

На правах рукописи

КУЗНЕЦОВ ВИТАЛИЙ МИХАЙЛОВИЧ

ОСОБЕННОСТИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ОКСИДНЫХ
СИСТЕМ ПРИ ОДНОВРЕМЕННОМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ И
УЛЬТРАЗВУКОВОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

02.00.01.- неорганическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва - 1999 г.

Работа выполнена в Институте общей и неорганической химии
им. Н.С.Курнакова Российской Академии Наук

Научные руководители:
академик РАН
доктор химических наук, профессор

Ю.Д. Третьяков
Н.Н. Олейников

Официальные оппоненты:
доктор химических наук
кандидат химических наук

Л.Г. Щербакова
С.И. Никитенко

Ведущая организация:
Химический факультет Московского государственного университета
им. М.В. Ломоносова, кафедра радиохимии

Защита диссертации состоится 25 мая 1999 г. в 10 часов
на заседании Диссертационного Совета К 002.37.02 в Институте общей и
неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН по адресу:
117907, Москва, Ленинский проспект, 31

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института общей и
неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

Автореферат разослан ____ 1999 г.

Ученый секретарь
Специализированного Совета,
кандидат химических наук

Л.Х. Миначева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Твердофазные процессы протекают, как правило, с низкой скоростью, поскольку в подавляющем большинстве случаев их лимитирующей стадией является диффузия. Для ускорения таких процессов часто используют активные прекурсоры, которые получают или химическими методами (криохимическая кристаллизация с последующим сублимационным обезвоживанием продуктов, распылительная сушка, осаждение солей и гидроксидов и т.д.), или с использованием механохимической обработки, основу которой составляют ударные (диспергирование) или сдвиговые (активация) воздействия [1].

Необходимо отметить, что активность твердофазных реагентов обусловлена не только размером частиц, но и их дефектностью, которая определяется образованием точечных и протяженных дефектов, а также деформационными искажениями кристаллической решетки. Однако высокотемпературная обработка, необходимая для превращения прекурсоров в конечные продукты, нередко приводит к тому, что активность реагентов падает быстрее, чем осуществляются необходимые превращения. Поэтому, например, для получения гомогенной и химически однородной высокоплотной керамики оказывается необходимым проведение нескольких циклов “обжиг - механическая активация”.

В связи с этим значительный интерес представляют такие процессы, в которых для поддержания высокого уровня дефектности обрабатываемых материалов высокотемпературное воздействие сочетается с каким-либо иным энергетическим воздействием. Одним из немногих способов поддержания дефектности твердых реагентов непосредственно в процессе высокотемпературной обработки твердофазных материалов является ультразвуковое воздействие. Влияние ультразвуковых колебаний на твердое тело было подробно изучено на примере металлов и сплавов [2]. Из анализа литературных данных, полученных при исследовании металлических систем, известно, что в ультразвуковом поле определенной интенсивности наблюдается как возникновение протяженных дефектов (дислокаций, двойниковых дефектов), так и значительное повышение концентрации точечных дефектов (вакансий или внедренных атомов) [3]. По-видимому, ультразвуковое воздействие можно использовать и для поддержания активности твердофазных неметаллических реагентов непосредственно в процессах их высокотемпературной обработки и твердофазного синтеза.

Однако в настоящее время воздействие знакопеременных колебаний на вещества, имеющие кристаллическую решетку с неметаллическим типом связи (ионным, ковалентным), практически не изучено. Недостаточно исследованы также процессы высокотемпературного твердофазного синтеза в системах, образованных такими соединениями.

Настоящая работа была предпринята с целью изучения эффектов, возникающих при совместном высокотемпературном и ультразвуковом воздействии на твердофазные процессы и процессы, протекающие в расплавах.

В качестве объектов исследования были выбраны: гематит - оксид железа (III) (в работе анализировали изменение реальной структуры оксида) и реакция твердофазного взаимодействия гематита с оксидом магния. При исследовании процессов, протекающих в расплавах, в качестве объекта исследования была выбрана реакция перитектического плавления

сверхпроводящего купрата $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ и последующая эволюция твердофазного продукта, образующегося в этом процессе, – фазы Y_2BaCuO_5 . Результаты экспериментов, проводимых при совместном высокотемпературном и ультразвуковом воздействии, во всех случаях сопоставляли с результатами экспериментов, полученных в аналогичных условиях (температура и продолжительность процессов), но без ультразвукового воздействия.

Для решения задач, поставленных в работе, была собрана оригинальная установка, позволяющая проводить ультразвуковую обработку твердофазных оксидных образцов при высокой температуре. Основными методами исследования являлись количественный рентгенофазовый (РФА) и рентгенографический анализ (РГА), растровая электронная (РЭМ) и оптическая микроскопия. Кинетику твердофазного взаимодействия гематита с оксидом магния анализировали с использованием формально-кинетических представлений.

Научная новизна работы состоит в следующих положениях, которые выносятся на защиту

1. На примере оксида железа (III) показано, что при совместной высокотемпературной и ультразвуковой обработке наблюдается немонотонное температурное изменение дефектности обрабатываемого материала: при температурах около 800°C существует относительно узкий температурный интервал ($\Delta T \approx 50^\circ\text{C}$), в котором концентрация протяженных дефектов резко возрастает. Высказано предположение о природе возникновения повышенной дефектности обрабатываемого материала в указанном температурном интервале. Этот синергетический эффект, впервые обнаруженный для оксидных систем, основан на сложном взаимодействии процессов возникновения (при достижении пороговых значений интенсивности УЗ-колебаний) и отжига (как при УЗ-, так и при высокотемпературной обработке) протяженных дефектов.

2. При ультразвуковой обработке смеси оксидов магния и железа (III) в процессе их высокотемпературного взаимодействия (в интервале температур $700-900^\circ\text{C}$) обнаружена аномальная нелинейная зависимость логарифма константы, характеризующей образование феррита магния в диффузионном режиме, от обратной температуры (в отличие от линейной аррениусовой зависимости, наблюдаемой для контрольной серии образцов). Установленный ход диффузионных констант находится в хорошем соответствии с изменением дефектности оксида железа (III), возникающей при его совместной высокотемпературной и ультразвуковой обработке.

3. Установлено, что кристаллиты фазы Y_2BaCuO_5 , образующейся в процессе перитектического плавления $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, достаточно быстро формируют крупные агрегаты, размер которых зависит от температуры обработки. В отсутствие УЗ-воздействия образуются агрегаты обычного кристаллографического габитуса (по данным РЭМ – прямоугольники с различным соотношением длин ребер). Впервые показано, что при обработке расплава в ультразвуковом поле наблюдается образование агрегатов ярко выраженной дендритоподобной формы, что позволяет обосновать новый подход к реализации процессов кристаллизации расплавов в оксидных системах, заключающийся в использовании ультразвуковой обработки кристаллизующегося материала.

