

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Т.А. Хабас, В.И. Верещагин

**ФИЗИКА И ХИМИЯ
ТВЕРДЫХ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ
И СИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

*Рекомендовано в качестве учебного пособия
Редакционно-издательским советом
Томского политехнического университета*

Издательство
Томского политехнического университета
2013

УДК 661.6+666(070.5)
ББК 35.417+34.338я78
Х12

Х14 **Хабас Т.А.**

Физика и химия твердых неметаллических и силикатных материалов: учебное пособие / Т.А. Хабас, В.И. Верещагин; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013. – 171 с.

В пособии изложены общие вопросы физической химии твердых кристаллических веществ, строения оксидов, основы исследования структур кристаллов методом рентгенофазового анализа. На конкретных примерах рассмотрены вопросы синтеза в оксидных системах и регулирования их свойств в присутствии микродобавок. Отдельный раздел посвящен обзору свойств и методов получения наноразмерных порошковых и консолидированных материалов, дано термодинамическое обоснование возможности активирования процессов с участием наночастиц, физико-химических методов исследования состава, структуры и морфологии получаемых продуктов.

Предназначено для подготовки магистрантов, студентов и аспирантов высших учебных заведений, углубленно изучающих основы химической технологии тугоплавких веществ.

УДК 661.6+666(070.5)
ББК 35.417+34.338я78

Рецензенты

Доктор технических наук, профессор ТГУ
В.В. Козик

Доктор технических наук, профессор ТГАСУ
Н.К. Скрипникова

© ФГБОУ ВПО НИ ТПУ, 2013
© Хабас Т.А., Верещагин В.И., 2013
© Оформление. Издательство Томского политехнического университета, 2013

Содержание

ПРЕДИСЛОВИЕ	5
1. АГРЕГАТНОЕ СОСТОЯНИЕ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ И СИЛИКАТНЫХ ТУГОПЛАВКИХ ВЕЩЕСТВ.....	7
1.1. Конденсированные системы	7
1.2. Строение твердых тел. Общие сведения	8
1.3. Строение идеальных кристаллов.....	10
1.4. Кристаллографические символы	15
2. СТРОЕНИЕ ОКСИДОВ.....	19
2.1. Координационное число.....	20
2.2. Плотнейшие шаровые упаковки.....	21
2.3. Правила формирования структур ионных кристаллов (правила Полинга).....	25
2.4. Структурные типы	27
3. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ	32
3.1. Рентгеновское излучение	32
3.1.1. Историческая справка.....	32
3.1.2. Свойства рентгеновских лучей.....	34
3.1.3. Взаимодействие рентгеновского излучения с кристаллическим твердым телом.....	37
3.2. Методы съемки рентгенограмм и аппаратура.....	41
3.2.1. Подготовка образцов	47
3.2.2. Методика расшифровки рентгенограмм.....	47
3.2.3. Возможности метода рентгенографии.....	48
3.2.4. Определение качественного фазового состава вещества.....	49
3.2.5. Определение количественного фазового состава вещества.....	54
3.3. Элементы структурного рентгенографического анализа	57
3.3.1. Связь межплоскостных расстояний с параметрами кристаллической решетки.....	57
3.3.2. Определение типа кристаллической решетки вещества.....	58
3.3.3. Прецизионное измерение параметров элементарной ячейки кристалла	59
4. ДИФФУЗИЯ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ.....	61
4.1. Виды и механизмы диффузии.....	63
4.1.1. Диффузия по междоузлиям.....	64
4.1.2. Диффузия по вакансионному механизму	65
4.1.3. Особенности вакансионной диффузии	66
5. ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ.....	69
5.1. Тепловое расширение твердых тел.....	72
5.2. Теплопроводность	74
5.3. Теплоемкость	77

5.4. Взаимосвязь тепловых характеристик и их влияние на термическую прочность материалов.....	80
6. НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ.....	82
6.1. Общие сведения и методы исследования нанокристаллических материалов.....	82
6.1.1. Наноразмерные материалы. Общие представления. Свойства и применение.....	82
6.1.2. Исследование наноматериалов.....	94
6.2. Методы получения наноструктурированных материалов и нанопорошков.....	102
6.2.1. Наноструктурированные материалы.....	102
6.2.2. Получение нанопорошков.....	106
6.3. Физико-химические аспекты применения наноматериалов в твердофазовых процессах (в реакциях синтеза и спекания).....	108
6.4. Нанотехнологии.....	113
6.4.1. Основные принципы создания объектов.....	114
6.4.2. Методы получения наноструктур.....	115
6.4.3. Применение нанопорошков в синтезе сложных оксидов.....	119
7. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МОДИФИЦИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ МАЛЫХ ДОБАВОК В ОКСИДНЫХ СИСТЕМАХ.....	139
7.1. Полиморфизм в однокомпонентных системах. Общие понятия.....	139
7.2. Влияние микродобавок на кинетику и механизм монотропной фазовой трансформации.....	145
7.3. Физико-химические основы воздействия ионов добавок на структуру и свойства оксидных материалов.....	152
7.4. Микродобавки – стабилизаторы кристаллических фаз.....	158
Список литературы.....	166

ПРЕДИСЛОВИЕ

Прогресс в современной науке и технике в огромной степени обеспечивается применением особо прочных, термостойких, износостойких и т. п. материалов. Усилия исследователей направлены на поиск зависимостей и создание материалов с комплексом заданных свойств.

Быстрое развитие техники и технологии производства тугоплавких, в том числе силикатных материалов, диктует необходимость как углубления знаний в области физической химии этих материалов, так и изучения методов активирования процессов, связанных с их получением. Основная задача курса «Физика и химия твердых неметаллических и силикатных материалов» – ознакомление магистрантов, студентов и аспирантов с некоторыми наиболее важными теоретическими положениями в области строения кристаллических тел, химической связи в кристаллах, с основными методами изучения структуры твердых тел, с методами применения рентгенографии для исследования структуры реальных кристаллов. Физика твердого тела – это самостоятельный раздел физики, предметом которого является изучение состава твердых тел, их структуры, установление зависимостей между составом, структурой и различными физическими свойствами. В то же время физика твердого тела лежит в основе более широкой науки – материаловедения. Установление зависимости состав–структура–свойства является самой важной задачей современного материаловедения. Кроме того, твердое тело, или точнее материал в твердом виде, часто является компонентом химического взаимодействия. Способность вещества вступать в реакцию также зависит от состава и структуры. В этом случае самостоятельным фактором активности выступает и размер индивидуальных частиц твердого вещества, который может варьироваться в широких пределах, существенно меняя выход продукта. Учитывая последнее, можно сказать, что предметом курса физикохимии твердого тела должно быть изучение зависимости состав–структура–гранулометрия–свойства твердого тела.

Важнейшей задачей, стоящей перед выпускниками университетов технических специальностей, является разработка прогрессивных технологий. Ее решение невозможно без изучения свойств твердых тел и возможностей применения современных материалов. В настоящее время одним из главных направлений науки и техники стало производство и исследование наноматериалов. Наноматериалы, применяемые в процессах получения тугоплавких соединений, и наноструктуры, целенаправленно формируемые в изделиях на основе оксидов, оксинитридов, силикатов или других веществ, способны существенно изменить свойства материалов, повысить их качество. Например, применение сверхтонких ме-

таллов, в том числе нанопорошков (НП), в качестве активаторов процессов синтеза и спекания керамических материалов нетрадиционно, но основано на их особенных свойствах. Отличительной особенностью активирования твердофазовых процессов нанопорошками металлов является возможность получения керамического материала, практически свободного от примесей, со структурой, соответствующей стехиометрической формуле соединения, так как процесс может быть проведен с применением металла, одноименного катиону матрицы. Использование нанодисперсных порошков металлов может существенно снизить температурный порог реакций твердофазового синтеза за счет снятия кинетической заторможенности процессов. Высокая химическая активность нанопорошков металлов позволяет, варьируя состав шихты и методы термической обработки (нагрев, горение), осуществить получение керамических материалов различного состава и структуры. В качестве другого примера можно привести получение сверхпрочных, теплоизолирующих и других материалов на основе силикатных стекол или вяжущих цементоподобных материалов, при котором очень важным моментом оказалось теоретическая возможность и практическое осуществление контролируемого формирования в матрице материала стабильных наноструктур.

Для эффективного использования наноматериалов и стабилизации получаемых наноструктур необходимо изучение физических и химических процессов, сопровождающих получение сложных систем с их участием и образованием.

1. АГРЕГАТНОЕ СОСТОЯНИЕ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ И СИЛИКАТНЫХ ТУГОПЛАВКИХ ВЕЩЕСТВ

1.1. Конденсированные системы

Твердые тела относятся к так называемым конденсированным системам (КС). По определению конденсированные системы это твердые тела и жидкости вдали от критической точки. *Критическая температура* – это предельная температура равновесного сосуществования двух фаз (жидкости и ее пара), выше которой эти фазы неразличимы. При температуре ниже критической (T_k – температура в точке К, рис. 1.1) газ (пар) можно перевести в жидкость, изменяя давление и температуру по линии о–К на диаграмме состояния, или в твердое тело – по линии о–с. При температурах выше T_k подобный переход невозможен.



Рис. 1.1. Однокомпонентная фазовая диаграмма.

Кривые равновесного сосуществования фаз:

с–о – твердой и газовой, о–К – жидкой и газовой, о–д – твердой и жидкой, о – тройная точка, К – критическая точка

КС имеют, по крайней мере, в миллион раз меньшую сжимаемость, чем газы. Так, сжимаемость кристаллического хлорида натрия равна $3 \cdot 10^{-12} \text{ Па}^{-1}$, жидкой ртути – $38 \cdot 10^{-12} \text{ Па}^{-1}$, воды при 20°C – $45,5 \cdot 10^{-12} \text{ Па}^{-1}$, тогда как воздуха при нормальных условиях всего 10^{-5} Па^{-1} . Это объясняется тем, что конденсированная система, в отличие от газов, построена на взаимных контактах образующих их частиц, т. е. расстояние между частицами равно их диаметрам. В газах при атмосферном давлении это расстояние примерно в десять раз больше. Известно пять типов кон-

денсированных систем, которые можно назвать, располагая в порядке возрастания степени организации их атомно-молекулярной структуры:

- аморфы – сильно неравновесные (в отдельных случаях даже взрывчатые), изотропные, структурно неупорядоченные системы, получаемые в экстремальных условиях;
- стекла – квазиравновесные, изотропные, структурно неупорядоченные системы, обладающие механическими свойствами твердых тел;
- жидкости – равновесные, изотропные, структурно неупорядоченные системы, обладающие текучестью, то есть способностью легко менять свою форму;
- жидкие кристаллы – равновесные, анизотропные, частично структурно упорядоченные;
- кристаллы – равновесные, анизотропные, структурно строго упорядоченные системы.

Основные способы получения конденсированных систем: конденсация пара, конденсация атомного или молекулярного пучка, кристаллизация пересыщенного жидкого раствора, охлаждение расплава, полиморфные и фазовые превращения в твердом состоянии, химические реакции в растворе и газах с образованием твердого вещества. При охлаждении расплава одно и то же вещество может затвердевать в аморфной или кристаллической форме в зависимости от условий проведения процесса. Например, расплав серы (350 °С) при медленном охлаждении образует кристаллы, при быстром – аморфное вещество.

1.2. Строение твердых тел. Общие сведения

Опираясь на вышеизложенное, можно сказать, что в неорганической природе существует две группы твердых тел: аморфные и кристаллические. Они различаются по своим свойствам, а часто и по внешнему виду. Со словом «кристалл» связано представление о правильно ограниченном, внешне красивом, как правило, прозрачном, твердом теле. Это представление не всегда совпадает с действительностью, хотя кристаллы на самом деле представляют собой многогранники, стороны которых (границы) идеально плоские, ребра строго прямые. Кристаллы имеют самые разные размеры (рис. 1.2).

Однако в природе чаще всего встречаются поликристаллические образования, сложенные достаточно мелкими кристаллами, в результате чего внешний вид вещества далек от представления об идеальном кристалле. Яркий пример поликристаллического вещества, иногда принимаемого за аморфное, – встречающиеся повсюду глинистые минералы. Тем не менее такие тела, так же как и крупные одиночные кристаллы, обладают всеми признаками кристаллических тел.



Рис. 1.2. Природные кристаллы кварца (слева – друза горного хрусталя, справа – дымчатый кварц)

Наиболее существенный признак кристаллического тела – анизотропия его свойств (*изос* – одинаковый, *тропос* – направление, *а* – приставка, обозначающая отрицание в греческом языке.) Физические свойства зависят от направления, взятого в кристалле, то есть они векториальны. У аморфного тела свойства изотропны. Анизотропия свойств кристаллов является следствием закономерного расположения слагающих их частиц. Следует заметить, что аморфных тел по сравнению с кристаллическими ничтожно мало. Это является следствием стремления неживой природы к стабильности, то есть самопроизвольные процессы образования твердых тел в природе (например, остывание магмы) сопровождаются уменьшением свободной энергии системы. Вещество в кристаллическом состоянии с точки зрения термодинамики обладает наименьшим запасом внутренней энергии и, следовательно, наиболее стабильно.

Открытие рентгеноструктурного анализа позволило подтвердить гипотезу, что внешняя огранка, как и анизотропия свойств кристаллов, является следствием закономерного расположения частиц (атомов, ионов, молекул) в кристаллах. Рентгеноструктурные исследования подтвердили, что анизотропия свойств объясняется различием расстояний, а следовательно, и сил связи между атомами, лежащими на разных гранях кристалла. Аморфное твердое тело отличается от монокристалла тем, что расположение атомов в нем разупорядочено. Это может быть следствием недостаточной подвижности атомов при кристаллизации. В аморфных телах отсутствует **дальний** порядок, то есть порядок расположения атомов, сохраняющийся на расстояниях, в тысячи, миллионы раз превосходящих размеры атомов. Но во многих твердых телах чаще всего имеется **ближний** порядок, т. е. закономерное расположение в небольших атомных группах, организованных центральным многоза-

рядным ионом и окружающими его противоионами. На больших расстояниях порядок «размывается» и постепенно переходит в «беспорядок», т. е. дальнего порядка в жидкости и аморфных телах нет.

1.3. Строение идеальных кристаллов

Идеальных кристаллов в природе не существует, однако без этой модели невозможно изучение структуры реальных кристаллических тел, которая отличается наличием большего или меньшего числа дефектов.

Выберем в кристалле какую-либо точку «О» и проведем три оси X , Y и Z в направлениях, в которых свойства кристалла отличны. Если свойства по направлениям X , Y и Z различаются, то, скорее всего, это вызвано, как говорилось выше, тем, что расстояния между атомами по этим направлениям неодинаковы. Если они равны соответственно a , b и c , то $a \neq b \neq c$.

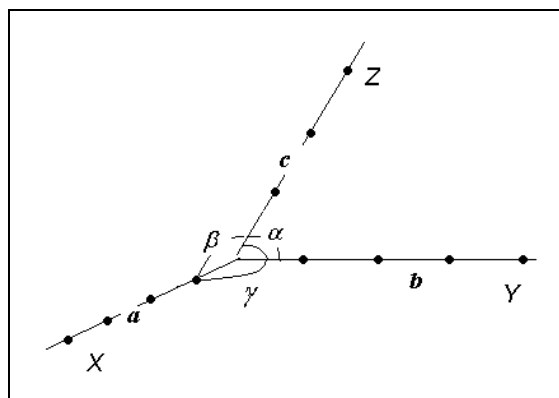


Рис. 1.3. Кристаллографические направления:
 a , b , c – расстояния между атомами по направлениям X , Y и Z ,
соответственно

Теперь, если через частицы, лежащие на осях, провести плоскости, параллельные координатным плоскостям, то весь кристалл должен разбиться на множество параллелепипедов, одинаковых и параллельно ориентированных. Эти параллелепипеды образуют пространственную кристаллическую решетку. Следовательно, *кристаллическая решетка – это система упорядоченно расположенных атомов.*

Вершины параллелепипедов называют узлами пространственной решетки. С этими узлами в реальном кристалле совпадает положение центров тяжести элементарных частиц, слагающих кристалл (т. е. атомов, молекул, ионов).

До открытия точных методов исследования это было только предположение, в 17–18 вв. была распространена так называемая «кирпичная» теория построения кристалла (1783 г. французский аббат

Гаюи), которая, однако, принесла большую пользу кристаллографии, позволив определить основные закономерности кристаллографии.

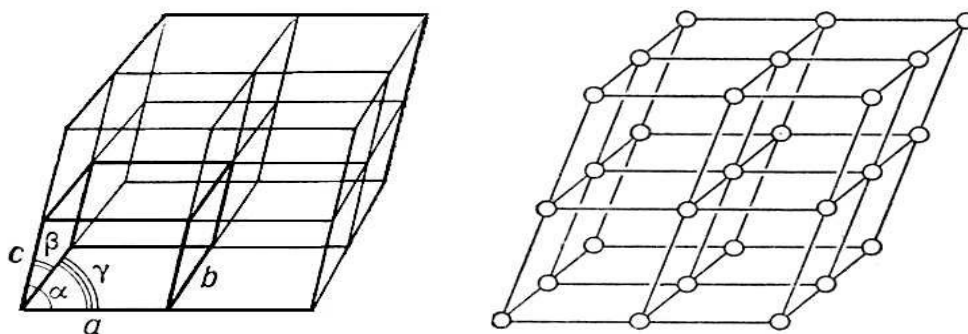


Рис. 1.4. Схема построения пространственной решетки кристалла путем параллельных переносов

Известный русский ученый-кристаллограф Евграф Степанович Федоров (рис. 1.5) в конце 19 века теоретически обосновал законы построения всех кристаллов, исходя из предположения, что в узлах кристаллической решетки находятся какие-то элементарные частицы. Это было за 20 лет до того, как на опыте с помощью рентгеновских лучей было доказано, что действительно атомы в кристалле расположены в определенном порядке. Он доказал, что должны существовать 230 способов построения кристалла с использованием различных элементов симметрии.

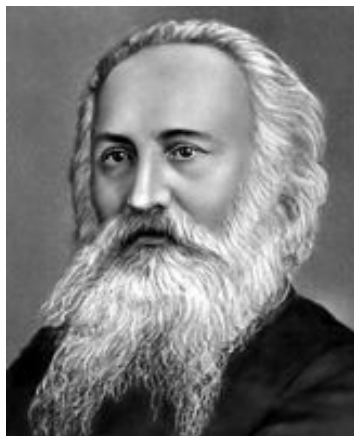


Рис. 1.5. Федоров Евграф Степанович (1853–1919), один из основоположников современной структурной кристаллографии, геометр, петрограф, минералог и геолог, академик Российской АН (1919)



Рис. 1.6. Гадолин Аксель Вильгельмович (1828–1892), русский ученый в области артиллерийского вооружения, механической обработки металлов, минералогии и кристаллографии, действительный член Петербургской АН

А.В. Гадолин вывел 32 группы макросимметрии кристаллов и дал способ изображения этих групп на сфере, применяемый и в настоящее время. За работу «Вывод всех кристаллических систем и их подразделений из одного принципа» Петербургская АН в 1868 г. присудила ему Ломоносовскую премию.

Существуют простые кристаллы, построенные из атомов одного сорта, на пример, алмаз, графит (атомы углерода), более сложные – NaCl, CsI (атомы двух сортов) и масса еще более сложных кристаллов. Наиболее сложной считается структура белка. Но при всей сложности любой кристалл построен из атомов, ионов или молекул, расположенных в строго определенном порядке, образуя пространственную кристаллическую решетку (трехмерная модель). Моделью грани кристалла является двумерная решетка, моделью ребра – одномерная.

В кристалле всегда можно выделить наименьшую повторяющуюся группу атомов, или структурный элемент, иными словами, – элементарную ячейку. Причем этот наименьший объем сохраняет все свойства целого кристалла. Транслируя этот структурный элемент, то есть перемещая его параллельно самому себе, можно построить идеальный кристалл любого размера. При дроблении же самой ячейки на более мелкие фрагменты получают частицы, не обладающие свойствами целого кристалла. Подробно изучением формы кристаллов занимается наука кристаллография. В курсе «Физика и химия твердого тела» кратко излагаются сведения о симметрии кристаллов, необходимые для изучения строения и свойств твердых веществ. Важнейшим геометрическим свойством кристаллов, кристаллических решеток и их элементарных ячеек является симметрия по отношению к осям и плоскостям.

Ячейки могут быть простыми и сложными. Пример простой решетки приведен на рис. 1.7.

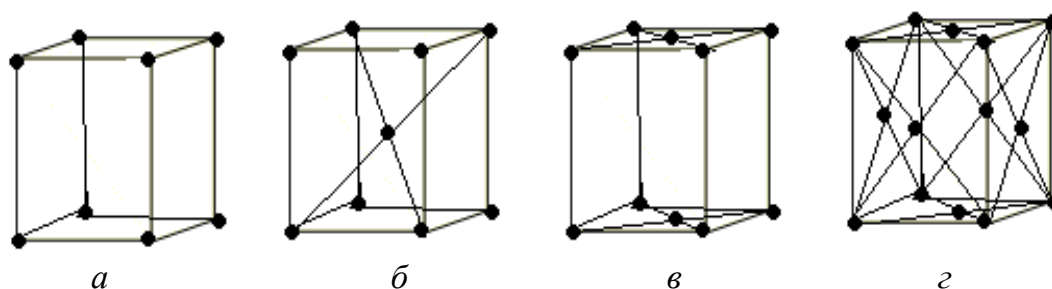


Рис. 1.7. Пример простой элементарной ячейки: а – примитивная; б – объемно-центрированная; в – базоцентрированная; г – гранецентрированная

В простейшей кубической решетке на 1 ячейку всегда приходится 1 атом, так как каждый атом в вершине принадлежит 8 соседним ячейкам. В более сложной объемноцентрированной ячейке к каждой ячейке относится уже 2 атома (1 – при вершине, 1 – в центре ячейки). В случае, если кристаллическая решетка состоит из гранецентрированных элементарных ячеек, то каждой из них принадлежит 4 атома (1 – при вершине и 3 – лежащие в центре граней, так как каждый атом в центре грани относится сразу к двум ячейкам).

В целом структура кристалла может быть охарактеризована формой и размером элементарной ячейки, количеством атомов, приходящихся на одну ячейку, и их расположением в ней. Элементарная ячейка характеризуется постоянными, или параметрами, решетки: осевыми отрезками a , b , c и углами между осевыми отрезками или ребрами ячейки α , β , γ . По форме элементарных ячеек кристаллы разбиваются на семь систем, или сингоний (табл. 1.1).

Таблица 1.1

Кристаллографические сингонии

Степень симметрии кристаллов сингонии	Название сингонии	Соотношение параметров a, b, c	Соотношение параметров α, β, γ
низшая	триклинная	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
	моноклинная	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq 90^\circ \beta = \gamma = 90^\circ$
	ромбическая	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
средняя	ромбоэдрическая	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
	(тригональная)	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
	тетрагональная	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ \gamma = 120^\circ$
гексагональная	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ \gamma = 120^\circ$	
высшая	кубическая	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Более 150 лет назад (1848 г.) французский мореплаватель Бравэ показал, что имеется 14 возможных типов кристаллических решеток (рис. 1.7). До настоящего времени кристаллографами при описании структур кристаллов применяется данная классификация.

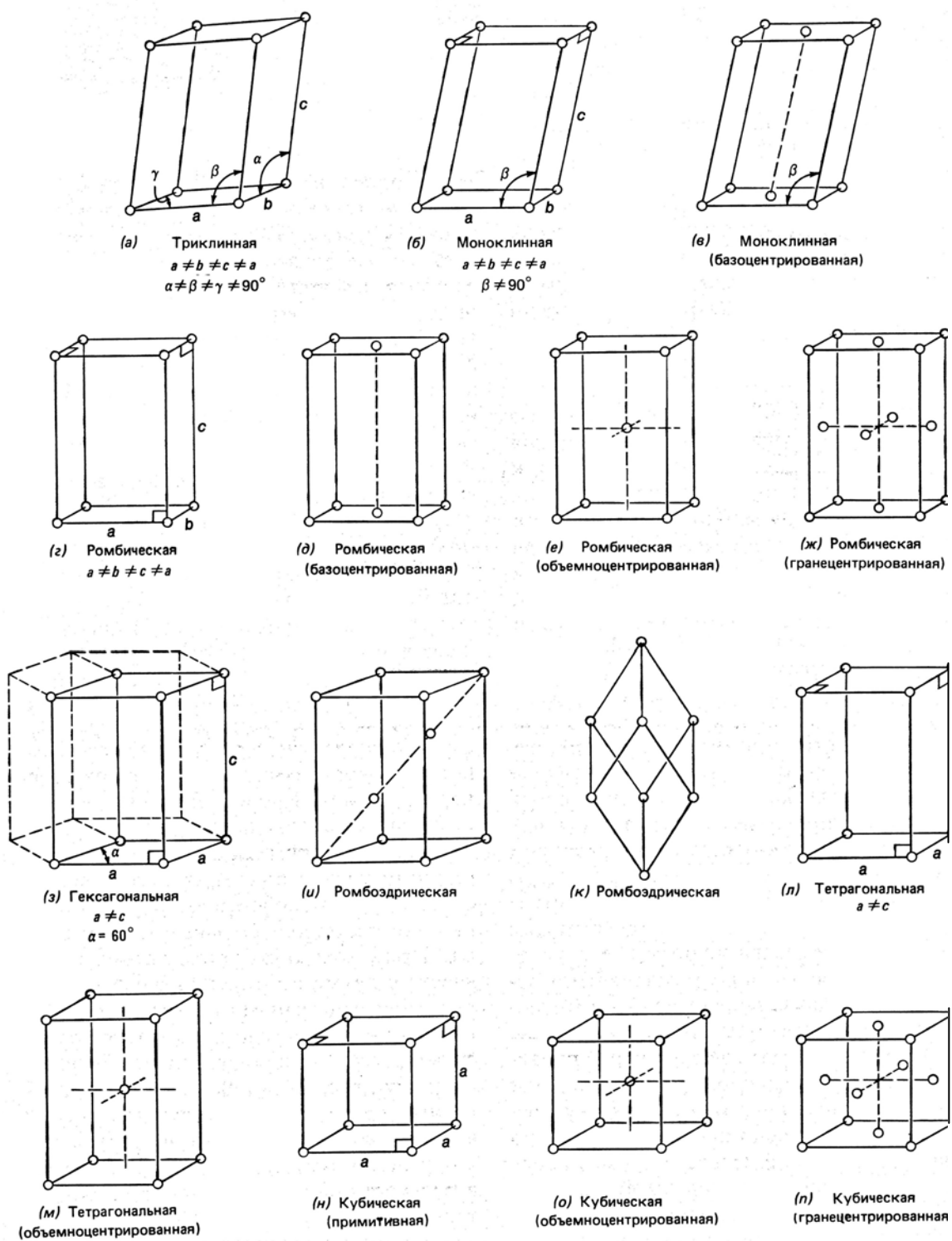


Рис. 1.7. 14 типов решеток Бравэ

1.4. Кристаллографические символы

Под кристаллографическими символами подразумеваются обозначения узлов, направлений и плоскостей кристалла. Иначе кристаллографические символы называют индексами Миллера (по фамилии предложившего их ученого).

- **Символы узла**

Координаты узлов кристаллической решетки можно выразить как $x = ma$, $y = nb$, $z = pc$, где a , b , c – параметры решетки (фактически – межатомные расстояния в соответствующих направлениях), а m , n , p – целые числа. Но при характеристике расположения различных узлов в пространственной решетке необходимо учесть, что ячейки, из которых построен кристалл, совершенно тождественны и что каждому узлу в какой-либо ячейке соответствуют тождественные узлы во всех остальных ячейках, отстоящих на расстояние, кратное периоду идентичности (a , b , c). Поэтому более целесообразно координаты узла характеризовать не абсолютными значениями, а относительными величинами. Положение любого узла в кристаллической решетке однозначно можно определить при помощи трех чисел m , n , p . Эти числа называются символами узла и заключаются в двойные квадратные скобки: $[[m\ n\ p]]$.

Символы узла, или индексы Миллера узла, определяют число трансляций по осям координат, которые нужно отложить от начала координат, чтобы попасть в рассматриваемый узел (рис. 1.8).

- **Символы узловой прямой (или индексы направлений)**

В кристалле всегда можно выбрать направление (прямую линию), вдоль которого через строго определенное расстояние располагаются одинаковые атомы, группы атомов или другие частицы. Такие прямые образуют семейства. Каждое семейство узловых прямых характеризуется определенным периодом идентичности вдоль узловой прямой и направлением, то есть наклоном к выбранным осям координат. Поскольку все прямые одного семейства строго одинаковы, то семейство параллельных прямых можно характеризовать одной прямой, параллельной данному семейству и проходящей через начало координат. Положение такой прямой можно определить координатами двух узлов: одного, расположенного в начале координат, другого – ближайшего к началу координат и расположенного на этой прямой. Опуская для удобства записи обозначение начала координат, которое у всех линий естественно будет одинаковым, и указав лишь координаты второго узла, мы тем самым определим направление прямой в пространственной решетке. В отличие от символов узла, символы прямой обозначаются буквами

u, v, w , заключаются в одиночные квадратные скобки (см. рис. 1.8). Обозначение может включать и отрицательные числа, знак «-» в этом случае ставится над соответствующим числом.

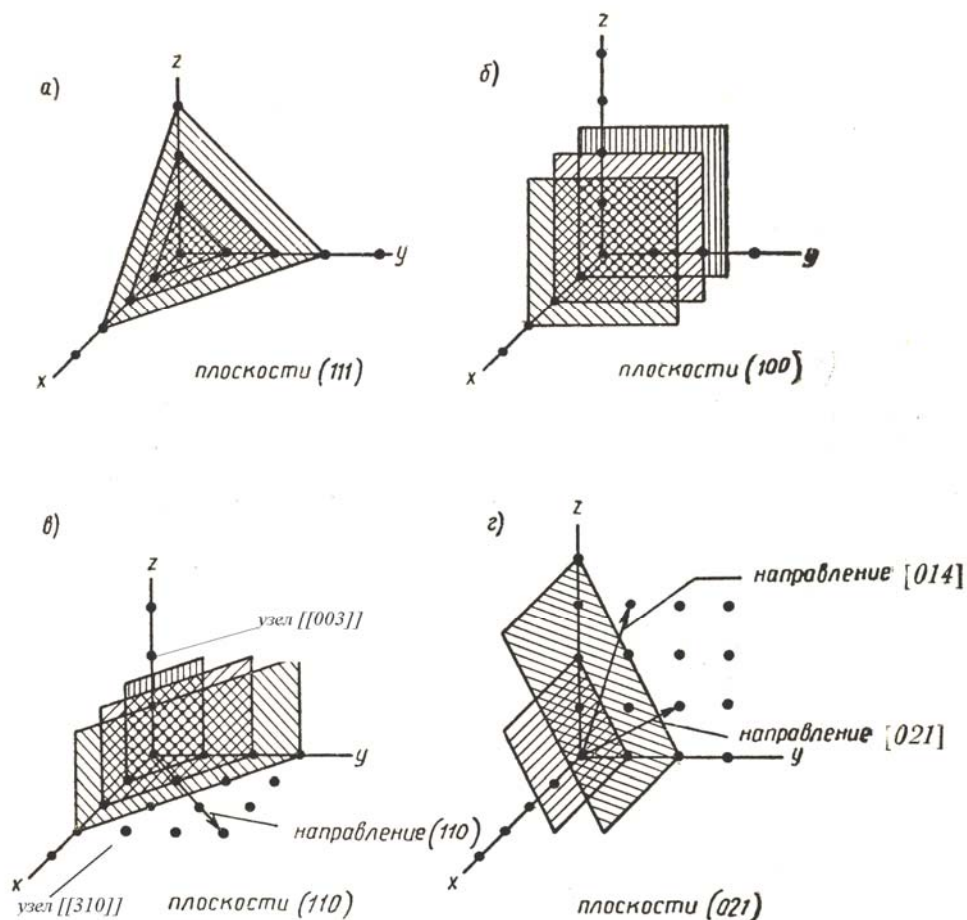


Рис. 1.8. Индексы Миллера для различных узлов, направлений и плоскостей в решетке кристалла

- **Символы узловой плоскости**

Для обозначения семейства параллельных плоскостей обычно используют одну плоскость, ближайшую к началу координат. Положение плоскости в пространстве вполне определяется величиной отрезков A, B и C , отсекаемых на осях координат. Уравнение плоскости в отрезках имеет вид:

$$\frac{X}{A} + \frac{Y}{B} + \frac{Z}{C} = 1. \quad (1.1)$$

Если плоскость проходит через узлы, то $x = ma, y = nb, z = pc$, где a, b, c – величины периодов по осям, m, n, p – числа трансляций этих периодов. Подставляя эти величины в уравнение (1), получим:

$$m \frac{a}{A} + n \frac{b}{B} + p \frac{c}{C} = 1, \quad (1.2)$$

где переменными являются m, n, p . Поскольку они имеют целочисленные значения, то для удовлетворения этого равенства необходимо, чтобы коэффициенты $\frac{a}{A}$; $\frac{b}{B}$ и $\frac{c}{C}$ были рациональные дроби. В таком случае отношения этих коэффициентов можно заменить отношением целых чисел:

$$\frac{a}{A} : \frac{b}{B} : \frac{c}{C} = h : k : l. \quad (1.3)$$

Эти три числа (h, k, l) называются индексами Миллера семейства плоскостей и позволяют определить положение плоскости в пространстве. Для отличия от других кристаллографических символов они заключаются в круглые скобки. Если плоскость отсекает по осям отрицательные отрезки, то это отмечается знаком «минус» над соответствующим индексом ($\bar{h}, \bar{k}, \bar{l}$). Что же представляют собой индексы Миллера плоскости? Если выразить отрезки A, B и C как:

$A = am_x, B = bn_y, C = cp_z$ и подставить в уравнение (1.3):

$$\frac{a}{am_x} : \frac{b}{bn_y} : \frac{c}{cp_z} = h : k : l, \quad (1.4)$$

то очевидно, что индексы обратно пропорциональны отрезкам, отсекаемым плоскостью на осях координат:

$$h \approx \frac{1}{m_x}; \quad k \approx \frac{1}{n_y}; \quad l \approx \frac{1}{p_z}. \quad (1.5)$$

Таким образом, **индексы Миллера плоскости – это целые числа, обратно пропорциональные отрезкам, отсекаемым атомной плоскостью на осях координат.** Такой принцип расчета индексов плоскости принят для того, чтобы они никогда не обращались в бесконечность, как это имеет место для самих отрезков, отсекаемых на осях.

Например:

1. Если $m_x = \infty; n_y = 1; p_z = \infty$, то $h = 1/\infty; k = 1/1; l = 1/\infty$ и индексы плоскости записываются: (010).
2. Если $m_x = 1; n_y = 2; p_z = 2$, то $h = 1; k = 1/2; l = 1/2$ и индексы плоскости записываются: (211).

Индексами нельзя обозначать плоскости, проходящие через начало координат, так как уравнение плоскости в отрезках в этом случае несправедливо.

В гексагональной системе плоскости могут быть охарактеризованы четырьмя индексами (h, k, i, l). Для определения четвертого индекса бе-

рут дополнительную ось, проходящую в плоскости XOY . С двумя другими осями она составляет угол 120° (рис. 1.9).

$$-i = h + k \quad (1.6)$$

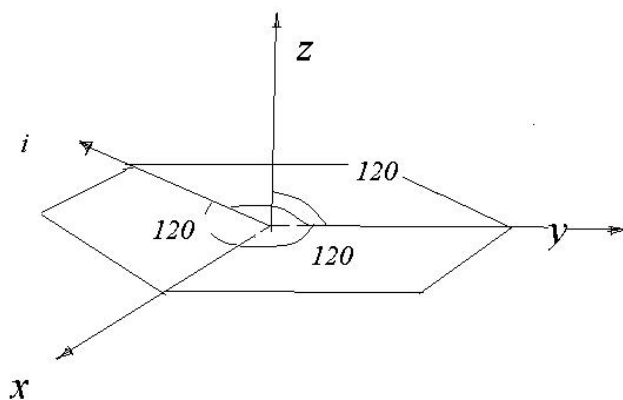


Рис. 1.9. Направление осей в гексагональной ячейке

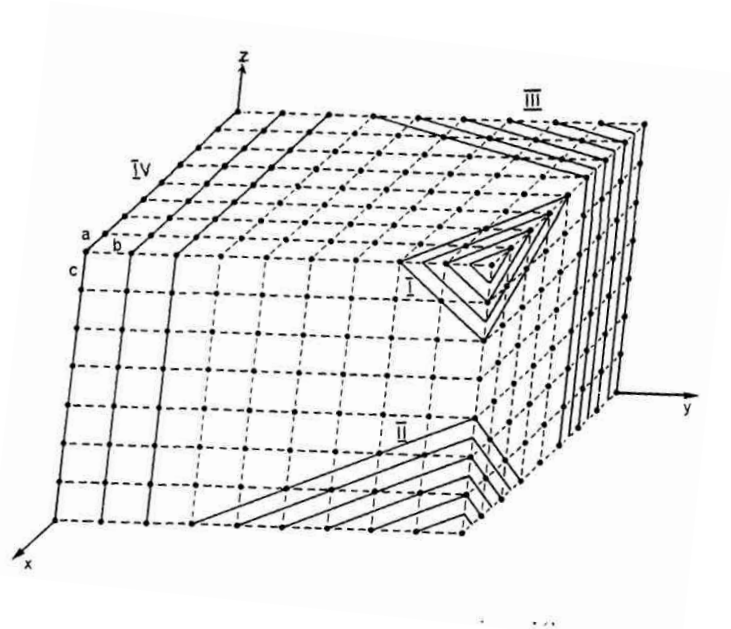


Рис. 1.10. Пример кристаллической решетки с обозначенными семействами плоскостей: I – (122) , II – $(\bar{2}1\bar{2})$, III – $(\bar{2}10)$, IV – (010)

2. СТРОЕНИЕ ОКСИДОВ

Согласно основному закону кристаллохимии Гольдшмидта, строение кристалла определяется соотношением числа структурных единиц (атомов, ионов, атомных групп) и их размеров с поляризационными свойствами.

Размеры частиц характеризуют их радиусы. Учитывая, что объем сферической частицы V геометрически равен

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3, \quad (2.1)$$

и может быть экспериментально определен из соотношения

$$V = \frac{A}{\rho \cdot NA}, \quad (2.2)$$

радиус атомов вещества, состоящего из одного вида атомов, может быть рассчитан по формуле

$$r_{\text{ат}} = \sqrt[3]{\frac{3A}{4NA\rho\pi}}, \quad (2.3)$$

где A – атомная масса (грамм-атом); NA – число Авогадро; π – константа (3,14154265); $r_{\text{ат}}$ – атомный радиус; ρ – плотность вещества.

Для расчета радиусов катионов ионного вещества с помощью рентгеновской дифракции определяется межатомное расстояние, которое принимается за сумму радиусов соседних ионов:

$$d = r_{\text{к}} + r_{\text{а}}, \quad (2.4)$$

отсюда радиус катиона определяется как разность

$$r_{\text{к}} = d - r_{\text{а}}. \quad (2.5)$$

Радиус аниона кислорода принимается равным 0,132 нм (по Гольдшмидту), или $r_{\text{O}^{2-}} = 0,136$ нм (по Белову и Бокию).

Таблица 2.1

Радиусы некоторых катионов по Белову и Бокию

Ион	Радиус, нм	Ион	Радиус
Li ⁺	0,068	Na ⁺	0,098
Be ²⁺	0,034	Mg ²⁺	0,074
B ³⁺	0,020	Al ³⁺	0,057
C ⁴⁺	0,020	Si ⁴⁺	0,039
N ³⁺	0,015	Ca ²⁺	0,104
O ²⁻	0,136	P ⁵⁺	0,035
F ⁻	0,133	S ²⁻	0,182
		Cl ⁻	0,181

2.1. Координационное число

Каждый атом или ион в кристаллическом веществе всегда окружен другими ионами, молекулами или радикалами.

Число частиц (ионов, атомов, молекул), непосредственно окружающих рассматриваемый ион или атом, называют координационным числом. Координационное число определяется размером частиц, их поляризуемостью и характером связи. Большинство соединений имеет координационные числа 4, 6 и 8. Для металлов характерно координационное число 12, что соответствует наиболее плотной упаковке атомов.

Ионные соединения характеризуются координационным числом катиона (к. ч_к) и координационным числом аниона (к. ч_а). В соединениях типа MX (MgO, CaO, SrO, BaO, CoO, MnO, FeO, NiO и др.) координационное число катиона равно координационному числу аниона: к. ч_к = к. ч_а. В соединениях типа MX₂ (CaF₂, SiO₂, ZrO₂) координационное число катиона в два раза больше координационного числа аниона: к. ч_к = 2 к. ч_а, а в соединениях M₂X – наоборот: к. ч_а = 2 к. ч_к.

Общее правило: отношение координационных чисел различных ионов кристаллической решетки равно обратному отношению чисел элементов в формуле соединения.

Зависимость координационного числа от характера связи объясняется особенностями самих связей. Так, например, ковалентные связи имеют направленность, которая мешает атомам занять предельно возможную плотнейшую упаковку. Поэтому вещества с ковалентной связью имеют более низкое координационное число и, следовательно, меньшую плотность.

Некоторые свойства веществ связаны с величиной координационного числа. С увеличением координационного числа повышается температура плавления и кипения, увеличивается ТКЛР (температурный коэффициент линейного расширения) и плотность вещества, уменьшается коэффициент сжимаемости (коэффициент Пуассона). Силикаты, имея координационное число по кремнию 4, а по кислороду 2, характеризуются небольшими плотностями. Понижение координационного числа сопровождается заметным увеличением доли ковалентной связи, следовательно, повышается твердость.

Если в кристаллической решетке анионы, окружающие один катион, соединить линиями, то получится пространственная фигура – координационный полиэдр. Это абстрактное понятие, удобное для изображения фрагментов структур. При координационном числе катиона, равном 4, координационный полиэдр имеет вид тетраэдра, при к. ч_к, равном 6, – октаэдра. Координационные числа 8 и 12 соответствуют пространственным фигурам: куб и кубооктаэдр.

2.2. Плотнейшие шаровые упаковки

Согласно правилу минимума потенциальной энергии каждый атом или ион стремится взаимодействовать с максимальным числом других атомов или ионов. Если связь не жестко направлена, самой низкой энергией будет обладать та структура, в которой каждая частица окружена наибольшим числом ближайших соседей.

Если условно рассматривать атомы как шары, то укладка их возможна с разной плотностью. Плотная укладка шаров одинакового размера в плоскости получается в том случае, если каждый шар окружен шестью другими шарами (рис. 2.1, *а*). Когда укладывается второй слой, то шары для получения максимальной плотности ложатся в углубления (лунки) между шарами первого слоя. Около каждого шара в первом слое образуется шесть лунок, шары же второго слоя могут занять только три лунки, то есть половину. Во втором слое около каждого шара также образуется шесть лунок. Поэтому при укладке шаров третьего слоя возможен выбор одного из двух вариантов укладки: если центры тяжести шаров третьего слоя помещаются над шарами первого слоя, то получится плотнейшая гексагональная упаковка (рис. 2.1, *б*), условно обозначаемая бесконечным рядом АВАВ... (это соответствует гексагональной элементарной ячейке кристалла). Если же шары уложить в лунки не над центрами тяжести шаров первого слоя, то получится плотнейшая кубическая упаковка и, соответственно, кубическая гранецентрированная ячейка кристалла.

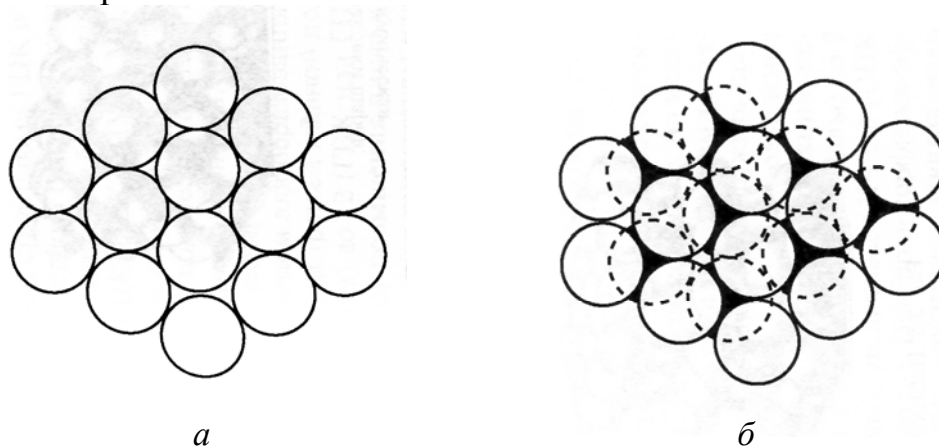


Рис. 2.1. Расположение сферических частиц в плотнейших упаковках (*а* – в одной плоскости, *б* – плотнейшая упаковка двух слоев)

На рис. 2.2*а* показано чередование слоев плотнейших упаковок в объеме.

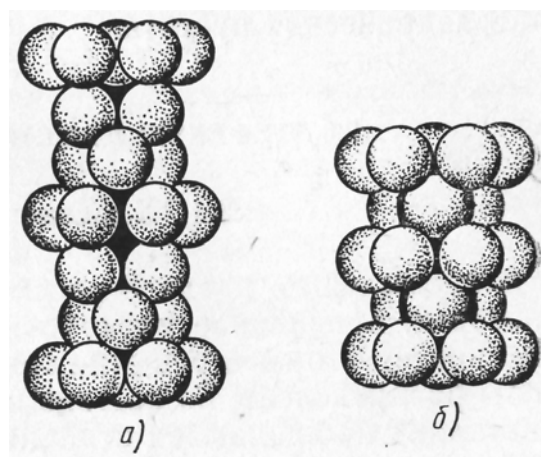


Рис. 2.2а. Укладка структурообразующих ионов в плотнейшей кубической (а) и гексагональной (б) упаковках

На рис. 2.2б – внешние очертания образующихся элементарных ячеек.

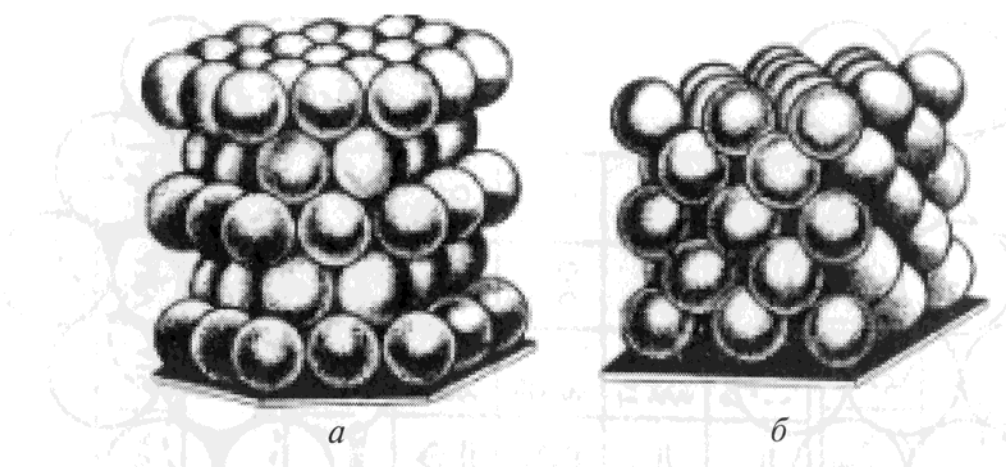


Рис. 2.2б. Плотнейшие упаковки шаров: а) гексагональная, б) кубическая

В обеих плотнейших упаковках координационное число равно 12. Но максимальное заполнение объема около 74 %. При этом в плотнейших упаковках есть два типа пустот между шарами (рис. 2.3): тетраэдрические (окружены четырьмя шарами) и октаэдрические (окружены шестью шарами). Если общее количество шаров обозначить на n , то число октаэдрических пустот в кристалле будет также n , а тетраэдрических – $2n$. В тетраэдрических пустотах могут размещаться шары (например, катионы) с радиусом, равным $0,22r$, большого шара (аниона). В октаэдрической полости может разместиться шар с размером $0,41r$ большого шара.

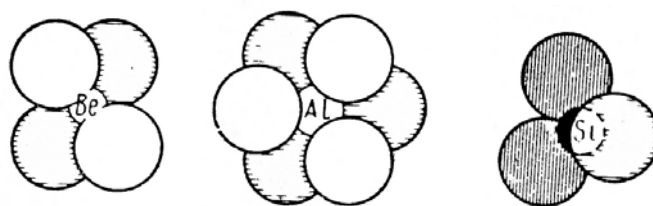


Рис. 2.3. Образование тетраэдрических (вокруг ионов Be^{2+} и Si^{4+}) и октаэдрической (Al^{3+}) пустот в плотнейших упаковках одинаковых сферических частиц O^{2-}

Большинство оксидов представляют собой плотнейшие упаковки кислорода, в пустотах между которыми размещены катионы. Многие карбиды, нитриды, бориды переходных металлов представляют собой плотнейшие упаковки атомов (катионов металлов) с большим радиусом, в пустотах между которыми располагаются атомы неметалла, имеющие меньший радиус.

Соотношение ионных радиусов и координационных чисел при построении кристаллических структур регулирует **правило Магнуса:**

- **координационное число и структура ионного кристалла зависят от соотношения радиусов катиона и аниона – r_k/r_a .**

Рассматривая октаэдр в разрезе, можно рассчитать предельное соотношение радиусов катиона и аниона при плотном вхождении катиона в октаэдрическую пустоту (рис. 2.4).

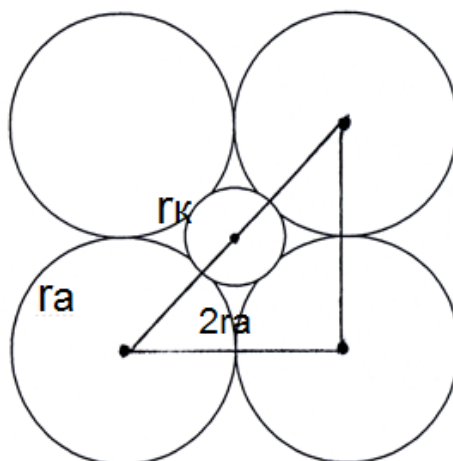


Рис. 2.4. Сечение октаэдра, образованного атомами кислорода, по горизонтальной плоскости в том случае, когда входящий в пустоту катион имеет размер, соответствующий размеру пустоты

Радиус катиона из рис. 2.4. может быть рассчитан из уравнения (2.6) с учетом того, что все треугольники, образовавшиеся при объединении центров тяжести частиц, прямоугольные и равнобедренные.

$$2 r_a = 2(r_a + r_k) \cdot \sin 45, \quad (2.6)$$

отсюда

$$r_k / r_a = 0,41. \quad (2.7)$$

Таким соотношением радиусов катиона и аниона в оксидах характеризуется нижняя граница устойчивого состояния структуры. **Устойчивым состоянием структуры будет в пределах r_k/r_a от 0,41 до 0,73.** Последняя цифра считается верхней границей устойчивости. Неустойчивому состоянию соответствует значение $r_k/r_a < 0,41$ и $r_k/r_a > 0,73$ (рис. 2.5).

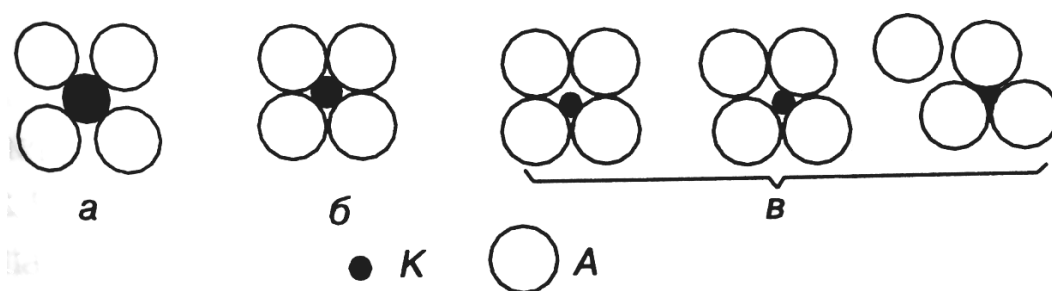


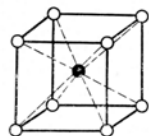

Рис. 2.5. Изображение на плоскости октаэдрических структур разной устойчивости: а – неустойчивое состояние структуры при $r_k/r_a > 0,73$; б – устойчивое состояние при $r_k/r_a = 0,41$; в – неустойчивое состояние при $r_k/r_a < 0,41$

Подобным образом находят предельные отношения радиусов катионов и анионов для других значений координационных чисел (для других полиэдров). В табл. 2.2 приведены типы полиэдров в соответствии с отношением r_k/r_a .

Таблица 2.2

Зависимость координационного числа и типа структуры от соотношения ионных радиусов

К. Ч	r_k / r_a	Пространственная фигура (полиэдр)	
		название	изображение
2	$< 0,15$	гантель	
3	$0,15-0,20$	треугольник	

К. Ч	r_k / r_a	Пространственная фигура (полиэдр)	
		название	изображение
4	0,22–0,41	тетраэдр	
6	0,41–0,73	октаэдр	
8	0,73–1,0	объемно-центрированный куб	
12	> 1,0	кубооктаэдр	

Координационное число, найденное расчетом по соотношению r_k / r_a , не всегда совпадает с фактическим, так как чисто геометрический подход в определении К.Ч не учитывает поляризацию ионов. При взаимодействии с другими ионами поляризация изменяет форму иона, уменьшая его радиус. При этом, чем больше радиус катиона, тем легче он поляризуется. Например, для оксида кальция отношение $r_k / r_a \leq 0,8$, что соответствует К.Ч = 8 . Однако CaO имеет К.Ч = 6.

2.3. Правила формирования структур ионных кристаллов (правила Полинга)

Правило I. Каждый катион окружен анионами, находящимися в вершинах координационных полиэдров. Расстояние между центрами катиона и соседнего аниона определяется суммой ионных радиусов, а координационное число – отношением r_k / r_a .

Правило II (правило электростатической валентности). В устойчивой координационной ионной структуре сумма сил связи центрального иона с окружающими ионами равна валентности центрального иона.

При этом сила связи S равна отношению заряда катиона к координационному числу:

$$S = \frac{Z_{\text{катиона}}}{\text{К.Ч}} . \quad (2.8)$$

Этим правилом устанавливается равноценность связей в полиэдре.

