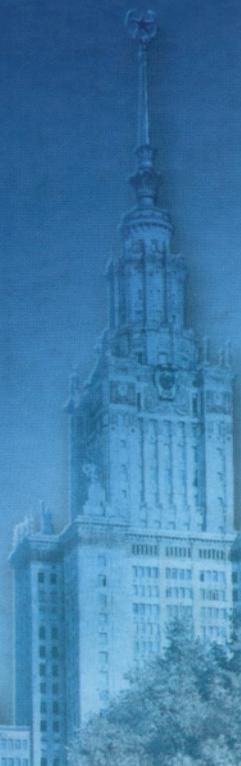


Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова
КЛАССИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТСКИЙ УЧЕБНИК



Ю.Д. Третьяков, В.И. Путляев

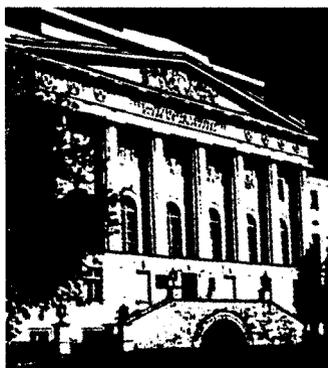
ВВЕДЕНИЕ В ХИМИЮ ТВЕРДОФАЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ



Серия
**КЛАССИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТСКИЙ УЧЕБНИК**

основана в 2002 году по инициативе ректора
МГУ им. М.В. Ломоносова
академика РАН В.А. Садовниченко
и посвящена

**250-летию
Московского университета**



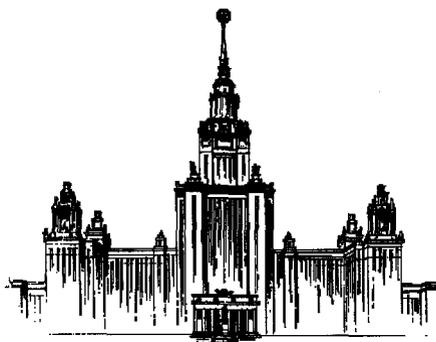
КЛАССИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТСКИЙ УЧЕБНИК

Редакционный совет серии

Председатель совета
ректор Московского университета
В.А. Садовничий

Члены совета:

Виханский О.С., Голиченков А.К., Гусев М.В.,
Добреньков В.И., Донцов А.И., Засурский Я.Н.,
Зинченко Ю.П. (ответственный секретарь),
Камзолов А.И. (ответственный секретарь),
Карпов С.П., Касимов Н.С., Колесов В.П.,
Лободанов А.П., Лунин В.В., Лупанов О.Б.,
Мейер М.С., Миронов В.В. (заместитель председателя),
Михалев А.В., Моисеев Е.И., Пушаровский Д.Ю.,
Раевская О.В., Ремнева М.Л., Розов Н.Х.,
Салецкий А.М. (заместитель председателя), Сурин А.В.,
Тер-Минасова С.Г., Ткачук В.А., Третьяков Ю.Д., Трухин В.И.,
Трофимов В.Т. (заместитель председателя), Шоба С.А.



Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Ю.Д. Третьяков, В.И. Путляев

ВВЕДЕНИЕ В ХИМИЮ ТВЕРДОФАЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ

*Рекомендовано Министерством образования и науки
Российской Федерации в качестве учебного пособия
для студентов высших учебных заведений, обучающихся
по направлению подготовки «Химия, физика и механика материалов»*



ИЗДАТЕЛЬСТВО
МОСКОВСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА

МОСКВА
2006

ИЗДАТЕЛЬСТВО
"НАУКА"

УДК 541.12:54-16
ББК 22.33
Т66

*Печатается по решению Ученого совета
Московского университета*

Рецензенты:

кафедра химии и технологии редких и рассеянных элементов
Московской государственной академии тонкой химической технологии
им. М.В. Ломоносова (МИТХТ) (зав. кафедрой проф. *Д.В. Дробот*);
чл.-корр. РАН *В.М. Иевлев*
(Воронежский государственный университет)

Третьяков Ю.Д., Путляев В.И.

Введение в химию твердофазных материалов : учеб. пособие /
Ю.Д. Третьяков, В.И. Путляев. – М. : Изд-во Моск. ун-та : Наука, 2006. –
400 с. – (Классический университетский учебник). – ISBN 5-211-06045-8. –
ISBN 5-02-034137-1 (в пер.).

Систематически изложен курс химии твердофазных материалов со специальными свойствами, читаемый на факультете наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова. Рассмотрены особенности химической связи и структуры твердых тел, термодинамика, кинетика и механизм твердофазных реакций, ведущих к образованию практически важных материалов. Дан обзор основных классов современных материалов и способов их получения. В книге отражен многолетний опыт преподавания данной дисциплины на факультете наук о материалах и химическом факультете МГУ.

Для студентов факультетов наук о материалах, химических и физических факультетов университетов; будет полезно аспирантам, преподавателям и специалистам, работающим в области материаловедения, химии и физики твердого тела.

ISBN 5-211-06045-8
ISBN 5-02-034137-1

© Третьяков Ю.Д., Путляев В.И., 2006
© Издательство Московского университета,
2006
© МГУ им. М.В. Ломоносова, художественное
оформление, 2006

Предисловие

Уважаемый читатель!

Вы открыли одну из замечательных книг, изданных в серии «Классический университетский учебник», посвященной 250-летию Московского университета. Серия включает свыше 150 учебников и учебных пособий, рекомендованных к изданию Учеными советами факультетов, редакционным советом серии и издаваемых к юбилею по решению Ученого совета МГУ.

Московский университет всегда славился своими профессорами и преподавателями, воспитавшими не одно поколение студентов, впоследствии внесших заметный вклад в развитие нашей страны, составивших гордость отечественной и мировой науки, культуры и образования.

Высокий уровень образования, которое дает Московский университет, в первую очередь обеспечивается высоким уровнем написанных выдающимися учеными и педагогами учебников и учебных пособий, в которых сочетаются как глубина, так и доступность излагаемого материала. В этих книгах аккумулируется бесценный опыт методики и методологии преподавания, который становится достоянием не только Московского университета, но и других университетов России и всего мира.

Издание серии «Классический университетский учебник» наглядно демонстрирует тот вклад, который вносит Московский университет в классическое университетское образование в нашей стране и, несомненно, служит его развитию.

Решение этой благородной задачи было бы невозможным без активной помощи со стороны издательств, принявших участие в издании книг серии «Классический университетский учебник». Мы расцениваем это как поддержку ими позиции, которую занимает Московский университет в вопросах науки и образования. Это служит также свидетельством того, что 250-летний юбилей Московского университета — выдающееся событие в жизни всей нашей страны, мирового образовательного сообщества.

Ректор Московского университета
академик РАН, профессор

В. Садовничий
В А Садовничий

Рамки традиционного университетского образования значительно расширились в последние годы и включают ныне новые образовательные программы, имеющие, как правило, междисциплинарный характер. Примером таких перемен может служить создание в Московском университете им. М.В. Ломоносова новых факультетов, одним из которых является факультет наук о материалах, впитавший в себя опыт материаловедческого образования, накопленного в предшествующие годы на химическом факультете МГУ благодаря функционированию образовательной программы «Перспективные процессы и материалы». Новый образовательный стандарт «Химия, физика и механика веществ и материалов», разработанный и реализованный в МГУ, дал старт развитию материаловедческих программ и в других классических университетах России, хотя им, как и МГУ, пока не удалось преодолеть трудностей, связанных с отсутствием соответствующих учебно-методических пособий и учебников.

Тем более своевременным кажется осуществление принципа «Классическому университету — классический учебник», реализуемого в связи с 250-летием Московского университета. В какой мере указанный принцип относится к предлагаемому учебнику? На этот вопрос трудно дать однозначный ответ. С одной стороны, в основу учебника положена монография одного из авторов (Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. М.: Химия, 1978), подготовленная более 25 лет назад и в дальнейшем переработанная им совместно с Х. Леписом в учебное пособие (Третьяков Ю.Д., Лепис Х. Химия и технология твердофазных материалов. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1985). С другой стороны, наука о материалах за последние два десятилетия совершила фантастический прогресс. Достаточно упомянуть о создании высокотемпературных сверхпроводников, фуллеренов, материалов с колоссальным магнитным сопротивлением, мезо- и наноструктурированных веществ, новых материалов для светоизлучающих диодов и фотонных полупроводников, наконец, магнитных нанокомпозитов. Несомненно, что этот прогресс связан с развитием химии материалов, фундаментальные основы которой служат залогом будущих успехов.

Предлагаемая вашему вниманию книга рассчитана на широкий круг читателей, начиная со студентов-первокурсников, прослушавших вводный курс по общей химии, и кончая старшекурсниками классических, технических и технологических университетов. Она может быть полезной аспирантам и научным сотрудникам, интересующимся проблемами создания, функционирования и деградации материалов. Химия материалов как важнейшая составная часть фундаментального материаловедения призвана показать триединый характер знания, умения и интуиции

на пути к открытию новых поколений функциональных и конструкционных материалов.

Книга состоит из восьми глав, из которых первые две посвящены последовательно выяснению взаимоотношений между химией и материалами, а также классификации последних. В гл. 3 рассмотрены особенности химической связи и кристаллической структуры простых и сложных веществ, используемых в качестве материалов. Далее следует раздел (гл.4), посвященный термодинамике твердофазных реакций, осуществление которых приводит к формированию неорганических материалов. В гл. 5 рассмотрены характерные для твердофазных соединений явления разупорядочивания с образованием точечных, линейных и планарных дефектов. Гл. 6 концентрирует внимание на механизме и кинетике твердофазных реакций, а гл. 7 — на химии твердофазных прекурсоров с заданной топохимической памятью. Наконец, заключительная — восьмая глава посвящена методам синтеза и диагностики материалов, представляющих наибольший интерес с фундаментальной и прикладной точек зрения.

При всех обстоятельствах следует иметь в виду, что новые материаловедческие идеи неразрывно пополняют арсенал исследований, активно использующих электронную библиотеку РФФИ и регулярно просматривающих ведущие материаловедческие журналы, включая *Journal of Materials Research*, *MRS Bulletin*, *Advanced Materials*, *Journal of Materials Chemistry*, *Chemistry of Materials* и *Materials Today*.

ХИМИЯ И МАТЕРИАЛЫ

Любой вид человеческой деятельности, начиная с производства пищи и кончая запуском космических ракет, так или иначе связан с потреблением материалов. В основе производства абсолютно всех видов материалов лежат химические процессы.

Академик В.А. Легасов

Магия химических превращений привлекает внимание современных исследователей так же, как и тысячи лет назад привлекала их предков. Первобытный человек, бросивший в угли костра кусок природного магнетита, быть может, стал первым химиком, осуществившим процесс получения металлического железа и сделавшим шаг в направлении к новой эпохе человеческой цивилизации, получившей название железного века. Но этой эпохе предшествовал длительный период, когда первобытный человек использовал природные неорганические материалы, включая камень, глину, самородные серебро и золото. Следовательно, материалы сопутствовали человеку на протяжении длительного периода биологической эволюции и, более того, способствовали ее ускорению. Материалы оказались настолько связаны с историей человеческой цивилизации, что воспринимались как ее неотъемлемая, само собой разумеющаяся часть, даже не нуждающаяся в определении. Недаром такое определение отсутствовало в фундаментальной «Enciclopedia Britanica», в словаре Даля и в энциклопедии Брокгауза и Эфрона.

И все же потребность определить, что такое материалы, возникла время от времени. Согласно определению, данному И.В. Таланцевым, «Материал — это вещество, обладающее свойствами, которые предопределяют то или иное его практическое применение». Иначе говоря, материал — это химический индивид или их совокупность, находящиеся в таком состоянии, которое характеризуется комплексом необходимых для практики свойств. Любой материал является химическим индивидом или их совокупностью, но далеко не каждый химический индивид или их совокупность

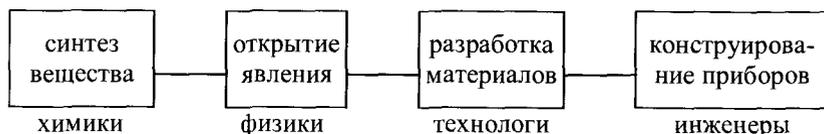
могут выступать в роли материала. Например, легированный оксидом лантана титанат-цирконат свинца представляет технический интерес лишь тогда, когда на его основе удается получить оптически прозрачные пьезокерамические элементы. В равной мере, говоря о ферритах как магнитных элементах памяти ЭВМ, обычно имеют в виду не просто твердые соединения оксида железа с оксидами других металлов, а созданные на их основе с помощью специальных приемов спекания и термообработки материалы с необходимой керамической структурой и обусловленной ею комбинацией магнитных и электрических свойств.

Итак, свойства твердых тел, в отличие от свойств жидкостей и газов, определяются не только химическим составом, но и особенностями структуры. Поэтому новые твердофазные материалы в принципе можно создавать как путем использования новых химических композиций, так и разрабатывая новые процессы получения, позволяющие в широких пределах варьировать структурно-чувствительные (зависящие от несовершенств электронной и кристаллической структуры) свойства. Современное материаловедение в стремлении создать принципиально новые материалы с уникальным сочетанием свойств использует оба эти пути. Для сознательного осуществления процессов, ведущих к получению необходимого твердофазного материала, нужно знать природу несовершенств — дефектов в твердых телах, закономерности их возникновения, характер взаимодействия различных видов дефектов и их поведение при химическом и термическом воздействии, взаимосвязь между дефектностью и свойствами твердых тел.

Успехи твердофазного материаловедения тесно связаны с эффективностью использования химических знаний и опыта. Еще совсем недавно усилия химиков были направлены главным образом на синтез и анализ химических индивидов и веществ, а в технологии твердофазных материалов их активность сводилась только к химическому анализу исходного сырья, промежуточных и конечных продуктов. Эта область деятельности, основанная на аналитической химии, в настоящее время значительно расширилась благодаря развитию новых физических и физико-химических методов анализа, включая спектральные, люминесцентные, структурные, электрохимические, термохимические и иные средства диагностики.

Степень использования химического интеллекта достигла наивысшего уровня, когда перед химиками была поставлена задача создания искусственных материалов с необходимым комплексом свойств, включающая как выбор химических индивидов, так и оп-

ределение наиболее эффективных химических методов их переработки в состояние, соответствующее поставленным целям. Разумеется, что в прогнозировании, создании и применении новых твердофазных материалов наряду с химиками участвуют физики, механики, инженеры и технологи. Возникает вопрос: каково место химиков в этом междисциплинарном коллективе? Традиционно существовавшие взаимоотношения можно выразить приближенной схемой, в которой химики занимают исходную ступень.



Научно-техническая революция внесла существенные изменения в эти взаимоотношения. Сейчас все чаще приходится сталкиваться с ситуацией, когда только что открытое физическое явление сразу закладывается в идею конструкции, т.е. раньше, чем созданы необходимые материалы. В этом случае отсутствие материала с необходимым комплексом свойств лимитирует прогресс в целом. Так, например, открытие фотооптического эффекта в магнитных полупроводниках на основе халькошпинелей породило конструкционные идеи по созданию лазерных модуляторов и нового типа элементов памяти, но оказалось, что эти идеи осуществить крайне трудно, поскольку во всех известных халькошпинелях магнитный порядок нарушался при температуре ниже комнатной. Возникла чисто материаловедческая задача — значительно повысить точку Кюри, — которую технологам оказалось не под силу решить в одиночку. Только участие специалистов в области химии твердого тела позволяет надеяться на успех в ближайшем будущем.

Фундаментом современного материаловедения, несомненно, являются физика и химия твердого тела. Следует обратить внимание на необходимость установления более четкой границы между этими дисциплинами. Разумеется, что объектом исследования в обоих случаях служит твердое тело, которое, в отличие от газов и жидкостей, характеризуется сильным кооперативным взаимодействием частиц. Физика твердого тела концентрирует внимание на изучении природы этого взаимодействия и физических свойств, обусловленных как упорядочением, присущим твердофазному состоянию, так и возможными макро- и микронарушениями указанного порядка. Что касается химии твердого тела, то она изучает свойства и превращения твердых химических индивидов.

Одно время в химии твердого тела наблюдалось определенное увлечение такими физическими приближениями, которые существенно упрощали физико-химическую систему по сравнению с реальностью. Типичным примером такого подхода может служить метод квазихимических реакций, широко используемый для описания процессов дефектообразования в твердых телах при изменении температуры, давления, состава или в результате взаимодействия с окружающей средой. Метод кластерных компонентов, получивший распространение в области ферритного материаловедения, относится к той же категории физических приближений, основанных на применении принципа аддитивности. Аддитивные приближения и модели широко используются и в других разделах современной химии. Достаточно назвать метод линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО) в теории химической связи, представления об электроотрицательности, ионных радиусах и характеристических расстояниях, методы сравнительного расчета термодинамических свойств веществ.

Применение аддитивных соотношений — естественная процедура, сопровождающая каждое измерение, как физическое, так и химическое. Но собственно химия начинается там, где кончается аддитивность.

Например, если в результате измерений понижения температуры замерзания раствора обнаружено хорошее соблюдение закона Рауля, то раствор близок к идеальному, описываемому в рамках чисто физической модели. Когда это установлено, физик может считать свою работу завершенной. Для химика же работа начинается по-настоящему там, где установлено отклонение от аддитивности, поскольку это отклонение и есть признак проявления химизма. Правда, и в случае неидеальных систем можно использовать аддитивные приближения, вводя поправки на неидеальность в виде коэффициентов активности компонентов раствора или дополнительные квазихимические уравнения, учитывающие ассоциацию точечных дефектов в твердом теле.

Протекание химических реакций с участием твердых тел имеет свои особенности, поскольку в твердофазных системах практически чрезвычайно сложно достичь смешения компонентов на молекулярном уровне. Различные участки твердого тела характеризуются неодинаковой активностью, что в совокупности с малой скоростью диффузионных процессов затрудняет достижение равновесных состояний по сравнению с реакциями в жидкой и газообразной средах. Другой особенностью твердофазных реакций является то, что они развиваются не только во времени, но и в пространстве, причем зачастую анизотропно.

Общепризнанно определяющее влияние дефектов кристаллической структуры на реакционную способность твердых тел. Вместе с тем представления о точечных дефектах, на которых базировалось твердофазное материаловедение предшествующих десятилетий, лишь упрощенно отражает реальную ситуацию. Открытие сверхструктурного упорядочения, кластерообразования и возникновения структур сдвига поставило перед химией твердого тела гораздо более сложные задачи, решение которых невозможно без использования методов современной электронной и атомно-силовой микроскопии, синхронных источников излучения, сквид-магнетометров, ЯМР спектрометров высокого излучения и т.д.

Детальное изучение структуры дефектов и взаимосвязи дефектов с химической активностью должно касаться по возможности более широкого круга практически важных материалов, а не ограничиваться только модельными веществами. В итоге таких исследований может быть значительно продвинуто решение обратной задачи — направленного регулирования скорости твердофазных процессов путем формирования или устранения именно тех дефектов, к которым наиболее чувствительна данная реакция. В связи с этим возникает вопрос о выборе наиболее эффективных средств воздействия на материалы (механические, микроволновые и ультразвуковые воздействия, легирование, термическая обработка и т.д.).

Пока еще недостаточно наше понимание природы активного состояния твердых тел, характеризующегося наличием неравновесных дефектов, равно как и понимание закономерностей поведения аморфных материалов.

Массо- и электроперенос играют исключительно важную роль при синтезе твердофазных материалов и при формировании их важнейших электрофизических свойств (ионная и электронная проводимость, диэлектрическая проницаемость). Устойчивость важнейших неравновесных материалов (композиты, закаленные твердые растворы) по отношению к процессам старения во многом определяется детальным знанием этих процессов на атомном уровне. Еще предстоит освоить искусство управления топохимическими процессами, играющими определяющую роль в таких технологически важных процессах, как эпитаксиальный рост кристаллов из жидкой и парообразной фаз, термическое разложение солей, электроосаждение из растворов, направленная кристаллизация слитков и т.д. Во всех этих процессах фазовые превращения, сопровождающиеся химическим взаимодействием, осложняются явлениями локализации и автолокализации, что приводит к

необходимости учета пространственных координат при кинетическом анализе реакции.

Итак, путь от вещества к материалу крайне непрост. Чаще всего в попытке «сконструировать» новый материал варьировать состав, отталкиваясь от уже известных химических композиций. И это разумно, учитывая структурное многообразие, характерное для данной композиции и обусловленное как ее кристаллической, так и керамической (для поликристаллов) структурой, т.е. организацией кристаллитов одинакового и различного состава в объеме поликристаллических тел. Число неорганических материалов столь многообразно сейчас и станет еще более многообразным в ближайшем будущем, что успеха нельзя достичь, не опираясь на закономерности, вытекающие из общности физико-химической природы разнородных процессов и материалов.

Для решения проблем создания неорганических материалов с заданными свойствами и разработки рациональной технологии, позволяющей воспроизводимым образом в значимых количествах получать указанные материалы, необходим системный подход. В первом случае целесообразно опираться на систему фундаментальных физико-химических принципов, а во втором — на систему факторов, определяющих минимум энергетических, трудовых, материальных, а также связанных с осуществлением природоохранных мероприятий затрат.

В системе фундаментальных физико-химических принципов важнейшими являются:

- 1) принцип периодичности изменения свойств неорганических соединений элементов, расположенных в порядке возрастания атомного номера;
- 2) принципы химического, термодинамического и структурного подобия;
- 3) принципы физико-химического анализа, включая принципы непрерывности, соответствия и совместимости компонентов равновесной системы;
- 4) принцип ограничения числа независимых параметров состояния в равновесной системе;
- 5) принцип структурного разупорядочения и непостоянства состава;
- 6) принцип химического, структурного и фазового усложнения системы;
- 7) принцип химической, гранулометрической и фазовой однородности;

- 8) принцип эквивалентности источников беспорядка в условиях минимизации свободной энергии системы;
- 9) принцип одинакового эффекта различных физико-химических воздействий;
- 10) принцип неравноценности объемных и поверхностных свойств твердых тел;
- 11) принцип метастабильного многообразия физико-химических систем.

Совокупность этих принципов определяет возможные пути решения любой материаловедческой задачи. Изначально все принципы равноправны и составляют своеобразный набор альтернатив, но при реализации конкретной задачи исследователи выделяют один или несколько принципов, которые представляются как наиболее существенные, и совершают действия, связанные с их практическим приложением. Каждый следующий шаг предпринимается в результате возвращения к системе принципов в целом, выделения и реализации следующей альтернативы.

Рассмотрим фундаментальные физико-химические принципы на конкретных примерах.

Принцип периодичности, являющийся конкретным проявлением закона Менделеева, хорошо иллюстрируется вариантом периодической системы, характеризующей функциональные свойства химических элементов в форме простых веществ (рис. 1.1). Упорядоченное в соответствии с периодическим законом множество химических элементов подразделяется на подмножества, т.е. достаточно замкнутые области элементов, соответствующие металлам, ферромагнетикам, сверхпроводникам, диэлектрикам, полупроводникам и полуметаллам. Практически все керамические электролиты с высокой катионной проводимостью являются соединениями металлов первой группы (лития, натрия, калия, рубидия, цезия) или одиннадцатой группы (меди, серебра), а электролиты с высокой анионной проводимостью — соединениями наиболее активных неметаллов (фтора, хлора, кислорода).

Химические элементы, входящие в состав современной конструкционной керамики, также образуют в короткопериодном варианте периодической системы компактную группу, в которую входят бериллий, бор, углерод, азот, кислород, магний, алюминий, кремний, титан и цирконий (рис. 1.2). Наиболее широко используют бинарные соединения, образованные попарно этими элементами (в первую очередь — оксиды алюминия и циркония, нитрид и карбид кремния), но в последнее время развивается тенденция

<p>6 C 12,011 углерод</p> 							
<p>13 Al 28,982 алюминий</p> 	<p>14 Si 28,086 кремний</p> 	<p>15 P 30,974 фосфор</p> 	<p>16 S 32,066 сера</p> 				
<p>22 Ti 47,88 титан</p> 		<p>23 V 50,942 ванадий</p> 	<p>24 Cr 51,996 хром</p> 	<p>25 Mn 54,938 марганец</p> 	<p>26 Fe 55,847 железо</p> 	<p>27 Co 58,933 кобальт</p> 	<p>28 Ni 58,69 никель</p> 
<p>31 Ga 69,723 галлий</p> 	<p>32 Ge 72,61 германий</p> 	<p>33 As 74,922 мышьяк</p> 	<p>34 Se 76,86 селен</p> 				

Рис. 1.1. Функциональные свойства химических элементов в форме простых веществ

к комбинированию бинарных соединений в виде твердых растворов или композитов. Наглядным примером может служить создание силалона — твердого раствора оксида и нитрида алюминия в нитриде кремния. Рассмотренное множество элементов образует соединения, которые обладают уникальным сочетанием свойств: невысокой плотностью (меньше, чем у чугуна почти в 2,5 раза), низким коэффициентом термического расширения (меньше, чем у чугуна в 4—5 раз, а алюминия — в 10—12 раз) и малой теплопроводностью (меньше, чем у чугуна в 3 раза), высокой огнеупорностью, твердостью, износо- и коррозионной стойкостью, способностью сохранять практически постоянную прочность в интервале температур от комнатной до 1400°С (на 200—400°С больше, чем рабочие температуры суперсплавов).

Принципы химического, термодинамического и структурного подбора, хорошо известные химикам, широко применяются в практике создания новых материалов. Пример эффективного исполь-

	4	5	6	7	8		
	Be	B	C	N	O		
	12	13	14				
	Mg	Al	Si				
			22				
			Ti				
			40				
			Zr				

Рис. 1.2. Важнейшие керамикообразующие элементы

зования принципа химического подобия — открытие суперионного проводника с уникально высокой медьюионной проводимостью. По аналогии с известным сереброионным проводником Ag_4RbI_5 была сделана попытка синтезировать соединение Cu_4RbI_5 , но когда это не удалось, часть йода заменили химически подобным хлором и получили высокопроводящий однофазный материал $\text{Cu}_4\text{RbI}_{7/4}\text{Cl}_{13/4}$. Многочисленные примеры

использования принципа термодинамического подобия представлены в монографии М.Х. Карапетьянца «Методы сравнительного расчета физико-химических свойств» (М.: Наука, 1965).

Принцип структурного подобия можно иллюстрировать на примере сверхпроводящих купратов. Структуры большинства из них являются производными от структуры перовскита ABO_3 , сочетающими в себе элементы структур перовскита и поваренной соли. Описание структур этого типа удобно проводить в рамках представлений о катионно-анионных кладках с чередованием слоев AO и BO_2 вдоль оси четвертого порядка. В этом случае структуру перовскита можно описать следующей двухслойной кладкой: $(\text{BO}_2)(\text{AO})(\text{BO}_2)$. Усложнение структуры перовскита при переходе к известным структурам сверхпроводящих купратов можно представить как результат пропуска части слоев BO_2 или внедрения дополнительных слоев AO , а также сдвига слоев вследствие трансляции $1/2\bar{a}$ (рис. 1.3).

В технологии твердофазных материалов используют и принцип **антиподобия**. Например, при выращивании монокристаллов ферритов из оксидных расплавов в качестве основного компонента последних применяют PbO , поскольку существенные различия в электронной структуре ионов Pb(II) и Fe(III) обуславливают нерастворимость оксида свинца в феррошпинелях и предотвращают возможность химического загрязнения последних.

Принципы непрерывности и соответствия компонентов равновесной системы составляют фундамент физико-химического анализа, а **принцип совместимости** сводится к утверждению, что любой на-

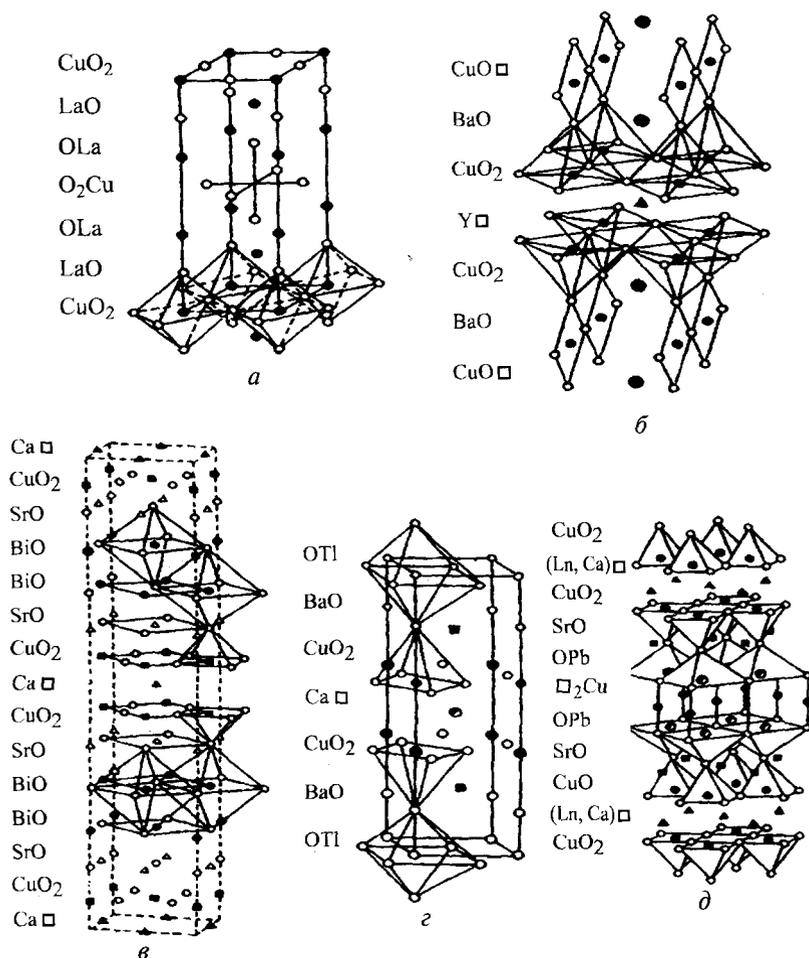


Рис. 1.3. Кристаллические структуры некоторых сверхпроводящих оксидных фаз:
a) La_2CuO_4 , *б)* $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, *в)* $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$, *г)* $\text{TiBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{6.5+\delta}$,
д) $\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{Ln}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$

бор компонентов может составить физико-химическую систему. Этот принцип, выражающий важное и достаточно очевидное суждение об отсутствии индифферентности химически различных веществ, практически реализован в процессах сварки разнородных материалов, включая керамические.

Принцип ограничения числа независимых параметров состояния в равновесной системе, хорошо известный каждому химику как правило фаз Гиббса, означает, что из множества параметров состоя-

ния, характеризующих любую равновесную систему с участием материалообразующих твердых фаз, лишь немногие независимы, и их число (число степеней свободы F) определяется соотношением $F=C-P+2$, где C — число компонентов, P — число сосуществующих фаз. Правило фаз является основой для осуществления любых высокотемпературных процессов получения материалов, в частности содержащих переходные металлы, которые способны сравнительно легко изменять степень окисления.

Представим себе многокомпонентный, но однофазный оксидный материал, находящийся в равновесии с газовой фазой. Если соотношение между компонентами керамики, включая летучие, строго фиксировано, то число степеней свободы равно единице. Это означает, что из числа параметров, характеризующих систему, лишь один независим, и, если по тем или иным причинам необходимо изменить температуру, то для сохранения фиксированного состава соединения следует одновременно изменять парциальные давления газовых компонентов в соответствии с функцией $p_i=f(T)$, характер которой в каждом конкретном случае должен быть установлен экспериментально (рис. 1.4) или определен расчетным путем из термодинамических данных.

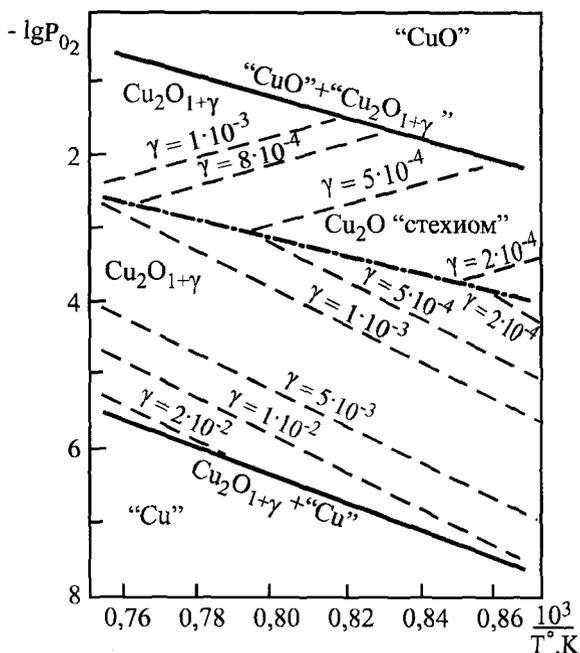


Рис. 1.4. Диаграмма, характеризующая равновесные условия образования нестехиометрического куприта $Cu_2O_{1+\gamma}$

Принцип структурного разупорядочения и непостоянства состава. Идеальный атомный или ионный порядок в кристаллической решетке твердого тела возможен (да и то лишь теоретически) при 0 К. При любой температуре, отличной от абсолютного нуля, неизбежно разупорядочение решетки, т.е. появление в кристалле точечных дефектов. Если кристалл находится в равновесных условиях, то концентрации различных дефектов взаимосвязаны и квазихимическое приближение, основанное на применении закона действующих масс, позволяет найти зависимость концентрации любого сорта дефектов от параметров состояния.

