

钇钡铜氧系固相线下相关系图的计算^①

张衡中^② 张平民^③ 陈新民^④

(中南工业大学)

摘 要

本文提出了计算 $YO_{1.5}$ -BaO-CuO伪三元系固相线下相关系图的数学原理和方法,建立了相应的数学模型;计算了不同温度下固相线下相关系图。结果表明,钇钡铜氧系在室温下存在稳定的BaCuO₂和Y₂BaCuO₅相;300℃以上生成稳定的Y₂Cu₂O₅相;到750℃时,才开始生成稳定的YBa₂Cu₃O_{6.5}相。计算结果与实验结果甚为符合。

关键词: 超导体, 钇钡铜氧系, 相图, 热力学

1 前 言

钇钡铜氧系是一个重要的氧化物高温超导体系,内有许多二元和多元复合氧化物。在合成制备超导相(YBa₂Cu₃O_{7-y}化合物,即123相)过程中,常有十分复杂的物相变化。利用本文提出的计算钇钡铜氧系固相线下相关系图的数学原理和方法,采用量热法和熵估算法来获得Y₂Cu₂O₅、BaCuO₂、YBa₂Cu₃O_{6.5}和Y₂BaCuO₅(211相)等化合物的热力学数据,确立不同温度下YO_{1.5}-BaO-CuO伪三元系固相线下相关系图,不仅有助于对单相YBCO(123相)的形成过程和结构化学的了解,也有助于引进第二相(如211相),以提高YBCO的载流能力。

2 计算原理和方法

根据热力学原理,体系在恒温恒压下达到热力学平衡的一般条件是其总自由焓G达到最小值^[1],即

$$G_{\min} = \min \{G\} \quad (1)$$

设YO_{1.5}-BaO-CuO伪三元系的体系点上含YO_{1.5}、BaO和CuO的摩尔数分别为n₁₀、n₂₀和n₃₀;在常压下和温度一定时,钇钡铜氧系中出现以下几种固态化合物:YO_{1.5}、BaO、CuO、Y₂Cu₂O₅、BaCuO₂、YBa₂Cu₃O_{6.5}、Y₂BaCuO₅,其相应的摩尔数分别为:n₁、n₂、n₃、n₄、n₅、n₆和n₇。

考虑到压力对凝聚相的自由焓影响较小,且假设各固态化合物不形成固溶体,则各固态化合物i在一定温度和压力下的自由焓G_i近似等于其在该温度和标准状态下的自由焓G_i⁰。因此,体系的总自由焓为

$$G = \sum_{i=1}^7 n_i G_i^0 \approx \sum_{i=1}^7 n_i G_i^0 \quad (2)$$

根据自由焓最小原理和物料平衡原则,由(1)及(2)式等可得出计算YO_{1.5}-BaO-CuO伪三元系固相线下相关系图的数学模型:

$$\min \{n_1 G_1^0 + n_2 G_2^0 + n_3 G_3^0 + n_4 G_4^0 + n_5 G_5^0 + n_6 G_6^0 + n_7 G_7^0\} \quad (3)$$

受限于

①于1991年3月25日收到

②博士;③教授;④教授,中国科学院学部委员

$$n_1 + 2n_4 + n_6 + 2n_7 = n_{10} \quad (4)$$

$$n_2 + n_5 + 2n_6 + n_7 = n_{20} \quad (5)$$

$$n_3 + 2n_4 + n_5 + 3n_6 + n_7 = n_{30} \quad (6)$$

$$n_1, \dots, n_7 \geq 0 \quad (7)$$

$$(n_{10}, n_{20}, n_{30} > 0)$$

(3)式即为自由焓最小式, (4)式、(5)式和(6)式分别为 $YO_{1.5}$ 、 BaO 和 CuO 的物料平衡方程式。从(4)~(6)式解得 n_1 、 n_2 和 n_3 代入(2)式, 简化整理后得