Правило III. Устойчивость кристаллической структуры понижается в том случае, когда координационные полиэдры соединяются между собой ребрами и гранями.

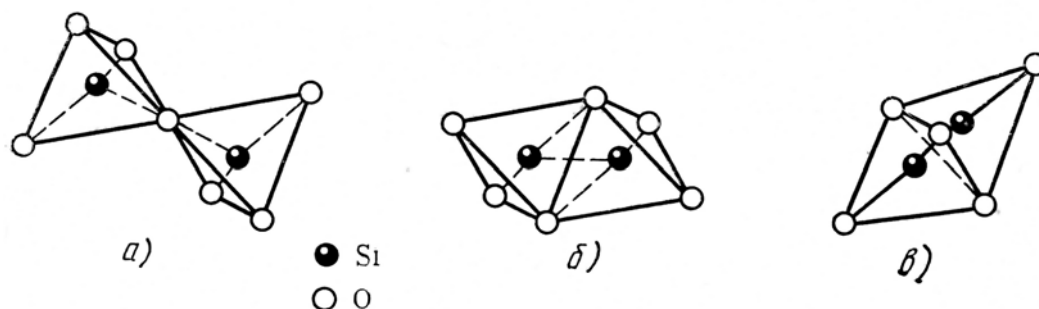


Рис. 2.6. Примеры устойчивых (а) и неустойчивых (б) структур

Устойчивость снижается потому, что при соединении полиэдров гранями или ребрами уменьшается расстояние между ближайшими катионами, и, соответственно, увеличиваются силы отталкивания.

Правило IV. Если в структуре существуют несколько сортов катионов, то катионы с малым координационным числом, но с более высокой валентностью стремятся к такой упаковке, чтобы их координационные полиэдры имели максимальное число общих вершин (анионов).

Например, в силикатах (Si^{4+}) тетраэдры SiO_4 , соединяясь вершинами, могут образовать цепочки, ленты, кольца, сетки (рис. 2.7).

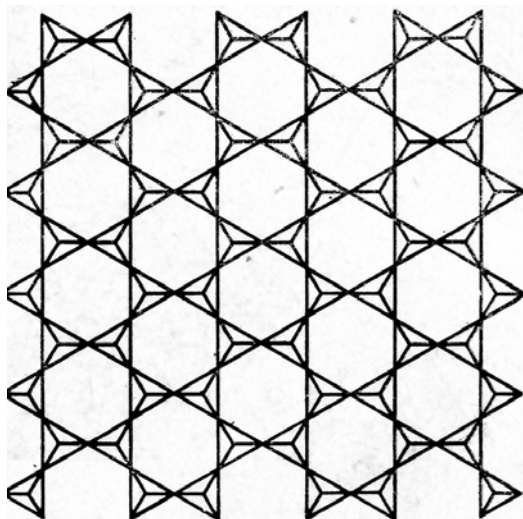


Рис. 2.7. Фрагменты структур силикатов (сетка), образованных при объединении кремнекислородных тетраэдров вершинами

Правило V (правило экономичности).

Химически идентичные ионы обычно имеют одинаковые координационные полиэдры и координационные числа.

2.4. Структурные типы

Многие вещества имеют одинаковое расположение атомов (ионов) в кристаллической решетке, то есть характеризуются одинаковым структурным типом. Наименование структурного типа делается по одному из веществ – представителю данного типа. Например, ряд простых веществ имеет структуру алмаза (кубическая гранецентрированная ячейка), это Si, Ge, серое олово.

Важнейшими структурами соединений с общей формулой AX являются:

1. тип хлорида натрия (NaCl), имеющего кубическую гранецентрированную решетку. К этому же типу относятся оксиды MgO, CaO, ZnO, BaO, CdO;
2. тип хлорида цезия (CsCl) – кубическая примитивная решетка (CsBr, CsI, RbCl и др.).

Вещества с общей химической формулой AX₂ могут кристаллизоваться по типу флюорита – CaF₂ (CeO₂, ThO₂, α-UO₂) с примитивной кубической упаковкой (ПКУ) или по типу рутила (TiO₂) с тетрагональной элементарной ячейкой, например, TaO₂.

Остановимся подробнее на структуре тугоплавких оксидов.

Кислород образует химические соединения практически со всеми элементами за исключением инертных газов. В настоящее время известно 310 простых оксидов M_xO_y. В различных силикатных производствах чаще всего применяются 25 оксидов: Na₂O, BeO, MgO, CaO, SrO, BaO, MnO, FeO, Fe₂O₃, Cr₂O₃, Al₂O₃, Y₂O₃, Gd₂O₃, CeO₂, SiO₂, TiO₂, ZrO₂, ThO₂, UO₂, P₂O₅, Ta₂O₅, WO₃, B₂O₃, PbO, Pb₂O₃. Эти оксиды, согласно работам А.С. Бережнова, образуют около 300 бинарных кислородсодержащих соединения.

В технологии тугоплавких соединений большое значение имеет одиннадцатикомпонентная система из оксидов: CaO, MgO, MnO, FeO, Fe₂O₃, Cr₂O₃, Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, ZrO₂, P₂O₅. К тугоплавким оксидам относятся также сложные оксиды, например, MgCr₂O₄, MnCr₂O₄, CrPO₄, Al₂SiO₅, MgAl₂O₄ и некоторые другие. Характерной особенностью структур оксидов является плотнейшая гексагональная или кубическая упаковка атомов кислорода, в пустотах которых расположены катионы.

Пустоты, как было сказано ранее, бывают октаэдрические и тетраэдрические (0,41r_a и 0,22r_a). При заполнении в плотнейшей кубической упаковке всех октаэдрических пустот образуется структура типа NaCl, всех тетраэдрических пустот – типа флюорита CaF₂. Заполнение половины всех тетраэдрических пустот приводит к формированию структуры сфалерита – ZnS с кубической гранецентрированной решеткой (рис. 2.8).

При заполнении катионами всех октаэдрических пустот в плотнейшей гексагональной упаковке атомов кислорода образуется структура типа NiAs, половины тетраэдрических – структура вюрцита (ZnS), например, ZnO, SiC. При заполнении в кубической плотнейшей упаковке 1/8 тетраэдрических и 1/2 октаэдрических пустот ионами двух сортов образуется структура шпинели (типа $MgAl_2O_4$). Поскольку катионы располагаются в пустотах между ионами кислорода, на внешнюю поверхность кристалла будут выходить преимущественно ионы кислорода. Такое представление упрощено, но оно объясняет в некоторой степени близость многих поверхностных свойств тугоплавких оксидов.

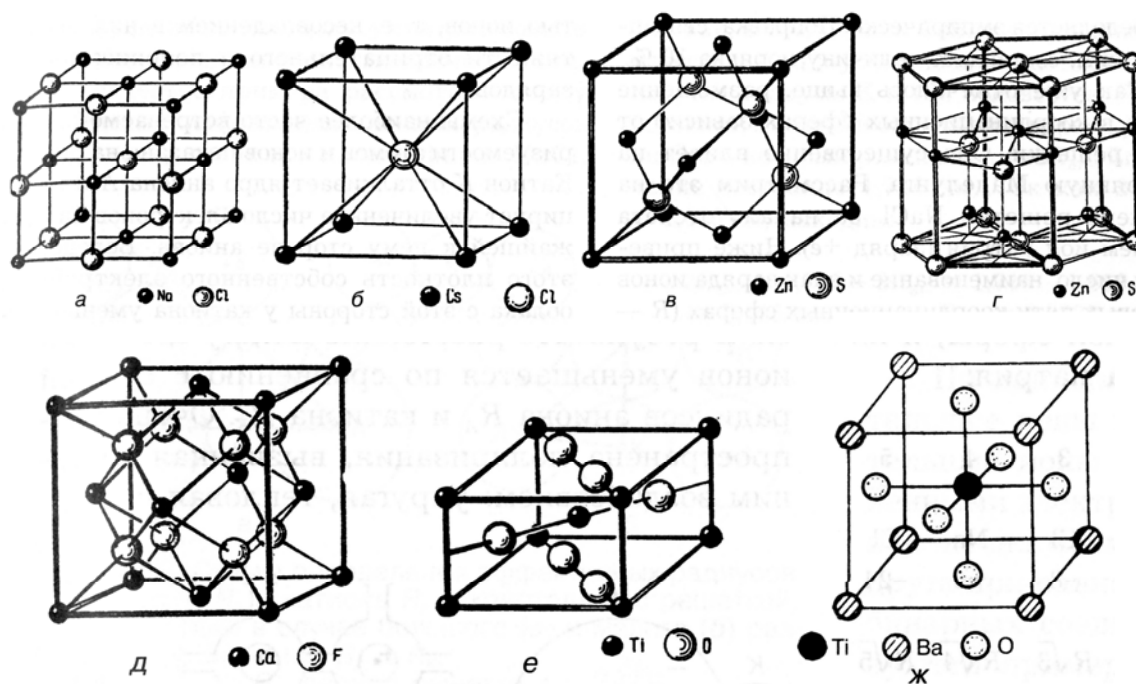


Рис. 2.8. Высокосимметричные компактные решетки наиболее распространенных ионных кристаллов:
a – NaCl, *б* – CsCl, *в* – ZnS (решетка сфалерита), *г* – ZnS (решетка вюрцита),
д – CaF_2 (флюорит), *е* – TiO_2 (рутил), *ж* – $BaTiO_3$ (титанат бария)

Структура каждого оксида связана с его формульным составом. Оксиды одновалентных щелочных металлов Me_2O образуют антифлюоритовую структуру, то есть структуру, противоположную CaF_2 . Оксиды двухвалентных металлов (MeO) кристаллизуются за редким исключением по типу NaCl; оксиды трехвалентных металлов Me_2O_3 , как правило, имеют структуру корунда $\alpha-Al_2O_3$; оксиды четырехвалентных металлов MeO_2 имеют структуру рутила (TiO_2 – тетрагональная сингония). Отношение r_k / r_a для оксидов с решеткой типа NaCl (MgO , CaO , MnO и др.) лежит в пределах 0,41–0,73. Следовательно, координационное число катионов равно шести, а сила связи

$$S = \frac{Z_{\text{катиона}}}{\text{К.Ч}} = \frac{2}{6} = \frac{1}{3}. \quad (2.9)$$

В оксидах со структурой **сфалерита** отношение ионных радиусов $r_{\text{к}}/r_{\text{а}}=0,25$, что отвечает координационному числу 4, сила связи в этих соединениях равна 0,5. Например, ион Be^{2+} в оксиде BeO находится в четверной координации, то есть в тетраэдрической пустоте. Таких пустот в кристалле $2n$, в два раза больше, чем ионов кислорода. Стехиометрия может быть сохранена, если заполнено 1/2 часть пустот. Заполнение пустот при этом осуществляется таким образом, чтобы катионы находились на максимальном расстоянии.

В структуре **корунда** ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) отношение $r_{\text{к}}/r_{\text{а}} = 0,417$, следовательно, координационное число равно шести, сила связи

$$S = \frac{Z_{\text{катиона}}}{\text{К.Ч}} = \frac{3}{6} = \frac{1}{2}, \quad (2.10)$$

а координационное число аниона

$$\text{К.Ч } a = \frac{2}{0,5} = 4. \quad (2.11)$$

Значения координационных чисел показывают, что каждый ион алюминия в структуре корунда окружен шестью ионами кислорода, а каждый ион кислорода – четырьмя ионами алюминия. В структуре типа корунда ионы кислорода образуют плотнейшую гексагональную упаковку, в которой 2/3 октаэдрических пустот заполнены ионами алюминия. Структуру типа $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ имеют оксиды Cr_2O_3 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, V_2O_3 , Ti_2O_3 .

Многие сложные оксиды кристаллизуются по типу **шпинелей**. Шпинелями называется обширная группа соединений с общей формулой $\text{M}^{2+}\text{M}^{3+}_2\text{O}_4$, кристаллизующихся в кубической сингонии. Здесь M^{2+} : Mg, Fe, Ni, Zn, Mn, а M^{3+} – Al, Cr, Fe, Mn.

Структуру шпинели, например MgAl_2O_4 (минералогическое название – «благородная шпинель»), можно рассматривать как комбинацию гранецентрированных кубических ячеек ионов магния, алюминия и кислорода. Элементарная ячейка шпинели состоит из 8 формульных единиц $[\text{MgAl}_2\text{O}_4]_8$, следовательно, содержит 32 иона кислорода (O^{2-}), 16 ионов алюминия (Al^{3+}), 8 ионов магния (Mg^{2+}). Ионы кислорода образуют 64 тетраэдрических и 32 октаэдрических пустот. В пустотах размещаются катионы. По тому, как они размещаются, различают **нормальные** и **обращенные** шпинели. В нормальных шпинелях 16 трехвалентных катионов размещаются в октаэдрических пустотах, занимая их половину, образуя алюмокислородные октаэдры $[\text{AlO}_6]^{9-}$, а 8 двухвалентных катионов размещаются в тетраэдрических пустотах, образуя

тетраэдры $[\text{MgO}_4]^{6-}$. При этом они занимают только часть таких пустот, то есть 8 из 64, а 56 пустот в каждой элементарной ячейке остаются свободными. Надо заметить, что ионы двухвалентных металлов более крупные ($\text{Mg}^{2+} - 0,74 \text{ \AA}$), располагаются в тетраэдрических пустотах, которые меньше октаэдрических, где помещены более мелкие трехвалентные катионы ($\text{Al}^{3+} - 0,54 \text{ \AA}$). На первый взгляд, это кажется неправильным, однако такое расположение энергетически выгодно, так как при этом двух- и трехвалентные катионы имеют одинаковые силы связи:

$$S^{\text{II}} = \frac{2}{4} = \frac{1}{2} \text{ и } S^{\text{III}} = \frac{3}{6} = \frac{1}{2}. \quad (2.12)$$

Поэтому нормальные шпинели более устойчивы, чем обращенные.

В обращенных шпинелях положение ионов кислорода такое же, как и в нормальных, а размещение катионов иное, а именно: двухвалентные катионы и половина трехвалентных размещены в октаэдрических пустотах, а другая половина трехвалентных катионов располагается в тетраэдрических пустотах. Условная запись такого соединения: $\text{M}^{3+}(\text{M}^{2+}\text{M}^{3+})\text{O}_4$. К структурному типу обращенных шпинелей относятся $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Mg}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}})\text{O}_4$; Fe_3O_4 , то есть $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}})\text{O}_4$ – магнетит. Ионы, записанные в скобках, находятся в октаэдрических пустотах.

Есть шпинели промежуточного типа, в которых 8 двухвалентных ионов и 16 трехвалентных статистически распределены по тетраэдрическим и октаэдрическим пустотам. Такую структуру имеют ферриты, например, $\text{Mn}^{\text{II}}_{0,8}\text{Fe}^{\text{III}}_{0,2}(\text{Mn}^{\text{II}}_{0,2}\text{Fe}^{\text{III}}_{0,8})\text{O}_4$; $\text{Mg}^{\text{II}}_{0,1}\text{Fe}^{\text{III}}_{0,9}(\text{Mg}^{\text{II}}_{0,9}\text{Fe}^{\text{III}}_{0,1})\text{O}_4$.

Все вышерассмотренные шпинели по валентности катионов называют 2–3 шпинели, имеются также 2–4 шпинели: $\text{M}^{\text{II}}_2\text{M}^{\text{IV}}\text{O}_4$ и 6–1 шпинели $\text{M}^{\text{VI}}\text{M}^{\text{I}}_2\text{O}_4$. Во всех случаях сумма зарядов катионов равна 8.

Параметры элементарной ячейки шпинели. В элементарной ячейке шпинели, рассматриваемой как плотнейшая упаковка шаров, центральный шар грани касается шаров в вершинах куба, немного раздвигая их. Учитывая, что радиус иона кислорода (r) равен $1,36 \text{ \AA}$, расстояние между центрами шаров, находящихся в вершинах куба (рис. 2.9), рассчитывается по формуле

$$a' = \sqrt{(2r^2) + (2r^2)} = 2r\sqrt{2} = 2 \cdot 1,36\sqrt{2}. \quad (2.13)$$

Так как в элементарную ячейку шпинели входит восемь формульных единиц, то вдоль ребра располагается два малых кубика (рис. 2.10), а параметр ячейки (a) будет равен

$$a = 2a' = 4r\sqrt{2} = 7,7 \text{ \AA} \quad (2.14)$$

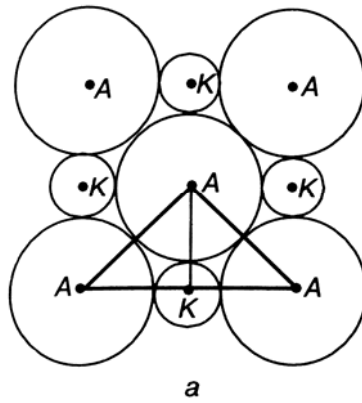


Рис. 2.9. Для расчета параметра элементарной ячейки шпинели.
A – ионы кислорода, *K* – катионы

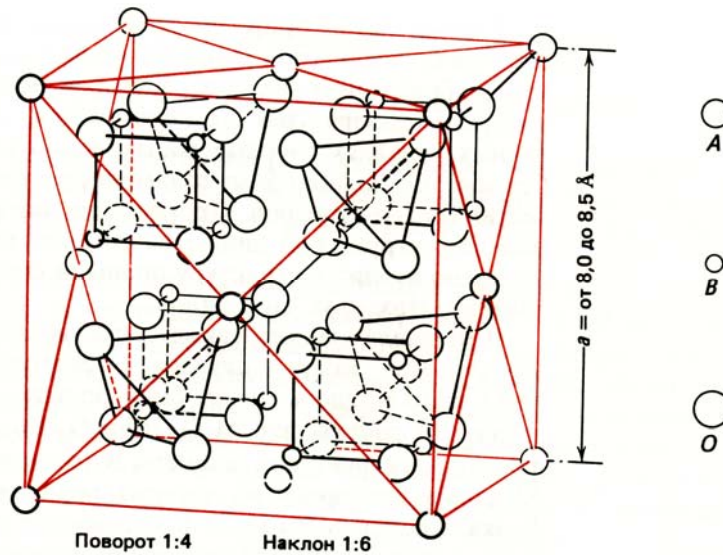


Рис. 2.10. Структурный мотив шпинели.
 Кружками среднего размера показаны восемь атомов *A*; четыре атома *A* располагаются в центрах тетраэдров из атомов кислорода (большие кружки) внутри куба. Маленькими кружками показаны 16 атомов *B*, имеющих октаэдрическую координацию по отношению к кислороду. Атомы *B* располагаются в противоположных (по граням) вершинах четырех маленьких кубов с длиной ребра $a/4$

Экспериментально определяемые параметры шпинелей примерно соответствуют 8 Å. Это связано с тем, что радиусы катионов, располагающихся в пустотах, несколько больше этих пустот, и поэтому они раздвигают упаковку кислорода.

3. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ

3.1. Рентгеновское излучение

Данные о симметрии кристаллов можно получить на основании разных факторов. К их числу относятся, например, визуальные наблюдения – измерение граней кристаллов, исследование физических свойств (электрическое сопротивление, измерение упругих констант, оптических характеристик). Однако атомы в кристаллической решетке расположены настолько близко друг к другу, что такими грубыми наблюдениями нельзя установить их взаимное расположение. Расстояние между атомами в кристаллической решетке колеблется от единиц до полутора десятков ангстрем (10^{-8}). Видимый свет имеет длину волны в тысячу раз больше (400–800 нм, или 4000–8000 Å), поэтому он не подходит для таких исследований. Изучают строение кристаллов с применением рентгеновского излучения. Это излучение, занимающее участок электромагнитного спектра, примерно от нескольких десятков до десятых долей ангстрем или от нескольких десятков до сотых долей нанометра. Это жесткое, коротковолновое излучение.

3.1.1. Историческая справка



Излучение названо по имени немецкого ученого Вильгельма Конрада Рентгена (1845–1923), который открыл этот вид излучения 8 ноября 1895 г. Тогда, в конце XIX века, многие физики мира активно изучали газовый разряд при малом давлении. В трубки были впаяны два электрода, и подводилось высокое напряжение (рис. 3.1). Иногда внутри трубки возникали короткие вспышки, в газоразрядной трубке создавались потоки очень быстрых электронов. В то время их называли катодными лучами. Природа этих лучей еще не была с достоверностью установлена. Известно было лишь, что эти лучи берут начало на катоде трубки.

Рентген обнаружил необычное свечение стекла трубки, т. е. в том месте, где катодные лучи (потоки быстрых электронов) сталкивались со стеклянной стенкой трубки, стекло светилось зеленоватым светом, т. е. появлялось новое излучение.

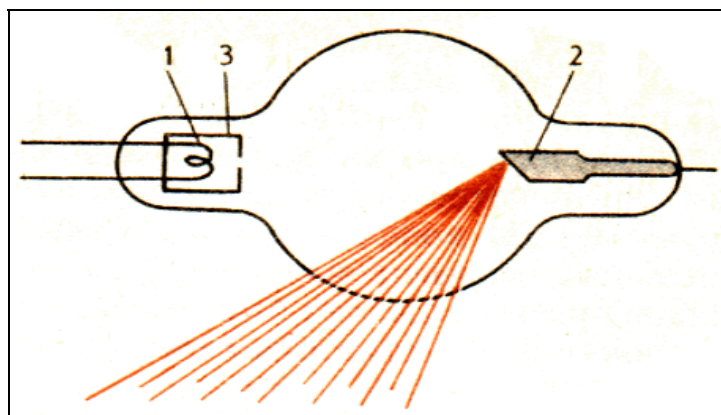


Рис. 3.1. Эскиз одной из первых рентгеновских трубок: 1 – катод, 2 – фокусирующее устройство, 3 – анод

В. Рентген обнаружил в темноте свечение экрана, покрытого цианоплатинитом бария, лежащего на столе рядом с трубкой. Кроме того, Рентген заметил, что фотопластинка вблизи разрядной трубки оказалась засвеченной даже в том случае, когда она была завернута в черную бумагу, и бумажный экран, смоченный раствором платиносинеродистого бария, начинал светиться, если им обертывалась разрядная трубка. Причем когда Рентген держал руку между трубкой и экраном, то на экране были видны темные тени костей на фоне более светлых очертаний всей кисти руки. Таким образом, было открыто, неизвестное ранее излучение, способное проходить сквозь стекло.

Рентген Вильгельм (1845–1923) – немецкий физик, открывший в 1895 г. коротковолновое электромагнитное излучение – рентгеновские лучи. Открытие рентгеновских лучей оказало огромное влияние на все последующее развитие физики, в частности привело к открытию радиоактивности. Первая Нобелевская премия по физике была присуждена Рентгену. Рентген способствовал быстрому распространению практического применения своего открытия в медицине. Конструкция созданной им первой рентгеновской трубки для получения рентгеновских лучей сохранилась в основных чертах до настоящего времени.

Последующие опыты показали, что причиной возникновения рентгеновских, или X-лучей, (в англо и франкоязычных странах) является торможение потока электронов препятствием. Электроны испускаются материалом катода вакуумированной трубки. Катод выполняется из вольфрамовой спирали и разогревается при пропускании через него электрического тока. Пучок электронов тормозится анодом, поверхность которого делалась скошенной, для того чтобы направить пучок рентгеновских лучей в соответствующую сторону.

Современная трубка рентгеновского аппарата (рис. 3.2) изготовлена в принципе так же, как и первые старинные трубки, за исключением

того, что сначала ставили третий электрод для получения рентгеновских лучей, потом его убрали, так как эту же функцию выполняет анод.

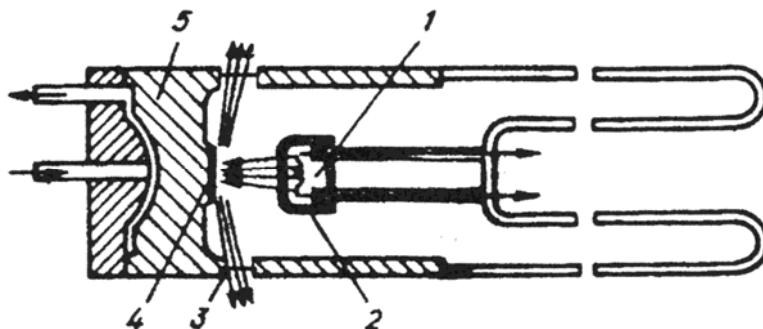


Рис. 3.2. Схема запаянной рентгеновской трубки БСВ для структурного анализа: 1 – катод; 2 – фокусирующий колпачок; 3 – окна для выпуска рентгеновских лучей; 4 – анод; 5 – защитный цилиндр

В мощных рентгеновских трубках анод охлаждается проточной водой, так как при торможении электронов выделяется большое количество теплоты. В полезное излучение превращается лишь около 3 % энергии электронов.

3.1.2. Свойства рентгеновских лучей

Лучи, открытые Рентгеном, обладают большой проникающей способностью и используются в медицине, а также для исследования структуры кристаллов и сложных органических молекул. Излучение вызывает засвечивание фотопластинок и фотопленки, ионизацию воздуха. Лучи заметным образом не преломляются. Электромагнитное поле не оказывало никакого влияния на направление их распространения.

Сразу же после открытия возникло предположение, что рентгеновские лучи – это электромагнитные волны, которые излучаются при резком торможении электронов. В отличие от световых лучей видимого участка спектра и ультрафиолетовых лучей рентгеновские лучи имеют гораздо меньшую длину волны. Их длина волны тем меньше, чем больше энергия электронов, сталкивающихся с препятствием. Большая проникающая способность рентгеновских лучей и прочие их особенности связывались именно с малой длиной волны. Но эта гипотеза нуждалась в доказательствах. Доказательство волновой природы рентгеновских лучей было получено лишь спустя 17 лет после их открытия.

Типичный спектр излучения рентгеновской трубки выглядит как совокупность «белого» и характеристического излучения, то есть наложение острых пиков на сплошную кривую (рис. 3.3). Сплошной спектр не характерен для материала анода, а зависит от напряжения. Возможно

получение сплошного спектра при торможении потока электронов противоположно без участия в этом материала анода. В противоположность этому, местоположение пиков, то есть их длина волны, однозначно определяется материалом анода. Поэтому такое излучение носит название характеристического.

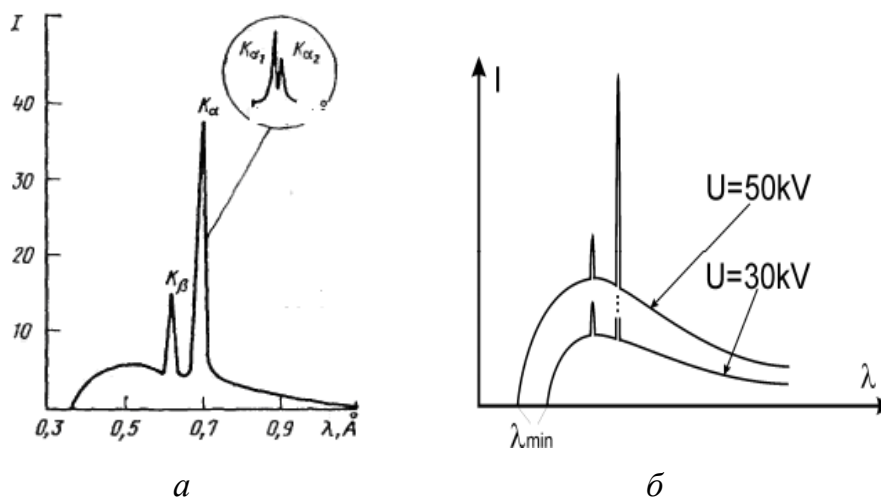


Рис. 3.3. Зависимость интенсивности рентгеновского излучения от длины волны (а) и величины приложенного напряжения на рентгеновской трубке (б)

Чем объясняется возникновение характеристического излучения? Электронные лучи рентгеновской трубки способны проникать вглубь атома вещества анода и «выбивать» из него электроны, которые находятся на самых низких энергетических уровнях. Как только освобождается низкий уровень, на него переходит какой-нибудь электрон с уровня более отдаленных от центра атома. При этом происходит излучение избыточной энергии в соответствии с основным квантовым законом

$$E_m - E_n = h\nu. \quad (3.1)$$

Каждый металл, из которого изготавливается анод (или антикатод) трубки, имеет собственное расположение энергетических уровней, поэтому возникающие спектры имеют разные волновые характеристики, то есть будут характеристическими. Для рентгеноструктурного анализа используется именно характеристическое излучение. Сплошной спектр отсеивается пропусканием через поглощающие фильтры или отражением от кристалла-монокроматора. Если при бомбардировке анода потоком электронов будут выбиты электроны с ближайшего к ядру K -уровня, то в стабильное состояние на K -оболочку немедленно перейдут электроны с более удаленных L - и M -уровней (рис. 3.4). В первом случае образуется K_α , во втором K_β -линии.

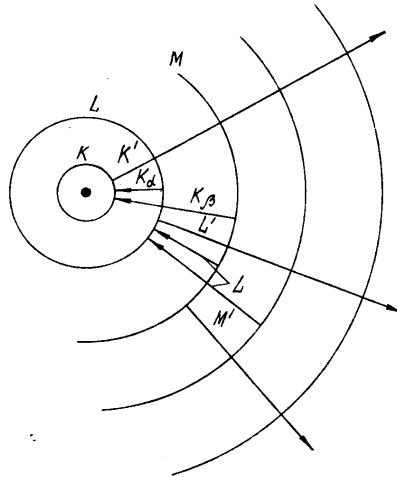


Рис. 3.4. Схема возникновения характеристического спектра рентгеновских лучей: K^l , L^l , M^l – возбуждение K -, L -, M -серии соответственно. K_α , K_β – излучение K -серии; L – излучение L -серии

В K_α -серии рентгеновского спектра различаются: $K_{\alpha 1}$ - и $K_{\alpha 2}$ -линии, так как переход электронов происходит с двух разных подуровней L -уровня. Интенсивности составляющих излучения определяются величиной ускоряющего напряжения, обеспечивающего достаточную скорость электронного потока с катода трубки. Соотношение интенсивностей линий $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$ и K_β составляет 10:5:2, длины волн K_α -серии очень близки: $\lambda(K_{\alpha 2}) : \lambda(K_{\alpha 1}) \approx 1,002$.

В рентгенофазовом анализе часто используется средневзвешенное значение длины волны рентгеновского излучения:

$$\lambda(K_\alpha) = [2\lambda(K_{\alpha 1}) + \lambda(K_{\alpha 2})]/3. \quad (3.2)$$

Материал анода рентгеновской трубки подбирается таким образом, чтобы длина волны испускаемого характеристического излучения (табл. 3.1) наилучшим образом подходила изучаемому объекту, то есть была близка его межплоскостным или межатомным расстояниям, т. к. близость этих параметров обеспечивает возможность получения четкой дифракционной картины.

Таблица 3.1

Средневзвешенные значения длин волн рентгеновских трубок

Материал анода	$\lambda_{\text{ср}}, \text{Å}$	Материал анода	$\lambda_{\text{ср}}, \text{Å}$
медь	1,54178	железо	1,93728
кобальт	1,79020	хром	2,29092
молибден	0,71069	никель	0,16592

Для исследования силикатных материалов чаще всего применяются трубки с медным анодом, реже – с кобальтовым.

3.1.3. Взаимодействие рентгеновского излучения с кристаллическим твердым телом

В однородном электрическом поле на нейтральный атом не действуют никакие результирующие силы, хотя отдельные заряженные частицы атома испытывают действие электростатических сил. На ядро действует сила в направлении поля, электроны сдвигаются в противоположном направлении (атом поляризован). В постоянном поле поляризация неизменна. А в переменном электромагнитном поле, которое представляет собой рентгеновское излучение трубки, поляризация атома меняется через полупериод. В этих условиях атом ведет себя как электрический осциллятор, имеющий такую же частоту, как и падающая волна. Такое излучение атома называется когерентным. Иначе говоря, при облучении исследуемого вещества рентгеновское излучение не поглощается полностью, атомы вещества еще не находятся в состоянии возбуждения, его электроны не переходят на более высокий энергетический уровень, а **атом рассеивает электромагнитное излучение, благодаря индуцированному колебанию зарядов**. Излучаемая волна имеет сферический фронт, в центре которой находится осциллирующий атом (диполь). Этот процесс называется рассеянием падающего излучения. Изолированный атом рассеивает излучение равномерно во все стороны в виде концентрических сфер. Если падающее рентгеновское излучение перпендикулярно атомному ряду, то все атомы ряда одновременно излучают электромагнитные колебания, то есть интенсивность всех сфер одинакова в любой момент времени. В определенных направлениях, которые зависят от частоты излучаемых колебаний и расстояний между атомами, колебания могут ослабить друг друга до полного погасания или усилить, то есть наблюдается явление интерференции. Из курса физики известно, что колебания усиливают друг друга, если имеется совпадения по фазе, то есть максимум одного и другого колебания совпадают. Если колебания в противофазе, то результирующая равна нулю, то есть происходит полное погашение (рис. 3.5).

Условия интерференции от двумерного ряда атомов аналогичны дифракционной картине, получаемой при прохождении электромагнитного излучения оптического диапазона сквозь дифракционную решетку. Для взаимной поддержки требуется, чтобы разность хода электромагнитных колебаний равнялась целому числу волн. Усиленные лучи пойдут в направлениях под углом α , подчиняющихся условию:

$$a \cdot \sin \alpha = n \lambda, \quad (3.3)$$

где n – целое число (порядок спектра), a – период решетки (для дифракционной решетки – расстояние между отверстиями), λ – длина волны излучения. Для получения дифракционной картины λ должна быть одного порядка с параметром a .

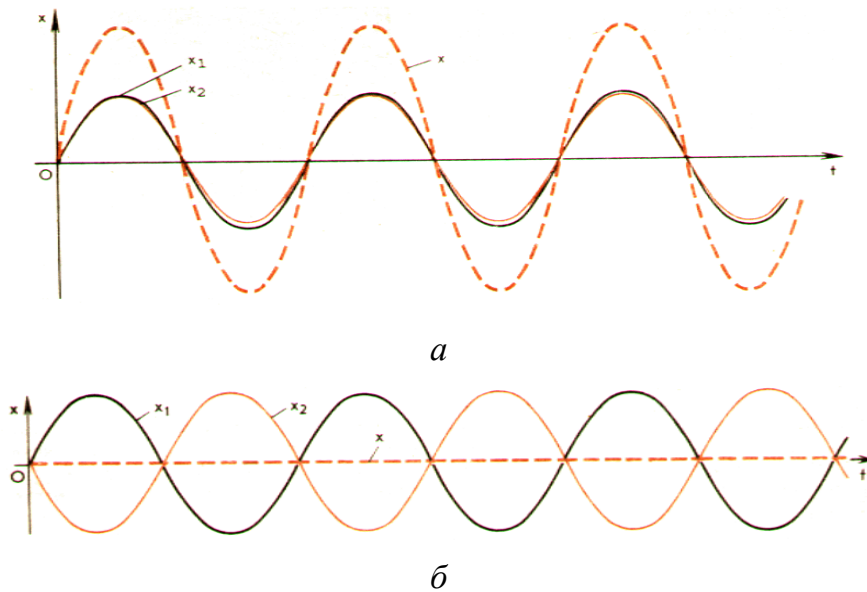


Рис. 3.5. Примеры взаимного усиления (а) или ослабления (б) электромагнитных колебаний

Немецкий физик Макс Лауэ (1879–1960 гг.) в 1912 году доказал, что рентгеновские лучи, так же как и видимый свет, имеют волновую природу. Он подобрал для них своеобразную дифракционную решетку в виде кристалла, гениально предугадав, что если кристалл действительно представляет собой систему упорядоченно расположенных атомов (а это тогда еще не было доказано), то он может служить дифракционной решеткой для этого излучения при условии близости длины волны излучения и межатомных расстояний в кристалле. Расположив кристалл между источником излучения и фотопластинкой, он получил закономерное почернение фотопластинки (рис. 3.6).

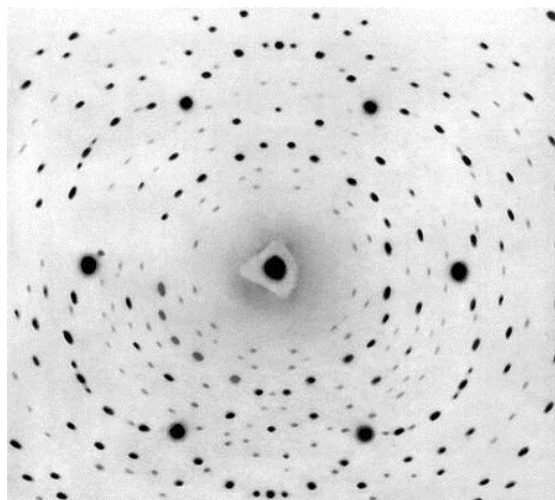


Рис. 3.6. Лауэграмма кристалла берилла

Но реальные кристаллы не имеют гипотетического линейного порядка, а геометрические условия дифракции от трехмерно расположенных атомов более сложны. Заслугой английских физиков отца и сына Уильямов Брэггов стали сформулированные ими условия дифракции в реальных кристаллических решетках. Они предложили рассматривать трехмерную решетку как состоящую из бесконечного числа параллельных атомных плоскостей, расположенных на равном расстоянии друг от друга. Брэгги показали, что любой дифрагированный луч можно рассматривать как результат отражения от одной из этих плоских систем, как будто этот луч отражен зеркалом, параллельным этим плоскостям. Отражение лучей будет происходить не только от внешней, но и от более удаленных от поверхности атомных плоскостей, так как рентгеновское излучение, в отличие от видимого света, проникает вглубь кристалла. Рассмотрим одну из таких систем плоскостей, характеризующихся межплоскостным расстоянием d (рис. 3.7).

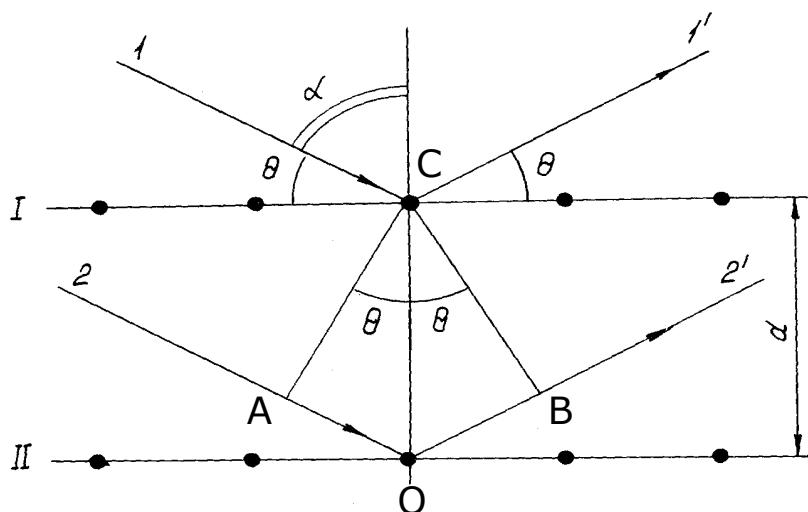


Рис. 3.7. Дифракция рентгеновских лучей от плоскостей кристаллической решетки

Каждая из плоскостей отражает луч под некоторым углом θ . При отражении лучи могут интерферировать в том случае, если разность хода их будет равна целому числу волн, иными словами, если они будут распространяться в одной фазе. Разность хода, как видно из рисунка, определяется отрезком АОВ. Из прямоугольного треугольника отрезок АО равен $d \cdot \sin \theta$. Следовательно, условие дифракции будет иметь следующий вид:

$$2d \cdot \sin \theta = n\lambda, \quad (3.4)$$

$n = 1, 2, 3 \dots$ – порядок отражения (рис. 3.8 и 3.9).

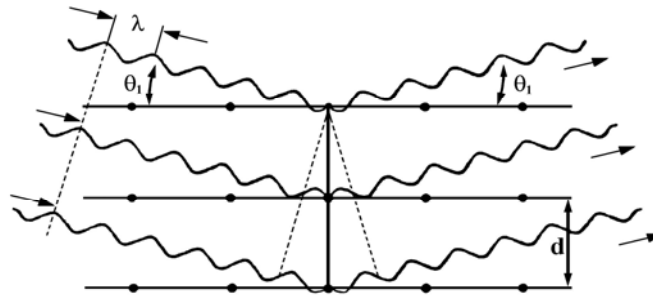


Рис. 3.8. Отражение 1-го порядка: $\lambda = 2d \cdot \sin \theta_1$

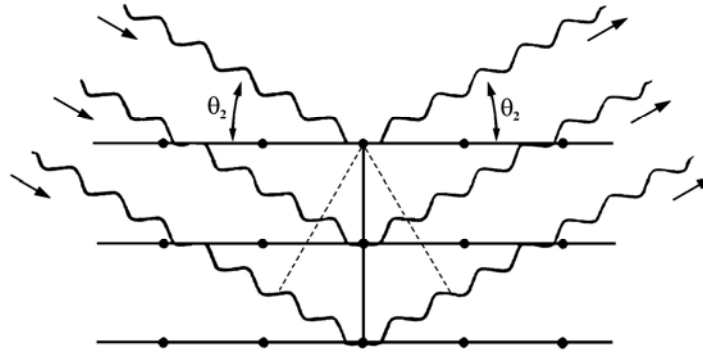


Рис. 3.9. Отражение 2-го порядка: $2\lambda = 2d \cdot \sin \theta_2$



Брэгг (Bragg) Уильям Генри (2.7.1862, Уигтон, Камберленд, – 12.3.1942), английский физик, член (1906) и президент (1935–40) Лондонского королевского общества. Окончил Кембриджский университет. С 1886 профессор Аделаидского университета в Австралии, с 1909 – в Лидсе, с 1915 – в Лондоне. В 1913 совместно с сыном У.Л. Брэггом применил дифракцию рентгеновских лучей в кристаллах к установлению характеристик этих лучей и к расшифровке структуры кристаллов. Автор ряда научно-популярных книг. Нобелевская премия (1915).



Брэгг (Bragg) Уильям Лоренс (р. 31.03.1890, Аделаида), английский физик, член Лондонского королевского общества (1921). Сын У.Г. Брегга. Учился в Аделаидском (Австралия) и Кембриджском университетах. В 1919–37 профессор университета в Манчестере. В 1937–38 г. директор Национальной физической лаборатории; в 1938–53 г. директор Кавендишской лаборатории. В 1954–66 директор Королевского института в Кембридже. В 1913 г., одновременно с Г.В. Вульфом, дал уравнение, связывающее угол отклонения рентгеновских лучей, рассеянных кристаллом без изменения длины волны, с расстоянием между соседними атомными плоскостями в кристалле. Разработал методы расшифровки сложных кристаллических структур по интенсивности рентгеновского излучения, рассеянного кристаллом, и практически осуществил указанный У.Г. Брэггом способ определения структур при помощи рядов Фурье. Определил структуры многих силикатов. Нобелевская премия (1915).

Одновременно с Брэггами к этому выводу пришел и русский ученый кристаллограф Г.В. Вульф, поэтому данное уравнение называется уравнением Вульфа–Брэггов, или Вульфа–Брэгга. Открытие дифракции рентгеновских лучей положило начало очень распространенному и весьма эффективному методу изучения кристаллической структуры веществ – рентгеноструктурному анализу.



Вульф Георгий (Юрий) Викторович [10 (22).6.1863, Нежин, – 25.12.1925, Москва], советский кристаллограф, член-корреспондент АН СССР (1921). В 1885 окончил Варшавский университет. Профессор Казанского (1897), Варшавского (1899) и Московского (1918) университетов. В 1911 вместе с передовой профессурой покинул Московский университет в знак протеста против реакционной политики министерства просвещения и перешел в Народный университет им. Шанявского. В 1917 вернулся в Московский университет. Вульф изобрел наглядный графический метод обработки результатов измерения кристаллов с помощью стереографической сетки, получившей его имя. Дал новый способ вывода всех групп симметрии кристаллов. Вульфу принадлежат также работы в области роста кристаллов, изучения жидких кристаллов и кристаллооптики. Впервые в России Вульф поставил эксперименты по рентгеноструктурным исследованиям кристаллов. В 1913 открыл закон интерференции рентгеновских лучей, отраженных атомными плоскостями кристаллов, и независимо от Брэггов вывел основную формулу рентгеноструктурного анализа

3.2. Методы съемки рентгенограмм и аппаратура

С помощью уравнения Вульфа–Брэггов становится возможным, измеряя угол θ , при известной длине волны λ определять межплоскостное расстояние d , и, соответственно, кристаллическую структуру вещества.

В рентгеноструктурном анализе известны три метода, из которых особую актуальность в настоящее время имеет третий:

1. **Метод Лауэ**, или метод неподвижного монокристалла. В этом методе используется полихроматическое рентгеновское излучение, которое направляется на неподвижный монокристалл. Лауэграмму, также как это делал сам Макс Лауэ, регистрируют, располагая плоскую неподвижную фотопленку за образцом перпендикулярно первичному пучку рентгеновских лучей. Такая съемка называется прямой, или «на просвет», но может быть также реализована обратная съемка («эпиграмма»), когда фотопленка располагается между источником излучения и образцом. Лауэграмма кристалла имеет вид отдельных пятен-рефлексов, которые закономерным образом, часто группируясь в эллипсы, располагаются вокруг центрального пятна, оставленного первичным пучком. Возникновение каждого рефлекса-пятна обусловлено удовлетворением

условия Вульфа–Бреггов. При облучении кристалла полихроматическим излучением (разной длины волны) практически каждому межплоскостному расстоянию может быть подобрана соответствующая длина волны для того, чтобы при данном θ удовлетворялось условие Вульфа–Бреггов и появлялся рефлекс от каждой системы плоскостей.

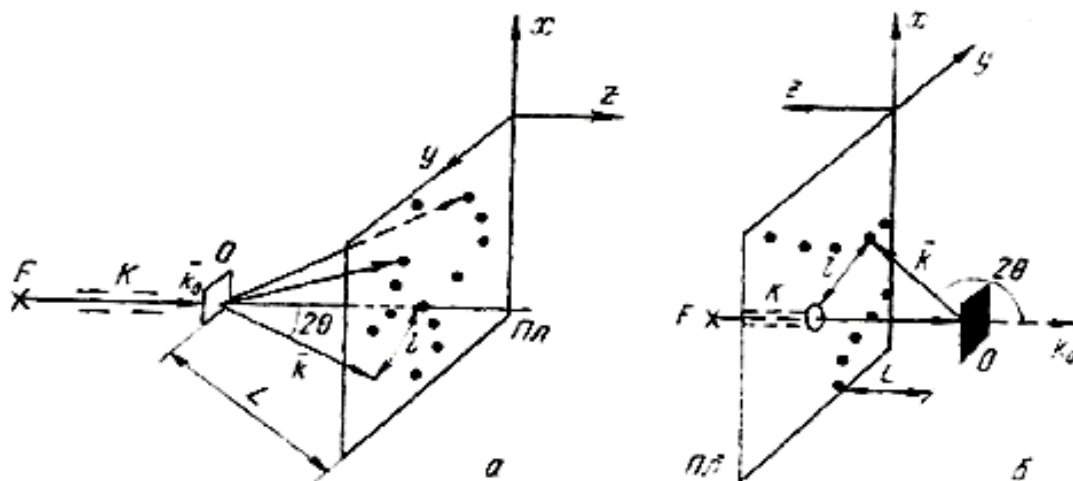
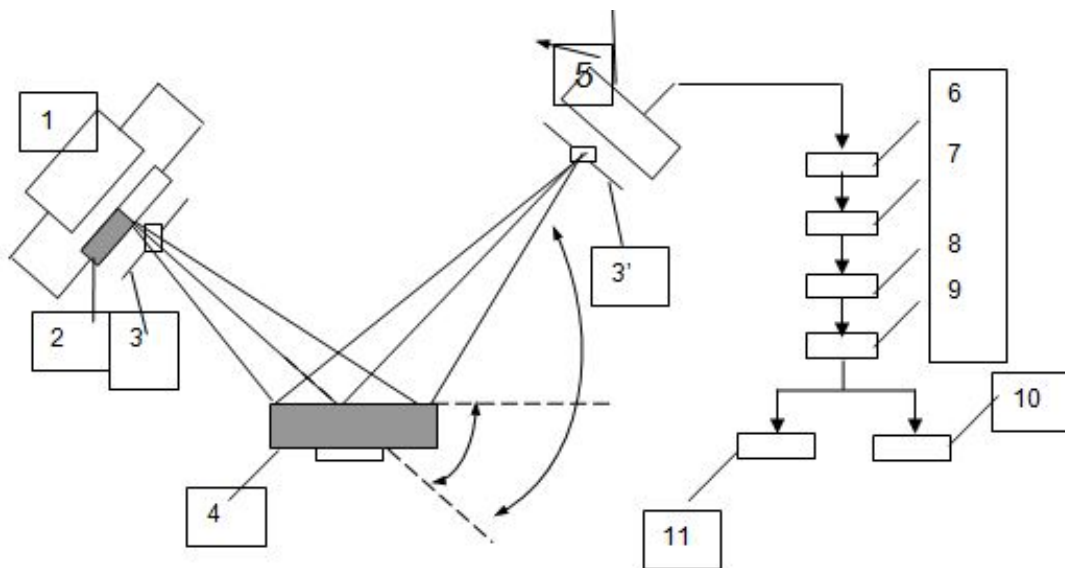


Рис. 3.10. Схема съемки рентгенограмм по методу Лауэ (а – на просвет, б – на отражение, F – фокус рентгеновской трубки, K – диафрагмы, O – образец, Пл – пленка)

2. Метод вращения монокристалла. Пучок монохроматического излучения падает на монокристалл, вращающийся (или колеблющийся) вокруг некоторого кристаллографического направления, заранее определенного методом Лауэ. При повороте кристалла различные атомные плоскости занимают такие положения, при которых отраженные от них лучи интерферируют. Дифракционная картина регистрируется на неподвижную фотопленку в кассете, представляющей собой цилиндр, ось которого совпадает с осью вращения кристалла. В ряде случаев фотопленка движется синхронно с вращением кристалла; такая разновидность метода вращения носит название метода развертки слоевой линии.

3. Метод порошков, или поликристаллов (метод Дебая–Шеррера–Хэлла). В этом методе используется монохроматический пучок лучей. Образец состоит из кристаллического порошка или представляет собой поликристаллический агрегат.



*Рис. 3.11. Принципиальная схема дифрактометра ДРОН-3:
 1 – источник высокого напряжения; 2 – рентгеновская трубка;
 3, 3' – диафрагмы; 4 – образец; 5 – счетчик квантов; 6 – фотоэлектронный
 умножитель; 7 – усилитель; 8 – дискриминатор; 9 – пересчетная схема;
 10 – самопишущее устройство; 11 – интенсивметр*

Дифрактометрические методы съемки рентгенограмм отличаются от фотографических тем, что дифракционная картина регистрируется последовательно во времени. В данном случае используется счетчик отраженных рентгеновских лучей, который перемещается по окружности таким образом, что угол дифракции θ при этом непрерывно изменяется. Для получения интенсивных рефлексов на рентгенодифрактограмме необходимо использовать фокусирующие методы съемки, при которых в достаточно узкую щель счетчика попадает рентгеновское излучение, отраженное от образца с относительно большой поверхностью. При фокусировке по схеме Брэгга-Брентано, которая используется, например, в дифрактометре ДРОН-3 (рис. 3.11), плоский образец расположен в центре окружности I постоянного радиуса, по которой движется счетчик 5 и на которой находится рентгеновская трубка 2. При этом образец 4 вращается одновременно со счетчиком таким образом, чтобы поверхность образца все время была касательной к окружности фокусировки II, на которой в данный момент находятся фокус рентгеновской трубки, центр образца и входная щель счетчика. Это условие выполняется, если угловая скорость вращения счетчика в два раза превышает угловую скорость вращения образца. Следовательно, если образец поворачивается на угол θ , то угол поворота счетчика будет 2θ . Измерение углов поворота осуществляется с помощью гониометра.

Разность потенциалов между анодом и катодом рентгеновской трубки 2 создается генераторным устройством 1. Рентгеновский луч, пройдя диафрагмы 3 и 3', отразившись от образца 4, попадает в счетчик 5, где преобразуется в излучение видимой области. Световой сигнал в фотоэлектронном умножителе 6 преобразуется в электрический, усиливается в 7, дискриминатором 8 отделяются импульсы, не отвечающие характеристическому излучению. После дискриминатора импульсы регистрируются пересчетной схемой 9 и записываются самописцем 10 на диаграммную ленту.

С помощью интенсиметра 11 фиксируется значение интенсивности отраженного рентгеновского излучения, пропорциональное количеству его квантов.

Сцинтилляционный счетчик квантов (СС) (англ. scintillation counter), применяемый в РФА, состоит из кристалла иодида натрия, легированного примесью таллия, – NaI(Tl). Толщина кристалла достаточно высока, чтобы поглотить все высокоэнергетические кванты, используемые в РФА. Энергия проникших в кристалл рентгеновских квантов постепенно передается атомам кристалла, которые, в свою очередь, излучают свет. Совокупность таких квантов света создает световую вспышку. Световая энергия этих световых вспышек – это энергия, которая пропорциональна энергии рентгеновского кванта, отданной кристаллу. Образовавшееся световое излучение достигает фотокатода, с поверхности которого эмитируются электроны. Эти электроны ускоряются во вторично-электронном умножителе или фотоумножителе и создают с помощью набора динодов так называемые вторичные электроны. На выходе умножителя в результате лавинообразного процесса вырабатывается измеряемый сигнал. Амплитуда образовавшихся импульсов напряжения, как и в случае газопропорционального счетчика, пропорциональна энергии детектируемого рентгеновского кванта.