Закону постоянства состава, применимому в химии твердого тела, соединениям с молекулярным типом связи противостоит **принцип непостоянства состава** любых других твердофазных соединений. Представления о переменном составе кристаллических соединений получили прочную базу после того, как Шоттки и Вагнер, используя метод статистической термодинамики, установили взаимосвязь между дефектами кристаллической решетки и нестехиометрией и доказали неизбежность появления последней в любых бинарных и более сложных ионных кристаллах.

В рамках квазихимических представлений об образовании точечных дефектов удалось объяснить многие теплофизические, электрические, диэлектрические, магнитные, оптические и механические свойства полупроводников, ферритов, пьезоэлектриков, твердых электролитов и других материалов, а также направленно воздействовать на интенсивность процессов, протекающих с участием твердых фаз, включая структурные превращения, окисление металлов и сплавов, процессы спекания, гетерогенного катализа и твердофазного взаимодействия.

Не отрицая несомненную практическую полезность квазихимического подхода к описанию поведения дефектов в твердом теле и объяснению их свойств, необходимо иметь в виду приближенность и неадекватность его основных предположений (степень ионизации атомных дефектов, аппроксимация уравнения электронейтральности и др.). Кроме того, классические модели разупорядочения, допускающие беспорядочное распределение в решетке точечных дефектов и их ассоциатов, оказались неприемлемыми для объяснения свойств сильно нестехиометрических соединений (например, пьезоэлектриков на основе титанатов и цирконатов свинца, высококоэрцитивных гексаферритов бария и стронция, керамических электролитов типа β -глинозема).

Современные представления, основанные на данных высоко-разрешающей электронной микроскопии и дифракции электро-

нов, связывают нестехиометрию твердых фаз с возникновением новой структурной организации в результате кристаллографического сдвига, вращения или скольжения одних структурных элементов решетки относительно других при сохранении общего порядка в системе. Явления беспорядка в этом случае отождествляют с появлением несовершенств типа дефектов Уолсли и когерентным срастанием участков с неодинаковой, но аналогичной структурной организацией.

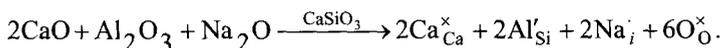
Принцип химического усложнения исключительно широко используется в неорганическом материаловедении (приемы легирования или модифицирования). Более того, он иногда рассматривается как универсальное средство достижения цели. При этом не всегда учитывается многообразие последствий легирования, которые в значительной степени определяются характером химической связи в матрице, физико-химической природой и способом распределения добавок. Между тем, образуя твердый раствор изовалентного или гетеровалентного замещения, добавки изменяют концентрацию точечных и протяженных дефектов, влияя тем самым на структурно-чувствительные (магнитные, электрические и оптические) свойства. Концентрируясь на дислокациях, примеси понижают их подвижность и скорость процессов, имеющих дислокационный механизм, а оставаясь в нерастворенном состоянии, препятствуют рекристаллизации материала, изменяя при этом его плотность, прочность, устойчивость к деформации.

При исследовании процессов легирования твердофазных материалов необходимо в первую очередь выяснить: 1) какие микродобавки вводить, чтобы вызвать желаемый эффект изменения свойств; 2) как вводить микрокомпоненты, чтобы эффект легирования был достаточно воспроизводим; 3) от каких примесей следует избавляться и какие из них более или менее безвредны. Необходимо также предостеречь от чрезмерного увлечения химическим усложнением твердофазного материала, поскольку оно может оказаться (из-за флуктуационных явлений) причиной невозможности воспроизводимости свойств, особенно у материалов, используемых в микроэлектронике.

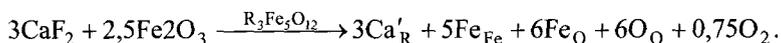
Принцип структурного усложнения является следствием того, что добавки обычно имеют ограниченную растворимость и задолго до достижения ее предела вызывают структурные усложнения, подобные изменениям в нестехиометрических фазах. Структурное усложнение твердофазного материала, как правило, означает потерю элементов симметрии и в соответствии с принципом Кюри проявляется в изменении симметрии свойств материала. Если в

результате структурного усложнения в кристалле возникают полярные оси, то последний приобретает пьезоэлектрические свойства. При условии, что полярная ось единственна, кристалл одновременно является и пьезоэлектриком, т.е. в нём появляется поляризация при изменении температуры.

Если два вида примесей, вводимых в керамику, образуют противоположно заряженные дефекты, то наблюдается увеличение растворимости каждой из них при совместном присутствии. Например, в силикатах значительную долю атомов кремния можно заменить атомами алюминия при одновременном введении ионов натрия в междоузлия решетки в соответствии с квазихимическим уравнением реакции:



В решетку ферритов $\text{R}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ со структурой граната (где R — самарий, гадолиний, диспрозий, эрбий) удастся внедрить атомы фтора в присутствии кальция, так как последний является акцептором и компенсирует избыточный заряд фтора по уравнению реакции:



Эффект настолько велик, что образуются твердые растворы состава $\text{R}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}\text{F}_x$ с широкой областью гомогенности ($0 \leq x \leq 1$).

Принцип фазового усложнения послужил основой для создания принципиально нового класса композиционных материалов на металлической или полимерной основе. Так, композиты «оксид алюминия — металл» вдвое прочнее, чем обычная алюмооксидная керамика; они к тому же термостойки и непроницаемы по отношению к жидкостям и газам в высокотемпературной окислительной среде. Материал с 1% металлической фазы (хром или платина) имеет сопротивление излому ($\sim 6 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$) значительно более высокое, чем у обычной алюмооксидной керамики. Керамика, содержащая однородно распределенные дисперсные металлические частицы в оксидном материале, обладает особой жаростойкостью. Значительное улучшение прочности достигается и при переходе к композитам, состоящим из волокна Al_2O_3 в алюминиевой матрице. На рис. 1.5 показана микроструктура такого материала.

Из-за высокой чувствительности свойств композитов к размеру, форме и пространственному распределению частиц наполнителя трудно достичь успеха, используя приемы механического смешения разнородных фаз. Более эффективны химические методы, включающие шпинелидный распад, эвтектоидную крис-

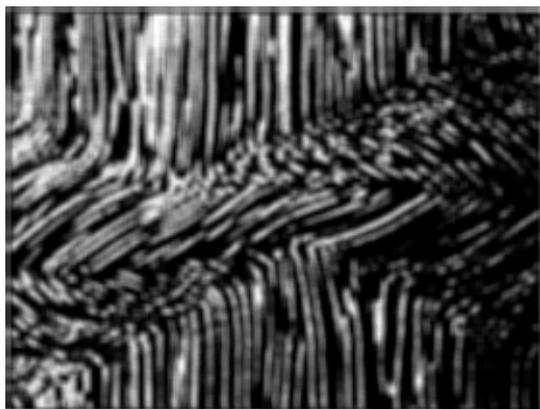


Рис. 1.5. Микроструктура композита, состоящего из волокон оксида алюминия в алюминиевой матрице

таллизацию или приемы криохимической технологии. Говоря о фазовом усложнении, следует иметь в виду, что во многих системах самопроизвольно образуется жидкая микрофаза, играющая важную роль в формировании свойств.

Для соединений типа карбида и нитрида кремния с прочной ковалентной связью приемы фазового усложнения

используют с целью интенсификации процессов спекания керамических порошков. Наиболее эффективны оксиды РЗЭ, которые при высокой температуре образуют жидкие силикаты с при-

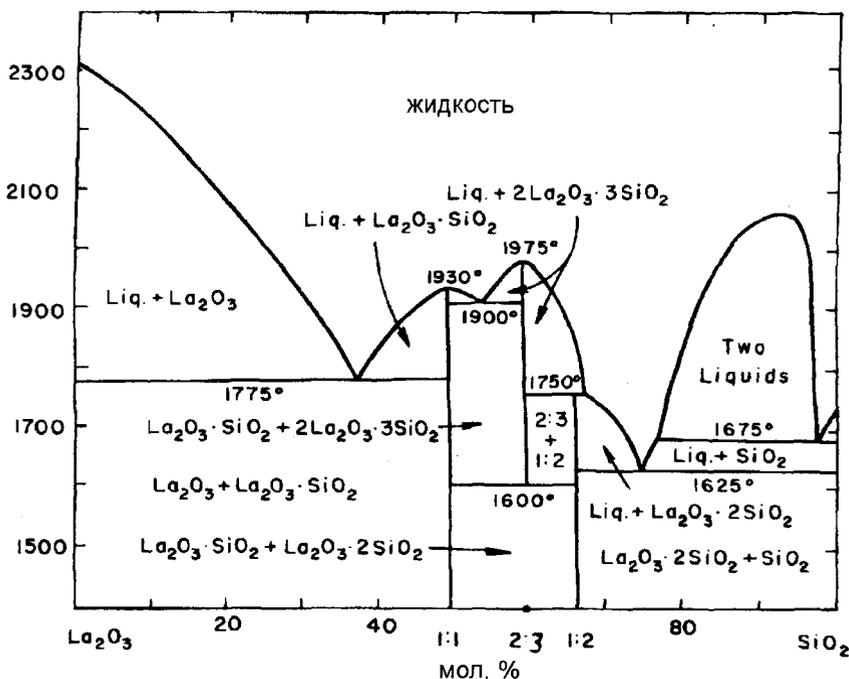


Рис. 1.6. Фазовая диаграмма системы $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

месью диоксида кремния (рис. 1.6), всегда присутствующего в исходных карбидах или нитриде кремния. Спекание становится жидкофазным и ведет к получению высококачественной конструкционной керамики для роторов и статоров турбинных двигателей.

Принцип фазового усложнения был с успехом использован для создания так называемых дисперсоидов — твердых электролитов типа $\text{AgI}(\text{+Al}_2\text{O}_3)$, $\text{CuCl}(\text{+Al}_2\text{O}_3)$, $\text{LiI}(\text{+Al}_2\text{O}_3)$, $\text{HgI}_2(\text{+Al}_2\text{O}_3)$, которые при наличии равномерно распределенных частиц оксида алюминия с размером $< 1\text{ мкм}$ обладают ионной проводимостью, на два-три порядка превышающей таковую для однофазного электролита.

Принцип химической, гранулометрической и фазовой однородности должен последовательно соблюдаться при изготовлении многих твердофазных материалов со специальными свойствами. Особенно чувствительны к степени химической и гранулометрической однородности многокомпонентные материалы, такие, как полупроводниковые стекла, ферриты, пьезоэлектрики. Чем сложнее материал в химическом и фазовом отношении, тем труднее обеспечить воспроизводимость его свойств.

Возникает вопрос, в какой степени материалы должны быть однородными? Ответ определяется их назначением и служебными функциями: материал должен быть однородным настолько, насколько это требуется для обеспечения комплекса заданных свойств и их воспроизводимости. Это утверждение не вполне тривиально, так как необходимость химической однородности обычно подразумевается сама собой, а вот достаточность некоторой степени неоднородности не вполне очевидна. В связи с этим целесообразно упомянуть о существовании так называемых градиентных материалов, в которых градиент концентрации разнородных компонентов или массовой доли разных фаз преднамеренно создают на макроуровне (рис. 1.7).

С точки зрения эффективности и экономичности технологии бессмысленно гомогенизировать и очищать вещества, если при последующих операциях

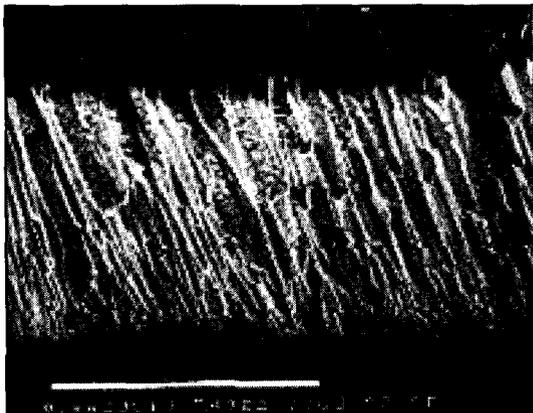


Рис. 1.7. Термобарьерный слой $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ с улучшенной пористой структурой

они загрязняются или присутствующие неоднородности несущественны для воспроизводимости служебных характеристик. Нередки случаи, когда необходимые свойства керамик достигаются при вполне определенной оптимальной химической неоднородности. Это особенно ярко проявляется в композитах, имеющих рекордные механические параметры при оптимальных размерах химически разнородных частиц матрицы и наполнителя. Поликристалличность и микронеоднородность структуры магнитной керамики — необходимые условия возникновения прямоугольной петли гистерезиса, точно так же как и для достижения высоких критических токов в ВТСП материалах необходимо сформировать структуру с микроскопическими неоднородностями (центры пиннинга).

Следует отметить, что попытка создать идеально гомогенную в химическом смысле систему наталкивается на принципиальные трудности при переходе от макро- к микроуровню. При любой температуре, отличной от абсолютного нуля, химически сложная система всегда неоднородна на микроуровне независимо от того, является ли она равновесной или неравновесной (возникновение микрогетерогенности в твердых нестехиометрических соединениях, самоорганизация открытых систем). Это, естественно, создает предел микроминиатюризации любых твердофазных систем.

Принцип эквивалентности источников беспорядка в условиях минимизации свободной энергии систем. Смысл принципа, сформулированного А. Вейлом, заключается в том, что для любой физико-химической системы (в том числе и кристалла) совершенно безразлично, что является источником увеличения энтропии — точечные, протяженные дефекты или свободная поверхность. В зависимости от конкретной ситуации твердофазный материал в равновесных условиях приобретает тот вид дефектов, который при наименьших энергетических затратах обеспечивает максимальное увеличение энтропии. Указанные соображения позволяют, в частности, понять, почему:

- 1) легирование гематита диоксидом титана стабилизирует красный пигмент;
- 2) коэффициент термического расширения SiO_2 уменьшается при его легировании диоксидом олова;
- 3) совершенный монокристалл NaCl удается вырастить только из расплава или раствора, содержащего примесь CaCl_2 ;
- 4) легирование Y_2O_3 диоксидом тория облегчает получение прозрачной керамики;
- 5) совершенные монокристаллы при $T > 0$ К термодинамически нестабильны и самопроизвольно загрязняются тем больше, чем меньше собственное разупорядочение.

Принцип одинакового эффекта различных физико-химических воздействий. Необходимые изменения свойств твердофазных соединений могут быть достигнуты в результате различных физических или химических воздействий. Хорошо известно, что использование ZrO_2 в качестве высокотемпературного материала (например, в установках МГД) связано с его кубической модификацией, которая для чистого ZrO_2 образуется из тетрагональной модификации лишь при температуре $>2370^\circ C$. Вместе с тем кубическая модификация становится термодинамически стабильной при $1400^\circ C$, а кинетически — и при более низкой температуре, если ZrO_2 легировать СаО (~15 мол. %). Аналогичный эффект стабилизации кубической модификации достигается, если вместо СаО использовать Y_2O_3 , MgO или некоторые оксиды РЗЭ. Переход тетрагональной модификации ZrO_2 в кубическую может быть осуществлен даже при комнатной температуре в результате нейтронного облучения.

Увеличение давления в равновесных условиях смещает температуру фазового превращения в соответствии с уравнением Клаузиуса—Клапейрона:

$$\Delta T = (T \Delta V / \Delta H) \Delta p,$$

где ΔV — разница мольных объемов равновесных кристаллических модификаций, а ΔH — энтальпия превращения. Следовательно, изменение температуры можно компенсировать изменением давления, если известны значения ΔV и ΔH . Этот прием широко используется для получения соединений с повышенным координационным числом центральных атомов (например, оксидов кремния или германия).

Высокие температуры твердофазного взаимодействия с успехом компенсируют механохимической обработкой реакционной смеси.

Нетрадиционные физико-химические воздействия, включая лазерное облучение, ионную имплантацию, взрывные волны, высокочастотные электрические поля, вибрацию, плазмо- и криохимические процессы, создают широкий диапазон возможностей в получении необходимого эффекта изменения свойств материалов.

Принцип неравноценности объемных и поверхностных свойств нашел выражение в работах академика И.В. Тананаева, предложившего, в отличие от общепринятого в физико-химическом анализе изучения зависимостей «состав—свойство», исследовать при создании материалов зависимости «состав—структура—дисперсность—свойство». Принцип неравноценности объемных и поверхностных свойств широко используется при получении функцио-

нальной керамики, в которой помимо геометрической поверхности исключительно важна межкристаллитная поверхность — ее протяженность и состав, определяемые, в свою очередь, размером и формой кристаллитов, размером, формой и распределением пор и чужеродных включений. Последние успехи порошковой металлургии (в частности, по созданию сверхпластичных материалов) также тесно связаны с осуществлением этого принципа.

Принцип метастабильного многообразия. В отличие от равновесного состояния системы, которое является единственно возможным для данного набора параметров, характеризующих эту систему, число неравновесных состояний неопределенно велико. Более того, в твердых фазах эти состояния могут быть кинетически достаточно устойчивы. Это создает предпосылки для метастабильного многообразия материалов, формируемых на основе одной и той же химической композиции.

Метастабильное многообразие может быть одновременно и благом, и злом, так как многообразие материалов, формируемых из одной и той же химической композиции, желателно, если оно полностью управляемо технологом, и крайне нежелательно, когда по субъективным или объективным причинам такое управление невозможно. Все это теснейшим образом связано с решением конкретной технологической задачи: получить твердофазный материал с определенными свойствами, добиться воспроизводимости процессов его получения в необходимых масштабах. Любой процесс создания материала, как правило, многостадийен и может быть представлен в виде сложной последовательности превращений сырья в промежуточные соединения, а затем в целевой продукт.

При приготовлении керамики понятие сырья условно и фактически обозначает тот полупродукт, с которого начинается данное производство. Например, производство магнитной керамики организуют, используя в качестве сырья ферритные порошки. Тогда основным является процесс спекания, в результате которого множество порошкообразных частиц сырой формовки преобразуется в множество кристаллитов, связанных более или менее прочно в объемной керамике.

Очевидно, что исходное множество частиц даже при фиксированном химическом и фазовом составе может быть преобразовано в различные продукты, отличающиеся природой субструктурных дефектов, размером и формой частиц, их взаимным расположением и т.д. Операция передела (в данном случае — спекание) тоже неоднозначна из-за ограничений переноса массы, энергии и им-

пульса, обуславливающих неодинаковость воздействия на отдельные части системы (макрокинетические ограничения). Отсюда неизбежна некоторая неопределенность структурного состояния целевого продукта, существующая всегда и вызывающая разброс структурно-чувствительных свойств керамики.

Неопределенность, обусловленную топохимической памятью сырья, можно нивелировать, используя различные приемы его переработки. Если керамический порошок, из которого необходимо получить высокопрочную керамику, инертен в процессах спекания, то положение можно исправить в результате механохимической активации. Если же керамический порошок, напротив, чрезмерно активен, то для предотвращения рекристаллизации целесообразно введение высокодисперсного, но инертного наполнителя, не способного растворяться в матрице.

Топохимическую память исходного сырья можно нивелировать и другими способами, включая легирование компонентами, вызывающими микрооживление матрицы или стабилизацию определенных окислительно-восстановительных состояний образующих ее ионов. Положительный эффект топохимической памяти может и должен быть использован для создания новых керамических материалов со специальными функциями. Определенные шаги в этом отношении уже сделаны (например, формирование оптимальной керамической структуры ферритов в результате использования сырьевых продуктов, полученных в условиях максимально возможного отклонения системы от состояния равновесия).

В заключение настоящей главы вернемся к фундаментальным аспектам взаимоотношений между химией и материалами на примере исключительно важной проблемы различий между ресурсами человеческого сообщества и потребностями отдельной личности. Нет сомнений, что природные ресурсы, которыми мы располагаем (энергоносители, минеральное сырье, экологически чистая окружающая среда и т.д.) постепенно исчерпываются или требуют для возобновления крайне высоких затрат. С другой стороны, потребности отдельной личности в увеличении продолжительности жизни, комфортном жилье, высококачественном питании, полноценном образовании, духовном и культурном развитии растут, и это означает, что разрыв между ресурсами и их потреблением во времени непрерывно увеличивается. Единственный путь «сомкнуть» эти ножницы связан с созданием и эффективным использованием новых материалов и технологий. Только с их помощью можно решить глобальные задачи человеческого сообщества, среди которых несомненным приоритетом пользуются улучшение

здоровья, в том числе путем улучшения качества окружающей среды, развития химической энергетики и создания новых информационных технологий.

Рассмотрим их последовательно.

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ

В настоящий момент общество осознало необходимость принятия срочных мер по ликвидации и предупреждению антропогенного воздействия на окружающую среду, которое достигло угрожающих размеров. Прямыми или косвенными результатами промышленной деятельности являются отравление и загрязнение пресных вод, Мирового океана и атмосферы, нарушение зеленого покрова Земли, уничтожение ее плодородного слоя, истребление животных и птиц вплоть до полного исчезновения многих биологических видов. Все это в конечном итоге воздействует непосредственно и на человека. Достаточно сказать, что по данным Всемирной организации здравоохранения в трех случаях из четырех раковые заболевания связывают с усиливающимся загрязнением окружающей среды. Наличие загрязнений в атмосфере привело к снижению урожайности, уменьшению прироста и качества древесины, уменьшению производства молока и привеса сельскохозяйственных животных.

Приходится констатировать, что многие проблемы загрязнения окружающей среды рождает химия. Но с возможностями химии связаны и основные перспективы уменьшения ущерба, наносимого природе, хотя эти возможности используются еще крайне слабо. Большинство попадающих в атмосферу вредных веществ могли бы быть полезным сырьем для промышленности. Так, из сернистого ангидрида, выбрасываемого с дымовыми газами одних только тепловых электростанций, можно было бы получить более половины серной кислоты, производимой сейчас в стране из специально добываемого сырья. Важно учитывать также, что разведанные запасы сырья, содержащего серу, ртуть, фтор и другие соединения, которые в виде газообразных и твердых соединений выбрасываются в атмосферу, не бесконечны, а потому их рассеивание по поверхности Земли и океана — это тоже экономический ущерб и для нас, и для будущих поколений.

Конечно, утилизация низкоконцентрированных газовых выбросов нерентабельна, но в целом газоочистка окупается за счет устранения ущерба, наносимого окружающей среде при выпадении кислых дождей.

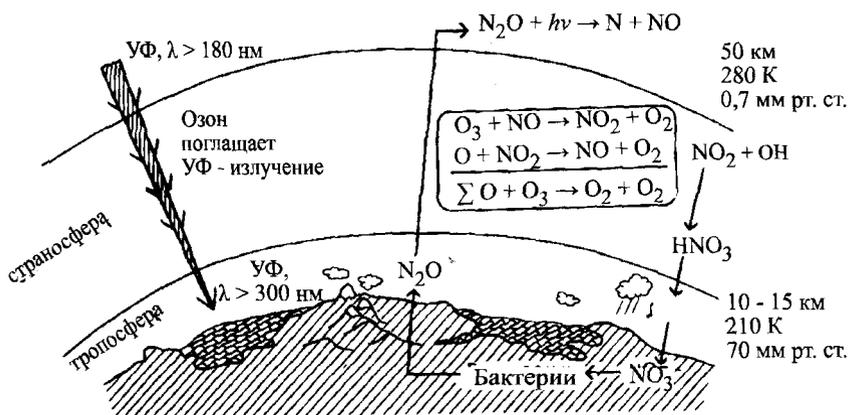


Рис. 1.8. Схема взаимодействия оксидов азота с озоном в стратосфере

Роль выбрасываемых в атмосферу окислов азота (5 млн т в год) еще более пагубна. Кроме того, что они являются вторым за сернистым газом компонентом кислых дождей, окислы азота инициируют цепные реакции, приводящие к разложению озонового слоя (рис.1.8).

Улучшение качества окружающей среды неразрывно связано с развитием безотходных технологий — комплекса знаний, методов и средств, обеспечивающих потребность человека путем наиболее рационального использования природных ресурсов и энергии, не нарушающего экологическое равновесие. Особая сложность рассматриваемой проблемы заключается в том, что еще длительное время будут функционировать, а в ряде случаев и увеличивать производственные мощности предприятия, построенные без учета экологической ситуации. Деятельность этих предприятий практически невозможно остановить, а их перевод на замкнутые циклы сопряжен с исключительно сложными техническими проблемами и необходимостью выделения значительных средств на решение этих проблем.

Какие же первоочередные задачи стоят перед фундаментальной химией в свете экологических проблем? Главнейшая природоохранная задача — устранение выбросов в атмосферу кислых газов — решается в настоящее время на основе абсорбционных, хемосорбционных и каталитических процессов, ни один из которых не является одновременно эффективным и экономичным. Вряд ли появятся принципиально новые методы очистки дымовых газов, но возможности существующих методов далеко не исчерпаны. В связи с этим очень важной задачей является изучение новых

классов абсорбентов, образующих нестойкие химические соединения с основными загрязнителями атмосферы. Целесообразны исследования гибридных методов, сочетающих преимущества физической абсорбции с хемосорбцией в одной стадии очистки, с тем чтобы сделать очистку эффективной при максимально широком интервале концентраций кислых газов. Особые перспективы заключены в поиске новых катализаторов, открывающих возможность одновременного поглощения сернистого газа и окислов азота.

Высокая стоимость мероприятий по очистке газовых выбросов и огромная цена наносимого ими ущерба настоятельно требуют глубокого понимания химии атмосферных процессов, включая миграцию загрязняющих веществ и все этапы их превращений. Необходимо глубже, чем сейчас, изучить процессы взаимодействия оксидов азота и серы, озона и пероксида водорода, содержащихся в атмосфере.

Защита водных ресурсов и почв от промышленных загрязнений также ставит множество задач перед химией и химической технологией. При традиционной обработке сточных вод в настоящее время широко используется комбинация химических и биологических процессов. Однако расширение масштабов производств, разработка новых химических процессов и ужесточение требований к степени очистки сточных вод ставят задачей разработку более эффективных методов обезвреживания отходов, таких как озонирование, окисление с участием пара при высокой температуре и давлении, плазменное сжигание, извлечение загрязнителей с помощью адсорбентов и смол. Новые технологии очистки должны по возможности решать одновременно и задачи возвращения полезных отходов в производственный цикл.

Еще более многоаспектной с точки зрения химии является проблема хранения радиоактивных отходов. Для обеспечения минимального риска, связанного с распространением радиоактивных отходов при их подземном хранении, необходимо изучить химические пути транспорта радионуклидов как в условиях хранилища, так и в случае их утечки (например, комплексообразование с органическими и неорганическими лигандами, транспорт коллоидными частицами).

Меры по защите окружающей среды должны быть основаны на реалистическом понимании порога опасности и на наших возможностях аналитического определения конкретного вредного вещества задолго до того момента, когда его концентрация достигнет порогового значения. Роль химического анализа и наблюдений за

степенью загрязнения воздушных и водных ресурсов, пожалуй, можно сравнить с той ролью, которую играет сбор разведывательной информации в защите государственных интересов. Окончательные выводы относительно причин, источников происхождения, характера воздействия, путей передвижения и роли загрязнений в таких глобальных явлениях, как кислотные дожди, изменение климата Земли, разрушение озонового слоя и т.п. могут быть сделаны лишь после тщательных определений, проведенных с исключительно высокой селективностью и чувствительностью. Решения по защите и очистке воздушных, водных и почвенных ресурсов, принятые на основании неправильных или неточных донесений «разведки», могут обойтись исключительно дорого.

ПРОБЛЕМЫ ХИМИЧЕСКОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

Рост энергопотребления неотступно сопровождает экономическое развитие общества. Благосостояние и жизненный уровень населения в значительной степени связаны с доступностью энергии в больших количествах, что предполагает оптимизацию использования существующих и разработку новых источников энергии. В этих процессах важнейшая роль отводится химической энергетике, целями которой является разработка высокоэффек-

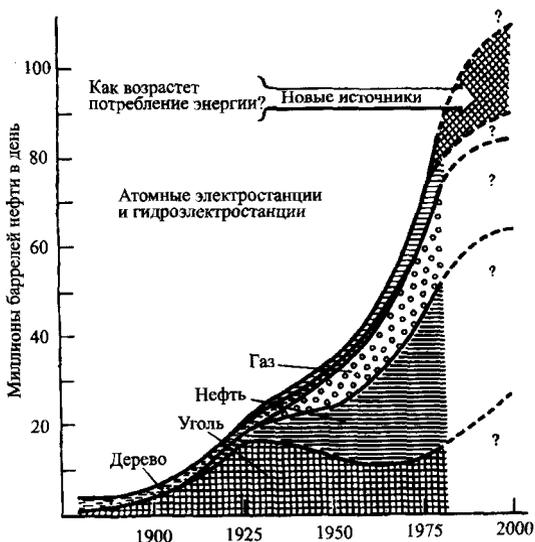


Рис. 1.9. Диаграмма, иллюстрирующая общие размеры и источники энергии, потребляемой в США на протяжении последнего столетия

тивных способов преобразования химической энергии и создание химических способов запасания энергии в энергоемких веществах.

Нефть до середины текущего столетия, по-видимому, сохранит роль основного энергоносителя (рис.1.9). Методы первичного и вторичного извлечения нефти позволяют добывать не более 40% от ее запасов. В связи с этим становится важной разработка третичных методов извлечения нефти, основанных на широком применении флотации и химических методов понижения капиллярной вязкости пород. Третичное извлечение требует развития технологий, позволяющих сделать доступной основную массу нефтяных залежей. Наиболее масштабными, крупнотоннажными химико-энергетическими процессами являются рафинирование и переработка нефти, угля, газа и других горючих ископаемых в моторные топлива (бензин, керосин, реактивные и дизельные топлива). В связи с этим важнейшей задачей химической энергетики является углубление химической переработки исходных веществ для повышения выхода из них целевых продуктов. Показатели, характеризующие глубину переработки горючих ископаемых и топлива, в России значительно ниже, чем в США.

Важность фундаментальных исследований в области переработки горючих ископаемых возрастает в связи с предстоящим переходом на использование новых видов энергетического сырья (высокосернистые нефти, бурые угли, газ с высоким содержанием сероводорода). В этих разработках должна быть учтена тенденция непрерывного изменения требований к качеству топлива. Так, ориентация автомобильного транспорта на использование дизельных двигателей, наблюдающаяся в настоящее время, изменит отношение между количествами выпускаемых высокооктановых и дизельных топлив. Поэтому необходима разработка и создание гибких химико-технологических процессов, позволяющих без больших капитальных затрат менять в значительных пределах выход целевых продуктов.

Определяющую роль в прогрессе методов переработки горючих ископаемых признаны сыграть исследования в области катализа. На рис.1.10 представлена схема каталитических процессов переработки угля.

Химическая технология является не только основным производителем, но и основным потребителем энергии, что связано как с огромными объемами перерабатываемого сырья, так и с низкими КПД большинства процессов. Для процесса синтеза аммиака энергетический КПД составляет от 25 до 40%, а для процессов ректификации — от 5 до 15%. Такое состояние дел объясняется не

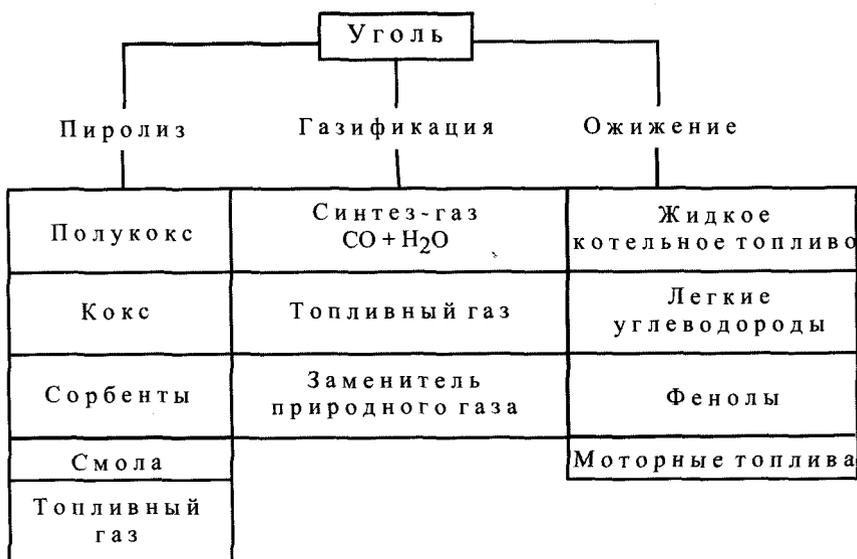


Рис. 1.10. Схемы каталитических процессов переработки угля

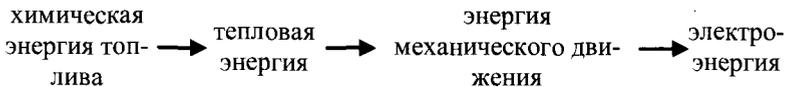
только объективными причинами. Традиционно химики занимаются только превращениями веществ, разработкой методов с высоким выходом продуктов реакции, но не созданием энергетически эффективных процессов. Энергетическое мышление химиков нуждается в улучшении.

Другое важное направление химической энергетики — разработка экономичных способов производства энергоемких веществ типа водорода и метана, легко транспортируемых и способных хранить запасенную энергию сколь угодно долго. Первое место среди этих веществ обычно отдают водороду как энергоносителю, а наиболее чистым и практически неисчерпаемым его источником является вода. Разложение воды на водород и кислород производят различными методами, включая радиационно-термические, электрохимические, плазмохимические, термохимические, фотоэлектрические и биохимические процессы. В настоящий момент нет возможности отдать предпочтение той или иной технологии получения водорода, так как применения водорода многоплановы, и в зависимости от экономической и энергетической конъюнктуры любой из перечисленных процессов в определенный момент может найти применение. Серьезные перспективы имеет радиационно-химический способ получения водорода из воды, особенно в сочетании с

высокотемпературным термоллизом. Он ориентирован на комплексное использование излучения и тепла ядерных реакторов.