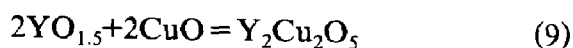
$$G = G_m^0 + n_4 \Delta G_1^0 + n_5 \Delta G_2^0 + n_6 \Delta G_3^0 + n_7 \Delta G_4^0 \quad (8)$$

(8)式中, G_m^0 为体系点上 $YO_{1.5}$ 、 BaO 和 CuO 之混合物的自由焓:

$$G_m^0 = n_{10} G_1^0 + n_{20} G_2^0 + n_{30} G_3^0$$

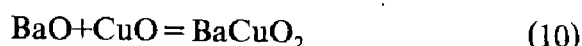
$\Delta G_1^0 - \Delta G_4^0$ 分别对应于下面四个反应的标准自由焓变化:

反应 1:



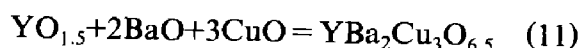
$$\Delta G_1^0 = G_4^0 - 2G_1^0 - 2G_3^0$$

反应 2:



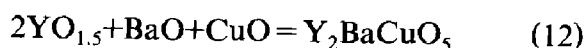
$$\Delta G_2^0 = G_5^0 - G_2^0 - G_3^0$$

反应 3:



$$\Delta G_3^0 = G_6^0 - G_1^0 - 2G_2^0 - 3G_3^0$$

反应 4:



$$\Delta G_4^0 = G_7^0 - 2G_1^0 - G_2^0 - G_3^0$$

对 (8)式求最小值代替 (3)式, 且考虑到 G_m^0 为常数, 则数学模型(3)~(7)式可以化成以下典型的标准线性规划形式^[2]:

$$\min \{n_4 \Delta G_1^0 + n_5 \Delta G_2^0 + n_6 \Delta G_3^0 + n_7 \Delta G_4^0\} \quad (13)$$

$$\text{受限于} \begin{bmatrix} n_1 \\ n_2 \\ n_3 \end{bmatrix} + A \begin{bmatrix} n_4 \\ n_5 \\ n_6 \\ n_7 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} n_{10} \\ n_{20} \\ n_{30} \end{bmatrix} \quad (14)$$

$$n_1, \dots, n_7 \geq 0 \quad (15)$$

其中, 矩阵 A 为

$$A = \begin{bmatrix} 2 & 0 & 1 & 2 \\ 0 & 1 & 2 & 1 \\ 2 & 1 & 3 & 1 \end{bmatrix}$$

A 的第一行中各组元分别为 $Y_2Cu_2O_5$ 、 $BaCuO_2$ 、 $YBa_2Cu_3O_{6.5}$ 和 Y_2BaCuO_5 化合物中所含 $YO_{1.5}$ 的个数; 第二行为它们所含 BaO 的个数; 第三行为它们所含 CuO 的个数。(13)~(15)式可用单纯形解线性规划的计算方法求解^[2]。

3 热力学数据的选用

为了计算 $YO_{1.5}$ - BaO - CuO 伪三元系固相线相关系图, 首先必须得出(9)~(12)式中 $\Delta G_1^0 - \Delta G_4^0$ 随温度变化的关系式。

作者通过设计恰当的热化学循环, 用酸溶液量热的方法, 测定了 $Y_2Cu_2O_5$ 、 $BaCuO_{2+x}$ 、 $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ 和 Y_2BaCuO_5 等化合物的标准生成焓; 用下坠量热法和 DSC 扫描法测定了它们的热容, 并采用作者提出的复合氧化物标准熵估算法结合有关文献数据估算了它们的标准熵, 结果见表 1^[3, 4]。