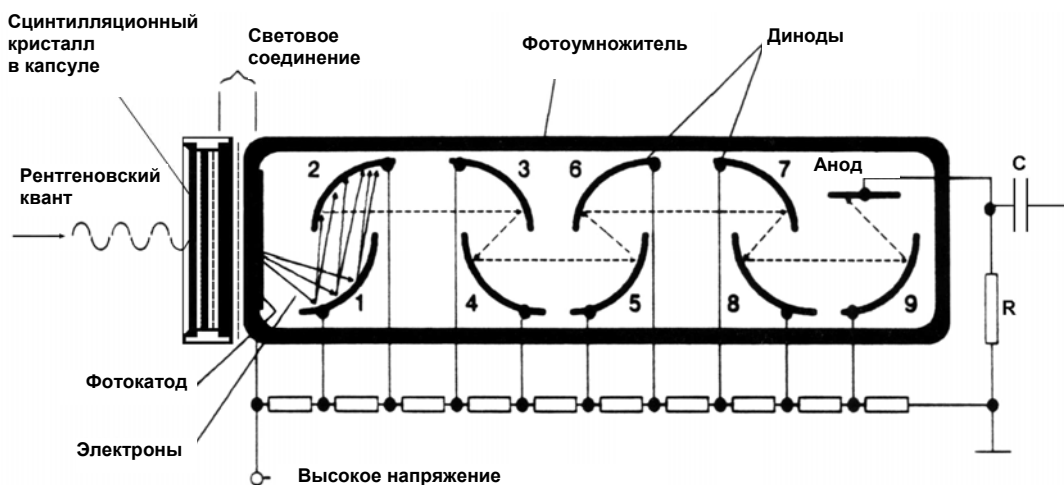


Рис. 3.12. Сцинтилляционный счетчик с фотоумножителем

Типичный вид рентгенограммы, полученной на дифрактометре, представлен на рис. 3.13.

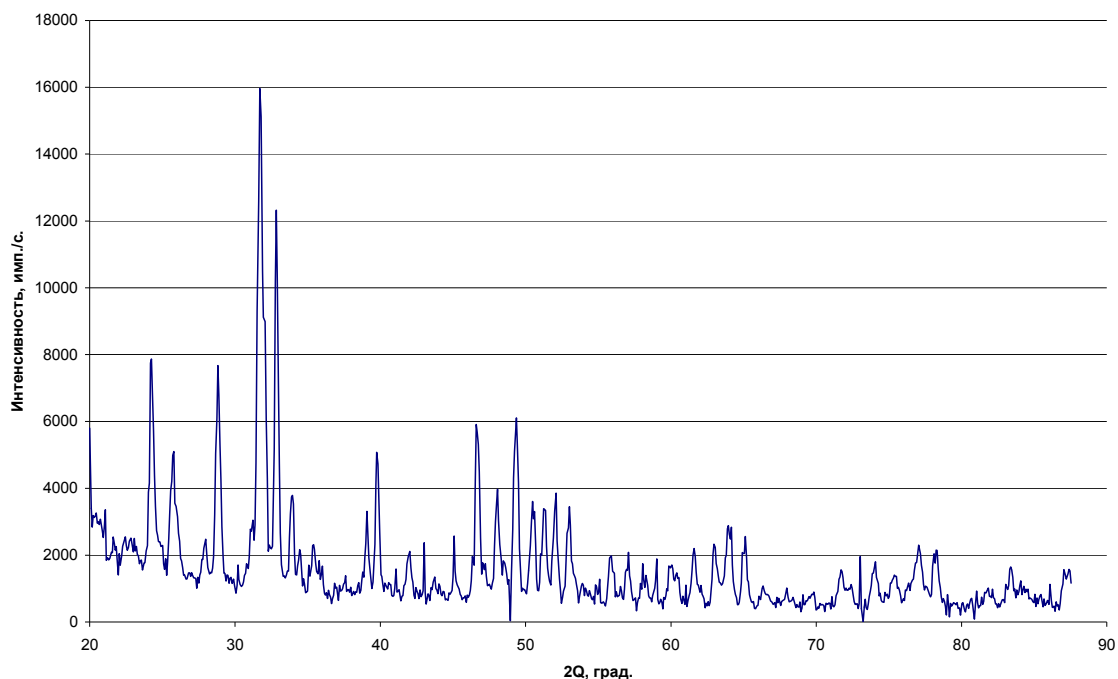


Рис. 3.13. Типичная дифрактограмма кристаллического вещества (гидроксиапатит – $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$)

Последовательно снятые рентгенограммы (рис. 3.14) демонстрируют изменение структуры вещества в процессе термообработки.

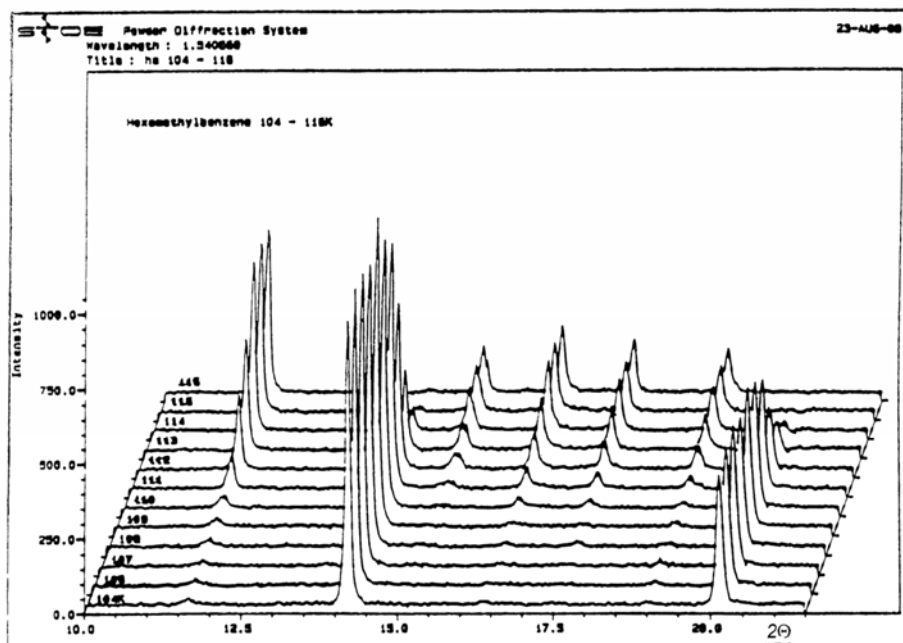


Рис. 3.14. Последовательно снятые диаграммы при термообработке смеси реагирующих веществ

Значения угла θ для расчета d отвечающего любому рефлексу, определяются положением центра тяжести пика. Чаще всего, если рефлекс достаточно узкий и симметричный, пользуются положением максимума. На основе анализа рентгенограммы образца в повседневной практике, так же как и в научной литературе иногда приводят не сами рентгенограммы, а штрихдиаграммы (штрихрентгенограммы) вещества или химического соединения. Штрихдиаграмма представляет собой линейчатый спектр интенсивностей рефлексов при определенных значениях межплоскостных расстояний d , определенных из первичной рентгенограммы. Штрихдиаграмма строится в определенном масштабе по отношению к исходной рентгенограмме и имеет вид, приведенный на рис. 3.15.

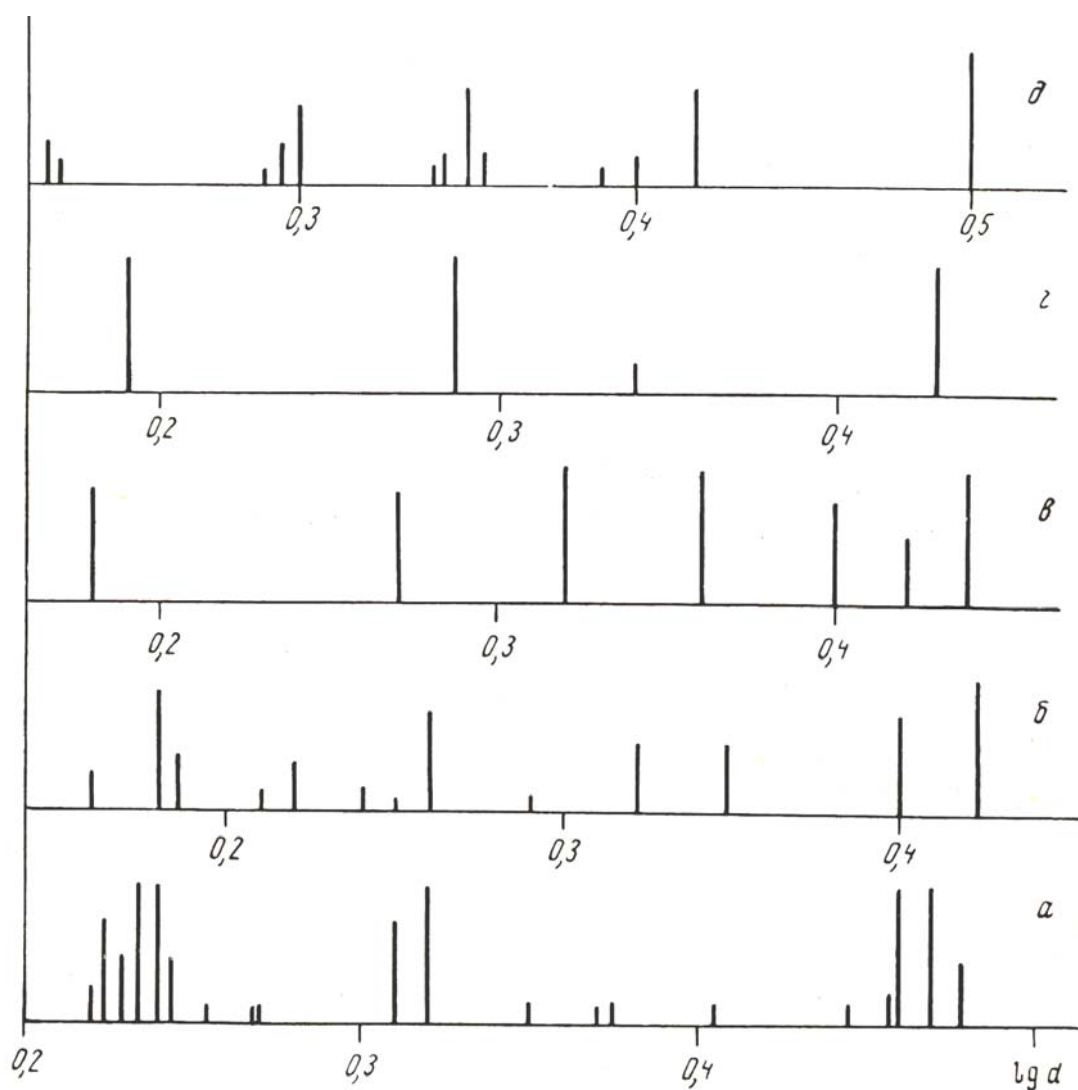


Рис. 3.15. Штрихрентгенограммы соединений: а – $SrSm_2O_4$; б – $CaFe_2O_4$; в – $CaFe_2O_4$; г – SrV_2O_4 ; д – $BaAl_2O_4$

3.2.1. Подготовка образцов

Для получения достаточно хороших рентгенограмм необходимо тщательно готовить образцы для съемки. Самым распространенным методом съемки является метод порошка, по которому образец является поликристаллическим телом, полученным из тонкоизмельченного порошка. Для съемки на фотопленке порошок наносится на нить или набивается в капилляр диаметром 0,7 мм.

Для съемки дифрактограмм (рентгенограмм на самописец) порошок насыпается и фиксируется в углублении специальной кюветы из кварцевого стекла, если для фиксации не достаточно простого придавливания, применяют органические клеи, а также обычные технические масла. Кроме того, порошок можно спрессовать в виде таблетки диаметром до 25 мм или применить для съемки плоский образец в твердом виде.

Важным фактором, определяющим чувствительность метода, является размер кристалликов исследуемого вещества. Поэтому следует обратить внимание на тщательность растирания порошка, так как порошок, состоящий из крупных кристаллов, дает нечеткие, малоинтенсивные рентгенограммы. Растирать порошок следует в агатовой ступке агатовым пестиком (для исключения загрязнения пробы) до прохождения через сито 10 000 отв/см² (0063; 63 мкм). Оптимальный размер кристаллов около 5–10 мкм. Вместе с тем в некоторых случаях нельзя сильно перетирать пробу, так как сильное воздействие (особенно с давлением) приводит к нарушению кристаллической структуры препарата, появлению напряжений в кристаллах (а значит, к ухудшению качества рентгенограммы). В некоторых случаях при растирании пробы происходит полиморфное превращение. Это явление можно использовать при исследовании стабильности материалов. Следует помнить также, что в случае, если размер кристалликов ниже определенного (менее 0,1 мкм), то интерференционные линии могут быть размыты; и при малом количестве фазы ее линии могут сливаться с фоном.

Керамика, ситалл или изделия на основе вяжущих материалов чаще всего представляют собой поликристаллический материал. Поэтому при фазовом анализе можно использовать непосредственно поверхность образца или воспользоваться методом порошка.

3.2.2. Методика расшифровки рентгенограмм

Основное назначение расшифровки рентгенограмм – определение значений d/n (d) и относительных интенсивностей рефлексов.

При съемке рентгенограмм на дифрактометрах, например, типа ДРОН-3 на диаграммной ленте самописца автоматически проставляются реперные линии через 0,5 или 1 градус (2θ). Для определения угла 2θ ,

отвечающего данному рефлексу, измеряют расстояние от максимума пика (рефлекса) до ближайшей реперной линии с меньшим углом и прибавляют к значению этого угла для данной реперной линии соответствующее этому расстоянию изменение угла 2θ до максимума рефлекса. По найденному значению угла 2θ определяют θ и по этому углу по справочным таблицам для данного анода (антикатада) находят межплоскостное расстояние d/n , соответствующее анализируемому пику, например, для $\theta = 10$, межплоскостное расстояние $d/n = 4,4394 \text{ \AA}$ (0,4439 нм). Значение d можно так же получить расчетом из уравнения Вульфа–Брэгга.

$$d = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta}. \quad (3.5)$$

Относительную интенсивность рефлексов определяют следующим образом. Находят площадь между контуром каждого пика и уровнем фона (базисной линией), принимают интенсивность пика, для которого она максимальна, за 100. Относительные интенсивности остальных пиков находят как $(S/S_{\max}) \times 100$. Площадь пика приближенно может быть определена по формуле:

$$S = h \frac{1}{2} l, \quad (3.6)$$

где h – интенсивность рефлекса, имп/с или высота, мм; $\frac{1}{2}l$ – его ширина на половине высоты ($h/2$).

Если оценка интенсивности рефлексов не требует высокой точности, то вместо значений S можно воспользоваться значениями h (что часто применяется на практике). Такая замена приводит к тем меньшему искажению значений интенсивности, чем меньше значение 2θ .

3.2.3. Возможности метода рентгенографии

В зависимости от поставленной задачи с помощью рентгенографического анализа можно решать различные вопросы для большого круга тугоплавких неметаллических и силикатных материалов. Чаще всего в технологии силикатов анализу подвергаются поликристаллические вещества. Следует отметить, что полная расшифровка структуры такого материала возможна только в исключительных случаях. Однако исследование поликристаллического вещества методами рентгенографии позволяет решать следующие задачи:

1. Определение кристаллических фаз (качественный рентгенофазовый анализ).
2. Определение количественного содержания кристаллических фаз в многофазном материале (количественный рентгенофазовый анализ).

3. Определение размеров элементарной ячейки кристалла.
4. Определение микронапряжений кристаллической решетки, размеров зерен поликристаллов и блоков мозаичной структуры.
5. Исследование текстуры вещества.
6. Определение типа твердого раствора, степени его упорядоченности, границ растворимости.

Рентгеновский фазовый анализ может быть с успехом применен для изучения исходных материалов (природного и техногенного происхождения) всех производств силикатных и оксидных материалов; его можно использовать также для анализа синтезированных продуктов в процессе их изготовления и их изменения в процессе эксплуатации.

3.2.4. Определение качественного фазового состава вещества

Фазовым анализом называется установление числа фаз в данной системе и их идентификация.

Рентгеновский метод фазового анализа основан на том, что каждое кристаллическое вещество дает специфическую интерференционную картину с определенным количеством, расположением и интенсивностью интерференционных линий, которые определяются природой и расположением атомов в данном веществе. Так как почти нет двух кристаллических веществ, которые обладали бы одинаковой во всех отношениях кристаллической структурой, то рентгенограммы почти однозначно характеризуют данное вещество и никакое другое. В смеси нескольких веществ каждое из них дает свою картину рентгеновской дифракции независимо от других. Полученная рентгенограмма смеси представляет собой сумму ряда рентгенограмм, которые получились бы, если бы на одну и ту же пленку поочередно снимали каждое вещество в отдельности.

Часто при проведении рентгенофазового анализа качественный химический состав исследуемого вещества известен, или можно сделать предположение о нем. Исходя из этого химического состава образца, можно составить список кристаллических фаз, которые могут присутствовать в исследуемом веществе, или список систем, к которым такие фазы могут относиться. Например, материал, полученный в результате твердофазового взаимодействия при термической обработке смеси CaO и β -кварца (SiO_2), может содержать CaO, CaCO_3 , Ca(OH)_2 , полиморфные разновидности SiO_2 , а также различные силикаты кальция. Эти соединения могут быть рассмотрены в системе CaO – SiO_2 . Другим примером является то, что в продуктах кристаллизации магнезиально-кальциевых силикатов (стекло) могут присутствовать модификации SiO_2 , силикаты кальция и магния, а присутствие свободных CaO и MgO практически нереально. Данные процессы могут рассматриваться в системе CaO – MgO – SiO_2 . Следует учитывать возмож-

ность взаимодействия исследуемого вещества при его хранении или в ходе предыдущей тепловой обработки с SiO₂, H₂O и другими реагентами, содержащимися в окружающей атмосфере. Например, калиево-силикатные стекла и продукты их кристаллизации могут в результате контакта с атмосферой воздуха подвергаться частичной гидратации.

Допустим на основании имеющихся данных о химическом составе исследуемого вещества (или исходя из предварительного петрографического анализа) предполагается, что в нем возможно присутствие кристаллических фаз А, В, С, Д, Е. Значения d/n и I для этих фаз, приведенные в справочниках, являются основой для анализа (табл. 3.2).

Таблица 3.2

Экспериментальные значения d/n и $I_{отн}$ исследуемого вещества и результаты его рентгенофазового анализа

№ рефлекса	d/n , нм	$I_{отн}$	Принадлежность рефлекса кристаллическим фазам (по итогам анализа)
1	0,581	90	В
2	0,521	12	В
3	0,472	36	С, Д
4	0,418	67	В
5	0,404	38	Д
6	0,361	75	С
7	0,321	100	В
8	0,264	60	С
9	0,256	42	В
10	0,251	40	С
11	0,229	13	С
12	0,213	10	С
13	0,202	85	С, Д
14	0,1872	65	В
15	0,1643	10	С
16	0,1514	07	В, Д
17	0,1350	27	С
18	0,1333	28	С
19	0,1247	05	Д
20	0,1173	20	С, Д
21	0,1060	30	С
22	0,1044	18	В
23	0,0988	10	С
24	0,0982	10	Д

Таблица 3.3

Значения d/n и I_0 трех наиболее интенсивных рефлексов фаз А, В, С, Д, Е по справочным данным

Кристаллическая фаза	d/n , нм, (I_0)
А	0,202 (100); 0,327 (50); 0,288 (50)
В	0,322 (100); 0,580 (80); 0,417 (40)
С	0,362 (100); 0,202 (100); 0,264 (80)
Д	0,1868 (100); 0,404 (70); 0,202 (50)
Е	0,321 (100); 0,265 (10); 0,404 (90)

Экспериментальные значения d/n , определенные по значениям θ , и I приведены в табл. 3.4. Выбрав рефлекс с наибольшей интенсивностью ($d/n = 0,321$ нм), устанавливаем (табл. 3.3), что он может принадлежать фазе В или Е. Сравнивая значения d/n и I для принадлежащих этим фазам рефлексов с экспериментальными (табл. 3.4), видим, что нельзя исключить наличие ни одной из этих фаз. Для уточнения обращаемся к полным наборам эталонных значений d/n и I для фаз В и Е (см. табл. 3.3). Всем рефлексам из этого набора для фазы В, кроме малоинтенсивного рефлекса с $d/n = 0,242$ нм, отвечают пики на экспериментальной рентгенограмме, что указывает на ее присутствие в образце. В то же время один из интенсивных рефлексов фазы Е ($d/n = 0,291$ нм) отсутствует на ней. Поэтому, несмотря на наличие остальных пиков, отвечающих фазе Е, делаем вывод о ее отсутствии в исследуемом веществе. Далее выбираем наиболее интенсивный из пиков на экспериментальной рентгенограмме, не принадлежащих фазе В. Этот пик с $d/n = 0,202$ нм, $I = 8,5$. Он может принадлежать фазе А или С. Два остальных рефлекса фазы А ($d/n = 0,327$ и $0,288$ нм; см. табл. 3.4) на экспериментальной рентгенограмме отсутствуют, что позволяет сделать заключение об отсутствии фазы А. Сравнение полного набора рефлексов фазы С с экспериментальными данными подтверждает ее присутствие. Сравнив рефлексы фазы Д с пиками экспериментальной рентгенограммы, убеждаемся в присутствии и этой фазы. Часть ее пиков совпадает с пиками, принадлежащими другим фазам; некоторые рефлексы отсутствуют на экспериментальной рентгенограмме ввиду их малой интенсивности. Установленная по итогам анализа принадлежность всех рефлексов экспериментальной рентгенограммы кристаллическим фазам В, С и Д показана в табл. 3.4.

Пример реальной рентгенограммы и ее расшифровки приведен ниже на рис. 3.16 и в табл. 3.5. Рентгенографический анализ представленного материала (порошок и осколки почечного камня) показал наличие на рентгенограммах рефлексов дигидрата мочево́й кислоты, возможны также следы билирубина.

Таблица 3.4

Справочные наборы значений d/n и I_0 фаз В, С, Д, Е

d/n , нм	I_0	d/n , нм	I_0	d/n , нм	I_0	d/n , нм	I_0
Фаза В		Фаза С		Фаза Д		Фаза Е	
0,580	8,0	0,454	4,0	0,471	3,0	0,404	9,0
0,519	2,0	0,362	10,0	0,404	7,0	0,321	10,0
0,417	4,0	0,264	8,0	0,344	0,5	0,291	8,0
0,322	10,0	0,251	4,0	0,273	1,0	0,265	10,0
0,256	5,0	0,229	2,0	0,202	5,0	0,255	6,0
0,242	0,3	0,213	1,5	0,1868	10,0	0,230	3,0
0,1874	3,0	0,202	10,0	0,1510	2,0	0,1872	6,0
0,1512	1,0	0,1645	1,2	0,1248	3,5	0,1349	3,0
0,1045	1,5	0,1350	4,0	0,1172	1,5	0,1060	2,0
		0,1333	4,0	0,1010	1,0		
		0,1176	1,0				
		0,1060	4,0				
		0,0988	1,0				

Для наглядного представления результатов расшифровки рентгенограммы рекомендуется нанести над рефлексами соответствующие каждой фазе обозначения.

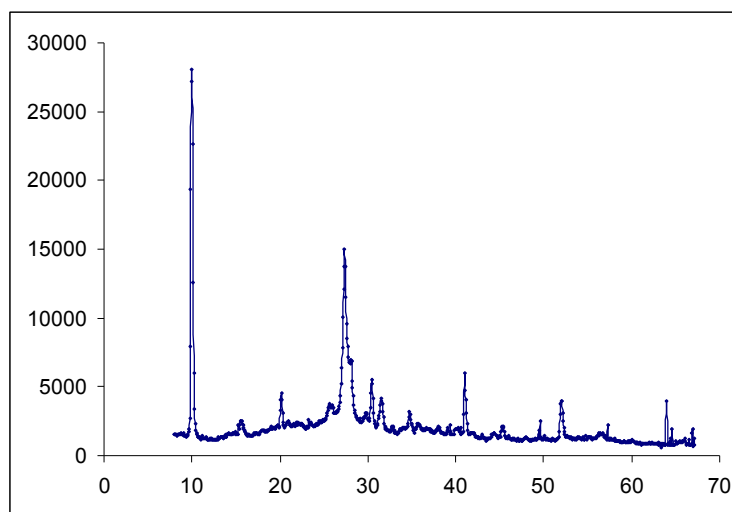


Рис. 3.16. Рентгенограмма образца почечного камня

На принципе сравнения с эталоном работают многие современные программы для обработки рентгеновских данных. Внешний вид рентгенограммы, расшифрованной с помощью современной «Crystallographica», показан на рис. 3.17. В верхней части рисунка помещена экспериментально полученная рентгенограмма керамического материала. В нижней части показаны эталонные рентгенограммы, имеющиеся в базе программы, применяемые для распознавания сложного фазового состава вещества.

Таблица 3.5

Результаты рентгенофазового анализа почечного камня

2θ	Имп/с	Ютн %	$d, \text{Å}$	θ	Дигидрат мочевиной кислоты (справочные данные)	
10,018	28087	100	8,8224	5,009	8,719–8,948	
15,705	2353	8	5,6381	7,8525	5,636	
20,161	4588	16	4,4009	10,0805	4,394	билирубин
27,381	14973	53	3,2546	13,6905	3,2	3,229
26,06	3512	13	3,4166	13,03	3,418	
30,454	5504	20	2,9329	15,227	2,929	
31,567	4129	15	2,8320	15,7835	2,724	
34,829	3015	11	2,5738	17,4145	2,569	
41,007	6038	21	2,1992	20,5035	2,192	
45,463	1989	7	1,9935	22,7315	1,992	
49,601	2507	9	1,8364	24,8005	1,813	
52,069	3961	14	1,7550	26,0345	1,7557	
57,269	2189	8	1,6074	28,6345	1,666	
63,98	3984	14	1,4540	31,99		

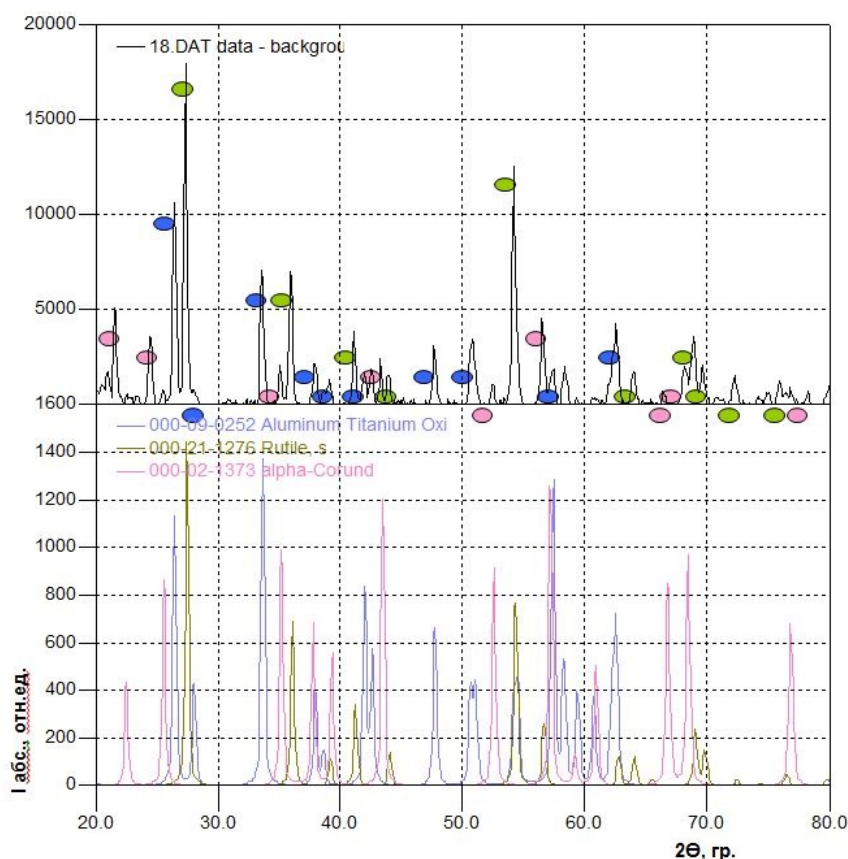


Рис. 3.17. Рентгенограмма образца на основе TiO_2 , содержащего 25 мас. % нанопорошка алюминия после высокотемпературной термообработки: ● – титанат алюминия Al_2TiO_5 , ● – Al_2O_3 (корунд), ● – TiO_2 (рутил)

3.2.5. Определение количественного фазового состава вещества

Определение количественного содержания отдельных фаз производят в материале известного качественного состава.

Количественное содержание отдельных фаз в полифазных кристаллических материалах предопределяет наличие зависимости между содержанием фазы и интенсивностью ее рефлексов. С увеличением содержания определенной фазы интенсивность ее отражений увеличивается. Тем не менее для многофазного вещества зависимость между интенсивностью и содержанием данной фазы зависит не только от ее содержания, но и от показателя ослабления μ , характеризующего степень ослабления рентгеновского пучка при прохождении через данное вещество. Показатель ослабления исследуемого вещества зависит от содержания и показателей ослабления всех присутствующих в образце фаз. Влияние изменения μ в зависимости от состава вещества при проведении количественного фазового анализа необходимо либо учитывать, либо исключать. На интенсивность рефлексов оказывают значительное влияние размеры частиц образца и степень дефектности структуры кристаллических фаз. В основе количественного анализа лежит правило: **интенсивность отраженных лучей определенной фазы пропорциональна ее объемной доле в общей смеси:**

$$I_{hkl} = I_0 \frac{cm}{\mu} F_{hkl}^2 V L_p, \quad (3.7)$$

где c – постоянная; m – кратность отражения; μ – коэффициент поглощения; F_{hkl}^2 – структурный фактор; V – объем кристаллической фазы, дающей данное отражение; L_p – геометрический фактор (размер частиц).

Количественный анализ обычно проводится при известном качественном составе. При этом используется ряд методов:

- 1) метод стандартных (эталонных) смесей;
- 2) метод гомологических пар;
- 3) метод внутреннего стандарта;
- 4) метод добавок;
- 5) метод разбавлений.

Из перечисленных методов наиболее распространенным и точным для порошковых материалов считают метод стандартных смесей и метод внутреннего стандарта.

Если коэффициенты поглощения двух компонентов, составляющих смесь, близки, то интенсивность отражения каждого из них (I) будет пропорциональна их объемной доле (V):

$$\frac{I_a}{I_b} \approx \frac{V_a}{V_b}. \quad (3.8)$$

В этом случае зависимость интенсивности рефлексов от содержания компонента в смеси будет прямолинейна. Суть метода стандартных, или эталонных, смесей заключается в том, что составляются эталонные смеси веществ, из которых состоит анализируемое вещество. Снимаются рентгенограммы этих эталонных смесей, определяются наиболее интенсивные неперекрывающиеся другими рефлекссы (по одному для каждой фазы), и после замера их интенсивности строятся калибровочные графики зависимости интенсивности рефлексса от содержания соответствующей фазы. По этим графикам впоследствии (после съемки рентгенограммы) и производится определение содержания каждой фазы в исследуемом образце.

Метод внутреннего стандарта применяется в том случае, когда коэффициенты поглощения веществ в смеси сильно отличаются друг от друга. Он заключается в том, что к исследуемому веществу добавляется (примешивается) известное количество стандартного (эталонного) вещества. Содержание искомого компонента, например компонента А, будет характеризоваться отношением интенсивности его рефлексса к интенсивности рефлексса эталонного вещества (S): $\frac{I_A}{I_S}$. Объемные доли веществ будут равны:

$$V_a = K \frac{I_a}{I_S} \text{ и } V_b = K^1 \frac{I_b}{I_S}, \quad (3.9)$$

где K, K^1 – коэффициенты пропорциональности.

Практически метод осуществляется следующим образом: готовят эталонные смеси, как и в предыдущем методе, но к каждой смеси еще добавляется определенное количество стандарта. Снимаются рентгенограммы, и строятся калибровочные графики (ось ординат – отношение I_A/I_S или I_B/I_S , ось абсцисс – содержание компонентов А или В). Затем при съемке исследуемого образца к нему добавляют такое же количество эталона и затем по графику находят количество компонентов А и В.

При использовании метода внутреннего стандарта влияние на результат анализа изменений массового показателя поглощения μ в зависимости от общего состава образца исключается благодаря тому, что соотношение интенсивностей определяемой фазы и внутреннего стандарта не зависит от этих изменений.

Проведение количественного рентгенофазового анализа предусматривает выполнение следующих правил:

1. Определение количества данной фазы ведется по интенсивности какой-либо одной характерной линии с известным значением d (d/n), называемой аналитической. Эта линия должна иметь большую ин-

тенсивность и не совпадать с аналитическими линиями других фаз. Кроме того, при исследовании многофазных материалов желательно, чтобы аналитические линии всех определяемых фаз располагались в узком интервале углов 2θ .

2. В качестве внутреннего стандарта (эталонного вещества) следует выбирать вещество, которое имеет интенсивную линию, не накладывающуюся на аналитические линии определяемых фаз. Количество добавки эталонного вещества обычно находится в пределах 10–20 %.

3. Большое влияние на точность анализа оказывают размер кристаллов вещества и тщательность его смешивания с эталоном. Средние размеры кристаллов в порошкообразных препаратах по возможности должны быть в пределах 5–40 мкм. Смешивание исследуемого материала с эталоном должно обеспечивать высокую гомогенность препарата (смеси).

4. Съемку дифрактограмм (рентгенограмм) для каждого состава при построении градуировочного графика и каждого исследуемого состава рекомендуется производить несколько раз (3–4) с перенабивкой препаратов.

Одним из важных обстоятельств является то, что рентгенографический метод позволяет определить не только содержание кристаллических фаз, но и аморфной фазы. Такая задача может быть при анализе магматических горных пород, ситаллов и ряда других материалов.

Содержание аморфной фазы определяют либо по разности единицы и всех кристаллических фаз (в долях), либо независимым способом. При втором способе учитывают, что интенсивность когерентного рассеяния рентгеновского излучения аморфной фазы пропорциональна ее содержанию. Кривая рассеяния аморфной фазой (гало) имеет один или несколько максимумов, обычно в области небольших углов рассеяния. При определении содержания аморфной фазы с помощью эталонов используют соотношение:

$$C_a = I - \frac{I_a^o - I_a}{I_a^o - I_b}, \quad (3.10)$$

где I_a^o , I_a – интенсивности рассеяния полностью аморфным и исследуемым образцами под некоторым фиксированным углом 2θ , I_b интенсивность рассеяния смесью кристаллических фаз, имеющей аналогичный полностью аморфному образцу химический состав.

Более точной мерой интенсивности рассеяния аморфной фазой служит интегральная интенсивность одного или нескольких пиков гало. Безэталонный метод основан на выделении средней интенсивности рассеяния рентгеновского излучения аморфной фазой I_a из средней интен-

сивности рассеяния образца I_n . Содержание аморфной фазы определяют по формуле:

$$C_a = I_a / I_n \quad (3.11)$$

Недостатком обоих методов независимого определения C_a является влияние на результат изменения состава аморфной фазы.

3.3. Элементы структурного рентгенографического анализа

3.3.1. Связь межплоскостных расстояний с параметрами кристаллической решетки

Пространственная решетка кристалла может быть задана: 1) набором межплоскостных расстояний d и индексами плоскостей (hkl); 2) параметрами решетки (a, b, c) и углами между кристаллографическими осями (α, β, γ). Оба способа связаны между собой. Если ячейка ортогональна, т. е. углы между ребрами прямые, то для любой плоскости выполняется соотношение:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}. \quad (3.12)$$

Для тетрагональной сингонии (a равно b , но не равно c) это соотношение записывается в виде:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}. \quad (3.13)$$

Для кубической сингонии ($a = b = c$):

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}. \quad (3.14)$$

Если ячейка не ортогональна, то соотношение усложняется: для гексагональной сингонии

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \cdot \frac{h^2 + k^2 + hk}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}, \quad (3.15)$$

для моноклинной сингонии

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{2hl \cos \beta}{ac \sin^2 \beta}. \quad (3.16)$$

Как видно из приведенных уравнений, плоскости с отрицательным знаком (hkl) во всех сингониях, кроме ортогональных, имеют отличные значения d от таких же с положительным знаком (hkl), т. е. в ортого-

нальных сингониях величина $\frac{1}{d^2}$ зависит только от квадратов соответствующих индексов.

3.3.2. Определение типа кристаллической решетки вещества

Выше приведенные уравнения могут быть преобразованы к более простому виду, например,

- для моноклинной сингонии:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = Q_{hkl} = Ah^2 + Bk^2 + Cl^2 + Dhl, \quad (3.17)$$

- для кубической сингонии:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = Q_{hkl} = A(h^2 + k^2 + l^2) = AN. \quad (3.18)$$

Из уравнений (3.17) и (3.18) следует, что значения Q_{hkl} могут составить ряд значений, соответствующих ряду сумм квадратов hkl . Оказывается, значения hkl кристаллических решеток (типа решетки) каждой сингонии образуют строго определенный ряд значений. Возможность определения типа кристаллической решетки покажем на простейшем случае – для веществ кубической сингонии. Три вида элементарных ячеек веществ кубической сингонии характеризуются определенным набором индексов Миллера и соответствующих им сумм квадратов hkl (табл. 3.6).

Таблица 3.6

Индексы интерференции первых десяти линий рентгенограмм для кубических решеток

I. Кубическая примитивная решетка										
hkl	100	110	111	200	210	211	220	300, 221	310	311
N	1	2	3	4	5	6	8	9	10	11
II Кубическая гранецентрированная решетка										
hkl	111	200	220	311	222	400	331	420	422	333
N	3	4	8	11	12	16	19	20	24	27
	1	1,33	2,66	3,67	4	5,33	6,33	6,67	8	9
III Кубическая объемно-центрированная решетка										
hkl	110	200	211	220	310	222	321	400	411,330	420
N	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

Отсюда следует, что при определении типа кристаллической решетки вещества кубической сингонии необходимо установить числовой ряд N . Это можно сделать, последовательно определив ряд межплос-

костных расстояний d из рентгенограммы, ряд значений $Q_{hkl} = 1/d^2$ и отношений Q_i/Q_1 , которые соответствуют ряду значений N , т. е. сумме квадратов hkl . При необходимости, необходимо полученные числа округлить и найти соответствующий множитель для приведения к целочисленным значениям. По полученному ряду можно отнести исследуемое вещество к какому-либо из трех типов кристаллических решеток. Значения индексов Миллера (hkl) подбираются из значений N .

3.5.3. Прецизионное измерение параметров элементарной ячейки кристалла

Имея данные о межплоскостном расстоянии d и соответствующих индексах Миллера семейства плоскостей, возможно рассчитать и величину элементарной ячейки кристалла. На практике измерение параметров элементарной ячейки необходимы для решения таких задач, как определение дефектности материала, типа твердого раствора, оценить величину термического расширения и др., т. е. в тех случаях, когда другие методы исследований не подходят.

Для определения столь малой величины, которой является размер самого маленького фрагмента кристаллической структуры, необходимы очень точные, прецизионные, измерения. Необходимое условие при этом – минимальная погрешность в измерении углов. Величин, слагающих систематическую и случайную погрешность много, например, горизонтальное и вертикальное расхождение пучка при отражении от поверхности образца. Большинство систематических ошибок в замере истинного положения дифрагированного луча уменьшается при увеличении угла θ . Поэтому если $\theta_1 < \theta_2$, то ошибка определения находится в обратной зависимости: $\Delta\theta_2 < \Delta\theta_1$.

Наименьшая ошибка была бы при $\theta = 90^\circ$ или $2\theta = 180^\circ$. Однако практически выполнить такой замер невозможно, т. к., во-первых, поместить в одну точку источник и приемник излучения практически невозможно, и, во-вторых, диффузионные максимумы, снятые при $\theta > 85^\circ$, уже существенно размыты, это также снижает точность определения. Поэтому чаще всего прибегают к методу графической экстраполяции.

Сущность метода состоит в том, что выбирается экстраполяционная функция $f(\theta)$, связывающая зависимостью параметр элементарной ячейки и угол падения и отражения луча при получении рентгеновского максимума. Значение этой функции при $\theta = 90^\circ$ должно быть равно нулю, например, $\cos \theta$. Затем строится прямолинейный график зависимости a от $f(\theta)$. Продолжая полученную прямую до пересечения с осью ординат ($\theta = 90^\circ$), находят величину a_0 , соответствующую углу $\theta = 90^\circ$. Полученный таким образом параметр элементарной ячейки называют *прецизионно измеренным*.

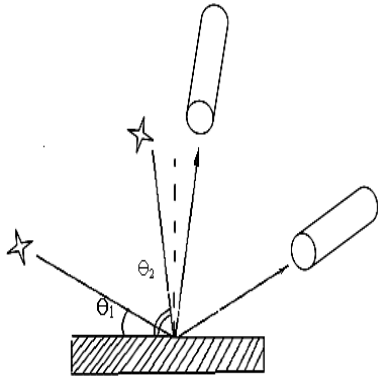


Рис. 3.18. К определению параметра элементарной ячейки кристалла: отражение рентгеновского луча под углом θ_1 и θ_2

В качестве функции $a = f(\theta)$ чаще всего применяют функцию Райли-Нельсона:

$$f(\theta) = \frac{1}{2} \left[\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right]. \quad (3.19)$$

Значения параметра элементарной ячейки, откладываемые по оси ординат, рассчитываются для соответствующих, как можно более близких к $2\theta = 180^\circ$ углов по уравнениям (3.12)–(3.16), например, для кубической сингонии:

$$a = d\sqrt{N}. \quad (3.20)$$

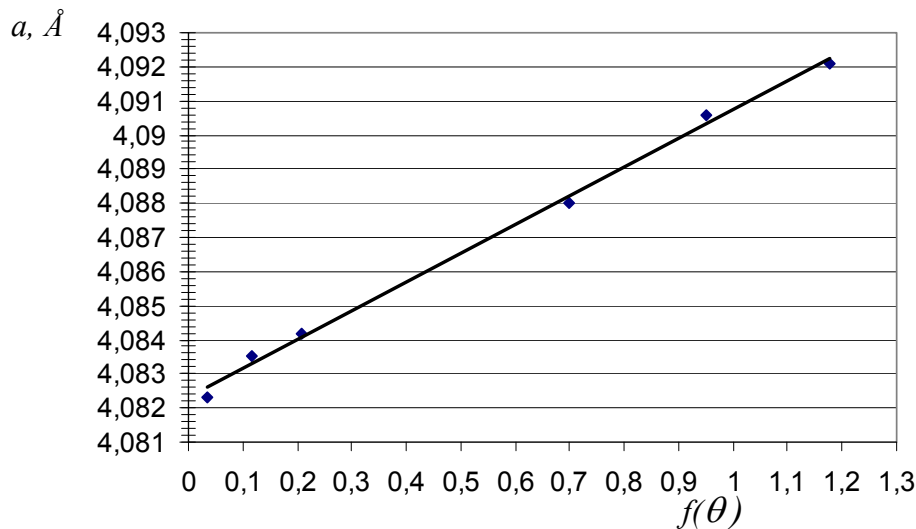


Рис. 3.19. Пример определения параметра элементарной ячейки кристаллической структуры образца серебра методом графической экстраполяции

Прецизионно измеренный параметр a_o , определенный из графика на рис. 3.19, равен 4,0823 Å. По справочным данным этот параметр равен 4,0802 Å, из чего можно сделать вывод об определенной степени дефектности образца, обусловленной условиями получения и имеющимися примесями.

4. ДИФФУЗИЯ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

До недавнего времени считали, что тепловое движение частиц твердого тела сводится к колебаниям атомов (ионов) относительно их равновесных положений. Было известно, что частота и амплитуда колебаний зависит от температуры, но считалось, что вплоть до температуры плавления частица не отходит от положения равновесия. Такое представление не дает объяснения процессам возгонки, взаимного растворения твердых тел, то есть образования твердых растворов, явления спекания твердых частиц. В действительности атом обладает большей свободой передвижения, чем тепловые колебания, и может переходить из одного узла решетки в другой. Такое движение называется диффузией.

Определение диффузии можно дать следующим образом: *диффузия представляет собой самопроизвольный процесс перехода неравновесных систем (или отдельных участков системы – «диффузионных зон») к состоянию равновесия путем перемещения атомов (ионов) системы.*

Говоря о диффузионной зоне, мы имеем в виду область кристаллического тела, в которой имеет место неоднородное распределение компонентов системы, вследствие чего происходит диффузионное перемещение атомов. Оно ведет к установлению во всем объеме тела фазового состава, определяемого диаграммой равновесия. Эйнштейном впервые установлено, что движущей силой диффузии является градиент химического потенциала ($d\mu/dx$). Этот *направленный диффузионный поток атомов, организующийся самопроизвольно в отсутствие внешних силовых полей, определяется естественным стремлением системы к понижению свободной энергии.* Эта тенденция может сопровождаться различными сопутствующими эффектами, например, образованием новых дефектов в кристалле. В свое время в конце сороковых годов двадцатого века (1947–1948 гг.) интенсивное изучение кристаллической структуры реальных кристаллов и привело к развитию теории диффузии. А технологическое использование диффузии для целей упрочнения поверхности металлов известно уже более ста лет.

Законы диффузии сформулированы в 1858 г. германским физиологом Адольфом Фиком (Adolf E. Fick, 1829–1901). Простейший случай диффузии – диффузия атомов одного сорта, когда естественным стимулом процесса является стремление к росту энтропии (как при испарении). В этом случае кинетика процесса описывается первым уравнением Фика:

$$I = -D \frac{dc}{dx}, \quad (4.1)$$

где I – поток атомов; D – коэффициент диффузии; dc/dx – градиент концентрации.

Соотношение трактуется следующим образом: если в среде имеется градиент концентрации какого-либо компонента, то в ней возникает диффузионный поток этого компонента, определяемый линейным уравнением, то есть поток пропорционален первой степени соответствующего градиента, его вынуждающего.

В случае, если диффузия происходит не только под действием градиента концентрации, но и под действием приложенной извне силы F (например, электрическое поле), поток определяется уравнением:

$$I = [D \frac{dc}{dx} - C \cdot V(F)], \quad (4.2)$$

где $V(F)$ – скорость движения атомов или ионов под действием силы F .

При наличии направленного диффузионного потока концентрация диффундирующего вещества в данном локализованном объеме со временем изменяется. Это изменение должно быть согласованно с выполнением условия непрерывности потока.

$$\frac{dc}{dt} = -\frac{dI}{dx}. \quad (4.3)$$

При подстановке в это уравнение значения диффузионного потока по уравнению (4.1) получаем соотношение

$$\frac{dc}{dt} = -\frac{d}{dx} \left(-D \frac{dc}{dx} \right) \quad (4.4)$$

и далее

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2 c}{dx^2}. \quad (4.5)$$

Уравнение (4.5) называют вторым законом Фика, который можно прочитать следующим образом: *изменение концентрации вещества во времени пропорционально второй производной градиента концентрации*. Коэффициент диффузии D экспоненциально зависит от температуры.

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right). \quad (4.6)$$

Энергия активации диффузии больше энергии процесса плавления и, соответственно, меньше энергии испарения. Коэффициент самодиффузии зависит от концентрации дефектов и их подвижности. Поэтому

энергия активации процесса диффузии включает энергию образования дефектов (E_0) и энергию их миграции (E_m).

$$E_a = E_0 + E_m. \quad (4.7)$$

4.1. Виды и механизмы диффузии

В зависимости от путей миграции атомов, ионов, молекул различают объемную диффузию (по кристаллической решетке), диффузию вдоль граней кристаллов и поверхностную диффузию.

Остановимся подробнее на объемной диффузии. К настоящему времени это наиболее полно изученный вид.

В объеме твердых тел возможны следующие механизмы диффузии:

- 1) диффузия по вакансионному механизму;
 - 2) диффузия по междоузлиям (в твердых растворах внедрения);
 - 3) эстафетная диффузия (или простой объемный механизм) – возможна в твердых растворах замещения);
 - 4) циклический обменный (или кольцевой) механизм – возможен в твердых растворах замещения);
 - 5) межузельный механизм вытеснения (вероятен в твердых растворах внедрения);
 - 6) краудинный (вероятен в твердых растворах внедрения).
- 2–6 механизмы невакансионные.

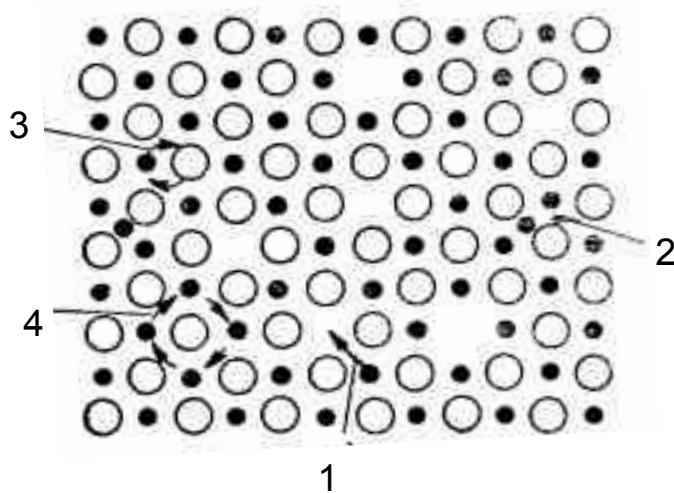


Рис. 4.1. Схематическое изображение перемещений атомов при диффузии по объему кристаллической решетки: 1 – по вакансиям; 2 – по междоузлиям; 3 – путем прямого обмена (эстафетная диффузия); 4 – циклическая

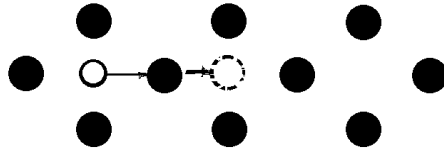


Рис. 4.2. Межузельный механизм вытеснения

Краудионный процесс наблюдается, если в направлении плотнейшей упаковки на n узлов приходится $(n+1)$ атомов. Смещаясь на небольшое расстояние в направлении диффузии, краудион занимает энергетически более выгодное положение. Поскольку смещение каждого атома невелико, то этот процесс происходит с малыми энергетическими затратами и большими скоростями.

Механизмы 3 и 4, реализуемые в твердых растворах замещения, в плотноупакованных структурах маловероятны. Это связано с тем, что их реализация требует существенной деформации ближайшего окружения.

4.1.1. Диффузия по междоузлиям

Попытаемся дать **количественную характеристику** одному из простых механизмов – **диффузии по междоузлиям**.

В междоузлиях атом внедрения занимает положение равновесия, соответствующее минимуму внутренней энергии – a . Для перемещения атома из одного междоузлия в другое (b) необходимо увеличение его энергии до величины E_m , так как во время преодоления потенциального барьера расстояние между атомами уменьшится, и силы электростатического расталкивания, соответственно, увеличиваются. Для твердых растворов внедрения $E_m \cong 1$ эв. Средняя тепловая энергия атома не превышает 0,1 эв, следовательно, для преодоления энергетического барьера необходима большая флуктуация энергии атома.

Оценим частоту появлений флуктуаций энергии до величины 1 эв. При нормальных температурах атом ν раз в секунду ударяется о потенциальный барьер, его энергия возрастает. В некоторый момент времени флуктуация превышает энергию барьера E_m и атом переходит через барьер. Частота прыжков атома через барьер или вероятность того, что он преодолеет энергетическую высоту барьера, составляет:

$$f_m^i = \nu \cdot e^{-\frac{E_m}{kT}}. \quad (4.8)$$

В виду того, что атом в кристаллической решетке может передвигаться в Z направлениях (Z равноценных соседних мест), то общая частота прыжков будет составлять

$$f_m = \nu \cdot Z \cdot e^{-\frac{E_m}{kT}}, \quad (4.9)$$

где k – константа Больцмана; ν – частота тепловых колебаний, в пределе 10^{13} Гц.

Из уравнения (4) видно, что частота прыжков через потенциальный барьер зависит от температуры экспоненциально, поэтому величина f_m быстро возрастает с температурой. Например, при диффузии атома углерода по междоузлиям кристалла железа E_m составляет примерно 0,9 эВ. Расчет показывает, что при комнатной температуре атом углерода совершает

$$f_m = Z \cdot \nu \cdot e^{-\frac{E_m}{kT}} = 12 \cdot 10^{13} e^{-\frac{0,9 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19}}{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 293}} = 12 \cdot 10^{13} \cdot e^{-35,613} = 0,041 \text{ с}^{-1}, \quad (4.10)$$

то есть каждую секунду атом углерода совершает 0,041 прыжка, или один прыжок за 25 с.

При температуре плавления железа (1545 °C) частота прыжков

$$f_m = Z \cdot \nu \cdot e^{-\frac{E_m}{kT}} = 12 \cdot 10^{13} e^{-\frac{0,9 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19}}{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 1818}} = 12 \cdot 10^{13} \cdot e^{-5,74} = 3,86 \cdot 10^{11}, \quad (4.11)$$

то есть при температуре плавления в течение одной секунды совершается многократно большее количество прыжков. Из этого следует, что диффузия – термически активируемый процесс.

4.1.2. Диффузия по вакансионному механизму

Концентрация вакансий всех типов экспоненциально растет с повышением температуры:

$$C_v = \exp(-E_v / kT). \quad (4.12)$$

При диффузии происходит перескок атома в вакантный узел. Одновременно вакансия передвигается в противоположную сторону. Частота перескоков здесь определяется аналогично:

$$f_m = Z \cdot \nu \cdot e^{-\frac{E_m}{kT}} \cdot e^{-\frac{E_v}{kT}}. \quad (4.13)$$

Вторая экспонента определяет вероятность существования вакансий в данном узле (также в короткий период времени). Как влияет эта экспонента, видно на следующем примере.

Как было показано ранее, атом углерода в кристаллической решетке железа совершает один прыжок в течение 25 с (система – твердый раствор внедрения), а атом цинка, замещающий атом меди в ее кристаллической решетке, может совершить в этих условиях только 1 прыжок за 1000 лет. То есть в твердом растворе замещения, которым является последняя система, очень мала вероятность образования вакансий, поэтому движение атома примеси ограничено.

Приведенные выше расчеты освещают лишь природу элементарных прыжков атомов и не касаются перемещений атомов на большие расстояния. Эти перемещения – результат множества прыжков. Для

приблизительной оценки скорости передвижения атомов по кристаллу можно использовать теоретически и эмпирически выведенным соотношением для коэффициента диффузии – D .

$$D = \frac{f \cdot d^2}{6} \text{ м}^2/\text{с}, \quad (4.14)$$

где f – частота перескоков атомов, с^{-1} ; d – расстояние между атомами, м.

Экспериментально наблюдаемый диффузионный поток в реальном поликристалле отличается высокой структурной чувствительностью, которая определяется наличием облегченных диффузионных путей – границ раздела между элементами структуры и дислокациями.