Практическая ценность работы заключается в следующем

1. При совместной высокотемпературной и ультразвуковой обработке оксидов металлов наблюдается немонотонное изменение их дефектности в

зависимости от температуры обработки и существует относительно узкий температурный интервал ($\Delta T \approx 50^\circ\text{C}$), в котором концентрация протяженных дефектов резко возрастает, что приводит к заметному увеличению диффузионной и реакционной способности материала при высокой температуре.

2. Показана принципиальная возможность поддержания в оксидах неравновесной концентрации протяженных дефектов непосредственно в процессе высокотемпературной обработки (в определенном интервале температур) за счет использования ультразвуковых воздействий, что заметно увеличивает скорость и выход конечного продукта твердофазной реакции.

3. Найден температурный интервал ($1005 - 1030^\circ\text{C}$), в котором после перитектического плавления фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ происходит более медленная агрегация кристаллитов фазы Y_2BaCuO_5 , что приводит к формированию более развитой поверхности этих агрегатов. Это обеспечивает заметное сокращение продолжительности процесса гомогенной кристаллизации ВТСП-фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, протекающей в расплаве, и увеличивает ее выход. Однако принципиальное ускорение кристаллизации фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ достигается при ультразвуковой обработке, когда формируются дендритоподобные кристаллиты с наиболее развитой поверхностью.

Апробация работы. Основные результаты работы были доложены на конференции молодых ученых Химического факультета МГУ в 1993 и 1995 гг.; ежегодном конкурсе научных работ ИОНХ РАН в 1994 и 1996 гг.; Международном семинаре по химии и технологии ВТСП в Москве MSU-HTSC IV (1995 г.), V (1998 г.); XII международном симпозиуме в Гамбурге MRS ISRS (8-12 сентября 1996 г.); XVI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии в С.Петербурге (1998 г.).

Публикации. Материалы диссертационной работы опубликованы в 7 научных статьях и 3 тезисах докладов на международных конференциях.

Объем и структуры работы. Диссертационная работа изложена на 135 страницах машинописного текста, иллюстрирована 45 рисунками и 10 таблицами. Список цитируемой литературы содержит 125 ссылок. Работа состоит из введения, трех глав, выводов и списка цитируемой литературы.

Диссертация выполнена в лаборатории химической синергетики Института общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН при частичной финансовой поддержке по программам ФЦП "Интеграция" (грант № 361), "Сверхпроводимость" № 96135, программы "Актуальные направления в физике концентрированных сред", РФФИ (грант №99-03-32781).

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Литературный обзор

Дан краткий обзор работ, рассматривающих способы получения активных твердофазных реагентов. Проанализированы химические и механохимические методы формирования активных порошков. Обсуждаются методы оценки степени дефектности твердофазных веществ как прямыми, так и косвенными (на основе количественных характеристик взаимодействия реагентов в модельных твердофазных процессах) методами анализа. Определена группа дефектов, устойчивых в условиях высокотемпературной обработки. Особое внимание в настоящем разделе уделено оценке влияния ультразвука на реальную структуру твердого тела и, как следствие, на активность реагентов в твердофазных химических реакциях.

2. Экспериментальная часть

2.1. Методы синтеза исследуемых препаратов

Исходный порошок гематита - α -оксида железа (III) получали термическим разложением нитрата железа (х.ч.) и последующей изотермической обработкой продукта разложения при температуре 600°C в течение 0.5 ч. Оксид магния (ч.) предварительно прокаливали в течение 2 ч при 900°C . Для изучения кинетики твердофазной реакции эквимольную смесь порошкообразных оксидов магния и железа гомогенизировали в течение 0.5 ч в шаровой планетарной мельнице (Fritch-Pulverizette-7, Германия). Порошки оксида железа (для изучения эволюции их реальной структуры) и порошкообразную механическую смесь оксидов магния и железа (для изучения твердофазного взаимодействия) прессовали при усилии около 10^4 Н в таблетки диаметром 7 мм и высотой 3-5 мм. При этом сырая плотность спрессованных образцов оксида железа (III) составляла около 2.6 г/см^3 , а образцов механической смеси оксидов магния и железа - 2.4 г/см^3 .

Исходный порошок иттрий-бариевого купрата состава $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ получали термическим разложением солевого продукта, синтезированного методом криохимической кристаллизации раствора, содержащего нитраты иттрия, бария и меди в соответствующем молярном соотношении. Сублимационное обезвоживание замороженного криогранулята осуществляли в сублиматоре SMH-15 (Франция). Термическое разложение продуктов сублимационного обезвоживания проводили внесением солевых порошков в предварительно нагретую до 800°C печь. Продолжительность изотермической обработки при этой температуре составляла 15 мин. Затем оксидный продукт термического разложения перетирали в агатовой ступке под слоем абсолютированного пентана (для минимизации процессов деградации синтезированной ВТСП-фазы). Из полученного порошка состава $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ формовали таблетки диаметром 7 мм и высотой 3-5 мм. При этом сырая плотность при усилии пресса около 10^4 Н составила около $3,2 \text{ г/см}^3$. Для увеличения плотности и механической прочности, а также для оптимизации процессов последующего перитектического плавления исходные образцы спекали при 900°C в течение 4 ч.

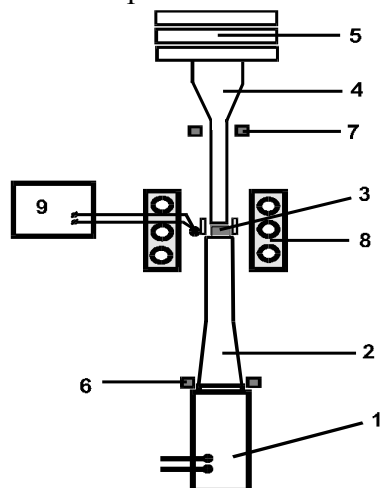


Рис. 1. Схема ультразвуковой установки:
1 - магнитострикционный преобразователь,
2 - активный волновод, 3 - обрабатываемый образец, 4 - пассивный волновод, 5 - статическая нагрузка, 6, 7 - электродинамические датчики, 8 - печь сопротивления, 9 - терморегулирующее устройство РИФ-101.

2.2. Экспериментальная установка для ультразвуковой обработки веществ при высокой температуре

Обработку различных твердофазных веществ в мощном ультразвуковом поле при высоких температурах проводили на установке, конструкция которой была разработана и изготовлена для выполнения настоящего исследования (рис. 1). В качестве источника ультразвуковых колебаний использовали магнитострикционный преобразователь ПМС-1-1 (1), питаемый от электрического генератора мощности УЗГ-3-0.4 (мощность 400 Вт). Частоту ультразвуковых колебаний устанавливали с помощью задающего генератора ГЗ-34 в интервале 19-22 кГц и измеряли с помощью частотомера ЧЗ-54. Ультразвуковые колебания от магнитострикционного преобразователя (1) к

образцу (3) подвели с помощью стального волновода (2) длиной $2\lambda/2$, где λ - длина звуковой волны. Для обеспечения акустического контакта волновода (2) с обрабатываемыми материалами (3) с помощью пассивного волновода (4) осуществляли поджим образца сверху статической нагрузкой до 25 кг (5).