С задачами водородной энергетики тесно связаны проблемы эффективного использования солнечной энергии. Заметим, что энергия Солнца могла бы удовлетворить любые мыслимые потребности человечества: за трое суток Земля получает от Солнца такое количество энергии, которое эквивалентно теплу, выделяющемуся при сжигании всех имеющихся природных запасов угля, газа, нефти и древесины вместе взятых. Единственный эффективный и экономичный способ поставить этот резерв на службу большой энергетики — создание водородной энергетики. Уже сейчас достигнут известный прогресс в таких методах получения водорода, как электролиз воды за счет электроэнергии, выработанной полупроводниковыми преобразователями, с эффективностью более 10%, фотоэлектрокатализ, молекулярный фотокатализ. Эти методы еще не вышли из разряда лабораторных разработок, и дальнейший прогресс зависит от детального изучения механизма фотохимических процессов с использованием самых современных спектроскопических методов.

Классическая схема получения электроэнергии из энергоносителей:



предопределяет низкий КПД использования топлива.

Значительно более экономично прямое преобразование топлива в электрохимических топливных элементах. В этом направлении имеется ряд достижений, достаточных для практического использования электрохимической энергетики в малых масштабах (достаточно сказать, что КПД обычных батареек для карманного фонаря близок к 100%), но недостаточных еще для того, чтобы организовать «большую энергетику». Электрохимия топливных элементов — фундаментальная задача современной химии. Здесь химикам предстоит разрешить такие проблемы, как разработка электродных материалов и катализаторов электроокисления, создание коррозионноустойчивых конструкционных материалов для топливных элементов с жидкими расплавленными электролитами, создание топливных элементов, использующих в качестве топлива наряду с водородом и более доступные энергоносители (метан, гидразин).

Огромное и непреходящее значение имеют электрохимические источники тока как автономные источники питания и как важный компонент при решении проблем большой энергетики в будущем. Общая мощность современных электрохимических источников тока, которую они развивают в момент включения (в стартерном режиме), примерно равна мощности всех электростанций. Один из путей привлечения электрохимической энергии основан на их высоком КПД, что позволяет более эффективно использовать природные источники энергии для выравнивания нагрузок в энергосистемах и при использовании таких непостоянных энергоисточников, как солнечная энергия, энергия ветра, энергия малых рек. Наконец, одной из наиболее важных, особенно с точки зрения охраны окружающей среды и оздоровления воздушного бассейна больших городов, является проблема создания электромобиля. Отсутствие достаточно энергоемких источников тока лимитирует ее решение.

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

Ни одно из направлений научно-технического прогресса не оказало такого огромного влияния на современное развитие, как *информационные технологии*. Трудно представить сейчас любую сферу деятельности без быстродействующих компьютеров, Интернета, мобильной и оптоволоконной связи. Но все это стало возможным только благодаря созданию новых поколений функциональных материалов со специальными электрическими, магнитными и оптическими свойствами, в разработке которых, равно как и технологий их получения, решающую роль сыграли специалисты в области физикохимии и технологии материалов. Последняя возникла сравнительно недавно как неразрывная часть науки о материалах, которую стали культивировать как самостоятельную научную дисциплину около 40 лет назад в американских, потом в японских и, наконец, в европейских университетах. До этого существовали (а в ряде университетов существуют и сейчас) в качестве независимых и сравнительно мало связанных между собой дисциплин такие, как Metallurgy Engineering, Ceramics Engineering и Chemical Engineering (металлургическая, керамическая и химическая инженерия).

Каждой из этих дисциплин соответствовал специфический круг материалов и технологий их получения, хотя по мере развития границы указанных дисциплин стали размываться и в конечном счете привели к созданию междисциплинарной науки о материалах.

Сравнительно недавно Р. Кан опубликовал единственную в своем роде книгу «Становление науки о материалах», в которой подробно проанализировал процессы эволюции классических научных дисциплин и их интеграцию в новой самостоятельной науке, нередко называемой фундаментальным материаловедением. Важнейшими составными частями последней являются химия, физика и механика, «сращивание» которых привело к появлению физической химии, химической физики, механохимии и т.д. На протяжении многих лет исследованием материалов и их технологий в нашей стране занимались сотни академических, отраслевых и учебных институтов. После распада СССР фактически произошел распад отраслевой науки, учебные институты трансформировались в технические или технологические университеты, а в результате реструктурирования Российской академии наук возникло мощное Отделение химии и наук о материалах, объединившее химиков с материаловедами и выдвинувшее в качестве единой программы следующие направления фундаментальных исследований.

1. Теория химического строения и химической связи, кинетика и механизмы химических реакций, реакционная способность химических соединений, стереохимия, кристаллохимия.

2. Синтез и изучение новых веществ, разработка материалов и наноматериалов с заданными свойствами и функциями (полимеров и полимерных материалов, композитов, сплавов, керамик, продуктов биологического и медицинского назначения, оптических, сверхпроводящих, магнитных материалов и особо чистых веществ).

3. Химическая энергетика: разработка путей преобразования и аккумулирования энергии в химических системах, создание эффективных путей сопряжения энерговыделяющих и энергопоглощающих процессов. Новые химические источники тока, топливные элементы и разработка химических генераторов для энергетики больших мощностей и бытовых нужд.

4. Химическая аналитика: создание методов и средств определения и контроля веществ в окружающей среде. Разработка новых методов и средств химического анализа веществ и материалов.

5. Теоретические основы химико-технологических процессов, включая создание и совершенствование химико-технологической аппаратуры.

6. Разработка эффективных экологически чистых и максимально безопасных технологических процессов переработки природного сырья (в том числе газа, нефти, угля), органического и ми-

нерального сырья (включая полиметаллические руды), облучение ядерного топлива, радиоактивных отходов и материалов.

7. Создание катализаторов для синтеза и переработки химического сырья. Моделирование и использование принципов синтеза и функционирования биологических молекул и систем для создания высокоэффективных химических процессов и новых материалов.

8. Поверхностные явления в коллоидно-дисперсных системах, физико-химическая механика.

9. Развитие теории прочности, пластичности и формообразования.

10. Супрамолекулярные и наноразмерные самоорганизующиеся системы для использования в современных высоких технологиях.

11. Химия и физикохимия твердого тела, расплавов и растворов.

12. Химические процессы в веществах, находящихся в экстремальных состояниях или подвергнутых экстремальным воздействиям, процессы горения.

13. Химическое сопротивление материалов, защита металлов и других материалов от коррозии и окисления.

14. Химия и технология радиоактивных элементов.

15. Химия окружающей среды, в том числе атмосферы и океана. Разработка проблем химической защиты человека и биосферы.

КЛАССИФИКАЦИЯ ТВЕРДОФАЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В техническом прогрессе участвуют три основных элемента: знание, энергия и материал.

Дж. Дж. Томсон

С точки зрения химика все материалы было бы естественно разделить на две группы — природные и синтетические. И те, и другие создаются из веществ, которые существуют в природе, однако в первом случае они используются как таковые (горные породы, природный графит, кварц), а во втором (бетон, цемент, фарфор) являются результатом химического передела природного сырья. Разумеется, что в отличие от природных материалов, число которых относительно невелико, синтетические материалы намного более разнообразны и включают не только различные химические индивиды, но и их комбинации в форме механических смесей или твердых растворов. Последнее обстоятельство делает число синтетических материалов неопределенно большим и зависящим лишь от искусства тех, кто занимается химическим переделом природного сырья. Известно, что уже сейчас химики синтезировали свыше 10 млн соединений, однако путь от вещества к материалу крайне непрост и трудоемок, что особенно наглядно иллюстрируется созданием новых лекарственных препаратов.

Все многообразие материалов классифицируют по различным признакам, включая состав, структуру, свойства (функции) и области применения. На рис. 2.1 представлена такая далеко не полная классификация на примере керамических материалов. Отметим, что классификация материалов с точки зрения областей применения является, по-видимому, наименее четкой. Часто последствия научных поисков, в том числе и в области материаловедения, бывают столь многообразны, что далеко выходят за рамки первоначального замысла, а синтезируемые материалы находят применение в самых неожиданных областях.

Тем не менее именно различия в назначении позволили условно разделить материалы на *конструкционные* и *функциональные*.



Рис. 2.1. Классификация керамических материалов

Первые используются для сооружения разнообразных конструкций, включая высотные дома, трубопроводы, химические реакторы большой единичной мощности. Из конструкционных материалов создают так называемые несущие конструкции, и с этой точки зрения наиболее важными являются механические свойства, такие, как прочность, износостойкость, упругость, коэффициент термического расширения. Отличительной особенностью многих конструкционных материалов являются крупнотоннажность их производства и взаимозаменяемость, наглядно иллюстрируемая в историческом аспекте заменой железосодержащих материалов алюминием, а последнего — пластполимерами.

Что касается функциональных материалов, то они более разнообразны по свойствам, нередко маломасштабны по размерам и объему производства и, как правило, более динамичны в смысле появления на рынке услуг.

Современные твердофазные материалы исключительно многообразны по составу и охватывают практически все элементы периодической системы. Как правило, материалы имеют сложный состав, включая три и более химических элемента. Из простых веществ в качестве материалов используют алюминий, медь, углерод, кремний, германий, титан, никель, ртуть, свинец, серебро, золото, тантал, молибден, платиновые металлы.

Материалы на основе бинарных соединений также немногочисленны. Среди них наиболее известны фториды, карбиды и

нитриды переходных металлов, полупроводники типа халькогенидов цинка, кадмия и ртути, сплавы кобальта с лантаноидами, обладающие высокой магнитной энергией, и сверхпроводниковые сплавы ниобия с оловом, цирконием или титаном. Намного более распространены сложные по составу материалы. В последнее время нередко в химической литературе можно встретить твердофазные композиции, содержащие в своем составе свыше 10 химических элементов.

При классификации твердофазных материалов по составу можно условно выделить три большие группы – металлические, неметаллические и композиционные материалы.

2.1. КЛАССИФИКАЦИЯ МАТЕРИАЛОВ ПО СОСТАВУ

2.1.1. Металлические материалы

Металлические материалы, как правило, обладают высокой тепло- и электропроводностью, механической прочностью, вязкостью, упругостью и хорошей пластичностью в сочетании с технологичностью обработки (ковкость, свариваемость, обрабатываемость режущими инструментами, существенные изменения эксплуатационных свойств в результате термической и химико-термической обработки). Наиболее широко известны металлические сплавы на основе железа (сталь и чугун), алюминия, магния, меди (бронза, латунь), никеля и хрома. Практически все переходные металлы и лантаниды, а также многие непереходные металлы выступают в качестве компонентов сплавов. Отметим, что если металлы и сплавы в ряде случаев и уступают свои позиции неметаллическим материалам, то это связано в первую очередь с коррозией металлов, т.е. с их химическим разрушением под действием окружающей среды. Строго говоря, коррозии подвергаются и любые неметаллические материалы (например, полимеры, керамика и стекла), однако чаще всего говорят о коррозии металлов, так как она наносит максимальный вред из-за относительно высокой скорости этого процесса, значительной стоимости металлических конструкций и ограниченности природных ресурсов металлов. Отметим, что каждая шестая домна в России работает, чтобы возместить прямые потери металлов от коррозии.

Среди металлических материалов исключительное положение занимают *сплавы на основе железа*. Сплавы железа с содержанием углерода до 2% принято называть *сталью*, а свыше 2% — *чугуном*.

Используемые в настоящее время в промышленности стали обычно делят на углеродистые и легированные. Создание новых и интенсификация существующих промышленных процессов заставляет все больше использовать легированные стали, которые обладают повышенной коррозионной стойкостью. Доля средне- и высоколегированных сталей в настоящее время составляет почти 20% от общего количества производимых промышленностью черных металлов. Для легирования используют такие элементы, как никель, хром, молибден, вольфрам, ванадий, кобальт, марганец, медь, титан, алюминий. Сплавы железа с хромом составляют основу нержавеющей сталей, среди которых различают хромистые (Fe—Cr), хромоникелевые (Fe—Ni—Cr) и хромоникельмарганцевые (Fe—Cr—Ni—Mn). Кроме того, в зависимости от микроструктуры материала стали подразделяют на перлитные, мартенситные, аустенитные, ферритные и карбидные.

Несмотря на открытие и массовое применение значительного числа новых неметаллических материалов, металлы по-прежнему играют огромную роль в промышленности и в технике. Так, за последние 20 лет мировое производство меди увеличилось примерно в 2,3 раза, железа — в 2,7, никеля — в 4, алюминия — в 4,7, титана — в 17 раз. Очевидно, что в обозримом будущем объемы производства металлов по-прежнему будут расти. Если представить себе, что среднегодовое потребление стали во всем мире приблизится к уровню развитых стран (примерно 500 кг на душу населения), и допустить, что дальнейшего роста объемов потребления в этих странах не будет, то и тогда на земном шаре будет производиться около 2,5 млрд т стали ежегодно. Подобного рода примеры можно привести и применительно к цветной металлургии, которая производит металлы, требующие значительно больших количеств руды, электроэнергии, топлива и воды на тонну выпускаемой продукции.

Одной из насущных задач развития материаловедения в области металлов является улучшение их качества. С этой точки зрения исключительно важное значение приобрела *порошковая металлургия*, в основу которой положено производство металлических порошков и спеченных из них изделий. В современной порошковой металлургии можно выделить два основных направления: 1) создание материалов и изделий с такими характеристиками (состав, структура, свойства), которые в настоящее время невозможно достичь известными методами плавки; 2) изготовление традиционных материалов и изделий при более выгодных технико-экономических показателях производства.

Обработкой металлических порошков удается достичь важных для практических целей свойств материалов. Например, корольки плавяного вольфрама, которые получают в инертной атмосфере в вольтовой дуге, хрупки из-за присутствия различных примесей, в том числе межкристаллитных оксидных пленок, образующихся при застывании металла. Прессованием порошков вольфрама и последующим спеканием изделий в атмосфере водорода изготавливают прочные металлические бруски, которые можно ковать, катать из них листы, штамповать при нагревах ниже температур рекристаллизации.

Немаловажную роль в повышении качества металлических материалов играет разработка новых, в том числе жаростойких сплавов. Например, если в 1950 г. авиационный газотурбинный двигатель на 20% изготавливали из алюминиевых сплавов, на 71% из стали и на 9% из никелевых сплавов, то спустя четверть века, алюминиевых сплавов осталось лишь 2%, стали — 4%, тогда как титановые сплавы составили 28%, а количество никелевых сплавов, из которых выполняют основные несущие детали двигателя, увеличилось до 66%.

Особо следует выделить сплавы, созданные на основе бинарной системы Ti—Ni, фазовая диаграмма которой представлена на рис. 2.2. Интерметаллид NiTi, обладающий памятью формы, имеет структуру CsCl, которая при температуре ниже 110°C подвергается обратимому мартенситовому превращению с образованием ромбоэдрических доменов (рис. 2.3). Температуру указанного превращения можно регулировать путем допирования сплава (введение Pd повышает T_M , а введение Fe, Cr или избытка Ni — напротив, понижает T_M). Сплав, открытый американскими исследователями в

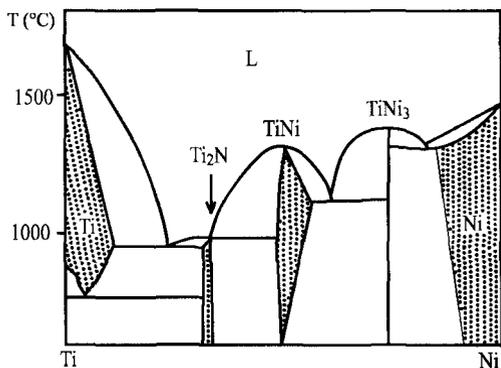
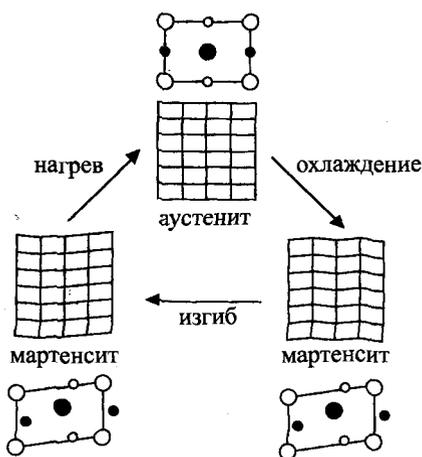


Рис. 2.2. Диаграмма бинарной системы «титан—никель»

1963 г., назвали «нитинол»: «ни» и «ти» — символы Ni и Ti, а «нол» — сокращенное название лаборатории, где работали авторы.

Нитинолу можно придать любую форму, например спирали, а затем стабилизировать ее кратковременным нагреванием. Нитинол «запоминает» первоначальную форму, даже если его после этого подвергнуть холод-

Рис. 2.3. Структурные превращения NiTi, связанные с появлением эффекта памяти. Цикл начинается с аустенитовой фазы, показанной в верхней части рисунка. При охлаждении NiTi образуется мартенситовая фаза, одна разновидность которой (справа) при механической деформации превращается в другую (слева). При нагревании NiTi деформированная структура мартенситовой фазы превращается в недеформированную структуру аустенитовой фазы и цикл завершается



ному формованию. При нагревании изделие вновь принимает форму спирали. Широкого применения нитинол пока не

нашел. Однако предполагают, что он может быть использован в качестве антенн космических кораблей и других устройств для работы в космосе, которые должны принимать заранее заданную форму, когда на них попадает интенсивное солнечное излучение. Уникальное сочетание памяти формы с высокой способностью к деформации и коррозионной устойчивостью открыло путь к использованию нитинола в качестве имплантанта в хирургической практике.

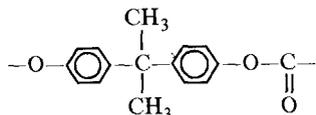
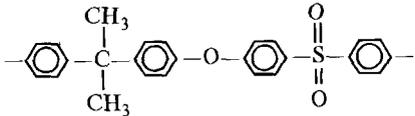
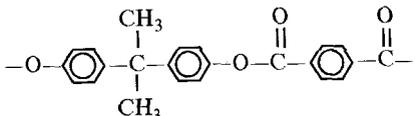
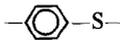
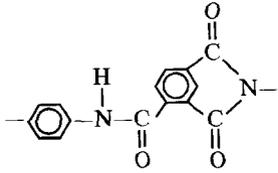
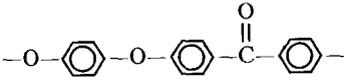
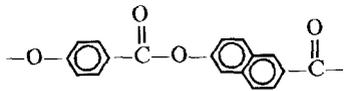
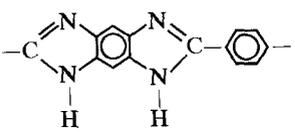
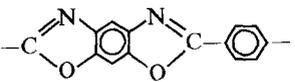
Справедливости ради следует отметить, что эффект сверхупругости и запоминания формы в сплавах был предсказан академиком Г.В. Курдюмовым еще в 1948 г. («эффект Курдюмова»).

2.1.2. Материалы на основе высокомолекулярных соединений

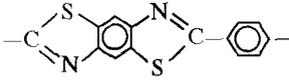
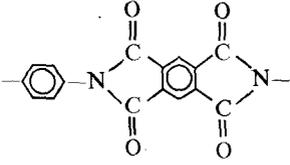
Все многообразие неметаллических материалов принято разделять на две группы — органические и неорганические. В каждой из этих групп можно выделить природные и синтетические (искусственные) материалы. В группе органических материалов и те, и другие являются полимерами, т.е. высокомолекулярными соединениями.

В табл. 2.1 представлены наиболее распространенные разновидности полимеров, каждый из которых включает сотни или тысячи мономерных звеньев. Полимеры, для которых указана только температура стеклования, аморфны и являются твердофазными или высоковязкими соответственно ниже или выше этой температу-

Продолжение табл. 2.1

Полимер	Мономер	Температура плавления, °C	Температура стеклования, °C
Поли-4,4'-изопропилендендифениленкарбонат		—	149
Полиэфирсульфон		—	190
Полиарилат		—	190
Полифениленсульфид		285	185
Полиимидоамид		—	выше 290
Полиэфиркетон		334	143
Сополиэфир 6,2-гидрокси-нафтойной и 1,4-гидрокси-бензойной кислот		широкая область	
Поли- <i>n</i> -фениленбензо-бис-имидазол		температура разложения выше 400	
Поли- <i>n</i> -фениленбензо-бис-оксазол		температура разложения выше 400	

Окончание табл. 2.1

Полимер	Мономер	Температура плавления, °С	Температура стеклования, °С
		температура разложения	
Поли- <i>n</i> -фениленбензо- <i>бис</i> -тиазол		температура разложения	выше 400
Полиимид			выше 400
Полифенил			менее 530

ры. Для частично кристаллических полимеров приведены как температура плавления, при которой кристаллические области становятся жидкими, так и температура стеклования, которая относится к аморфным участкам, окружающим кристаллические области. Многие перспективные материалы представляют собой смеси полимеров, приведенных в табл. 2.1. Микроструктура кристаллических полимеров показана на рис. 2.4 на примере полиэтилена. Такие полимеры состоят из плотноупакованных сферолитов — структур, по форме подобных солнечным лучам и образовавшихся во время затвердевания полимера (слева). Сферолиты обычно

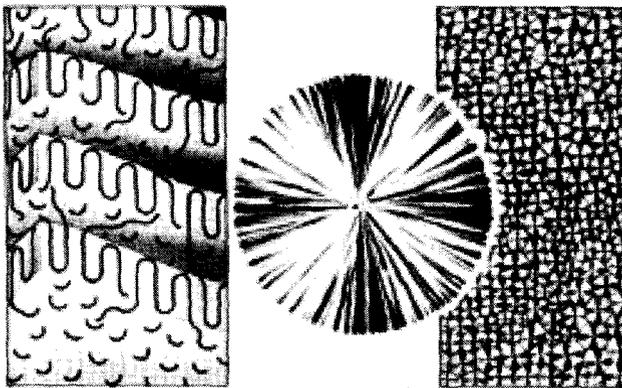


Рис. 2.4. Микроструктура частично кристаллических полимеров на примере полиэтилена

растут до размеров от десятков до сотен микрометров в диаметре (в середине). Каждый сферолит — лучеобразное скопление узких кристаллических пластинок (ламелл), ориентированных в разных плоскостях. В пределах ламеллы плотноупакованные полимерные цепи упорядоченно сложены между двумя плоскостями, тогда как аморфные области, в которых молекулы переплетены, заполняя пространство между ламеллами (справа).

Среди природных органических материалов важнейшим является *древесина*, потребление которой (свыше 1 млрд т) заметно превосходит потребление стали. Сухая древесина на 40—50% состоит из линейного полимера — целлюлозы, на 25% из родственных ей соединений (гемицеллюлозы) и на 25% из высоковязкой жидкости — лигнина. Каждая молекула целлюлозы содержит до 5000 колец глюкозы, соединенных атомами кислорода. Из молекул целлюлозы образованы волокна, которые формируют стенки трубчатых клеток. Основным способом переработки дерева традиционно был связан с изготовлением пиломатериалов. Часть древесины шла на получение технической целлюлозы для бумажной промышленности (80%) или химических волокон (20%). Однако развитие химии и химической промышленности изменило традиционные способы использования древесины. Например, изготовление древесно-стружечных и древесно-волокнистых плит стало возможным благодаря широкому применению фенол- и мочевиноформальдегидных смол. Только в мебельной промышленности средний мировой уровень потребления древесно-стружечных плит составляет сейчас почти 50%, остальная часть продукции идет в строительство.

При обработке аммиаком древесина становится пластичной, из нее можно прессовать различные профили.

К природным материалам органического происхождения помимо древесины можно отнести битумы и смолы, применяемые как антикоррозионные средства. Ферментация целлюлозных компонентов древесины открывает путь к получению глюкозы и множества других химически ценных продуктов и материалов (рис. 2.5).

Важнейшими видами синтетических полимерных материалов являются *пластмассы, эластомеры, химические волокна и полимерные покрытия*. Остановимся на них более подробно.

Из 50 видов производимых в настоящее время пластмасс две трети являются термопластами (обратно размягчаются и твердеют с изменением температуры), а остальные — реактопластами (не размягчаются при нагревании). Доля термопластов в производстве полимеров непрерывно растет, и ожидается, что в ближайшие годы она достигнет 75%. Термопласты можно обрабатывать

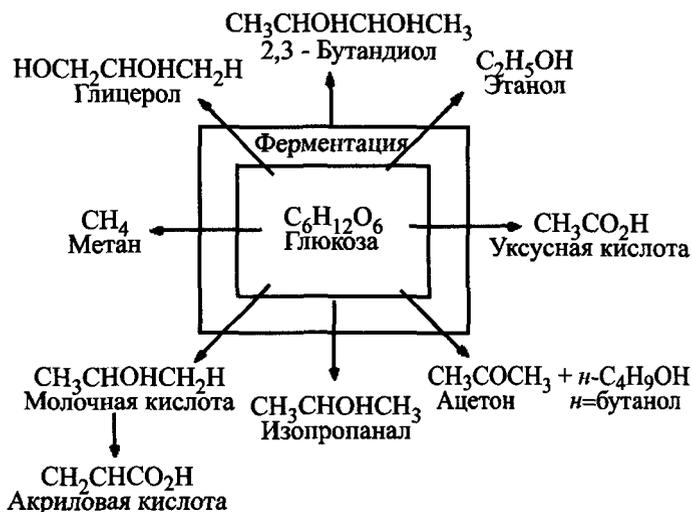


Рис. 2.5. Глюкоза — источник химических продуктов и материалов

и перерабатывать методами литья под давлением, вакуумной формовкой, профильным прессованием или простой формовкой. К таким пластмассам относятся полиэтилен, поливинилхлорид, полистирол и так называемые АБС-сополимеры. Последние являются продуктами сополимеризации акрилонитрила (А), бутадиена (Б) и стирола (С). Первый обуславливает химическую устойчивость продукта, второй сообщает ему сопротивление удару, а третий делает материал твердым и термопластичным. Термическое поведение подобных пластиков можно регулировать введением наполнителей, например полифосфатов. Но наилучших результатов достигают введением специальных мономеров (полифенилсульфиды, ароматические полиэферы, модифицированные фторполимеры). Можно надеяться, что будут созданы пластмассы, конкурирующие по термостойкости с алюминием, но вероятность достичь термостойкости стали весьма мала. Пластмассы, применяемые в качестве материалов, как правило, имеют сложный состав и включают по меньшей мере три группы веществ: 1) основу или связующий материал (искусственные полимерные смолы); 2) пластификатор, способствующий переходу материала в тестообразное состояние; 3) наполнитель, придающий механическую прочность, твердость и термостойкость (древесная мука, измельченный асбест, стекловолокно, графит).

В отдельных случаях в композицию вводят стабилизаторы, предохраняющие пластмассы от разложения в процессе переработки при световом или тепловом воздействии.

Синтетические высокомолекулярные материалы выгодно отличаются от металлов высокой устойчивостью в агрессивных средах, низкой плотностью, высокой стойкостью к истиранию, хорошими диэлектрическими и теплоизоляционными свойствами, способностью поглощать и гасить вибрацию, простотой изготовления деталей и аппаратов сложной конструкции. Некоторые полимеры характеризуются высокой стойкостью к низким температурам (вплоть до температуры жидкого азота), а другие — исключительными водоотталкивающими свойствами. Недостатком многих высокомолекулярных соединений является склонность к старению и, в частности, к деструкции — процессу уменьшения длины цепей и размеров макромолекул. Деструкция может быть инициирована механическими нагрузками, действием света, тепла, воды, ультразвука, особенно кислорода и озона. Большинство конструкционных материалов на органической основе нельзя применять при температурах выше 150—200°С и в контакте с различными агрессивными средами, например с азотной кислотой. Органические растворители, такие как ацетон, сероуглерод, хлороформ, бензин и некоторые другие, также оказывают разрушающее действие на многие полимерные материалы. Применяемые в настоящее время пластические массы можно разделить, в свою очередь, на два больших класса — пластмассы на основе поликонденсационных и полимеризационных полимеров. Среди первых наиболее известны материалы на основе фенолформальдегидных смол, в том числе *оргалит*, *текстолит*, *текстофаолит*, *стеклопластики*, а также *фенолформальдегидные лаки и специальные мастики*. Например, *фаолит* — волокнистый материал, изготавливаемый из фенолальдегидной смолы, т.е. смолы, полученной в присутствии щелочного катализатора при избытке формальдегида и асбеста (фаолит-А) или асбеста с графитом (фаолит-Т). Фаолит-А стоек в кислотах, растворах солей, в органических растворителях (бензол) и в некоторых газах (Cl_2 , SO_2), но разрушается азотной и плавиковой кислотами и щелочами. Фаолит-Т проявляет стойкость даже по отношению к плавиковой кислоте. Он имеет высокую теплопроводность и потому может использоваться для создания теплообменной аппаратуры. *Текстолит* — слоистый пластик на основе хлопчатобумажной ткани, пропитанной синтетическим связующим (фенолформальдегидной смолой). Текстолит прочнее фаолита и используется для изготовления внутренних деталей, например в химическом машиностроении (детали ректификационных колонн, фильтров и т.д.). *Текстофаолит* — комбинированный материал, состоящий из внутреннего фаолитового и наруж-

ного текстолитового слоев. Иногда такой материал делают многослойным, но в этом случае верхний слой всегда состоит из текстолита. Его используют в качестве обкладочного материала, защищающего металлические изделия от коррозии. Пропитывая фенолформальдегидной смолой асбестовую ткань и древесный шпон, получают соответственно *асботекстолит* и *древеснослоистый пластик*. Первый используют в качестве прокладочного материала для работы при достаточно высоких температурах (до 250°C), а второй — для изготовления деталей аппаратов, испытывающих значительные механические нагрузки. *Стеклопластики* — типичные конструкционные материалы, у которых в качестве связующего выступают поликонденсационные смолы, а наполнителем служат различные стекловолоконные материалы. Стеклопластики по прочности не уступают стали, хорошо противостоят ударным и динамическим нагрузкам и гасят колебания элементов конструкций. Применение химически стойких стеклопластиков позволяет более рационально осуществить крупномасштабные технологические процессы, связанные с применением агрессивных сред при температурах не выше 150°C (например, производство серной кислоты, хлора, минеральных удобрений и каустической соды). Наиболее перспективны многослойные стеклопластики. У них первые два слоя толщиной 2—3 мм содержат соответственно 10 и 25% по массе стекловолокна и выполняют роль термического барьера, препятствующего проникновению агрессивной жидкости в конструкционный (силовой) слой, содержащий 60—65% стеклонаполнителя. Стекловолоконный анизотропный материал, получаемый из ориентированных стеклянных волокон путем их параллельной укладки с одновременным нанесением связующего (поликонденсационной смолы), обладает исключительно высокой прочностью и используется, например, для строительства крупных хранилищ, трубопроводов и эстакад.

Силиконы или кремнийорганические полимеры, которые можно рассматривать как органические производные силикатов, получают путем проведения последовательно гидролиза мономеров и поликонденсации из алкил- и арилхлорсиланов и т.д. Они отличаются высокой термостойкостью, химической стойкостью и эластичностью. В зависимости от характера связи между молекулами и природы входящих в их состав радикалов силиконы можно получать в виде смол, каучукоподобных веществ, масел или жидкостей. На основе этих соединений производят жаростойкие лаки, жидкие смазки, силиконовые каучуки и слоистые пластики. Наибольшее значение имеют силиконовые полимеры, используемые

в качестве покрытий, устойчивых во многих агрессивных средах, кислороде, озоне, влажной атмосфере, к действию ультрафиолетового облучения, а в комбинации с различными наполнителями — и к нагреву до 500°C. В качестве наполнителей используют чаще всего порошкообразные алюминий, титан или бор. Силиконовые покрытия наносят на различные металлические конструкции для защиты их от коррозии.

Эпоксидные смолы — продукты поликонденсации эпихлоргидрина ($\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}-\text{CH}_2$) и многоатомных фенолов, обладают ис-



ключительной химической стойкостью, незначительной усадкой при отверждении и высокой адгезией к различным материалам, включая металлы, бетон и керамику. Они применяются в виде лаков для защиты емкостей, трубопроводов и цистерн. Лаки на основе резольных смол, известные под общим названием *бакелитов*, обычно получают растворением резольной смолы в этиловом спирте. После термообработки бакелитовые покрытия становятся нерастворимыми и химически стойкими. Их существенным недостатком являются хрупкость и плохая адгезия пленки к металлу. Отметим, что прочность сцепления подобного лака с металлами значительно увеличивается при введении в него наполнителей, таких как графит или каолин.

Среди пластмасс, полученных на основе полимеризационных процессов, наиболее широко известны *полихлорвинил*, *поливинилхлоридные сополимеры хлорвинила*, *полиэтилены*, *фторопласты*, *полиизобутилены* и *асбовинил*. Исходным сырьем для получения поливинилхлоридных смол служит хлорвинил — газообразный мономер $\text{CH}_2 = \text{CHCl}$, который полимеризуется с образованием белой твердой массы, нерастворимой в воде, спирте и бензоле. Поливинилхлорид перерабатывают далее в твердые материалы типа винипласта и в мягкие пленочные и резиноподобные материалы типа пластика.