Повышенная диффузионная проницаемость дислокаций и границ зерен главным образом обусловлена их структурной «рыхлостью», вследствие чего оказывается пониженной энергия активации элементарного диффузионного акта. Реальный кристалл пронизан сетью облегченных путей миграции. Коэффициент диффузии, учитывающий сетку границ, имеет вид:

$$D_a^\Gamma = D_a + 2l_\Gamma \cdot \frac{D_\Gamma}{L_3}, \quad (4.15)$$

где D_a – коэффициент диффузии в объеме; l_Γ – длина границ; D_Γ – коэффициент диффузии по границам; L_3 – размер зерна.

4.1.3. Особенности вакансионной диффузии

Диффузию в твердом теле сопровождают локальные изменения химического состава среды, микронапряжения и т. п. С каждым из этих процессов связаны энергетические затраты, но все это нивелируется или перекрывается снижением энергии при переходе системы в состояние равновесия.

1. Вакансии могут объединяться в достаточно устойчивые *комплексы* (их свободная энергия ниже суммы отдельных вакансий). Поэтому активно участвовать в диффузии комплексы свыше двух вакансий уже не могут. Кроме того, вакансии, связанные в комплексы, как правило, способствуют диффузии только того сорта атомов, которые входят в состав комплекса.

2. Комплексы – специфические дефекты в твердых растворах замещения с сильно отличающимися атомными радиусами, где n примесных атомов расположено на $(n+1)$ или $(n-1)$ узлах решетки. Энергетическая оправданность существования комплексов определена следующим: объединенные n атомов примеси большого радиуса совместно занимают значительную часть вакансий, практически уничтожая их. Так же с $(n+1)$ атомами примеси на n позициях решетки. В отличие от рав-

новесных дефектов комплексы очевидно являются энтропийно невыгодными и с ростом температуры исчезают. Наличие комплексов может существенно сказываться на многих характеристиках твердых растворов (электросопротивление, параметры кристаллической ячейки и др.), в частности на эффективной подвижности растворенных атомов. Диффузионная подвижность комплексов пренебрежимо мала по сравнению с подвижностью одиночного примесного атома.

3. Из-за разной подвижности атомов возникает неравенство потоков, следствием этого является появление избыточных вакансий там, откуда поток больше, и «избыточных» атомов в той области, откуда поток меньше. В принципе, если не будет стоков точечных дефектов, то наступит саморазрушение объекта, но в любом твердом теле всегда существуют стоки дефектов. Различают два типа стоков точечных дефектов:

- I. *Дислокации, границы раздела фаз.* Эти стоки уничтожают позиции в решетке. Их действие приводит к течению вещества в диффузионной зоне. Это эффект Киркендалла, и стоки поэтому называются *K*-стоки.
- II. *Микротрещины, зародышевые поры.* Эти стоки поглощают вакансии, не уничтожая позиций в решетке. Их действие приводит к развитию диффузионной пористости. Это эффект Френкеля и, соответственно, *F*-стоки.

Стоки не устраняют полностью неравновесность системы, а способствуют возникновению новых неравновесностей типа пор, межзельных, вакансионных дисков и т. п. с меньшей свободной энергией. Очевидно, что все возникающие неравновесности – это промежуточные состояния на пути к истинному равновесию, когда сформируется бездефектный ограниченный монокристалл, в объеме которого атомы двух сортов распределяются равномерно.

4. Диффузия «в гору».

Возможна ли диффузия в сторону большей концентрации? Категорически не исключается. Например, возможна диффузия атомов углерода в направлении $WC_{0,038} \rightarrow TaC_{0,38}$. Углерод диффундирует в карбид тантала. Даже если в частицах вольфрама его следы, так как это приводит к понижению свободной энергии. То есть, диффузия в твердых телах идет в сторону уменьшения свободной энергии системы, соответственно, химического потенциала диффундирующего компонента. Процесс диффузии обычно идет от большей концентрации компонента к меньшей, поскольку при выравнивании концентрации химический потенциал фазы В уменьшается за счет увеличения энтропии. Но если диффузия в обратном или другом направлении вследствие действия хи-

мических сил может быть связана с отрицательным знаком свободной энергии, то она будет идти в эту сторону (против градиента концентрации), это и называется «диффузия в гору».

По этой же причине в случае деформации биметаллического образца атомы алюминия, присутствующие в качестве примеси в его медной части, будут перемещаться в направлении алюминиевой пластины, т. е. в сторону увеличения концентрации этого элемента.

Таблица 4.1

Значения диффузионных констант некоторых элементов

Материал	$D_0, \text{м}^2/\text{с}$	Энергия активации		
		эВ	кал/моль	кДж/моль
Cu → Cu	$2,0 \cdot 10^{-5}$	2,09	47100	197,3
Cu → Al	$2,3 \cdot 10^{-4}$	1,45	33500	140,4
C → Fe	$2,0 \cdot 10^{-5}$	0,90	20500	85,9
P → Ge	$2,0 \cdot 10^{-4}$	2,5	57500	240,9
$\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$	$1,4 \cdot 10^{-11}$	–	–	

Примерно половина величины энергии активации соответствует энергии образования вакансий E_V , а другая половина – энергии перескоков E_m .

5. Тепловые свойства твердых тел

Модель кристаллической решетки идеального кристалла – статическая картина строения кристалла. В реальных твердых телах частицы, испытывая на себе силы притяжения и отталкивания (рис. 5.1), находятся в постоянном колебательном движении. Модель такой решетки можно представить себе как систему шаров, связанных между собой упругими (например, резиновыми) шнурами и расталкиваемых пружинами (рис. 5.2).

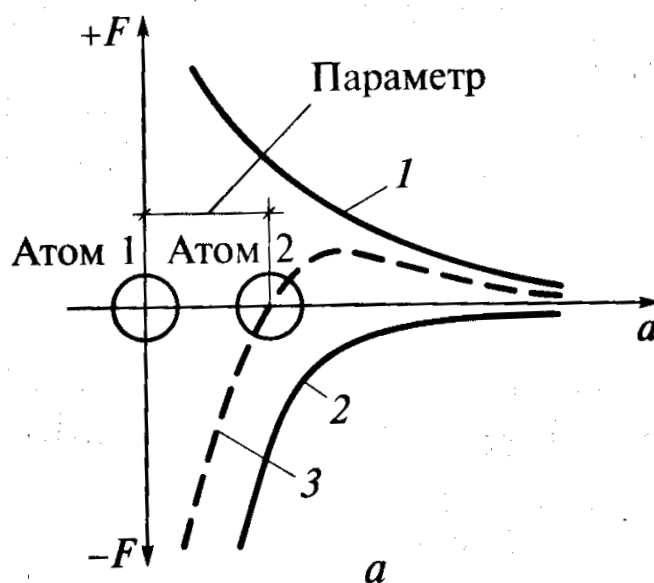


Рис. 5.1. Энергетическая диаграмма взаимодействия атомов в кристалле

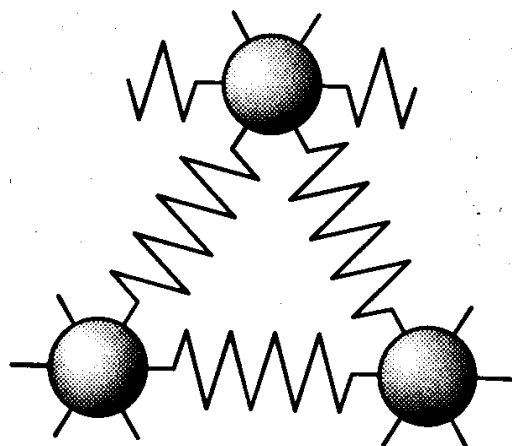


Рис. 5.2. Динамическая модель кристаллической решетки

Колебания атомов происходят около положения равновесия. Амплитуда этих колебаний для большинства кристаллов не превышает $0,1 \text{ \AA}$, составляет 5–7 % от равновесного расстояния между соседними атомами.

Изображенная на рис. 2 модель – плоская сетка – очень условна. В реальных условиях трехмерного, анизотропного кристалла характер движения атомов очень сложен. По упрощенной модели: колеблющиеся частицы взаимодействуют со своими соседями, передавая им колебания в виде волн. Всякое колебание можно разложить на два поперечных и одно продольное. Любое сложное (не синусоидальное) колебание можно представить в виде суммы синусоидальных колебаний разных периодов и амплитуд (ряды Фурье). В кристалле устанавливается система продольных и поперечных синусоидальных волн.

Полное число независимых волн в кристалле равно утроенному числу узлов кристаллической решетки. Эти продольные и поперечные волны доходят до поверхности кристалла, отражаются от нее и, налагаясь на встречные, образуют сложную систему стоячих волн. Аналогично струне, закрепленной на концах, эти волны также образуют пучности и узлы, которые не меняют своего пространственного расположения.

В кристалле устанавливаются серии дискретных стоячих волн, зависящих от размеров кристалла и его упругих свойств. Механизм распространения этих тепловых упругих волн в кристаллах аналогичен механизму распространения звуковых, то есть акустических волн.

Диапазон частот тепловых волн очень широк: от акустических частот 10^2 – 10^3 до 10^{13} Гц. Частота колебаний зависит в том числе и от размеров кристалла.

Голландским физиком Дебаем в 1912 г. была разработана теория упругих волн. По теории Дебая твердое тело упрощенно представляется в виде изотропной упругой среды, способной совершать в интервале температур от T_0 до θ квантованные колебания, то есть колебания с определенной частотой в конечном интервале частот от ν_θ до ν_{\max} .

$$\nu_{\max} = \frac{k\theta}{h}, \quad (5.1)$$

где k – постоянная Больцмана; h – постоянная Планка; θ – температура Дебая.

Подобно энергии электромагнитных волн, энергия тепловых волн также квантуется. Аналогично кванту световой энергии – фотону – по предложению Я.И. Френкеля квант тепловой энергии назван фононом.

Соответственно энергия фонона выражается:

$$E = h\nu. \quad (5.2)$$

Фононы относятся к категории квазичастиц. От обычных частиц их отличает то, что они не могут существовать в вакууме. Для своего возникновения и существования они нуждаются в некоторой вещественной среде.

Фононы являются элементарными носителями движения в системе частиц, входящих в кристаллическую решетку и связанных друг с другом силами взаимодействия. Например, в газах частицы одновременно выполняют две функции: функцию единиц структуры и одновременно являются элементарными носителями движения в этой системе.

В твердом теле эти две функции разделяются: атомы, молекулы или ионы представляют собой структурные единицы твердого тела, а квазичастицы-фононы – единицы движения в твердом теле. От скорости прохождения фононов в кристалле зависит теплопроводность вещества. А так как фононы рассеиваются от столкновения друг с другом и с дефектами решетки, то скорость прохождения фононов в каждом конкретном веществе индивидуальна. По скорости прохождения акустических волн резонансной частоты с большой точностью определяют пористость, наличие макродефектов, модуль упругости и даже прочность твердого тела (ультразвуковые методы неразрушающего контроля твердого тела).

Из квантовой механики известно, что частицы не могут находиться в покое даже при температуре абсолютного нуля (или при 0 К), так как это противоречит принципу неопределенности, сформулированному в виде неравенства

$$\Delta x \cdot \Delta P_x \geq h, \quad (5.3)$$

где ΔP_x – неопределенность в определении импульса частицы; Δx – неопределенность в определении ее координат; h – постоянная Планка.

Отсюда следует, что самое низкое энергетическое состояние тела при $T = 0$ К тоже будет особым состоянием движения. Это так называемое, нулевое движение. Особенность нулевого движения состоит в том, что оно не имеет дискретных характеристик, квазичастица при этом как бы отсутствует (конденсат). Тепловые свойства твердого тела определяются не только свойствами его частиц и квазичастиц, но и характером нулевого движения.

Совокупность динамических свойств квазичастиц в кристалле и характер его основного состояния (нулевого движения) образуют энергетический спектр твердого тела. Энергетический спектр устанавливается по рассеянию медленных (тепловых) нейтронов на фононах решетки.

Дискретность (квантованный характер) дебаевских тепловых волн проявляется при температурах ниже характеристической температуры Дебая θ , определяемой соотношением

$$\Theta = \frac{h\nu_{\max}}{k}, \quad (5.4)$$

где ν_{\max} – максимальная частота тепловых колебаний частиц; k – постоянная Больцмана; h – постоянная Планка.

5.1. Тепловое расширение твердых тел

Известно, что все тела при нагревании расширяются, независимо от агрегатного состояния (газы, жидкости, твердые тела). Тепловое расширение веществ необходимо учитывать в инженерной и технологической практике. Неучтенное тепловое расширение жидкостей и газов может привести к авариям в замкнутых объемах (котлах, реакторах, трубопроводах). В силикатных технологиях тепловое расширение учитывается при выводе на режим различных печей, при подборе композиционных материалов (например, керамика-глазурь), при расчете времени нагрева и охлаждения изделий.

Каков механизм теплового расширения твердых тел?

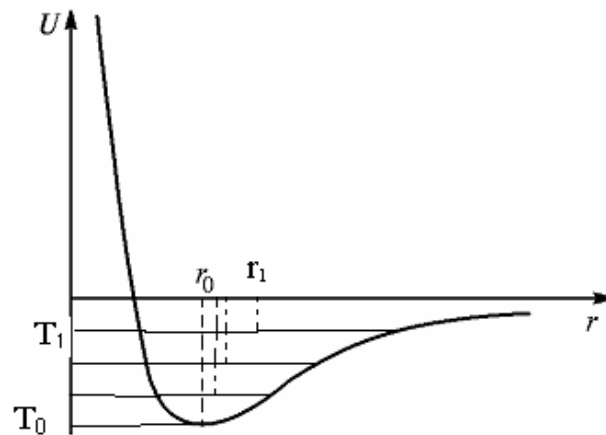


Рис. 5.3. Энергетическая диаграмма расширения твердого тела

При температуре абсолютного нуля частицы находятся на дне потенциальной ямы, совершая колебания около положения равновесия – r_0 . С повышением температуры кинетическая энергия частиц возрастает, увеличивается амплитуда колебаний. Вследствие асимметрии потенциальной кривой ($E_{\text{от}} > E_{\text{прит}}$) среднее положение колеблющейся частицы не будет совпадать с r_0 , а сдвинется вправо, достигнув значения r_1 , которое больше r_0 . Аналогично при T_2 новое среднее положение имеет радиус больше предыдущего: $r_2 > r_1$ и так далее. Таким образом, при возрастании температуры увеличивается расстояние между узлами кристаллической решетки и, соответственно, увеличиваются геометрические размеры тела. Монокристаллы, как правило, анизотропны, рассто-

яние между частицами у них в различных направлениях не совпадают, поэтому кристаллы и расширяются неодинаково в этих направлениях.

Температурные коэффициенты теплового расширения (ТКЛР) по трем различным осям называются главными и обозначаются α_1 , α_2 и α_3 . Если из монокристалла выточить шар, то при нагревании он изменит форму на эллипсоидную или гантелеобразную. Такие фигуры называются фигурами теплового расширения (рис. 5.4).

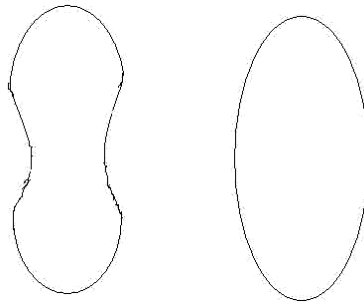


Рис. 5.4. Фигуры теплового расширения

На практике мы чаще всего имеем дело не с моно-, а с поликристаллами. Соответственно расширение определяется не главными, а средним коэффициентом термического расширения.

$$\alpha_{\text{ср}} = \frac{l_{T_2} - l_{T_1}}{l_{T_1} (T_2 - T_1)}, \quad (5.5)$$

где l_{T_1} – линейный размер при T_1 ; l_{T_2} – линейный размер при T_2 .

Истинный коэффициент линейного термического расширения при данной температуре:

$$\alpha_{\text{ист}} = \frac{1}{l} \cdot \frac{dl}{dT}. \quad (5.6)$$

Объемный коэффициент термического расширения (β) для изотропных тел рассчитывается как утроенный средний коэффициент линейного расширения:

$$\beta = 3\alpha, \quad (5.7)$$

для анизотропных тел объемный коэффициент термического расширения равен сумме ТКЛР по главным кристаллографическим осям

$$\beta = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3. \quad (5.8)$$

Средний коэффициент термического расширения кристаллических тел определяется плотностью заполнения атомами элементарной ячейки. Чем меньше число атомов, приходящихся на единицу объема в элементарной ячейке, т. е. чем ажурнее решетка, тем меньше коэффициент

термического расширения. Это объясняется возможностью увеличения амплитуды колебаний в таких решетках без значительных изменений объема тел.

Тепловое расширение аморфных стеклообразных тел характеризуется одним средним ТКЛР, величина которого аддитивно зависит от состава и может рассчитываться [Аппен]

$$\alpha_{\text{ср}} = \sum \alpha_i \gamma_i, \quad (5.9)$$

где α_i – ТКЛР каждого оксида; γ_i – мольная доля оксида.

При расчете коэффициента термического расширения полифазной керамики учитывается наличие в этом материале кристаллической и аморфной составляющей [Кингери]:

$$\alpha_{\text{ср}} = \sum \alpha_{\text{ик}} m_{\text{ик}} + \alpha_{\text{ст}} m_{\text{ст}}, \quad (5.10)$$

где $\alpha_{\text{ик}}$ – ТКЛР кристаллических фаз; $\alpha_{\text{ст}}$ – ТКЛР стеклофазы; $m_{\text{ик}}$ и $m_{\text{ст}}$ – объемные доли керамических фаз и фазы стекла.

5.2. Теплопроводность

В твердом теле в отличие от газов и жидкостей конвекция невозможна, поэтому перенос тепла осуществляется только теплопроводностью.

Теплопроводность – свойство материала передавать теплоту от одной поверхности другой. Температура есть мера теплового движения атомов. Энергия тепловых колебаний передается от одного узла решетки к другому посредством волнового процесса. Если концы твердого тела поддерживаются при разных температурах, то в образце возникает непрерывный поток теплоты.

Количественно величина теплового потока dQ через поперечное сечение тела dS за время $d\tau$ при градиенте температур dT/dx рассчитывается по известному уравнению (11):

$$dQ = -\lambda \frac{dT}{dx} \cdot dS \cdot d\tau. \quad (5.11)$$

Коэффициент пропорциональности λ в этом уравнении носит название коэффициента теплопроводности. Он численно равен количеству тепла, прошедшего через единицу площади за единицу времени при градиенте температур, равном единице. Единицы измерения коэффициента теплопроводности Вт/(м · К), поэтому λ характеризуется количеством теплоты (Дж), проходящей через материал толщиной 1 м, площадью 1 м² в течение 1 с, при разности температур на противоположных поверхностях материала 1 °С.

Коэффициент теплопроводности λ зависит от химического состава и структуры, степени и характера пористости, влажности и температуры,

при которых происходит процесс передачи тепла (рис. 5.5, а–е). Поскольку теплопроводность воздуха меньше теплопроводности твердого вещества ($\lambda_{\text{возд}} = 0,023 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$), то с увеличением пористости теплопроводность заметно уменьшается.

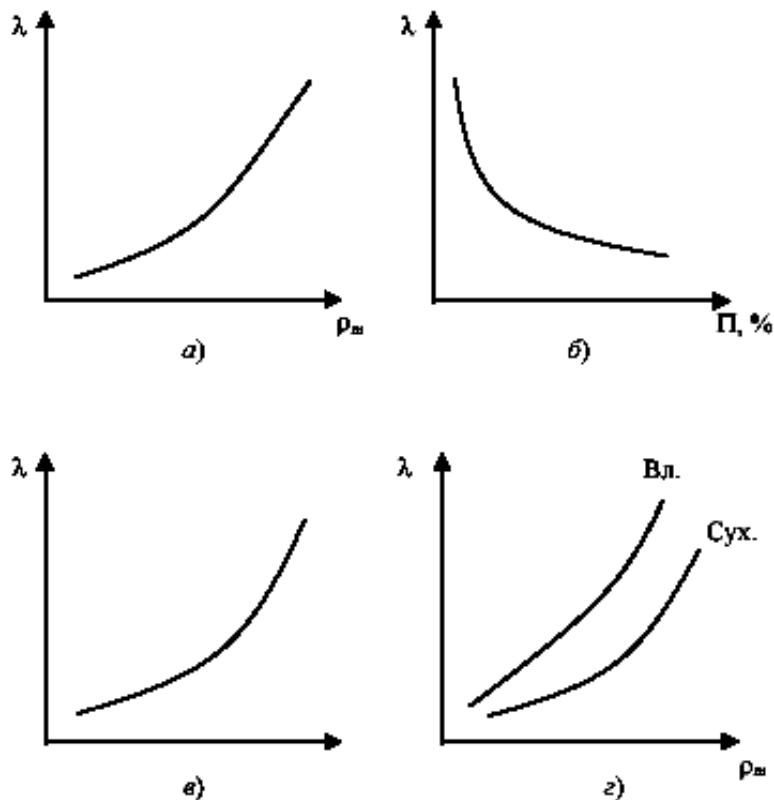


Рис. 5.5. Схематичная зависимость теплопроводности материалов от плотности (а), пористости (б), влажности (в), температуры (г)

С увеличением влажности материала теплопроводность возрастает, поскольку вода имеет теплопроводность в 25 раз больше, чем воздух (рис. 7, в). Еще в большей степени возрастает теплопроводность сырого материала с понижением его температуры, особенно при замерзании воды в порах, так как коэффициент теплопроводности льда равен $2,3 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$, т. е. в 4 раза больше, чем у воды $\lambda_{\text{воды}} = 0,59 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$. Кроме того, материалы слоистого или волокнистого строения имеют различную теплопроводность в зависимости от направления потока теплоты по отношению к волокнам. Например, у древесины теплопроводность вдоль волокон в два раза больше, чем поперек волокон. Материал кристаллического строения более теплопроводен, чем материал того же состава, но аморфного строения. Теплопроводность большинства материалов увеличивается с повышением температуры.

Тепловое движение в кристаллах передается фононами. То есть фононы обеспечивают теплопроводность (строго только для диэлектриков).

По теории Дебая возбужденное состояние решетки можно представить как идеальный газ фононов. А коэффициент теплопроводности твердого тела можно выразить такой же формулой, как и коэффициент теплопроводности идеального газа:

$$\lambda = \frac{1}{3} c' \bar{l} V_{\text{зв}}, \quad (5.12)$$

где c' – теплоемкость единицы объема фононного газа; \bar{l} – средняя длина пробега фонона; $V_{\text{зв}}$ – скорость звука в данном теле.

Таким образом, коэффициент теплопроводности определяется длиной свободного пробега фонона.

При температуре выше θ длина свободного пробега фонона обратно пропорциональна абсолютной температуре (то есть с повышением температуры коэффициент теплопроводности уменьшается). Кроме того, длина свободного пробега фонона в большой степени зависит от кристаллического строения твердого тела. Чем меньше видов атомов входит в элементарную ячейку и чем проще строение решетки, тем больше длина свободного пробега фонона. И, следовательно, больше коэффициент теплопроводности. Анизотропия сил связи в кристаллах приводит к анизотропии коэффициента теплопроводности. Так, для кварца эта величина в перпендикулярных направлениях различается в два раза.

Все рассуждения о фононной теплопроводности справедливы для неметаллов с так называемой решеточной теплопроводностью, где характер теплопроводности предсказывается квантовой теорией. В металлах в переносе тепла, кроме узлов кристаллической решетки, участвуют еще и «коллективизированные» электроны, или электронный газ, поэтому теплопроводность металлов выше, чем диэлектриков.

Теплопроводность материалов учитывается при теплотехнических расчетах толщины стен и перекрытий отапливаемых зданий, а также при определении требуемой толщины тепловой изоляции горячих поверхностей и холодильников. Она связана с *термическим сопротивлением* слоя материала R ($\text{м}^2 \cdot \text{К}/\text{Вт}$), которое определяется по формуле:

$$R = \delta / \lambda, \quad (5.13)$$

где R – термическое сопротивление, $\text{м}^2 \cdot \text{К}/\text{Вт}$; δ – толщина слоя материала, м; λ – теплопроводность слоя материала, $\text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$.

От термического сопротивления R зависят толщина наружных стен и расход топлива на отопление зданий, толщина теплоизоляции термических установок.

Таблица 5.1

Примеры значений коэффициентов теплопроводности некоторых материалов в воздушно-сухом состоянии (293...298 °С)

Материал	λ , Вт/(м · К)	Материал	λ , Вт/(м · К)
Гранит	2,9...3,3	Минеральная вата	0,06...0,09
Бетон тяжелый	1,55...1,85	Кварцевое стекло	1,0
Бетон легкий	0,35...0,8	Кварцевый песок	0,44...0,82
Керамический кирпич (сплошной)	0,81...0,93	Плавленый кварц	1,38
Известняк	0,52...0,98	Корунд	
Ячеистые бетоны на пористых заполнителях	0,23...0,46	⊥ оси С	23
Пенобетон	0,12...0,15	оси С	25
		Сталь	58,0
		Вода	0,59

Как правило, теплоизоляционные материалы имеют плотность не больше 600 кг/м³, теплопроводность не больше 0,18 Вт/(м К).

5.3. Теплоемкость

Для твердого тела теплоемкость при постоянном давлении (C_p) и постоянном объеме (C_v) практически одинаковы (отличие 3–4 %), так как мал их коэффициент термического расширения. Поэтому, не делая принципиального различия между ними, чаще всего говорят о теплоемкости атомной или молекулярной (C_μ). Истинная теплоемкость есть первая производная по температуре внутренней энергии

$$C_v = \frac{dU}{dT}, \quad (5.14)$$

где dU – бесконечно малое изменение внутренней энергии; dT – бесконечно малое изменение температуры.

Атомная (или грамм-атомная) теплоемкость твердого тела при температуре выше нуля для простых веществ:

$$C_\mu = \frac{dU_\mu}{dT} = 3R = 3 \cdot 8,314 \approx 25 \text{ Дж / (моль} \cdot \text{К)}, \quad (5.15)$$

где R_0 – универсальная газовая постоянная.

Это соотношение вытекает из закона Дюлонга и Пти: *атомные теплоемкости всех химически простых кристаллических тел при достаточно высоких температурах одинаковы и равны 6 ккал/(моль·К) или 25 Дж/(моль·К)*. Для ионных двухатомных кристаллов $C_\mu = 50$ Дж/(моль · К), для трехатомных, соответственно, 75 Дж/(моль · К).

Таблица 5.2

Значения теплоемкостей для некоторых одноатомных веществ
в твердом состоянии при комнатной температуре

Элемент	Атомная теплоемкость C_{μ}		Элемент	Атомная теплоемкость C_{μ}	
	ккал/(моль·К)	Дж/(моль·К)		ккал/(моль·К)	Дж/(моль·К)
Al	6,14	25,72	Si	4,64	19,41
Fe	6,39	26,71	B	2,51	19,50
Au	6,36	26,61	C	1,35	5,64
Cu	5,90	24,68			
Pt	6,29	26,31			
I	6,60	27,61			

Из приведенных в табл. 5.2 примеров следует, что при комнатной температуре атомные теплоемкости одних веществ (Al, Fe, Au, Cu, Pt и др.) имеют похожие численные значения, близкие к значению $3R_0$, теплоемкости других веществ значительно различаются между собой и явно меньше, чем утроенное значение универсальной газовой постоянной. Чтобы понять причину этого явления, вспомним еще раз, что по теории Дебая твердое тело – это изотропная упругая среда, способная совершать квантованные колебания в определенном температурном интервале, ограниченном сверху температурой θ . Температуре Дебая соответствует частота колебаний атомов ν_{\max} . С повышением температуры выше θ квантование колебаний становится несущественным, т. е. разрешены колебания с любой частотой, поэтому энергия системы, а следовательно, и теплоемкость, как производная энергии по температуре, определяются только общим числом нормальных колебаний. Общее число нормальных колебаний равно утроенному числу атомов. Поскольку грамм-атом любого вещества имеет одинаковое число атомов, равное числу Авогадро ($N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹), то общее число колебаний атомов, входящих в 1 грамм-атом, равно $3N_A$.

Учитывая, что $R_0 = k \cdot N_A$, покажем, чему равна теплоемкость при температуре, превышающей температуру Дебая:

$$C_{\mu} = \frac{dU_{\mu}}{dT} = \frac{d(3kTN_A)}{dT} = 3kN_A = 3R_0, \quad (5.16)$$

где k – постоянная Больцмана.

В том случае, когда температура тела ниже θ , энергия системы недостаточна для возбуждения высокочастотных фононов, и поэтому значения теплоемкости ниже 25 Дж/(моль·К). И так как при таких температурах колебания квантуются, т. е. возбуждается какое-то определенное состояние с присущим ему значением частоты колебания, то тепло-

емкости разных веществ не могут быть одинаковыми. Из приведенных в табл. 2 данных следует, что температура, близкая к комнатной, для кристаллического кремния, углерода и бора, ниже их дебаевских температур, поэтому колебания атомов кристаллических решеток этих веществ квантованы и значения теплоемкостей строго индивидуальны.

С понижением температуры до области абсолютного нуля квантование снимается и для кристаллических веществ имеет место закон кубов Дебая:

$$C_{\mu} = \frac{12\pi^4 R_0}{5\Theta^3} T^3 \approx T^3. \quad (5.17)$$

Этот закон имеет ограничения, справедлив только для веществ с равными силами связи между частицами по всем направлениям. Для слоистых веществ:

$$C_{\mu} \approx T^2, \quad (5.18)$$

для цепочечных:

$$C_{\mu} \approx T. \quad (5.19)$$

В общем случае с повышением температуры теплоемкость увеличивается. Но так как характер колебаний кристаллической решетки зависит от структуры решетки, то при изменении структуры нарушается монотонный характер графика изменения теплоемкости от температуры. Так можно обнаружить фазовые переходы 2-го рода, когда нет теплового эффекта и изменения объема (рис. 5.6).

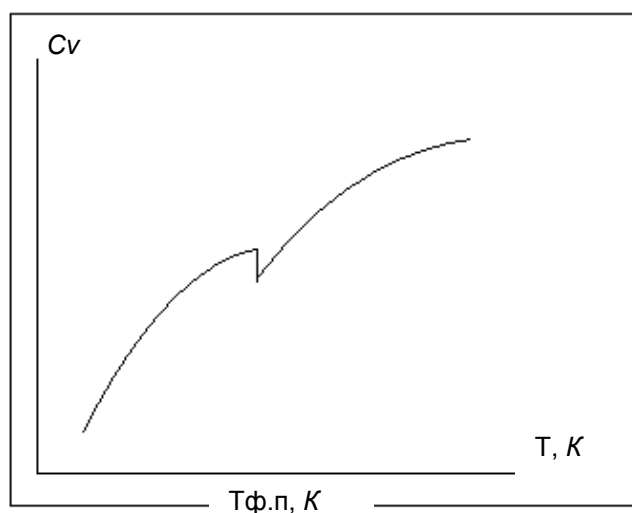


Рис. 5.6. Характерная зависимость атомной теплоемкости от температуры при наличии в системе фазового перехода второго рода

5.1.4. Взаимосвязь тепловых характеристик и их влияние на термическую прочность материалов

Особенности тепловых колебаний частиц в твердом теле таковы, что с повышением температуры в общем случае повышается теплоемкость, температурный коэффициент линейного и объемного расширения, до температуры θ повышается и коэффициент теплопроводности. Кроме того, коэффициент термического расширения и атомная теплопроводность связаны между собой соотношением Грюнезейна (5.20), которое трактуется следующим образом: *отношение коэффициента термического расширения к атомной теплоемкости твердого тела для данного вещества есть величина постоянная, независимая от температуры:*

$$\frac{\alpha}{C_{\mu}} = \text{const.} \quad (5.20)$$

Если в данное уравнение подставить значение $\alpha = \frac{3}{2} \cdot \frac{C_{\mu}}{U_0}$, то становится ясно, что это отношение зависит только от энергии решетки кристалла.

Все тепловые характеристики материалов в той или иной степени отражаются на его термической прочности. Если материал плохо проводит тепло и одновременно имеет большой коэффициент термического расширения, то в результате изменения температуры внешней среды в твердом теле неизбежно возникают области, отличающиеся друг от друга по степени деформации решетки. То есть в твердом теле возникают напряжения. В результате резких перепадов температур, которые часто бывают при эксплуатации неорганических материалов, твердое тело может разрушиться.

Стойкостью к термоударам называется способность материала или изделия из него выдерживать резкие смены температур. Термостойкость на практике часто выражается числом циклов перепада температуры, которые материал выдерживает без разрушения. При таких исследованиях указывают конкретный температурный интервал и условия проведения испытаний. Например, керамика из оксида алюминия при изменении температуры от 800 до 20 °С на воздухе выдерживает без разрушения 100–150 циклов, кварцевое стекло в этих же условиях – до 400 циклов. При охлаждении в воде количество цикловкратно снижается из-за резко возникающих больших напряжений.

Зависимость термостойкости от тепловых характеристик твердого тела выражается уравнениями:

$$F = \frac{\sigma}{\alpha \cdot E} \sqrt{\frac{\lambda}{C \cdot \gamma}} \quad (5.21)$$

и

$$K = \frac{\lambda \cdot \sigma}{C \cdot \gamma \cdot \alpha \cdot E}, \quad (5.22)$$

где F и K – коэффициенты термической стойкости; σ – предел прочности материала при растяжении; E – модуль упругости (модуль Юнга); λ – коэффициент теплопроводности; C – теплоемкость; γ – плотность материала; α – коэффициент термического расширения (ТКЛР).

6. НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

6.1. Общие сведения и методы исследования нанокристаллических материалов

6.1.1. Наноразмерные материалы. Общие представления. Свойства и применение

Перечень материалов, относимых к объектам нанотехнологии, достаточно широк. Не только за рубежом, но и в России, начиная с пионерских работ Глейтера, неуклонно возрастает интерес к производству и применению такого рода материалов. В реальных технических и природных средах это могут быть как отдельные частицы, так и консолидированные группы в виде пленок, трубок, стержней и твердых тел другой формы. Для отнесения объекта к классу наноразмерных достаточно наличия у него хотя бы одного геометрического параметра, измеряемого в нанометровом диапазоне. Верхним пределом, как правило, считается размер около 100 нм, нижний – неограничен. Точнее он ограничен самой природой вещества, размером атомов или молекул. Наноструктуры занимают промежуточное положение между атомами и микроскопическими объектами (до 1 мкм). Основные достижения и особенно перспективы использования СП связаны с их особыми свойствами, которые определяются технологией получения этих порошков. Именно эти свойства позволяют искать и находить новые возможности в области создания новейших материалов и технологий, которые могут обеспечить принципиальный прорыв в технике создания новых материалов.

Структурной особенностью нанопорошков является образование кластеров, получаемых путем последовательного добавления слоев к частице с минимальным объемом и максимальной плотностью, с формой, близкой к сферической. Кластеры имеют плотноупакованную структуру.

Увеличение числа атомов в кластере приводит к быстрому повышению энергии упругой деформации, которая пропорциональна объему; в результате в кластере большого размера рост упругой энергии превышает снижение поверхностной энергии, следствием чего является дестабилизация икосаэдрической структуры. При этом существует некоторый критический размер, выше которого икосаэдрические структуры становятся менее стабильными, чем кубические или гексагональные, характерные для наночастиц размером более 10 нм.

Иногда фактором, определяющим энергетический минимум структуры частицы, является взаимодействие валентных электронов, составляющих частицу атомов с усредненным молекулярным потенциалом, и электроны находятся на орбитальных уровнях, определяемых именно этим по-

тенциалом. Конфигурации атомных кластеров, в которых такие электроны образуют заполненные оболочки, особенно устойчивы. Их атомные структуры отличаются от ГЦК. Меньшие кластеры определяются электронной структурой, а большие – структурой кристаллической решетки.

В случае наночастиц необходимо учитывать также зависимость поверхностного натяжения от их размеров. Влияние поверхностной энергии проявляется, в частности, в термодинамических условиях фазовых превращений (в наночастицах могут возникать фазы, которые не существуют, когда данное вещество находится в массивном состоянии).

Поскольку поверхностная энергия является заметной величиной по сравнению с объемной, то для понижения полной энергии системы более выгодна такая деформация кристалла, при которой поверхностная энергия будет понижаться. Поверхностная энергия минимальна для плотноупакованных структур, поэтому для нанокристаллических частиц наиболее предпочтительны ГЦК или ГПУ структуры. Так, электронографическое исследование нанокристаллов ниобия, тантала, молибдена и вольфрама размером 5–10 нм показало, что они имеют структуру ГЦК или ГПУ, тогда как в обычном состоянии эти металлы имеют решетку ОЦК.

Уменьшение поверхностной энергии частицы может происходить не только при полном изменении ее кристаллической структуры, но и в процессе некоторой деформации структуры. Например, малые частицы могут иметь множественно двойниковую структуру, которая в массивных образцах существует только как метастабильная.

Особенности структуры. Переход от массивных кристаллов к наночастицам сопровождается *изменением межатомных расстояний и периодов кристаллической решетки*. Для металлических наночастиц наблюдается уменьшение периодов решетки. Методом электронографии показано, что уменьшение диаметра частиц алюминия от 20 до 6 нм приводит к снижению периода решетки на 1,5 % (рис. 6.1). Уменьшение периодов решетки примерно на 0,1 % установлено при уменьшении диаметра частиц серебра и золота от 40 до 10 нм (рис. 6.2).

Для химических соединений возможно не только уменьшение периода решетки, как, например, для нитрида титана, но и его увеличение. Например, наблюдается увеличение периода решетки оксида церия CeO_2 при уменьшении размера частиц от 25 до 5 нм (рис. 6.3).

Размер частиц и количество атомов на их поверхности обратно пропорциональны (рис. 6.4). Наиболее вероятной причиной уменьшения периода решетки малых частиц по сравнению с массивным веществом является некомпенсированность межатомных связей атомов поверхности частиц по сравнению с атомами, расположенными внутри ее, и, как

следствие этого, сокращение расстояний между атомными плоскостями вблизи поверхности частицы, т. е. поверхностная релаксация.

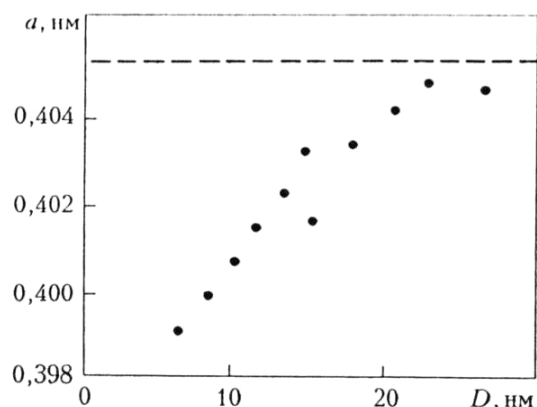


Рис. 6.1. Зависимость периода кристаллической решетки a от диаметра наночастиц D алюминия (точки); штриховая линия – значения a для массивного образца алюминия

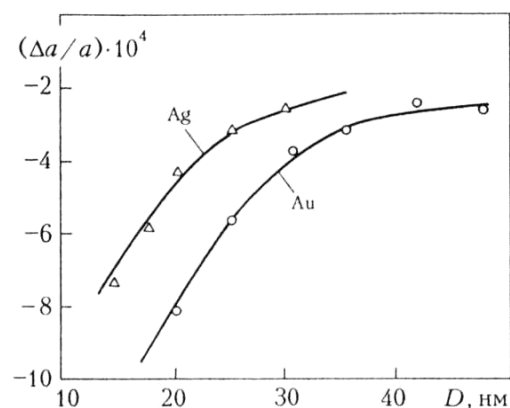


Рис. 6.2. Относительное изменение периода решетки $\Delta a/a$ в зависимости от диаметра наночастиц D золота и серебра

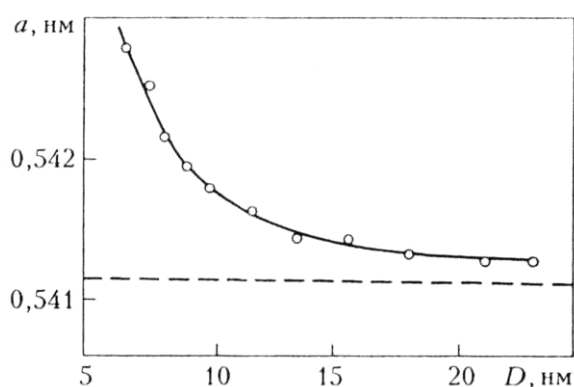


Рис. 6.3. Зависимость периода решетки a от диаметра наночастиц D оксида церия (точки); штриховая линия – значение a для массивного образца

Действительно, атом в поверхностном слое имеет меньше соседей, чем в объеме, и все они расположены по одну сторону от него, т. е. нарушены равновесие и симметрия в распределении сил и масс, а следовательно, изменены равновесные межатомные расстояния, появились сдвиговые деформации, сглаживающие вершины и ребра. Поверхностная релаксация захватывает несколько поверхностных слоев и вызывает изменение объема частицы. Для наночастиц она максимальна на поверхности, уменьшается от поверхности к центру частицы и при некоторых условиях может быть осциллирующей. Необходимо заметить, что в зависимости от периодов решетки и размера кристалла поверхностная релаксация может не только уменьшать, но и увеличивать его объем.

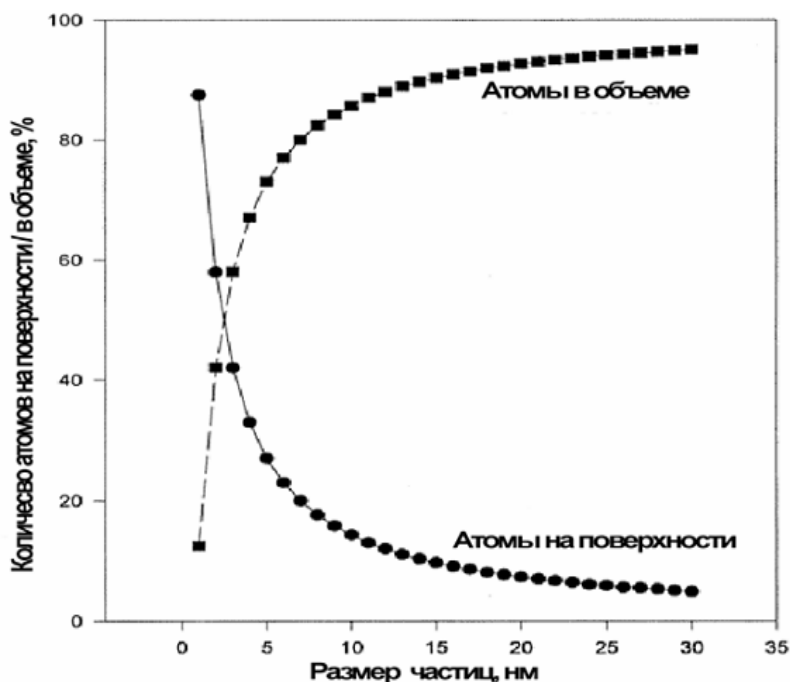


Рис. 6.4. Зависимость доли атомов, находящихся в объеме и на поверхности сферической частицы от размера этой частицы

С уменьшением диаметра частиц увеличивается кривизна поверхности и доля атомов, находящихся на поверхности. Объективным критерием для оценки влияния размеров частицы (размерный фактор) на ее устойчивость может быть выбрана величина энтальпии образования одного моля вещества в виде малых частиц (ΔH_f), численно равная стандартной теплоте плавления вещества (ΔH_m). Выбор $\Delta H_f \approx \Delta H_m$ имеет принципиальное значение, т. к. если $\Delta H_f \geq \Delta H_m$, то термодинамическое состояние частицы формально должно соответствовать жидкой фазе. Сохранение твердофазного состояния наночастиц по основным их характеристикам при $\Delta H_f \geq \Delta H_m$ связано с взаимным влиянием поверхности и объема. Результатом такого влияния является стабилизация равновесной кристаллической или аморфной структуры вещества в данных частицах.

Другим аспектом стабильности малых металлических частиц является взаимодействие с компонентами атмосферы. Нанопорошки имеют повышенную склонность к окислению на воздухе. Для некоторых типов порошков контакт с воздухом может привести к почти мгновенному воспламенению, но для большинства из них начальное взаимодействие с кислородом сводится к образованию оксидной пленки.

Образовавшаяся на поверхности частиц оксидная пленка препятствует дальнейшему непосредственному контакту частицы с окружающей средой. Суммарная скорость окисления зависит от скорости диффузии и скорости реакции, которые по-разному зависят от температуры.

При низких температурах и при увеличении температуры процесс лимитируется скоростью диффузии. Здесь решающую роль начинают играть строение и свойства оксидной пленки: толщина, сплошность, диффузионные характеристики, теплопроводность и т. п.

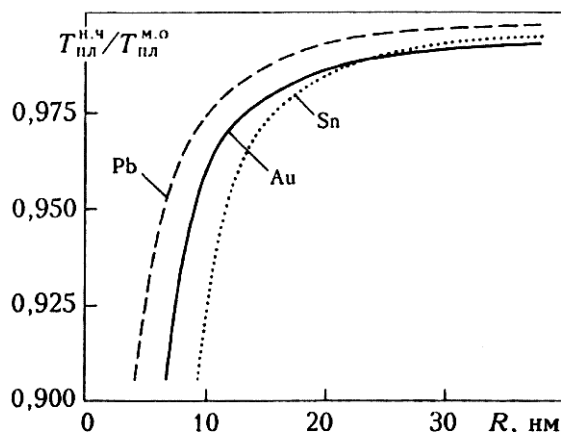


Рис. 6.5. Влияние радиуса наночастиц R свинца, олова и золота на отношение их температуры плавления $T_{пл}^{н.ч}$ к температуре плавления массивного образца $T_{пл}^{м.о}$ металла

В рамках эксперимента было установлено, что при пассивировании нанопорошков Al происходит не только химическое связывание кислорода воздуха, но и его удержание в пористой структуре порошка. Кроме того, при продолжительном хранении на воздухе содержание кислорода в поверхностном слое возрастает и становится больше, чем в Al_2 , что может быть связано с накоплением гидроксидных фаз и адсорбцией сверхстехиометрического кислорода.

Для частиц неправильной формы и любой другой, отличной от сферической, устойчивость к окислению, как правило, снижается.

Поведение при нагревании. При переходе от обычного массивного состояния в наносостояние изменяются также и *тепловые свойства* из-за появляющихся с уменьшением размеров наночастиц особенностей (например, изменений в спектре фононов). С одной стороны, появляются дополнительные поверхностные колебания атомов, а с другой – происходит их ограничение размерами частиц. Роль этих факторов для различных материалов различна, но в большинстве случаев их соотношение таково, что они приводят к снижению температуры плавления и температуры спекания (на десятки и даже сотни градусов).

Экспериментально понижение температуры плавления малых частиц наблюдалось для наночастиц Sn, Pb, In, Ag, Cu, Al, Bi, Ga, Au. Зависимость поверхностной энергии частицы от ее размера предопределяет наличие аналогичной зависимости для температуры плавления нано-

частицы. Обусловленное размерным эффектом заметное понижение температуры плавления наблюдается, когда размер наночастиц становится меньше 10 нм (рис. 6.5).

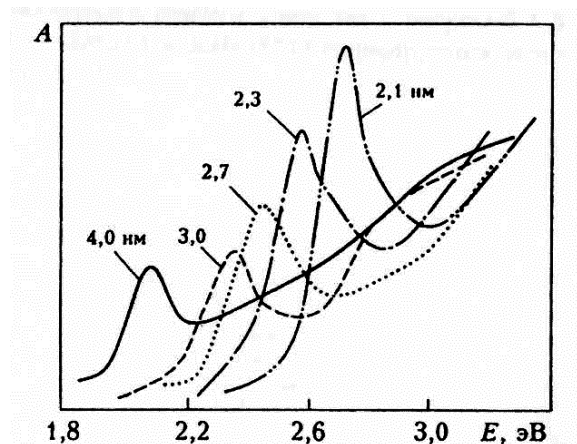


Рис. 6.6. Оптические спектры поглощения наночастиц CdSe диаметром 2,1–4,0 нм при 10 К (число у кривых – средний диаметр частиц); A – оптическая плотность, усл. ед.; E – энергия фотона

Оптические свойства. Рассеяние и поглощение света наночастицами по сравнению с макроскопическим твердым телом имеет ряд особенностей. Экспериментально наиболее отчетливо они проявляются при изучении большого числа частиц. Так, коллоидные растворы и гранулированные пленки могут быть интенсивно окрашены вследствие специфических оптических свойств наночастиц. При поглощении света тонкозернистыми пленками металлов в видимой части спектра появляются пики поглощения, отсутствующие у массивных металлов, в которых оптическое поглощение электронами проводимости происходит в широком диапазоне длин волн λ . Например, гранулированные пленки из частиц золота диаметром 4 нм в области длин волн 560–600 нм имеют отчетливо выраженный максимум поглощения. Спектры поглощения наночастиц Ag, Cu, Mg, In, Li, Na, K также имеют максимумы в оптическом диапазоне. На рис. 6.6 показаны оптические спектры наночастиц CdSe.

Еще одной особенностью гранулированных пленок является уменьшение их поглощения при переходе из видимой в инфракрасную область спектра в отличие от сплошных металлических пленок, у которых оно растет с увеличением длины волны.

Различия спектров поглощения наночастиц и массивных металлов обусловлены различием их диэлектрической проницаемости ϵ . Для наночастиц с дискретным энергетическим спектром она зависит как от их размера, так и от частоты излучения. Более того, значение диэлектрической проницаемости зависит от частоты не монотонно, а осциллирует вследствие переходов между электронными состояниями.

Электрические свойства Интересным качеством нанодисперсных порошков является то, что в металлических по своей природе наночастицах проводимость носит полупроводниковый характер.

В полупроводниках энергия межмолекулярных взаимодействий велика, поэтому при описании электронных свойств макроскопический полупроводниковый кристалл рассматривают как одну большую молекулу. Электронное возбуждение полупроводниковых кристаллов приводит к образованию слабосвязанной электронно-дырочной пары – экситона.

Специфические свойства полупроводниковых наночастиц обусловлены тем, что размер наночастиц сравним как с размерами молекул, так и с боровским радиусом экситонов в макроскопическом кристалле. Энергия электронного возбуждения изолированной молекулы обычно заметно больше энергии межзонного перехода (ширины запрещенной зоны) в макроскопическом полупроводнике. Отсюда следует, что при переходе от кристалла к молекуле, т. е. при уменьшении частицы, должна существовать область размеров, в которой энергия электронного возбуждения плавно меняется от меньшего значения к большему. Другими словами, уменьшение размера полупроводниковых наночастиц должно сопровождаться смещением полосы поглощения в высокочастотную область. Этот эффект проявляется в голубом смещении экситонной полосы поглощения полупроводниковых наночастиц при уменьшении их размеров. При уменьшении диаметра частиц полоса поглощения сдвигается в область более высоких энергий, т. е. наблюдается голубое смещение. Видно, что наименьшая энергия поглощения, называемая границей поглощения, сдвигается в сторону больших энергий при уменьшении размеров наночастицы.

Реакционная способность. НП металлов и их соединений обладают своеобразными химическими свойствами – повышенной химической и каталитической активностью, что объясняется проявлением химического размерного эффекта.

Однако, в действительности, при значительной поверхности химическая активность порошков может как повышаться, так и понижаться. Например, электровзрывной нанопорошок алюминия ($S_{уд} = 7-16 \text{ м}^2/\text{г}$) на холоде в 2–3 раза медленнее взаимодействует с щелочами и кислотами, нежели алюминиевый порошок АСД-1 ($S_{уд} = 0,15 \text{ м}^2/\text{г}$, среднечисловой размер частиц $>100 \text{ мкм}$), если сравнивать скорости процессов, отнесенные к площади удельной поверхности порошков.

Также наблюдается зависимость реакционной способности кластеров от числа атомов в них. На рис. 6.7 приведен график зависимости скорости реакции (k_c) железа с водородом от размеров наночастиц желе-

за, откуда видно, что частицы, состоящие из 10 и более чем из 18 атомов, реагируют с водородом легче, чем остальные частицы.

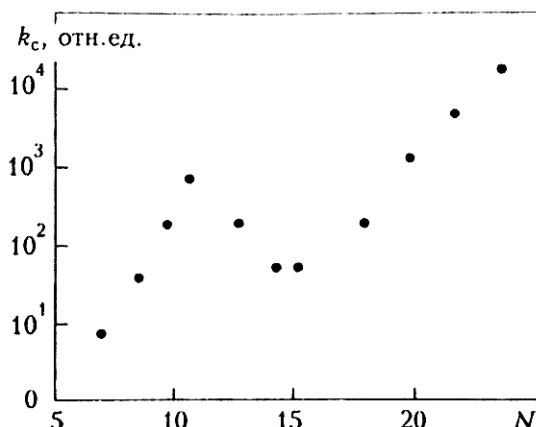


Рис. 6.7. Скорость реакции газообразного водорода с наночастицами железа в зависимости от размеров частиц; N – число атомов в кластере; k_c – скорость реакции (реакционная способность)

Механические свойства. Важную роль в специфике механических свойств играет соизмеримость размера кристаллита (зерна) с размером дисклинации и дислокационной петли, что приводит к тому, что типичные пластичные металлы становятся твердыми. В табл. 6.1 приведены расчетные значения размеров частиц и зерен, в которых отсутствуют призматические дислокационные петли и краевые дислокации. Расчеты проведены по формуле

$$D \leq \alpha \frac{Gb}{\sigma_{\text{п}}}, \quad (6.1)$$

где G – модуль сдвига; b – вектор Бюргерса; $\sigma_{\text{п}}$ – напряжение Пайерлса; α – численный коэффициент, определяемый видом границ раздела и видом дефекта.

Таблица 6.1

Расчетные значения размеров бездефектных частиц и зерен

Вид материала	Вид дефекта	Размер, нм, бездефектных частиц и зерен			
		Cu	Al	Ni	α -Fe
Отдельные частицы	Дислокационная петля	250	60	140	23
Зерна в поликристалле	Дислокационная петля	38	18	16	3
	Краевая дислокация	24	11	10	2

Экспериментальные исследования структуры малых частиц методами просвечивающей электронной микроскопии показали отсутствие в них

дислокаций. Косвенно это также подтверждается значительным возрастанием давления прессования с уменьшением размера частиц порошков.

С другой стороны, развитая сетка границ между кристаллитами вызывает термодинамически выгодную тенденцию к рекристаллизации, в процессе которой появляется большое число вакансий, существенно понижающих вязкость материала. Поэтому в консолидированных материалах может реализоваться совершенно уникальный комплекс механических свойств, например сочетание высокой твердости и сверхпластичности.