Калибровку датчика амплитуд ультразвуковых смещений (6) торца волновода проводили при помощи оптического микроскопа МБС-10 (максимальное увеличение - 100х) и датчика амплитуд смещений - UVM-1 (Беларусь). Максимальные амплитуды смещений торца волновода на резонансной частоте волноводной системы 21.45 кГц достигали 15 мкм. Одновременно с этим проводили калибровку электродинамического датчика, расположенного на пассивном волноводе (7).

Показания датчиков позволяли проводить измерения интенсивности колебаний непосредственно в процессе высокотемпературной обработки образца в ультразвуковом поле. Нагрев образца осуществляли с помощью печи сопротивления (8). Необходимую температуру при проведении экспериментов поддерживали при помощи термопары и регулирующего устройства РИФ-101 (9). Точность поддержания температуры составляла $\pm 1^\circ\text{C}$.

3.3. Методика проведения термической и ультразвуковой обработки веществ

Для изучения влияния ультразвукового воздействия на реальную структуру оксида железа (III) при высокой температуре таблетированные порошковые образцы подвергали ультразвуковой обработке при 700, 800, 900 $^\circ\text{C}$ в течение 0.25, 0.5, 1, 2 и 4 ч. Для изучения влияния знакопеременных колебаний на кинетику твердофазного синтеза механические смеси оксидов железа (III) и магния в мольном соотношении 1:1 выдерживали в течение 0.25, 0.5, 1, 2 и 4 ч при 700, 800, 900 $^\circ\text{C}$ и воздействии мощного ультразвукового поля. Для изучения влияния ультразвукового воздействия на размеры и форму кристаллитов фазы Y_2BaCuO_5 образцы состава $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ подвергали кратковременной термической обработке в ультразвуковом поле в течение 10-50 минут на воздухе при температурах 1030 и 1050 $^\circ\text{C}$, несколько превышающих температуру перитектического плавления ВТСП-фазы ($t_{\text{пл}} = 1005^\circ\text{C}$). Затем образцы резко закаливали на воздухе, селективно растворяли в аммиачно-буферном растворе BaO и Cu_2O , являющиеся основными компонентами аморфизованной части закаленного расплава, выделяя тем самым кристаллиты несверхпроводящей фазы Y_2BaCuO_5 , микроструктуру которых изучали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ).

2.4. Методы анализа исследуемых образцов

2.4.1. Рентгенофазовый и рентгенографический методы анализа

Рентгенофазовый анализ образцов осуществляли на дифрактометре "ДРОН-3М" на CuK_α -излучении при скорости вращения гониометра 1-2 град/мин. Идентификацию дифракционных максимумов проводили с использованием банка данных ASTM.

Параметры тонкой кристаллической структуры оксида железа (III) определяли рентгенографическим методом по уширениям дифракционных максимумов с индексами 012 ($d_1 = 3,686$), 104 ($d_2 = 2,703$) и 024 ($d_3 = 1,8428$). Съёмку проводили с шагом 0.01 град и экспозиции 5 с. на точку. Расчет размеров областей когерентного рассеяния $D_{\text{окр}}$ из величины физического уширения β_{hkl} дифракционных максимумов осуществляли по формуле Шерера:

$$D_{\text{окр}} = \lambda_{\text{Cu}} / (\beta_{\text{hkl}} \cdot \cos\theta).$$

В качестве эталонного образца использовали монокристаллический сапфир ($d_1 = 3,4793$, $d_2 = 2,5523$, $d_3 = 1,7400$). В дальнейшем, на основании полученных

экспериментальных результатов, оценивали зависимость функций $\beta \cos \theta$ и $\beta / \operatorname{tg} \theta$ от угла съемки θ . Такая оценка позволяет установить характер дефектности исследуемых материалов - выявить вклад дисперсности частиц и микроискажений кристаллической решетки в физическое уширение дифракционных максимумов (β).

2.4.2. Количественный рентгенофазовый анализ

При изучении влияния ультразвукового воздействия на кинетику твердофазного синтеза феррита магния из оксидов магния и железа(III) содержание феррита магния в исследуемых образцах определяли методом количественного рентгенофазового анализа. Для эталонных образцов были предварительно построены две калибровочные (реперные) кривые:

$$\frac{I_{122}}{I_{122} + I_{220}} = Y(x) \quad \text{и} \quad \frac{I_{122}}{I_{122} + I_{\Sigma}} = Z(x),$$

где I_{122} - интегральная интенсивность дифракционного максимума (122) для Fe_2O_3 ; I_{220} - интегральная интенсивность дифракционного максимума (220) для MgFe_2O_4 ; I_{Σ} - интегральная интенсивность суперпозиции дифракционных максимумов (101) для Fe_2O_3 и (311) для MgFe_2O_4 , x - массовая доля непрореагировавшего Fe_2O_3 в %. В качестве эталонов в работе были использованы механические смеси феррита магния с оксидами железа и магния состава $(100-x) \text{MgFe}_2\text{O}_4 + x \text{Fe}_2\text{O}_3 + x \text{MgO}$, где $0 \leq x \leq 100$. В результате математической обработки полученных таким образом калибровочных зависимостей были получены их численные описания, позволяющие решить обратную задачу - определить содержание непрореагировавших оксидов x в реакционных смесях по соответствующим экспериментальным величинам интегральной интенсивности.

В соответствии с найденным математическим описанием зависимостей $x_1 = f(Y)$ и $x_2 = f(Z)$ были найдены значения степени превращения $\alpha^* = 100 - x$ (%) для каждого образца с определенной ультразвуковой и термической предысторией. Как правило, величины x_1 и x_2 , полученные на основе двух калибровочных кривых, не отличались более чем на 3%, что свидетельствует о воспроизводимом характере процесса. Для проведения кинетических расчетов величины x_1 и x_2 усредняли. При анализе полученных данных с помощью формально-кинетических моделей использовали величину $\alpha = \alpha^* / 100$ ($0 \leq \alpha \leq 1$).

2.4.3. Растровая электронная и оптическая микроскопии

Изучение микроструктуры порошков и керамических образцов проводили на электронном микроскопе JEM 2000 FX II (Япония) и на оптическом микроскопе NEORHOT-2000 (Германия). При использовании электронной микроскопии применяли увеличения до 60000х. При малых увеличениях (до 1000х) в некоторых случаях было целесообразно использовать оптическую микроскопию. Например, достаточно крупные области с различным химическим составом можно было идентифицировать с помощью оптического микроскопа NEORHOT-2000 в поляризованном свете, что не всегда удавалось сделать, используя метод электронной микроскопии. На основе данных оптической и растровой электронной микроскопии методами стереометрического анализа [4] определяли основные количественные параметры распределения кристаллитов по размерам: средний размер $\bar{D}$ (или $\ln \bar{D}$ в случае логарифмически нормальных распределений) и его среднеквадратичное отклонение σ_D (или $\sigma_{\ln D}$, соответственно).