利用表 1 有关化合物的热力学数据, 根据热力学计算方法, 可以得出(9)~(12)式的 ΔG_i

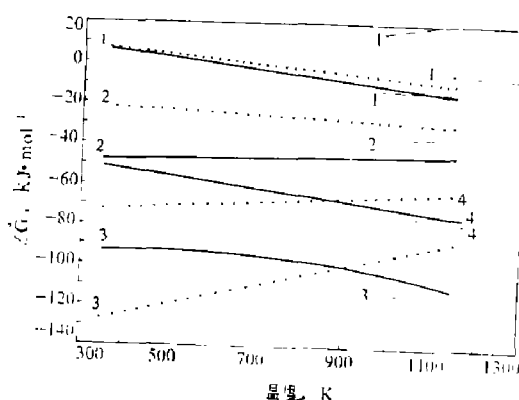


图 1 不同作者的 ΔG 值

1— ΔG_1^0 ; 2— ΔG_2^0 ; 3— ΔG_3^0 ; 4— ΔG_4^0
图例: ————本文作者; Lee^[7]; - - - 樊占国^[7];
- · - · - Pankajavalli^[8]; - · - · - Wiesner^[9]

表1 钇钡铜氧系有关化合物的热力学数据

化合物	$\Delta_f H_{298}^\circ$ kJ · mol ⁻¹	S_{298}° J · mol ⁻¹ · K ⁻¹	A	B	C	D	C _p 的适用 温度的范 围*, K	参考文献**
YBa ₂ Cu ₃ O _{6.99}	-2 659.31							
YBa ₂ Cu ₃ O _{6.90}	-2 652.04	321.16	333.97	-454.43	41.836	794.18	298~973	*[5]
YBa ₂ Cu ₃ O _{6.77}	-2 641.78							
YBa ₂ Cu ₃ O _{6.60}	-2 627.90							
YBa ₂ Cu ₃ O _{6.50}	2 619.93	316.78	327.98	-455.27	42.171	794.18	298~973	
Y ₂ Cu ₂ O ₅	-2 198.64	219.19	149.82	113.02	0	0	298~973	
Y ₂ BaCuO ₅	-2 656.44	239.58	329.09	-361.56	-42.75	341.43	298~973	
BaCuO _{2.33}	-788.59							
BaCuO _{2.42}	-796.19		77.628	-14.018	18.141	130.85	298~973	
BaCuO ₂	-760.72	103.59	71.337	-14.897	18.493	130.85	298~973	
O ₂ (g)	0	205.04	29.957	4.184	-1.674	0	298~3000	[6]
Y ₂ O ₃	-1 905.39	99.16	123.85	5.021	-20.00	0	298~1330	[6]
BaO	-553.54	70.29	53.304	4.351	-8.301	0	298~1270	[6]
CuO	-155.85	42.59	43.832	16.765	-5.883	0	298~1359	[6]

* C_p计算式如 $C_p = A + B \times 10^{-3}T + C \times 10^{-5}T^{-2} + D \times 10^{-6}T^2$, J · mol⁻¹ · K⁻¹

** 凡未标注出处的数据均引自文献[3,4]

表2 不同作者对反应1~4的 ΔG_i° 表达式

反 应	$\Delta G_i^\circ = f(T)$	温度 T 的范围, K	作 者
1	$2Y\text{O}_{1.5} + 2\text{CuO} = Y_2\text{Cu}_2\text{O}_5$		
	$\Delta G_1^\circ = 19805 + 6.695T \ln T - 77.996T$	298~1 223	本文作者
	$\Delta G_1^\circ = 14092 - 20.942T$		Lee 等*
	$\Delta G_1^\circ = -7509 - 5.29T$	973~1 173	樊占国[7]
	$\Delta G_1^\circ = 10910 - 13.41T$	1 097~1 292	Pankajavalli 等[8]
2	$\Delta G_1^\circ = -19450 + 3.56T$	973~1 223	Wiesner 等[9]
	$\text{BaO} + \text{CuO} = \text{BaCuO}_2$		
	$\Delta G_2^\circ = -56644 - 12.616T \ln T + 98.15T$	298~1 223	本文作者
3	$\Delta G_2^\circ = -17620 - 10.472T$		Lee 等*
	$\Delta G_2^\circ = -43900 + 7.3T$	973~1 173	樊占国[7]
	$Y\text{O}_{1.5} + 2\text{BaO} + 3\text{CuO} = Y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$		
4	$\Delta G_3^\circ = -112380 - 45.852T \ln T + 325.30T$	298~1 223	本文作者
	$\Delta G_3^\circ = -143640 + 48.5721T$		lee 等*
	$\Delta G_3^\circ = -94571 - 18.08T$	973~1 173	樊占国[7]
4	$2Y\text{O}_{1.5} + \text{BaO} + \text{CuO} = Y_2\text{BaCuO}_5$		
	$\Delta G_4^\circ = -41966 - 1.635T \ln T - 17.316T$	298~1 223	本文作者
	$\Delta G_4^\circ = -76023 + 11.3391T$		Lee 等*
	$\Delta G_4^\circ = -44892 - 28.50T$	973~1 173	樊占国[7]