Обнаружено также увеличение предела текучести, особенно существенное при размерах кристаллитов менее 100 нм. При низкой температуре границы между кристаллитами служат эффективными препятствиями для распространения деформации, что определяет возникновение градиента деформации, ее неоднородность, изгиб кристаллитов у границ. По этой причине мелкокристаллитные образцы обладают более высоким сопротивлением деформации при эксплуатации в условиях низких и сверхнизких температур. Это объясняет существенное понижение порога хладноломкости – критической температуры, при которой происходит переход материала в хрупкое состояние.

Изучение свойств дисперсных материалов, производимых в настоящее время, идет практически параллельно с исследованием их структуры в нанометровом диапазоне. К таким материалам, в частности, относятся порошки оксидов для производства керамики и металлические порошки, получаемые различными методами.

Проблема получения тонкодисперсных металлов, сплавов, соединений и сверхмелкозернистых материалов из них, предназначенных для различных областей техники, давно обсуждается. Интерес к этой теме существенно возрос, так как обнаружилось (в первую очередь, на металлах), что уменьшение размера кристаллитов ниже некоторой пороговой величины может приводить к значительному изменению свойств. Такие эффекты появляются, когда средний размер кристаллических зерен не превышает 100 нм, и наиболее отчетливо наблюдаются, когда размер зерен менее 10 нм. Поликристаллические сверхмелкозернистые материалы со средним размером зерен от 100–150 до 40 нм называют обычно субмикроструктурными, а со средним размером зерен менее 40 нм – нанокристаллическими.

Отличие свойств малых частиц от свойств массивного материала известно уже достаточно давно и используется в разных областях техники. Примерами могут служить широко применяемые аэрозоли, красящие пигменты, получение цветных стекол благодаря окрашиванию их коллоидными частицами металлов.

Малые частицы и наноразмерные элементы используются для производства различных авиационных материалов. Например, в авиации применяются радиопоглощающие керамические материалы, в матрице которых беспорядочно распределены тонкодисперсные металлические частицы. Нитевидные монокристаллы (усы) и поликристаллы (волокна) обладают очень высокой прочностью – например, усы графита имеют прочность примерно 24,5 ГПа – это в 10 раз выше, чем прочность стальной проволоки. Благодаря этому они используются в качестве наполнителей легких композиционных материалов аэрокосмического применения. Суспензии металлических наночастиц (обычно железа или его сплавов) размером от 30 нм до 1–2 мкм используются как присадки к моторным маслам для восстановления изношенных деталей непосредственно в процессе работы.

Наночастицы и нанослои широко применяются в производстве современных микроэлектронных устройств. Примером могут служить слоисто-неоднородные наноструктуры – сверхрешетки, в которых чередуются твердые сверхтонкие слои (толщиной от нескольких до ста параметров кристаллической решетки или 1–50 нм) двух различных веществ, например, оксидов. Такая структура представляет собой кристалл, в котором наряду с обычной решеткой из периодически расположенных атомов существует сверхрешетка из повторяющихся слоев разного состава. Благодаря тому, что толщина нанослоя сравнима с дебройлевской длиной волны электрона, в сверхрешетках на электронных свойствах реализуется квантовый размерный эффект. Использование эффекта размерного квантования в таких наноструктурах позволяет создавать электронные устройства с повышенными быстродействием и информационной емкостью. Простейшим электронным устройством такого типа является, например, двухбарьерный диод AlAs/GaAs/AlAs, состоящий из слоя арсенида галлия толщиной 4–6 нм, расположенного между двумя слоями арсенида алюминия AlAs толщиной 1,5–2,5 нм. В рентгеновской и ультрафиолетовой оптике применяются специальные зеркала с многослойными покрытиями из чередующихся тонких слоев элементов с большой и малой плотностью – например, вольфрама и углерода или молибдена и углерода; каждая пара слоев имеет толщину около 1 нм, причем слои должны быть гладкими на атомарном уровне. Другими оптическими устройствами с наноразмерными элементами, предназначенными для использования в рентгеновской микроскопии, являются зонные пластинки Френеля с наименьшей шириной зоны около 100 нм и дифракционные решетки с периодом менее 100 нм.

Большие перспективы имеют нанокompозиты на полимерной основе.

В полимерные матрицы можно вводить наночастицы металлов, сплавов, оксидов, карбидов и других веществ в концентрациях до 50 % масс. В результате они приобретают уникальные электрофизические и магнитные свойства, становятся негорючими и т. д.

Легирование ферромагнитными наночастицами (Fe, Co, Sm и др.) с размерами 2–5 нм позволяет создавать среду-носитель информации с потенциальной плотностью записи в сотни раз выше, чем в лучших коммерческих магнитных носителях. Отдельный класс наноструктурированных материалов представляют собой матрицы с нанопорами и каналами, размеры и геометрия которых может регулироваться средствами нанотехнологии в широких пределах. Такие нанопористые материалы имеют широкое применение в качестве катализаторов, фильтров, поглотителей, сепараторов, контейнеров для хранения газообразных продуктов, топлива, лекарств и т. п.

Известны десятки (если не сотни) методов создания тонкопленочных структур со средней толщиной от долей моноатомной до многих микрометров. Обычно их объединяют в два больших класса: способы физического и химического осаждения. При малой толщине двумерная подвижность осаждаемых на подложку атомов может быть очень высокой. В результате быстрой диффузии на поверхности происходит самосборка нанообъектов, обладающих ярко выраженными квантовыми свойствами: квантовые точки, квантовые ямы, квантовые проволоки, кольца и др. Следовательно, возникает специфический мир низкоразмерных квантовых структур. Если систему квантовых точек покрыть слоем инертного материала, а затем снова напылить активный материал, то опять образуются островки, самоупорядочивающиеся на поверхности и даже коррелированные с положением аналогичных объектов в первом слое. Повторяя такие процедуры множество раз, можно получить объемно упорядоченную структуру (квазирешетку) из квантовых ям или точек, называемых гетероструктурами. Они в дальнейшем могут использоваться как лазерные источники света, фотоприемники, накопители информации и др.

Углеродные нанотрубки. Из углерода можно получить молекулы с гигантским числом атомов. Такая молекула, например $C = 1\ 000\ 000$, может представлять собой однослойную трубку с диаметром около нанометра и длиной в несколько десятков микрон (рис. 6.8). Также научились выращивать и многослойные углеродные нанотрубки. Свойствами нанотрубок можно управлять, изменяя их киральность, т. е. скрученность решетки относительно продольной оси. При этом легко можно получить проволоку нанометрового диаметра как с металлическим типом проводимости, так и с заданной запрещенной зоной. Соединение двух таких

нанотрубок образует диод, а трубка, лежащая на поверхности окисленной кремниевой пластинки, – канал полевого транзистора.

Нанотрубки с регулируемым внутренним диаметром представляют собой основу идеальных молекулярных сит высокой селективности и газопроницаемости; контейнеров для хранения газообразного топлива, катализаторов и т. п.

Нанотрубки могут использоваться как сенсоры, атомарно острые иголки для сканирующих зондовых инструментов, элементы экранов дисплеев сверхвысокого разрешения и т. д.

На поверхности трубки атомы углерода расположены в вершинах правильных шестиугольников. Концы трубки закрыты с помощью шести правильных пятиугольников. Следует отметить роль числа сторон правильных многоугольников в формировании двухмерных поверхностей, состоящих из атомов углерода, в трехмерном пространстве.

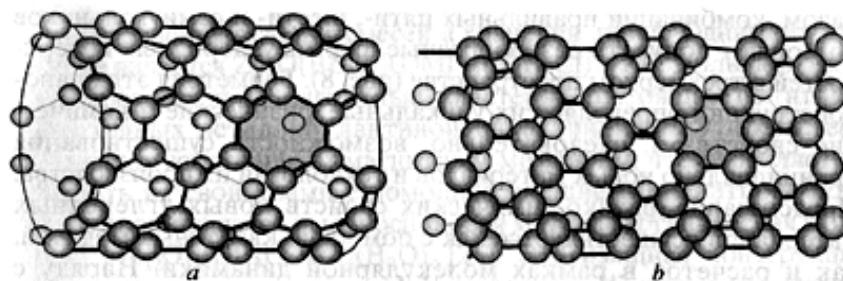


Рис. 6.8. Углеродные нанотрубки: *a* – металл; *b* – полупроводник

Правильные шестиугольники являются ячейкой в плоском графитовом листе, который можно свернуть в трубки. Правильные пятиугольники (семиугольники) являются локальными дефектами в графитовом листе, позволяющими получить его положительную (отрицательную) кривизну. Таким образом, комбинации правильных пяти-, шести- и семиугольников позволяют получать разнообразные формы углеродных поверхностей в трехмерном пространстве (рис. 6.9).

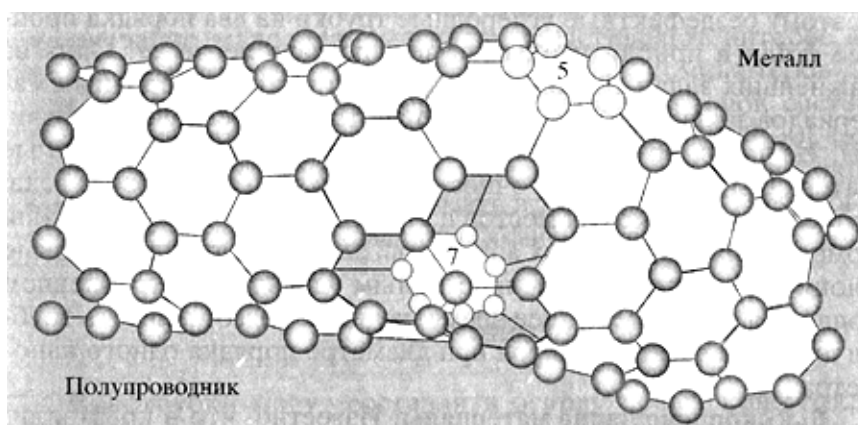


Рис. 6.9. Изогнутая трубка

Геометрия этих наноконструкций определяет их уникальные физические и химические свойства и, следовательно, возможность существования принципиально новых материалов и технологий их производства. Предсказание физико-химических свойств новых углеродных материалов осуществляется как с помощью квантовых моделей, так и расчетов в рамках молекулярной динамики. Наряду с однослойными трубками имеется возможность создавать и многослойные трубки. Для производства нанотрубок используются специальные катализаторы.

Фуллерены (рис. 6.10) новая форма существования углерода в природе наряду с давно известными алмазом и графитом. Оказалось, что атомы углерода могут образовать высокосимметричную молекулу C_{60} . Такая молекула состоит из 60 атомов углерода, расположенных на сфере с диаметром приблизительно в один нанометр, и напоминает футбольный мяч. В соответствии с теоремой Л. Эйлера, атомы углерода образуют 12 правильных пятиугольников и 20 правильных шестиугольников.

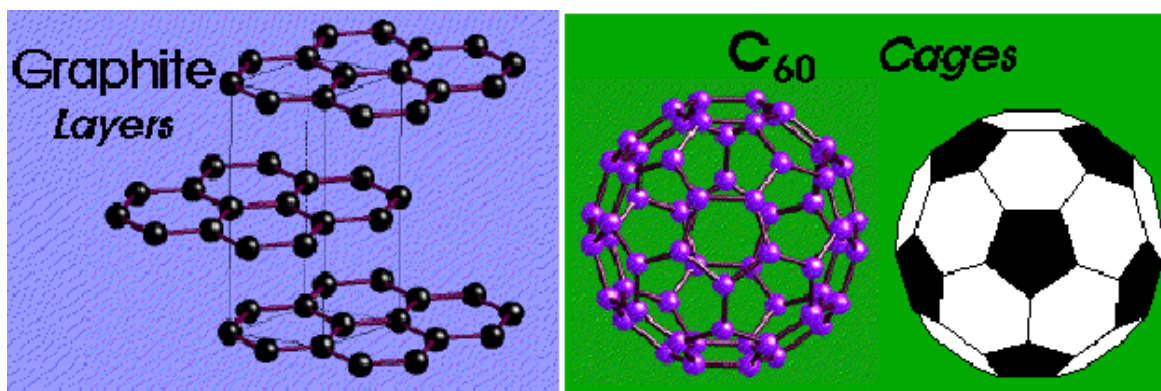


Рис. 6.10. Фуллерены

Фуллериты. Молекулы C_{60} , в свою очередь, могут образовать кристалл фуллерит с гранецентрированной кубической решеткой и достаточно слабыми межмолекулярными связями. В этом кристалле имеются октаэдрические и тетраэдрические полости, в которых могут находиться посторонние атомы. Если октаэдрические полости заполнены ионами щелочных металлов (калий, рубидий, цезий), то при температурах ниже комнатной структура этих веществ перестраивается и образуется новый полимерный материал. Если заполнить также и тетраэдрические полости, то образуется сверхпроводящий материал с критической температурой 20–40 К. Существуют фуллериты и с другими присадками, дающими материалу уникальные свойства.

6.1.2. Исследование наноматериалов

Человеческий глаз, позволяющий нам видеть и изучать окружающий мир, представляет собой довольно простую оптическую систему,

главным элементом которой является хрусталик, фактически представляющий собой линзу из жидкокристаллического вещества. Минимальные объекты, которые можно разглядеть при помощи такой оптической системы, имеют размеры около 0,1 мм, а для разглядывания и изучения более мелких предметов сначала стали применять очки или лупы, а затем и сложные конструкции из оптических линз, называемые оптическими микроскопами.

В квантовой механике электрон может рассматриваться в качестве волны, на которую, в свою очередь, можно воздействовать электрическими или магнитными линзами. На этом основан принцип действия электронных микроскопов, позволяющих значительно расширить возможности исследования вещества на микроскопическом уровне. В электронном микроскопе вместо света используются сами электроны, представляющие собой в данной ситуации излучение со значительно более короткой длиной волны. В таких устройствах вместо стеклянных линз применяются электронные линзы. Электронные пучки не могут распространяться без рассеяния даже в газовых средах, поэтому внутри электронного микроскопа, вдоль всей траектории электронов, должен поддерживаться высокий вакуум. Электронные микроскопы разделяются на два больших класса по методике применения: просвечивающие электронные микроскопы (ПЭМ) и сканирующие (СЭМ). Основное различие между ними заключается в том, что в ПЭМ электронный пучок пропускается через очень тонкие слои исследуемого вещества, с толщиной менее 1 мкм (как бы «просвечивая» эти слои насквозь), а в сканирующих микроскопах электронный пучок последовательно отражается от маленьких участков поверхности (структура поверхности и ее характерные особенности могут быть определены при этом регистрацией отраженных электронов или вторичных электронов, возникающих при взаимодействии пучка с поверхностью).

Принцип работы просвечивающего электронного микроскопа. Электрон, ускоренный в поле высокого напряжения, может рассматриваться в качестве волны (длина которой намного меньше длины волны видимого света), и ее можно легко фокусировать, используя осесимметричные электрические или магнитные поля. На этом принципе и основано действие просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ), конструкция которого похожа на схему обычного оптического микроскопа, где вместо лучей света используются электроны (т. е. соответствующие им волны). Первое устройство такого типа было создано в 1932 году немецкими учеными М. Кноллом и Е. Руска.

В таком микроскопе (рис. 6.11) источник света заменен так называемой электронной пушкой (источником электронов). Испускаемые

пушкой электроны проходят через электронную линзу-конденсор (регулирующую интенсивность потока излучения и освещающую площадь поверхности исследуемого образца), а затем через линзу-объектив проектируются на люминесцентный экран, под которым располагается фотокамера, позволяющая переводить получаемую на экране картину в привычное фотографическое изображение. По всей траектории прохождения электронов в установке должен поддерживаться высокий вакуум, поскольку поток электронов энергично взаимодействует практически со всеми веществами.

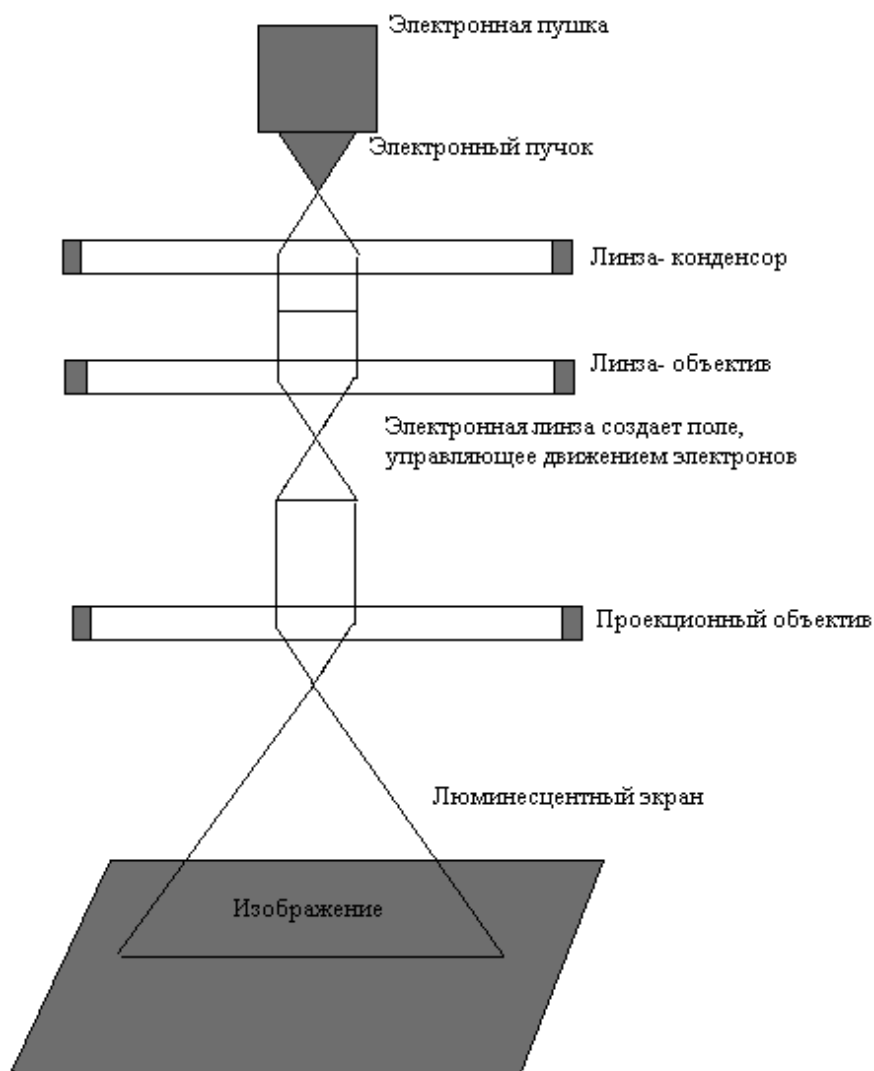


Рис. 6.11. Принцип работы просвечивающего микроскопа

Электронный луч, «просвечивая» тонкий слой вещества, позволяет получать прямое изображение дефектов или неоднородностей кристаллической структуры во внутренней части образца. Анализ дифракционной картины дает возможность установить периодичность атомных структур, а также ориентацию кристаллов. Разрешающая способность

новейших ПЭМ уже составляет около 0,2 нм, что подводит к получению фотографий отдельных атомов и молекул.

Принцип работы сканирующего электронного микроскопа.

Следующим поколением электронных микроскопов стали так называемые сканирующие электронные микроскопы (СЭМ), похожие по принципу действия на обычный телевизор.

Методы получения увеличенного изображения в сканирующих электронных микроскопах значительно отличаются от методов, используемых в оптической и просвечивающей электронной микроскопии. Как показано на рис. 6.12, при облучении поверхности узким электронным пучком происходит эмиссия вторичных электронов.

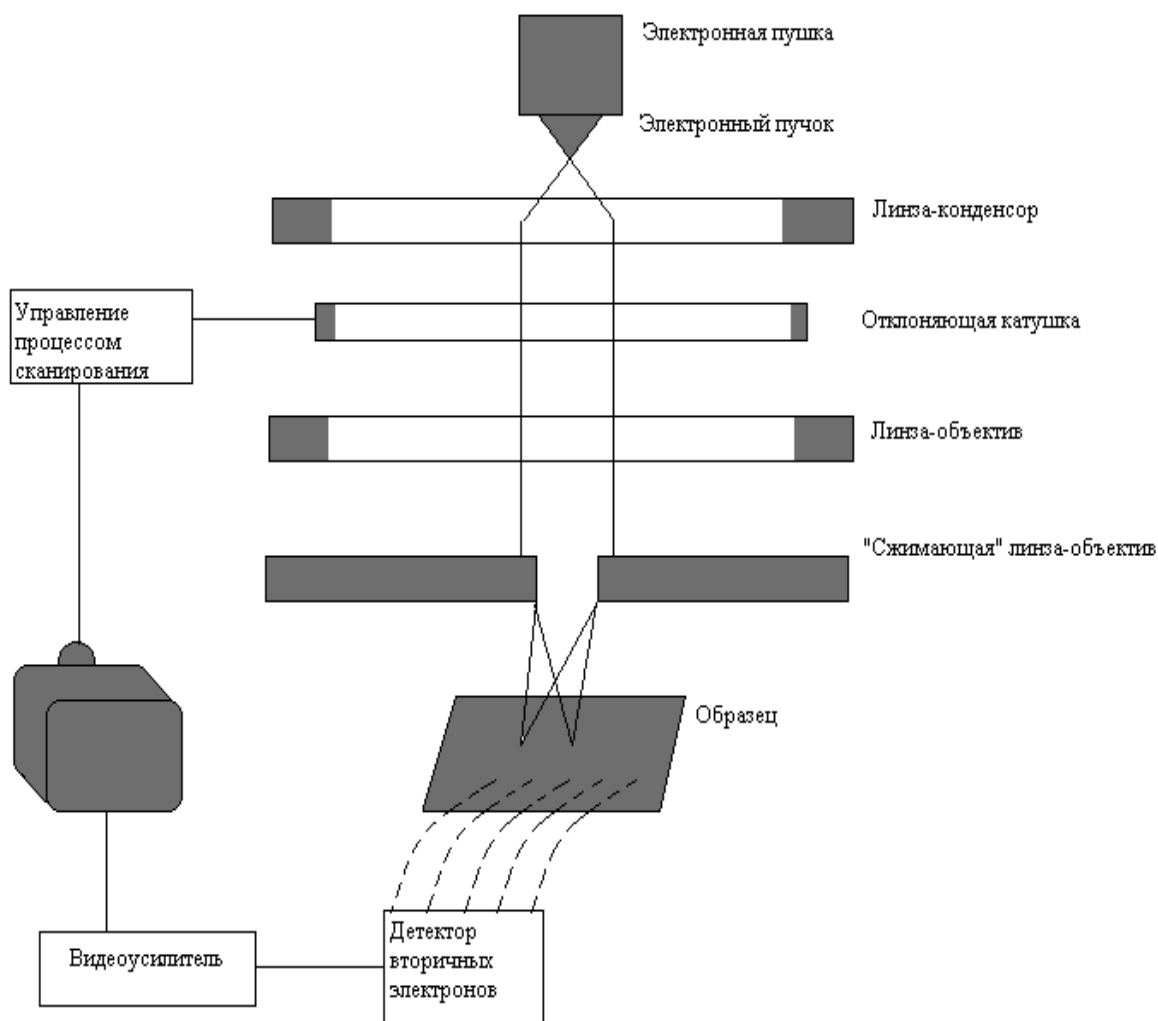


Рис. 6.12. Принципиальная схема сканирующего электронного микроскопа

Сканируя изучаемую поверхность тонким, но достаточно интенсивным пучком электронов, и подавая сигналы от детектора вторичных электронов на осциллограф, можно получать на экране увеличенное изображение поверхности. При этом, естественно, необходимо согласо-

вывать скорость сканирования поверхности и скорость сканирования экрана осциллографа. Облучаемый пучок электронов создается электронной пушкой, после чего проходит последовательно управляющую линзу-конденсор, отклоняющую катушку, линзу-объектив и создает на поверхности образца небольшое освещенное «пятно», размеры которого можно регулировать управляющей системой. При этом возникают вторичные и отраженные электроны, число которых зависит от характеристик поверхности (шероховатость, атомный состав, электрический потенциал освещаемого участка материала и т. п.). Замеряя и анализируя интенсивность таких электронов, можно получить на мониторе увеличенную картину конкретного участка поверхности и перевести его в фотографическое изображение.

Сканирующие зондовые микроскопы. Существует много видов устройств, называемых сканирующими зондовыми микроскопами, среди которых стоит отметить сканирующий туннельный микроскоп (СТМ), атомарно-силовой микроскоп (АСМ), сканирующий оптический микроскоп ближнего поля (СОМБП) и т. д. Характерной особенностью этих микроскопов является то, что они сканируют поверхность исследуемого образца при помощи зонда или щупа в виде крошечной металлической иголки. Такие микроскопы обладают повышенной разрешающей способностью по отношению к «вертикальной» координате изучаемого объекта. В частности, они могут создавать изображение «профиля» поверхности твердого тела с точностью до размеров отдельного атома или молекулы.

Принцип работы сканирующего туннельного микроскопа. Самый первый сканирующий микроскоп был создан в Цюрихе (Швейцария) сотрудниками фирмы ИБМ Г. Бинингом и Г. Рорером. Принцип его работы основан на туннельном эффекте, позволяющем наблюдать и даже контролировать положение отдельных атомов, т. е. работать с точностью до нескольких ангстрем ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м}$), которая на сегодняшний день является для всех существующих научных и технических методик.

Главным элементом сканирующих туннельных микроскопов выступает очень тонкий металлический зонд (иногда его называют щупом или иглой),двигающийся вдоль поверхности. Между зондом и поверхностью приложено электрическое напряжение, в результате чего возникает туннельный ток, величина которого позволяет фиксировать неоднородности или иные особенности исследуемой поверхности. При этом зонд должен находиться на расстоянии 1 мкм (10^{-6} м) от образца, что является условием возникновения и поддержания туннельного тока (при более малых расстояниях возникает сильный электрический ток обычного типа, а при больших – туннельный ток становится исчезающе ма-

лым). Положение зонда, следовательно, определяется некоторым фиксированным значением туннельного тока. Сканируя поверхность, подобно лучу в электронной трубке телевизора, экспериментатор получает высокоточную картину состояния поверхности. При идеальной «остроте» зонда (если на его острие будет находиться один-единственный атом) точность описания будет соответствовать отдельным атомам. Небольшие изменения величины туннельного тока могут означать, например, изменения ориентации атома на поверхности и т. п.

На рис. 6.13 приведена принципиальная схема работы сканирующего туннельного микроскопа.

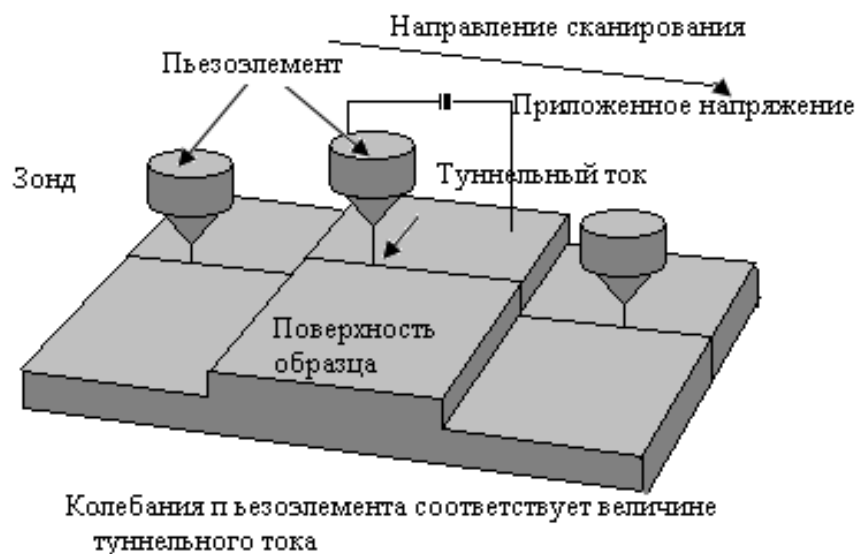


Рис. 6.13. Принципиальная схема сканирующего туннельного микроскопа

Принцип работы атомно-силового микроскопа. Сканирующие туннельные микроскопы могут применяться только для изучения поверхности электропроводящих материалов. Этот существенный недостаток методики стимулировал дальнейшие разработки, в результате чего уже в 1986 году одновременно в двух исследовательских центрах был создан новый тип электронного микроскопа, позволяющий изучать поверхность материалов-изоляторов. В этом устройстве, получившем название атомарно-силового микроскопа (АСМ), используются измерения межатомных сил. В АСМ зонд прикреплен к концу плоской пружины (кронштейна), и его положение определяется величиной межатомных сил, возникающих между острием зонда и атомами поверхности. Таким образом, в этом приборе измеряемой физической величиной выступают непосредственно силы взаимодействия между атомами, величина которых определяется «шероховатостью» конкретного участка поверхности в точке измерения. Этим силы являются «отталкивающими» по характеру, а их величина может быть выражена в привычных для нас

единицах, т. е. в ньютонах. В остальном принцип действия атомно-силового микроскопа остается прежним, т. е. поверхность сканируется зондом (с тщательной регистрацией положения и контролем расстояния между зондом и образцом), после чего полученная информация переводится в изображение.

Величина межатомных сил, возникающих между острием зонда и атомами конкретного участка «шероховатой» поверхности, соответствует степени изгиба пластины-кронштейна, которую можно измерить с высокой точностью, регистрируя отраженный пластиной лазерный луч при помощи обычного оптического детектора (фотодиода), как показано на рис. 6.14.

Детектор света (фотодиод), регистрирующий луч света лазера, отраженный от колеблющегося кронштейна

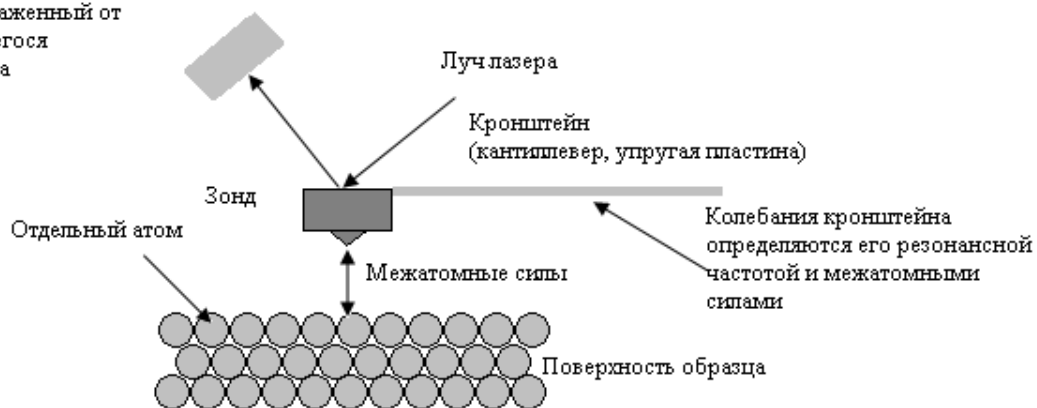


Рис. 6.14. Принципиальная схема атомно-силового микроскопа

АСМ позволяет получать изображение поверхности с очень высокой точностью (вплоть до ангстремов), превышающей точность сканирующих туннельных микроскопов. Это объясняется тем, что в АСМ нет ограничений на близость острия зонда к исследуемой поверхности, так как АСМ применяют для изучения материалов-диэлектриков, в которых токи не возникают.

Кроме того, точность АСМ может быть повышена за счет улучшения характеристик материала кронштейна (плоской пружины). Возникающие в кронштейне слабые напряжения регистрируются с достаточно высокой точностью (около 1 нН), что соответствует атомарному уровню разрешения для структуры. Информация о поверхности проводящих материалов, получаемая с помощью АСМ, может рассматриваться как дополнительная по отношению к результатам измерений сканирующим зондовым микроскопом, что создает дополнительные возможности для анализа и сравнения данных.

Принцип работы сканирующего оптического микроскопа ближнего поля (СОМБ). Принцип работы СОМБ (рис. 6.15) связан с тем, что на очень близких расстояниях от поверхности зеркала (т. е. на расстояниях много меньших длины волны падающего света) в области ближнего поля возникают так называемые «постоянно рождающиеся» (ever nascent) волны, обусловленные полным отражением света от облучаемой поверхности.

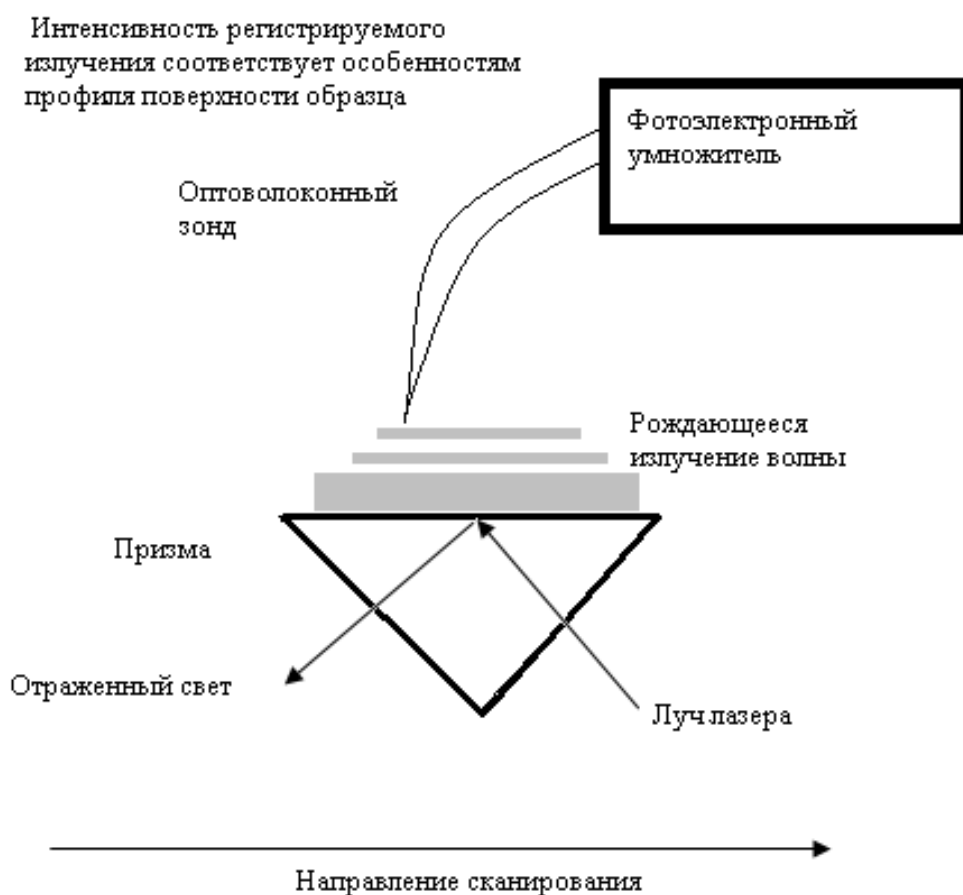


Рис. 6.15. Принцип работы сканирующего оптического микроскопа ближнего поля

Интенсивность такого излучения ближнего поля резко спадает с увеличением расстояния от поверхности, однако длина его волны при этом не изменяется. Такое излучение можно рассматривать и регистрировать в качестве независимого отраженного луча, пользуясь обычными приемами (например, при помощи собирающей линзы и фотоэлектронного умножителя). Метод позволяет сканировать поверхность образца, аналогично туннельному и атомарно-силовому микроскопу, а его разрешающая способность при этом соответствует длинам «порождаемых» волн.

СОМБ позволяет получать оптическую информацию о строении поверхности образца в нанометровом масштабе и поэтому представляется

весьма перспективным для исследований и применений в области оптических запоминающих устройств со сверхвысокой плотностью записи, а также для технологий оптической микрообработки поверхностей.

В настоящее время установлено, что многие фундаментальные свойства веществ (температура плавления, остаточный магнетизм, ширина запрещенной зоны в полупроводниках) в значительной степени определяются размерами кристаллов в нанометровом интервале. Многие свойства твердых тел связаны с характерным размером, ниже которого эти свойства изменяются. Это открывает возможность перехода к новому поколению материалов, свойства которых изменяются не путем изменения химического состава компонентов, а в результате регулирования их размеров и формы.

6.2. Методы получения наноструктурированных материалов и нанопорошков

6.2.1. Наноструктурированные материалы

В данном разделе исследований относительно большой прогресс достигнут при получении наноструктурированных металлов, например нанотитана, интенсивное применение которого прогнозируется в восстановительной хирургии в качестве костных имплантатов.

Метод интенсивной пластической деформации и формирование наноструктур. Можно сформулировать несколько требований к методам интенсивной пластической деформации, которые следует учитывать при их развитии для получения наноструктур в объемных образцах и заготовках. Это, во-первых, важность получения ультрамелкозернистых структур, имеющих преимущественно большие угловые границы зерен, поскольку именно в этом случае происходит качественное изменение свойств материалов. Во-вторых, формирование наноструктур, однородных по всему объему образца, что необходимо для обеспечения стабильности свойств полученных материалов. В-третьих, образцы не должны иметь механических повреждений или разрушений, несмотря на их интенсивное деформирование. Эти требования не могут быть реализованы путем использования обычных методов обработки материалов. Для формирования наноструктур в объемных образцах необходимым является использование специальных механических схем деформирования, позволяющих достичь больших деформаций материалов при относительно низких температурах, а также определение оптимальных режимов обработки материалов. К настоящему времени большинство результатов получено с использованием двух методов ИПД-кручения под высоким давлением и РКУ-прессования. Имеются также методы всестороннейковки, РКУ-вытяжки и метод «песочных часов».

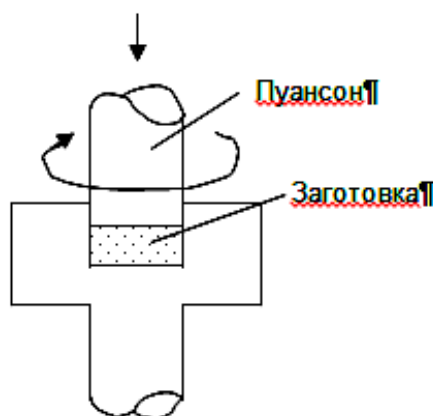


Рис. 6.16. Кручение под высоким давлением

Деформация под высоким давлением. При деформации кручением под высоким давлением (рис. 6.16) полученные образцы имеют форму дисков. При этом образец помещается между бойками и сжимается под приложенным давлением P в несколько ГПа. Нижний боек вращается, и силы поверхностного трения заставляют образец деформироваться сдвигом. Геометрическая форма образцов такова, что основной объем материала деформируется в условиях квазигидростатического сжатия под действием приложенного давления и давления со стороны внешних слоев образца. В результате деформируемый образец, несмотря на большие степени деформации, не разрушается. Для расчета степени деформации при реализации схемы кручения под высоким давлением применяются различные соотношения. Для расчета истинной логарифмической степени деформации использовали уравнение:

$$\varepsilon = \ln(vr/l), \quad (6.2)$$

где v – угол вращения, r и l – радиус и толщина диска соответственно.

Согласно этому соотношению, при кручении под давлением логарифмическая степень деформации по периметру образцов диаметром 20 мм и толщиной 1 мм составляет 6, а по периметру образцов диаметром 10 мм и толщиной 0,2 мм – 7.

Большие степени деформации образцов при кручении под высоким давлением достигаются путем сдвиговой деформации в результате изменения угла поворота нижнего бойка. В связи с этим при расчете степени деформации в данном методе часто используют формулу:

$$\gamma = 2\pi R(N/l), \quad (6.3)$$

применяемую в случае обычного деформирования кручением для расчета степени сдвиговой деформации на расстоянии R от оси образца. Здесь N – число оборотов, а l – толщина образца. Для сопоставления степени сдвиговой деформации при кручении со степенью деформации при других

схемах деформирования обычно преобразовывают в так называемую эквивалентную деформацию $\varepsilon_{\text{экв}}$. Согласно критерию Мизеса:

$$\varepsilon_{\text{экв}} = \gamma\sqrt{3}. \quad (6.4)$$

Величины деформации, рассчитанные с помощью указанных уравнений, лишь примерно равны реальным степеням деформации. Более того, формирование наноструктуры при ИПД происходит под действием не только внешних, но и внутренних напряжений.

Исследования показали, что ИПД кручением может быть успешно использована не только для измельчения структуры, но и как метод консолидации порошков. При этом обнаружено, что высокие давления, равные нескольким ГПа, при деформации кручением при комнатной температуре могут обеспечивать достаточно высокую плотность, близкую к 100 %, в получаемых наноструктурных образцах в форме дисков. При этом для получения таких образцов консолидацией ИПД кручением могут использоваться не только обычные порошки, но также и порошки, подвергнутые обработке в шаровой мельнице.

Деформация РКУ-прессованием. При реализации РКУ-прессованием заготовка неоднократно продавливается в специальной оснастке через два канала с одинаковыми поперечными сечениями, пересекающимися обычно под углом 90° .

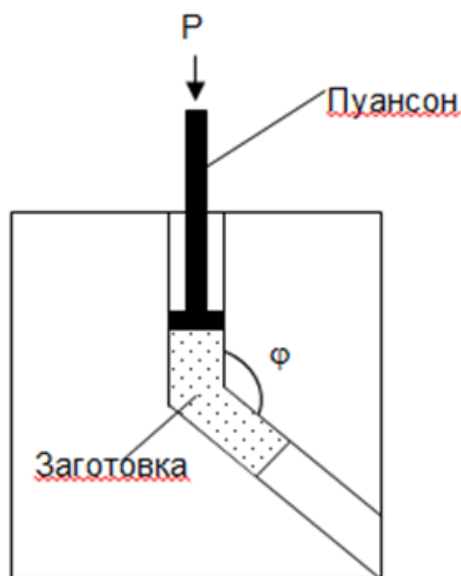


Рис. 6.17. РКУ-прессование

При необходимости в случае труднодеформируемых материалов деформация осуществляется при повышенных температурах. Когда внешний угол $\psi = 0^\circ$, а внутренний угол φ произволен, приращение сте-

пени деформации $\Delta\varepsilon_i$ при сдвиге в ходе каждого прохода через каналы может быть рассчитано с использованием выражения:

$$\frac{P}{Y} = i = \frac{2}{\sqrt{3}} \operatorname{ctg}\left(\frac{\varphi}{2}\right), \quad (6.5)$$

где P – приложенное давление, Y – напряжение течения деформируемого материала.

Поскольку при РКУ-прессовании заготовка продавливается через пересекающиеся каналы несколько раз, то общая степень деформации:

$$\Delta\varepsilon_N = N\Delta\varepsilon_i, \quad (6.6)$$

где N – число проходов.

Более общее соотношение, позволяющее рассчитывать степень деформации образца при РКУ-прессовании за N проходов, имеет вид:

$$\varepsilon_N = N \frac{2\operatorname{ctg}\left(\frac{\varphi}{2} + \frac{\psi}{2}\right) + \psi \operatorname{cosec}\left(\frac{\varphi}{2} + \frac{\psi}{2}\right)}{\sqrt{3}}. \quad (6.7)$$

Методы интенсивной пластической деформации могут обеспечить формирование наноструктур в различных материалах.

Получаемый размер зерен и характер формирующейся структуры зависит от применяемого метода ИПД, режимов обработки, фазового состава и исходной микроструктуры материала.

Консолидирование наноструктур. За последние годы были разработаны новые, экономически выгодные способы консолидации нанопорошков. В частности, были созданы технологии, позволяющие изготавливать из керамических порошков детали и изделия без дополнительной механической обработки, что облегчает их крупномасштабное производство. Сейчас объем производимых нанофазных керамических порошков, обладающих особыми реологическими и механическими характеристиками, измеряется тоннами. Используя одностадийные методы горячейковки в штампах, можно изготавливать готовые изделия с формой и размерами, определяемыми параметрами штампа. В лабораторных условиях получены образцы изделий из нанофазной керамики на основе консолидированных наночастиц оксидов алюминия и титана. Исследование механических свойств показывает, что такая керамика вследствие микроструктуры обладает значительной пластичностью при сжатии.

Такое поведение материала может быть объяснено с помощью существующих моделей скольжения по границам зерен. Оно связано с тем, что мелкие кристаллические зерна при наложении нагрузки могут сдвигаться относительно друг друга без разрушения связей через межзеренные границы, поскольку диффузионный (атомный) перенос позво-

ляет быстро «восстанавливать» возникающие на границе микроповреждения. Именно такая диффузионная аккомодация в приграничных областях позволяет изготавливать горячей ковкой в штампах из наночастиц керамических и композиционных материалов изделия готовой формы.

Самосборка наноструктур. Химической самосборкой наноструктурных материалов (в частности, цеолитов) называют процесс образования крупных молекулярных или кристаллических структур (с заданной и воспроизводимой формой) из большого числа атомов или молекул. Обычно химическая самосборка таких структур происходит вследствие специфического взаимодействия атомов или молекул между собой на поверхность матрицы или даже без ее участия.

6.2.2. Получение нанопорошков

В настоящее время в качестве методов синтеза наночастиц используются:

- 1) методы плазменной переконденсации в атмосфере гелия или аргона;
- 2) химические методы восстановления в среде неполярных жидкостей;
- 3) разложение солей при нагревании в среде инертных газов;
- 4) лазерный импульсный метод, электроискровое диспергирование в различных средах;
- 5) различные виды золь-гель технологий и т. п.

Сообщается, что этими методами может быть достигнут средний размер частиц 4–5 нм. Естественно, что при такой величине частиц принципиальным фактором, ограничивающим возможность их применения, является нестабильность в термических полях, которая неизбежно приведет к аннигиляции структуры и полной или частичной деградации свойств. Однако сведения о размерах частиц, получаемых одинаковыми методами, весьма противоречивы: например, методом плазменной переконденсации получены частицы около 4–5, 80–100 и 280–300 нм. Методом электроискрового диспергирования получены частицы 10–50 нм, основная масса которых со временем коагулирует во вторичные агрегаты. Гораздо меньше изучены возможности более крупных и более технологичных порошков, получаемых с помощью метода электровзрывного распыления проводников (ЭВП). Этим относительно новым методом получают нанопорошки металлов. Первые работы по изучению процесса взрыва проволок Чейза, Муре и Левина относятся к 60-м годам прошлого столетия. В России исследования проводились В.А. Бурцевым, Н.В. Калинин, А.В. Лучинским. Развитие исследований в области получения порошковых материалов этим методом были проведены под руководством Г.А. Месяца и Ю.А. Котова. Диспергирование проводника (диаметр проволоки 0,1–1,0 мм) происходит при прохождении по нему мощного им-

пульса тока длительностью 10^{-5} – 10^{-7} с и плотностью 10^4 – 10^6 А/мм². Электрический взрыв проводника сопровождается генерацией ударных волн и создает возможность быстрого нагрева металла со скоростью более $1 \cdot 10^7$ К/с до температур более 10 000 К. На начальной стадии джоулев нагрев проводника сопровождается его линейным расширением с относительно небольшой скоростью 1–3 м/с. На стадии собственно взрыва, в результате прохождения импульса тока, металл перегревается выше температуры плавления. Расширение вещества проводника происходит со скоростью $5 \cdot 10^3$ м/с, и перегретый металл взрывообразно диспергирует. Давление и температура во фронте возникающей ударной волны достигают, соответственно, нескольких сотен МПа и порядка 10^4 К. В результате конденсации в потоке быстрорасширяющегося пара образуются частицы очень малых размеров. Регулируя условия взрыва, можно получать порошки с размером частиц от 50 нм до 100 мкм. Средний размер частиц коррелирует с плотностью тока и длительностью импульса тока. Установлено, что среднечисловой диаметр частиц и вид функции распределения частиц по размеру определяется удельным энергосодержанием подающего проводника (e), а точнее, величиной отношения e к энергии сублимации металла (e_c).

До настоящего времени считалось, что наибольшую производительность имеет метод импульсного лазерного облучения (2–3 г/мин). Производительность метода ЭВП гораздо выше всех известных методов получения нанодисперсных металлов и достигает 0,5 кг/час. Это является немаловажным фактором, определяющим возможность промышленного применения электровзрывных порошков. На рис. 6.18 в виде эскиза показана принципиальная схема работы установки по получению наноразмерного порошка металла методом электрического взрыва проводников.

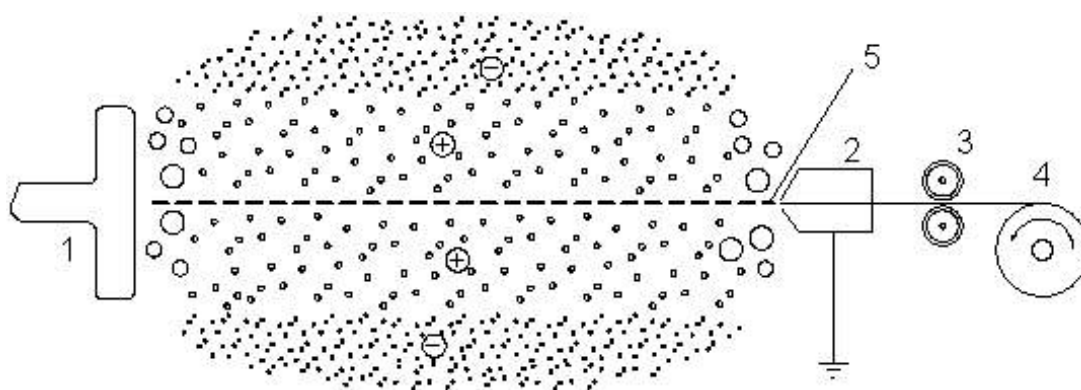


Рис. 6.18. Принципиальная схема установки электровзрывного распыления проводников [124]: 1 – высоковольтный электрод; 2 – заземление; 3 – устройство подачи проводника; 4 – бухта с проводником; 5 – ось взорванного проводника

С помощью метода ЭВП производят сверхтонкие порошки алюминия, железа, меди, никеля, титана, вольфрама, серебра и некоторых других металлов (взрыв в атмосфере инертного газа), а также их оксиды, карбиды и нитриды (в атмосфере кислорода, воздуха, органических жидкостей и смесей газов).

6.3. Физико-химические аспекты применения наноматериалов в твердофазовых процессах (в реакциях синтеза и спекания)

Изучение свойств дисперсных материалов, производимых в настоящее время, идет практически параллельно с исследованием их структуры в нанометровом диапазоне. К таким материалам, в частности, относятся порошки оксидов для производства керамики и металлические порошки, получаемые различными методами.

Многие авторы считают, что наноструктуры можно рассматривать в качестве особого фазового состояния вещества, так как при размерах, лежащих в диапазоне 10^{-9} – 10^{-7} м, все объекты находятся в состоянии, далеком от равновесия, и в них уже проявляются квантовомеханические эффекты. Свойства таких материалов обусловлены не только уменьшением отдельных размерных параметров, но и волновой природой процессов переноса и доминирующей ролью поверхности раздела. Установленным фактом является то, что многие фундаментальные свойства веществ, к которым в частности относится температура плавления, остаточный магнетизм, ширина запрещенной зоны в полупроводниках, оптические, тепловые, механические и другие свойства, начиная с некоторого предела, зависят от размера слагающих вещество частиц. Это связано с увеличением доли атомов на поверхности по сравнению с их общим количеством в индивидуальной частице. Очевидно, что умение управлять размером и формой наноструктур может дать широкие возможности в создании уникальных материалов. По мнению И.В. Тананаева, независимо от способа получения дисперсной системы, ее избыточная энергия определяется либо поверхностной энергией, либо образованием метастабильных растворов (в частности, повышением предельной растворимости инертных газов в малых частицах). И.Д. Морохов, Л.И. Трусов и С.П. Чижик еще в публикации 1977 г. подчеркивали, что неравновесность термодинамического состояния ультрадисперсных частиц объясняется не только резким возрастанием вклада поверхностной энергии в общий энергетический баланс, но и периодическим характером изменения их плотности. Частицы малых размеров испытывают лапласовское давление, и это вызывает уменьшение их объема (и межатомного расстояния) до 10 % (при размере 1–10 нм), в то же время шейки между частицами находятся под действием растяги-

вающего напряжения. Вместе с тем уже тогда было установлено, что при температуре ниже температуры рекристаллизации ультрадисперсные частицы могут быть достаточно стабильны.

Зависимость уровня свойств от размера частиц дает возможность регулировать свойства веществ, не изменяя их химической природы, а воздействуя только на фактор размерности и формы. Константа равновесия химической реакции в замкнутой системе определяется выражением

$$Kp = \exp(-DG^0 / RT), \quad (6.7)$$

где изменение потенциала Гиббса в стандартном состоянии равно:

$$\Delta G^0 = G_2^0 - G_1^0 = \sum_j \nu_j^1 G_{Bj}^0 - \sum_i \nu_i G_{Ai}^0. \quad (6.8)$$

Эта формула справедлива для равновесия по отношению к реакции $\sum_i \nu_i A_i \leftrightarrow \sum_j \nu_j^1 B_j$ при заданных давлении и температуре.

Если исходные вещества и продукты дисперсны, то изменение термодинамического потенциала будет выражено:

$$\Delta G = \Delta G^0 + \sum_j \nu_j^1 \Delta G_j^1 - \sum_i \nu_i \Delta G_i. \quad (6.9)$$

Суммирование в выражении (1.3) производится по дисперсным реагентам. В пересчете на одну дисперсную частицу из n атомов

$$dG = \alpha \sigma v^{2/3} n^{2/3}, \quad (6.10)$$

где α – коэффициент формы; σ – поверхностная энергия; v – объем одного атома.

Пусть реакция запрещена в стандартных условиях ($G_2^0 > G_1^0$), но если в дисперсной системе окажется, что

$$G_2^0 + \sum_j \nu_j^1 \Delta G_j^1 < G_1^0 + \sum_i \nu_i \Delta G_i, \quad (6.11)$$

то реакция становится возможной, а константа равновесия выражается формулой:

$$Kp = K_p^{(\infty)} \exp \left[\left(\sum_i \nu_i \Delta G_i - \sum_j \nu_j^1 \Delta G_j^1 \right) / RT \right]. \quad (6.12)$$

В случае более высокой дисперсности продуктов реакции, чем исходных реагентов, энтропийный фактор будет способствовать усилению смещения процесса в сторону образования продуктов, т. к. $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$.