3. Основные результаты и их обсуждение

3.1. Влияние ультразвукового воздействия на реальную структуру α -Fe₂O₃ при высокой температуре

Влияние ультразвука на процессы, происходящие при термической обработке оксидов, изучали на примере α -оксида железа (III). Прессованные порошки α -Fe₂O₃ подвергали ультразвуковой обработке при температурах 700, 800 и 900°C в течение 0.25, 0.5, 1, 2 и 4 ч. В дальнейшем полученные образцы изучали методом РГА. Зависимости физического уширения (β)

дифракционного максимума (012) оксида железа (III) от продолжительности термической обработки в ультразвуковом поле представлены на рис. 2.

Из приведенных данных видно, что дефектность (в первом приближении пропорциональная величине β) образцов, подвергнутых ультразвуковой обработке при температуре 700°C, заметно ниже, чем для образцов контрольной серии.

Напротив, при температуре 800°C ультразвуковая обработка оксида железа (III) приводит к заметному увеличению концентрации протяженных дефектов по сравнению с контрольными образцами.

Наконец, при 900°C различия в дефектности образцов контрольной серии и образцов, подвергнутых действию ультразвука, отсутствуют - значения уширений дифракционных максимумов практически совпадают.

Наблюдаемое немонотонное изменение дефектности образцов α -Fe₂O₃ в зависимости от температуры обработки в ультразвуковом поле по сравнению с образцами контрольной серии носит ярко выраженный синергетический характер. Этот эффект можно объяснить с помощью схемы, рассматривающей одновременное развитие в твердофазном материале при совместном термическом и ультразвуковом воздействии нескольких процессов.

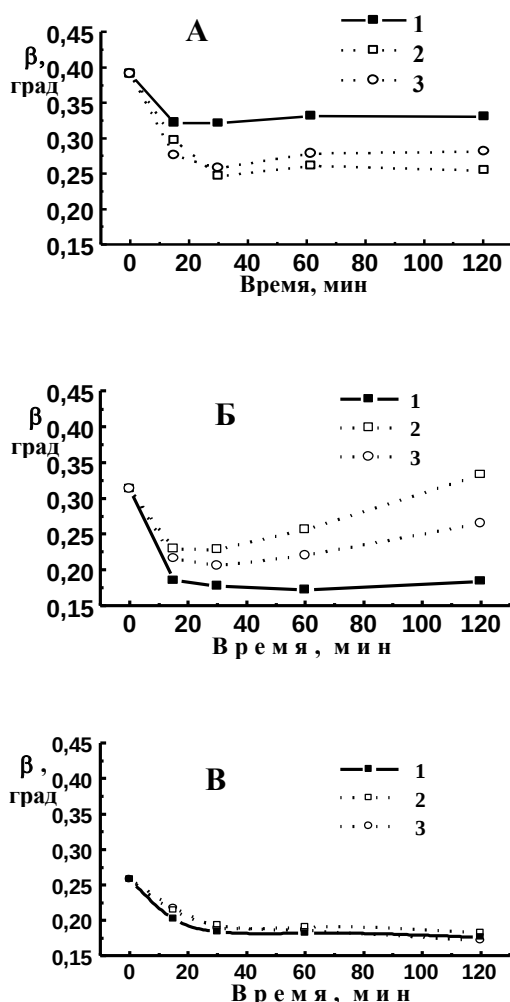


Рис. 2. Зависимость физического уширения β дифракционного максимума (012) α -Fe₂O₃ от продолжительности обработки в изотермических условиях:

А. T=700°C; Б. T=800°C; В. T=900°C;

1 - контрольная серия; 2, 3 - УЗ обработка с амплитудами ультразвука 10 и 13 мкм соответственно.

Из литературных данных, полученных при изучении металлических систем, известно, что концентрация протяженных дефектов начинает заметно возрастать при превышении амплитуды знакопеременных колебаний определенной величины A_n , называемой пороговой. Важно отметить, что при увеличении температуры значение A_n монотонно уменьшается, как это

представлено на рис. 3, где в координатах “амплитуда колебаний - температура” можно выделить две области.

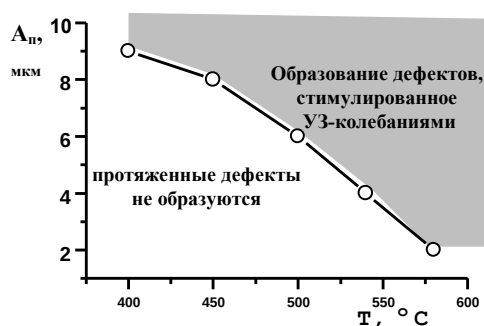


Рис. 3. Зависимость порогового значения амплитуды A_p от температуры (для углеродистых сталей).

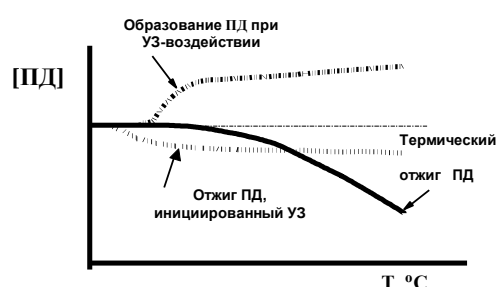


Рис. 4. Схема влияния термического и ультразвукового воздействий на процессы образования и отжиг протяженных дефектов [ПД].

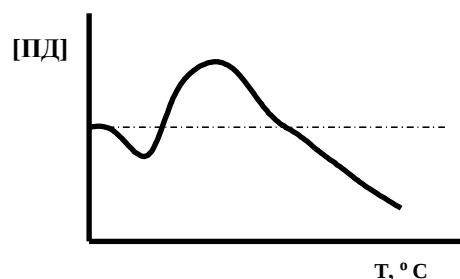


Рис. 5. Схема изменения концентрации протяженных дефектов [ПД] при ультразвуковой обработке от температуры.

В первой (расположенной выше кривой) в результате ультразвукового воздействия происходит образование протяженных дефектов, во второй (ниже кривой) образование протяженных дефектов в принципе является невозможным (рис. 3). В системе, которая одновременно подвергается термическому и ультразвуковому воздействию, возможно протекание как минимум двух конкурирующих процессов. Первым из этих процессов является отжиг (аннигиляция) дефектов, который может активироваться как традиционным термическим, так и ультразвуковым воздействием (рис. 4). Вторым из рассматриваемых процессов является процесс образования протяженных дефектов за счёт воздействия знакопеременных деформаций при условии превышения амплитудой колебаний некоторого порогового значения ($A > A_p$). В зависимости от условий проведения обработки (температура, амплитуда деформации, продолжительность обработки) и индивидуальных свойств обрабатываемого вещества температурный интервал наиболее интенсивного влияния УЗ-воздействия может существенно меняться.

Влияние этих факторов на изменение концентрации протяженных дефектов в зависимости от температуры обработки можно изобразить следующим образом (рис. 4, 5). При

температурах, когда скорость термического отжига еще невысока, колебания кристаллической решетки, вызываемые ультразвуковыми колебаниями, приводят к увеличению подвижности дислокаций (например, по механизму отрыва дислокации от стопора под действием колебаний атомов или ионов кристаллической решетки) и к последующей их аннигиляции. Существует некоторое пороговое значение температуры (при постоянном значении амплитуды), выше которой энергии колебаний оказывается достаточной для образования протяженных дефектов.