* Lee B J, Lee D N. Thermodynamic Evaluation for Y-Ba-Cu-O System. 私人通讯, 1989

随温度变化的多项式, 并可将其回归成 ΔG_i° 的常用式, 即

$$\Delta G^\circ = A + BT \ln T + CT$$

以便在适当的外推温度(如 960℃)下使用。回归结果见表 2。该表同时列出了不同作者得到的 ΔG° 表达式, 它们之间的比较见图 1。表 2

中 Lee 等得出的结果, 是采用离子溶液亚晶格模型根据钇钡铜氧系中某些已知的相平衡关系优化得出的。樊占国和 Pankajavalli 等的结果, 是用固体电解质的方法测得的。由表可见, 对反应 1, 除 Wiesner 等的结果外, 其它几位作者的结果都较相近; 对于反应 3 至反应

4, 樊占国与本研究的結果很相近, 在樊的实验温度范围内其最大偏差不超过 $10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。因此本文将以本研究的結果进行相关系图的计算。

4 计算结果及讨论

用单纯形法解线性规划的方法, 设计了计算 $\text{YO}_{1.5}\text{--BaO--CuO}$ 伪三元系固相线下相关系图的计算机程序^[4]。利用该程序, 并以 50°C 为温度步长, 计算得出了不同温区下的固相线下相关系图, 见图 2~4。结果表明, 在室温下热力学上能稳定的复合氧化物相有 BaCuO_2 和 Y_2BaCuO_5 (图 2); 温度在 300°C 以上时, $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ 相稳定 (图 3); 到 750°C 时, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ 相开始稳定 (图 4)。计算得出不同温区下相态变化规律与文献^[10, 11]的实验结果基本一致。

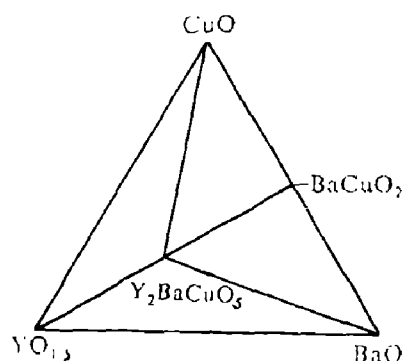


图 2 25~250°C 温度区间计算所得伪三元系 $\text{YO}_{1.5}\text{--BaO--CuO}$ 固相线下相关系图

由于钇钡铜氧系中某些低温段复合氧化物的热力学数据尚较缺乏, 本文未予考虑, 因此计算出的結果与实测結果在低温段可能稍有差异, 但高温段区固相线下相关系(图 4)与实验测定結果是相当一致的。图 4 中 $\text{YO}_{1.5}\text{--BaCuO}_2\text{--CuO}$ 部分相关系与 Hinks 等^[12]和 Philipps 实验室^[13]所测固相线下相关系是完全一样的。