Винипласт — термопластичный материал, состоящий в основном из макромолекул поливинилхлорида с молекулярной массой от 18 до 120 тыс., к которому для предотвращения термической деструкции добавлен стабилизатор. Винипласт удачно сочетает антикоррозионную способность с хорошими физико-механическими свойствами. Он не подвергается разрушению в минеральных кислотах (за исключением сильных окислителей), в щелочах, в солевых растворах и во многих органических растворителях, кроме ароматических и хлорированных углеводов. Ценным свой-

ством винипласта является его пластичность при нагревании, которая позволяет легко изготавливать материалы, детали и конструкции любой формы штампованием или выдавливанием, так же как из металлов. К тому же его можно резать, строгать, сверлить и полировать. Изделия из винипласта можно сваривать токами высокой частоты и склеивать специальными клеями. К недостаткам относятся малая термическая устойчивость (выше 50°C), набухаемость в воде, низкая ударная вязкость, большой коэффициент термического расширения и постепенная деформация под нагрузкой.

Сополимеры винилхлорида и винилацетата, известные под общим названием *винилитов*, также обладают сравнительно высокой химической стойкостью и используются в качестве фильтрующих материалов для футеровки хранилищ кислот, а также в виде лаков как защитных покрытий.

Наиболее широко известный в настоящее время материал — *полиэтилен* — термопластичная масса, получаемая полимеризацией этилена $n \text{CH}_2=\text{CH}_2 \rightarrow (-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$ (рис.2.6).

Полиэтилен низкой плотности получают при давлении 100—200 МПа и температуре $160\text{--}200^{\circ}\text{C}$, а полиэтилен высокой плотности — при давлении 3—5 МПа и температуре $110\text{--}140^{\circ}\text{C}$ в присутствии катализаторов (Cr_2O_3 , CrO_3) или под давлением 0,2—0,6 МПа при $60\text{--}70^{\circ}\text{C}$ в присутствии TiCl_4 или триэтилалюминия, растворенных в ксилоле или хлорбензоле. При обычной температуре полиэтилен — твердый, упругий материал, выше 70°C он переходит в эластичное состояние. Он сочетает хорошую прочность, низкий удельный вес, благоприятные технологические свойства и потому широко используется в антикоррозионных целях как заменитель цветных металлов и легированных сталей. Из полиэтилена методом вакуумного формования изготавливают крупногабаритную аппаратуру и детали арматуры. Неудовлетворительная адгезия полиэтилена к металлу затрудняет его использование в качестве защитного слоя аппаратуры методами обкладки и футеровки. Вместе с тем широкое применение нашли методы защиты

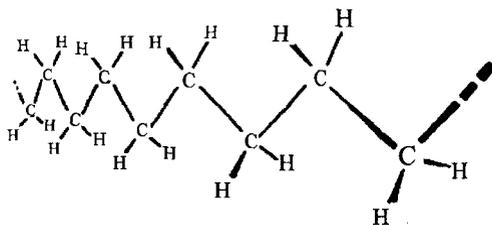


Рис. 2.6. Полиэтилен: химическая цепочка из многих идентичных фрагментов

различных трубопроводов полиэтиленовыми лентами, прикрепляемыми специальным клеем, а также металлических конструкций нанесением на их поверхности покрытий из тонкого порошка полиэтилена газопламенным или вихревым напылением. В последнее время получены новые виды полиэтилена с улучшенными физико-механическими и антикоррозионными свойствами. Например, хлор-сульфированные полиэтилены (*гипалоны*), применяемые для обкладки химических аппаратов и в виде покрытий, наносимых распылением или погружением.

Фторопласты, т.е. пластические массы на основе фторорганических соединений, выделяются среди органических конструкционных материалов исключительной химической и термической стойкостью. Наиболее известны фторопласт-3 и фторопласт-4. Последний является полимером тетрафторэтилена, т.е. полностью фторированного этилена, устойчив во всех растворителях, кислотах и щелочах. Он имеет высокую термическую устойчивость (до 250°С) и стойкость по отношению к механическим воздействиям. Фторопласт-3 является полимером трифторхлорэтилена, который в отличие от фторопласта-4 более легкоплавок (210°С), но не течет на холоде. По химической стойкости в агрессивных средах фторопласт-3 уступает фторопласту-4, но удобен тем, что может быть получен в форме суспензии для нанесения антикоррозионных покрытий.

Среди других полимерных материалов этого класса следует отметить *каучуки* (эластомеры), *эбониты* и различные материалы на их основе, такие как бутилкаучук, этиленизопреновый каучук, силиконовые и фторкаучуки. Их номенклатура насчитывает десятки тысяч названий и быстро увеличивается. Состав и технологические условия получения многих из них запатентованы и представляют большую ценность.

Наиболее наглядно «борьбу» между металлическими и органическими материалами можно проследить, пытаясь ответить на вопросы, удастся ли создать автомобиль из пластмассы? Помимо экономии металла в результате устранения его коррозии такой выход позволил бы значительно экономить горючее. Дело в том, что полимерные материалы намного легче традиционного железа, из которого более ста лет изготавливают кузова практически всех автомобилей мира.

Однако на пути внедрения полимерных материалов в массовое автомобильное производство стоят весьма прочные барьеры. Один из них чисто психологический, другой — технический. Известно,

что у большинства пластмасс свойства существенно ухудшаются со временем, что делало их непривлекательными для владельцев автомобилей в прошлом, когда транспортные средства эксплуатировали в течение нескольких десятилетий. В последнее время ситуация перевернулась: от автомобиля перестали требовать «вечной» работоспособности, так что пластмассы по своим гарантийным срокам приблизились к среднему сроку эксплуатации автомобиля. Наконец, третий барьер на пути использования пластмасс обусловлен неписанным правилом — чем материал лучше, тем он дороже. Считают, что материалы на основе полиуретановых пенопластов в наилучшей мере удовлетворяют многочисленным требованиям автомобилестроения. Разновидностью таких материалов являются пластмассы, выступающие в качестве заменителей отдельных стальных хромированных изделий. Появились пластмассовые детали с вакуумным напылением металла, которые даже специалисты по внешнему виду не могут отличить от прототипа. Используют самоклеющиеся пленки с металлизированной поверхностью для отделки бамперов и решеток радиаторов. Однако пластмассовые кузова, по-видимому, не смогут вытеснить металлические еще на протяжении ближайших десятилетий.

2.1.3. Неметаллические неорганические материалы

Группа неметаллических неорганических материалов столь же обширна (рис. 2.7), как и группа органических материалов. Она включает разнообразные керамические материалы, как кислородсодержащие (фарфор, стекло, керамика на основе чистых тугоплавких оксидов алюминия, магния, иттрия, бериллия, керамика сложного состава со специальными свойствами), так и бескислородные (карбиды, нитриды, бориды и силициды, прозрачная керамика на основе халькогенидов цинка и кадмия). Среди неорганических материалов важное место занимают силикатные цементы и бетоны, графитовые материалы (графопласты и графолиты, пироуглерод), а также солеобразные материалы на основе фосфатов и галогенидов.

Неорганические материалы можно также разделить на две группы — природные и искусственные. Первые используют для изготовления крупногабаритных сооружений в виде самостоятельного конструкционного материала или для футеровки металлических корпусов различных аппаратов. *Горные породы* — незаменимый конструкционный материал, в частности для химического производства (башни иодно-бромного производства), а также в качестве

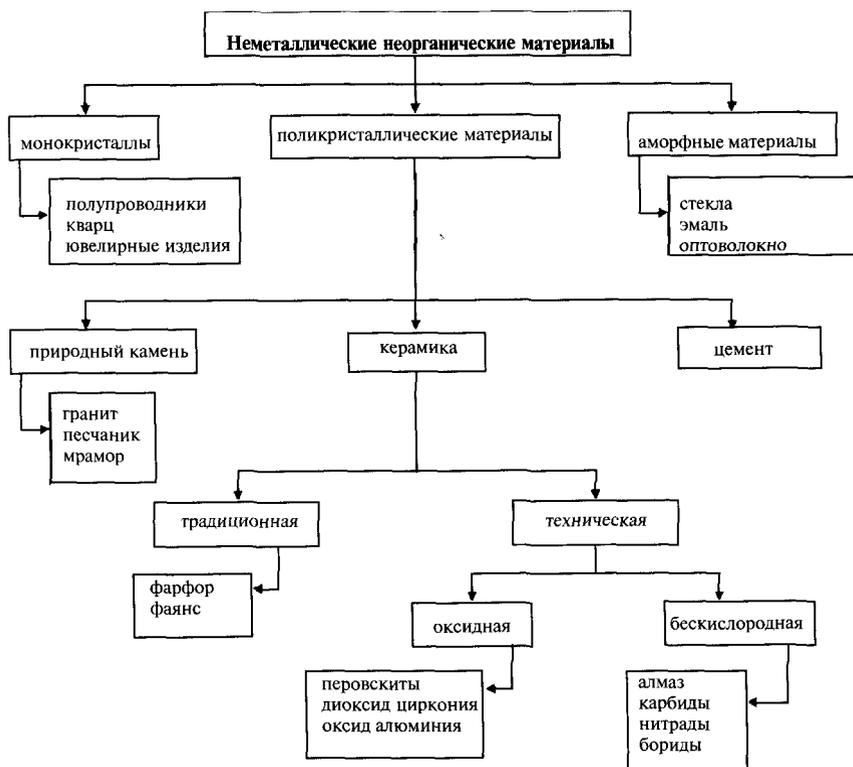


Рис. 2.7. Классификация неметаллических неорганических материалов

наполнителей в производстве вяжущих силикатов — кислотоупорных цементов и бетона.

Искусственные материалы неорганического происхождения весьма разнообразны и широко используются благодаря кислотоустойчивости в виде самостоятельных конструктивных материалов или для футеровки различных аппаратов. Наиболее распространены различные виды искусственных силикатных материалов, получаемых плавлением (каменное литье, стекло, кварц, ситаллы, эмали, цементы).

Каменное литье — это материал, получаемый плавлением изверженных или осадочных горных пород или металлургических шлаков с последующей термообработкой отлитых изделий. Они состоят из различных минералов (силикатов, оксидов) и стеклообразных веществ, которые выступают в роли связующих для кристаллических фаз. Каменное литье помимо химической стойкости обладает высокой механической прочностью на истирание и водонепрони-

цаемостью. Его применяют в качестве огнеупорных покрытий стекловаренных печей, для отливки труб и плит, для футеровки плавильных печей, изготовления высокотемпературных изоляторов.

Стекла известны человеку с V тысячелетия до н.э. Для изготовления стекломассы используют кварцевый песок, доломит ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$), известняк (CaCO_3), кальцинированную соду (Na_2CO_3), сульфат натрия и сырье на основе полевого шпата (как источник Al_2O_3). Шихту смешивают и с помощью пневмотранспорта направляют в ваннные печи непрерывного действия, в которых поддерживается температура от 1560 до 1680°C. После завершения варки стекло формуют с одновременным отжигом. Серьезным недостатком обычного стекла является его низкая механическая прочность, на два порядка уступающая теоретической, по-видимому, из-за наличия на поверхности и в объеме стекла трещин, царапин, включений и других неоднородностей. Прочность стекла проще всего повысить термической закалкой в воздушном потоке, при которой внешние слои сжимаются сильнее, чем внутренние. Стекло, охлажденное обычным способом, имеет прочность на изгиб около $5 \cdot 10^7$ Н/м², а термически закаленное — в 3 раза выше. Химическая обработка (ионный обмен $\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{K}^+$ в калийсодержащих солевых расплавах) увеличивает предел прочности до $7 \cdot 10^8$ Н/м² (рис.2.8). Полученное стекло не разбивается даже при сильном ударе, и его можно обрабатывать механически. Повышенной прочностью отличается и *высококремнеземистое стекло*. Примером может служить чешское стекло «разотерм», из которого по блочному принципу собирают установки для перегонки, экстракции, а также изготавливают трубопроводы в промышленных установках для химической промышленности. Такое стекло отличается высокой коррозионной устойчивостью, термостойкостью, прочностью и, что очень важно, прозрачностью, и это позволяет визуально наблюдать, что происходит в реакторе. Важной разновидностью подобного сорта материалов является *стекловолокно*, которое не разрушается кислотами, служит хорошим тепло- и электроизолятором. Недавно созданные стекловолокна, устойчивые к действию щелочей, в комбинации с цементом применяют для производства легкого, прочного на изгиб стеклобетона, ударная вязкость которого в 20 раз выше, чем у обычного бетона.

Особую разновидность стекла представляет *кварцевое стекло* — материал, получаемый плавлением при высокой температуре природного кварца с содержанием 98—99% SiO_2 . Чаще всего используют непрозрачное кварцевое стекло, получаемое плавлением чи-

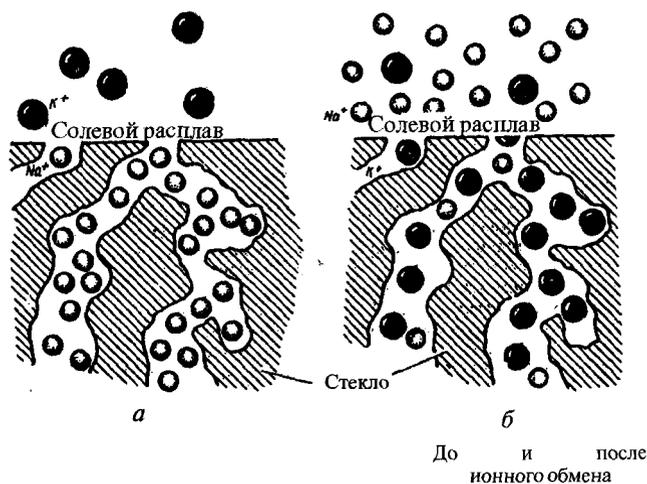
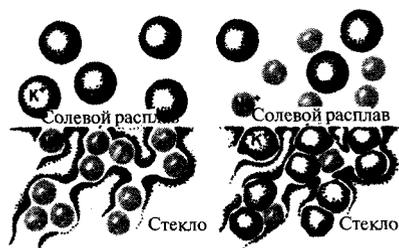


Рис. 2.8. Химическое упрочнение стекла вследствие ионного обмена. Ионы малого размера, находящиеся на поверхности стекла, заменяются большими ионами. Благодаря такой «нагрузке» возникает очень прочный давящий слой, повышающий прочность легкого стекла



стого кварцевого песка в электропечах. Благодаря незначительному коэффициенту термического расширения оно характеризуется высокой термической стойкостью. Изделия из кварца, нагретые до высоких температур, можно охлаждать водой. Кварцевое стекло устойчиво к воздействию большинства минеральных и органических кислот (исключение составляют плавиковая и фосфорная кислоты), не разрушается под действием галогенов и щелочей. Газы диффундируют через кварцевое стекло только при высоких температурах. Недостатком последнего является склонность к кристаллизации. Этот процесс с заметной скоростью происходит при температурах выше 1200°C . Кварцевое стекло используют как заменитель цветных и благородных металлов. Из него изготавливают трубопроводы и различные аппараты для работы под давлением или в вакууме.

Ситаллы, как уже отмечалось ранее, представляют собой материалы, содержащие стекло с очень мелкими ($0,01\ \mu\text{м}$) кристаллами, равномерно распределенными в матрице. Благодаря такой

структуре ситаллы отличаются высокой прочностью, хорошими диэлектрическими свойствами, а также исключительной химической стойкостью по отношению к кислотам и щелочам. Они тверже высокоуглеродистой стали, легче сплавов алюминия, а по химической стойкости уступают только платине и золоту. Ситаллы великолепно противостоят агрессивным воздействиям даже при высоких температурах. Изменяя степень кристаллизации (от 50 до 2%) и размер кристаллов (от 0,02 до 1 мкм), можно приготовить ситалл с широким диапазоном термического расширения, позволяющим соединить его почти с любым металлом. У некоторых ситаллов этот параметр на порядок ниже, чем у кварца. Недавно в США разработан новый тип ситаллов, который подобно металлам можно фрезеровать, точить и сверлить, достигая высокой точности обработки. Для получения ситаллов широко применяют стекольную технологию. Из расплавленного стекла в присутствии минерализаторов получают необходимые изделия в стеклообразном состоянии, а затем отжигают их при 400—600°C для формирования центров зародышей кристаллизации. При последующей термической обработке происходит кристаллизация основной массы (до 95%), причем в зависимости от состава стекла, минерализатора и условий термообработки кристаллы имеют размеры от 40 нм до 2 мкм. Минерализаторами служат фториды и фосфаты щелочных и щелочноземельных металлов, иногда диоксид титана.

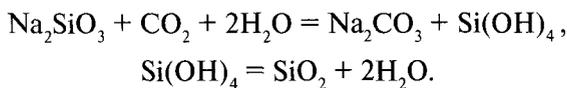
Эмаль — стеклообразная масса, наносимая на металлическую или керамическую поверхность в измельченном состоянии и спекаемая с ней в виде тонкого покрытия в ходе высокотемпературного обжига. Эмали получают сплавлением горных пород (кварцевый песок, глина, мел, полевой шпат) с плавнями (бура, сода, поташ) при 1200—1300°C. Помимо основных компонентов в состав эмалей вводят добавки, которые улучшают сцепление эмалей с металлами (NiO, CoO), обеспечивают ее непрозрачность (TiO₂, ZrO₂, SnO₂), придают им необходимую окраску (Fe₂O₃ — коричневый цвет, Cr₂O₃ — зеленый и т.д.). Кислотостойкость эмалей, зависящая от содержания в них различных оксидов, увеличивается в следующем ряду: K₂O < Na₂O < Li₂O < BaO < MgO < CaO < ZnO < Al₂O₃ < TiO₂ < ZrO₂. Отметим, что химическое воздействие агрессивных сред на эмали сводится к выщелачиванию отдельных компонентов. При этом на поверхности эмали образуется гель кремниевой кислоты, который при содержании в эмали не менее 55% образует плотную пленку, устойчивую в минеральных кислотах. Существенным недостатком эмалевых покрытий является их ме-

ханическое разрушение под влиянием температурных воздействий, обусловленное различиями коэффициентов термического расширения эмалей и металлов. Эмали имеют небольшой предел прочности на растяжение, но прочность эмалевого покрытия резко возрастает с уменьшением его толщины. Другим недостатком эмалей является низкий коэффициент теплопроводности, что вызывает появление больших механических напряжений при охлаждении или нагревании. Образец художественной эмали представлен на рис. 2.9.



Рис. 2.9. Образцы художественной эмали

Вяжущие материалы. Для защиты металлов и сплавов от коррозии широко применяют футеровку из вяжущих материалов, например силикатных цементов. В зависимости от преобладания кислотных или щелочных оксидов вяжущие материалы могут обладать кислотоустойчивостью или щелочестойкостью. *Кислотоупорный цемент* получают, смешивая порошкообразные материалы — наполнитель и ускоритель твердения. Затворение проводят водным раствором силиката натрия (жидкое стекло). В качестве наполнителя используют богатые кремнеземом естественные породы (кварцевый песок, гранит, андезит) или искусственные силикатные материалы (плавленый диабаз или базальт). Поэтому по роду наполнителя различают андезитовый, диабазовый и базальтовый цементы. Ускорителем твердения служит фторсиликат натрия. Сразу после смешения порошкообразных компонентов и затворения полученная масса обладает высокой подвижностью, затем схватывается и твердеет. Этот процесс связан с химическими изменениями. Известно, что растворы жидкого стекла под действием углекислого газа и воды разлагаются с выделением кремнеземного осадка:



В присутствии наполнителей твердение замешанной массы происходит только с поверхности. Образование геля кремниевой кислоты ускоряется при добавлении фторсиликата натрия:



Выделившийся на поверхности наполнителя гель $\text{Si}(\text{OH})_4$ затем дегидратируется с образованием SiO_2 , уплотняющего и цементирующего зерна наполнителя. Поскольку при изготовлении цемента количество ускорителя, как правило, значительно уступает стехиометрическому соотношению, то остается избыток силиката натрия, который переводят в кремнезем, обрабатывая цемент какой-либо кислотой. Фторсиликат натрия не только ускоряет твердение цемента, но и повышает его водостойкость. Вместе с тем, избыток Na_2SiF_6 нежелателен, так как делает процесс схватывания неконтролируемо быстрым и уменьшает механическую прочность цемента и его проницаемость по отношению к минеральным кислотам. С другой стороны, при избытке жидкого стекла вода вызывает большую усадку и повышает пористость цемента.

Силикатные цементы характеризуются высокой устойчивостью по отношению к кислотам даже при повышенных температурах. Их механическая прочность со временем возрастает благодаря постепенному обезвоживанию геля кремниевой кислоты. Свойства цемента в условиях воздействия серной кислоты и сульфидов улучшаются при замене натриевого жидкого стекла на калиевое.

Силикатные цементы применяют и в качестве самостоятельного конструкционного материала — *кислотоупорного бетона*. При изготовлении последнего используют наполнители в виде полидисперсной порошкообразной массы с размером частиц от 0,15 до 0,3 мм, которые вместе с ускорителем загружают в бетономешалку и после перемешивания в течение 2—3 мин заливают жидким стеклом и вновь перемешивают. Свежеприготовленную массу выгружают и сразу же укладывают в опалубку слоями толщиной 10—12 см, уплотняя каждый слой. Процесс схватывания и твердения бетона длится 5—6 дней. Разновидностью кислотоупорного бетона является *жаростойкий бетон*, в состав которого входят хромиты и шамот при минимальном содержании жидкого стекла и фторсиликата натрия. Жаростойкий бетон применяют при высоких температурах нагрева (1200—1300°C), и поэтому его используют, например, в химической промышленности для футеровки колчеданных печей. Армирование бетона стекловолокном привело к созданию разнообразных композитов, успешно заменяющих железобетон.

2.1.4. Керамические материалы

Особое место среди неметаллических неорганических материалов занимает *керамика*. Керамическими называют любые поли-

кристаллические материалы, получаемые спеканием неметаллических порошков природного или искусственного происхождения. Лет двадцать назад средства массовой информации распространили прогноз, в соответствии с которым нынешний век ознаменует начало керамической эры, которая в истории человеческой цивилизации займет место, сопоставимое с каменным или бронзовым веком. Все понимали гиперболичность такого сравнения, но оно свидетельствовало о несомненном интересе к керамическим материалам и необходимости удовлетворить этот интерес, тем более что традиционный образ керамики, сложившийся в сознании каждого из нас, существенно отличается от того образа, который принято называть материалом будущего. Одним из таких материалов, несомненно, является нитрид кремния, высокотемпературная прочность, химическая стойкость и легкость которого позволили создать двигатель внутреннего сгорания с рекордно высокой (1400°C) температурой рабочей камеры, что дало возможность повысить в 1,5 раза КПД двигателя, существенно снизить расход топлива и уменьшить загрязнение окружающей среды благодаря его более полному сгоранию.

Исторически под керамикой понимали изделия и материалы, получаемые спеканием глин и их смесей с минеральными добавками. Пластичность глин использовалась человеком еще на заре его существования, и едва ли не первыми изделиями из глины стали скульптуры людей и животных, дошедшие до нас из эпохи палеолита. К позднему палеолиту некоторые исследователи относят и первые попытки обжига глины. Однако обжиг глиняных изделий с целью придания им твердости, водо- и огнестойкости стал применяться широко только в неолите.

В музее Иерусалима хранится знаменитая керамическая маска (рис. 2.10), созданная примерно 8500 лет тому назад и найденная в древнем Иерихоне, неподалеку от



Рис. 2.10. Керамическая маска из Иерихона, созданная 8500 лет тому назад (масштаб 1:5)

берега Мертвого моря. Радиографический анализ показал исключительную сложность технологии изготовления этой маски. Глинобитные жилища, обожженные снаружи кострами, — первый пример применения керамики в качестве строительного материала (IV—III вв. до н.э.). Терракотовые архитектурные детали, черепица, водопроводные трубы изготавливали как в Древней Греции, так и в Древнем Риме, где в особенности развилось производство кирпича, из которого сооружали сложные конструкции (например, своды перекрытий, пролеты мостов, акведуки). Само слово «керамика» пришло к нам из древнегреческого языка (*керамос* — обожженная глина, *керамике* — гончарное искусство).

Трудно установить дату, когда на промышленную арену вышла керамика, которую теперь называют высокотехнологичной. Вероятно, первой разновидностью такой керамики был карбид кремния, производство которого одна из американских фирм начала свыше ста лет назад. Уже в то время термин «керамика» приобрел более широкое значение: помимо традиционных материалов, изготавливаемых из глин, к ней стали относить материалы, получаемые из чистых простых и сложных оксидов, карбидов, нитридов и т.д.

После Второй мировой войны одним из главных направлений развития высокотехнологичной керамики стало создание деталей микрокомпьютеров и важнейших элементов электронной техники, включая конденсаторы, подложки интегральных схем, термисторы и варисторы. Керамическая промышленность, которая традиционно производила стекло, посуду, строительные и огнеупорные материалы, стала выпускать материалы для самых современных и перспективных отраслей техники. Понятие «керамика» в последнее время трансформировалось. Сейчас под керамикой понимают любые поликристаллические материалы, получаемые спеканием неметаллических порошков природного или искусственного происхождения. Это определение исключает из числа керамических материалов стекла, хотя нередко и их рассматривают как разновидность керамики.

Современные виды керамики иногда делят на две группы — конструкционную и функциональную. Под конструкционной понимают керамику, используемую для создания механически стойких конструкций, а под функциональной — керамику со специфическими электрическими, магнитными и оптическими функциями.

В мире современных материалов керамике принадлежит заметная роль, обусловленная широким диапазоном ее разнообразных физических и химических свойств. Керамика не окисляется и устойчива в более высокотемпературной области, чем металлы.

Например, температура плавления карбида гафния (3890°C) почти на 500° выше, чем у вольфрама. У распространенных керамических материалов (оксидов алюминия, магнезия, тория) термическая устойчивость намного превышает устойчивость большинства сталей и сплавов. Модуль упругости керамических волокон на порядок выше, чем у металлов.

В семействе керамики легко можно найти материалы как с большими, так и малыми (даже отрицательными) значениями коэффициента термического расширения. Исключительно широкий спектр электрических свойств керамических материалов, среди которых есть диэлектрики, полупроводники, проводники (сравнимые по проводимости с металлами) и, наконец, сверхпроводники. Важнейшими компонентами современной конструкционной керамики являются оксиды алюминия, циркония, кремния, бериллия, титана, магнезия, нитриды кремния, бора, алюминия, карбиды кремния и бора, их твердые растворы и разнообразные композиты.

Перспективность керамики обусловлена многими факторами, среди которых наиболее важны следующие.

1. Керамика отличается исключительным многообразием свойств (многофункциональностью) по сравнению с другими типами материалов (металлами и полимерами). Среди видов керамики всегда можно найти такие, которые с успехом заменяют металлы и полимеры, тогда как обратное возможно далеко не во всех случаях.

2. Важным достоинством керамики является высокая доступность сырья, в том числе для получения бескислородной керамики типа карбидов и нитридов кремния, циркония или алюминия, заменяющих дефицитные металлы.

3. Технология получения конструкционной керамики, как правило, менее энергоемка, чем производство альтернативных металлических материалов. Например, затраты энергии на производство технической бескислородной керамики типа нитрида кремния значительно ниже, чем в производстве важнейших металлических конструкционных материалов.

4. Производство керамики, как правило, не загрязняет окружающую среду в такой мере, как металлургия, а сами керамические материалы позволяют принимать экологически оправданные технологические и технические решения. Примером может служить получение водорода высокотемпературным электролизом воды в электролизерах с керамическими электродами и электролитами.

5. Получение керамики обычно более безопасно, чем производство альтернативных металлических материалов (благодаря устра-

нению процессов электро- и пирометаллургии), а на основе керамики со специальными электрическими свойствами можно создать высокоэффективные противопожарные системы и системы предупреждения взрывов (электрохимические детекторы или сенсоры).

6. Керамические материалы по сравнению с металлами обладают более высокой коррозионной стойкостью и устойчивостью к радиационным воздействиям, что обуславливает долговечность керамических конструкций в агрессивных средах. В этой связи следует упомянуть, что попытка замены магнитной керамики в качестве элементов памяти ЭВМ на полупроводниковые интегральные элементы не удалась в космических аппаратах, так как оказалось, что полупроводниковые элементы под действием радиации перестают нормально функционировать.

7. Керамические материалы обладают большей биологической совместимостью, чем металлы и полимеры, и это позволяет использовать их в медицине как для имплантации искусственных органов, так и в качестве конструкционных материалов биотехнологии и геной инженерии.

8. Использование керамики открывает возможность для создания разнообразных по свойствам материалов в пределах одной и той же химической композиции. Любое, даже самое малое керамическое изделие состоит из огромного числа кристаллитов (рис. 2.11), размер, форма и относительное расположение которых оп-

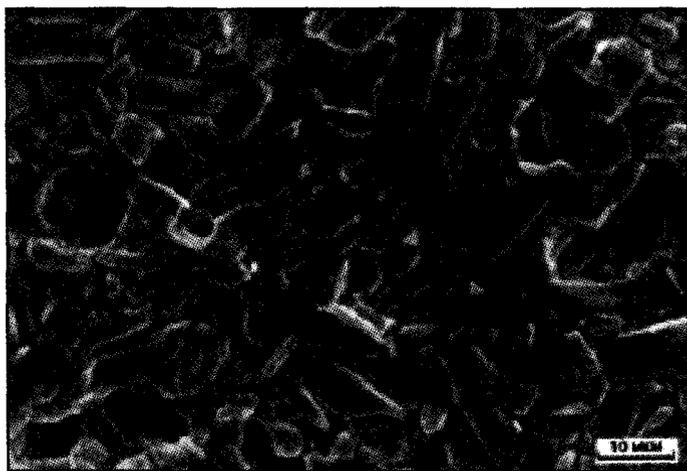


Рис. 2.11. Микроструктура поликристаллического высокотемпературного сверх-проводника

ределяют их свойства. Отсюда возникает перспектива дальнейшей микроминиатюризации приборов с использованием керамических элементов.

Интерес к конструкционной и функциональной керамике в последние годы настолько возрос, что можно говорить о своеобразном керамическом ренессансе как важнейшей тенденции современного материаловедения. Причины этого возрождения обусловлены многими обстоятельствами и прежде всего возможностью создания новых материалов с необходимыми свойствами.

Высокотехнологичная керамика — сравнительно новый вид материалов, и поэтому масштабы ее производства как по объему, так и по стоимости продукции существенно уступают производству традиционных металлических и полимерных материалов. Вместе с тем темпы роста ее производства (от 15 до 25% ежегодно) намного превышают соответствующие показатели для стали, алюминия и других металлов. Не менее важно то обстоятельство, что многие виды керамики обеспечивают работу сложных технических систем, аппаратов, машин, стоимость которых во много раз превосходит стоимость керамических элементов. Например, изготовление магнитных головок для накопителей информации ЭВМ обеспечило выпуск самих накопителей на сумму в 600 раз большую.

Объем производства керамических материалов во всех странах мира растет необычайно быстрыми темпами. Предполагается, что за грядущие 20 лет мировой объем производства керамики вырастет в 10 раз и превысит 100 млрд долл. в год. В настоящее время основными производителями керамики являются США и Япония (38 и 48% соответственно). США доминируют в области конструкционной керамики, предназначенной в первую очередь для металлообрабатывающих целей. Япония безраздельно доминирует в области функциональной керамики (основном компоненте электронных устройств). Такая ситуация, судя по прогнозам, сохранится и в ближайшем будущем.

2.1.5. Композиты

Любой композиционный материал представляет собой гетерогенную систему, состоящую из двух или большего числа фаз, имеющих различную физико-химическую природу, причем для такой системы характерно наличие внутренних поверхностей раздела, градиентов концентраций и механических напряжений.

Любой композит — это сочетание матрицы и наполнителя. Наполнитель может иметь регулярную структуру в виде плоских или

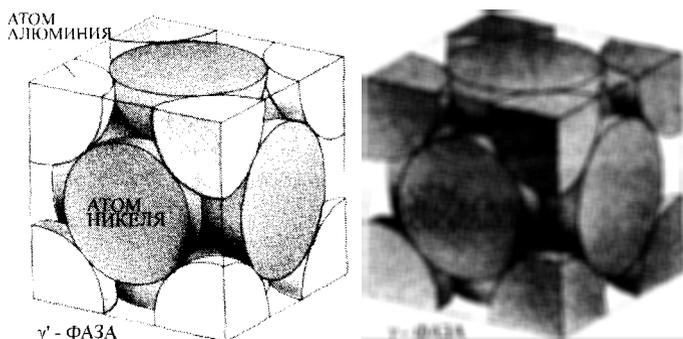


Рис. 2.12. Структура никель-алюминиевых суперсплавов, прочность которых определяется совокупностью упорядоченных кубовидов Ni_3Al в неупорядоченной матрице близкого химического состава

пространственных сеток, или же высокопрочные протяженные элементы, например нити, распределяются в объеме материала хаотично (рис. 2.12). Можно считать, что наполнитель армирует матрицу, придавая ей комплекс прочностных свойств.

Одним из первых композитов, сознательно созданных человеком, можно считать материал, из которого в Вавилоне еще в VI в. до н.э. была построена башня высотой около 100 м. Этот материал состоял из глины с равномерно распределенными в ней волокнами козьей шерсти.

Вероятно, наиболее распространенный композиционный материал — железобетон, представляющий собой регулярную сетку из стальной арматуры, окруженную затвердевшей цементобетонной смесью, которая в этом случае служит матрицей.

Матрицей могут быть металлы и сплавы, полимеры и керамика. Важным аспектом создания композиционных материалов является обеспечение контролируемого физико-химического взаимодействия матрицы и наполнителя. Например, для повышения жаростойкости на поверхности наполнителя создают специальные барьерные слои, препятствующие химическому взаимодействию с матрицей при высокой температуре.

Композиты способны решить сложнейшие задачи увеличения прочности на растяжение, сжатие, изгиб, кручение, удар и трещиностойкость. Как пример высокопрочного и трещиностойкого композита можно привести бороалюминиевый композит, созданный в Институте физики твердого тела РАН, который по механическим свойствам подобен высокопрочной стали, а по плотности — алюминию.