Весьма актуальными являются исследования размерной зависимости диффузии в малых частицах, в результате которых установлена связь:

$$D_r = D \exp\left(\frac{\theta}{kT} \frac{\Delta T}{T_m}\right). \quad (6.13)$$

Коэффициент диффузии частицы радиуса $r - D_r$ зависит от изменения температуры плавления материала ΔT относительно T_m – температуры плавления материала в макрофазе. Поскольку при уменьшении размера частиц $\Delta T = T_m - T$ растет, то коэффициент диффузии также увеличивается и для размеров порядка 10 нм возрастает по сравнению с D макрофазы на несколько порядков.

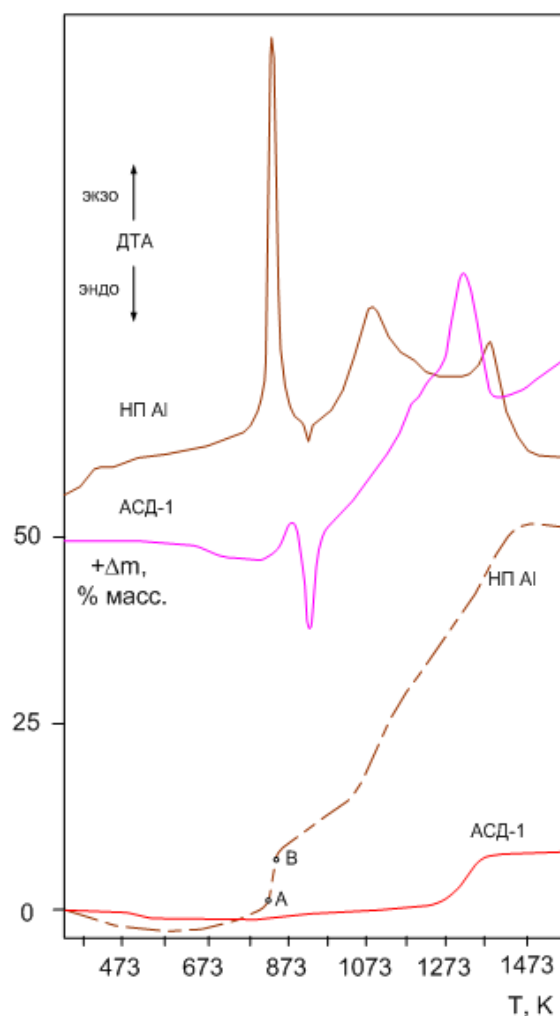


Рис. 6.19 Сравнительная термограмма промышленного (АСД-1) и наноразмерного (НП) порошков металлического алюминия. Нагрев проводился в воздушной среде

В числе свойств нанопорошков металлов, получаемых методом ЭВП, в отличие от других, в первую очередь следует отметить значительную энергонасыщенность и, вместе с тем, достаточно хорошую устойчивость к окислению в нормальных условиях при высокой дис-

перности ($S_{уд}$ от 5 до 20 м²/г). В табл. 6.2 представлены некоторые характеристики, дающие представление о соотношении активности порошков алюминия разного происхождения, в том числе: промышленные порошки АСД-1 и АСД-4, пудра РУ87 фирмы «Pechiney», образец СТПА-ИК получен методом испарения-конденсации в аргоне; порошки СТПА-1 и СТПА-4 получены с помощью электрического взрыва проводников на опытно-промышленном участке НИИВН Томского политехнического университета.

Таблица 6.2

Характеристики порошков металлического алюминия

Образец	$S_{уд}$ (БЭГ), м ² /г	Среднеповерхностный диаметр, a_s	Содержание металла, %	Насыпная плотность, г/см ³	Температура начала окисления $t_{н.о.}$, °С	Степень окисления до 660 °С, α , %	Степень окисления до 1000 °С, α , %	Скорость окисления, $V_{окс}$, мг/с
АСД-1	0,15	80,0	99,5	1,60	920	0,65	52,2	0,04 (920–950)
АСД-4	0,38	9,0	98,5	0,87	820	2,5	41,8	0,05 (920–950)
Пудра РУ87	5,91	Чешуйки 2...5мкм, толщин. 0,15 мкм	96,0	0,315	580	8,0	40,5	0,025 (580–650)
СТПА-ИК	11,00	0,20	86,0	0,21	555	39,9	69,3	0,125 (560–570)
Alex	12,10	0,18	94,0	-	548	39,4	45,0	0,05 (541–554)
СТПА-1	7,80	0,28	91,0	0,13	560	23,9	74,3	0,04 (565–590)
СТПА-4	16,00	0,13	89,0	0,11	540	50,1	78,6	0,05 (550–605)

Расчеты, проведенные авторами по данным ДТА, показывают, что при нагревании до 1000 °С на воздухе порошок электровзрывного производства (СТПА-4) в сравнении с другими образцами демонстрирует более высокую степень окисления. Температура начала окисления всех тонкодисперсных порошков (СТПА-ИК – СТПА-4) примерно одинакова: 540–560 °С.

Продукты окисления алюминия отличаются от исходного вещества не только химическим и фазовым составом, но и величиной площади удельной поверхности. При окислении происходит диспергирование вещества со значительным увеличением $S_{уд}$ (конкретные величины авторами не приводятся).

Отличительной особенностью нанодисперсных порошков металлов (Al, Ti, Zr) является их способность к прямому связыванию азота воздуха в процессе горения.

Процесс горения нанопорошка в среде воздуха может быть описан суммарной реакцией:

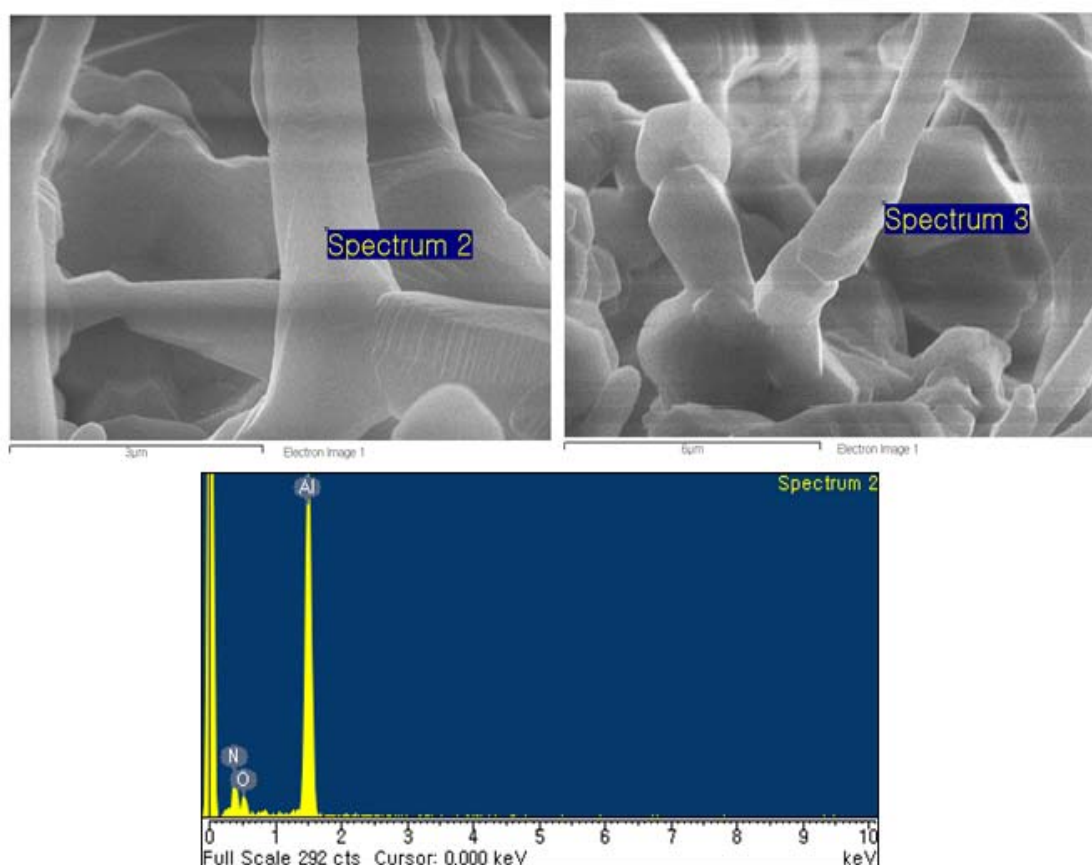
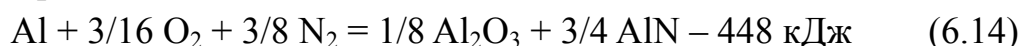


Рис. 6.20. Электронно-микроскопический снимок (JSM-840) и электронный спектр продуктов горения нанопорошка алюминия. Увеличение 20 000 и 10 000

На электронных микрофотографиях продукта горения нанопорошка алюминия в воздухе (рис. 6.21) хорошо видно, что нитевидные образования состоят из нитрида алюминия или его оксинитрида (AlN или AlON). Нитевидные кристаллы (вискеры) нитрида сложены плотноприлегающими шестигранными пластинками AlN.

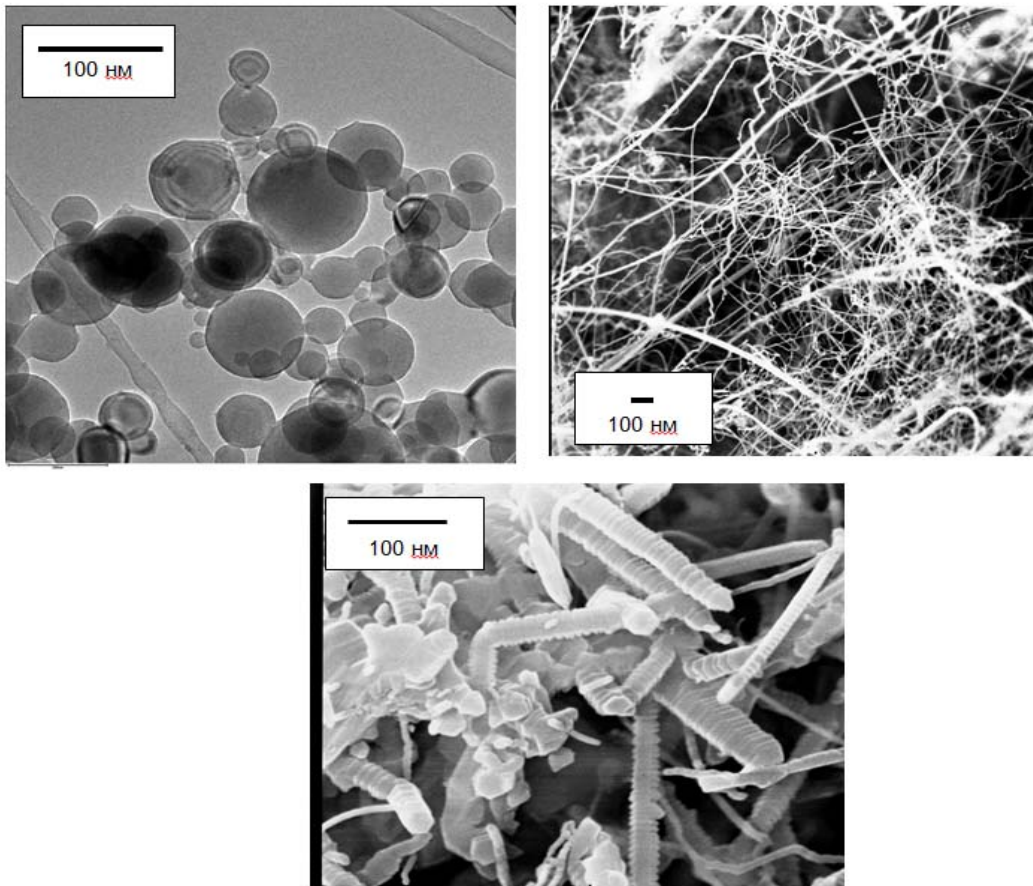


Рис. 6.21. Электронная микрофотография исходного порошка и продуктов горения

При горении материал дополнительно диспергируется, получающиеся вис커сы нитрида и частицы оксида могут быть сложены еще из более мелких фрагментов.

6.4. Нанотехнологии

Использование характерных особенностей веществ на расстояниях порядка нанометров создает дополнительные, совершенно новые возможности для создания технологических приемов, связанных с электроникой, материаловедением, химией, механикой и многими другими областями науки.

Под термином «**нанотехнология**» понимают создание и использование материалов, устройств и систем, структура которых регулируется в нанометровом масштабе, т. е. в диапазоне размеров атомов, молекул и надмолекулярных образований. Нанотехнологию можно определить и как набор технологий или методик, основанных на манипуляциях с отдельными атомами и молекулами (т. е. методик регулирования структуры и состава вещества) в масштабах 1–100 нм. Нанотехнология подра-

зумевают умение работать с такими объектами и создавать из них более крупные структуры, обладающие принципиально новой надмолекулярной организацией. Они характеризуются новыми физическими, химическими и биологическими свойствами и связанными с ними явлениями. В связи с этим возникли понятия нанонауки, нанотехнологии и наноинженерии (нанонаука занимается фундаментальными исследованиями свойств наноматериалов и явлений в нанометровом масштабе, нанотехнология – созданием наноструктур, наноинженерия – поиском эффективных методов их использования).

Всего за несколько последних лет разработаны сотни наноструктурированных продуктов конструкционного и функционального назначения и реализованы десятки способов их получения и серийного производства. Можно выделить несколько основных областей их применения: высокопрочные нанокристаллические и аморфные материалы, тонкопленочные и гетероструктурные компоненты микроэлектроники и оптоэлектроники следующего поколения, магнитомягкие и магнитотвердые материалы, нанопористые материалы для химической и нефтехимической промышленности (катализаторы, адсорбенты, молекулярные фильтры и сепараторы), интегрированные микроэлектромеханические устройства, негорючие нанокompозиты на полимерной основе, топливные элементы, электрические аккумуляторы и другие преобразователи энергии, биосовместимые ткани для трансплантации, лекарственные препараты.

6.4.1. Основные принципы создания объектов

В нанотехнологии существуют два подхода к обработке вещества и созданию планируемых изделий. Эти подходы принято условно называть технологиями «сверху–вниз» и «снизу–вверх».

Подход «сверху–вниз» основан на уменьшении размеров физических тел механической или иной обработкой, вплоть до получения объектов с ультрамикроскопическими, нанометровыми параметрами. В качестве простого примера можно указать некоторые полупроводниковые устройства, структура которых создается фотолитографической обработкой. При фотолитографии полупроводниковая заготовка подвергается обработке лазерным лучом, что позволяет получить в ней заранее спланированную конфигурацию схемы. Разрешающая способность (т. е. минимальный размер элементов изготавливаемой схемы) определяется при этом длиной волны лазерного излучения. В настоящее время самые короткие длины такого излучения позволяют осуществлять микрообработку с точностью до 100 нм, однако необходимо отметить, что эта технология является сложной и требует дорогого оборудования, вследствие чего она малоприменяема для организации крупномасштабного производства.

Идея технологии «снизу–вверх» заключается в том, что сборка создаваемой «конструкции» осуществляется непосредственно из элементов «низшего порядка» (атомов, молекул, структурных фрагментов биологических клеток и т. п.), располагаемых в требуемом порядке. Этот подход можно считать «обратным» по отношению к привычному методу миниатюризации «сверху–вниз», когда идет просто уменьшение размеров деталей.

Типичным примером подхода «снизу–вверх» может служить поштучная укладка атомов на кристаллической поверхности при помощи сканирующего туннельного микроскопа или других подобных установок. Метод позволяет наносить друг на друга не только отдельные атомы, но и слои атомов. В настоящее время описываемый подход характеризуется очень низкой эффективностью и производительностью, однако ему принадлежит будущее.

6.4.2. Методы получения наноструктур

Зондовое сканирование. Сканирующие зонды используются для получения наноразмерных граффити, упорядочивая атомы или молекулы на поверхностях с определенными структурами. Данная сборка материалов по одному атому делает реальной многолетнюю мечту химиков о получении чистых материалов.

В общем случае маленькие объекты (атомы или молекулы) можно двигать по поверхности, толкая их или поднимая с поверхности на сканирующий зонд и устанавливая на другое место. В обоих случаях сканирующий щуп действует как своеобразный универсальный экскаватор наномира. Если речь идет о толкании, экскаватор выступает просто как бульдозер. Если зонд работает по принципу «поднять–переставить», то это, скорее, башенный кран.

Сборка поверхности с помощью сканирующего зонда по существу очень элегантна, но есть два ограничения: она относительно дорогая и относительно медленная. Хотя достигнуты значительные успехи в построении машин, использующих сотни и даже тысячи зондов одновременно, создание структур с применением зондового сканирования все еще похоже на ручную сборку автомобилей или выдувание каждой электрической лампочки отдельно. Описанный метод может давать удивительные художественные результаты, но для удовлетворения массовых нужд он не подходит. Ниже приводится краткое описание разных методов нанотехнологий.

- **Литография**

Наноскопическая литография. Слово «литография» изначально обозначало создание объектов из камней. Литография – это изображение (обычно на бумаге), для получения которого вырезается узор на

камне, на него наносится слой чернил (краски), а затем данным камнем делается оттиск на бумаге.

Многие разновидности мелкомасштабной литографии работают примерно по описанной схеме. Существует несколько методов получения мелкомасштабных литографий. Одним из наиболее прямолинейных и элегантных является импринт-литография. Этот метод работает так же, как резиновая печать. На резиновой (в данном случае используется резиноподобный кремниево-кислородный полимер) поверхности вырезается узор, а затем поверхность «резинки» покрывается молекулярными чернилами. Затем чернила можно отпечатать на поверхности: металле, полимере, керамике или любой другой. Мелкомасштабная печать сложнее, но намного дешевле, и ее можно использовать для получения множества копий. Изначально печати работали в микронном масштабе (1000 нм), но недавние достижения принесли эту технологию и в наномир.

Перьевая нанолитография. Один из способов построения произвольных структур на поверхностях – это записать их точно так же, как записываются чернильные линии с помощью перьевой ручки. Чтобы сделать такие линии в наномасштабе, необходимо иметь наноручку. К счастью, зонды атомного микроскопа являются идеальными наноручками. Резервуар «чернил» (атомов или молекул) хранится на кончике сканирующего зонда, который передвигается по поверхности, оставляя за собой линии и узоры.

Перьевая нанолитография имеет несколько преимуществ: в качестве наночернил можно использовать почти все, что угодно, а писать можно практически на любой поверхности. Этот факт делает данный метод предпочтительным при создании новых и сложных структур в небольших объемах. Недостаток процесса – он очень медленный, в отличие от импринт-литографии.

Электронно-лучевая литография. Современная промышленная литография с помощью света ограничивается созданием элементов, не превышающих используемую длину волны. Несмотря на то, что данное ограничение можно обойти, используя свет с меньшей длиной волны, подобное решение может привести только к проблемам. Свет с меньшей длиной волны имеет большую энергию, так что могут возникнуть неприятные побочные эффекты, такие как сдувание элемента, который пытаются создать, непосредственно на поверхности (представьте, что поливаете садовые цветы из пожарного шланга).

Альтернативой является использование электронов вместо света. Электронно-лучевая литография может применяться при создании структур в наномасштабе, а также в современном производстве микроэлектроники.

Литография наносферами. Если шарики разместить настолько близко на плите, насколько это возможно, они сформируют плотную группу, и каждый шарик будет окружен шестью другими. Если данный массив окрасить распылением сверху, а затем убрать шарики с плиты, изображение будет выглядеть как набор нарисованных треугольных точек с вогнутыми краями. Представим, что шарики имеют наноскопические размеры, тогда такими же будут изображенные точки. Данный метод был назван литографией наносферами, и он имеет несколько преимуществ: можно использовать множество сортов плит (поверхностей) и красок (металлы, молекулы), кроме того, на треугольники можно накладывать несколько слоев краски (молекул). Важно отметить, что данный тип литографии в отличие от перьевой нанолитографии или сканирующих зондов является параллельным. На поверхность можно поместить множество наносфер и подготовить правильные массивы из большого числа (тысячи и больше) точек.

- **Самосборка**

Проблема большинства технологий при сборке наноструктур заключается в том, что они очень напоминают ручную работу. В любом случае мы пытаемся реализовать наши желания на очень маленьких объектах, манипулировать ими и настраивать их так, как нам этого хочется. Ну не великолепно бы было, если бы мы могли смешать химикаты и получить наноструктуры, просто позволив молекулам рассортировать самих себя?

Метод реализации именно такого сценария называется самосборкой. Принцип самосборки состоит в том, что молекулы стремятся перейти на самый нижний из доступных для них уровней энергии. Если этого можно добиться, соединившись с другими молекулами, молекулы соединяются. Если поможет переориентация их физических положений, молекулы переориентируются. На фундаментальном уровне это та же изначальная сила, которая приводит к скатыванию камня с горы. Не имеет значения, как поднимать, бросать, поворачивать, толкать или управлять камнем, он всегда будет пытаться скатиться по склону. Его движение можно заблокировать, но это требует активного вмешательства. В этом случае камень пытается минимизировать свою гравитационную энергию. Для молекулы это означает, что она пытается минимизировать другие типы энергии. Согласно закону Кулона это чаще всего силы, определяемые взаимодействием зарядов.

Силы, задействованные в самосборке, обычно слабее связывающих сил, удерживающих молекулы вместе. Они соответствуют более слабым аспектам кулоновского взаимодействия и применяются в природе по-

всеместно. Например, слабые взаимодействия, называемые водородной связью, связывают атом водорода в одной молекуле воды с атомом кислорода другой и не дают молекулам стать водяным паром при комнатной температуре. Водородные связи также помогают удерживать белки в определенной трехмерной структуре, что необходимо для выполнения их биологических функций.

Существуют и другие слабые взаимодействия, включая гидрофобные, позволяющие маслу (нефти) разливаться по поверхности воды. Мультиполярные взаимодействия возникают между структурами, каждая из которых не имеет полного заряда (так что это не похоже на электронное взаимодействие с другим электроном, которое является сильным кулоновским взаимодействием). Однако здесь наблюдается иное распределение заряда по двум взаимодействующим молекулам. Такие обычно слабые мультиполярные взаимодействия достаточно сильны для того, чтобы создавать очень сложные структуры.

При самосборке наноконструктор вводит определенные атомы или молекулы на поверхность или на ранее собранную наноструктуру. Затем молекулы выравнивают себя в определенных положениях, иногда формируя слабые связи, а иногда – сильные ковалентные связи, минимизируя общую энергию. Большим преимуществом такой сборки является возможность подготовки больших структур без необходимости настраивать отдельно конкретные наноструктуры (что приходится делать при построении нанообъектов с помощью атомного микроскопа и перьевой литографии). Самосборка почти наверняка станет предпочтительным методом создания больших наноструктурных массивов, таких как компьютерные запоминающие устройства и логические схемы.

Самосборка не ограничивается сферой электроники. Самособирающиеся структуры можно использовать для таких прикладных отраслей, как защита поверхности от коррозии или придание поверхности таких свойств, как скользкость, липкость, влажность или сухость. Так, поверхностный слой, собранный длинными сложными молекулами, делает стекло либо гидрофильным, либо гидрофобным.

Самосборка – это, пожалуй, самая важная из всех технологий нанопроизводства из-за ее универсальности, способности производить структуры на различных масштабах длины и низкой стоимости.

- **Наноскопическое выращивание кристаллов**

Разновидностью самосборки является выращивание кристаллов. Кристаллы, подобные соли, сделаны из ионов и называются ионными. Кристаллы, сделанные из атомов, называются атомными, а сделанные из молекул, – молекулярными. Таким образом, соль (хлорид натрия) – это ионный кристалл, а сахар (сахароза $C_{12}H_{22}O_{11}$) – это молекулярный кристалл.

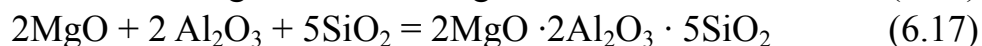
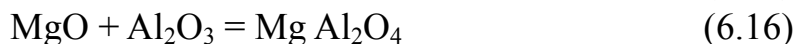
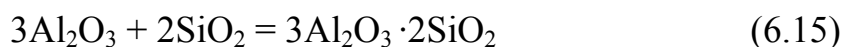
Выращивание кристаллов – это частично наука, частично искусство. Кристаллы можно выращивать из раствора, используя кристаллы-зародыши, что включает помещение небольшого кристалла в место, где есть больше составляющих его материалов (обычно это раствор), после чего этим компонентам разрешают имитировать схему маленького кристалла, или зародыша. Кремниевые блоки, используемые для создания микрочипов, создаются, или «выращиваются», именно таким образом. Разумно выбирая кристаллы-зародыши и условия роста, можно сделать так, чтобы кристаллы имели необычные формы.

Для сборки наноструктур используются некоторые совсем новые полумолекулярные компоновочные блоки. Двумя такими наноструктурами являются углеродные нанотрубки и наностержни, которые можно сделать из кремния, других полупроводников, металлов или даже диэлектриков. Данные наностержни производятся с использованием методов химии растворов, но затем они могут самособираться в большие наноразмерные структуры.

Например, изучен синтез порошков гидроксиапатита (ГА) осаждением из водных растворов солей в желатине. После термообработки при 900 °С для кристаллизации синтезированных рентгеноаморфных порошков получены нанокристаллические порошки ГА. Методами рентгеновской дифракции, малоуглового рентгеновского рассеяния и сканирующей электронной микроскопии установлено, что в растворе желатина кристаллизуется гидроксиапатит, имеющий после термообработки средний размер индивидуальных кристаллов 5–6 нм, которые объединены в агрегаты размером около 100 нм. Максимальное значение удельной поверхности – 48 м²/г. Немонотонность зависимости размера частиц от концентрации желатина в растворе объясняется изменением числа центров осаждения. Из ИК-спектров следует вхождение карбонатных групп в структуру гидроксиапатита в результате термического разложения желатина. Порошки могут быть использованы в системах локальной доставки лекарственных препаратов и для изготовления нанокристаллической керамики для медицинских имплантатов и матриц.

6.4.3. Применение нанопорошков в синтезе сложных оксидов

Термодинамический анализ реакций синтеза сложных оксидов в системе MgO–Al₂O₃–SiO₂ в присутствии добавок нанодисперсного алюминия показывает возможность влияния добавок нанодисперсного металла на термодинамику процессов синтеза муллита, кордиерита и шпинели:



Условия образования муллита являются предметом многих исследований. Выводы авторов часто различаются по расчетным термодинамическим параметрам и продолжают до сих пор уточняться в связи с коррекцией исходных данных, но общим является заключение о термодинамическом запрете реакции синтеза из оксидов до некоторых температур (от 671 до 1300 °С). Реакция образования муллита эндотермична при температурах до 1350 °С.

Зависимость энергии Гиббса каждой реакции от температуры была определена с помощью метода точного интегрирования. Энтальпия реакции образования сложных соединений из оксидов при нормальных условиях была рассчитана в соответствии с законом Гесса:

$$\Delta H_T^0 = \sum \nu_j \Delta H_{f,T}^0 - \sum \nu_i \Delta H_{f,T}^0, \quad (6.18)$$

где ΔH_T^0 – энтальпия реакции образования соединения из оксидов при температуре 298,15 К; ν – число молей веществ, участвующих в химической реакции (стехиометрический коэффициент); ν_i – исходных веществ; ν_j – продуктов реакции.

$\Delta H_{f,T}^0$ – энтальпия образования вещества, участвующего в реакции, из элементов.

Изменение теплового эффекта реакции с температурой рассчитывалось по уравнению:

$$\Delta H_T = \Delta a + \Delta b \frac{T^2}{2} - \Delta c T^{-1} + \Delta H_0, \quad (6.19)$$

которое в виде неопределенного интеграла получено из уравнения для вычисления теплового эффекта реакции в соответствии с законом Кирхгоффа:

$$\Delta H_T = \Delta H_{T_0} + \int_{T_0}^T C_p dT. \quad (6.20)$$

Постоянная интегрирования ΔH_0 уравнения (6.19) и изобарно-изотермический потенциал (ΔG_T) рассчитаны из уравнений (6.21) и (6.22):

$$\Delta H_0 = \Delta H_{298} - \Delta a \cdot 298,15 - \Delta b \frac{298,15^2}{2} + \Delta c (298,15)^{-1}, \quad (6.21)$$

$$\Delta G_T = \Delta H_0 - \Delta a T \ln T - \frac{\Delta b}{2} T^2 - \frac{\Delta c}{2} T^{-1} + IT, \quad (6.22)$$

где I – постоянная интегрирования уравнения (3.8) определена при условии:

$$\Delta G_T^0 = \Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0, \quad (6.23)$$

где Δa , Δb , Δc – коэффициенты уравнения температурной зависимости разности теплоемкостей реагирующих веществ и продуктов реакции.

$$\Delta C_p = \sum n \Delta C_{p_{\text{прод}}} - \sum n \Delta C_{p_{\text{исх}}} \quad (6.24)$$

Исходные данные [319, 321–323] для термодинамических расчетов представлены в табл.6.3 и 6.4.

Таблица 6.3

Исходные термодинамические характеристики

T, °K	Энтальпия образования соединений из элементов, ΔH_{298}^0 , кДж/моль					
	Al ₂ O ₃ α-фаза	MgO	SiO ₂ α-кварц	MgO·Al ₂ O ₃ шпинель	3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ муллит	2MgO·2Al ₂ O ₃ ·SiO ₂ кордиерит
298,15	1676,72	602,22	911,68	2297,55	6831,27	9114,66
298,15	Энергия Гиббса образования соединений из элементов, ΔG_{298}^0 , кДж/моль					
	1583,44	569,95	857,24	2172,70	6447,58	254,56
298,15	Энтропия соединений, S_T^0 , Дж/(моль·K)					
	50,95	26,70	41,87	80,64	254,56	407,37

При подстановке численных значений расчетное уравнение энергии Гиббса для реакции синтеза муллита из оксидов без добавок имеет вид:

$$\Delta G_T = 39771,43 + 30,58T \ln T - 12,41 \cdot 10^{-3} T^2 - 14,16 \cdot 10^5 T^{-1} - 230,27T. \quad (6.25)$$

Таблица 6.4

Коэффициенты уравнения теплоемкости

Соединение	$C_p = a + bT + cT^2$, Дж · моль ⁻¹ · K ⁻¹			Интервал температуры, K
	a	b · 10 ³	c · 10 ⁻⁵	
Al ₂ O ₃ (корунд)	122,679	6,6878	-50,237	500–1200
	107,572	16,569		1200–2327
SiO ₂ (α-кварц)	58,422	10,326	–	848–1200
MgO	45,816	9,029	-9,724	298–3100
3Al ₂ O ₃ · 2 SiO ₂	454,300	66,11	-122,38	1200–23270
2MgO · 2Al ₂ O ₃ · 5SiO ₂	601,785	107,947	-116,150	298–1300
MgO · Al ₂ O ₃	153,971	26,778	-40,920	298–1800

При анализе влияния добавок нанодисперсного алюминия на термодинамические параметры синтеза сложных оксидов исходили из предположения, что введение энергонасыщенных электровзрывных порошков сопровождается изменением изобарно-изотермического потенциала системы. В работах И.Д. Морохова (1979 г.) и Н.С. Лидоренко с соавторами (1981 г.) было показано, что размер частиц является активной термодинамической переменной, определяющей наряду с другими переменными состояние системы. Потенциал Гиббса высокодисперсного реагента может существенно отличаться от стандартных значений

массивного состояния. С уменьшением размера частиц существенно возрастает энергосодержание системы за счет увеличения поверхности, дефектности частиц и стабилизации высокоэнергетических фазовых состояний, присущих массивным образцам только при высокой температуре. Изменение изобарного потенциала с участием дисперсных реагентов может быть представлено в общем виде:

$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + \sum_j \nu_j \delta G_j - \sum_i \nu_i \delta G_i, \quad (6.26)$$

где второе и третье слагаемое представляют собой суммы потенциалов Гиббса, соответственно, продуктов и исходных веществ в мелкодисперсном состоянии. Поскольку реакции синтеза сложных оксидов сопровождаются практически растворением металлического компонента при его миграции вглубь массивного зерна оксида, то, по нашему мнению, возможно рассмотрение уравнения (3.12) с исключением второго слагаемого, подразумевающего наличие продукта в нанодисперсном состоянии. Тогда уравнение (3.12) может быть представлено следующим образом:

$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 - \sum_i \nu_i \delta G_i. \quad (6.27)$$

Оценка величины возможного энергетического сдвига (δG_i) при введении в систему нанодисперсного алюминия с учетом вышеизложенного может быть проведена по преобразованному уравнению, в общем виде представленному Н.С. Лидоренко с соавторами:

$$\delta G_i = \frac{2}{3} \frac{A}{N_A} \frac{\sigma_i F_i}{\rho_i V_i} - kT(C_R - C_\infty) = \frac{A}{\rho_i N_A} \cdot \frac{2\sigma}{R_i} - kT(C_R - C_\infty), \quad (6.28)$$

где A – атомная масса, F_i – поверхность, σ – поверхностное натяжение, ρ – плотность, N_A – число Авогадро, V_i – объем дисперсной частицы, R_i – радиус частицы, C_R – относительное число вакансий на атом в ультрадисперсной частице, C_∞ – концентрация вакансий в массиве, k – постоянная Больцмана, T – температура.

Для преобразования уравнения учитывались следующие факторы:

- при электрическом взрыве проводника дефектность кристаллической решетки алюминия меняется незначительно, в диапазоне e/e_c от 1,35 до 1,60 размер областей когерентного рассеяния даже несколько увеличивается,
- частица в момент формирования испытывает сжатие, в результате чего количество вакансий в ее структуре не отличается от массива, т. е. можно допустить равенство величин C_R и C_∞ .

Исходя из этого, для расчета термодинамических величин вся избыточная запасенная энергия с некоторым допущением может быть отнесена к энергии поверхности. В уравнении (3.14) эта величина замещает поверх-

ностное натяжение. Это можно считать допустимым, поскольку само понятие «поверхностное натяжение вещества в твердом состоянии» является спорным. Многие авторы считают, что оно в принципе отсутствует, так как при переходе из жидкого в твердое состояние устанавливается равновесие между поверхностными, приповерхностными слоями и объемом частиц.

За счет различия удельных мольных объемов металлов и оксидов может наблюдаться сжатие или растяжение внутри частиц (критерий Бэдворса-Пиллинга), но вклад этого эффекта в запасенную энергию незначителен. Наиболее вероятным можно считать связь избыточной энергии электровзрывных частиц с образованием двойного электрического слоя. В малых металлических частицах в момент взрыва проводника образуется двойной электрический слой, имеющий значительную псевдоемкость, с которой связана запасенная энергия до 80 кДж/моль. Анализ работ, посвященных изучению физико-химических свойств ультрадисперсных порошков, показывает, что относительный вклад других энергетических состояний (дефектность объемной структуры, критерий Бэдворса-Пиллинга и др.) в запасенную энергию малых частиц электровзрывного происхождения невелик. Во многих экспериментах (изучение процессов окисления-восстановления, взаимодействия с водой, с кислородом, при спекании порошков и др.) запасенная энергия выделяется как дополнительная к энергии химической реакции. Поэтому для расчетов по уравнению (6.29) в настоящей работе использовано значение запасенной энергии (определена экспериментально растворной калориметрией) вместо поверхностного натяжения. В результате получено выражение:

$$\delta G_i = \frac{A}{\rho_i N_A} \cdot \frac{2\sigma}{R_i} = \frac{A}{\rho_i N_A} \cdot \frac{2E_i}{R_i}, \quad (6.29)$$

где E_i – поверхностная энергия (избыточная энергия, отнесенная к единице поверхности порошка).

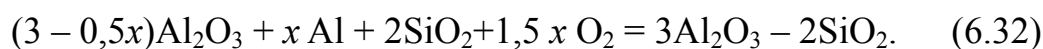
При обозначении величины избыточной энергии как $E_{изб}$ (Дж/моль), $E_i = E_{изб}/(A \cdot S_{уд})$, уравнение (6.29) принимает вид:

$$\delta G_T = \frac{2E_{изб}}{\rho_{Al} R_i S_{уд} N_A} [\text{Дж/ат}], \text{ или } \delta G = \frac{2E_{изб}}{\rho_{Al} R_i S_{уд}} [\text{Дж/моль}], \quad (6.30)$$

а изменение изобарного потенциала реакции с участием нанодисперсного алюминия в общем виде может быть представлено следующим образом:

$$\Delta G_T = \Delta H_0 - \Delta a T \ln T - \frac{\Delta b}{2} T^2 - \frac{\Delta c}{2} T^{-1} + IT - \nu_d \frac{2E_{изб}}{\rho_{Al} R S_{уд}}, \quad (6.31)$$

где ν_d – мольная доля добавки в реакции:



Для подстановки в уравнение (6.30) $v_d = x/\Sigma v_i$.

С помощью выведенного уравнения (6.31) зависимости изменения энергии Гиббса от температуры и избыточной (запасенной) энергии рассчитаны соответствующие значения ΔG_T для реакций синтеза муллита, шпинели и кордиерита. При введении нанопорошка в шихту для синтеза муллита в количестве от 1 до 5 мас. % с учетом его последующего окисления до высшего оксида мольная доля v_d изменяется от 0,031 до 0,146.

Уровень избыточной энергии в диапазоне среднеповерхностного размера частиц металла от 65 до 100 нм колеблется в пределах от 50 до 80 кДж/моль. Расчет возможного энергетического сдвига по уравнению (6.30) дает следующие величины: при $E_{изб} = 50$ кДж/моль ($E_i = 116$ Дж/м²), $d_{cp} = 80$ нм и $S_{уд} = 16$ м²/г, $\delta G = 4,756 \cdot 10^{-20}$ Дж/атом или 28,68 кДж/моль. Порошок, имеющий наиболее высокий замеренный уровень запасенной энергии ($E_{изб} = 80$ кДж/моль, или $E_i = 185,19$ Дж/м²), привносит в расчет изобарно-изотермического потенциала реакций энергетический сдвиг в размере 55,0687 кДж/моль. Подстановка количественных данных в уравнение для расчета энергии Гиббса реакции синтеза муллита приводит к следующему виду уравнения:

$$\Delta G_T^0 = 39771,426 + 30,581T \ln T - 12,412 \cdot 10^{-3} T^2 - 14,166 \cdot 10^5 T^{-1} - 230,265T - v_d \frac{2E_{изб}}{\rho_{Al} R_i S_{уд}}. \quad (6.33)$$

Как видно из расчетных данных, представленных в табл. 6.5 и на рис. 6.22 и 6.23, зависимости ΔG_T от температуры имеют практически прямолинейный характер, температурная ось пересекается при синтезе без добавок в точке 1560 К (1287 °С). Активирующие добавки нанодисперсного алюминия вводились в шихту для синтеза в количестве от 0,5 до 5 мас. %. Для упрощения анализа термодинамических величин и наглядности представляемых данных расчеты были выполнены для крайних значений содержаний добавок 1 и 5 мас. %. Введение в качестве активирующей добавки нанодисперсного алюминия (1 % мас.), характеризуемого уровнем запасенной энергии в количестве 50 кДж/моль, снижает расчетную температуру пересечения зависимости $\Delta G_T = f(T)$ с нулевой ординатой до 1532 К (1259 °С) при среднеповерхностном диаметре частиц 100 нм и до 1492 К (1220 °С) при $d_{cp} = 80$ нм. Увеличение количества вводимого нанодисперсного порошка до 5 мас. % сдвигает точку пересечения зависимости энергии Гиббса с ординатой до 1240 К или 967 °С. В этом случае расчетное снижение температуры термодинамического запрещения синтеза муллита составляет 320 °С. Наибольшее фиксируемое значение избыточной запасенной энергии порошка ($E_{изб} = 80$ кДж/моль) может привести к снижению температуры измене-

ния знака термодинамического потенциала до 1430 К или 1157 °С (1 %, $d_{cp} = 67$ нм) и до 947 К или 674 °С (5 %, $d_{cp} = 67$ нм). Таким образом, максимальное расчетное изменение температуры пересечения зависимости $\Delta G_T = f(T)$ с нулевой ординатой – 613 °С (от 1560 до 947 К) при среднесплошном диаметре частиц 66,5 нм и содержании добавки 5 мас. %.

Таблица 6.5

Расчетные значения энергии Гиббса для реакции образования муллита из оксидов в присутствии добавок нанодисперсного алюминия

Температура синтеза, К	Энергия Гиббса ΔG^0 образования муллита из оксидов, Дж/моль				
	Без добавок	1 % Al, $E = 50$ кДж/моль	5 % Al, $E = 50$ кДж/моль	1 % Al, $E = 80$ кДж/моль	5 % Al, $E = 80$ кДж/моль
298,15	17212,56	16323,48	13025,28	15505,47	9172,705
400	15428,12	14539,04	11240,84	13721,03	7388,267
600	12157,89	11268,81	7970,613	10450,8	4118,038
800	9382,747	8493,667	5195,467	7675,655	1342,892
1000	6923,94	6034,86	2736,66	5216,848	-1115,91
1200	4585,655	3696,575	398,3753	2878,563	-3454,2
1300	3411,246	2522,166	-776,034	1704,153	-4628,61
1400	2211,095	1322,015	-1976,19	504,0024	-5828,76
1500	970,9483	81,86832	-3216,33	-736,144	-7068,91
1600	-321,845	-1210,93	-4509,13	-2028,94	-8361,7
1700	-1678,57	-2567,65	-5865,85	-3385,66	-9718,42
1800	-3109,32	-3998,4	-7296,6	-4816,42	-11149,2

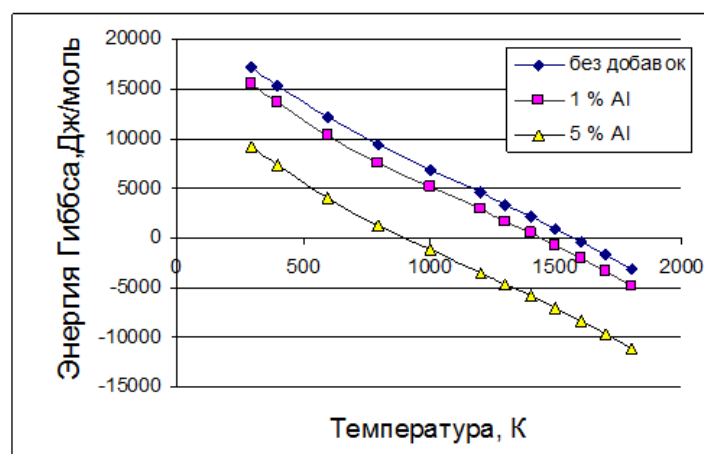


Рис. 6.22. Зависимость ΔG_T реакции образования муллита из оксидов от температуры и количества введенной активирующей добавки алюминия в интервале 400–1800 К. Величина запасенной энергии алюминиевого порошка 80 кДж/моль

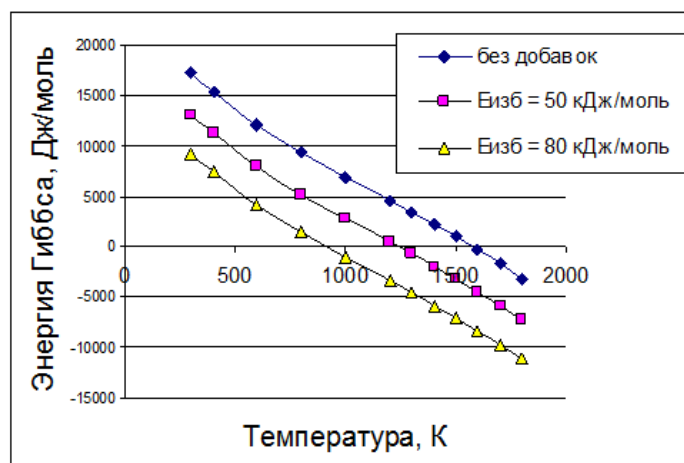


Рис. 6.23. Изменение ΔG_T реакции образования муллита из оксидов в зависимости от температуры и запасенной энергии электровзрывного порошка алюминия, введенного в шихту в количестве 5 мас. %.

Для оценки вероятности протекания реакции синтеза муллита в указанных условиях могут быть использованы аппроксимационные функции, показанные в табл. 6.6.

Реакция синтеза шпинели (6.16) при замене части оксида алюминия нанодисперсным металлом с учетом сохранения стехиометрии:

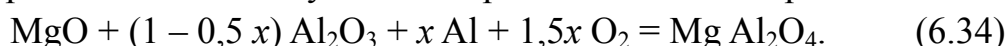


Таблица 6.6

Аппроксимационные зависимости изменения энергии Гиббса для реакции образования муллита из оксидов в присутствии добавок нанодисперсного порошка алюминия

Исходные данные			Вид аппроксимационной функции $\Delta G = f(T)$, Дж/моль	
Избыточная энергия добавки, кДж/моль	Средне-поверхностный размер частиц, нм	Количество добавки мас %/моль, доля	Линейное уравнение	Полиномиальное уравнение
		Шихта без добавок	$20433 - 13,091 T$	$12 \cdot 10^{-4} T^2 - 15,524 T + 21\,413$
16	100	$\frac{1,00}{0,031}$	$20071 - 13,091 T$	$12 \cdot 10^{-4} T^2 - 15,521 T + 21051$
50	80	$\frac{1,00}{0,031}$	$19544 - 13,091 T$	$12 \cdot 10^{-4} T^2 - 15,521 T + 20524$
50	80	$\frac{5,00}{0,146}$	$16245 - 13,091 T$	$12 \cdot 10^{-4} T^2 - 15,521 T + 17225$
80	67	$\frac{1,00}{0,031}$	$18725 - 13,091 T$	$12 \cdot 10^{-4} T^2 - 5,521 T + 19706$
80	67	$\frac{5,00}{0,146}$	$12393 - 13,091 T$	$12 \cdot 10^{-4} T^2 - 5,521 T + 13373$

В этом случае коэффициент ν_d уравнения (6.33) при введении в шихту от 1 до 5 мас. % алюминия будет изменяться в пределах от 0,0257 до 0,1233.

Для расчета изменения термодинамического потенциала реакции синтеза шпинели, так же как и в случае синтеза муллита, с учетом исходных данных (табл. 6.4 и 6.5) и уравнения (6.31) выведена зависимость (6.35):

$$\Delta G_T = -12449,8 - 0,583T \ln T - 0,589 \cdot 10^{-3} T^2 - 9,521 \cdot 10^5 T^{-1} - 9,573T - \nu_d \delta G_i. \quad (6.35)$$

Таблица 6.6

Зависимость изменения изобарно-изотермического потенциала для реакции образования алюмомагнезиальной шпинели из оксидов

Температура синтеза, К	ΔG_T образования шпинели из оксидов, Дж/моль			
	Без добавок	5 % Al, $E = 50$ кДж/моль	1 % Al, $E = 80$ кДж/моль	5 % Al, $E = 80$ кДж/моль
298,15	-19540	-23076,2	-20971,8	-26329,8
400	-20150,7	-23686,9	-21582,5	-26940,5
600	-22230,2	-25766,5	-23662	-29020,1
800	-24793,2	-28329,4	-26224,9	-31583
1000	-27591,4	-31127,6	-29023,1	-34381,2
1200	-30539,5	-34075,8	-31971,3	-37329,4
1300	-32057,1	-35593,3	-33488,9	-38846,9
1400	-33599,7	-37135,9	-35031,4	-40389,5
1500	-35165,1	-38701,4	-36596,9	-41955
1600	-36752	-40288,2	-38183,7	-43541,8
1700	-38358,9	-41895,1	-39790,6	-45148,7
1800	-39984,9	-43521,1	-41416,6	-46774,7

Ниже приведены аппроксимирующие функции, описывающие изменение термодинамического потенциала реакции синтеза алюмомагнезиальной шпинели.

- В шихтах без добавок:

$$\Delta G_T = -25 \cdot 10^{-4} T^2 + 8,7096 T - 16397. \quad (6.36)$$

При введении нанодисперсного алюминия с величиной запасенной энергии в размере 50 кДж/моль:

- 1 мас. % добавки: $\Delta G_T = -25 \cdot 10^{-4} T^2 + 8,7096 T - 17143,$ (6.37)

- 5 мас. % добавки: $\Delta G_T = -25 \cdot 10^{-4} T^2 + 8,7096 T - 19933$. (6.38)

Если запасенная энергия введенной добавки повышается до 80 кДж/моль, то уравнения принимают вид:

- 1 мас. %: $\Delta G_T = -25 \cdot 10^{-4} T^2 + 8,7096 T - 17829$, (6.39)

- 5 мас. % добавки: $\Delta G_T = -25 \cdot 10^{-4} T^2 + 8,7096 T - 23187$. (6.40)

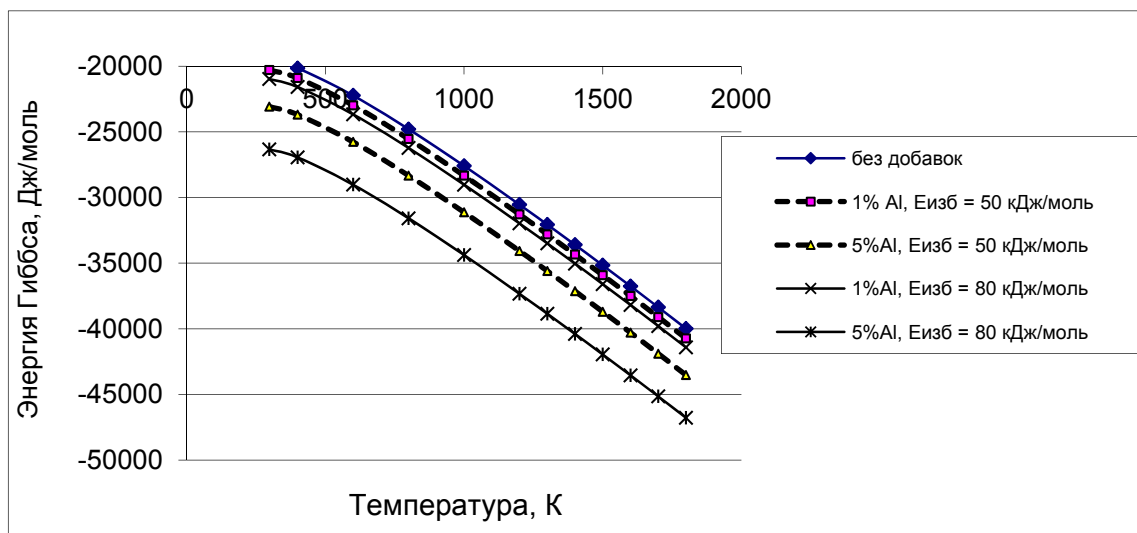
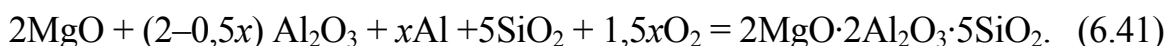


Рис. 6.24. Зависимость ΔG_T реакции образования алюмомagneзиальной шпинели из оксидов от температуры и запасенной энергии добавок порошка нанодисперсного алюминия

Аналогичным образом были рассчитаны термодинамические параметры синтеза кордиерита по реакции:



Результаты расчетов изобарно-изотермического потенциала по уравнению (6.43) представлены в табл. 6.7.

$$\Delta G_T = -63575,683 - 2,899 T \ln T - 2,561 \cdot 10^{-3} T^2 + 20,79 \cdot 10^5 T^{-1} + 1,6114 \cdot T - v_d \delta G_i. \quad (6.42)$$

Реакция синтеза кордиерита по сравнению с процессами синтеза шпинели и муллита характеризуется наиболее отрицательной величиной изобарно-изотермического потенциала, поэтому при близких содержаниях добавок получаемый энергетический сдвиг относительно меньше и в расчетах представлен только для максимальной избыточной энергии нанодисперсного порошка металла (табл. 6.7).

Таблица 6.7

Результаты расчета энергии Гиббса реакции синтеза кордиерита из оксидов

Температура синтеза, К	ΔG_T , Дж/моль при температуре, К		
	Без добавок	1 % Al, $E = 80$ кДж/моль	5 % Al, $E = 80$ кДж/моль
400	-61274,5	-62596,1	-67513,6
600	-65091	-66412,6	-71330,2
800	-71192,4	-72514,1	-77431,6
1000	-76829,5	-78151,1	-83068,6
1200	-82471,4	-83793	-88710,5
1300	-88261,6	-89583,2	-94500,7
1400	-91230,9	-92552,5	-97470,1
1500	-94254,7	-95576,3	-100494
1600	-97335,2	-98656,9	-103574
1700	-100474	-101796	-106713
1800	-103672	-104993	-109911

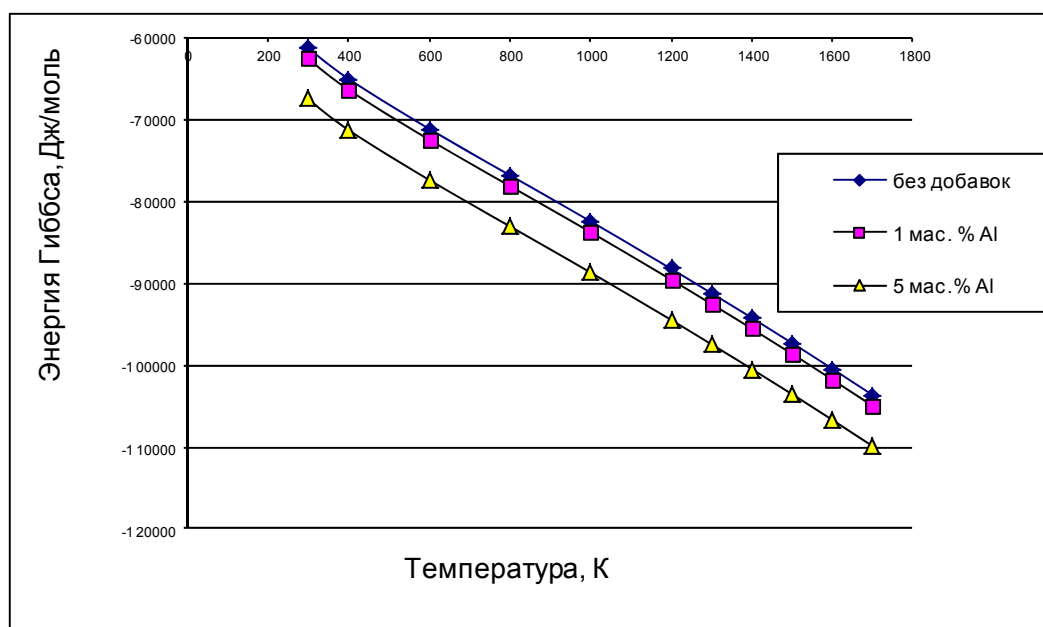


Рис. 6.25. Зависимость ΔG_T реакции образования кордиерита из оксидов от температуры и количества введенных в шихту активирующих добавок нанодисперсного алюминия в интервале 400–1700 К (величина избыточной запасенной энергии 80 кДж/моль)

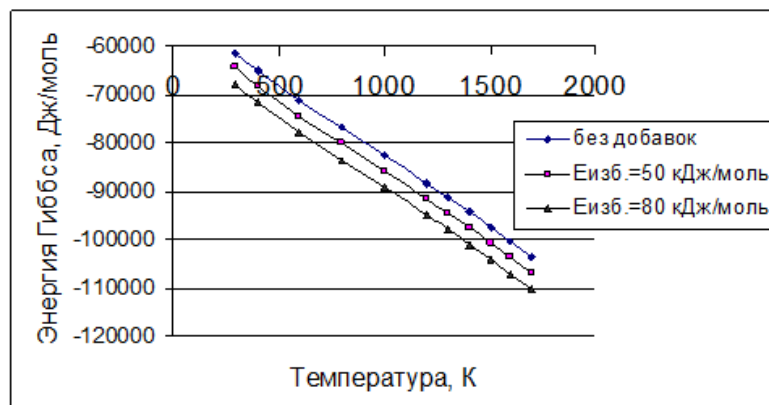


Рис. 6.26. Зависимость ΔG_T реакции образования кордиерита из оксидов от температуры и запасенной энергии добавок нанодисперсного алюминия в интервале 400–1800 К

Сравнительный анализ показывает, что введение ультрадисперсного реагента в той или иной мере увеличивает вероятность протекания каждого из рассматриваемых процессов (рис. 6.27, 6.28).

