

03:05.4:12

Термокапиллярный механизм испарения пор в процессе спекания и кристаллизации $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$

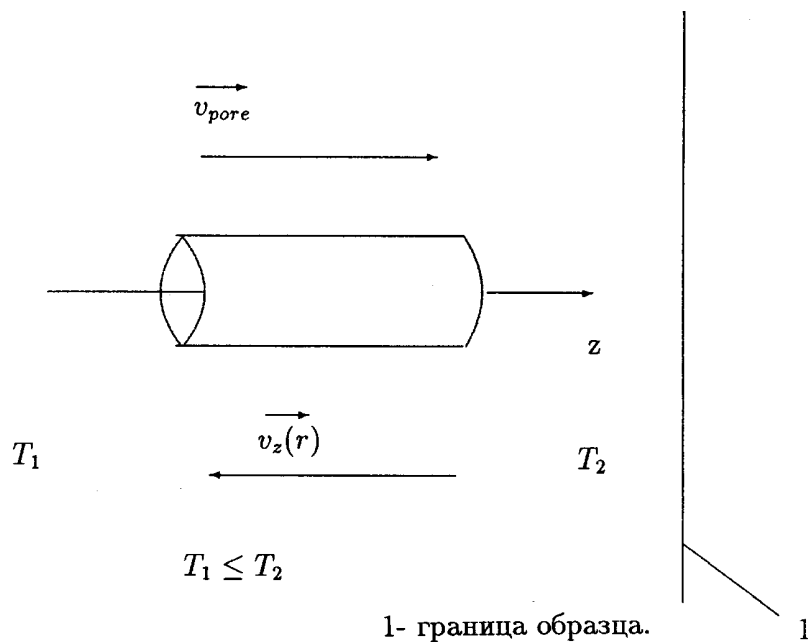
© С.А. Чурин

Институт физики микроструктур РАН, Нижний Новгород

Поступило в Редакцию 16 декабря 1996 г.

В работе на основе термокапиллярного эффекта объясняется явление усадки в процессе отжига изделий из $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$. Предлагаемая модель позволяет оценить характерное время выхода пор на поверхность образцов керамики.

Одним из методов кристаллизации $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ является частичное плавление и медленное остывание загрузок в печах с градиентом температуры [1,2]. Загрузки получают из стехиометричного порошка прессованием в соответствующих формах. Сразу после прессования загрузку помещают в муфельную печь и проводят ее спекание при температуре 900–960°C в течение нескольких часов. В процессе спекания плотность загрузки увеличивается от 3–3.5 г·см⁻³ до 4–5 г·см⁻³. Дальнейшее увеличение плотности происходит в кристаллизационных печах. Наблюдения показывают, что скорость усадки наибольшая в начальный момент отжига или кристаллизации. При скорости набора температуры 5°C·мин⁻¹ в интервале от 800–940°C процесс спекания в основном заканчивается за 30 мин. Время усадки в процессе кристаллизации составляет 0.5–1.5 часа при температуре ~ 1000°C. Отжиг загрузок и их последующая кристаллизация сопровождаются рядом явлений. Во-первых, как уже отмечено выше, возрастает плотность изделия, что связано с уменьшением объема, занятого порами. Во-вторых, в случае отжига цилиндрических загрузок изменения в геометрии происходят за счет внешнего диаметра. В-третьих, происходит нарушение стехиометрии — на наружной поверхности цилиндра появляется зеленый налет (образуется фаза Y_2BaCuO_5). В-четвертых, начало усадки и образования фаз $BaCuO_2$ и CuO наблюдаются при одной и той же температуре.



Совокупность этих явлений может быть объяснена с привлечением термокапиллярного эффекта. Ранее [3] был изучен термокапиллярный дрейф пузырей воздуха в воде и [4] капли вязкой жидкости в другой жидкости, заполняющей все пространство. В данном случае предложена модель для определения скорости дрейфа поры в частично расплавленном образце, когда необходимо принимать во внимание зависимость коэффициента поверхностного натяжения не только от температуры, но и от концентрации жидкой фазы.

Рассмотрим отдельно взятую пору в керамике $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$, находящуюся в поле с градиентом температуры (см. рисунок). Здесь необходимо отметить, что в процессе внешнего нагрева всегда будет существовать градиент температуры по сечению образца, обусловленный его конечной теплопроводностью. Для простоты положим, что пора имеет форму цилиндра длиной l и радиуса R_0 . И пусть температура T_2 превышает температуру инконгруэнтного плавления керамики

$Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$. Положим также, что в результате инконгруэнтного плавления образуются фазы $BaCuO_2$ и CuO .