从计算結果知, 在 $\text{YO}_{1.5}\text{--BaO--CuO}$ 伪三元系中, 将 $\text{YO}_{1.5}$ 、 BaO 和 CuO 为原料按摩尔比为 1:2:3 配成 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ 化合物时,

须在 750°C 以上进行烧结。因此, 为合成单相 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 化合物, 烧结温度应尽可能高些。

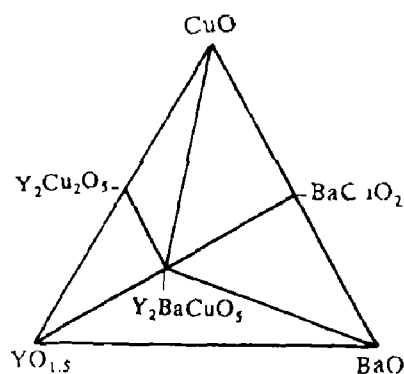


图 3 300~700°C 温度区间计算所得伪三元系 $\text{YO}_{1.5}\text{--BaO--CuO}$ 固相线下相关系图

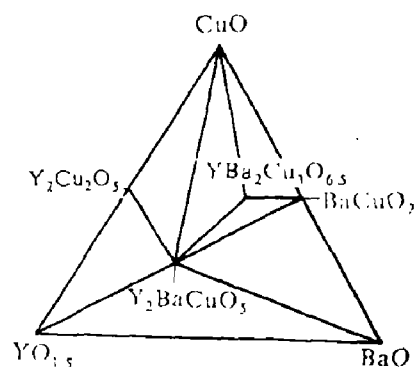


图 4 750°C 以上计算所得伪三元系 $\text{YO}_{1.5}\text{--BaO--CuO}$ 固相线下相关系图

5 结论

在氧化物高温超导材料的研制中, 相图对于了解制备过程中的相变和确定制备工艺条件有重要的作用; 而实验测绘相图, 特别是测绘多元系的相图是件极困难的工作。作者应用热力学理论和数学方法, 提出计算 $\text{YO}_{1.5}\text{--BaO--CuO}$ 伪三元系固相线下相关系图的原理和方法, 同时采用自己通过量热实验测定的物质的热力学数据以及前人的数据, 计算得到了不同温度下该体系的固相线下相关系图。这种相关系图能清楚地表明不同温区出现的相平衡关系, 并为实验所证实。因此, 在缺乏实验

相图时, 这种计算方法和所得到的相关系图都有很好的参考和应用价值。

在研究工作中与方正副教授进行了有益的讨论, 陈启元副教授对本文提出了宝贵的意见, 在此一并致谢。

参 考 文 献

1. 张圣弼, 李道子。相图原理计算及其在冶金中的应用。北京: 冶金工业出版社, 1986, 387
2. 卜英勇。优化设计方法。长沙: 中南工业大学出版社, 1986, 83
3. 张衡中等。稀有金属与硬质合金。1990, (4): 18
4. 张衡中。博士学位论文。中南工业大学, 1990, 77
5. Lindemer T B, Hunley J F, *et al.* J. Am. Ceram. Soc. 1989, 72(10): 1775
6. 许志宏, 王乐珊。无机热化学数据库。北京: 科学出版社, 1987, 198, 211, 234, 255
7. 樊占国, 博士学位论文, 东北工学院, 1991
8. Pankajavalli R, Sreedharan O M. J. Mater. Sci. Lett.. 1988, 7(7): 714
9. Wiesner U, Krabbes G, Ritschel M.. Material Res. Bull.. 1989, 24(10): 1261
10. 王树谦等。稀有金属材料与工程, 1989, (2): 1
11. 屈翠芬。稀有金属材料与工程, 1989, (2): 45
12. Hinks D G, Soderholm L, *et al.* Appl. Phys. Lett.. 1987, 50(23): 1688
13. 甘子钊, 韩汝珊, 张瑞明。氧化物超导材料物性专题报告文集。北京: 北京大学出版社, 1988, 48