С повышением температуры значение A_p уменьшается (см. рис. 3). Тогда можно предположить, что существует некоторый температурный интервал, в котором процесс образования протяженных дефектов в

ультразвуковом поле способен конкурировать с процессами их термического и ультразвукового отжига (рис. 4 и 5).

В области высоких температур скорость термического отжига становится настолько большой, что начинает практически полностью подавлять образование дислокаций (или двойниковых дефектов), вызванное ультразвуковыми колебаниями атомов в кристаллической решетке. Тогда зависимость концентрации протяженных дефектов, отражающей влияние всех видов воздействий, от температуры ультразвуковой обработки, можно будет представить следующей схемой (рис. 5).

Исходя из этих предположений, можно объяснить наблюдаемое изменение дефектности образцов $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в ультразвуковом поле при переходе от температуры обработки 700°C к температурам 800 и 900°C .

Более низкое значение дефектности образцов, обработанных ультразвуком при 700°C , по сравнению с контрольной серией образцов можно объяснить тем, что при такой сравнительно низкой температуре амплитуды колебаний (10 или 13 мкм), применяемых в экспериментах, еще недостаточно для образования протяженных дефектов ($A < A_n$). Но в то же время такая интенсивность колебаний позволяет увеличить подвижность дефектов, что приводит к эффекту ускорения их отжига, вызываемого ультразвуком.

Наблюдаемое при 800°C повышение дефектности образцов, обработанных в ультразвуковом поле, по сравнению с контрольной серией образцов можно объяснить следующим образом. При повышении температуры от 700 до 800°C значение пороговой амплитуды колебаний A_n уменьшается (аналогично тому, как это наблюдается для углеродистых сталей - рис. 3), и при амплитудах колебаний 10 и 13 мкм образование протяженных дефектов под действием УЗ становится доминирующим в общем процессе дефектообразования.

При 900°C вклад термического отжига дефектов становится настолько значительным, что на этом фоне влияние ультразвука на образование дефектов становится малым и не сказывается на изменении дефектности оксида железа (III). Это подтверждается практическим совпадением зависимости физических уширений дифракционных максимумов от продолжительности отжига образцов “ультразвуковой” и контрольной серий, полученных при 900°C .

Особый интерес представляют результаты анализа зависимостей $\beta\cos\theta$ и $\beta/\text{tg}\theta$ от угла съемки θ . Во всех рассмотренных в работе случаях было установлено постоянство величины $\beta\cos\theta$ при изменении величины θ . На основании этого экспериментального факта был сделан вывод о том, что доминирующий вклад в дефектность исследованных материалов вносит дисперсность областей когерентного рассеяния, а величина микронапряжений пренебрежимо мала.

Важная информация может быть получена из данных РЭМ. Образцы, прошедшие термическую и ультразвуковую обработку при 700°C (рис. 6), характеризуются практически теми же размерами кристаллитов $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, что и образцы контрольной серии (размер кристаллитов оксида железа (III) в обоих случаях составляет величину порядка 0.05 мкм). Напротив, образцы, прошедшие термическую обработку в ультразвуковом поле при 800 и 900°C (рис. 7, Б и рис. 8, Б), характеризуются меньшими размерами кристаллитов оксида железа (III), чем образцы контрольной серии (рис. 7, А и 8, А). При этом размеры кристаллитов составляют 0.25 мкм (800°C , УЗ - обработка) и $0,7$ мкм

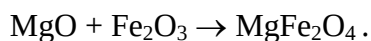
(800°C, контрольная серия); ~ 0,4 мкм (900°C, УЗ-обработка) и 1,5 мкм (900°C, контрольная серия). Одновременно обращает на себя внимание различие характера кристаллитов $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, образующихся при термической, а также при совместной термической и ультразвуковой обработках. В первом случае необходимо отметить образование кристаллитов-агрегатов неправильной формы с практически отсутствующими границами между отдельными первичными кристаллитами, из которых сформирован агрегат. При этом анализ микрофотографий совместно с данными РГА (дисперсность - доминирующий тип дефектов) позволяет высказать предположение, что увеличение размеров кристаллитов связано с процессами когерентного "сращивания" первичных частиц - явлениями, предшествующими первичным стадиям спекания. Во втором случае образующиеся кристаллиты-агрегаты сохраняют свое мозаичное строение и укрупнение первичных частиц происходит, по-видимому, по механизму поверхностной диффузии.

Проведенное сопоставление данных РЭМ (рис. 6 - 8) позволяет утверждать, что специфика воздействия УЗ при высоких температурах на микроструктуру ансамбля спрессованных оксидных порошков заключается, прежде всего, в разрушении контактов, возникающих при когерентном "сращивании" частиц. Это, по-видимому, и приводит к наблюдаемой в этих условиях "консервации" малых размеров индивидуальных кристаллитов (вплоть до $t=900^\circ\text{C}$).

Таким образом, на примере оксида железа (III) показано, что при ультразвуковом воздействии на оксидные материалы наблюдается не только изменение внутренней дефектности кристаллитов, но и изменение их размеров (по сравнению с контрольной серией). В свою очередь, изменение размера (как и изменение внутренней дефектности) частиц оксида железа (III) под действием ультразвука при термической обработке, вероятно, будет влиять на активность таких веществ в твердофазных химических реакциях. Можно предположить, что большая внутренняя дефектность и меньшие размеры кристаллитов будут приводить к повышению активности, а увеличение размеров зерен и уменьшение дефектности частиц - к ее снижению.

3.2. Влияние ультразвука на кинетику твердофазного взаимодействия оксидов магния и железа (III)

В разделе 3.1. было показано, что ультразвуковое воздействие в процессе термической обработки способно изменять дефектность и размеры кристаллитов оксида железа (III), что должно отразиться на кинетике твердофазных реакций с его участием. Влияние ультразвукового воздействия на кинетику твердофазных реакций изучали на примере взаимодействия оксида железа (III) с оксидом магния, ведущего к образованию феррита магния:



Известно, что скорость образования феррита магния из оксидов лимитирована взаимной диффузией ионов через слой продукта реакции [5]. Однако ранее на примере металлических систем было показано, что ультразвуковое воздействие способно значительно увеличить диффузию атомов и ионов. Таким образом, влияние ультразвуковых колебаний на реакционную смесь оксидов непосредственно в процессе синтеза феррита магния может привести к ускорению реакции.

Зависимость степени превращения $\alpha(t)$ в реакции образования феррита магния для “ультразвуковой” и контрольной серии образцов представлены на рис. 9.

Из анализа приведенных данных видно, что для образцов, подвергнутых термической обработке при 800°C , наблюдается заметное (на 15-20%) увеличение скорости образования феррита магния в ультразвуковом поле по сравнению с контрольной серией образцов.

Наблюдаемый эффект увеличения скорости синтеза феррита магния можно связать с возникновением точечных и протяженных дефектов кристаллической решетки, образующихся в феррите магния при воздействии ультразвука, которые, в свою очередь, приводят к увеличению коэффициентов диффузии ионов через слой образующегося продукта реакции (MgFe_2O_4).