В этом случае поверхность поры начнет покрываться слоем жидкой фазы, а так как $d\alpha/dT \leq 0$ (α -коэффициент поверхностного натяжения), то на образовавшейся поверхности жидкой фазы начинает действовать касательное напряжение и возникнет поток жидкой фазы вдоль поверхности поры в зону с более низкой температурой. Для определения скорости жидкой фазы может быть записано в цилиндрической системе координат следующее уравнение гидродинамики:

$$\eta \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{\partial v_z}{\partial r} \right) = 0 \quad (1)$$

с граничными условиями:

$$v_z|_{r \rightarrow \infty} = 0, \quad (2)$$

$$\eta \frac{\partial v_z}{\partial r} \Big|_{r=R_0} = -\frac{d\alpha}{dz}, \quad (3)$$

где η — вязкость жидкости, $v_z(r)$ — скорость движения жидкой фазы. Здесь мы пренебрегаем изменением плотности, вязкости жидкости по объему. Решением уравнения (1) с граничными условиями (2), (3) является функция:

$$v_z(r) = -\frac{R_0}{\eta} \frac{d\alpha}{dz} \ln r + C_2. \quad (4)$$

Из первого граничного условия находим выражение для C_2 :

$$C_2 = \frac{R_0}{\eta} \frac{d\alpha}{dz} \ln(nR_0). \quad (5)$$

Здесь $n \geq 1$ характеризует область, вовлеченную в формирование потока жидкой фазы. Предполагается, что поток жидкой фазы движется по поверхности поры и поэтому не возникает расходимости в точке $r = 0$. Включение в пределы интегрирования точек $r = 0$ означало бы также отсутствие поры в данном месте. Окончательно для зависимости $v_z(r)$ получаем следующее выражение:

$$v_z(r) = -\frac{R_0}{\eta} \frac{d\alpha}{dz} \ln \frac{nR_0}{r}. \quad (6)$$

Расход жидкой фазы в единицу времени на единицу длины поры определим как:

$$\Delta Q = \int_{R_0}^{nR_0} v_z(r) dr. \quad (7)$$

Нижний предел интегрирования совпадает с радиусом поры (пренебрегаем толщиной пленки на поверхности поры), верхний определяется половиной расстояния до соседней поры. После выполнения интегрирования получаем, что:

$$\Delta Q = \pi \rho R_0^3 \frac{1}{\eta} \frac{d\alpha}{dz} \left(\frac{1}{2}(n^2 - 1) - \ln n \right), \quad (8)$$

где ρ — плотность жидкой фазы. Из (8) выделим скорость перемещения поры:

$$v_{\text{поры}} = \frac{R_0}{\eta} \frac{d\alpha}{dz} \left(\frac{1}{2}(n^2 - 1) - \ln n \right). \quad (9)$$

В выражении (9)

$$\frac{d\alpha}{dz} = \frac{\partial \alpha}{\partial T} \frac{dT}{dz} + \frac{\partial \alpha}{\partial C_{\text{ж}}} \frac{dC_{\text{ж}}}{dz}, \quad (10)$$

где $C_{\text{ж}}$ — концентрация жидкой фазы. Выражение (9) допускает численную проверку предложенной модели испарения пор в процессе спекания и кристаллизации ВТСП загрузок $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$. Найдем скорость движения поры радиусом $R_0 = 10^{-5}$ м в поле с градиентом температуры $20^\circ\text{C} \cdot \text{см}^{-1}$ в том случае, если $\eta = 100 \text{ Н см}^{-2}$ [5] и $\partial \alpha / \partial T = -1 \text{ г} \cdot \text{с}^{-2} \text{ К}^{-1}$, величиной $\partial \alpha / \partial C_{\text{ж}}$ пренебрежем и зададим $n = 2$. Получаем, что $v_{\text{поры}} \simeq 2 \times 10^{-7} \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$. Положим, что характерное расстояние, которое надо пробежать поре до выхода на поверхность, равно 2 мм. В этом случае находим, что время отжига равно 10^4 с, что по порядку совпадает с наблюдаемой величиной. Расхождение в несколько раз может быть обусловлено тем, что мы пренебрегли величиной $\partial \alpha / \partial C_{\text{ж}}$ и не учли распределение пор по размерам, по объему образца. Необходимо принять во внимание и то, что в процессе своего движения размеры поры увеличиваются за счет слияния с более мелкими порами. Соответственно возрастает и скорость движения поры и уменьшается время вывода поры из изделия. Предложенная модель может быть использована для оценки нарушения стехиометрии мишеней $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ в процессе их изготовления и использования.

Работа выполнена в рамках проекта 95032 направления "Сверхпроводимость" программы "Актуальные проблемы в физике конденсированных сред".

Список литературы

- [1] *McGinn P.J., Black M.A., Valenzuela A.* // Phys. C. 1988. V. 156. P. 57–61.
- [2] *Jin S., Tiefel T.H., Sherwood R.S. et al.* // Appl. Phys. Lett. 1988. V. 52. N 24. P. 2074–2076.
- [3] *Братухин Ю.К., Евдокимова О.А., Пшеничников А.Ф.* // Изв. АН СССР. Механика жидкости и газа. 1979. N 5. С. 55–57.
- [4] *Братухин Ю.К.* // Изв. АН СССР. Механика жидкости и газа. 1975. N 5. С. 156–161.
- [5] *Белый А.В., Макарова Н.Г., Дмитрук Т.М. и др.* // СФХТ. 1995. Т.8. N 5–6. С. 790–796.