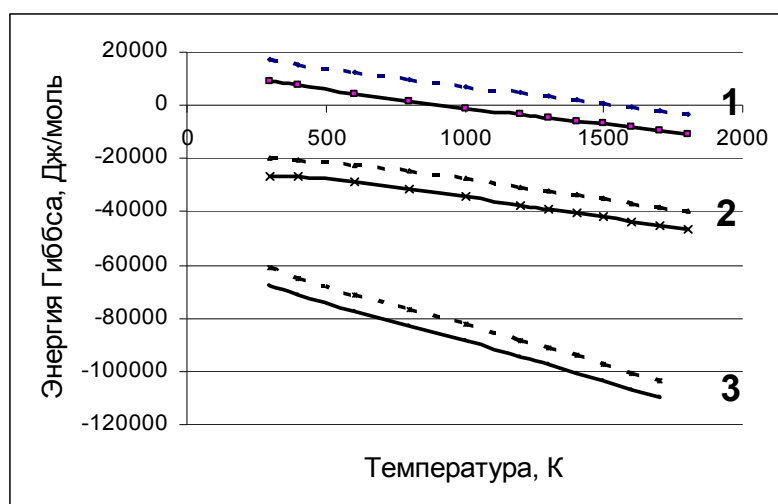


Рис. 6.27 Зависимости $\Delta G = f(T)$ процессов синтеза сложных оксидов (1 – муллит, 2 – алюмомагнезиальная шпинель, 3 – кордиерит). Пунктирные линии – синтез в шихтах без добавок, сплошные – с добавками нанодисперсного металла (5 мас. %, $E_{изб} = 80$ кДж/моль)

В наибольшей степени влияние активного ультрадисперсного компонента на величину ΔG_T проявляется в процессе синтеза муллита, затем – шпинели и кордиерита. Это прослеживается как при расчете абсолютного значения изменения энергии Гиббса реакций $|\Delta G_{T\text{ с доб}} - \Delta G_{T\text{ без доб}}|$ (рис. 6.28), так и при расчете его относительного вклада в энергетику процесса (рис. 6.29).

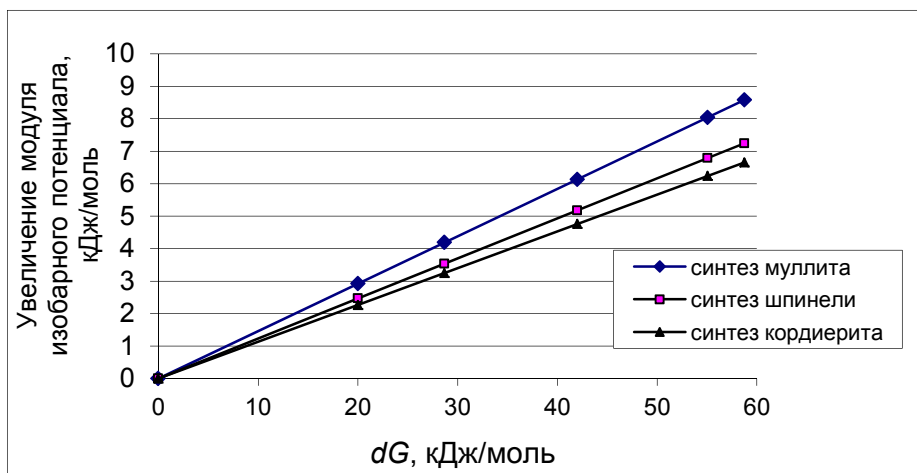


Рис. 6.28. Увеличение вероятности синтеза сложных оксидов в зависимости от величины энергетического сдвига $\delta G = f(E_{\text{изб}}, R_{\text{доб}})$

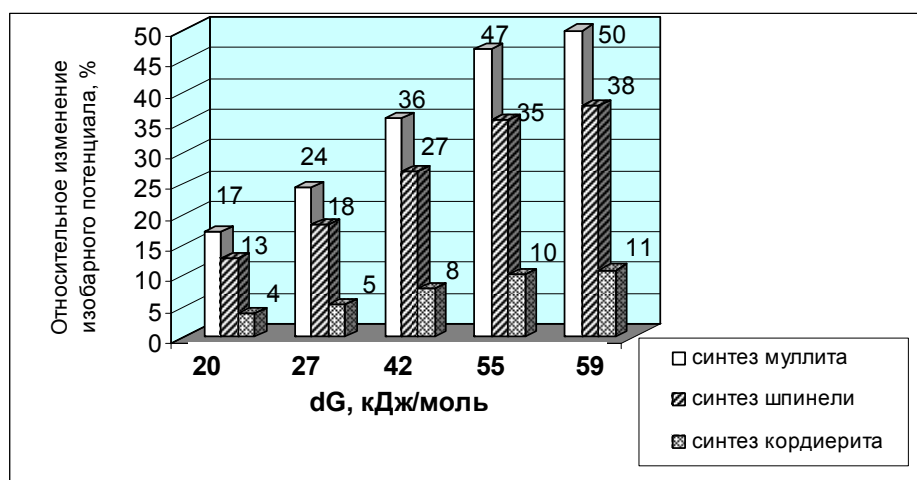


Рис. 6.29. Относительное изменение изобарно-изотермического потенциала процесса в зависимости от величины δG . Примечание: по оси ординат отложена величина: $|DG_{T \text{ с доб}} - DG_{T \text{ без доб}}| \cdot 100 / DG_T^0$

Данные на рис. 6.28 и 6.29 приведены в зависимости от величины энергетического сдвига δG , который, в свою очередь, непосредственно связан с величиной запасенной энергии взрывного металлического порошка.

На практике значения результативности активирования процессов синтеза соединений, выражающиеся в увеличении выхода продуктов реакций, более близки, чем это следует из гистограмм на рис. 6.29. Наиболее результативным является активирование процесса синтеза шпинели. Сопоставляя это с последовательностью, вытекающей из расчетных термодинамических данных, можно сделать вывод, что увеличение выхода шпинели и кордиерита обусловлено не только термодинамическим фактором.

Таблица 6.8

Изменение энергии Гиббса в результате образования соединений из оксидов с добавками нанопорошка алюминия

Соединение	ΔG_T , кДж/моль при T , К в шихтах без добавок с добавками нанопорошка алюминия							
	400	600	800	1000	1200	1400	1600	1800
$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ муллит	15,4 7,4	12,2 4,1	9,4 1,3	6,9 -1,1	4,6 -3,5	2,2 -5,8	-3,2 -8,4	-3,1 -11,1
$MgAl_2O_4$ шпинель	-20,2 -26,9	-22,2 -29,0	-24,8 -31,6	-27,6 -34,4	-30,5 -37,3	-33,6 -40,4	-36,82 -43,5	-39,9 -46,8
$2MgO \cdot Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ кордиерит	-61,3 -67,5	-65,1 -71,3	-71,2 -77,4	-76,8 -83,1	-82,5 -88,7	-91,2 -97,5	-97,3 -103,6	-103,7 -109,9

Реакции образования кордиерита соответствует наиболее отрицательное значение энергии Гиббса и большое значение энтропии, способствующее быстрому уменьшению значения ΔG_T с температурой. Однако на практике ввиду сложности строения кордиерита синтез его затруднен. А увеличение выхода продукта при активировании электровзрывным алюминием сравнимо с активированием процесса шпинели и муллита. Муллит активируется сложнее всего, вероятно из-за высокой температуры синтеза.

В уменьшение температурного порога реакций и увеличение выхода продукта вносит свой вклад изменение кинетики процесса синтеза. При этом наиболее вероятным является активирование процесса за счет миграции металла вглубь зерна и агрегатов зерен оксида. Процесс визуально наблюдается по перемещению темной границы перемещающегося металла при его термообработке в контакте с поликристаллическим оксидным блоком.

Таким образом, термодинамический анализ химических реакций в системе $MgO-Al_2O_3-SiO_2$, проведенный с помощью предложенной зависимости энергии Гиббса от величины запасенной энергии нанодисперсного электровзрывного компонента (3.16), показывает, что вероятность реакций синтеза в этой системе при введении данной добавки существенно повышается. Расчетная величина увеличения модуля отрицательного значения ΔG_T в диапазоне запасенной энергии электровзрывных частиц от 16 до 80 кДж/моль составляет 4–11 % в реакции синтеза кордиерита, 13–38 % при синтезе шпинели и 17–50 % в реакции синтеза муллита. Расчетная температура изменения знака изобарно-изотермического потенциала, т. е. достижение температурной области термодинамической возможности процесса синтеза муллита, при содержании добавок, традиционно применяемых в технологии (1–5 мас. %), составляет 1157–674 °С.

Уникальные по своим механическим и теплофизическим свойствам материалы на основе муллита ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) находят все более широкое применение как в качестве огнеупоров, так и изделий технической керамики. При этом муллит может быть основной и единственной фазой материала или успешно сочетаться с оксидными или металлическими ингредиентами.

Нанодисперсные порошки металлов, в силу повышенной реакционной способности, могут использоваться не только как компоненты металлокерамической композиции, но и как активный компонент шихты, участвующий в твердофазовом процессе синтеза новых фаз. Термообработка шихт, содержащих нанодисперсный алюминий, в окислительной атмосфере сопровождается рядом последовательно протекающих реакций, из которых наиболее важными являются реакции окисления металла и реакция муллитообразования.

Синтез муллита с добавками нанодисперсного алюминия (0,2–5 мас. %) проводился при термообработке двух разных по составу шихт: 1 – на основе чистых оксидов алюминия и кремния и 2 – на основе природных минералов (каолинит с подшихтовкой оксидом алюминия). Содержание синтезируемой фазы муллита оценивалось рентгенографически по рефлексу (110) с межплоскостным расстоянием 0,540 нм.

Активирование реакции муллитообразования проводилось добавками ультрадисперсного алюминия со среднечисловым размером частиц 80 нм. Алюминий вводился в количестве 0,2–5 мас. %. Соотношение компонентов в смесях соответствовало стехиометрии муллита. При введении металла учитывалось его последующее окисление до Al_2O_3 . Образцы формовались полусухим прессованием при удельном давлении 50 МПа и подвергались термообработке на воздухе. Нагрев производился с постоянной скоростью 1,5 градуса в минуту до 1000 °С, затем до достижения заданной температуры скорость нагрева увеличивалась до 200 градусов в час. Выдержка при конечной температуре составляла от 30 минут до 5 часов. Добавки наноразмерного порошка алюминия в количестве от 0,75 % (шихта на основе каолина) до 3,0 % мас. (шихты на основе чистых оксидов) активируют синтез и кристаллизацию муллита, начиная с температуры 1300 °С, и способствуют увеличению стабильности кристаллической структуры огнеупора в среде, содержащей летучие фториды.

Как следствие увеличения количества кристаллической фазы муллита можно прогнозировать повышение термостойкости огнеупорных материалов на основе каолинитов при применении активирующей добавки нанодисперсного порошка алюминия.

Термообработка шихт, содержащих нанодисперсный порошок алюминия, в окислительной атмосфере сопровождается рядом последовательно протекающих реакций, из которых наиболее важными являются реакции окисления металла и образования из оксидов соединений, таких как муллит, алюмомагнезиальная шпинель и кордиерит. Эти соединения синтезировались из шихт, содержащих: а) минеральные компоненты, такие как каолин, тальк, глины; б) оксиды. Интенсифицирование синтеза проводилось добавками нанодисперсного порошка алюминия в количестве от 0,2 до 5 мас. %. Соотношение компонентов в смесях соответствовало стехиометрическому составу соединений. При введении металла учитывалось его последующее окисление до Al_2O_3 . Синтез проводился в брикетах, оформленных полусухим прессованием с минимальным количеством временной связки и без связки. Для уточнения механизма активирования был проведен эксперимент с увлажнением шихт (пластическое формование из водосодержащих шихт).

Прежде всего, было выяснено влияние давления прессования на эффективность действия добавок металла, так как возможность образования отдельных участков неполного окисления металла зависит не только от степени гомогенизации шихты, но и от сопротивления слоя материала диффузии кислорода вглубь прессовки. Поскольку механизм действия металлической добавки, по всей вероятности, включает стадию превращения металла в оксид, то интенсивность синтеза должна быть чувствительна к степени уплотнения шихты. Эксперименты были проведены с изменением удельного давления прессования от 50 до 300 МПа. Полученные результаты для части образцов отражены на рис. 6.30. Общая закономерность влияния давления прессования на синтез активированных систем заключается в корреляции влияния давления и количества вводимого алюминия вплоть до 1,5 % добавки.

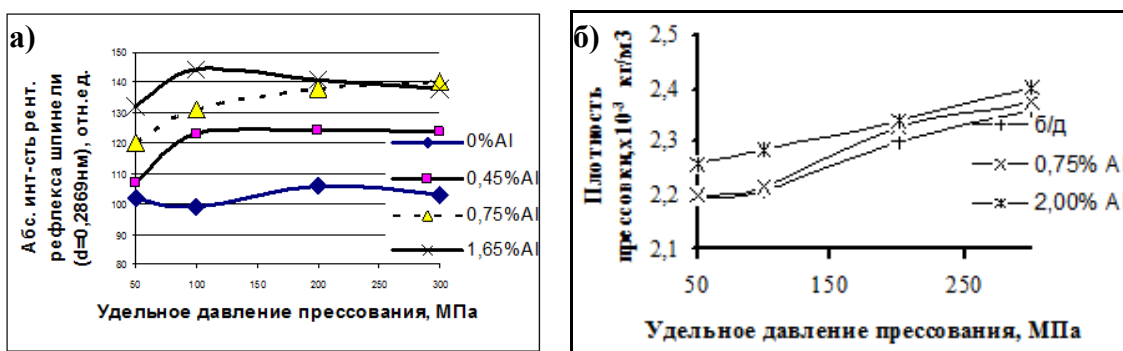


Рис. 6.30. Влияние удельного давления прессования на выход шпинели (а) и плотность прессовок (б) в шихтах с добавками ультрадисперсного алюминия (температура обжига 1200 °С, выдержка при конечной температуре 1 ч)

В этом диапазоне выход шпинели возрастает одновременно с увеличением давления и содержания добавки. Но введение порошка алюминия выше оптимального содержания приводит к снижению количества синтезируемой фазы с повышением давления прессования. Это объясняется сложением двух эффектов: с повышением давления прессования увеличивается поверхность контакта реагирующих компонентов, и, одновременно, затрудняется диффузия кислорода вглубь образца. Первый приводит к увеличению количества синтезируемой фазы, второй – к ее уменьшению. Действие первого фактора распространяется одинаково на все составы, поскольку отражает в основном взаимодействие между макрокомпонентами. Металлический алюминий при этом способствует увеличению плотности прессовки (рис. 6.30, б) и, соответственно, увеличению количества контактов между частицами. Влияние фактора затруднения диффузии тем заметнее, чем больше содержание в исходной шихте металлического компонента, так как, благодаря высокой химической активности нанодисперсного электровзрывного металла, для окисления его малого количества достаточно адсорбированного оксидами кислорода.

Экспериментально установлено, что увеличение давления прессования исходной шихты в диапазоне 50–300 МПа приводит к некоторому увеличению выхода шпинели, но эффективность этого приема максимальна при содержании добавки 0,4–0,75 % и минимальна при увеличении ее содержания выше 1,5 % мас.

Таким образом, давление прессования шихт, активированных нанодисперсным алюминием, наряду с варьированием содержания добавки, является фактором, позволяющим регулировать количество синтезируемых фаз. В последующих экспериментах использовалось давление прессования 50 МПа, позволяющее достаточно точно выявить относительную активность добавок.

Изучение процесса синтеза сложных оксидных соединений ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$, MgAl_2O_4) показало, что в исследуемом диапазоне содержания добавки нанопорошка алюминия оказывает активирующее действие. Общей особенностью активированных шихт при полусухом формовании является резкое уменьшение и полное отсутствие индукционного периода реакций, который обычно имеет место при синтезе муллита, шпинели и кордиерита, особенно в оксидных смесях при низких температурах. Например, при синтезе кордиерита в оксидных шихтах с добавками нанопорошка алюминия реакционное взаимодействие идет уже в первые 30 минут обжига даже при сравнительно низкой температуре (1200 °С). Для достижения аналогичной степени превращения в шихтах без добавок нужен многочасовой обжиг. Рентге-

нографические и электронно-микроскопические исследования показывают отсутствие в образцах после выдержки в течение 15 минут при температуре синтеза остаточного металла. Можно сделать вывод, что увеличение реакционной поверхности при нагревании шихт, содержащих добавку металла, достигается миграцией наноразмерного металла вглубь частиц основного оксида, внедрением его в структуру оксида с образованием зародышей новой фазы. Одновременно происходит окисление металла. При этом резко увеличивается его удельный объем и, соответственно, площадь поверхности (при нагревании электровзрывного алюминия на воздухе при 400 °С в течение 5 часов площадь удельной поверхности порошка увеличивается в 5 раз). Свободное межзеренное пространство в объеме шихты заполняется частицами вновь образованного оксида, результативность синтеза повышается. Естественно, что увеличение толщины слоя вновь образованного оксида алюминия выше некоторого оптимума должно приводить к затруднению диффузионного взаимодействия. На практике это выражается в снижении выхода синтезированного продукта при введении добавки в количестве выше оптимального. При такой трактовке механизма действия добавки электровзрывного металла становится понятным, почему эта добавка эффективнее, чем введение «готового» ультрадисперсного оксидного компонента. В последнем случае процесс взаимодействия развивается по-другому: при нагревании плазмохимический оксид прежде всего спекается, разобщая тем самым взаимодействующие частицы основных компонентов. Поэтому результативность синтеза в таких шихтах резко снижена и может быть увеличена только при применении нанодисперсного оксидного компонента в очень малых, строго дозируемых количествах, или при одновременном воздействии на систему температуры и давления (горячее прессование). По экспериментальным данным рассчитаны значения энергии активации (табл. 6.9).

Таблица 6.9

Значения энергии активации реакции синтеза шпинели в зависимости от содержания добавки нанопорошка алюминия в интервале температур 1200–1400 °С

Содержание добавки нанопорошка в шихте, мас. %	Энергия активации, кДж/моль
без добавок	186,98
0,1	170,35
0,5	52,35
1,0	62,32
2,0	74,79

Механизм протекания процесса синтеза меняется при использовании шихт с повышенным влагосодержанием (пластическое формование). В этом случае процесс внедрения ионов алюминия в формируемую структуру кордиерита идет по схеме: образование гидроксида из нанодисперсного металла – дегидратирование с образованием высокоактивного и нанодисперсного оксида – реакция с образованием кордиерита. Очевидно, что данная цепочка превращений кинетически заторможена по сравнению с процессом, наблюдаемым в сухих шихтах. Этим объясняется наличие индукционного периода образования нового соединения и в составах с добавками.

При введении добавок металла в комбинации с фазой готового кордиерита наблюдается взаимное усиление действия добавок, процесс минералообразования начинается уже при температуре 1150 °С. При этом возможно получение прочного пористого материала, который может быть использован при изготовлении носителей катализаторов. При использовании нанодисперсного порошка металла в качестве активатора твердофазового синтеза одновременно достигается эффект уплотнения и упрочнения спекаемого материала.

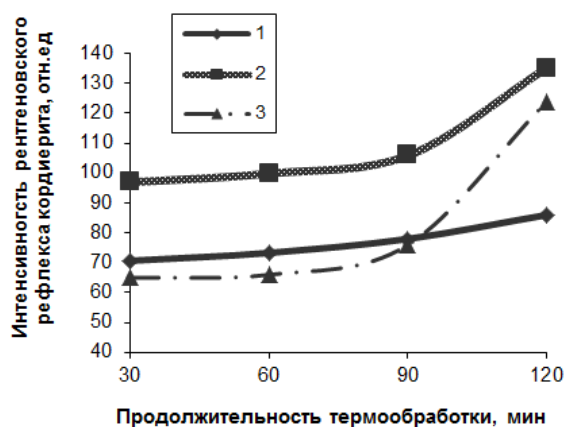


Рис. 6.31. Зависимость интенсивности рентгеновских рефлексов кордиерита при синтезе из шихт, содержащих нанопорошок алюминия AlN при температуре 1150 °С, от продолжительности термообработки: 1–0 % Al; 2–1 % Al; 3–2 % смеси Al₂O₃

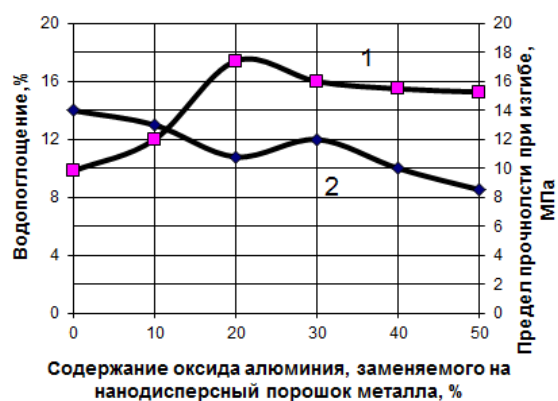


Рис. 6.32. Прочность (1) и водопоглощение (2) кордиеритового материала в зависимости от содержания добавки металлического алюминия в шихте (температура обжига 1200 °С, 30 мин)

Традиционно при получении кордиеритовых изделий материал на первой стадии (синтез) довольно пористый и малопрочный, поэтому чаще всего используется двухстадийная технология или в составе ших-

ты увеличивается содержание более легкоспекающегося компонента. В данном случае при оптимальном содержании металла в шихте предел прочности материала при изгибе уже после получасового обжига увеличивается практически в два раза, при этом пористость достигает минимально возможного в данных условиях обжига значения (рис. 6.32). С увеличением времени обжига прочность и плотность материала продолжает нарастать, соответственно, до 85 МПа и $2,20 \cdot 10^3$ кг/м³ после трех часов взаимодействия.

Анализ соответствия энергетических затрат на производство электровзрывного алюминия и эффективности его введения в качестве активирующей добавки был проведен для процесса синтеза муллита из оксидов. Расчетные теплотраты на нагрев до 1600 °С 1 тонны шихты, составленной в стехиометрическом соотношении, с учетом температурных зависимостей молярных теплоемкостей исходных оксидов, составляют $5\,775,37 \cdot 10^3$ кДж. При снижении температуры синтеза до 1500 °С с сохранением степени превращения, что возможно при введении 0,75 % активирующей добавки, необходимое количество теплоты уменьшается до $5\,372,50 \cdot 10^3$ кДж. Соотношение энергетического выигрыша (уменьшения необходимых теплотрат) и затраты энергии на производство вводимого в шихту нанодисперсного алюминия ($90,8 \cdot 10^3$ кДж) составляет 4,5.

Таким образом, затраченная на производство нанодисперсного порошка энергия дает энергетический выигрыш при введении его в шихту для синтеза сложных оксидов.

7. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МОДИФИЦИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ МАЛЫХ ДОБАВОК В ОКСИДНЫХ СИСТЕМАХ

Метод регулирования свойств материалов в оксидных системах путем химического модифицирования находит широкое применение в практике и постоянно совершенствуется. К настоящему времени накоплен большой экспериментальный материал по действию добавок на свойства функциональной керамики: установлены определенные зависимости свойств от вида добавок, вводимого их количества, приемов введения добавок; для ряда систем определены критериальные показатели по выбору предпочтительных добавок в процессах полиморфного превращения и синтеза сложных соединений.

7.1. Полиморфизм в однокомпонентных системах. Общие понятия

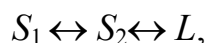
Полиморфизмом называют способность вещества изменять строе- ние кристаллической структуры (кристаллизоваться в различных моди- фикациях) при изменении внешних условий. Явление полиморфизма, весьма широко распространенное среди простых элементов и природ- ных соединений, впервые открыто немецким химиком и минералогом Э. Митчерлихом в 1821 г. В различных полиморфных модификациях существуют углерод, кремний, фосфор, железо и другие элементы. Фи- зические свойства различных модификаций одного и того же вещества могут значительно отличаться. Например, модификации углерода, кри- сталлизирующиеся в виде алмаза (кубическая сингония) или в виде графита (гексагональная сингония), резко отличаются друг от друга по физи- ческим свойствам, несмотря на идентичность состава. Если полиморф- ное превращение сопровождается незначительными изменениями структуры, физические свойства вещества изменяются несущественно. Наличие у ряда кристаллических веществ нескольких полиморфных модификаций заметно усложняет равновесные диаграммы. Полиморф- ных модификаций у каждого конкретного вещества может быть две, три и более. Различные модификации принято обозначать греческими бук- вами α , β , γ и т. д., причем первые буквы, как правило, относятся к мо- дификациям, устойчивым при более высоких температурах.

При превращении высокотемпературной модификации в более низкотемпературную обычно первоначальная внешняя форма кристал- лов сохраняется, в то время как внутренняя структура вещества претер- певает изменения. Такое сохранение внешней формы, не отвечающей вновь образованной структуре кристаллической решетки, получило название параморфозы. В природе известны параморфозы β -кварца

(тригональная симметрия) по α -кварцу (гексагональная симметрия), кальцита CaCO_3 (тригональная симметрия) по арагониту (ромбическая симметрия) и др.

Энантиотропные и монокотропные полиморфные превращения.

Существует два вида полиморфных превращений. Если каждая из модификаций вещества имеет свою область устойчивости при определенных значениях температуры и давления, то такие модификации энантиотропны. Обратимое превращение одной модификации в другую, осуществляемое при постоянном давлении и определенной температуре (точке) перехода, при которой эти модификации находятся в состоянии равновесия, т. е. одинаково устойчивы, называется энантиотропным. Если использовать символику обратимых реакций, то энантиотропные превращения можно выразить схемой



где S_1 и S_2 – кристаллические модификации (фазы) вещества; L – жидкая фаза.

При более высокой температуре устойчива одна модификация, при более низкой – другая. Превращение одной модификации в другую необратимо при температурах, отличных от точки перехода. Примером энантиотропного превращения является переход ромбической α -серы в моноклинную β -серу и обратно.

Устойчивость полиморфных модификаций можно оценивать величиной свободной энергии системы и ее изменением с изменением температуры (рис. 7.1). При низких температурах устойчива β -модификация, имеющая меньшую свободную энергию. При температуре t_0 энергия кристаллических решеток α - и β -модификаций равна. В данной точке наблюдается равновесие α - и β -модификаций. При температуре выше t_0 β -модификация превращается в α -форму, так как при высоких температурах последняя имеет меньшую свободную энергию и является устойчивой.

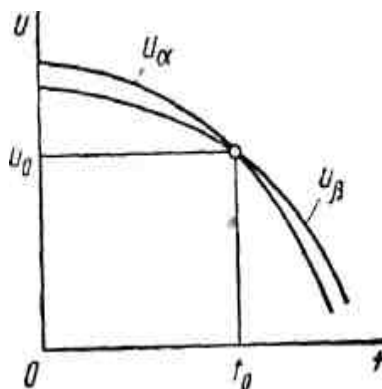


Рис. 7.1. Зависимость свободной энергии U полиморфных модификаций кристаллического вещества (α - и β -фаз) от температуры

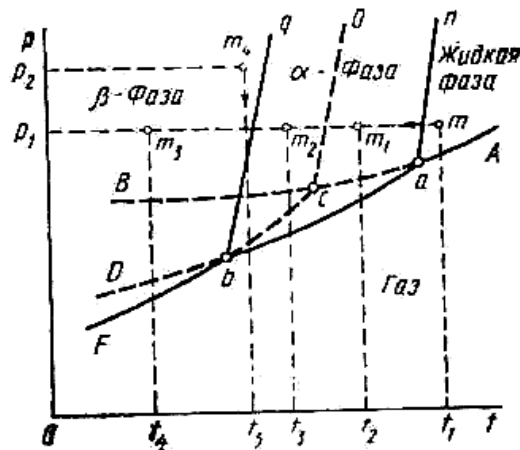


Рис. 7.2. Диаграмма состояния однокомпонентной системы с энантиотропным превращением полиморфных модификаций

Диаграмма состояния системы, содержащей две полиморфные энантиотропные модификации, может быть представлена в виде следующей схемы (рис. 7.2). Здесь имеются следующие линии моновариантных равновесий. Линия AB – кривая испарения, выражающая давление насыщенного пара над расплавом; участок aB – давление насыщенного пара над переохлажденным расплавом; линия aD – кривая возгонки α -модификации (давление насыщенного пара α -модификации); участок bD – давление насыщенного пара над переохлажденной α -модификацией. Линия cF – кривая возгонки β -модификации (давление насыщенного пара β -модификации), участок be – давление насыщенного пара перегретой β -модификации.

Тройная неинвариантная точка a (точка затвердевания – плавления) соответствует равновесному состоянию трех фаз – газообразной, жидкой и α -модификации, а линия an – линия затвердевания – плавления. Тройная неинвариантная точка b – точка полиморфного превращения соответствует равновесному состоянию трех фаз – газообразной, α -модификации и β -модификации, а линия bq – кривая полиморфного превращения β -модификации в α -фазу и обратно. Следовательно, область устойчивости α -модификации ограничена линиями an , ab и bq , область устойчивости β -модификации – линиями bq , bF и осью ординат, а область устойчивости расплава – линиями aA и an .

Тройная точка c – точка затвердевания – плавления перегретой β -фазы, а линия co – кривая расплавления перегретой β -модификации. Точка c получена пересечением кривой испарения переохлажденного расплава AB и кривой возгонки перегретой β -фазы cF .

Рассмотрим превращения, происходящие при охлаждении расплава с параметрами t_1 и p_1 , фигуративная точка m передвигается влево. При

достижении фигуративной точкой линии an расплав должен закристаллизоваться с образованием устойчивой при данных условиях α -модификации. При переохлаждении до температуры t_2 (точка m_1) расплав становится неустойчивым и кристаллизуется в устойчивую при данной температуре α -модификацию, поскольку давление насыщенного пара перегретого расплава выше давления пара α -модификации (на рис. 7.2 кривая aB выше кривой ab), а устойчивая модификация, как известно, всегда имеет меньшее давление насыщенного пара, чем неустойчивая, так как при кристаллизации из расплава или раствора устойчивая модификация всегда обладает меньшей растворимостью. Поэтому полиморфные превращения протекают быстрее у фаз, обладающих более высоким давлением насыщенного пара при данной температуре.

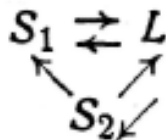
Расплав, переохлажденный до температуры t_3 (точка m_2), превращается сначала в неустойчивую β -модификацию, которая затем переходит в устойчивую при данной температуре α -модификацию. По мере дальнейшего охлаждения расплава фигуративная точка достигает линии bq , где начинается перекристаллизация α -модификации в β -форму.

Переохлаждение расплава до температуры t_4 (точка m_3) дает сначала неустойчивую α -фазу, превращающуюся затем в устойчивую при данной температуре β -модификацию. При нагревании наблюдаются обратные превращения. При достижении фигуративной точкой линии bq происходит перекристаллизация β -модификации в α -форму. В случае перегрева β -модификация перейдет в метастабильное состояние (давление насыщенного пара β -модификации станет больше давления пара α -модификации – кривая bc выше кривой ba). При очень быстром нагревании фигуративная точка без перекристаллизации может достигнуть линии co , где β -модификация плавится и из метастабильного расплава выкристаллизовывается стабильная в этих условиях $\delta\alpha$ -форма (давление насыщенного пара oc -модификации меньше давления пара метастабильного расплава – кривая ab ниже кривой aB). При достижении фигуративной точкой линии an α -модификация расплавляется. Таким образом, при заданном внешнем давлении более устойчивые модификации всегда плавятся при более высоких температурах, чем менее устойчивые.

Переход β -модификации в α -форму возможен и при постоянной температуре, однако для этого требуется значительное снижение давления (см. фигуративную точку m_4 с параметрами t_5 и p_2).

Если одна из двух существующих модификаций устойчивее другой во всей области существования вплоть до температуры плавления, то такие модификации называют *монотропными*.

Преобразование одной модификации в другую, при котором обратный переход невозможен, называется монотропным, т. е. превращением в одном направлении. Взаимное отношение двух твердых и жидкой модификации при этом выражается схемой,



из которой видно, что неустойчивая модификация S_2 всегда стремится перейти в устойчивую S_1 , а обратное превращение невозможно. Монотропные модификации не могут находиться в равновесии друг с другом. Примером монотропного перехода служит превращение ромбического арагонита CaCO_3 в тригональный кальцит.

Область, в которой данная модификация наиболее устойчива и не подвергается изменениям даже в присутствии других модификаций того же вещества, называется *областью устойчивости (стабильности)*. Если модификация устойчива в данной области, но претерпевает изменения в присутствии другой модификации того же вещества, то такая модификация метастабильна, а область является метастабильной областью для первой модификации. Если модификация неустойчива даже в отсутствие других модификаций данного вещества, то она называется *неустойчивой (лабильной) модификацией*.

Схематическое изображение диаграммы состояния однокомпонентной системы с монотропным превращением модификаций приведено на рис. 7.3. Кривые AB , cD и aF характеризуют соответственно давление насыщенных паров над расплавом, неустойчивой β -модификацией и устойчивой α -модификацией. Тройная точка a соответствует равновесному состоянию трех фаз – газовой, жидкой и устойчивой α -модификации, а точка c – равновесному состоянию газовой, жидкой фаз и неустойчивой β -модификации.

При охлаждении расплава фигуративная точка m попадает на линию an . Расплав кристаллизуется в α -модификацию, устойчивую при данных условиях. При небольших переохлаждениях расплава до температуры t_2 кристаллизация протекает более интенсивно. Значительное переохлаждение, например до температуры t_3 , приводит к кристаллизации неустойчивой β -модификации (здесь давление насыщенного пара p -модификации меньше давления пара переохлажденного расплава), которая в дальнейшем перекристаллизовывается в α -модификацию, поскольку давление насыщенного пара α -модификации меньше давления

пара β -модификации (линия aF ниже линии cD). Необходимо иметь в виду, что термодинамически неустойчивые модификации в действительности могут существовать продолжительное время, не претерпевая никаких полиморфных превращений.

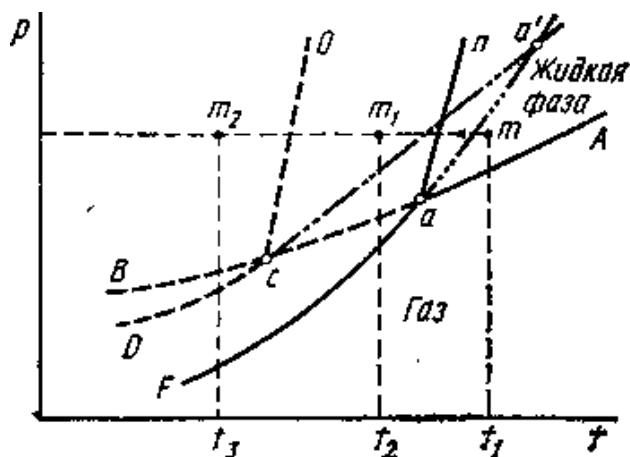


Рис. 7.3. Диаграмма состояния однокомпонентной системы с монотропным превращением полиморфных модификаций

Рассмотренные превращения подчиняются *правилу последовательных реакций* (правилу последовательных ступеней) В. Оствальда. Если вещество при данных условиях может образовывать несколько модификаций, то, согласно правилу последовательных ступеней, сначала выкристаллизовывается наименее устойчивая модификация, которая в дальнейшем может преобразовываться в наиболее устойчивую, проходя через модификации промежуточной устойчивости. Правило ступеней объясняет причину образования метастабильных монотропных модификаций, которые в отсутствие более устойчивой модификации могут иногда существовать неопределенно долго.

При нагревании α -модификация уже не может перейти в β -модификацию, так как точка a' равновесия обеих модификаций, полученная пересечением продолжения кривых давлений насыщенных паров α - и β -модификаций, лежит в неустойчивой области, выше температур равновесного состояния β -фазы (точка c) и α -фазы (точка a). Плавление неустойчивой β -модификации наступает при температурах, соответствующих линии co , т. е. при более низких температурах, чем устойчивой. Таким образом, при медленном охлаждении расплава сразу выделяется устойчивая α -фаза.

Быстрое охлаждение приводит сначала к образованию неустойчивой β -фазы, которая при соответствующих условиях переходит в устойчивую α -фазу. Перевести же α -фазу в β -фазу можно только путем ее расплавления и быстрого охлаждения расплава.

Устойчивая модификация во всех случаях обладает меньшим давлением насыщенного пара, меньшей растворимостью и более высокой температурой плавления (при постоянном давлении), чем неустойчивая.

7.2. Влияние микродобавок на кинетику и механизм монотропной фазовой трансформации

В данном разделе на примере фазовой трансформации глинозема рассматривается возможность воздействия на кинетику и механизм превращения низкотемпературных форм в высокотемпературные небольших добавок различных соединений ионного типа.

Получение корундовых и высокоглиноземистых материалов в большинстве случаев сопряжено с необходимостью обеспечения высокого содержания $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в исходном глиноземе при сохранении или даже улучшении активности материала к спеканию. В технологической практике для активации спекания оксида алюминия широко используются добавки и микродобавки модифицирующих оксидов (MgO , Mn_2O_3 , Y_2O_3 , TiO_2 и др.), кроме этого, находят применение и такие добавки (NH_4F , AlF_3), которые влияют только на интенсификацию перехода $\gamma \rightarrow \alpha$ оксида алюминия, снижая температуру его завершения.

Исследования последних лет показывают, что некоторые добавки (MgO , Y_2O_3 , Mn_2O_3) являются не только активаторами спекания корунда, но и способствуют снижению температуры завершения превращений низкотемпературных модификаций оксида алюминия в стабильную α -модификацию.

Опубликованные данные по рассматриваемому вопросу не дают полных и ясных представлений о характере влияния различных добавок на механизм и скорость превращения $\gamma \rightarrow \alpha$ оксида алюминия в зависимости от природы добавки, что объясняется малым объемом накопленного фактического материала.

Предлагаемая в литературе вакансионная модель механизма действия добавок на $\gamma \rightarrow \alpha$ -переход Al_2O_3 , согласно которой катионы с валентностью 2^+ стабилизируют $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, а с валентностью 3^+ дестабилизируют эту форму, не находят полного подтверждения в других работах.

Существенная роль в механизме влияния добавок на образование $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ из $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ отводится адсорбции примесей на поверхности частиц оксида алюминия и регулированию скоростей зародышеобразования и роста зерен новых фаз.

Исследования показали, что влияние добавок на процессы фазовых превращений оксида алюминия зависит от кристаллохимических характеристик добавленных катионов. Исходный продукт был полу-

чен термическим разложением при 750° гидроксида алюминия с содержанием щелочных и щелочноземельных металлов не более 0,2 мас. %. В качестве добавок исследованы катионы подгруппы щелочноземельных металлов, переходных металлов и редкоземельных элементов (табл. 7.1). Добавки вводились в диспергированный препарат γ - Al_2O_3 растворами солей, главным образом азотнокислых (сульфатом вводился ванадий). Класс чистоты используемых реактивов также соответствовал классификации ч. д. а.

Таблица 7.1

Количественный выход α - Al_2O_3 из смеси γ -и χ - Al_2O_3 в зависимости от температуры обжига и природы добавки (выдержка при конечной температуре 30 мин)

Катионы оксида добавки	Координационное число в оксидном соединении	Радиус катиона в шестерной координации (нм)	Концентрация оксида добавки (мас. %)	Выход α - Al_2O_3 (мас. %) при температуре (°С)		
				1100	1200	1250
Al^{3+}	4–6	0,067	–	–	55	90
Be^{2+}	3–4	0,041	0,5	–	–	65
Mg^{2+}	6	0,086	0,5	4	80	92
Ca^{3+}	6–8	0,114	0,5	–	–	10
Sr^{2+}	6–8	0,127	0,5	–	–	20
Zn^{2+}	6	0,089	0,5	–	55	94
Ni^{2+}	6	0,083	0,5	–	56	90
Cr^{3+}	6	0,076	0,5	–	25	75
Cr^{3+}	6	0,076	1,0	–	55	80
Mn^{3+}	6	0,072	0,5	20	85	100
Mn^{3+}	6	0,072	1,0	65	94	100
Co^{3+}	6	0,067	0,5	25	90	95
Fe^{3+}	6	0,069	0,5	–	74	92
Sc^{3+}	6	0,086	0,5	–	–	86
Y^{3+}	6–8	0,104	0,5	–	–	93
La^{3+}	6–8	0,119	0,5	–	20	95
Zr^{4+}	6–8	0,086	0,5	10	75	88
Ce^{4+}	6–8	0,094	0,5	–	–	30
Th^{4+}	6–8	0,114	0,5	–	–	28
V^{6+}	4–6	0,068	1,0	–	96	100
Mo^{6+}	4–6	0,074	1,0	–	65	95

Термообработка смесей после сушки проводилась при температурах 950, 1100, 1170, 1200 и 1250° с выдержками от 3 до 60 мин.

Фазовый состав продуктов термообработки смесей оценивался по рентгенограммам, полученным на дифрактометре Дрон-3.0. Количественно определялось только содержание α - Al_2O_3 по методике количественного рентгеновского анализа с использованием предварительно построенной калибровочной кривой по рентгенограммам эталонных смесей. Аналитический максимум для определения α - Al_2O_3 , $d = 0,2085$ нм, плоскость отражения (113). Точность определения значений концентрации α - Al_2O_3 соответствовала $\pm 3\%$ с вероятностью 95%. Изменение содержания χ - Al_2O_3 в продуктах термической обработки глинозема оценивалось по изменению интенсивности максимума $d = 0,2114$ нм, характерного для этой модификации оксида алюминия.

Природа переходных фаз глинозема, предшествующих образованию α - Al_2O_3 в продуктах термического разложения гидроксидов алюминия, определяется главным образом минералогической природой исходного гидроксида. В подавляющем большинстве случаев трансформацию переходных модификаций Al_2O_3 завершает одна из двух фаз θ - Al_2O_3 или χ - Al_2O_3 , из которых уже образуется α - Al_2O_3 .

Исследуемый в работе тригидрат $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ представлен в основной массе гидраргиллитом, разложение которого в зависимости от дисперсности может проходить по двум схемам – через бемит с образованием γ - Al_2O_3 и с непосредственным образованием другой низкотемпературной модификации – χ - Al_2O_3 , близкой по свойствам к γ - Al_2O_3 .

Результаты рентгенофазового анализа продуктов термической обработки использованного гидроксида после обжига при температурах от 750 до 1270° с выдержкой 60 мин приведены в табл. 7.2.

Полученные результаты подтверждают установленную Де Буром с сотр., а также Третьяком, Папе и др. исследователями схему модификационных превращений Al_2O_3 при термической обработке гидраргиллита.

Введение добавок в количествах до 1 мас. % в продукт термического разложения $\text{Al}(\text{OH})_3$ приводит к заметному изменению соотношения модификаций Al_2O_3 при температурах обжига выше 1000° (табл. 7.1, рис. 7.4). Все исследованные добавки можно разделить на две основные группы. Добавки Mn^{3+} , V^{6+} , Mo^{6+} , La^{3+} , Co^{3+} , Zn^{2+} , Y^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} ускоряют образование α - Al_2O_3 в продуктах термической обработки $\text{Al}(\text{OH})_3$. Добавки Sc^{3+} , Be^{2+} , Ce^{4+} , Sr^{2+} , Th^{4+} , Ca^{2+} замедляют формирование α - Al_2O_3 из низкотемпературных форм глинозема. Добавки Ni^{2+} , Zr^{4+} слабо влияют на процесс образования α - Al_2O_3 . Добавки Cr^{3+} по характеру своего влияния на процесс модификационного превращения Al_2O_3 нельзя отнести к одной из выделенных групп.

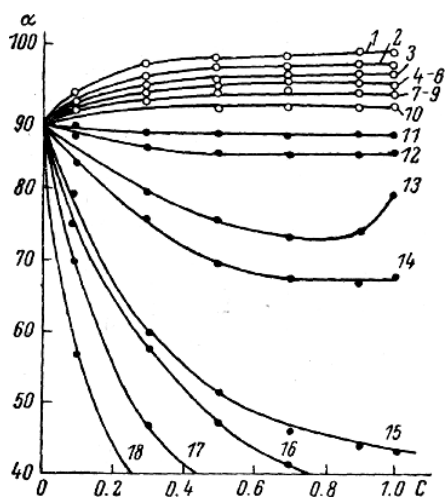


Рис. 7.4. Количество α - Al_2O_3 – α (мас. %) в смесях продукта разложения $Al(OH)_3$ с добавками после обжига смесей при 1250° (выдержка 30 мин) в зависимости от количества добавок:

- 1 – Mn_2O_3 , 2 – V_2O_5 , 3 – La_2O_3 , 4 – Co_2O_3 ,
 5 – ZnO , 6 – Y_2O_3 , 7 – MoO_2 , 8 – MgO ,
 9 – Fe_2O_3 , 10 – ZrO_2 , 11 – NiO , 12 – Sc_2O_3 ,
 13 – Cr_2O_3 , 14 – BeO , 15 – CeO_2 , 16 – SrO ,
 17 – ThO_2 , 18 – CaO

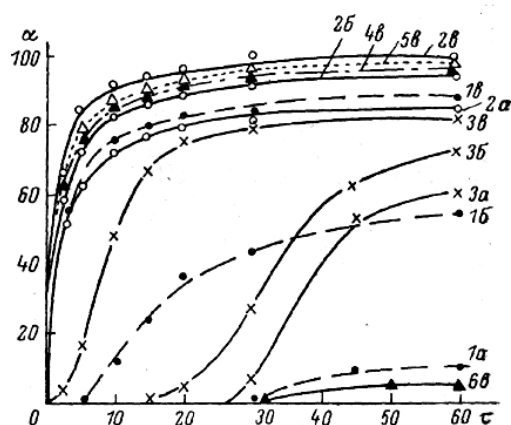


Рис. 7.5. Кинетические кривые образования α - Al_2O_3 при обжиге продуктов разложения $Al(OH)_3$ с добавками: а – количество α - Al_2O_3 (мас. %), τ – время (мин). 1 – без добавки; добавка (%): 2 – 1 Mn_2O_3 , 3 – 0,7 Sc_2O_3 , 4 – 1 Y_2O_3 , 5 – 1 La_2O_3 , 6 – 0,7 ThO_2 . Температура ($^\circ C$): а – 1100, б – 1170, в – 1250

До количества 0,7–0,8 мас. % Cr_2O_3 наблюдается уменьшение выхода α - Al_2O_3 относительно проб без добавок. Введение добавок Cr_2O_3 более 0,8 мас. % приводит к резкому увеличению количества α - Al_2O_3 (рис. 7.4, кривая 13). Когда количество Cr_2O_3 достигает 1,5 мас. % и более, добавка Cr^{3+} интенсифицирует процесс образования α - Al_2O_3 из низкотемпературных форм глинозема.

Таблица 7.2

Фазовый состав продуктов термической обработки $Al(OH)_3$ (ч. д. а.) по данным рентгеновского анализа

Фазовый состав при температуре обработки ($^\circ C$)						
750-900	920	990	1060	1130	1200	1270
χ - Al_2O_3	χ - Al_2O_3 γ - Al_2O_3 χ - Al_2O_3 (следы)	χ - Al_2O_3 χ - Al_2O_3 γ - Al_2O_3	χ - Al_2O_3 γ - Al_2O_3 χ - Al_2O_3 θ - Al_2O_3 (следы)	χ - Al_2O_3 θ - Al_2O_3 α - Al_2O_3 (следы)	α - Al_2O_3 χ - Al_2O_3 θ - Al_2O_3	α - Al_2O_3 (90 %)

Примечание. Модификации в столбцах расположены в порядке убывания их содержания в пробах.

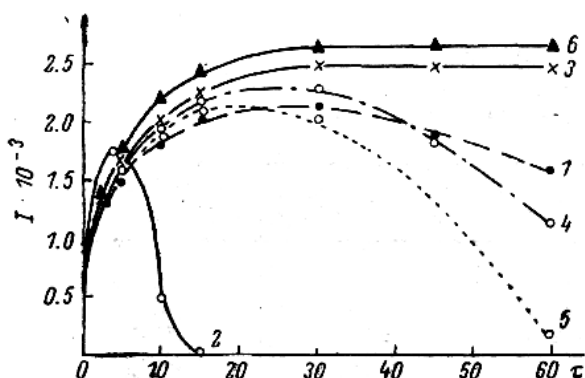


Рис. 7.6. Изменение интенсивности рентгеновского максимума χ - Al_2O_3 ($d \sim 0,2114$ нм) после обжига смесей с добавками при 1100°C и различными выдержками: I – абсолютная интенсивность (инт/с), τ – время (мин)

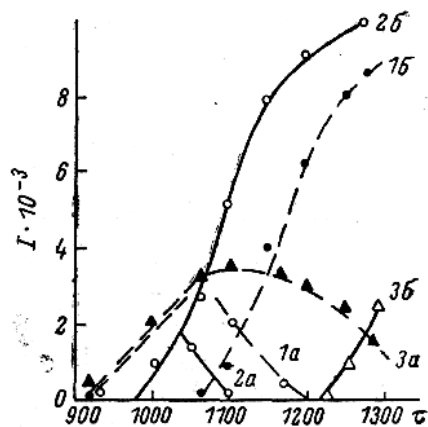


Рис. 7.7. Интенсивность рентгеновских максимумов χ - Al_2O_3 ($d = 0,2114$ нм, кривые «а») и α - Al_2O_3 ($d = 0,2085$ нм, кривые «б») после обжига при 1100°C смесей продукта разложения $\text{Al}(\text{OH})_3$ с добавками: 1 – без добавки; 2 – 1 % мас. Mn_2O_3 , 3 – 0,7 % мас. ThO_2

Рентгенофазовым анализом продуктов обжига низкотемпературных модификаций глинозема (γ -, χ - Al_2O_3) с добавками устанавливается такой же порядок модификационных превращений, что и в глиноземе без добавок. Введение добавок сказывается на изменении температурных интервалов и скоростей превращения промежуточных модификаций Al_2O_3 (θ и χ -) в α - Al_2O_3 . На рис. 7.5–7.7 представлены кинетические и температурные кривые изменения количества α - Al_2O_3 и χ - Al_2O_3 в смесях глинозема с добавками, представляющими каждую из выделенных групп добавок по сравнению с аналогичными кривыми для глинозема без добавок.

Сравнение кинетических кривых (рис. 7.6 и 7.7), а также кривых группы a и группы b , рис. 7.7, устанавливает асинхронность в изменении количества χ - Al_2O_3 и α - Al_2O_3 при температурах выше 950° . Эти экспериментальные данные свидетельствуют о том, что ускорение или замедление образования α - Al_2O_3 при обжиге глинозема следует связывать не со стабилизацией и дестабилизацией добавками γ - Al_2O_3 или χ - Al_2O_3 , а со стабилизацией добавками χ - Al_2O_3 , так как температура ее появления, 920° , не зависит от природы добавок, а появление α - Al_2O_3 выходит за температурную область существования γ - и χ -модификаций оксида алюминия. Из рис. 7.7 (кривые $2a$, $2b$) видно, что в случае добавки Mn^{3+} снижаются на 100° температуры начала и завершения образования α - Al_2O_3 одновременно с сокращением температурной области существования χ - Al_2O_3 ; в слу-

чае добавки Th^{4+} , наоборот, значительно расширяется температурная область существования $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, что отражается на увеличении температуры появления $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (выше 1200°). В объяснении механизма действия добавок на фазовые превращения в глиноземе следует исходить из топохимического механизма превращения $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, связанного с образованием зародышей на поверхности частиц. Значения энергии активации процесса образования $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ из низкотемпературных форм соответствуют данному типу процессов (табл. 7.3). Наиболее приемлемым для обработки экспериментальных кинетических ThO_2 кривых (рис. 7.5) оказалось уравнение сокращающейся сферической поверхности

$$C - (1 - a)^{1/3} = k \cdot t, \quad (7.1)$$

где a – степень превращения, k – константа скорости реакции при постоянной температуре, t – время термообработки, C – константа уравнения.

Таблица 7.3

Значения кинетических параметров процесса образования $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в оксиде алюминия с различными добавками

Добавка	Количество добавки (масс. %)	Температура ($^\circ\text{C}$)	Энергия активации, E (кДж/моль)	Предэкспоненциальный множитель, K_0 (c^{-1})
–	–	1200–1270	264,8	$1,23 \cdot 10^6$
Mn_2O_3	1,0	1100–1250	96,7	3,74
La_2O_3	1,0	1100–1250	205,7	$1,58 \cdot 10^4$
Y_2O_3	1,0	1200–1270	264,8	$1,26 \cdot 10^6$
Sc_2O_3	0,7	1100–1250	308,0	$1,86 \cdot 10^7$
ThO_2	0,7	1200–1270	341,0	$1,37 \cdot 10^7$

Следует предположить, что адсорбирующиеся на поверхности частиц оксида алюминия добавки существенно влияют на скорость образования зародышей $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и их рост. В случае ускорения добавкой образования $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (например, Mn^{3+}), значение кажущейся энергии активации уменьшается, а в случае замедления добавкой (например, Sc^{3+}) образования $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, значение кажущейся энергии активации увеличивается по сравнению со значением энергии активации процесса в глиноземе без добавок (табл. 7.2). При этом, чем заметнее наблюдается стабилизация и дестабилизация $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ добавками, тем больше изменения значений кажущейся энергии активации процесса образования $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (см. рис. 7.4 и табл. 7.3).