При 900°C ультразвуковая обработка образцов практически не приводит к увеличению скорости образования феррита по сравнению с образцами контрольной серии (кривые $\alpha(\tau)$ для обеих серий практически совпадают - рис 9, В).

Наконец, если образцы Fe_2O_3 контрольной серии при 700°C имеют большую дефектность, чем в образцах Fe_2O_3 , подвергнутых ультразвуковой обработке при этой же температуре (см. рис. 2, А), то и скорость образования MgFe_2O_4 , наблюдаемая для образцов контрольной серии выше, чем для соответствующих им образцов “ультразвуковой” серии.

Для объяснения полученных результатов обратимся к данным, характеризующим дефектность образцов оксида железа (III), возникающую при ультразвуковой обработке в интервале

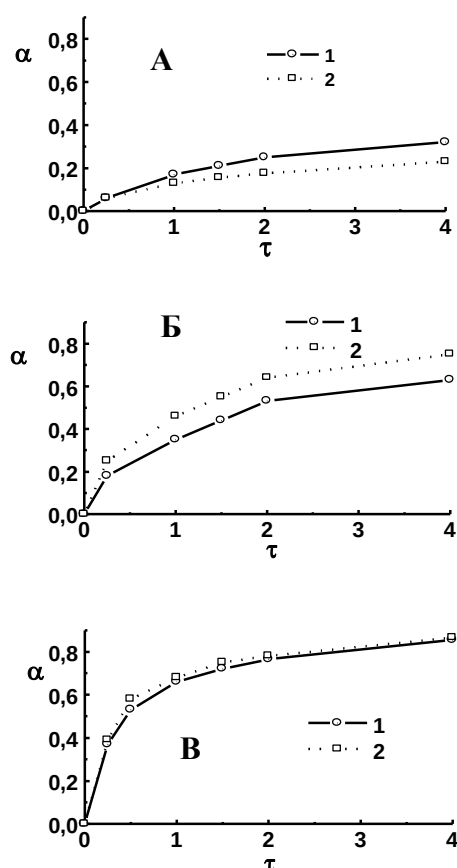


Рис. 9. Влияние ультразвуковой обработки на скорость образования феррита магния при температуре 700°C (А); 800°C (Б); 900°C (В): 1 - контрольная серия; 2 - УЗ-обработка.

температур $700 - 900^\circ\text{C}$ (см. раздел 3.1). Необходимо отметить, что характер изменения дефектности $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ непосредственно отражается на кинетике образования MgFe_2O_4 : если дефектность образцов “ультразвуковой” серии ниже, чем в контрольной серии (700°C) (рис 2, А), то и скорость образования MgFe_2O_4 , и выход продукта реакции для образцов, обработанных в ультразвуке, ниже, чем в контрольной серии (рис. 9, А.). При 800°C , наоборот, и дефектность образцов Fe_2O_3 , и скорость образования MgFe_2O_4 выше при ультразвуковой обработке, чем в контрольной серии (см рис. 2, Б и 9, Б).

Наконец, при температуре 900°C дефектность как образцов, прошедших ультразвуковую обработку, так и образцов контрольной серии принимает одни и те же значения (рис. 2, В). В этом случае, как видно из рис. 9, В, образование

MgFe_2O_4 как в ультразвуковом поле, так и без него происходит практически с одинаковой скоростью.

Таким образом, при ультразвуковой обработке механической смеси оксидов магния и железа (III) наблюдается однозначная корреляция между дефектностью $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и скоростью образования продукта твердофазного взаимодействия - феррита магния.

В дальнейшем экспериментальные результаты, полученные в работе, были проанализированы с использованием формально-кинетических представлений. Предварительный анализ позволил установить, что лимитирующей стадией процесса образования MgFe_2O_4 (как при ультразвуковой обработке, так и в контрольной серии экспериментов) является диффузия. Этот вывод был сделан на основании линейного поведения функций $f(\alpha)$, представляющих различные диффузионные модели от продолжительности реакции τ . Предварительный отбор линейных моделей проводили на основе критерия парной корреляции $R \geq 0.95$. При этом, в соответствии с выбранным критерием, функции $f(\alpha)$, представляющие модели, в которых лимитирующей стадией является реакция на границе раздела фаз и процессы зародышеобразования, были нелинейны.

Дальнейший анализ позволил установить, что наилучшее описание, полученных в работе экспериментальных данных может быть достигнуто при использовании уравнения Журавлева-Лесохина-Темпельмана:

$$\left[\frac{1}{\sqrt[3]{1-\alpha}} - 1 \right]^2 = k_{\text{ЖЛТ}} \tau,$$

основанного на предположении о том, что движущая сила процесса изменяется в ходе реакции пропорционально величине $(1-\alpha)$:

$$\frac{\partial x}{\partial \tau} = \frac{k}{x} (1-\alpha)$$

(где x - толщина слоя продукта, α - степень превращения, τ - продолжительность процесса, k , $k_{\text{ЖЛТ}}$ - константы, описывающие диффузионное взаимодействие реагентов).

Необходимо отметить, что выбор оптимального описания кинетических данных проводили на основании величины дисперсионного соотношения Фишера $F = s^2(2)/s^2(1)$, где $s^2(1)$ - дисперсия воспроизводимости для анализируемой модели, $s^2(2)$ - выборочная дисперсия для соответствующего описания экспериментальных данных; теоретическое значение величины F выбирали для уровня значимости 0,05.

Результаты расчетов в виде зависимостей $\ln k_{\text{ЖЛТ}} = f(1/T)$ приведены на рис. 10.

Обращает на себя внимание линейность аррениусовской зависимости $\ln k_{\text{ЖЛТ}} = f(1/T)$, полученной для контрольной серии образцов (кажущаяся энергия активации составляет величину 177,1 кДж/моль) и нелинейность указанной зависимости, наблюдаемая для образцов,

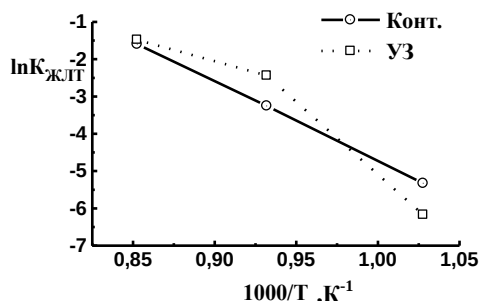


Рис. 10. Зависимость $\ln k_{\text{ЖЛТ}} = f(1/T)$ для реакционных смесей $\text{MgO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ (линеаризация экспериментальных данных, проведенная на основе диффузионного уравнения Журавлева-Лесохина-Темпельмана).

подвергнутых одновременной термической и ультразвуковой обработке (линейность зависимостей $\ln k_{\text{ЖЛТ}} = f(1/T)$ также устанавливали с помощью дисперсионного соотношения Фишера F). В последнем случае в исследованном интервале температур существуют два участка: 1) 700-800°C, характеризующийся кажущейся энергией активации 323,9 кДж/моль и 2) 800-900°C, с кажущейся энергией активации 100,3 кДж/моль.