Характерно, что в большинстве случаев композиционные материалы создаются целенаправленно под определенную конструкцию и заданные условия эксплуатации. Можно сказать, что в случае с композитами часто материал и изделие разрабатываются одновременно. Например, композиты на основе углеродных волокон разрабатывались под требования авиации и космической техники, где наряду с высокой прочностью требуется низкая плотность, стойкость к вибрации, достаточно высокая теплостойкость. Одновременно композиты значительно упрощают операции изготовления деталей.

Самолет «Боинг-767» за счет применения углепластиков экономит 30% горючего по сравнению с прежними моделями.

Все шире композиты применяются в автомобилестроении, особенно для изготовления деталей кузова, отделки салона, бамперов. В основном это композиты на основе стекловолокна, а в качестве матрицы используют ненасыщенные полиэфирные и эпоксидные смолы, а также полиуретаны, полипропилены и полиамиды.

Во многих случаях композиты решают задачи, которые другим материалам не по плечу. Так, защитный кожух носовой части космического корабля многоразового использования «Шаттл» изготовлен из углерод-углеродного композита, состоящего из слоев углеродного волокна с аморфным углеродом в качестве связующего и с покрытием из карбида кремния. Испытания кожуха проводятся в многочасовом режиме при температуре 1300°C.

Рекордные характеристики композитов объясняются тем, что во многих случаях армирование производят микрофазой, например тончайшими нитями или сетками из тонких волокон. Увеличение прочности на микроуровне объясняется статистическими факторами. Вероятность наличия дефекта в крупном образце многократно выше, чем в тонком волокне. Стекло имеет невысокую прочность по сравнению со сталью. Но стеклянная нить из тонких волокон имеет прочность в 6 раз выше, чем из стали обычного качества.

Кроме того, нередко наблюдается синергетический эффект, когда показатели композита выше, чем у наполнителя и матрицы, взятых в отдельности. Например, бинарные фазы SiC и HfB_2 , взятые в чистом виде, имеют высокую прочность и коррозионную стойкость, однако у керамического композита, состоящего из высокодисперсных частиц SiC и HfB_2 , устойчивость по отношению к высокотемпературной коррозии на воздухе значительно выше, чем у каждой из бинарных фаз.

Таблица 2.2

Композиты со свойствами, не характерными для составляющих их фаз

Свойства композита	Свойства фазы 1	Свойства фазы 2
пирозлектрик	пьезоэлектрик	высокий коэффициент теплового расширения парамагнетик
термоэлектрический эффект	сверхпроводимость	
терморезистор	высокое электрическое сопротивление	высокий коэффициент теплового расширения
магнитное сопротивление	электропроводимость	эффект Холла
магнитоэлектрический эффект	пьезоэлектрик	магнитострикция

В ряде случаев композиты обладают совершенно новыми свойствами, не характерными для составляющих их компонентов (табл. 2.2). Примером может служить керамический композит, состоящий из дисперсных частиц пьезоэлектрика BaTiO_3 и магнито-стрикционного магнетита, допированного титаном. Если такой композит поместить в магнитное поле, то магнитострикция магнетита создает механические напряжения, которые пьезоэлектриком преобразуются в электрические (магнитоэлектрический эффект). Другой пример — композит, состоящий из проволоки сверхпроводника, окруженного парамагнитными частицами шпинели CdCr_2O_4 , и проявляющей термоэлектрический эффект: ток в сверхпроводнике создает магнитное поле, градиент которого приводит к охлаждению парамагнетика благодаря адиабатическому размагничиванию последнего.

Следует отметить, что композиты с металлическими и керамическими матрицами еще очень дороги и создаются по заказам изготовителей аэрокосмической и оборонной техники.

Из-за многообразия композиционных материалов их классификация вызывает известные трудности. Лишь условно можно выделить следующие типы: 1) металлы, упрочненные металлическими и неметаллическими волокнами; 2) дисперсно-упрочненные материалы; 3) керамико-металлические материалы (*керметы*); 4) наполненные органические полимеры (*норпласты*); 5) газонаполненные материалы (*пены*).

Некоторые из подобных композитов уже встречались нам ранее. Это — стеклопластики, материалы из древесины и компози-

ты на основе полимеров. Примером волокнистых композиционных материалов с металлическими волокнами могут служить алюминий и магний, армированные высокопрочной стальной проволокой, или медь и никель, армированные вольфрамовой проволокой. Несмотря на термодинамически неравновесное состояние, они исключительно устойчивы при температурах ниже 400°C . Скорость диффузии в тугоплавком волокне очень мала, и химического взаимодействия не происходит.

Большое внимание в последнее время уделяют созданию волокнистого композиционного материала с матрицей на основе никеля, который служит основой важнейших современных жаропрочных сплавов, упрочненной волокнами вольфрама. При содержании вольфрама в никеле, равном его растворимости, матрица не растворяет волокна. Однако такая композиция имеет низкую жаропрочность и большую плотность. Эти недостатки устраняют, вводя в матрицу хром, титан или алюминий.

Наиболее перспективными уплотнителями композиционных материалов являются монокристаллические нитевидные кристаллы тугоплавких оксидов, нитридов, карбидов и боридов. Последние характеризуются уникально высокой прочностью, обусловленной совершенством их структуры и поверхности. В настоящее время разработаны волокнистые композиционные материалы с непрерывными поликристаллическими волокнами бора, углерода и тугоплавких соединений. Оказалось, что у этих волокон модуль упругости, плотность и температура плавления мало отличаются от таковых у нитевидных кристаллов. Однако они значительно уступают последним в прочности. Например, прочность одного из наиболее жаропрочных алюминиевых сплавов САП-3 при 500°C составляет $6,4 \cdot 10^8 \text{ Н/м}^2$, а у алюминия, упрочненного борным волокном, она достигает $1,2 \cdot 10^9 \text{ Н/м}^2$.

Дисперсно-упрочненные материалы — более широкий класс композитов, чем металлы, упрочненные волокнами. Напомним, что дисперсно-упрочненными называют металлические материалы, упрочненные дисперсными частицами тугоплавких соединений. Их отличительной особенностью является наличие высокодисперсных, равномерно распределенных на заданном расстоянии друг от друга частиц фазы упрочнителя, не взаимодействующих активно с матрицей, не растворяющихся в ней вплоть до температуры плавления и искусственно вводимых в сплав на одной из технологических стадий приготовления последнего.

Первый дисперсно-упрочненный материал (вольфрам, упрочненный диоксидом тория) был создан свыше 70 лет назад. Мак-

симальный эффект упрочнения достигался при достаточно малом размере частиц (0,01—0,06 мкм), их равномерном распределении и оптимальном расстоянии между ними (0,1—0,5 мкм). Общее количество упрочняющей фазы обычно не превышало 5—10%. В отличие от дисперсионно-твердеющих сплавов, у которых упрочняющая дисперсная фаза выделяется из пересыщенного твердого раствора (дюралюминий, бериллиевые бронзы, железо-никель-хромовые сплавы), в дисперсно-упрочненных композиционных материалах эта фаза вводится искусственно. Наиболее известные дисперсно-упрочненные композиционные материалы — ТД-никель ($\text{Ni}+0,2\% \text{ThO}_2$) и ТД-нихром ($\text{Ni} + 20\%, \text{Cr} + 2\% \text{ThO}_2$).

Керметы — керамико-металлические материалы — это гетерофазные композиции, получаемые методом порошковой металлургии и обладающие комплексом улучшенных свойств. Они отличаются от дисперсно-упрочненных сплавов тем, что основной фазой в них является керамическая. Первым керметом конструкционного назначения стала композиция «оксид алюминия — хром», которую удалось улучшить введением различных добавок. Более перспективным оказался кермет «оксид алюминия — тугоплавкий металл (молибден, вольфрам, тантал)». Широкое применение в атомной технике нашли керметы на основе оксидов урана и тория ($\text{UO}_2\text{—Mo(W)}$; $\text{ThO}_2\text{—Mo (W)}$), а также на основе диоксида циркония ($\text{ZrO}_2\text{—Ti (Mo, W)}$).

Из числа керметов на основе карбидов наибольшее распространение получили твердые сплавы WC—Co . Кермет Al_2O_3 — 15%, Cr — 25%, W — 60% используют в ракетном двигателе, работающем на твердом топливе. Многие керметы обладают высокой износостойкостью и применяются для изготовления штампов, фильер, матриц для протяжки металлов методом холодной деформации и пресс-форм в порошковой металлургии. Материал на основе Cr_3C_2 — 83%, Ni — 15%, W — 2% используют для изготовления деталей насосов, подающих соленую воду при температурах, близких к кипению, клапанов нефтяных скважин, сопел для агрессивных жидкостей и газов. Широкое применение керметы получили и в измерительной технике, для изготовления термоэлектродных катодов, а в ядерной технике — в качестве тепловыделяющих элементов ($\text{UO}_2\text{—Al—сталь}$), защитной арматуры ($\text{Cr}_2\text{O}_3\text{—Cr}$), регулирующих и аварийных стержней (оксиды РЗЭ — нержавеющая сталь).

В технологии композиционных материалов используют разнообразные химические, физические и механические процессы. Для их осуществления имеется широкий набор альтернативных техно-

логических приемов и методов. Например, методы жидкофазного, твердофазного или газофазного совмещения компонентов. Отдельно можно рассматривать химические и электрохимические методы, в которых один из компонентов создается в процессе или в результате химической или электрохимической реакции. Общей особенностью технологии композиционных материалов по сравнению с традиционными является совмещение или параллельное протекание нескольких технологических операций, например пропитки и полимеризации (или кристаллизации), закалки и дисперсионного упрочнения и т.д. Отметим, что в технологии композиционных материалов используют практически все технологические методы и приемы, разработанные отдельно как для органических, так и для неорганических веществ и материалов. Одно лишь перечисление подобных технологических приемов займет достаточно много места. Ведь к ним относятся непрерывное литье, методы направленной кристаллизации эвтектических сплавов, способы получения монокристаллов, прессование с последующим спеканием, диффузионная сварка под давлением, сварка взрывом, прокатка, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, газотермическое напыление и многие другие.

2.2. КЛАССИФИКАЦИЯ МАТЕРИАЛОВ ПО СТРУКТУРНОМУ ПРИЗНАКУ

Представление о современных материалах и о роли химии в их создании можно существенно дополнить, если классифицировать материалы по структурному признаку (рис.2.13). В твердофазном материаловедении понятие структуры может означать как пространственное взаимное расположение атомов или ионов относительно друг друга (кристаллическая или рентгенографическая структура), так и взаимное расположение структурных элементов и фаз в поликристаллическом материале (микроструктура или керамическая структура). Иногда говорят о тонкой (реальной) кристаллической структуре или субструктуре, имея в виду поверхностные и объемные несовершенства, остаточные микроискажения и дефекты упаковки. Обычно твердые тела делят на две большие группы — кристаллические и некристаллические (аморфные или стеклообразные). Первые характеризуются наличием дальнего порядка в расположении атомов, ионов или молекул, а вторые — отсутствием такового. Согласно современной терминологии стеклом называют все аморфные тела, полученные путем переохлаж-

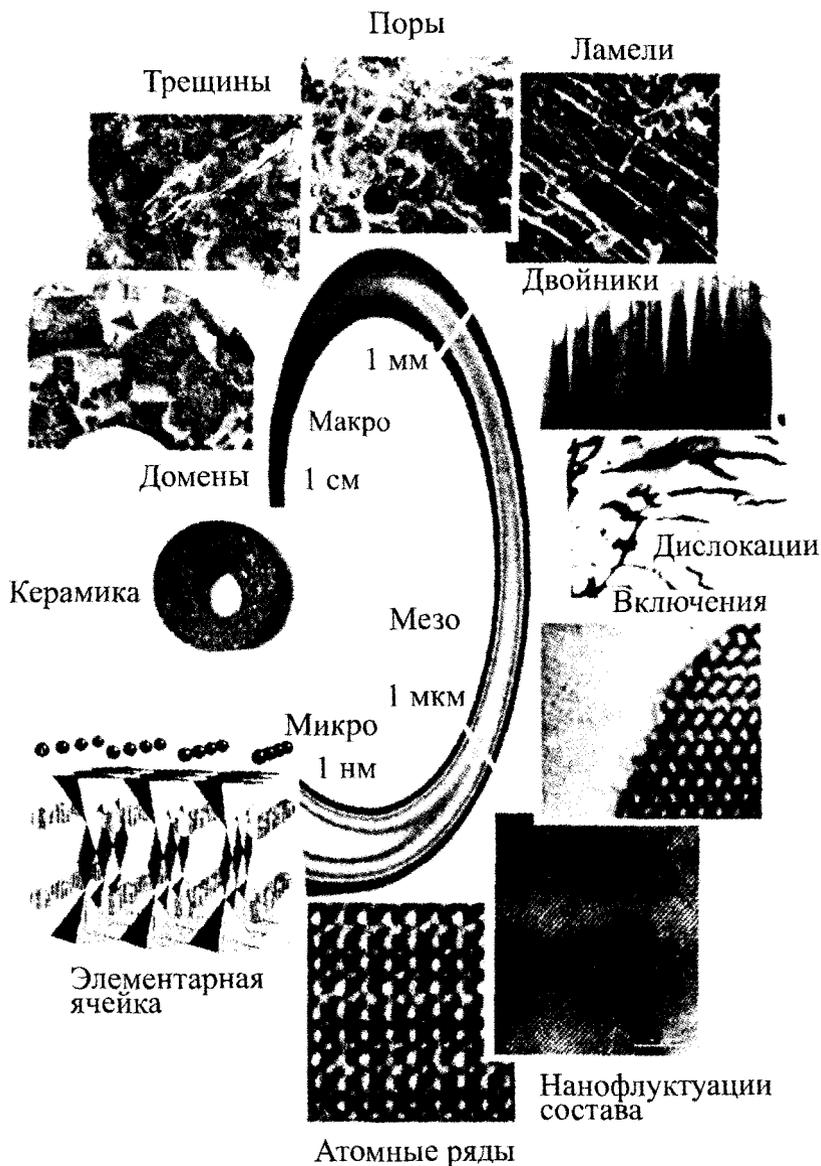


Рис. 2.13. Структурные уровни материала на примере крупнокристаллической керамики.

Макроуровень (10^{-3} — 10^{-2} м); поры, трещины, домены, керамика; мезоуровень (10^{-6} — 10^{-3} м): включения, дислокации, двойники, ламелли; микроуровень (10^{-10} — 10^{-6}): элементарная ячейка, атомные ряды, нанофлуктуации состава. Керамика — внешний вид высокотемпературного сверхпроводящего образца $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$; домены — макроскопические псевдомонокристаллические участки сверхпроводника; трещины — макротрещины, образовавшиеся в результате термического удара; поры — каналы, возникшие в результате обмена вещества сверхпроводника с кислородом из окружающей газовой атмосферы во время процесса плавления-кристаллизации; ламел-

дения расплава независимо от их химического состава и температурной области затвердевания, обладающие в результате постоянного увеличения вязкости механическими свойствами твердых тел. При этом процесс перехода из жидкого в стеклообразное состояние обратим.

Безусловно, что группа кристаллических материалов является наиболее обширной. Среди них имеет смысл выделить монокристаллы, поликристаллические материалы, ультрадисперсные кристаллические порошки и пленки.

2.2.1. Монокристаллы

Монокристаллические материалы составляют основу современной полупроводниковой, лазерной и вычислительной техники. Искусственные монокристаллы получают различными способами из расплавов, растворов, парообразной или твердой фазы. В первом твердотельном лазере, построенном в 1960 г., в качестве рабочего элемента был использован монокристалл рубина. Рубин — это кристалл корунда ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), содержащий примеси ионов хрома Cr^{+3} . Присутствие ионов хрома придает кристаллам корунда красную окраску. В оптических квантовых генераторах (ОКГ) чаще всего применяют бледно-розовый рубин с содержанием хрома около 0,05%. При повышении количества хрома окраска становится ярко-красной, а в дальнейшем переходит в зеленую. Кристаллы рубина по своим физико-химическим свойствам в определенной степени уникальны и отвечают всем требованиям, предъявляемым к материалам для ОКГ. Они обладают высокой теплопроводностью, что позволяет избежать их саморазогрева во время работы, имеют высокую оптическую и механическую однородность, исключают паразитное поглощение и рассеяние энергии, обладают высокой термической, механической и химической стойкостью. Монокристалл рубина для ОКГ должен быть длиной от 50 до 300 мм и диаметром 5—25 мм. Кристаллы такого размера получают синтетическим путем. Одним из наиболее распространенных методов синтеза монокристаллов рубина остается способ, предложенный

ли — сросшиеся пластинчатые кристаллиты; двойники — двойниковые дефекты, образовавшиеся в результате окисления сверхпроводника; дислокации — сеть дислокаций; включения — граница раздела частицы несверхпроводящей фазы (Y_2BaCuO_3) и сверхпроводящей матрицы; нанофлуктуации состава — микроскопические неоднородности химического состава сверхпроводника; атомные ряды — ряды атомов кристаллической ячейки вдоль выбранного направления; элементарная ячейка — фрагмент кристаллической структуры.

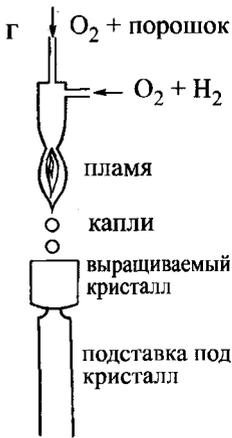


Рис. 2.14. Схема, поясняющая принцип метода Вернейля

свыше ста лет назад Вернейлем (рис.2.14). Ультрадисперсный порошкообразный оксид алюминия, легированный оксидом хрома (III), попадает в пламя кислородно-водородной горелки, где температура достигает 2000°C , плавится и опускается на расплавленную верхнюю часть затравочного кристалла. Последний постепенно смещают вниз, так что на выходе из высокотемпературной зоны печи образуется фронт кристаллизации. Обычно средняя скорость роста кристаллов по методу Вернейля не превышает $12\text{--}18\text{ мм/ч}$ при диаметре кристалла около 15 мм . Сейчас основную массу синтетических кристаллов корунда, рубина и сапфира во всем мире выращивают по этому методу.

Следующим по значению и распространенности материалом для ОКГ является алюмоиттриевый гранат $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Его легируют ионами РЗЭ, в частности гольмия, эрбия, туллия, иттербия, в сочетании с хромом или без него. Однако наибольшее распространение получил алюмоиттриевый гранат, легированный неодимом и хромом. Монокристаллы гранатов чаще всего выращивают из раствора в расплаве.

Быстрое развитие голографии в начале 60-х гг., тесно связанное с применением лазеров, привело к идее создания голографических запоминающих устройств. До сих пор еще не найден идеальный оптический материал, который удовлетворял бы всем техническим требованиям, включая высокую чувствительность, быстроедействие и память. Пока приоритет сохраняется за так называемыми электрооптическими кристаллами, среди которых следует выделить нецентросимметричные кристаллы, обладающие сегнетоэлектрическими свойствами, например ниобат лития LiNbO_3 .

Попытки осуществить голографическую запись на чистых кристаллах ниобата лития оказались безуспешными из-за очень низкой чувствительности. Качество записи удалось резко повысить при легировании кристаллов ниобата лития ионами переходных элементов, например ионами железа. Голограммы, записанные на монокристаллах сегнетоэлектриков, обладают различной стабильностью — от нескольких секунд ($\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$) до многих недель (LiNbO_3 , легированный ионами железа).

Сейчас известны и другие сегнетоэлектрические оксидные материалы, которые наряду с ниобатом лития могут использоваться в качестве регистрирующих сред в голографических системах памяти. К ним относится классический сегнетоэлектрик BaTiO_3 со структурой перовскита, танталат лития — LiTaO_3 , смешанные ниобаты бария и стронция $\text{Ba}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{Nb}_2\text{O}_6$, ниобаты бария и натрия $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$.

В радиоэлектронной и вычислительной технике широко используют монокристаллы полупроводников, таких, как кремний, германий, арсенид галлия. В частности, технология изготовления интегральных микросхем в значительной степени базируется на использовании монокристаллов кремния высокой степени чистоты. Содержание примесей, отрицательно сказывающихся на полупроводниковых свойствах кремния, не превышает $10^{-6}\%$. В настоящее время мировое производство важнейших монокристаллических материалов полупроводниковой электроники достигает сотен тонн в год.

В развитии элементной базы вычислительной техники тесно переплелись возможности монокристаллических и пленочных материалов. Технология изготовления интегральных микросхем (ИМС) использует различные процессы, включая: 1) локальную диффузию донорных и акцепторных примесей в монокристаллический полупроводник — кремний с использованием в качестве защитного слоя пленки из SiO_2 , выращенной на поверхности кремния при высокотемпературной обработке в окислительной среде (термическое окисление); 2) фотолитографию, позволяющую создать в полупроводнике n — p -переходы малых размеров и сложной конфигурации с помощью локальной диффузии; 3) химические методы защиты n — p -переходов от окружающей среды пленками SiO_2 .

На современном этапе развития микроэлектроники известны два основных метода формирования ИМС на монокристаллических подложках: 1) локальное воздействие на микроучастки полупроводникового монокристалла с целью придания им свойств, соответствующих функциям микроэлемента (триода, резистора), так называемые полупроводниковые ИМС; 2) образование микросхем в твердом теле посредством нанесения пленок различных материалов на общее основание (подложку) с одновременным формированием из них микроэлементов и их соединений — пленочные ИМС.

Очевидно, что два различных технологических метода дополняют друг друга, а их комбинирование привело к разработке ИМС нового типа, называемых гибридными.

2.2.2. Пленочные материалы

Для получения пленок на поверхности материалов применяют различные методы. Один из них — эпитаксия. Напомним, что эпитаксией называют ориентированный рост слоев материала на поверхности монокристалла, кристаллическая решетка которых повторяет структуру подложки. Методы эпитаксиального наращивания обычно подразделяют на две группы: прямые и косвенные. При прямых методах частицы полупроводника переносятся от источника на подложку без промежуточных химических реакций путем испарения из жидкой фазы или сублимацией. При косвенных методах атомы полупроводника получают на поверхности подложки в результате разложения паров его соединений. К ним относятся методы, основанные на восстановлении в водороде хлоридов, бромидов и иодидов кремния и германия. Сейчас успешно развивается не только технология гомоэпитаксиального (пленки кремния на поверхности монокристалла кремния), но и гетероэпитаксиального наращивания слоев кремния на диэлектрической подложке, в частности из сапфира. Такая технология обеспечивает получение структурных элементов ИМС с хорошей изоляцией между ними.

Помимо эпитаксиальных монокристаллических пленок, осаждаемых на кристаллические подложки, в микроэлектронике широко используют тонкие поликристаллические и аморфные пленки других материалов. На основе подобных пленок изготавливают не только пассивные, но и активные элементы ИМС, работающие с использованием основных носителей заряда. Для этих целей применяют полупроводниковые (металлические, резистивные, диэлектрические) поликристаллические и аморфные пленки. Последние обычно получают методом вакуумного напыления. Металлические пленки, наносимые на изолирующий слой SiO_2 , служат для создания внутренних соединений элементов ИМС, а также дают возможность осуществлять присоединение электрических выводов к микросхеме. Для этой цели широко применяют материалы на основе золота, никеля, свинца, серебра, хрома, алюминия, а также сплавы систем хром—золото, титан—золото, молибден—золото и некоторые другие.

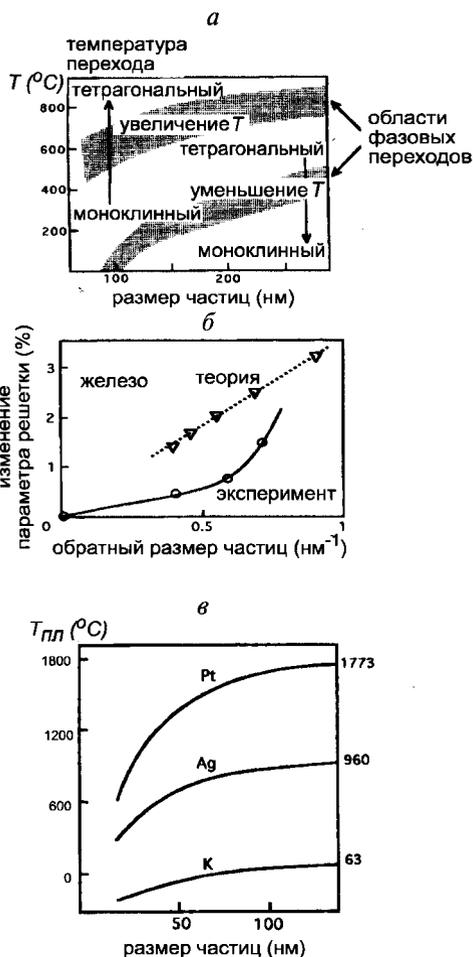
2.2.3. Наноматериалы

Уменьшение размера частиц в дисперсных системах до нанометровых сопровождается изменением объемных свойств последних, включая параметры (а иногда и тип) кристаллической решетки.

Рис. 2.15. Влияние размера частиц на температуру плавления различных металлов

ки, температуру плавления, теплопроводность, электропроводность и т.д. (рис.2.15). Подобное изменение размера частиц изменяет характер взаимодействия их друг с другом, создавая разнообразные *наноструктуры* с уникальными оптическими, магнитными, каталитическими и реакционными свойствами. Эти изменения и эффекты проявляются тем сильнее, чем ближе размер частиц к атомарному.

Различают два типа наночастиц: частицы упорядоченного строения размером 1—5 нм, содержащие до 1000 атомов и называемые нанокластерами или нанокристаллами, и собственно наночастицы с диаметром от 5 до 100 нм, состоящие из 10^3 — 10^6 атомов. Такая классификация верна лишь для изотропных (сферических) частиц. Нитевидные и пластинчатые частицы могут содержать гораздо больше атомов и иметь один или даже два линейных размера, превышающих пороговое значение, но их свойства остаются характерными для вещества в нанокристаллическом состоянии. Соотношение линейных размеров наночастиц позволяет рассматривать их как одно-, двух- или трехмерные (соответственно 1D-, 2D- и 3D-наночастицы). Если наночастица имеет сложную форму и строение, то в качестве характеристического рассматривают не линейный размер частицы в целом, а размер ее структурного элемента. Такие частицы, как правило, называют наноструктурами, причем их линейные разме-



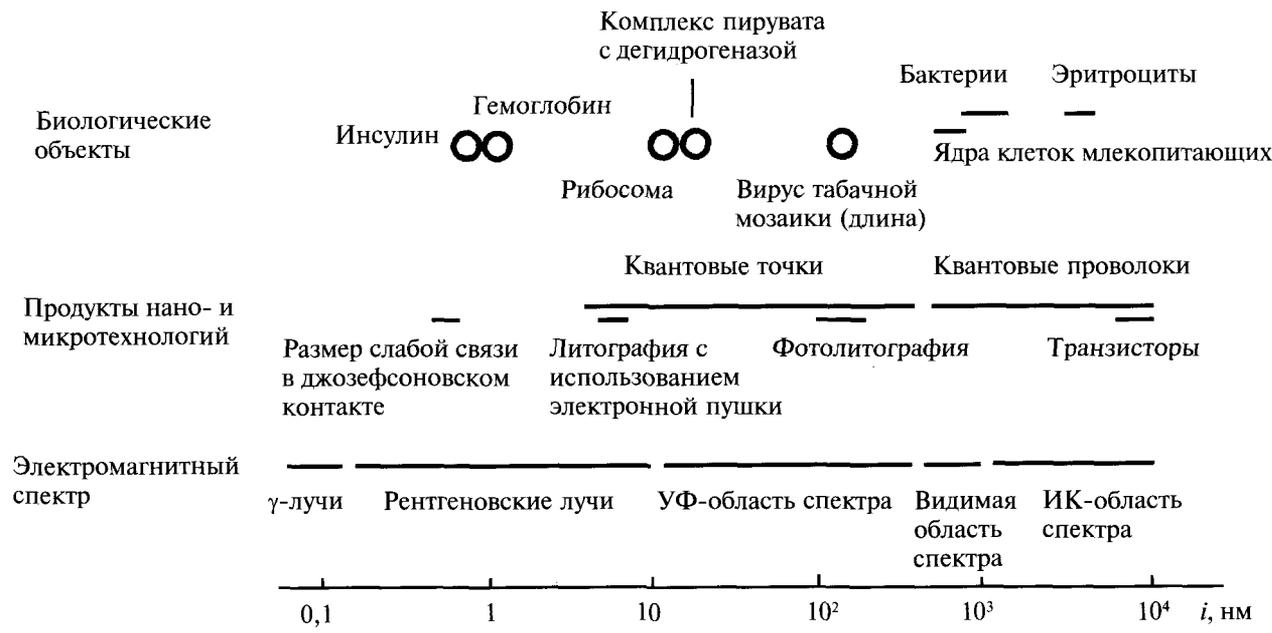


Рис. 2.16. Размеры различных коллоидных объектов

ры могут значительно превышать 100 нм. В зависимости от того, какую преимущественную анизотропию имеют структурные элементы наноструктур, их также подразделяют на одно-, двух- и трехмерные.

Современные теоретические представления о наносистемах слишком приближены для того, чтобы стать основой использования наносистем на практике. Большинство важных наносистем находится вдали от равновесия, и их состояние непрерывно изменяется во времени. Поэтому в перспективе важной задачей является установление законов физико-химической эволюции наносистем.

Исторически первыми возникли методы получения наночастиц, использующие приемы коллоидной химии и позволяющие синтезировать частицы размером от 1 нм до 100 мкм. На рис. 2.16 сопоставлены различные коллоидные объекты, наиболее часто встречающиеся на практике.

Следующую группу методов получения наночастиц составляют высокоэнергетические методы, основанные на быстрой конденсации паров в условиях, исключающих агрегацию и рост образующихся частиц. Основные различия между методами этой группы состоят в способах испарения исходного вещества и ста-

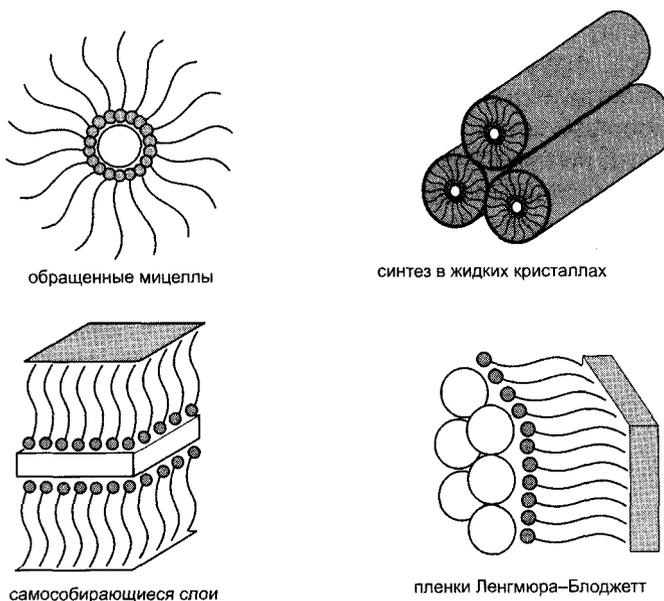
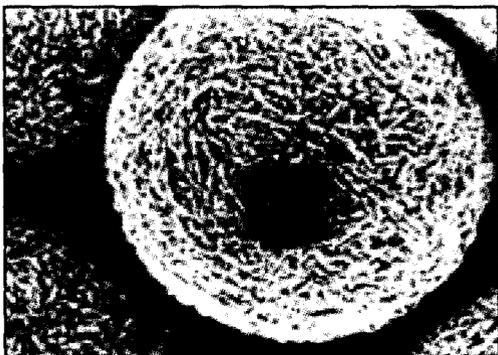


Рис. 2.17. Синтез в нанореакторах

билизации наночастиц. Испарение может проводиться плазменным возбуждением, с помощью лазерного излучения, в вольтовой дуге или путем термического воздействия. Конденсация осуществляется либо в присутствии ПАВ, адсорбция которого на поверхности частиц замедляет их рост, либо на холодной подложке, когда рост частиц ограничен скоростью диффузии.

Третья группа методов основана на использовании пространственно-ограниченных систем — так называемый синтез в нанореакторах (мицеллах, каплях, пленках). К числу таких методов относятся синтез в обращенных мицеллах, в пленках Лэнгмюра—Блоджетт, в адсорбционных слоях и др. (рис. 2.17). Ясно, что размер образующихся при этом частиц не может превосходить размера соответствующего нанореактора. Метод синтеза в коллоидных нанореакторах позволяет не только получать наночастицы с очень узким и контролируемым по размерам распределением, но и частицы различной формы и анизотропии (в том числе и мало-размерные), а также частицы с покрытиями. Этот метод используется для получения практически всех классов наноструктур от однокомпонентных металлических до многокомпонентных оксидных и халькогенидных.

Наличие у нанокластеров большой поверхности и обусловленной ею избыточной поверхностной энергии делает неизбежными процессы агрегации, направленные в сторону уменьшения энергии Гиббса. Эти процессы самопроизвольны и в отсутствие кинетических затруднений могут быть описаны в рамках консервативной самоорганизации. На рис. 2.18 представлена коллоидная частица золота почти сферической формы, полученная в результате самопроизвольной агрегации нанокристаллов со средним размером 35 ± 5 нм. Наноструктуры формируются из нанокластеров подобно формированию объемных кристаллов из атомов с той принципиальной



разницей, что у кластеров в отличие от атомов существует реальная поверхность и межкластерные границы. Более того, межкластерные взаимодействия создают напря-

Рис. 2.18. Микрофотография коллоидной частицы золота, сформированной в результате самопроизвольной агрегации нанокристаллитов со средним размером 35 ± 5 нм

жения, избыточную энергию и избыточное давление на границах кластеров, которое оценивается величиной $\sim 10^9$ Па для кластеров размером 1 нм. Наноматериалы характеризуются необычными механическими свойствами, в том числе повышенной микротвердостью и пластичностью.

