr$ в кислороде // Тр. X Симпоз. по горению и взрыву. — Черногоровка, 1992. — Т. 3. — С. 140—141.

142432, Черногоровка,
ИСМ РАН

Поступила в редакцию 6/II 1992,
после доработки — 23/XI 1993