Сопоставление приведенных результатов с данными, полученными в разделе 3.1, позволяет утверждать, что нелинейное поведение зависимости $\ln k_{\text{ЖЛТ}} = f(1/T)$ однозначно связано с немонотонным температурным изменением дефектности исходного реагента - $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

3.3. Влияние ультразвукового воздействия на процессы перитектического плавления и кристаллизации $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$

При синтезе Y-содержащей керамики расплавленными методами наиболее важной является стадия плавления (задача этого этапа - достичь при перитектическом плавлении ВТСП-фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ наиболее однородного распределения частиц образующейся твердой фазы Y_2BaCuO_5 по всему объему образца). При этом важно, чтобы частицы фазы Y_2BaCuO_5 сохранили, по возможности, исходную дисперсность до момента начала кристаллизации ВТСП-фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. Другими словами, морфология частиц фазы Y_2BaCuO_5 и их агрегатов, а также характер их распределения по объему образца существенным образом влияют на все последующие стадии и конечные функциональные свойства ВТСП-керамики. Поэтому в данном разделе была предпринята попытка проанализировать процессы, протекающие после перитектического плавления, изучая процессы кристаллизации и агрегации фазы Y_2BaCuO_5 .

В контрольных экспериментах (без УЗ-воздействия) было установлено, что изотермический нагрев исследуемых образцов при температурах выше точки перитектического плавления (в диапазоне 1005-1050°C) в течение времени, превышающего 10 мин, приводит к формированию в перитектическом расплаве крупных агрегатов (средний размер агрегатов достигает 14-16 мкм) частиц фазы состава Y_2BaCuO_5 , первоначальный размер которых составляет около 1-3 мкм. Однако строение и размеры формирующихся агрегатов заметно отличаются в зависимости от температуры обработки образца. Если последнюю проводить в интервале температур 1005-1030°C (т.е. немногим выше температуры перитектического плавления $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -фазы), то образуются иглоподобные кристаллиты фазы Y_2BaCuO_5 с ярко выраженной анизотропией (рис. 11). При более высокой температуре (около 1050°C) наблюдается образование более крупных и менее анизотропных кристаллитов фазы Y_2BaCuO_5 (рис. 12).

Следовательно, при реализации расплавленных методов получения образцов Y-содержащих ВТСП-керамик желательно проводить плавление последних в узком диапазоне температур (1005-1030°C) и при непродолжительной изотермической выдержке (до 10 мин). Этот вывод, с нашей точки зрения, имеет важное практическое значение.

В экспериментах с использованием ультразвуковой обработки расплава, образующегося при перитектическом плавлении фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, формируются агрегаты частиц фазы Y_2BaCuO_5 , характеризующиеся резко отличным строением. Образующиеся в ультразвуковом поле агрегаты частиц Y_2BaCuO_5 имеют весьма развитую дендритоподобную структуру (рис. 13). Отметим, что в обоих случаях, когда ультразвуковую обработку не

использовали, агрегаты частиц фазы Y_2BaCuO_5 имели обычный кристаллографический габитус (прямоугольного типа с различным соотношением длин ребер).

Дендритоподобную форму кристаллических образований при ультразвуковой обработке можно объяснить тем, что в условиях развитой кавитации формирующийся кристаллит Y_2BaCuO_5 разрушается ударными волнами и его дальнейший рост происходит без формирования единого, непрерывного фронта кристаллизации.

Можно предположить, что такая необычная форма кристаллических агрегатов Y_2BaCuO_5 приводит к изменению их поведения в процессах плавления-кристаллизации фазы $YBa_2Cu_3O_x$. Кристаллиты Y_2BaCuO_5 с сильно разветвленной структурой, обладающие большой площадью поверхности кристаллита, контактирующей с расплавом, должны проявлять большую активность в процессе кристаллизации $YBa_2Cu_3O_x$, создавая более интенсивные потоки ионов иттрия, направленные от поверхности частиц фазы Y_2BaCuO_5 в расплав. В этом случае продолжительность кристаллизации фазы $YBa_2Cu_3O_x$ значительно сокращается, а возможность получения большего количества ВТСП-фазы – возрастает.

С другой стороны, первичные кристаллиты фазы Y_2BaCuO_5 (1-3 мкм), образующиеся при распаде дендритоподобного агрегата в процессе ультразвуковой обработки кристаллизующегося расплава, могут быть захвачены при кристаллизации $YBa_2Cu_3O_x$ внутрь сверхпроводящего кристаллита, играя роль дополнительных центров пиннинга, что часто приводит к увеличению плотности критического тока в сверхпроводящем материале.

Высказанные предположения были проверены в экспериментах по кристаллизации перитектического расплава. На первом этапе таблетированные образцы после их предварительного спекания при 900°C в течение 4 ч нагревали со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ до температуры 1030°C , выдерживали при этой температуре в течение 10 мин, затем быстро охлаждали до температуры 1000°C и далее со скоростью $10^\circ/\text{ч}$ до температуры 960°C , после чего образцы резко закаливали на воздухе. При этом УЗ-обработку использовали в течение всего процесса, до момента закалки. РФА полученных образцов подтвердил преимущественное присутствие в них ВТСП-фазы состава $YBa_2Cu_3O_x$. Микрофотографии указанных образцов, приведенные на рис. 14 и 15, свидетельствуют о том, что УЗ воздействие не позволяет кристаллитам ВТСП-фазы, образующейся при перитектической кристаллизации, сформировать единый кластер за счет когерентного срастания отдельных кристаллитов. Микроструктура этих образцов характеризуется отдельными, хорошо сформированными кристаллитами, отделенными друг от друга порами больших размеров.

Поэтому на втором этапе для перитектической кристаллизации образцов был использован режим с аналогичной термической, но с отличающейся УЗ-обработкой, которую применяли только на стадиях нагрева и перитектического плавления. Анализ микрофотографий образцов, полученных по этому режиму (см. рис. 16), свидетельствует о принципиальном изменении характера процесса перитектической кристаллизации. При этом наблюдается резкое понижение пористости образцов и доминирующим мотивом их микроструктуры становятся ламели.

Таким образом, показано, что ультразвук может быть эффективным и действенным инструментом непосредственного воздействия на процессы, протекающие с участием перитектических расплавов.