2.3. КЛАССИФИКАЦИЯ МАТЕРИАЛОВ ПО СВОЙСТВАМ И ФУНКЦИЯМ

Многообразие свойств твердофазных материалов, предопределяющее их функциональное назначение, далеко не в полной мере иллюстрируется схемой, представленной на рис. 2.19.

Классифицируя материалы по этому признаку, мы ограничимся лишь теми из них, которые характеризуются в первую очередь специфическими электрическими, магнитными, оптическими, биологическими, химическими и теплофизическими свойствами и функциями.

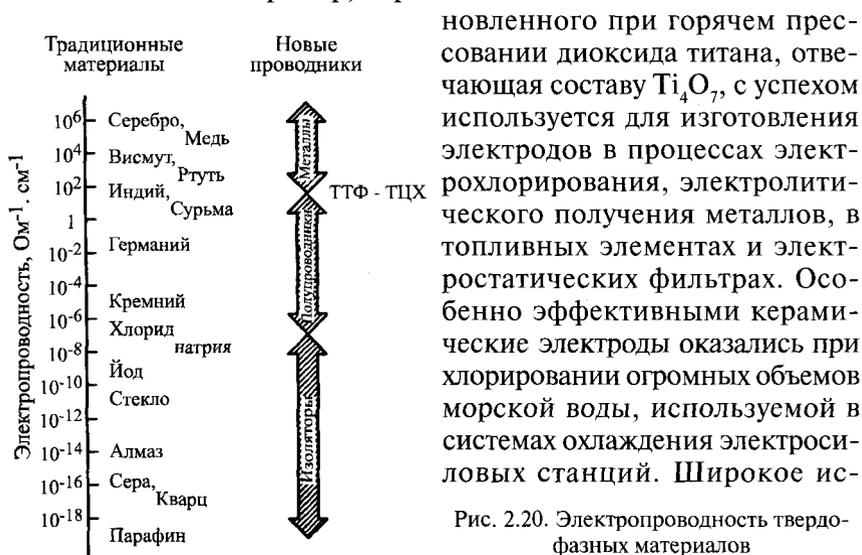


Рис. 2.19. Функции и свойства керамических материалов

2.3.1. Материалы с электрическими функциями

Материалы с электрическими функциями исключительно многообразны по свойствам, среди которых в первую очередь выделяют электропроводность, обусловленную движением электронов и обнаруживаемую, когда вещество находится в контакте с другими электронными проводниками. Диапазон изменения электропроводности материалов исключительно велик. Как видно на рис. 2.20, проводимость серебра отличается от проводимости кварца больше чем на 20 порядков. Известно, что в металлах проводимость обусловлена движением свободных электронов, число которых соизмеримо с суммарным числом атомов в кристаллической решетке. Идеальная решетка не создает препятствий движению электронов, и такие препятствия при комнатной и более высоких температурах возникают благодаря тепловым колебаниям атомов. В летнее время потери в линиях электропередачи на 10% превосходят потери энергии зимой из-за увеличения рассеяния электронов благодаря увеличению интенсивности тепловых колебаний атомов решетки, а электропроводность различных сортов меди отличается в десятки раз из-за присутствия примесей и обусловленных ими искажений решетки.

Не надо думать, что электронная проводимость характерна лишь для металлов. Известны разновидности керамики, которые по уровню электронной проводимости приближаются к типичным металлам. Например, керамика на основе частично восстано-



новленного при горячем пресовании диоксида титана, отвечающая составу Ti_4O_7 , с успехом используется для изготовления электродов в процессах электрохлорирования, электролитического получения металлов, в топливных элементах и электростатических фильтрах. Особенно эффективными керамические электроды оказались при хлорировании огромных объемов морской воды, используемой в системах охлаждения электросиловых станций. Широкое ис-

Рис. 2.20. Электропроводность твердофазных материалов

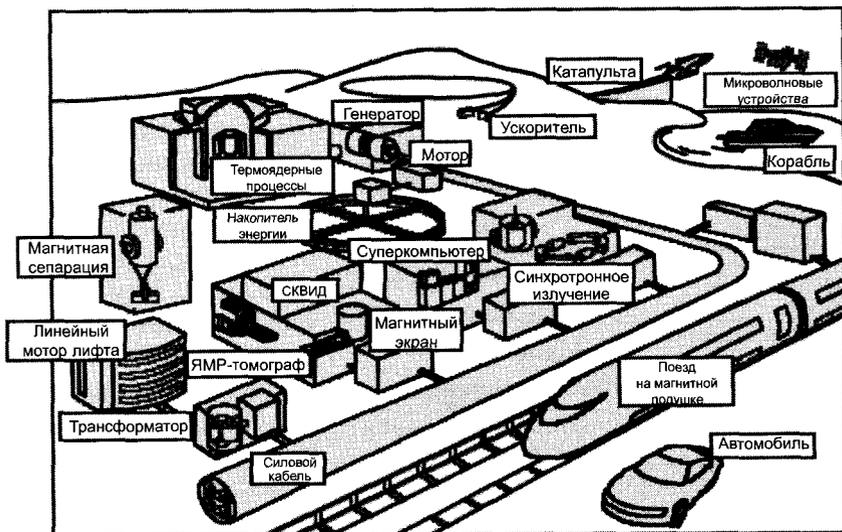


Рис. 2.21. Возможные области использования сверхпроводящих материалов

пользование керамических электродов в будущем позволит в значительной мере сократить количество металлического титана, который идет на эти цели сейчас.

Наконец, нельзя не упомянуть об электропроводящих полимерах, создание которых вызвало настоящую сенсацию, завершившуюся Нобелевской премией по химии. Но не меньшей сенсацией было открытие явления сверхпроводимости сначала у металлов (Каммерлинг-Оннес, 1911), а затем у керамики на основе оксидов меди, лантана и бария (И. Бернорц, К. Мюллер, 1986). То обстоятельство, что вещества в сверхпроводящем состоянии одновременно являются идеальными диамагнетиками (В. Мейснер, Р. Оксенфельд, 1933), открыло фантастические возможности, в том числе для создания эффективных систем производства, накопления и передачи энергии на большие расстояния, сверхмощных генераторов, высокоскоростного транспорта на магнитной подушке, мощных магнитных систем, необходимых для термоядерного синтеза, ускорителей элементарных частиц, сверхбыстрых ЭВМ и чувствительных диагностических устройств, способных реагировать на мельчайшие отклонения в психическом состоянии человека (рис.2.21). Однако длительное время на пути к практической реализации этих идей существовала фундаментальная преграда — крайне низкая температура перехода в СП состояние, называемая также критической температурой. И хотя эту преграду удалось ус-



Рис. 2.22. Эволюция в создании новых сверхпроводников

пешно преодолеть (рис. 2.22), возникло другое препятствие, связанное с разрушающим действием мощных магнитных полей, неизбежно возникающих при пропускании тока (максимальный ток, при котором сохраняется

сверхпроводимость), тем больше перспектив использовать СП материал в технике. Например, в системах, генерирующих, аккумулирующих и транспортирующих электрический ток, при создании транспорта на магнитной подушке или в ЯМР томографах сверхпроводимость должна сохраняться при токах порядка 10^5 А/см² в магнитном поле от 2 до 10 Т. Такова же величина критического тока для СП материалов, используемых в микроэлектронике, вычислительной технике, сквид-устройствах и для магнитного экранирования, но в этих случаях требования по отношению к магнитному полю не столь категоричны (от 0,01 до 0,1 Т).

Здесь уместно отметить принципиальную разницу между двумя важнейшими характеристиками сверхпроводников — критической температурой и критическим током. Если первая является фундаментальным параметром, определяемым, в первую очередь, составом и особенностями кристаллической структуры, включая ее дефекты, то вторая относится к числу так называемых структурно-чувствительных параметров, обусловленных особенностями керамической структуры (микроструктуры), и формируется благодаря изменениям в технологии получения и термической обработки СП материалов.

По уровню электронной проводимости все твердофазные материалы разделяют на три группы — *проводники*, *полупроводники* и *диэлектрики*. Различия между ними определяются характером химической связи и структурой энергетических зон, возникающих в результате взаимодействия атомов или ионов, составляющих кристаллическую решетку. Энергетическая диаграмма полупроводникового кристалла в отличие от диэлектрика характеризуется более

Таблица 2.3

Ширина запрещенной зоны элементов IV группы

Элемент	Ширина запрещенной зоны, эВ	Тип материала
C (алмаз)	6,0	диэлектрик
Si	1,1	полупроводник
Ge	0,7	»
Серое олово (>13°C)	0,1	»
Белое олово (<13°C)	0	металл
Pb	0	»

узкой полосой запрещенных энергий (табл. 2.3). Некоторые полупроводниковые материалы электронной техники уже были рассмотрены ранее (германий, кремний, арсенид галлия). В то же время существует много полупроводниковых соединений типа $A^{III}B^V$ (A^{III} —Ga, In; B^V —Sb, As, P) и $A^{II}B^{VI}$ (A^{II} —Zn, Cd, Hg; B^{VI} —S, Se, Te). Первые из них обладают исключительно высокой подвижностью носителей заряда, а вторые позволяют в широком интервале изменять ширину запрещенной зоны.

Среди диэлектриков со специальными свойствами следует выделить три основные группы:

- 1) *классические диэлектрики,*
- 2) *пьезо- и сегнетоэлектрики,*
- 3) *твердые электролиты.*

Важнейшим для электронной техники классическим диэлектриком, несомненно, является оксид алюминия (α - Al_2O_3), который доминирует на мировом рынке наряду с керамикой для металлообрабатывающих целей. На долю этих двух видов приходится свыше 1/3 стоимости всей высокотехнологичной керамики. Основная область применения алюмооксидной керамики — подложки интегральных схем. Они представляют собой тонкие пластины, на которых собирают микросхемы. В отличие от пластмасс и фарфора, используемых в тех же целях, алюмооксидная керамика характеризуется уникальным сочетанием высокого электросопротивления и теплопроводности. Еще более перспективен в этом отношении карбид кремния, который в будущем, возможно, будет конкурировать с оксидом алюминия.

Другая важная область применения алюмооксидной керамики — изготовление подложек для корпусов «чипов» (т.е. больших интегральных схем).

Среди диэлектриков со специальными свойствами в первую очередь следует выделить *пьезо-* и *сегнетоэлектрики*. Первые склонны к поляризации под влиянием внешних механических воздействий, а последние характеризуются самопроизвольной поляризацией, обусловленной асимметрией в расположении ионов, составляющих кристалл. Сейчас известно свыше 500 сегнетоэлектриков, из которых около половины синтезированы впервые в нашей стране.

Из числа керамических сегнетоэлектриков наиболее известен титанат бария, имеющий структуру перовскита. Ниже температуры Кюри (120°C) титанат бария спонтанно поляризуется в результате смещения центров тяжести ионов титана относительно кислородных ионов, в октаэдрическом окружении которых он находится (рис. 2.23). Впервые сегнетоэлектрические свойства керамики на основе BaTiO_3 были обнаружены известным советским ученым Б. Вулом в 1942 г.

Следует отметить, что в поляризованном состоянии любой сегнето-электрик обладает пьезоэлектрическими свойствами, но не наоборот. Например, кварц, имеющий низкосимметричную кристаллическую решетку, является типичным пьезоэлектриком и долгое время доминировал в устройствах, преобразующих механические сигналы в электрические и наоборот. Вместе с тем кварц не является сегнетоэлектриком. Титанат же бария — одновремен-

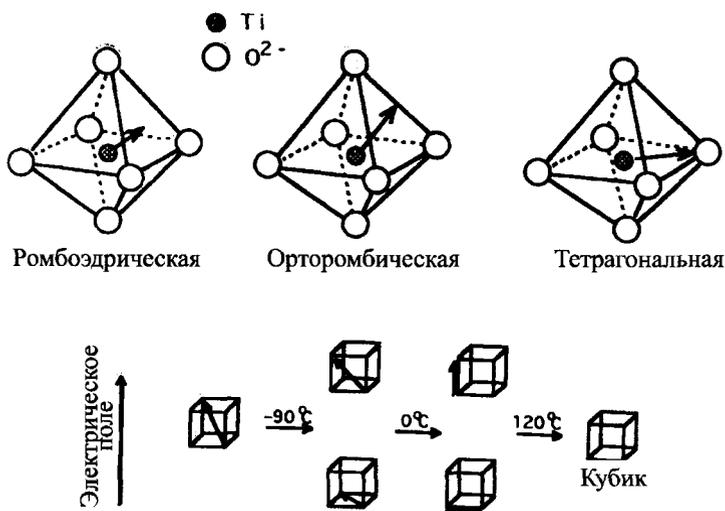


Рис. 2.23. Модификации BaTiO_3 , образующиеся из кубического перовскита ниже 120°C

но сегнето- и пьезоэлектрик. Наиболее широко распространена пьезокерамика, получаемая на основе системы $\text{PbZrO}_3\text{—PbTiO}_3$. Пьезоэлектрические свойства цирконата-титаната свинца можно изменять в широких пределах благодаря модифицирующим добавкам ABO_3 , где А — калий или натрий, В — сурьма или висмут, и ABO_3 , где А — висмут или лантан, В — железо, алюминий или хром. Пьезоматериалы нашли широкое применение в качестве электромеханических и электроакустических преобразователей. Преобразователи, в свою очередь, используют:

- 1) в радиотехнических устройствах (фильтры, генераторы, преобразователи акустических и электрических волн, пьезотрансформаторы);
- 2) в диагностических приборах (сейсмоприемники, толщинометры, дефектоскопы, датчики измерения давления и вибрации);
- 3) в бытовой технике (зажигалки, сигнальные системы ручных часов, телефоны, звукозаписывающие аппаратуры);
- 4) в медицинской и стоматологической практике (ультразвуковых сверлах с керамическими преобразователями);
- 5) в пищевой промышленности (гомогенизаторы молока, масла).

Гидроакустические применения пьезокерамики в последнее время удалось существенно расширить, перейдя от монолитной керамики к композитам, в которых пьезокерамика служит наполнителем полимерной матрицы. Такой переход позволил повысить чувствительность в десятки раз и создать эффективные системы слежения за движущимися в воде объектами (например, косяками рыб) .

Пожалуй, наиболее перспективной разновидностью материалов с диэлектрическими свойствами являются *твердые электролиты* с высокой ионной подвижностью и соответственно ионной проводимостью (табл. 2.4). В отличие от классических жидких электролитов проводимость многих твердых элект-

Таблица 2.4

Состав электролита	Подвижный ион (Т, °С)	Проводимость (Ом·м) ⁻¹
ZrO ₂ (12%CaO)	O ²⁻ (1000)	0,8
CeO ₂ (12%CaO)	O ²⁻ (700)	4
Li _{0,5} Zr _{1,5} Ta _{0,5} P ₃ O ₁₂	Li ⁺ (200)	0,1
Na ₃ Zr ₂ PSi ₂ O ₁₂	Na ⁺ (300)	20
NaAl ₁₁ O ₁₇	Na ⁺ (300)	35
K _{1,4} Fe ₁₁ O ₁₇	K ⁺ (300)	2

ролитов униполярна и обусловлена чаще всего разупорядочением одной из подрешеток кристаллов.

До последнего времени наибольшее распространение имели

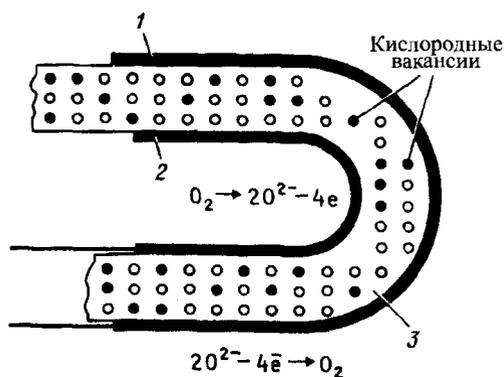


Рис. 2.24. Простейшая схема топливного элемента на основе стабилизированного диоксида циркония: 1, 2 — внешний и внутренний платиновые электроды; 3 — электролит

электролиты с кислородной проводимостью на основе диоксида циркония, стабилизированного добавками оксидов кальция, магния, скандия,

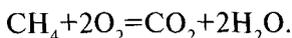
иттрия или редкоземельных элементов. Введение этих добавок приводит к стабилизации кубической флюоритной структуры и появлению в кристаллической решетке диоксида циркония большого числа анионных вакансий, обуславливающих высокую кислород-ионную подвижность и проводимость ($\geq 10^{-1} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), которая, к сожалению, достигается лишь при температуре $600\text{—}700^\circ\text{C}$. Это ограничивает область применения кислородпроводящих фаз высокотемпературными процессами, но среди них есть и такие, использование которых позволяет решить кардинальные проблемы. Речь идет, в первую очередь, о создании так называемой экоэнергетики, что в условиях возрастающих энергетических затрат и загрязнений природной среды позволило бы максимально экономить природное топливо, превращая его непосредственно в электрическую энергию, минуя промежуточные стадии преобразования.

Превращение химической энергии в электрическую осуществляется в топливных элементах или электрохимических генераторах с твердыми электролитами. В простейшем случае (рис. 2.24) такой топливный элемент состоит из керамической трубки стабилизированного диоксида циркония, на внешнюю и внутреннюю поверхность которой нанесены электронпроводящие электроды (платина). Если один из электродов непрерывно омывать кислородом или воздухом, а второй — газообразным топливом, например метаном, то между электродами возникнет электродвижущая сила, определяемая соотношением

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{\text{O}_2}''}{P_{\text{O}_2}'},$$

где P_{O_2}'' и P_{O_2}' — парциальные давления кислорода над электродами. При замыкании цепи происходит непрерывный перенос кис-

лорода через электролит от одного электрода к другому с одновременным переносом электронов во внешней цепи, а суммарный потенциалобразующий процесс выражается уравнением



Согласно генеральной схеме экоэнергетики тепловая энергия, получаемая в атомных реакторах, расположенных на плавучих платформах в океане, используется для разложения воды на водород и кислород. Последние по трубопроводам доставляются к подстанциям, где энергия взаимодействия $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ с высоким коэффициентом полезного действия превращается в электрическую.

Разумеется, применение кислородпроводящих электролитов не исчерпывается проблемами энергетики. Ниже приведен перечень других возможных сфер их использования:

- 1) электролизеры для получения кислорода из CO_2 в системах жизнеобеспечения космических кораблей и подводных лодок;
- 2) электролизеры для разложения воды и получения чистого кислорода;
- 3) высокотемпературные нагреватели;
- 4) высокотемпературные кислородные насосы;
- 5) электрохимические детекторы определения содержания кислорода в вакууме, в инертных газах, газовых смесях, расплавах металлов и сплавов;
- 6) электрохимические анализаторы органических примесей в питьевой воде;
- 7) кислородные детекторы противопожарных систем и регуляторы эффективности сгорания топлива в газогенераторных двигателях внутреннего сгорания;
- 8) электрохимические детекторы для высокоточных электрохимических барометров и термометров;
- 9) очистка металлов и сплавов от кислорода методом кулонометрического титрования с твердым электролитом.

Альтернативой кислородпроводящим электролитам являются катионпроводящие твердые электролиты, среди которых особое место занимают соединения со структурой β -глинозема (β -глинозем является полиалюминатом натрия, состав которого описывают формулой $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3 (\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17})$), а структуру – схемой на рис. 2.25. Высокая катионная проводимость в сочетании с химической и термической стабильностью поликристаллической кера-

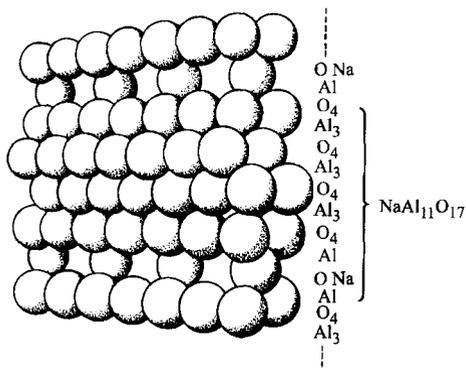
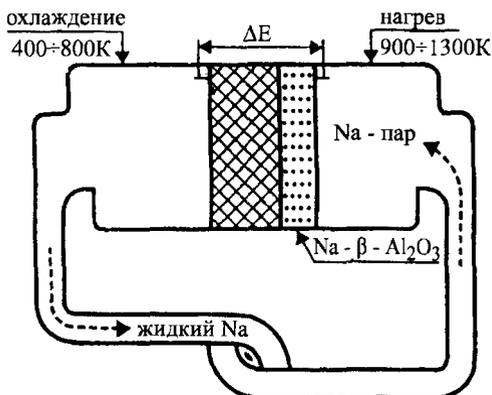


Рис. 2.25. Схематическое изображение структуры $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$
а) кислородные слои; б) последовательность и состав слоев

мики на основе $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ делают ее исключительно перспективной в качестве твердого электролита разнообразных электрохимических систем, включая твердофазные батареи и аккумуляторы с высокой энергоемкостью, газо-

анализаторы и элементы памяти. Особый интерес привлекает новейшая тепловая машина, работающая по принципу обратимого электрического элемента с натрий-ионной мембраной, схема которого изображена на рис. 2.26. Эта машина представляет собой замкнутый контур, частично заполненный натрием и разделенный на две половины керамической мембраной, обладающей проводимостью по ионам натрия. Создание градиента температур в разных частях машины приводит к испарению натрия в горячей части и к конденсации в холодной. Как следствие, возникает градиент концентрации паров натрия в газовой фазе и обусловленный им перенос ионов натрия через твердый электролит, сопровождающийся возникновением на его электродах электродвижущей силы. Открытие и использование необычных свойств $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ назвали революцией в электрохимии.

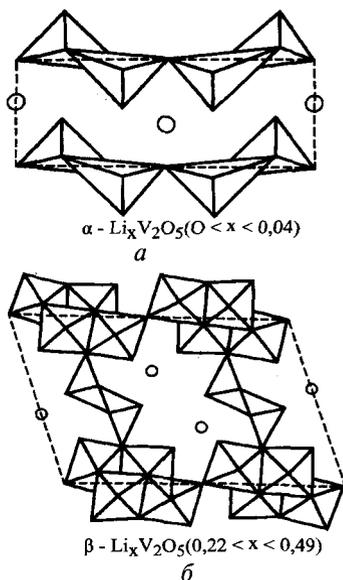
На пути к использованию твердых электролитов существует еще одно серьезное препятствие. Любая электрохимическая цепь с твердым электролитом, имеющим ионную униполярную проводимость, обратима лишь при



наличии электродов, имеющих высокий уровень как ионной, так и электронной проводимости. Твердые фазы с электронно-ионной проводимостью вызвали большой интерес в качестве электродов химических источников тока и электрохи-

Рис. 2.26. Схема тепловой машины (пояснения в тексте)

Рис. 2.27. Примеры соединений со слоистой структурой (а) и туннельной (б) структурой (в каркасе, образованном металл-кислородными полиэдрами, размещены атомы лития)



мических детекторов, электрохромных материалов и элементов интегральных схем, систем памяти и ионоселективных электродов.

Установлено, что появление электронно-ионной проводимости всегда связано с нестехиометрией соединений переменного состава, образуемых в бинарных, тройных и более сложных системах керамиكوобразующих компонентов. К числу бинарных соединений относятся халькогениды и галогениды серебра и меди, оксиды некоторых переходных и редкоземельных элементов, ряд интерметаллидов, например с участием лития.

Среди тройных и более сложных фаз преобладают соединения включения, состав которых в общем случае выражается формулой $M_a T X_b$, где M — металлы первой группы, T — переходный металл, X — кислород, сера, селен, теллур. Наиболее типичные соединения — оксидные или халькогенидные бронзы, которые могут иметь различную структуру. Наибольший интерес представляют слоистые и туннельные структуры (рис. 2.27).

Само появление высокой электронно-ионной проводимости в соединениях включения связано с кооперативным движением подвижных ионов в туннелях или двухмерных щелях, сопровождаемым электронным обменом между разновалентными ионами элемента, образующего матрицу. Например, электронно-ионный транспорт в литий-ванадиевых бронзах $\text{Li}_x \text{V}_2 \text{O}_5$ осуществляется путем движения ионов лития вдоль одномерного канала с одновременным электронным обменом между находящимися в матрице ионами V^{4+} и V^{5+} .

2.3.2. Материалы с магнитными функциями

Известно, что вещества по характеру взаимодействия с внешним магнитным полем делятся на четыре группы — *диамагнетики*, *парамагнетики*, *ферромагнетики* и *антиферромагнетики*

Таблица 2.5

**Классификация веществ по характеру взаимодействия
с внешним магнитным полем**

Тип	Знак χ	Типичная величина χ	Зависимость χ от H	Изменение χ при нагреве	Природа
Диамагнетики	-	$-(1-600) \cdot 10^{-5}$	не зависит	не изменяется	заряд электрона
Парамагнетики	+	0—0,1	не зависит	уменьшается	спиновое и орбитальное движение электронов
Ферромагнетики	+	0,1— 10^7	зависит	уменьшается	кооперативное взаимодействие магнитных моментов
Антиферромагнетики	+	10^{-5}	может зависеть	увеличивается	индивидуальных атомов

(табл.2.5). Последние две, представляющие наибольший интерес в качестве материалов, характеризуются упорядочением магнитных моментов атомов (ионов), которое возникает при температуре ниже некоторой критической даже в отсутствие внешнего магнитного поля. У ферромагнетиков магнитные моменты одноименных атомов (ионов) ориентированы параллельно друг другу, а у антиферромагнетиков они ориентированы антипараллельно (рис. 2.28). В последнем случае можно условно выделить две или более подсистемы атомов (или ионов), называемых **магнитными подрешетками**. В случае если магнитные моменты подрешеток полностью компенсируют друг друга, вещество является *скомпенсированным антиферромагнетиком* (моноксид марганца MnO). Наибольший интерес представляют *нескомпенсированные антиферромагнетики (ферримагнетики)*. Среди них выделяются *ферриты*, основным компонентом которых является оксид железа.

Исторически (а на промышленную арену ферриты вышли более полувека назад) ферриты были разработаны как альтернатива металлическим магнитам в связи с необходимостью снижения потерь энергии на перемагничивание. Такая замена возможна благодаря высокому электрическому сопротивлению многих ферритов (иногда на 8—10 порядков) и, следовательно, значительному снижению вихревых токов и связанных с ними электромагнитных потерь, поскольку последние обратно пропорциональны электро-сопротивлению материала.

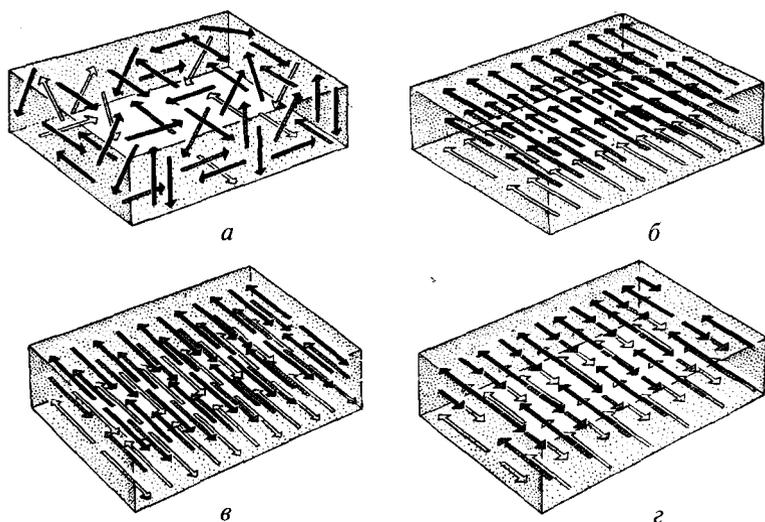


Рис. 2.28. Типы магнитных материалов. Стрелки указывают направление намагниченности отдельных атомных магнетиков. Серый параллелепипед обозначает отдельный магнитный «домен» внутри вещества. В парамагнитном веществе (а) атомные магнетики слабо взаимодействуют друг с другом при комнатной температуре и тепловые колебания атомов их дезориентируют. В ферромагнитном материале (б) взаимодействие выстраивает магнетики параллельно друг другу. В антиферромагнитном материале (в) эти магниты ориентированы антипараллельно и там нет суммарного магнитного момента. Ферримагнитные материалы (г) характеризуются также антипараллельной ориентацией, однако магнетики, концы которых направлены в одну сторону, несколько сильнее, нежели магнетики, направленные противоположно, что приводит в итоге к некоторой намагниченности вещества

С химической точки зрения все ферриты являются типичными соединениями переменного состава, который в общем случае можно выразить формулой $A_x B_y \dots Fe_n O_m$, где А, В... — любые ферритообразующие элементы. При этом переменным может быть не только катионный состав, но и содержание кислорода (кислородная нестехиометрия). По структурному признаку различают:

феррошпинели — ферриты со структурой природного минерала шпинели;

гексаферриты — ферриты со структурой магнетоплюмбита;

феррогранаты — ферриты со структурой минерала граната;

ортоферриты — ферриты со структурой перовскита.

Все магнитные материалы можно условно разделить на магнитомягкие и магнитожесткие (постоянные магниты), с прямоугольной петлей гистерезиса и магнитострикционные. В принципе магнитные свойства и области применения материала определяются

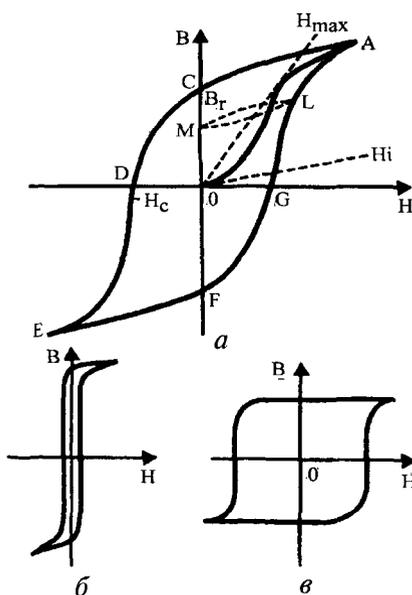


Рис. 2.29. Петли гистерезиса ферромагнитных материалов: а) зависимость индукции (B) от напряженности поля (H); б) мягкий ферромагнетик с узкой петлей; в) жесткий ферромагнетик с квадратной петлей

в первую очередь характером кривой намагниченности, т.е. зависимостью намагничиваемости (B) от величины напряженности магнитного поля (H). Эта зависимость имеет гистерезисный характер и называется петлей гистерезиса (рис. 2.29). При намагничивании первоначально немагнитного образца в увеличивающемся магнитном поле его магнитная индукция нарастает, причем наклон кривой, ха-

рактеризующий магнитную проницаемость материала ($\mu = B/H$), вначале увеличивается, а затем уменьшается, достигая постоянного значения при насыщении.

При уменьшении магнитного поля падение индукции происходит не по первоначальной кривой OA , а по кривой AC со значительно меньшей скоростью. Когда поле становится равным нулю, намагниченность частично сохраняется. Соответствующая ей индукция, равная B_r , называется остаточной магнитной индукцией или остаточным магнетизмом. Для снижения индукции до нуля необходимо приложить противоположно направленное поле напряженностью $-H_c$. Величина H_c называется *коэрцитивной силой*. При возрастании напряженности отрицательного поля индукция изменяется по кривой CDE до насыщения противоположного знака. Если теперь уменьшать отрицательное поле, а затем увеличивать положительное, то изменение индукции будет следовать кривой $EFGA$, которая симметрична $ACDE$.

В результате возникает *петля гистерезиса*. При уменьшении напряженности поля или изменении его знака в любой точке цикла намагничивания наблюдаются петли гистерезиса другого вида. Кривая охватывает все меньшие петли. Ее можно получить, лишь варьируя величины $\pm H$ до значений, превышающих те, при которых наблюдается магнитное насыщение.

Встречаются магнитные материалы с различной формой петли гистерезиса — от очень узкой, характеризующейся невысокой остаточной магнитной индукцией и небольшой коэрцитивной силой, до почти квадратной с большой остаточной магнитной индукцией и большой коэрцитивной силой (рис. 2.29). Площадь петли гистерезиса является мерой потери энергии в цикле перемагничивания.

Магнитомягкие материалы предназначены для усиления полей — они должны быстро реагировать на приложение поля и создавать поле большой величины. Следовательно, магнитомягкие материалы должны обладать высокой намагниченностью насыщения, высокой начальной проницаемостью и узкой петлей гистерезиса с малой коэрцитивной силой. Все это обуславливает большую степень намагниченности в слабых полях при малых затратах энергии.

Магнитомягкие материалы, например высокочистое железо, сплавы Fe—Ni (пермаллой), Fe—Al—Si (альсиферы), Fe—Co (пермендюрты), а также марганец-цинковые и никель-цинковые ферриты со структурой шпинели, используют для создания сердечников трансформаторов, генераторов и головок магнитной записи.

Магнито жесткие материалы характеризуются высоким остаточным намагничиванием и большой коэрцитивной силой, а следовательно, и большой магнитной энергией. Среди магнито жестких фигурируют разнообразные сплавы, включая Fe—Ni—Al (альни), Fe—Co—Ni—Al (альнико), Pt—Fe и Pt—Co, Mn—Bi—Fe, SmCo₅, Nd—Fe—B, а также никель-кобальтовые ферриты со структурой шпинели или гексаферриты бария и стронция со структурой магнетоплюмбита. Их чаще всего используют как постоянные магниты в динамиках, электродвигателях, электрогенераторах переменного тока, магнитных фильтрах, фокусирующих устройствах телевизоров.