При анализе полученных экспериментальных данных прослеживается определенная связь характера влияния добавок на процесс образо-

вания $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ из промежуточных модификаций Al_2O_3 с кристаллохимическими характеристиками добавок (см. табл. 7.1). Общая тенденция такова, что катионы с предпочтительной координацией, равной 6, ускоряют образование $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Сравнение радиусов катионов для шестерной координации по Урусову показывает, что наибольший эффект ускорения образования $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ обеспечивают катионы, радиусы которых не отличаются от радиуса Al^{3+} более чем на 10 % (Mn^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , V^{5+} , Mo^{6+}). Положительный эффект добавок на образование $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ сохраняется при разнице радиусов их катионов с радиусом Al^{3+} $\sim 33\%$, при больших разницах в радиусах катионов добавок наблюдается стабилизация $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, характеризующаяся меньшей плотностью ($3,7 \cdot 10^{-3}$ кг/м³) по сравнению с плотностью $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Отклонение от общей тенденции наблюдается только для ряда Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} , положительный эффект которых на образование $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ увеличивается с увеличением разницы радиусов основного и примесного катионов. Возможно, здесь играет роль факт изовалентности катионов.

Таким образом, на примере фазовой трансформации оксида алюминия, можно сделать следующее заключение:

- Добавки в количествах до 1 мас. % не изменяют порядок модификационных превращений оксида алюминия в продуктах разложения $\text{Al}(\text{OH})_3$.
- Ускорение или замедление образования $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ сопровождается соответственно дестабилизацией или стабилизацией предшествующих ему модификаций $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$.
- Характер действия добавок на процесс превращения χ - и θ -модификации оксида алюминия в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ определяется их кристаллохимическими характеристиками (заряд, радиус). При разнице в величине радиусов основного и примесного катиона менее 33 % добавки ускоряют образование более плотного $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, при разнице радиусов катионов более 33 % добавки стабилизируют менее плотные χ - и θ -модификации Al_2O_3 .
- Отклонение от установленной закономерности наблюдается при действии добавок ряда Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} , для которых положительный эффект образования $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ наблюдается при большей разнице радиусов катионов (добавки Y^{3+} и La^{3+}).
- Для практического использования следует выбирать те добавки, которые влияют как на интенсификацию спекания $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, так и на интенсификацию его образования из низкотемпературных модификаций Al_2O_3 (добавки V^{5+} , Mn^{3+} , Y^{3+} , Mg^{2+}).

7.3. Физико-химические основы воздействия ионов добавок на структуру и свойства оксидных материалов

Научные основы действия добавок на свойства оксидной керамики разрабатываются с привлечением фундаментальных положений физики и химии: кристаллохимии, включающей значения ионных радиусов, электроотрицательностей, энергии связи, образования неравновесных дефектов (вакансий, дислокаций); термодинамики (свободной энергии, теплот образования, расчетных значений энтальпии и энтропии и др.); электрохимии; условий сегрегации добавок на поверхности зерен керамики и образования поверхностных соединений с позиции гетероэпитаксии, анализа диаграмм состояний и оценки возможности образования микрорасплава в межзеренной прослойке и т. д.

В настоящей главе рассмотрены сложившиеся и формирующиеся физико-химические положения о модифицирующем действии добавок в оксидных системах и непосредственно в функциональной керамике с перовскитовыми и шпинелевыми кристаллическими фазами.

Кристаллохимические аспекты механизма и эффективность действия модификаторов

Кристаллохимическими параметрами, которые используются для оценки действия добавок, прежде всего, являются величины ионных радиусов, зарядов катионов, значения электроотрицательностей ионов и энергии связи $M-O$.

На основании результатов многочисленных исследований по легированию микродобавками твердых растворов и других систем выработаны некоторые правила, определяющие степень внедрения в матрицу посторонних ионов без распада твердого раствора и образования новой кристаллической фазы.

Размер внедряемого иона должен быть достаточно мал, чтобы мог входить в междоузлия основного кристалла. Внедрение ионов в междоузлия должно происходить так, чтобы при этом выполнялось условие сохранения общей электронейтральности.

Чем выше склонность к протеканию химической реакции между двумя кристаллическими материалами, тем более ограничена возможность образования твердого раствора, поскольку обычно новая фаза оказывается более стабильной.

По мере увеличения радиуса катиона уменьшается оптимальное количество добавки, обеспечивающей максимальный эффект. Это подтверждается экспериментальными данными на примере спекания оксидов.

Важным кристаллохимическим параметром, определяющим растворимость примесного компонента, выступает заряд катиона. Так, влияние заряда катиона на результат действия модификаторов применительно к оксидам $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и MgO выражается в зависимости параметров решеток данных оксидов от величины произведения $-Z \cdot r$, где Z – заряд катионов, r – радиус. Параметры решетки оксидов возрастают линейно с уменьшением данного произведения (рис. 7.8).

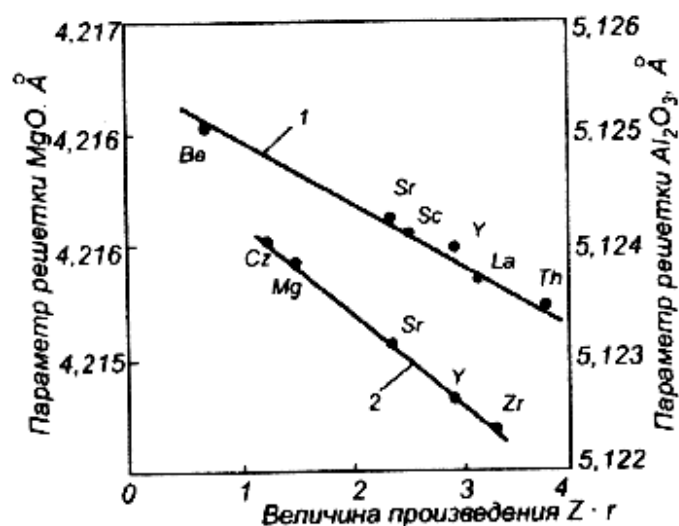


Рис. 7.8. Зависимость влияния модификаторов на изменение параметра решетки MgO (1) и Al_2O_3 (2) от их кристаллографических характеристик ($Z \cdot r$) (обжиг при 1600–1700 °С)

Чем благоприятнее условие для растворения добавки (меньше заряд и радиус), тем больше ее растворимость, тем значительнее изменения параметров решетки основного оксида.

Надо полагать, что тип кристаллической решетки модифицируемого соединения и связанная с этим нестехиометричность состава будут вносить корректировку в такую зависимость, но взаимосвязь указанных параметров катионов добавок с изменением состояния решетки должна проявляться.

В образовании твердых растворов большую роль играет характер химической связи в смешиваемых соединениях. В оксидах характер связи оценивается разностью электроотрицательностей (ЭО) кислорода и металла ($\Delta\chi_{\text{о-м}} = \chi_{\text{о}} - \chi_{\text{м}}$). Предварительная оценка устанавливает, что разность электроотрицательностей в оксидах модификаторов и разность электроотрицательностей в основном оксиде редко отличаются более чем на 0,2 ($|\Delta\chi| \leq 0,2$ отн. ед. Полинга):

$$|\Delta\chi| = \left| \chi_{\text{о}} - \chi_{\text{м}}^{\text{оч}} \right| - \left| \chi_{\text{о}} - \chi_{\text{м}}^{\text{мод}} \right| = \left| \chi_{\text{м}}^{\text{оч}} - \chi_{\text{л}}^{\text{мод}} \right|. \quad (7.2)$$

Соотношение радиусов ионов, зарядов и электроотрицательностей в существенной мере определяет растворимость модификаторов в оксидных материалах.

Е.С. Макаровым [98] этот вывод формулируется следующим образом: «Изоморфная взаимозаменяемость (ее пределы при данной температуре) тем меньше, чем больше отличаются электроотрицательности замещающих друг друга атомов (при одинаковых типах соединений и Δr)». Это заключение можно уточнить: чем больше Δr и ΔZ (разность радиусов и зарядов).

Для соединений с перовскитовой структурой, являющихся кристаллическими фазами в конденсаторной, пьезоэлектрической керамике, важным является установление положений, которые должны занять модифицирующие ионы в решетке перовскита при образовании твердого раствора. При этом используют как геометрические критерии образования перовскитов, так и величины электроотрицательностей ионов и степень ковалентности связи $M-O$.

Учитывая геометрические факторы образования перовскитов по Фесенко и Филипьеву [99]: $r_A \geq 0,90$; $0,51 \leq r_B \leq 1,10$, $r_A > r_B$ и $r_{B \min} \geq 51 \text{ \AA}$, где r_A – радиус иона в кубооктаэдрическом положении решетки перовскита с координационным числом (к. ч. 12); r_B – радиус иона в октаэдрическом положении решетки перовскита с к. ч. 6, ионы в решетке твердого раствора цирконата и титаната свинца можно распределить по геометрическому признаку на две группы:

- 1) ионы, занимающие положения А: Pb^{2+} , Bi^{3+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Cd^{2+} ;
- 2) ионы, занимающие положения В: Zr^{4+} , Ti^{4+} , Mg^{2+} , Li^+ , Ni^{2+} , Cr^{3+} , Nb^{5+} , W^{6+} .

Модифицирующие ионы стремятся занять в решетке положения наиболее близких к ним по химической природе ионов основной решетки твердого раствора.

В структуре типа перовскита ABO_3 , к которой относится система ЦТС, ионы Pb^{2+} занимают кубооктаэдрические положения (А) и имеют ЭО 733 кДж/г·моль; ионы Zr^{4+} и Ti^{4+} – соответственно, 817 и 1047 кДж/г·моль (среднее значение – 922 кДж/г·моль) и занимают октаэдрические положения (В). Поэтому в первом приближении по критерию (ЭО и ее производной – степени ковалентности связи $M-O$) положение А могут занять ионы с ЭО ≤ 733 кДж/г·моль, а положение В – ионы с ЭО ≥ 922 кДж/г·моль. В состав первой группы должны входить в порядке возрастания величины ЭО – Ba^{2+} , Sr^{2+} , Li^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Bi^{3+} , Cd^{2+} ; во вторую группу – Ni^{2+} , Nb^{5+} , W^{6+} , Cr^{3+} .

Сравнение геометрических и энергетических (ЭО) критериев распределения ионов в подрешетках А и В обнаруживает ряд противоречий. Например, ион Mg^{2+} по величине ионного радиуса должен занять положение В, а по величине ЭО – положение А. Двойственное поведение

иона Mg^{2+} наблюдалось и в других структурах. Это может свидетельствовать о статистическом распределении ионов Mg^{2+} в структуре ЦТС по положениям А и В. Подобное можно допустить и для ионов Ni^{2+} .

Ионы щелочных металлов, занимая положение А, вызывают возникновение вакансий в подрешетке кислорода.

Ионы Mn^{4+} , Si^{4+} , Ge^{4+} нерастворимы в решетке перовскита вследствие их склонности к четверной координации. В целом, растворимость примесных оксидов в решетке перовскита невелика. Например, предел растворимости Mg^{2+} в решетке соединения $Pb(Ti_{0,47}, Zr_{0,53})O_3$ не превышает 1,5 ат. % [100].

Кристаллохимические условия ускорения спекания оксидов под действием добавок:

- образование между ними гетеровалентного твердого раствора;
- валентность катиона спекаемого оксида должна быть меньше валентности катиона добавки; разность их радиусов (Δr) не должна превышать 25 %, и отношение r катиона добавки к r катиона спекаемого оксида должно быть больше 1;
- энергетические константы, по Ферсману [101], для катиона добавки должны быть выше, чем для катиона спекаемого оксида. Но возможны и отступления от этих правил.

Необходимо иметь в виду, что оксиды-модификаторы переменной валентности при высоких температурах или в восстановительной среде способны к уменьшению валентного состояния, что приводит к значительному увеличению радиуса катиона. Например, особо эффективно действие TiO_2 при модифицировании корунда. Переход Ti^{4+} ($r = 0,64 \text{ \AA}$) при высоких температурах в Ti^{3+} ($r = 1,05 \text{ \AA}$) вызывает разрыхление кристаллической решетки корунда, способствующее рекристаллизации последнего [102].

Кристаллохимические аспекты играют важную роль при модифицировании шпинелевых соединений. Результативность действия модификаторов в процессе синтеза и спекания алюмомагнезиальной шпинели ($MgAl_2O_4$) определяется соотношением кристаллохимических и энергетических характеристик основного и доминирующего оксида (рис. 7.9).

При этом была произведена оценка действия добавок с помощью коэффициента эффективности, включающего энергетические (ΔF – приведенные значения свободных энергий образования оксида добавки и основной фазы) и кристаллохимические (Δr – разность ионных радиусов основного и легирующего катионов, r_o – радиус катиона основного оксида) характеристики:

$$K_{\text{эф}} = \frac{\Delta F_{\text{д}} / \Delta F_{\text{o}}}{|\Delta r| / r_o}, \quad (7.3)$$

где $\Delta F_{\text{д}}$ – добавка, ΔF_{o} – основной оксид.

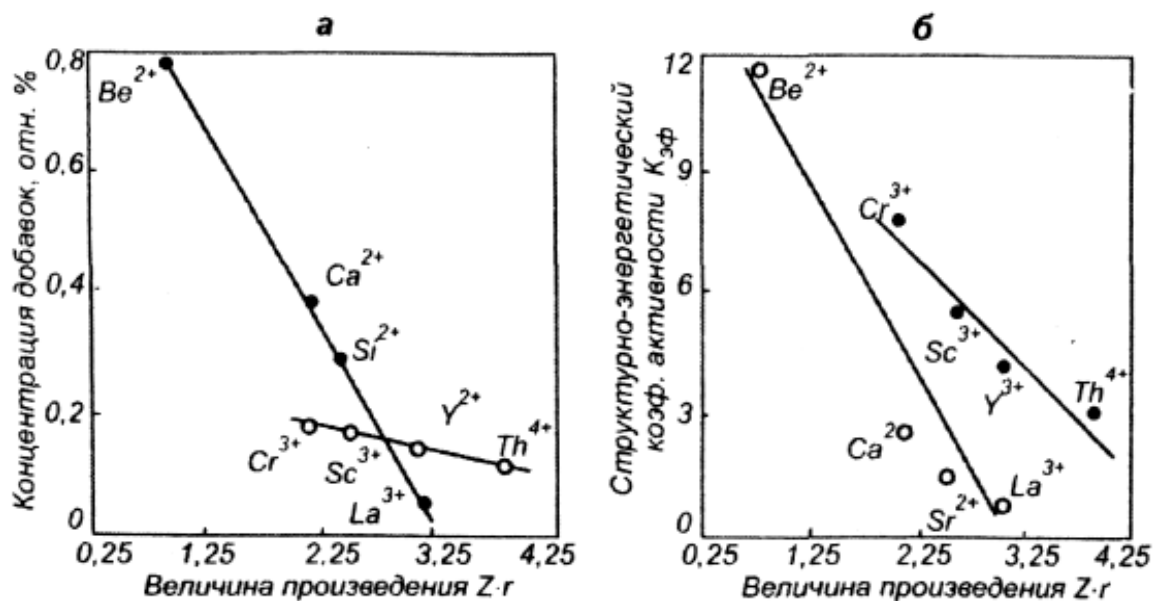


Рис. 7.9. Зависимость оптимальных концентраций добавок, активирующих спекание $MgAl_2O_4$ (а), и структурно-энергетического коэффициента активности добавок в $AgAl_2O_4$ (б) от кристаллохимических характеристик катионов добавок (произведение $Z \cdot r$)

Уровень свойств Mn–Zn-шпинелевых ферритов существенно зависит от вида и количества модифицирующих добавок [74, 78]:

- полностью растворимых в решетке твердого раствора феррита;
- нерастворимых в решетке феррита, но легкоплавких и растворяющих феррит в своем расплаве;
- нерастворимых в решетке феррита и не образующих жидкой фазы при спекании; количество добавки, вводимой в состав феррита, колеблется в пределах от 0,05 до 1,0 мол. %. Для многих из вводимых добавок обнаруживается оптимум их содержания в составе керамики, обеспечивающий максимальный эффект действия добавки.

Для оценки модифицирующего действия добавок в оксидной керамике может быть использована система графической иллюстрации соотношения кристаллохимических характеристик атомных пар при построении диаграмм в координатах разность электроотрицательностей – относительная разность радиусов ионов соответствующих элементов (рис. 7.9).

На такой диаграмме точки, характеризующие катионы эффективных добавок, располагаются преимущественно в той зоне диаграммы, где разности электроотрицательностей приближаются к единичной силе связи M–O в модифицируемом оксиде.

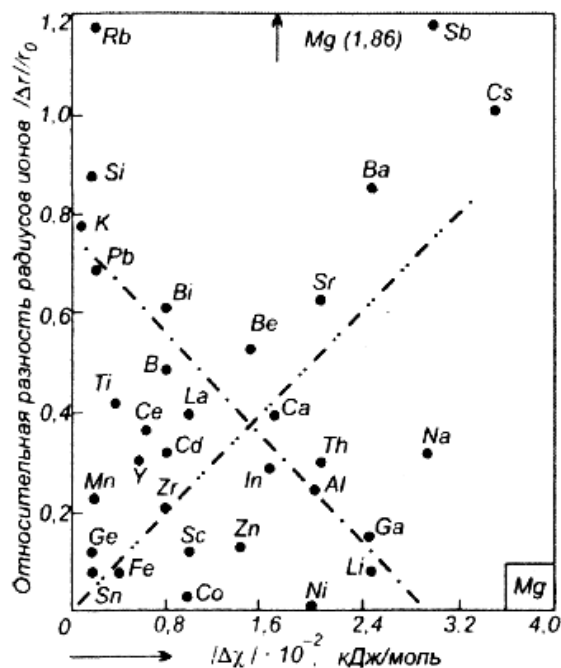


Рис. 7.10. Диаграмма оценки модифицирующего действия добавок и их эффективности в магниевых системах (силикаты, оксиды). Нижний сектор – модификаторы крупнокристаллической структуры; верхний сектор – модификаторы мелкокристаллической структуры; боковые секторы – нейтральные модификаторы

В данном случае единичная сила связи MgO составляет 160 кДж/моль. Фактором, косвенно характеризующим степень делокализации электронов в микрообъемах веществ под действием добавок, является разность электроотрицательностей катионов. По мере приближения разности электроотрицательностей катионов к единичной силе связи M–O происходит ослабление связи с кислородом либо катиона добавки, либо катиона спекаемого оксида (в зависимости от знака разницы), что вызывает, в свою очередь, ослабление связи между частицами, микрокристаллами и блоками (то есть на участках, где наблюдается локализация добавок).

Это приводит к интенсификации процесса уплотнения дисперсных оксидов под действием сил поверхностного натяжения по механизму зернограничного проскальзывания на начальных стадиях спекания. На завершающих стадиях спекания в этом случае более интенсивным должен быть процесс зернограничной диффузии. Частичное растворение добавок в решетке спекаемого оксида активирует процесс объемной диффузии, что подтверждается снижением энергии активации под действием добавок как на начальных, так и на завершающих стадиях спекания.

Предложенный графический метод дает возможность оценивать характер действия добавок и в силикатных минералах с учетом особенности структурного мотива их кремнекислородного каркаса.

На диаграмме, построенной для магниезиальных систем, все наиболее эффективные модификаторы мелкозернистого протоэнстатита $MgSiO_3$ располагаются в верхнем секторе диаграммы, где относительная разность радиусов катионов превышает 0,45 (45 %). Модификаторы крупнокристаллической клиноэнстатитовой модификации $MgSiO_3$, наоборот, располагаются в нижнем секторе диаграммы, а в боковых секторах находятся атомы инертных добавок или слабых модификаторов протоэнстатита. Модификаторы мелкозернистого форстерита проходят по зоне с относительной разностью радиусов катионов от 0,25 до 0,35, что соответствует ограниченной растворимости добавок.

7.4. Микродобавки – стабилизаторы кристаллических фаз

Одним из направлений повышения стабильности структуры и свойств стеатитовых материалов, в котором ведутся исследования со времени их разработки, является стабилизация протоэнстатита, образующегося при обжиге керамики. Итогом таких исследований явилась разработка бариевого стеатита как следствие лучшей стабилизации кристаллов протоэнстатита стеклофазой, содержащей оксид бария. Рассматривая причины старения стеатитового фарфора, В. Фостер выделил важную роль размеров кристаллов $MgSiO_3$. Исследованиями П.Г. Усова установлено, что протоэнстатит в кристаллах размером менее 1 мкм относительно устойчив при низких температурах даже без стабилизирующей стеклофазы.

Таким образом, вопрос повышения стабильности протоэнстатита в стеатитовой керамике – это, главным образом, вопрос получения ее мелкозернистой структуры.

Выбор соответствующих модификаторов в обжигаемый тальк проводили, исходя из предположения возможности торможения процессов превращения в продукте разложения талька на стадии образования мелкозернистых агрегатов, т. е. ставилась задача создать вводимыми добавками условия, препятствующие росту пироксеновых цепочек. В плане поставленной задачи, прежде всего, было исследовано влияние добавок катионов одной группы с магнием, но резкоотличающихся от него своими кристаллохимическими характеристиками. Это добавки: Be^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} , количество которых в первом опыте было 0,5 мас. %.

Первые же результаты подтвердили правильность исходных предположений – рентгенофазовым анализом (рис. 7.11) определялась протоэнстатитовая модификация $MgSiO_3$ более совершенной структуры, чем в продуктах обжига талька без добавок, а петрографическим анализом устанавливалась мелкозернистая структура продуктов (рис. 7.12, 7.13) со средним показателем преломления агрегатов в пределах 1,605–1,699.

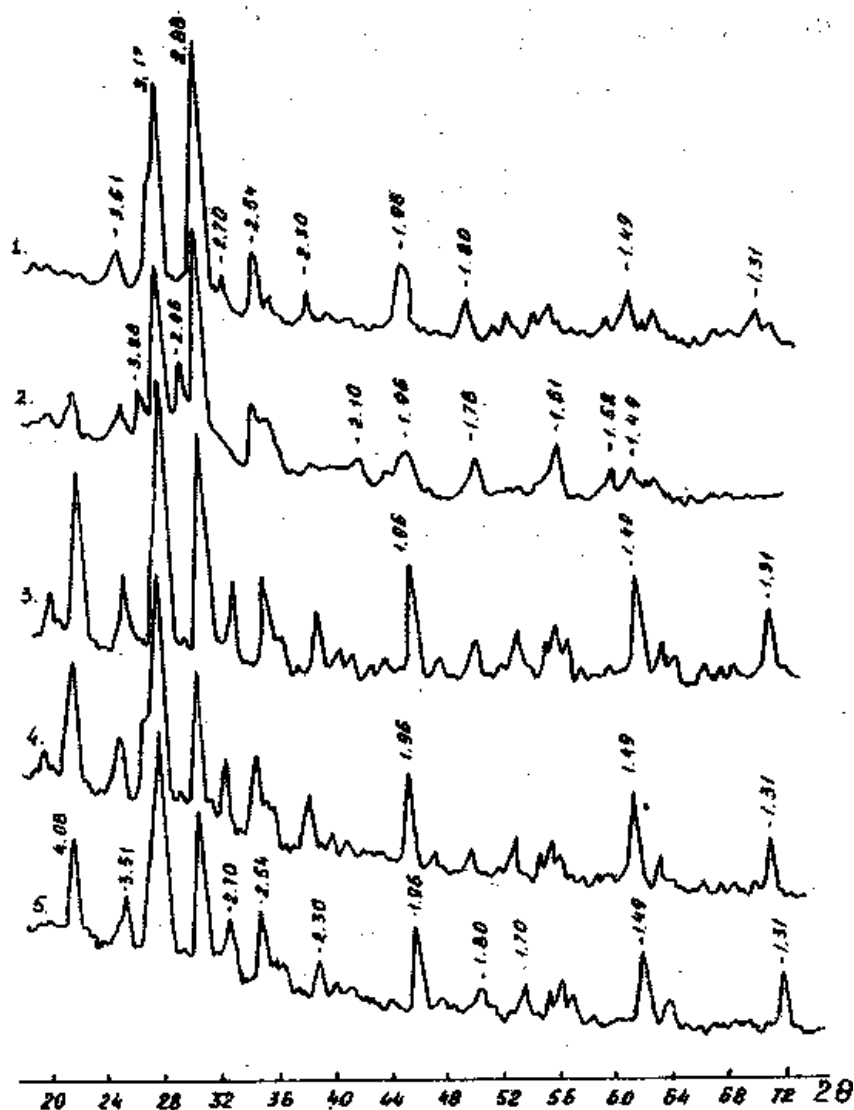


Рис. 7.11. Рентгенограммы продуктов обжига онотского талька при 1300 °С: 1 – без добавок; 2, 3, 4, 5 – добавки CaO, BeO, SrO, BaO (мас. %)

Температурная зависимость изменения микроструктуры продуктов обжига онотского талька с 0,5 мас. % модификаторов BeO, SrO, BaO и зависимость изменения интенсивности и полуширины рентгеновских максимумов протоэнстатита (рис. 7.14) показывают, что эти добавки ускоряют окончательное формирование структуры протоформы $MgSiO_3$, ускоряют образование мелкозернистой структуры и стабилизируют ее вплоть до температуры плавления. Другими словами, добавки BeO, SrO, BaO, являясь хорошими минерализаторами метасиликата магния в продуктах разложения талька, одновременно выступают модификаторами мелкокристаллической микроструктуры его протоформы, чем достигается главное условие его устойчивости при низких температурах.

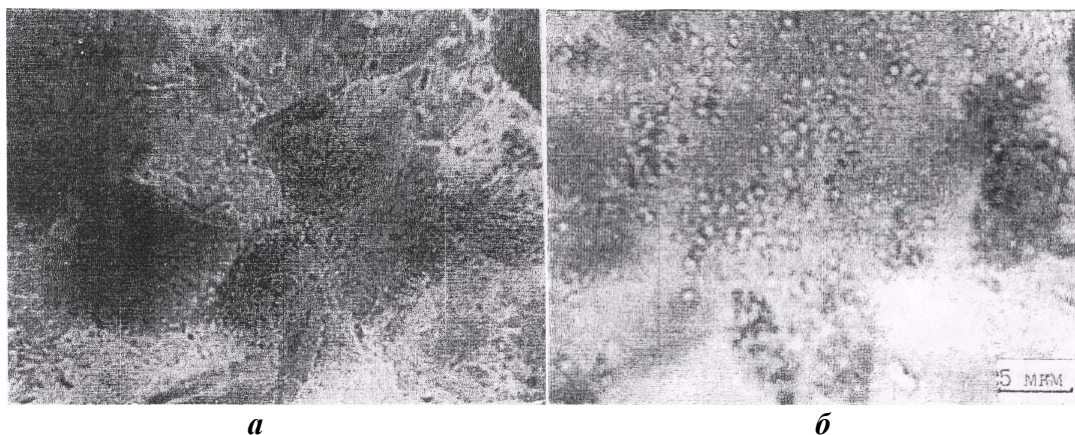


Рис. 7.12. Продукты обжига (1300 °С) онотского талька, сфотографированные в проходящем свете в иммерсионной жидкости ($N=1,605$) $\times 3200$: а) немодифицированный тальк; б) тальк модифицированный 0,5 мас. % BeO (аналогичная картина в продуктах обжига талька, модифицированного SrO и BaO)

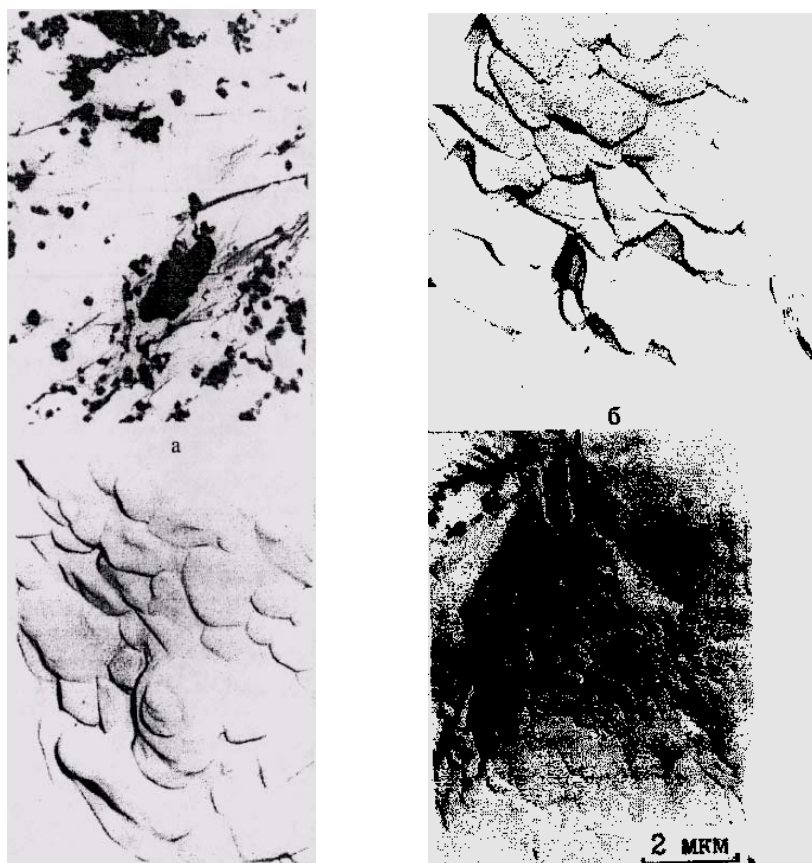


Рис. 7.13. Электронно-микроскопические снимки продуктов обжига 1300 °С немодифицированного и модифицированного талька онотского месторождения. Угольная реплика $\times 8300$. а – без добавок; б – BaO ; в – SrO ; г – BeO

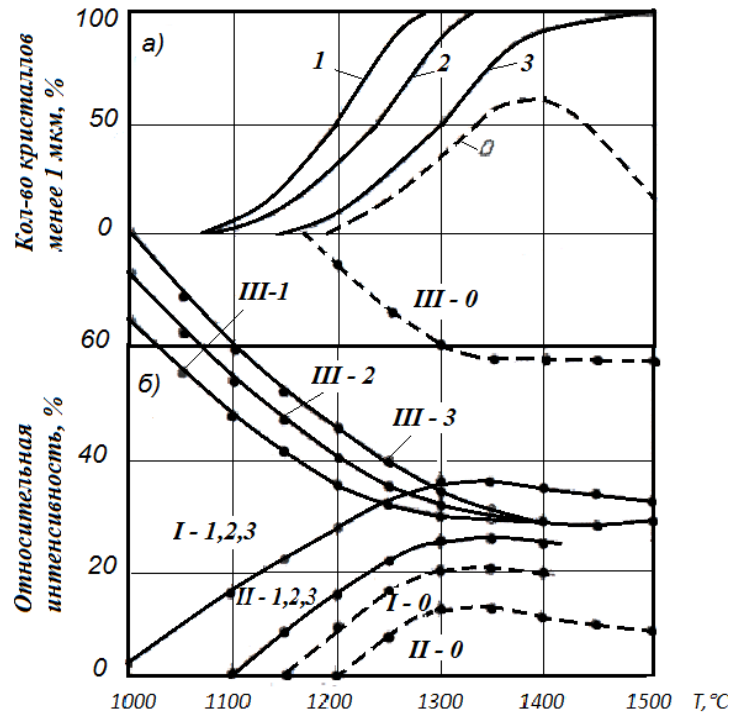


Рис. 7.14. Температурная зависимость изменения количества мелких кристаллов (а) и совершенствования кристаллической решетки (протоэнстатита (б) при обжиге талька онотского месторождения с добавками (0,5 мас. %): BeO (1), SrO (2), BaO (3), без добавок (0): I – $d = 1,96 \text{ \AA}$ и $d = 1,49 \text{ \AA}$; II – интенсивность рентгеновского максимума $d = 1,31 \text{ \AA}$; III – полуширина максимума (B) $d = 1,96 \text{ \AA}$

Измельчение продуктов обжига талька с данными добавками, кипячение ($100 \text{ }^\circ\text{C}$), обжиг ($800 \text{ }^\circ\text{C}$) и обработка плавиковой кислотой (10 мин) не приводят к превращению модифицированного протоэнстатита в клиноэнстатит.

Следующим этапом исследования модифицирующего влияния добавок BeO, Sr, BaO на процесс формирования мелкозернистого протоэнстатита из талька было установление количественных границ их действия. Вводились в тальк следующие количества добавок (мас. %): 0,01; 0,025; 0,05; 0,1; 0,25; 0,5; 1,0 и 2,0. Эффект действия данных модификаторов в обжигаемом тальке характеризуется выраженным насыщением от вводимых количеств (рис. 7.15), при этом граничные концентрации лежат ниже 0,5 мас. %. Перестройка кристаллической решетки завершается при следующих количествах добавок в мас. %: 0,025 (BeO), 0,15 (SrO) и 0,20 (BaO), что отражает близкие значения мольных процентов (0,1–0,13 мол. %). Для наблюдения под микроскопом мелкозернистой структуры с хорошо дифференцированными зернами (рис. 7.12) в смесях, обожженных при $1300 \text{ }^\circ\text{C}$, требуется в 7–10 раз больше добавок, чем для модифицирования атомной структуры протоэнстатита. С увеличением

температуры обжига смесей граничная концентрация добавок, обеспечивающая дифференциацию зерен в агрегатах, приближается к граничной концентрации, обеспечивающей модификацию протоэнстатитовой структуры. Отсюда следует, что мелкозернистый характер микроструктуры продуктов обжига смесей талька с модификаторами обусловлен влиянием последних на формирование и стабилизацию рекристаллической решетки протофоры $MgSiO_3$ на атомном уровне. Введение добавок BeO , SrO , BaO в алгуйский тальк также дает исключительную по равномерности температуру (1350–1400 °С). Все это говорит о том, что для дифференциации зерен размером менее 1 мкм в модифицированном такими добавками продукте требуется определенное количество силикатного расплава, который появляется либо с увеличением температуры обжига, либо с введением дополнительных количеств модификатора. Предварительная оценка размеров зерен в модифицированной мелкозернистой структуре $MgSiO_3$, полученной из талька, дает 0,5–1,0 мкм. Верхний предел устанавливается терографией (см. рис. 7.14), нижний предел не может быть менее 0,5 мкм, так как с этим последует дифракционное уширение рентгеновских максимумов, чего не наблюдается, а происходит, наоборот, уменьшение полуширины максимумов и увеличение их интенсивностей (рис. 7.15).

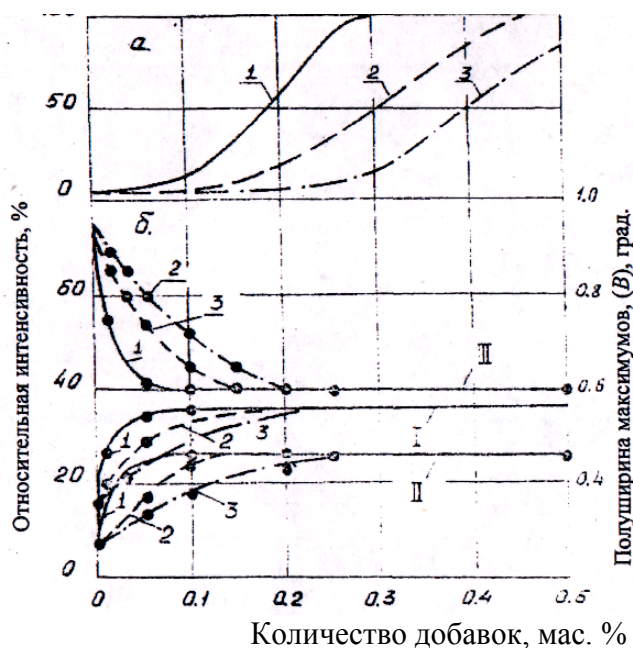


Рис. 7.15. Количественная зависимость влияния модификаторов на формирование мелкозернистой структуры (а) и совершенствование кристаллической решетки протоэнстатита (б) при обжиге онотского талька до 1300 °С: I – интенсивность рентгеновских максимумов $d = 1,96 \text{ \AA}$, $d = 1,49 \text{ \AA}$; II – интенсивность рентгеновского максимума $d = 1,31 \text{ \AA}$; III – полуширина (B) максимума $d = 1,96 \text{ \AA}$

Проведенная оценка размеров отдельных зерен дает необходимую количественную характеристику, которая служит отправной точкой для развития исходной предпосылки в модель механизма действия модификаторов мелкокристаллического протоэнстатита при обжиге талька.

Сама модель формируется двумя пунктами, представляющими ее качественную и количественную стороны.

1. Катионы-модификаторы, кристаллохимические характеристики которых не отвечают условиям замещения магния в пироксеновых структурах, занимая положения по границам блоков пироксеновой структуры на стадии разрыва волокнистых агрегатов промежуточной структуры, препятствуют дальнейшей собирательной рекристаллизации и стабилизируют мелкозернистую структуру как при высоких, так и при низких температурах. Катионы-модификаторы удерживаются на поверхности микрокристаллов прочными химическими связями с кислородом общего кремнекислородного каркаса; они как бы замыкают блоки пироксеновых цепей и экранируют их от дальнейшего роста в силу своей природы. В наращивании экранирующего слоя участвуют и свободный кремнезем, и дополнительные количества модификаторов. При достаточной толщине экранирующие прослойки становятся видны под микроскопом.

2. Суммарная длина пироксеновых цепочек, замкнутых слоем, содержащим катионы модификаторов мелкозернистой протоформы $MgSiO_3$, соответствует размеру микрокристаллов и соответственно равна 0,5 мкм (рис. 7.16). Тогда количество добавки окисла-модификатора выразится в мольных процентах следующим соотношением:

$$A_m = \frac{C}{n \cdot D} \cdot 100 \%, \quad (7.4)$$

где A_m – количество добавки окисла модификатора в мол. %; C – параметр элементарной ячейки протоэнстатита вдоль пироксеновых цепочек ($C = 5,32 A$); D – средний размер микрокристаллов модифицированной структуры $MgSiO_3$ в A ; n – число атомов металла в формуле окисла модификатора.

Для расчета количества вводимого модификатора в мас. % учитываются молекулярные веса:

$$A_1 = \frac{c \cdot M_2}{n \cdot D \cdot M_1} \cdot 100 \%, \quad (7.5)$$

где A_1 – концентрация окисла-модификатора в мас. %; M_2 – молекулярный вес окисла-модификатора; M_1 – молекулярный вес $MgSiO_3$.

Формулы (7.4) и (7.5) позволяют рассчитать минимальную концентрацию окисла-модификатора для обеспечения модификации протоэнстатита в обжигаемом тальке.

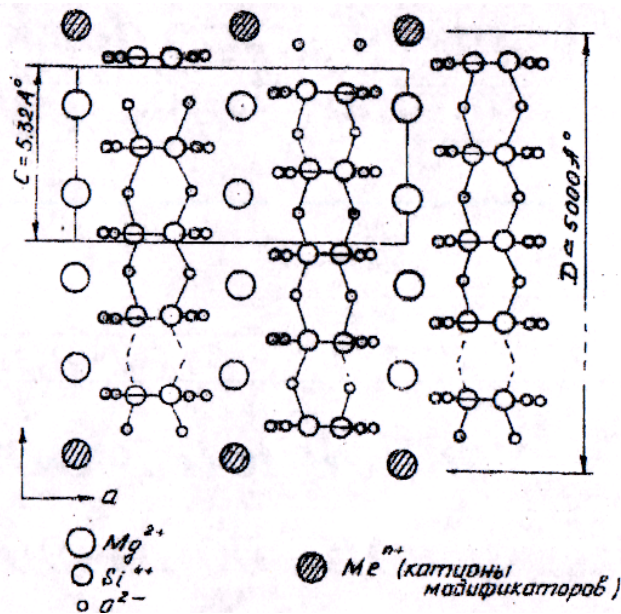


Рис. 7.16. К модели механизма действия модификаторов протоэнстатитовой модификации $MgSiO_3$. Схема блокирования участников пироксеновых цепочек катионами-модификаторами, отличающимися по радиусу от Mg^{2+} более чем на 50 %

Первая проверка модели и предложенных расчетов формул (7.4), (7.5) была осуществлена расчетами минимальной концентрации добавок модифицирующих окислов (BeO , SrO , BaO) по известным размерам микрокристаллов ($D \approx 0,5$ мкм) и расчетами размеров микрокристаллов модифицированной структуры $MgSiO_3$ по известным граничным концентрациям добавок по данным рис. 7.15.

Сравнение расчетных и экспериментальных значений граничных концентраций и размеров микрокристаллов $MgSiO_3$ для модификаторов BeO , SrO и BaO приведено в табл. 7.6. С учетом ориентировочной оценки размеров кристаллов ($\approx 0,5$ мкм) сходимость экспериментальных и расчетных значений хорошая.

Для создания надежной экранирующей прослойки вокруг микрокристаллов, которая видна в оптическом микроскопе и позволяет сохранять мелкокристаллическую структуру и в керамическом материале (см. рис. 7.12), достаточно пяти- или семикратного увеличения минимальной граничной. В этом случае формула (7.5) определения количества модифицирующего окисла (в мас. %) для практического применения в технологии принимает вид

$$A = K \frac{C \cdot M_2}{n \cdot D \cdot M_1} \cdot 100 \%, \quad (7.6)$$

где K – коэффициент кратности слоев в экранирующей прослойке, равный 5–7.

Таблица 7.6

Экспериментальные и расчетные значения размеров микрокристаллов $MgSiO_3$ и минимальных граничных концентраций модификаторов мелкозернистого протознстатита

Оксид-модификатор	Размеры микрокристаллов, мкм		Минимальная граничная концентрация, мол. %	
	Эксперимент.	Расчетные	Эксперимент.	Расчетные
BeO	$\approx 0,5$	0,53	0,10	$\approx 0,11$
SrO	$\approx 0,5$	0,49	0,11	$\approx 0,11$
BaO	$\approx 0,5$	0,45	0,12	$\approx 0,11$

Положение модели относительно кристаллографических характеристик возможных модификаторов мелкозернистого протознстатита также подтвердилось экспериментом. Количество предполагаемых модификаторов протознстатита рассчитывалось по формуле (7.6), остальные опробованные добавки окислов вводились в количествах 2,0 мас. %.

Список литературы

1. Андриевский Р.А. Основные проблемы наноструктурного материаловедения // Химия твердого тела и функциональные материалы. – 2004: Тез. докл. Всерос. конф. – Екатеринбург, 2004. – С. 15.
2. Гусев А.И. Нанокристаллические материалы / А.И. Гусев, А.А. Ремпель. – М.: Физматлит, 2000. – 224 с.
3. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований / под ред. М.К. Роко, Р.С. Уильямса и П. Аливисатоса. Пер. с англ. – М.: Мир, 2002. – 292 с.
4. Charles P. Introduction to Nanotechnology / P. Charles, Jr. Poole, Frank I. Owens / Hoboken; New Jersey: Wiley Interscience, 2003. – 388 p.
5. Морохов И.Д. Физические явления в ультрадисперсных средах / И.Д. Морохов, Л.И. Трусов, В.И. Лаповок. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 224 с.
6. Котов Ю.А. Исследование частиц, образующихся при электрическом взрыве проводников / Ю.А. Котов, Н.А. Яворовский // Физика и химия обработки материалов. – 1978. – № 4. – С. 24–29.
7. Яворовский Н.А. Получение ультрадисперсного порошка металлов методом электрического взрыва // Изв. Вузов. Физика. – 1996. – № 4. – С.114–135.
8. Тананаев И.В. Успехи физикохимии энергонасыщенных сред / И.В. Тананаев В.Б. Федоров, Е.Г. Калашников // Успехи химии. – 1987. – Вып. 2. – С. 193–215.
9. Морохов И.Д. Ультрадисперсные металлические среды / И.Д. Морохов, Л.И. Трусов, С.П. Чижик. – М.: Атомиздат, 1977. – 264 с.
10. Чижик С.П., Гладких Н.Т., Григорьева Л.К., Куклин Р.Н. // В кн.: Физикохимия и технология дисперсных порошков. – Киев: ИПМ АН УССР, 1984. – С. 121.
11. Mench M.M. Comparison of Thermal Behavior of Regular and Ultrafine Aluminum Powders (Alex) Made from Plasma Explosion Process/ M.M. Mench, K.K. Kuo, C.L. Yeh, Y.C. Lu // Combust Sci. and Tech. – 1998. – V.135. – P. 292.
12. Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. – М.: Химия, 1975. – 536 с.
13. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник / под ред. В.П. Глушко. – М.: Наука, 1979. – Т. 2. – Кн. 1. – 440 с.

14. Бабушкин В.И. Термодинамика силикатов / В.И. Бабушкин, Г.М. Матвеев, О.П. Мчедлов-Петросян. – М.: Стройиздат, 1986. – 408 с.
15. Лидоренко Н.С. О роли размерных факторов в сдвигах химического равновесия / Н.С. Лидоренко, С.П. Чижик, Н.Т. Гладких и др. // ДАН СССР. – 1981. – Т.157. – № 5. – С.1114–1116.
16. Ильин А.П. Об избыточной энергии ультрадисперсных порошков, полученных методом взрыва проволок// Физика и химия обработки материалов. – 1994. – № 3. – С.94–97.
17. Хабас Т.А. Синтез сложных соединений в бинарных и тройных оксидных системах с добавками нанодисперсного алюминия/ Т.А. Хабас, В.И. Верещагин, О.В. Неввонен // Новые огнеупоры. – 2003. – № 6. – С. 35–38.
18. Хабас Т.А. Энергонасыщенные ультрадисперсные порошки металлов в технологии керамических материалов // Стекло и керамика. – 1997. – № 11. – С. 27–31.
19. Ормонт Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. – М.: Высш. шк., 1968.
20. Миркин Л.И. Рентгеноструктурный анализ. Индексирование рентгенограмм. Справочное руководство. – М.: Наука, 1981.
21. Шульце Г. Металлофизика. – М.: Мир, 1971.
22. Казарновский Д.М., Тареев Б.М. Испытания электроизоляционных материалов. – М.: – Л: Госэнергоиздат, 1963.
23. Окадзаки К. Технология керамических диэлектриков. – М.: Энергия, 1976.
24. Третьяков Ю.Д., Гудилин Е.А. Химические принципы получения металлоксидных сверхпроводников. Т. 69. – М.: Успехи химии, 2000. – Т. 69, С. 3–40.
25. Фистуль В. И. Физика и химия твердого тела: учебник в 2-х томах / В.И. Фистуль. – М.: Металлургия, 1995.
26. Физика твердого тела: учебное пособие / под ред. А.Н. Сальникова. – Саратов, 1997. – 68 с.
27. Павлов П.В. Физика твердого тела: учебник / П.В. Павлов, А.Ф. Хохлов. – 3-е изд., стереотип. – М. : Высшая школа, 2000. – 494 с.
28. Физика твердого тела: учебное пособие для вузов / под ред. И.К. Верещагина. – М.: Высшая школа, 2001. – 237 с.
29. Физика твердого тела: лабораторный практикум: учебное пособие / под ред. А.Ф. Хохлова. – 2-е изд., испр. – М.: Высшая школа, 2001.
30. Епифанов Г.И. Физика твердого тела: учебное пособие / Г.И. Епифанов. – М.: Высшая школа, 1977. – 288 с.

31. Жданов Г.С. Физика твердого тела: учебное пособие / Г.С. Жданов. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1962. – 501 с.: ил. – Библиогр.: с. 464–478.
32. Павлов П.В. Физика твердого тела: учебное пособие / П.В. Павлов, А.Ф. Хохлов. – М.: Высшая школа, 1985. – 384 с.
33. Уэрт Ч. Физика твердого тела: пер. с англ. / Ч. Уэрт, Р. Томсон. – М.: Мир, 1969. – 558 с.
34. Физика твердого тела. Структура твердого тела и магнитные явления: спецпрактикум / Ю.И. Авксентьев, З.К. Золина, В.В. Зубенко и др. / под ред. А.А. Кацнельсона, Г.С. Кринчика. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1982. – 302 с.
35. Физика твердого тела; Физика полупроводников, физика сегнетоэлектриков и диэлектриков, физика низких температур: Спецпрактикум / Б.А. Акимов, В.В. Александров, А.Л. Александровский и др. / под ред. Б.А. Струкова. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1983. – 295 с.
36. Кобаяси Н. Введение в нанотехнологию. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2005. – 134 с.
37. Ратнер М. Нанотехнология: простое объяснение очередной гениальной идеи. – М.: Вильямс, 2004. – 234 с.
38. Головин Ю.И. Нанотехнологическая революция стартовала! // Природа: ежемесячный естественно-научный журнал. – М. – 2004. – № 1. – с. 25–36.
39. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. – 411 с.
40. Гусев А.И. Нанокристаллические материалы. – М.: Физматлит, 2000.
41. Фомин А.С., Комлев В.С., Баринов С.М. Синтез нанопорошков гидроксиапатита для медицинских применений // Перспективные материалы. – № 2 – 2006.
42. Яворовский Н.А. Авторефер. дисс. ... канд. техн. наук. – Томск: ТПИ, 1982.
43. Лернер М.И. Авторефер. дисс. ... канд. техн. наук. – Томск: ТПИ, 1987.
44. Ляшко А.П. Авторефер. дисс. ... канд. хим. наук. – Томск: ТПИ, 1989.
45. Губин С.П. Химия кластеров. – М.: Наука, 1987. – 262 с.
46. ЖВХО. Т. 32, № 1, 1987.
47. Хофман Р. Молекулы, ждущие своих творцов // ЖВХО. – Т. 36 – № 3 – 1991. – С. 261.
48. Морохов И.Д. Ультрадисперсные металлические среды. – М.: Атомиздат, 1977, 263 с.

49. Маргулис М.А. Основы звукохимии. – М.: Высшая школа, 1984. – 272 с.
50. Tret'yakov Yu.D., Oleynikov N.N., Shlyakhtin O.A. Cryochemical Technology of advanced materials, Chapman & Hall, London, 1997 – 319 p.
51. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. – М.: Химия, 1978.
52. Третьяков Ю.Д., Гудилин Е.А. Химические принципы получения металлоксидных сверхпроводников. – М.: Успехи Химии, 2000. – Т. 69. – № 1 – С. 3–40.
53. Мняян М.Г. Сверхпроводники в современном мире. – М.: Просвещение, 1991. – 69 с.
54. Высокотемпературные сверхпроводники / под ред. Д. Нелсона, М. Уитгингема, Т. Джорджа. – М.: Мир, Москва, 1988.
55. Физические свойства высокотемпературных сверхпроводников / под ред. Д.М.Гинзберга. – М.: Мир, 1990.
56. Блейкмор Дж. Физика твердого тела. – М.: Мир, 1988. – С. 325
57. Морохов И.Д. Ультрадисперсные металлические среды / И.Д. Морохов, Л.И. Трусов, С.П. Чижик. – М.: Атомиздат, 1977. – 264 с.
58. Ильин А.П. Горение алюминия и бора в сверхтонком состоянии / А.П. Ильин, А.А. Громов. – Томск: Изд. ТГУ, 2002. – 154 с.
59. Ильин А.П. Окисление алюминия в ультрадисперсном состоянии на воздухе / А.П. Ильин, Л.Т. Проскуровская // Порошковая металлургия. – 1990. – № 9. – С. 32–35.
60. Андриевский Р.А. Получение и свойства нанокристаллических тугоплавких соединений // Успехи химии. – 1994. – Т. 63. – № 5. – С. 431–448.
61. Петрунин В.Ф. Тенденции развития научно-технического направления «Ультрадисперсные (нано-) материалы и нанотехнологии» // Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем: Матер. VI Всерос. (Международ.) конф. – Томск. – М: МИФИ, 2002. – С. 19–23.
62. Иванов В.Г. Макрокинетика окисления ультрадисперсного алюминия водой в жидкой фазе / В.Г. Иванов, М.Н. Сафронов, О.В. Гаврилюк // Физика горения и взрыва. – 2001. – Т. 37. – № 2. – С. 57–61.
63. Иванов В.Г. Закономерности окисления и самовоспламенения на воздухе электровзрывных ультрадисперсных порошков металлов / В.Г. Иванов, О.В. Гаврилюк // Физика горения и взрыва. – 1999. – № 6. – С. 53–60.
64. Ильин А.П. Двухстадийное горение ультрадисперсного порошка алюминия на воздухе / А.П. Ильин, Л.Т. Проскуровская // ФГВ. – 1990. – Т. 26. – № 2. – С. 71–74.

65. Большая биографическая энциклопедия / [Электронный ресурс]. – URL: http://dic.academic.ru/dic.nsf/enc_biography/131701/Вульф (дата обращения 05.11.2013).
66. Веколова Г.В., Иванов А.Н., Ягодкин Ю.Д. Дифракционные и микроскопические методы и приборы для анализа наночастиц и наноматериалов: учеб. пособие. – М.: Изд. Дом МИСиС, 2009. – 145 с.
67. BRUKER AXS. Введение в рентгенофлуоресцентный анализ (РФА). http://gendocs.ru/v2129/bruker_axs
68. БСЭ. Дифракция рентгеновских лучей. Лауэграмма. [Электронный ресурс]. – URL: http://www.modernlib.ru/books/bse/bolshaya_sovetskaya_enciklopediya_la/read/ (дата обращения 05.11.2013).

Учебное издание


ХАБАС Тамара Андреевна
ВЕРЕЩАГИН Владимир Иванович

**ФИЗИКА И ХИМИЯ
ТВЕРДЫХ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ
И СИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Учебное пособие

Корректурa *В.Ю. Пановица*
Компьютерная верстка *Д.В. Сотникова*
Дизайн обложки *Т.А. Фатеева*

Подписано к печати 19.10.2013. Формат 60x84/16. Бумага «Снегурочка».
Печать XEROX. Усл. печ. л. 9,95. Уч.-изд. л. 8,99.
Заказ 1286-13. Тираж 100 экз.

ИЗДАТЕЛЬСТВО  ТПУ. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30
Тел./факс: 8(3822)56-35-35, www.tpu.ru