ВЫВОДЫ

1. Обнаружен синергетический эффект одновременного высокотемпературного и ультразвукового воздействия на поведение оксида железа (III), проявляющийся в существенном увеличении концентрации протяженных дефектов для относительно узкого температурного интервала ($800 \pm 25^\circ\text{C}$). Наблюдаемый эффект объясняется сложным взаимодействием процессов возникновения (при достижении пороговых значений интенсивности УЗ-колебаний) и отжига (как при УЗ, так при высокотемпературной обработке) протяженных дефектов.
2. Показана возможность поддержания высокой дефектности оксида железа (III) при одновременном высокотемпературном и ультразвуковом воздействии, что увеличивает реакционную способность последнего по отношению к оксиду магния.
3. Установлено, что высокотемпературное взаимодействие оксидов железа (III) и магния при ультразвуковой обработке их смеси не может быть описано единственным значением энергии активации из-за нелинейного поведения диффузионных параметров в аррениусовских координатах.
4. На примере $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ выявлен новый подход к реализации процессов перитектической кристаллизации оксидных расплавов, заключающийся в одновременном использовании интенсивного ультразвукового воздействия. Установлено, что кристаллиты фазы Y_2BaCuO_5 , образующейся в процессе перитектического плавления $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, достаточно быстро формируют крупные агрегаты, размер которых зависит от температуры обработки. В отсутствие УЗ-воздействия образуются агрегаты обычной формы (по данным РЭМ - прямоугольники с различным соотношением длин ребер). При обработке расплава в ультразвуковом поле наблюдается образование агрегатов ярко выраженной дендритоподобной формы.
5. Найден температурный интервал ($1005 - 1030^\circ\text{C}$), в котором после перитектического плавления фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ происходит наиболее медленная агрегация кристаллитов фазы Y_2BaCuO_5 , что приводит к формированию развитой поверхности этих агрегатов и обеспечивает заметное сокращение продолжительности процесса гомогенной кристаллизации $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, протекающей в расплаве, а также увеличивает выход последнего. Одновременно установлено, что принципиальное ускорение кристаллизации фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ достигается при ультразвуковой обработке, когда формируются дендритоподобные кристаллиты с наиболее развитой поверхностью.

Цитируемая литература

1. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. М.: Изд-во. Химия, 1978. 359 с.
2. Abramov O.V. Ultrasound in liquid and solid metals L.: CRC Press, 1994, 692 p.
3. Кулемин А.В. Ультразвук и диффузия в металлах. М.: Металлургия, 1978. 198с.
4. Салтыков С.А. Стереометрическая металлография. М.: Металлургия, 1976. 240 с.
5. Башкиров А.А., Паньков В.В. Механизм и кинетика образования ферритов. Минск: Наука и техника, 1988. 262 с.

1. Кузнецов В.М., Олейников Н.Н., Баранов А.Н., Третьяков Ю.Д. Эволюция фазы Y_2BaCuO_5 в расплавах, образующихся при перитектическом плавлении ВТСП-керамики//Неорганические материалы. 1996. Т.32. № 8. С. 1021-1024.
2. Кузнецов В.М., Баранов А.Н., Олейников Н.Н., Кистерев Э.В., Абрамов О.В., Третьяков Ю.Д. Синтез феррита магния в условиях ультразвукового воздействия//ДАН. 1997. Т.352 № 3. С. 355-357.
3. Кузнецов В.М., Баранов А.Н., Олейников Н.Н., Кистерев Э.В., Абрамов О.В., Третьяков Ю.Д., Эволюция порошков оксида железа при спекании в ультразвуковом поле//ДАН. 1998. Т. 358. С. 204-206.
4. Grigorashchev D.I., Kuznetsov V.M., Baranchikov A.E., Baranov A.N., Oleynikov N.N., Tretyakov Yu.D. Behaviour of Y_2BaCuO_5 particles in $YBaCuO$ peritectic melts obtained from different chemical precursors//Solid State Ionics. 1997. V.101-103. P. 1157-1161.
5. Баранов А.Н., Олейников Н.Н., Кузнецов В.М., Кистерев Э.В., Абрамов О.В., Третьяков Ю.Д. Использование ультразвука высокой мощности при синтезе сложных оксидных фаз//Журнал неорганической химии. 1998. Т. 43. № 6. С. 894-899
6. Кузнецов В.М., Баранов А.Н., Олейников Н.Н., Кистерев Э.В., Абрамов О.В., Третьяков Ю.Д., Влияние ультразвуковой обработки на процессы, протекающие при перитектическом плавлении Y-содержащей ВТСП-керамики, Материаловедение, 1997, Т. 1, № 4, С. 45-48.
7. Баранчиков А.Е., Олейников Н.Н., Баранов А.Н., Кузнецов В.М., Кистерев Э.В. Влияние ультразвуковой обработки при высоких температурах на реальную структуру и реакционную способность $\alpha-Fe_2O_3$ //Неорганические материалы. 1999. Т. 34. № 3. С. 352-355.
8. Kuznetsov V.M., Oleynikov N.N., Baranov A.N. Evolution of "green" phase in melt formed during melting of Y-contained HTSC-ceramics//Proceed. of the 4-th International Workshop High-Temperature superconductors. Moscow, October, 1995. P. P-74.
9. Баранов А.Н., Олейников Н.Н., Баранчиков А.Е., Кузнецов В.М., Третьяков Ю.Д., Активирование твердофазных процессов в оксидных системах ультразвуком высокой мощности//Тезисы докл. XVI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. С.Петербург, 1998. № 2. С. 234.
10. Kuznetsov V.M., Baranov A.N., Oleynikov N.N., Kisterev E.V., Abramov O.V. Behaviour of Y_2BaCuO_5 particles during ultrasonic treatment of $YBaCuO$ peritectic melt//Proceed. of the 5-th International Workshop "High-Temperature superconductors". Moscow. March. 1998. P. S-40.

Уравнения формальной кинетики

1. Уравнение зародышеобразования (уравнение Авраами-Колмогорова):

$$\alpha = 1 - \exp(-k\tau^n) \quad (1)$$

2. Уравнение, описывающее процессы, лимитирующей стадией которых является реакция на границе раздела фаз:

$$1/(1-n)[1-(1-\alpha)^{1-n}] = k\tau \quad (n=0, 1/2, 2/3) \quad (2)$$

3. Диффузионные уравнения

Название функции	Дифференциальный вид	Интегральный вид
Яндера	$\frac{\partial x}{\partial t} = \frac{k}{x}$	$(1 - \sqrt[3]{1 - \alpha})^2 = k_{\text{Я}}\tau \quad (3)$
Гинстлинга-Броунштейна	$\frac{\partial x}{\partial t} = \frac{kR_o}{x(R_o - x)}$	$1 - \sqrt[2]{3}\alpha - (1 - \alpha)^{2/3} = k_{\text{ГБ}}\tau \quad (4)$
Дюнвальда-Вагнера	Закон Фика	$\ln \frac{6}{\pi^2(1 - \alpha)} = k_{\text{ДВ}}\tau \quad (5)$
Журавлёва-Лесохина-Темпельмана	$\frac{\partial x}{\partial t} = \frac{kD}{x}(1 - \alpha)$	$\left[\frac{1}{\sqrt[3]{1 - \alpha}} - 1 \right]^2 = k_{\text{ЖЛТ}}\tau \quad (6)$
Анти - Яндера	$\frac{\partial x}{\partial t} = \frac{k}{x}$	$(\sqrt[3]{1 + \alpha} - 1)^2 = k_{\text{АЯ}}\tau \quad (7)$
Анти - Гинстлинга-Броунштейна	$\frac{\partial x}{\partial t} = \frac{kR_o}{x(R_o - x)}$	$1 + \sqrt[2]{3}\alpha - (1 + \alpha)^{2/3} = k_{\text{АГБ}}\tau \quad (8)$