Ферриты с прямоугольной петлей гистерезиса (магний-марганцевые, литий-марганцевые) в основном находят применение в качестве элементов памяти. Эта область применения обусловлена характером петли гистерезиса. Ферриты с прямоугольной петлей гистерезиса обладают практически постоянным значением B в широком диапазоне H и чрезвычайно быстро меняют его при достижении определенного значения напряженности магнитного поля.

Магнито стрикционные материалы, незаменимые для вибраторов и фильтров, включают тонколистовой никель и сплавы на его

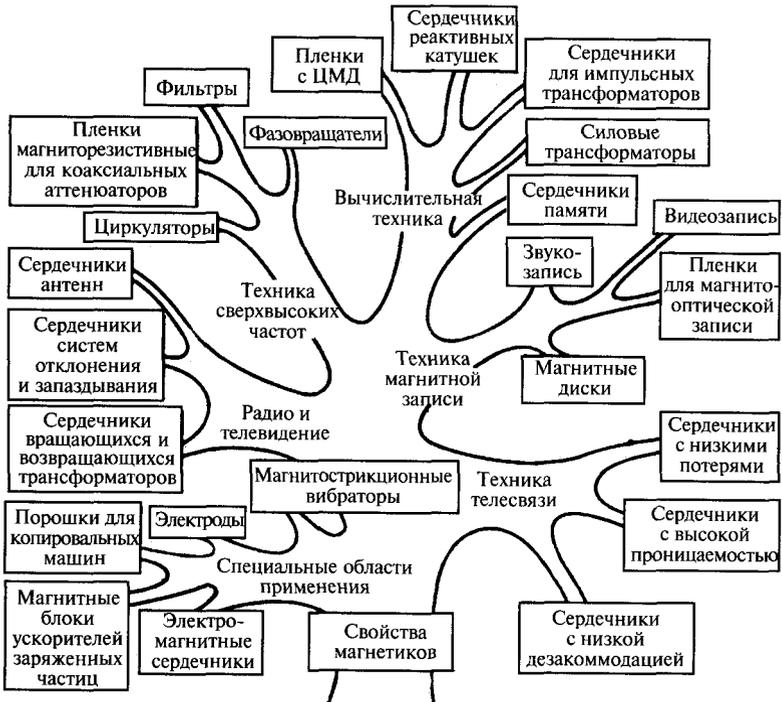


Рис. 2.30. Области применения магнитных материалов

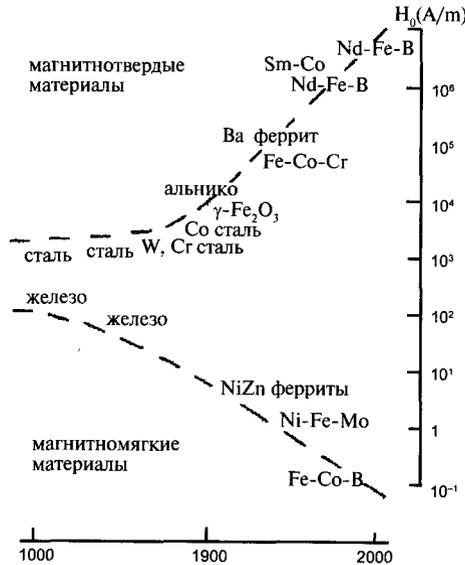


Рис. 2.31. Эволюция магнитных материалов с предельно высокой и предельно низкой коэрцитивной силой

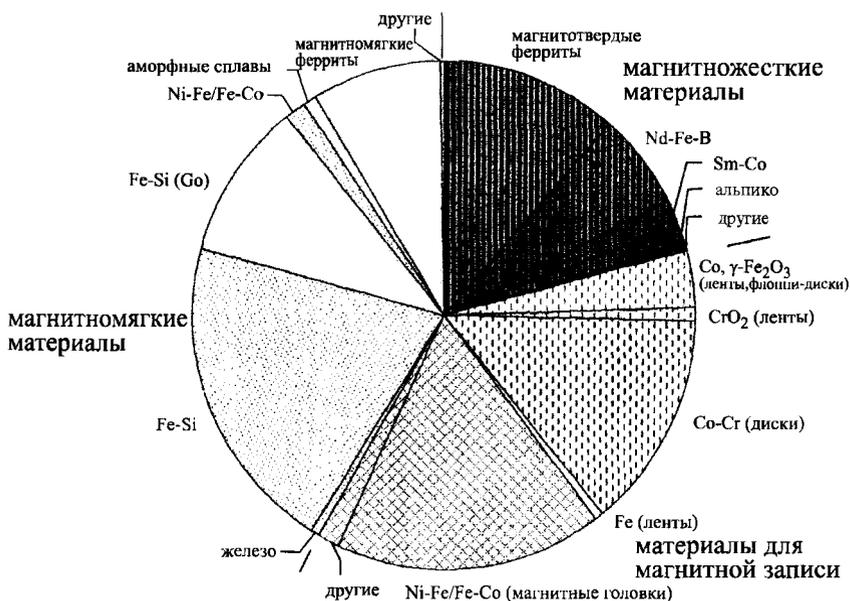
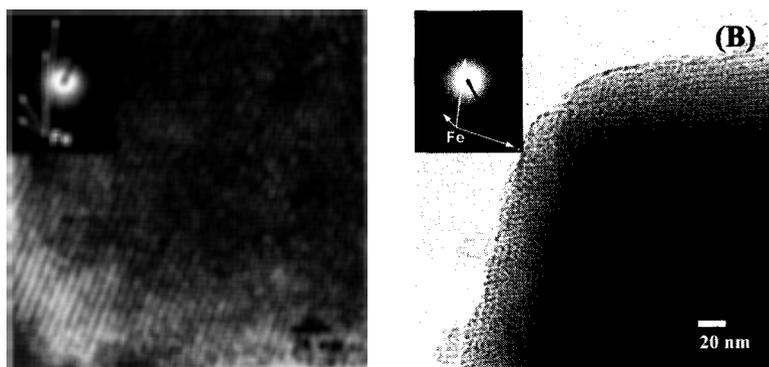


Рис. 2.32. Мировой рынок магнитных материалов

основе, а также никель-кобальтовые ферриты со структурой шпинели.

Следует отметить, что на протяжении последних десятилетий был совершен огромный прогресс в создании новых магнитных материалов, области применения которых представлены на рис. 2.30. Этот прогресс иллюстрируется, в частности, данными о предельно высоких и предельно низких значениях коэрцитивной силы H_c , достигнутой во времени благодаря созданию новых магнитных сплавов, интерметаллидов и ферритов (рис. 2.31). Мировой рынок магнитных материалов достиг 30 млрд долларов в год и распределяется между различными материалами в соответствии с диаграммой, изображенной на рис. 2.32. Особенно заметного прогресса достигли в улучшении качества постоянных магнитов, максимальная энергия $(BH)_{\max}$ которых удваивается каждые 12 лет на протяжении столетия. Благодаря новым магнитным материалам плотность магнитной записи последние годы удваивалась ежегодно и к 2005 г. достигнет 150 бит/мкм². Ниже представлены рекордные материалы, которые предстоит создать главным образом благодаря усовершенствованию технологии:

- постоянные магниты с энергией, превышающей 1 МДж/м³;



продольное сечение

поперечное сечение

Диаметр частиц 1—2 нм; длина более 100 нм

Рис. 2.33. Образец магнитного нанокompозита, созданного на основе мезопористого кремнезема

- высококоэрцитивные магнитные порошки с остаточной индукцией $B_r > 1,5$ Т;
- магнитомягкие материалы с величиной $J_c > 1$ Т и потерями, которые при частоте 1 МГц не превышают 100 кВт/м³;
- достаточно дешевые материалы с большим магнитокалорическим эффектом для систем магнитного охлаждения;
- наноразмерные магнитные среды.

Последние могут оказаться особенно эффективными для значительного увеличения объема магнитной памяти. На рис. 2.33 показан образец магнитного нанокompозита, созданного на основе мезопористого кремнезема и иллюстрирующего прогресс, связанный с развитием химии и технологии магнитных наноматериалов.

2.3.3. Материалы с оптическими функциями

Среди разнообразных материалов с оптическими функциями в последнее время наибольший интерес привлекают *светоизлучающие материалы* и *материалы для фотоники*. Первые из них основаны на использовании явления люминесценции, т.е. излучения света веществом после поглощения энергии. В зависимости от источника возбуждения различают фото- пиро- электро- и хемилюминесценцию. Эволюция источников света от электрической (угольной) дуги Яблочкова к керамической массе Нернста (смесь оксидов циркония, церия и РЗЭ) и далее – к вольфрамовой нити

накаливания Эдисона привела в конечном счете к созданию натриевых ламп и светоизлучающих диодов. Критическим элементом любого светоизлучающего устройства является материал, способный к генерации или пропусканию света. Идея создания натриевых ламп с высокой световой отдачей (золотисто-желтое излучение при давлении паров натрия от 0,4 до 2,5 ГПа) долгое время не могла быть воплощена в жизнь, так как все известные стекла разрушались парами натрия при температуре 700°C, обеспечивавшей необходимое их давление. Выход из тупика был найден, когда научились создавать прозрачную поликристаллическую керамику на основе оксида алюминия («лукалокс»). Из нее изготавливают разрядную трубку, содержащую амальгаму натрия и инертный газ.

Прозрачную алюмооксидную керамику получают из специального высокодисперсного сырья, используя приемы горячего прессования.

Для применения в различных областях техники перспективной оказалась керамика на основе оксида иттрия, высокопрозрачная в видимой и инфракрасной областях спектра. Поскольку материалы на основе прозрачного оксида иттрия, легированного ионами редкоземельных элементов (тербия, неодима, эрбия, самария), по интенсивности и полноте поглощения приближаются к соответствующим монокристаллам, появилась возможность использовать их для создания оптических квантовых генераторов. Керамика для лазера выгодно отличается от монокристаллов простотой технологии получения, а от лазерного стекла – значительно более высокими теплопроводностью, термостойкостью и твердостью.

Прозрачная керамика на основе оксида бериллия, прозрачная в диапазоне УФ волн, широко применяется в качестве оболочек клистронов, т.е. ламп, генерирующих энергию сверхвысокой частоты.

Уже рассмотренные ранее цирконаты-титанаты свинца могут быть получены и с успехом применяются в виде сегнетокерамики, прозрачной в видимой и ближней ИК областях спектра. Такая керамика обладает четко выраженными электрооптическими свойствами и используется для создания оптических устройств записи информации с феноменально высоким быстродействием.

Прозрачную керамику удается получать, модифицируя цирконат-титанат свинца оксидом лантана. Наилучшими свойствами обладают материалы с соотношением цирконата и титаната свинца 2:1, содержащие до 25% оксида лантана. Среди материалов оптоэлектроники сегнетокерамика выгодно отличается невысокой сто-

имостью, способностью функционировать в микросекундном диапазоне и даже при более кратковременных воздействиях электрических импульсов, хорошей контрастностью и разрешающей способностью.

Для работы в ИК диапазоне в последнее время применяют прозрачные поликристаллические материалы на основе бескислородных соединений, в том числе фторидов магния, кальция, стронция, бария, циркония, сульфидов и селенидов цинка, теллурида кадмия. Технология их получения довольно сложна, поскольку все галогениды и халькогениды термически нестойки при температурах спекания. Единственная возможность обойти эту трудность связана с использованием приемов горячего прессования.

Проблему создания новых светоизлучающих материалов нельзя считать решенной хотя бы потому, что пока свыше 20% всей производимой в мире электроэнергии тратится на искусственное освещение. В этой связи огромный интерес представляют светоизлучающие диоды (СИД), с которыми связывают следующую революцию в технологии света благодаря существенно увеличению яркости, светоотдачи и широкому выбору цвета, возможному при использовании широкозонных полупроводников типа AlGaAs (красный цвет), AlGaInP (красный, оранжевый и желтый цвета со светоотдачей, достигающей 55%), InGaN (голубой, зеленый и янтарный цвета). Сочетание дополняющих друг друга материалов позволяет создать мощный источник белого света, как это было сделано при использовании композита, состоящего из полупроводника InGaN, являющегося источником голубого излучения, и оксидного фосфора $(Y_{1-a}Gd_a)_3(Al_{1-b}Ga_b)_5O_{12} + Ce^{3+}$ со структурой граната, преобразующего часть голубого света в желтый, являющийся дополнительным по отношению к голубому. Светоизлучающие диоды имеют несомненные преимущества, в том числе низкие энергетические потери и высокую эффективность светоотдачи (>50%). Будучи относительно дорогими, они не подвержены эффекту старения и, как следствие, продолжительность их жизни почти на 2 порядка (10^5 ч) превышает обычные лампы накаливания.

Развитие фотоники как альтернативы электронике требует создания новых поколений материалов. В отличие от электроники, в которой генерация, передача, прием и обработка сигналов осуществляется электронами, в фотонике те же операции осуществляются фотонами. Иначе говоря, нужны материалы, позволяющие манипулировать с фотонами, как это сейчас делают с электронами.

Первые достижения в области фотоники связаны с созданием *оптоволокна* из двуоксида кремния благодаря использованию тех-

ники химического осаждения из паробразной фазы (метод CVD). Суть этого метода заключается в сжигании соединений кремния, например SiCl_4 , в струе кислорода с целью получения «сажи» чистого диоксида кремния, который осаждается на внутренней стенке стеклянной трубки. Эта трубка вместе с содержащимся в ней осадком двуоксида кремния вытягивается и превращается в волокно диоксида кремния, покрытое стеклянной оболочкой в 10 раз тоньше человеческого волоса. Процесс CVD сделал возможным менее чем за 10 лет снизить потери света в волокне на 2 порядка, от 20 Дб/км до 0,2 Дб/км. Световые потери в этом случае удается уменьшить благодаря разнице в коэффициентах преломления сердцевины и оболочки и обусловленному этой разницей устранению утечки света.

Проблема генерации фотонов с длиной волны более 1000 нм (в идеале — 1550 нм) решается благодаря использованию полупроводниковых лазеров на основе GaAs, Ga—Al—As или In—Ga—As—P. Однако для создания полностью оптических систем необходимо сконструировать оптический аналог полупроводниковых материалов, самой характерной особенностью которых является наличие полосы запрещенных для электронов энергий. Таким аналогом служат *фотонные кристаллы*, структура которых характеризуется периодическим изменением коэффициента преломления. Известно, что кристаллы всех типов могут эффективно рассеивать некоторые виды излучения (рентгеновские лучи, электроны), при условии что параметры решетки кристалла имеют тот же порядок, что и длина волны излучения. Аналогичным образом, будучи прозрачными для широкого спектра электромагнитного излучения, фотонные кристаллы не пропускают свет с длиной волны, сравнимой с периодом структуры фотонного кристалла. Эти спектральные диапазоны получили название «фотонных запрещенных зон» (ФЗЗ). В настоящее время наибольший интерес представляют фотонные кристаллы, для которых ФЗЗ лежит в видимой ($\lambda \approx 400\text{—}700$ нм) или в ближней инфракрасной ($\lambda = 1\text{—}1,5$ мкм) областях.

2.3.4. Материалы с биологическими функциями

Увеличение продолжительности и качества жизни, которые могут и должны стать основной чертой нового тысячелетия, требует решения многих медико-материаловедческих проблем, в частности создания материалов для искусственных органов и тканей. В настоящее время рынок материалов с биологическими функциями

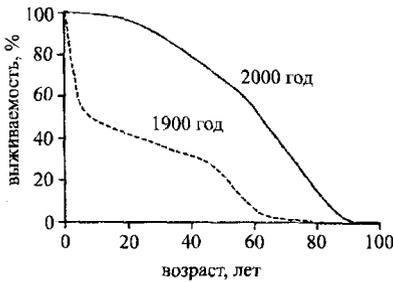


Рис. 2.34. Средняя выживаемость человека с 2000 г. по сравнению с 1900 г.

ми сравнительно скромнен (около 1 млрд долларов в год), но прогнозируемый прирост составляет до 20% в год, а объемы требуемых материалов оцениваются уже сейчас десятками тонн. Начнем с примера, кото-

рый касается всех. Если сто лет назад до 20-летнего возраста доживал только каждый третий (рис. 2.34), то благодаря эффективным антисептикам, антибиотикам и вакцинам шанс достигнуть этого возраста вырос до 97%. Как следствие, человеческое сообщество стало стремительно стареть. Например, в Великобритании больше половины англичан уже перешагнуло 50-летний рубеж. Ясно, что с возрастом все органы человека начинают стареть. Удивительно, что это касается, в первую очередь, костной ткани, объем которой уменьшается, а пористость и хрупкость резко возрастают. Еще более удивительно, что этот процесс начинается уже в 30-летнем возрасте, но резко ускоряется после 60 лет. Наконец, существует огромная разница в скорости старения костного скелета мужчин и женщин (рис.2.35). И хотя женщины живут замет-

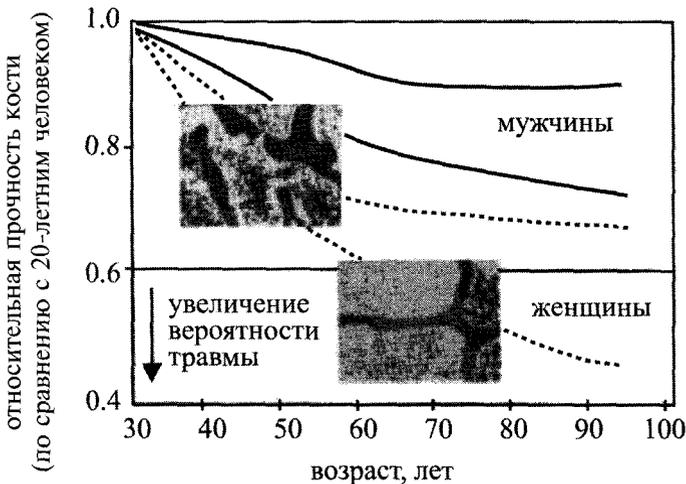


Рис. 2.35. Прочность костного скелета мужчин (сплошная линия) и женщин (пунктирные линии)

но дольше мужчин, их подстерегает гораздо больше опасностей, например смещение шейки бедра, перелом позвоночника и прочие последствия остеопороза. Спасение видится только в использовании протезов-имплантантов, первые образцы которых созданы довольно давно сначала из стали, а потом из сплавов на основе титана, хрома и кобальта. Но они имеют серьезные недостатки, из которых самые очевидные – коррозия и бионесовместимость, но не только они. Из-за того, что металл легче кости, они принимают основную внешнюю нагрузку. Напряжение кости – стимул для ее роста, а когда оно «гаснет» в протезе, то костная ткань начинает «разлагаться», и протез расшатывается. Металлические костные протезы редко служат более 20 лет, поэтому они мало пригодны для молодых людей, получивших увечья в результате военных конфликтов, несчастных случаев или террористических актов. Тут-то на смену и приходят биоактивные имплантаты из керамики или стеклокерамики сложного состава $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$, близкого к составу костной ткани, способные сравнительно быстро срастаться. Дело в том, что на поверхности стеклокерамики образуются гидраты (силанольные группы SiOH), которые связывают кальций и фосфор из окружающей биожидкости (рис. 2.36). В результате на поверхности стекла быстро кристаллизуется гидроксикарбонатапатит $\text{Ca}_{10-x}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-y}(\text{CO}_3)_{x/2+y/2}$. Образование слоя мелкокристаллического биоактивного апатита на поверхности имплантанта – необходимое условие срастания имплантанта и кости. Однако нужно помнить, что костная ткань – это не чистый апатит, а керамико-органический композит (апатит + белок коллаген) со сложной структурной организацией. Коллагеновые волокна как вязко-эластичный компонент костной ткани отвечают за ее прочность и упругость. Быстрый рост кристаллов апатита на поверхности биостекла создает неорганическую составляющую костной ткани, после чего в нее начинают встраиваться коллагеновые волокна.

Следует отметить, что биокерамика и биостекла далеко не исчерпывают проблему биоподобных материалов. Она, несомненно, шире и включает, в частности, процессы биополимеризации, биомимикрии и создания бионаноматериалов. Процессы биоминерализации позволяют при умеренных пересыщениях и температурах получать различные неорганические материалы с однородным размером кристаллитов определенного состава и структуры. Классическим примером могут служить магнитные бактерии, благодаря которым формируются ориентированные цепочки однодоменных кристаллов магнетита или метастабильного ферромагнетика

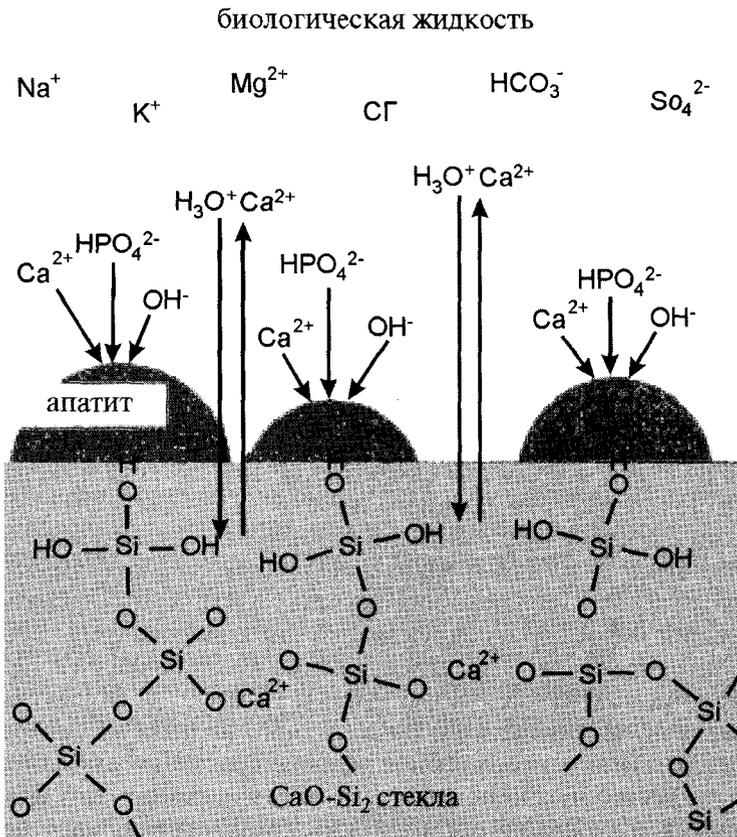
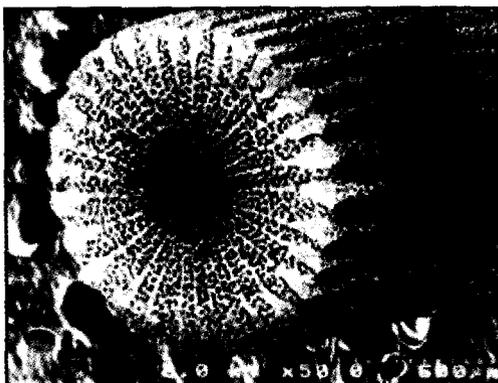


Рис. 2.36. Схема взаимодействия биоактивного имплантата (CaO—SiO₂—стекла) с биологической жидкостью

на основе сульфида железа Fe_3S_4 . Это открывает путь к низкотемпературному синтезу новых магнитных материалов. Частицы такого магнитного материала, как правило, однородны по размеру и нередко имеют необычную метастабильную структуру.

Другой примечательной особенностью биомимикрии является предпочтительная кристаллографическая ориентация неорганического материала относительно органической матрицы. Последняя нередко организуется на супрамолекулярном уровне и состоит из полипептидных слоев, полисахаридных матриц или протолипидных мембран. Последующее упорядочение таких организованных неорганно-органических композитов нередко приводит к формированию иерархических структур. Раковины моллюсков — классический пример таких структур. Как показано на рис. 2.37, призма-

Рис. 2.37. Структура призматического слоя раковин моллюсков как пример биокерамики



тический слой раковин *Atrina sp.* состоит из кристаллов кальцита, заключенных в органическую оболочку и упорядоченных с образованием когерентной структуры. Такая структура, типичная для

многих видов биокерамики, характеризуется необычными конструкционными свойствами. Например, их прочность на несколько порядков превышает таковую у материала тождественного состава, полученного традиционным путем. Наиболее актуальной, по-видимому, является проблема создания наноматериалов с биологическими функциями, имея в виду в первую очередь потребность современной медицины. По мнению И.В. Мелихова, на повестке дня — решение следующих прикладных задач:

1. Создание стимуляторов остеогенеза, средств против остеопороза и носителей лекарств на основе наногидроксиапатита. Недавно внедренный в практику препарат «Остим-100» (нанодисперсный гидроксиапатит) оказался столь эффективным средством ускорения регенерации костной ткани, что открылись перспективы его включения в композиты с антибиотиками и гормонами с широким спектром лечебного действия. Однако для этого наночастицам гидроксиапатита нужно «привить» способность входить в «комплексы» с макромолекулами разной природы.

2. Создание «наножидкостей» на основе гидроксиапатита и гидроталькита с примесью оксидов железа для направленной транспортировки лекарственных веществ в организме при помощи магнитного поля. Предварительные опыты показали, что в межслоевые пространства микрокристаллов гидроталькита и в агрегаты двумерных кристаллов гидроксиапатита можно ввести значительные количества лекарственных средств разной природы, а также магнитные наночастицы оксидов железа, сделав эти препараты чувствительными к магнитному полю. Поэтому представляется целесообразным работать над превращением данных форм в лекарственные средства.

3. Разработка способов получения наноструктурированных сплавов на основе нитинола как материала для имплантатов и ме-

дицинских инструментов. Эксперименты показали, что переход к наноструктурированным сплавам значительно улучшает их потребительские свойства.

4. Разработка средств лечения опухолевых заболеваний путем соностимулированного угнетения развития и уничтожения дефектных клеток ультрадисперсными веществами; поиск веществ, селективно кристаллизующихся и накапливающихся в раковых клетках. Есть экспериментальные основания считать, что раковые клетки, накопившие достаточное количество наночастиц некоторых фталоцианинов, можно уничтожить слабым акустическим полем, безвредным для здоровых клеток.

2.3.5. Материалы с химическими функциями

Учитывая, что практически любые неорганические вещества могут быть приготовлены в виде плотной, пористой или порошкообразной керамики, естественно ожидать большого многообразия их химических свойств и обусловленных этим химических функций. Вместе с тем химическая специфика таких материалов нередко проявляется в изменении физических свойств. Например, хемосорбция различных газов на поверхности керамики сопровождается пропорциональным изменением ее электропроводности, что позволяет определить концентрацию тех или иных компонентов газовой смеси. На этом принципе основано действие большого числа созданных в последнее время газовых детекторов. Рабочим материалом для них служат металлоксиды олова, цинка, железа, титана, вольфрама, тория, марганца. Диапазон детектируемых газообразных веществ также исключительно велик и включает такие важные для экологии и химической промышленности вещества, как вода, кислород, водород, оксиды углерода, азота, углеводороды, метиловый спирт, аммиак и др. Современные детекторы отличаются высокой чувствительностью, быстродействием, стабильностью показаний и миниатюрностью. Особенно высокой чувствительностью обладают керамические датчики, которые позволяют определить моноксид углерода в газовых средах с чувствительностью от 10^{-3} до 100 ppm (миллионных долей) за время менее 1 мин. Действие этих датчиков основано на том, что адсорбция CO приводит к изменению частоты вибрации пьезодатчика, измеряемой с высокой точностью.

В целом химические сенсоры, реакции которых на световые и тепловые потоки связаны с химическими превращениями, составляют довольно обширный перечень соединений, в том числе ком-

плексы переходных металлов, галогениды серебра и свинца с фотохромными или термохромными свойствами, а также твердые вещества с фазовыми переходами, сопровождаемыми изменением окраски, прозрачности или степени кристалличности.

Другая область применения керамики, основанная на ее химической специфике, связана с развитием мембранной технологии. Мембраны позволяют избирательно выделять и концентрировать разнообразных веществ. Еще недавно их изготавливали из сравнительно нестойких полимеров, которые не способны противостоять экстремальным температурным и химическим воздействиям. Переход к керамическим мембранам, которого следует ожидать в недалеком будущем, позволит значительно расширить области их применения с одновременным снижением энергозат-

Таблица 2.6

Гетерогенно-каталитические крупнотоннажные промышленные процессы органического синтеза

Процесс, реакция	Катализатор	T, °C	Давление, атм
Получение водорода конверсией метана $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2$ $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$	NiO/Al ₂ O ₃ (CaO·MgO)	900	20
	Fe ₃ O ₄ ·Cr ₂ O ₃	200	20
Синтез метанола $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$	Zn—Cu/Cr ₂ O ₃	300	100
Окисление o-ксилола во фталевый ангидрид	V ₂ O ₅ (TiO ₂ , MoO ₃)	400	3
этилена в оксид этилена	Ag/Al ₂ O ₃ ·SiO ₂	250	30
метанола в формальдегид	Fe ₂ (MoO ₄) ₃	400	1
Окислительное хлорирование (HCl+O ₂) этилена в 1,2-дихлорэтан	CuCl ₂ /Al ₂ O ₃ ·SiO ₂	270	6
Окислительный аммонолиз (NH ₃ +O ₂) пропилена в акрилонитрил	Bi ₂ O ₃ —MoO ₃ —P ₂ O ₅	450	2
Гидрирование фенола в циклогексанол	Ni/Al ₂ O ₃	140	1
Дегидрирование этилбензола в стирол	Fe ₂ O ₃ —Cr ₂ O ₃ —ZnO/Al ₂ O ₃	600	1
Диспропорционирование толуола в бензол и ксилола	Pt/Al ₂ O ₃ ·SiO ₂	450	10
	WO ₃ /SiO ₂	300	20
пропилена в этилен и бутен	Cr ₂ O ₃ /MoO ₃	160	40
Полимеризация этилена	Zn(CH ₃ COO) ₂ /актив. С	200	1
Синтез винилацетата из ацетиленна и уксусной кислоты			

Примечание: в скобках приведен промотор.

рат. Подсчитано, что работу по разделению газов можно выполнить с энергозатратами на 40% меньшими, чем в традиционных методах. Очень заманчивой областью применения мембран может стать селективное извлечение диоксида серы из отходящих газов химических заводов и тепловых электростанций. Если совместить процессы мембранного извлечения диоксида серы с получением серной кислоты, то можно создать экологически чистые и экономически выгодные производства.

Наконец, применение каталитически активных материалов общеизвестно и, как правило, связано с очисткой сырой нефти от серосодержащих примесей путем гидрообработки, с синтезом пестицидов и лекарственных препаратов и каталитическим дожиганием продуктов неполного сгорания. Керамические материалы могут выступать и как собственно катализаторы, и как носители активной массы, в том числе для иммобилизованных ферментов. В качестве катализаторов используют разнообразные материалы, некоторые из которых представлены в табл. 2.6 на примере крупнотоннажных промышленных процессов органического синтеза. Специфика требований к таким катализаторам (например, необходимость иметь высокую удельную поверхность) заставляет использовать для их приготовления нетрадиционные технологии, например криохимическую, которая будет рассмотрена позже.

2.3.6. Материалы с теплофизическими функциями

Современной технике одинаково важны теплопроводящие и теплоизолирующие материалы, причем при решении каждой конкретной задачи, будь то постройка доменной печи или атомной электростанции, необходимы материалы с оптимальным сочетанием температуры плавления, теплоемкости, теплопроводности и коэффициента расширения. Последние два параметра определяют способность материала противостоять тепловому удару. В табл. 2.7 представлены значения температуры плавления для типичных огнеупорных материалов с преимущественно ковалентным типом связи. Их температуры стеклообразования и спекания составляют обычно $2/3$ от величины $T_{пл}$. Что касается фазовых превращений, то роль в создании функциональных и конструкционных материалов наглядно иллюстрируется поведением диоксида циркония, имеющего три модификации. Низкотемпературная моноклинная модификация при 1100°C превращается в тетрагональную с 5% увеличением объема элементарной ячейки, а при 2370°C тетрагональная модификация ZrO_2 превращается в кубическую

Таблица 2.7

Значения температуры плавления типичных огнеупорных материалов

Оксиды	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	Карбиды	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	Нитриды и бориды	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$
MgO	2800	B ₄ C	2450	BN	3000
Al ₂ O ₃	2050	SiC	2700	AlN	2200
SiO ₂	1780	Al ₄ C ₃	2800	Si ₃ N ₄	1900
ZrO ₂	2600	TiC	3250	TiN	2940
Cr ₂ O ₃	2260	ZrC	3500	SiB ₆	1950
CeO ₂	2730	HfC	3900	TiB ₂	2980
ThO ₂	3300	VC	2800	ZrB ₂	3060
HfO ₂	2789	NbC	3500	HfB ₂	3250
MgAl ₂ O ₄	2135	TaC	3900	NbB ₂	3000
3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	1810	MoC	2700	TaB ₂	3100
ZrSiO ₄	1775	WC	2770	CrB ₂	2760

(структура флюорита) с 1% уменьшением объема элементарной ячейки. Как следствие, создание керамики на основе чистого диоксида циркония становится невозможным из-за ее механического разрушения при охлаждении после высокотемпературного спекания. Выход из положения был найден путем частичной или полной стабилизации кубического диоксида циркония оксидами Ca, Y или Sc. На рис. 2.38 показана часть фазовой диаграммы ZrO₂—Y₂O₃, которая представляет интерес для создания керамики на основе частично стабилизированного диоксида циркония. При охлаждении кубической фазы ZrO₂(+9%Y₂O₃) последняя частично превращается в тетрагональную, причем дисперсные частицы

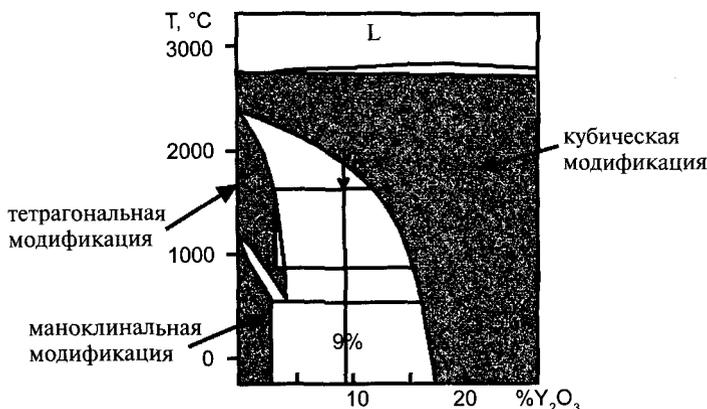
Рис. 2.38. Часть фазовой диаграммы ZrO₂—Y₂O₃

Таблица 2.8

**Значения коэффициента термического расширения (КТР)
некоторых керамических материалов¹**

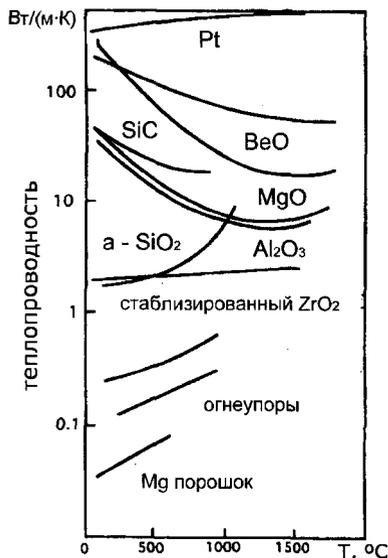
Соединение	Коэффициент расширения, 10^{-6} К	Соединение	Коэффициент расширения, 10^{-6} К
BeO	9,0	Y ₂ O ₃	9,3
MgO	13,5	SiO ₂ стекло	0,5
Al ₂ O ₃	8,8	Na—Ca стекло	9,0
Муллит	5,3	Цемент	6,0
MgAl ₂ O ₄	7,6	B ₄ C	4,5
ThO ₂	9,2	SiC	4,7
ZrSiO ₄	4,2	TiC	7,4
ZrO ₂	10,0		

¹ Значения КТР усреднены в интервале 25—1000°С

тетрагональной фазы в кубической матрице оказываются стабилизированы благодаря возникающим в них механическим напряжениям.

Значение коэффициента термического расширения некоторых, главным образом керамических, материалов, представлены в табл. 2.8. Согласно эмпирическому правилу для широкого круга соединений с кубической и плотно упакованной структурой $T_{пл} \alpha_v = \text{const}$, где $T_{пл}$ — температура плавления, а α_v — объемный коэффициент термического расширения. Очень низкие значения последнего имеют материалы с открытой кристаллической структурой, характерной, например, для плавленого кварца, кордиерита ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$), сподумена ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$) и евкрипитита (LiAlSiO_4).

На рис. 2.39 представлена температурная зависимость теплопроводности некоторых достаточно тугоплавких материалов. Наличие сильных ковалентных связей (SiC) благоприятствует переносу тепла, а соединения с ионной связью (MgO)



На рис. 2.39 представлена температурная зависимость теплопроводности некоторых достаточно тугоплавких материалов. Наличие сильных ковалентных связей (SiC) благоприятствует переносу тепла, а соединения с ионной связью (MgO)

Рис. 2.39. Температурная зависимость теплопроводности некоторых тугоплавких материалов

Таблица 2.9

Характеристики некоторых керамических материалов

Материал	Прочность на изгиб, МПа	Модуль Юнга, ГПа	Коэффициент термического расширения, 10^{-6}K^{-1}	Теплопроводность, кВт/(м·К)	Стойкость к тепловому удару R , К	Пределы теплового потока R , кВт/м
Al_2O_3	500	400	9	8	100	1
BeO	200	400	8,5	63	40	2
Si_3N_4	850	310	3,2	17	630	11
SiC	500	410	4,3	84	220	20
WC/Co	1400	600	4,9	86	350	30

имеют, напротив, низкую теплопроводность. Способность материала противостоять тепловому удару чаще всего характеризуют величиной $R = \delta (1-\nu)/E\alpha$, значения которой для некоторых видов керамики представлены в табл. 2.9 наряду со значениями прочности на изгиб, модуля Юнга, коэффициента термического расширения и теплопроводности.

В заключение следует отметить, что представленная классификация материалов по свойствам (функциям) является далеко не полной и, строго говоря, должна быть дополнена материалами со специальными механическими и ядерными свойствами. Самостоятельный интерес представляют созданные недавно барьерные и разрабатываемые сейчас термоэлектрические и фотоэлектрические материалы. Не менее важны *полифункциональные материалы* с гибридными магнитными, электрическими и оптическими свойствами. Многофункциональность керамики можно иллюстрировать примером оксида алюминия, который благодаря уникальным термическим и химическим свойствам служит для изготовления деталей двигателей внутреннего сгорания, высокотемпературных турбин, тиглей, кислото-устойчивых покрытий химических реакторов и обладает уникальными биозащитными, механическими, оптическими и электрическими свойствами.

Успехи в области органического и неорганического синтеза открывают путь к новым поколениям материалов, способных революционизировать традиционные технологии. В качестве примера можно привести синтез карбида гафния HfC_2 , обладающего рекордной температурой плавления 3890°C . Аномально высокая термическая и химическая стабильность карбида гафния означает, что

при использовании последнего в качестве конструкционного материала химических реакторов, двигателей внутреннего сгорания и аппаратов по глубокой переработке бытовых отходов можно достичь исключительного эффекта. Высокая прочность при высоких температурах, хорошая стойкость по отношению к тепловым ударам и малая окисляемость открывают путь к созданию газовых турбин и дизельных двигателей, рабочие камеры которых способны функционировать при температурах выше 1500°C. Отсутствие необходимости в системах охлаждения и малый вес двигателей дадут возможность достичь существенно большей мощности, меньших затрат топлива и практически полного устранения в газовых выхлопах продуктов неполного сгорания углеводородов. При этом коэффициент полезного действия может превысить 60%.

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРУКТУРА ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Принимая при объяснении разного рода явлений материю построенной однородно, способной одинаково проводить силы во все стороны, мы получаем только первое приближение до явлений природы и необходимо должны отказываться по трудности от объяснения многих фактов.

В.И. Вернадский. Из дневников (1884)

Твердые тела в отличие от жидких и газообразных характеризуются сопротивлением сдвиговым деформациям, что позволяет веществу сохранять форму под действием внешних сил. Указанная особенность тесно связана с дальнедействующей природой межатомного взаимодействия, приводящего к упорядоченному расположению частиц (атомов, молекул или ионов), из которых составлено твердое тело. Максимальная степень порядка — *дальний порядок*, т.е. строго периодическое повторение правильного расположения частиц в любой точке твердого тела, реализуется в кристаллах, тогда как аморфным твердым телам присущ лишь *ближний порядок* — закономерное расположение частиц на расстояниях, не превышающих нескольких межатомных. Как следствие, переход аморфных твердых тел в жидкое состояние в отличие от кристаллов совершается непрерывно, и в этом смысле аморфные тела (например, стекла) иногда рассматривают как переохлажденные жидкости.

В твердых телах реализуются все типы химической связи, включая ковалентную, ионную, металлическую, донорно-акцепторную (координационную), силы Ван-дер-Ваальса. Основные особенности этих связей представлены в табл. 3.1.

Было бы неверно противопоставлять одни типы химической связи другим, поскольку природа химической связи едина, в ее основе лежит электромагнитное взаимодействие электронов и ядер атомов, составляющих вещество. Для многих твердых химических индивидов характерен полиморфизм (аллотропия), причем

Таблица 3.1

Типы и особенности химических связей в твердых телах

Характеристика связи	Пространственная направленность связи	Энергия связи, кДж/моль	Частицы, соединяемые данной связью
<i>Ковалентная связь</i>			
Одна или несколько электронных пар, образованных за счет обобществления электронов соединяющихся атомов	есть	400—1000	атомы неметаллов, одинаковые для простых веществ и различные для химических соединений
<i>Ионная связь</i>			
Электростатическое взаимодействие положительно и отрицательно заряженных ионов	нет	400—2000	обычно простые катионы, образованные из металлов и простые или сложные анионы, включающие неметаллы
<i>Металлическая связь</i>			
Взаимодействие катионов остова и электронного газа	нет	400—1000	атомы металлов, одинаковые для простых веществ и различные для интерметаллидов
<i>Координационная связь</i>			
Координирующий атом передает неподеленную электронную пару другим атомам или ионам, связь частично ковалентная	есть	400—1000	ионы или атомы металлов с ионами элементов, имеющими высокую электроотрицательность
<i>Ван-дер-ваальсова связь</i>			
Возникает между диполями и легкополяризуемыми частицами	в некоторой степени	0,2—20	полярные молекулы (диполь-дипольное взаимодействие, водородная связь); полярная молекула с легкополяризуемой молекулой или атомом (индукционное взаимодействие); неполярные, поляризуемые атомы или молекулы (дисперсионное взаимодействие)

переход из одной кристаллической модификации в другую нередко сопровождается изменением типа химической связи. Например, при низкотемпературном превращении белого олова в серое металлическая связь меняется на ковалентную. В твердофазных химических соединениях между составляющими их различными ионами, атомами или атомными группами могут действовать различные химические связи. Например, в гептагидрате сульфата железа (II) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (железный купорос) каждая молекула воды образована благодаря ковалентной полярной связи двух атомов водорода с одним атомом кислорода, далее вокруг каждого иона Fe (II) группируются шесть молекул воды, образуя комплексный ион $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (координационная связь), наконец, этот комплексный ион посредством ионной связи соединен с соседними ионами SO_4^{2-} , а благодаря водородной связи (вариант ван-дер-ваальсового взаимодействия) — с седьмой молекулой воды. Перечисленные выше виды взаимодействий связывают все частицы в единый кристалл $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Рассмотрим более подробно особенности химической связи и структуры твердых тел.

3.1. ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ КРИСТАЛЛЫ

Начнем с химических элементов, большинство которых в форме простых веществ может быть отнесено к разряду металлов или неметаллов. В длиннопериодном варианте таблицы Менделеева граница между теми и другими проходит через элементы В—Si—As—Te—At. Находящиеся в меньшинстве неметаллы (их всего 15 — В, С, Si, Р, As, S, Se, Te, I, At, F, O, Cl, N, Br) занимают верхний правый угол таблицы Менделеева, и в твердом состоянии многие из них (галогены, халькогены) представляют собой молекулярные кристаллы, в которых молекулы образуют структуру с довольно рыхлой упаковкой. Между молекулами действуют дисперсионные силы Ван-дер-Ваальса, которые являются очень слабыми. Это приводит к тому, что сами кристаллы отличаются низкими температурами плавления и кипения, а также низкими значениями ряда механических свойств (например, предела прочности, модуля сдвига). В то же время внутри молекул атомы связаны прочной ковалентной неполярной связью, и для разрушения молекулы (диссоциации) нужно подвести значительную энергию (например, в форме тепла).

Закономерности строения неметаллических кристаллов описывает *правило (8-N) Юм-Розери*, согласно которому координацион-

ное число атома (количество связей, которыми атом связан с ближайшими атомами) $KЧ = 8 - N$, где N – номер группы в короткопериодном варианте таблицы Менделеева.

Поскольку в основе правила лежат представления об устойчивости электронного октета и электронной паре, осуществляющей единичную ковалентную связь, то правило справедливо лишь для элементов главных подгрупп начиная с IV группы.

Например, в кристаллах элементов 6-й группы (S, Se) $KЧ = 8 - 6 = 2$; таким образом, в структуре будут присутствовать или кольцевые молекулы (S_8 в ромбической и моноклинной сере), или длинные полимерные цепи (S_∞ в пластической сере и в селене). Атомы в кольцах и цепях связаны между собой ковалентными связями, а между цепями и кольцами действуют ван-дер-ваальсовы силы.

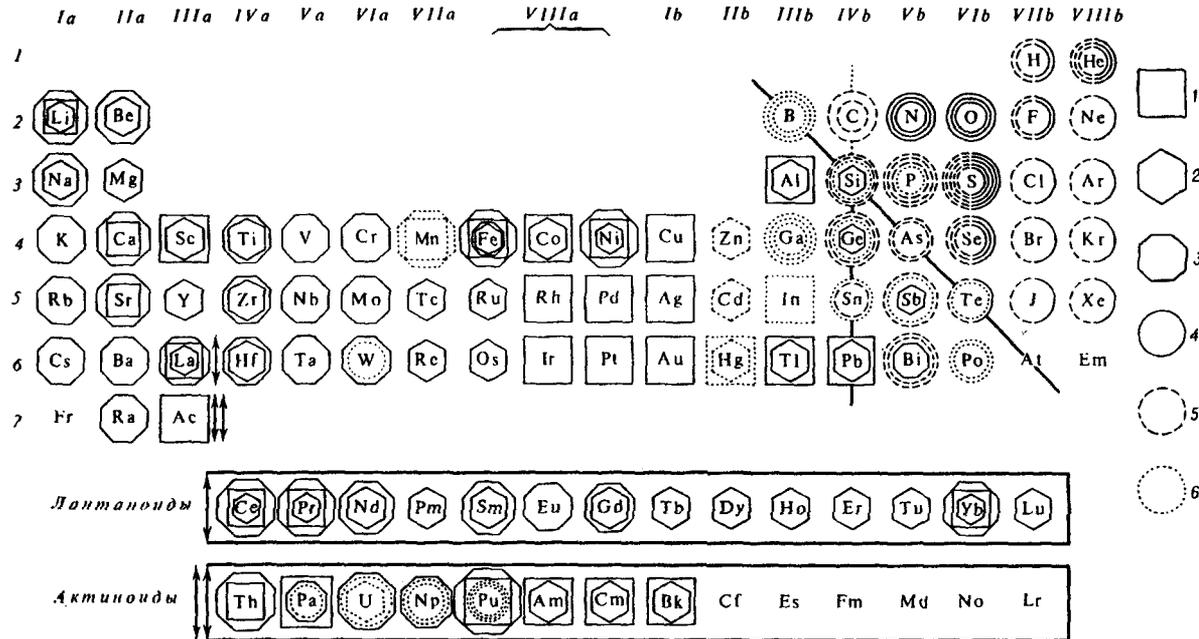
Для кристаллов элементов VII группы $KЧ = 8 - 7 = 1$, что приводит к кристаллу, состоящему из двухатомных молекул, например I_2 . Атомы в молекуле связаны ковалентной связью, а молекулы объединены в кристалл ван-дер-ваальсовыми силами.

Однако далеко не все элементарные кристаллы имеют молекулярный тип связи. Видно, что только в случае элементов IV главной подгруппы (более точно у C, Si, Ge) могут образовываться кристаллы с исключительно ковалентной связью, поскольку координационного числа 4, которое выводится из правила $8 - N$, достаточно, чтобы связать все атомы кристалла трехмерной сеткой ковалентных связей. Главная особенность таких элементарных кристаллов — склонность к полиморфизму и, как следствие, многообразию проявляемых ими свойств (табл. 3.2). Стабильные модификации указанных элементов — ковалентные кристаллы с высокими значениями механических характеристик (модуля Юнга, модуля сдвига, прочности, твердости), а также высокими температурами плавления и кипения. Типичный пример: кремний, в кристаллической решетке которого (ее еще называют алмазной решеткой) каждый атом, находящийся в состоянии sp^3 -гибридизации, окружен тетраэдром из соседних атомов кремния. Неудивительно, что подобная жесткая трехмерная сетка тетраэдрических связей обеспечивает высокую устойчивость кристаллической решетке. Кристаллический кремний имеет высокую температуру плавления (1420°C) и кипения (3300°C), исключительную прочность и химическую стойкость (нерастворим в воде и растворах кислот).

Металлы (их около 75) составляют большинство среди химических элементов, причем в соответствии с особенностями элек-

Таблица 3.2

Полиморфизм и свойства элементарных кристаллов



Структуры обозначены символами: 1 – ГЦК, 2 – ГПУ, 3 – ОЦК, 4 – молекулярная структура, 5 – структура с $KЧ=8-N$, 6 – прочие структуры. Переход от наружного символа к внутреннему соответствует переходу от высокотемпературной модификации к низкотемпературной (или к модификациям, существующим в высоких давлениях). Сплошными линиями указаны границы, разделяющие металлы и неметаллы. (Б.К.Вайнштейн, В.М.Фридкин, В.Л.Инденбом. Современная кристаллография. Т. 2. М.: Наука, 1979. С 120).

тронной структуры атомов выделяют s -, p -, d - и f -металлы. Типичные металлические свойства (плотность, кристаллической структуры, металлический блеск, высокие тепло- и электропроводность, уменьшение электропроводности с ростом температуры, пластичность, восстановительные свойства) являются следствием специфического характера так называемой *металлической связи*. В чистом виде она проявляется теми элементами, которые имеют низкий потенциал ионизации и один валентный электрон. Например, у $\text{Li}(1s^2 2s^1 2p^0)$ потенциал ионизации равен 5,39 эВ (для сравнения, у фтора он составляет 17,42 эВ). Однако количество валентных электронов (в данном случае один) меньше количества ближайших атомов (для лития с объемноцентрированной кубической кристаллической решеткой это число равно 8). Следовательно, валентных электронов не хватает для образования ковалентной связи и происходит делокализация (обобществление) небольшого количества электронов с образованием электронного газа и катионного «остова». Взаимное электростатическое притяжение электронного газа и катионов остова обеспечивает устойчивость металла, а компенсация суммарного отрицательного заряда газа суммарным положительным зарядом остова обеспечивает электронейтральность металла в целом.

Особенности химической связи и свойств металлов принято описывать с помощью зонной теории твердого тела. В случае лития это выглядит следующим образом. В соответствии с теорией молекулярных орбиталей в варианте линейной комбинации атомных орбиталей (МО ЛКАО) при образовании химической связи между двумя атомами лития из двух валентных $2s$ -орбиталей получаются две молекулярные орбитали: связывающая — $\sigma_{\text{св}}$ (форма которой получена суммированием функций, описывающих формы $2s$ -орбиталей; при этом между ядрами взаимодействующих атомов концентрируется избыточная электронная плотность), и разрыхляющая — σ^* (форма которой получена вычитанием функций, описывающих формы $2s$ -орбиталей; при этом между ядрами взаимодействующих атомов имеется недостаток электронной плотности); причем образованные молекулярные орбитали соотносятся по энергии следующим образом: $E(\sigma_{\text{св}}) < E(\sigma^*)$. Оба валентных электрона с противоположными (согласно принципу Паули) спинами заселяют низкоэнергетическую связывающую орбиталь (рис. 3.1, а). Если кристалл составлен из N атомов, то взаимодействие $2s$ -орбиталей этих атомов приведет к образованию N молекулярных орбиталей, часть которых будет иметь преимущественно связывающий, а часть — преимущественно разрыхляющий харак-

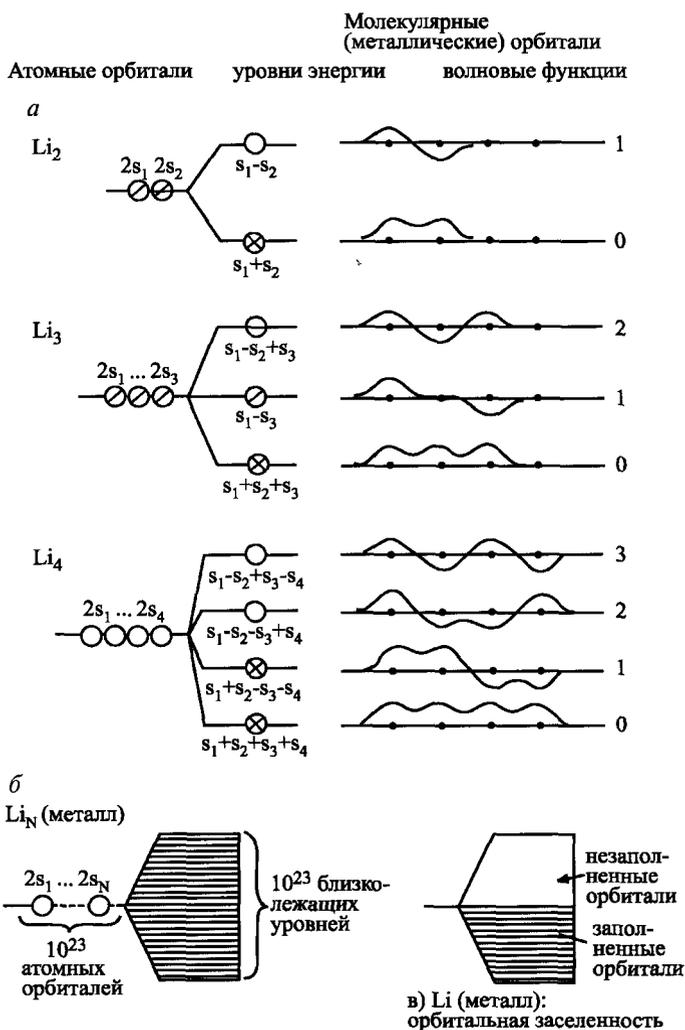


Рис. 3.1. Схема молекулярных орбиталей:
 а) для 2-х атомной молекулы, б) для системы из N атомов

тер. Наименьшую энергию E_{\min} будет иметь чисто связывающая орбиталь, полученная суммированием N атомных орбиталей; наибольшей энергией E_{\max} будет обладать разрыхляющая орбиталь, полученная попарным вычитанием атомных орбиталей; энергии остальных $(N-2)$ молекулярных орбиталей, полученных с помощью других комбинаций атомных орбиталей, располагаются между этими двумя крайними случаями (рис.3.1, б). Диапа-

зон энергий $\Delta E = E_{\max} - E_{\min}$ имеет фиксированное значение, поэтому с увеличением N возникает почти непрерывная полоса энергий в данном диапазоне, называемая **валентной зоной**. Эта зона заполнена электронами лишь наполовину (на каждой орбитали внутри зоны по два электрона с противоположными спинами). Отсюда вытекает два следствия: во-первых, s - и p -металлы диамагнитны, во-вторых, электроны могут увеличивать свою энергию, поднимаясь вверх в свободной части валентной зоны, что и происходит, например, при протекании электрического тока через металл.

Приведенное выше описание природы химической связи в s -металле позволяет построить достаточно универсальную *зонную модель твердого тела*, согласно которой электронам разрешается иметь значения энергий, лежащие внутри определенного интервала, называемого зоной. Такая зона образована молекулярными орбиталями системы из N атомов, причем, в соответствии с теорией МО ЛКАО, каждая N -атомная молекулярная орбиталь «сконструирована» из однотипных атомных орбиталей (только s -, только p -, из одинаковых комбинаций вышеуказанных атомных орбиталей: например, из sp^3 -гибридизованных атомных орбиталей; реже из d -орбиталей или их комбинаций с s - и p -орбиталями). Разрешенные зоны энергий чередуются с запрещенными зонами, внутри которых лежат энергетические уровни, недоступные для электронов. Свободное движение электрона означает, что он может иметь любую энергию внутри разрешенной зоны (т.е. свободно «подниматься» и «опускаться» внутри зоны). Заполнение зоны электронами осуществляется аналогично заполнению атомных орбиталей в атомах от наиминимальной доступной энергии к более высокой, одно и то же значение энергии в соответствии с принципом Паули могут иметь только два электрона (с разными спинами). Частично заполненная (или пустая) разрешенная зона, в которой «сверху» есть доступные для свободного перемещения электрона уровни энергии, называется *зоной проводимости*. В полностью заполненной зоне, называемой *валентной зоной*, возможностей для свободного перемещения электронов нет. Для перевода электрона в «проводящее» состояние необходимо «перебросить» его через *запрещенную зону* в лежащую наверху пустую зону проводимости.

Зонное строение металлов, полупроводников и диэлектриков представлено ниже на рис. 3.2. В неметаллах заполненная валентная зона отделена от пустой зоны проводимости запрещенной зо-

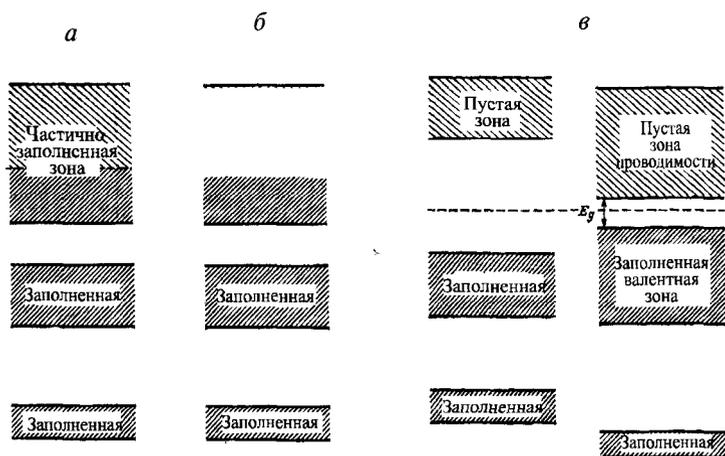


Рис. 3.2. Зонное строение металлов, полупроводников и диэлектриков: а) случай частичного заполнения зоны (металл), б) случай перекрытия полностью заполненной и незаполненной зоны (металл), в) полностью заполненная валентная зона и пустая зона проводимости (диэлектрик и полупроводник)

ной шириной E_g . Основное различие между полупроводниками и диэлектриками заключается в величине E_g ($E_g < 2-3$ эВ для полупроводников и $E_g > 2-3$ эВ для диэлектриков). В металлах нет запрещенной зоны. Энергетическая граница между непроводящими и проводящими состояниями электронов называется *уровнем Ферми* E_F (для полупроводников и диэлектриков уровень Ферми лежит в запрещенной зоне и смысл его менее нагляден, чем в металлах). Частичное заполнение зоны проводимости в металлах может иметь две причины: 1) количество валентных электронов в металле недостаточно для полного заполнения зоны (рис.3.2, а); 2) в результате изменений в структуре металла произошло наложение друг на друга соседних разрешенных зон (рис.3.2, б).

Сделаем обзор зонной структуры элементарных кристаллов. У элементов I группы зоной проводимости является наполовину заполненная s-зона (случай, схематически изображенный на рис.3.2, а). Эти элементы являются типичными металлами, они диамагнитны или слабопарамагнитны¹.

Атомы элементов II группы имеют электронную конфигурацию ns^2np^0 и, следовательно, должны иметь полностью заполненную валентную зону, образованную ns-орбиталями. С точки зрения

¹ Парамагнетизм металлов (парамагнетизм Паули) вызван неспаренными электронами, имеющими энергию, близкую к уровню Ферми.

зонной теории такой кристалл не может обладать металлическими свойствами. В действительности же сильное сближение атомов при образовании химической связи приводит к уменьшению разницы энергий s - и p -орбиталей так, что валентная зона, полученная из ns -атомных орбиталей, перекрывается с зоной проводимости, полученной из np -атомных орбиталей (случай, изображенный на рис. 3.2, б). Эти элементы также являются типичными металлами, хотя и с несколько худшим, чем у металлов I группы, уровнем проводимости.

В ковалентных двухатомных молекулах элементов IV группы разница энергий связывающих и разрыхляющих молекулярных орбиталей настолько велика, что при образовании кристалла связывающие и не связывающие уровни превращаются в отдельные зоны, разделенные протяженной зоной запрещенных энергий.

Таким образом, валентная зона, образованная из связывающих состояний sp^3 -гибридизованных атомных орбиталей, полностью заполнена, а зона проводимости, образованная разрыхляющими состояниями – пуста. По этой причине алмаз является диэлектриком ($E_g = 6$ эВ), а кремний ($E_g = 1,1$ эВ) и германий ($E_g = 0,7$ эВ) – полупроводниками (рис. 3.2, в). При движении вниз по подгруппе происходит увеличение межатомного расстояния и рост экранирования валентных электронов внутренними оболочками от ядра.

Это вызывает уменьшение разницы энергий связывающих и разрыхляющих состояний настолько, что соответствующие зоны могут перекрыться, приводя к появлению металлических свойств¹. Так, уже у олова есть две аллотропные модификации, различные по своим физическим свойствам: полупроводниковое серое олово ($E_g < 0,3$ эВ) и металлическое белое. Свинец является типичным металлом. Физические исследования показали, что у *переходных металлов* лишь часть валентных электронов свободна, тогда как остальные валентные электроны локализованы, осуществляя направленные ковалентные связи между соседними атомами. Уста-

¹ Более строго следует говорить о том, что с увеличением заряда ядра различная степень экранирования валентных s - и p -электронов приводит к росту разницы энергий ns - и np -уровней в атоме. Гибридизация (смешивание близких по энергии атомных орбиталей) становится более невыгодной, поэтому в соответствующем кристалле зоны формируются из s - и p - атомных орбиталей. Однако первоначальная разница энергий вышеуказанных атомных орбиталей меньше ширины зоны, возникающей из соответствующей атомной орбитали. Полностью заполненная s -зона перекрывается с заполненной на $1/3$ p -зоной проводимости, что соответствует зонной структуре металла.

новлено, что у циркония ($\dots 4d^2 5s^2$) из двух неспаренных d -электронов в среднем свободны лишь 1,4 электрона, а у ниобия ($\dots 4d^4 5s^1$) из четырех неспаренных d -электронов в свободном состоянии находятся 1,2 электрона на каждый атом. Поскольку ковалентная связь более прочна, чем металлическая, у переходных металлов температуры плавления и кипения, а также теплота испарения значительно выше, чем у щелочных и щелочноземельных металлов.

Структура металлов наряду со структурой неметаллических элементарных кристаллов представлена в табл. 3.3.

В нижней строчке каждого квадрата указана форма, стабильная при комнатной температуре, а выше следуют формы, реализующиеся при более высоких температурах.

Аббревиатура ГЦК обозначает гранецентрированную кубическую структуру с плотнейшей упаковкой атомов, ОЦК — объемноцентрированную кубическую структуру, ГПУ — гексагональную структуру с плотнейшей упаковкой атомов.

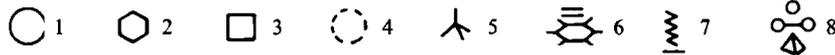
Структуры ГЦК и ГПУ нагляднее всего описываются в рамках модели плотнейших шаровых упаковок (ПУ), впервые предложенной в 1926 г. В. Гольдшмидтом. Атомы представляются в виде жестких шаров, и в плоскости имеется единственный вариант их плотного расположения (рис.3.3). Если второй слой поместить так, что его шары окажутся расположенными в углублениях первого слоя, то плотнейшая упаковка достраивается, причем также единственно возможным способом (рис.3.4). Что касается шаров третьего слоя, то их можно расположить двумя способами:

- 1) шары третьего слоя над шарами первого, шары четвертого над шарами второго и т.д., так что чередующиеся слои соответствуют последовательности АВАВАВАВ (где буквы А и В обозначают плотноуложенные слои, сдвинутые друг относительно друга в горизонтальной плоскости), а способ укладки отвечает гексагональной плотнейшей упаковке (ГПУ) (рис. 3.5, а);
- 2) шары третьего слоя по отношению к шарам второго слоя расположены так, что не находятся над шарами первого слоя.

Тогда четвертый слой повторяет первый, второй повторяет пятый и т.д. Чередование слоев соответствует АВСАВС... АВС, а способ укладки отвечает кубической плотнейшей упаковке (ГЦК) (рис. 3.5, б). Заметим, что в структуре ГПУ упаковки шаров в плоскости слоя и по вертикали к нему различны, а в структуре ГЦК упаковка одинакова в любой из трех основных плоскостей куба

Структуры элементарных кристаллов

IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIIB	VIIIB	IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA		
														H 	He 		
Li 	Be 									B 	C 	N 	O 	F 	Ne 		
Na 	Mg 									Al 	Si 	P 	S 	Cl 	Ar 		
K 	Ca 	Sc 	Ti 	V 	Cr 	Mn 	Fe 	Co 	Ni 	Cu 	Zn 	Ga 	Ge 	As 	Se 	Br 	Kr
Rb 	Sr 	Y 	Zr 	Nb 	Mo 	Tc 	Ru 	Rh 	Pd 	Ag 	Cd 	In 	Sn 	Sb 	Te 	I 	Xe
Cs 	Ba 	La 	Hf 	Ta 	W 	Re 	Os 	Ir 	Pt 	Au 	Hg 	Tl 	Pb 	Bi 	Po 	At 	Rn
Ce 	Pr 	Nd 	Pm 	Sm 	Eu 	Gd 	Tb 	Dy 	Ho 	Er 	Tm 	Yb 	Lu 				



1 – ГЦК, 2 – ГПУ, 3 – ОЦК, 4 – другие решетки, 5 – 3-х мерная сетка ковалентных связей, 6 – плоская сетка связей, 7 – линейные структуры, 8 – изолированные группы, молекулы, атомы в структуре кристалла.

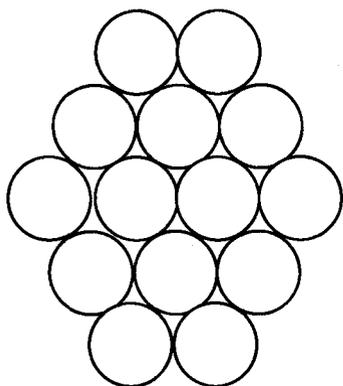


Рис. 3.3. Плотное расположение шаров на плоскости

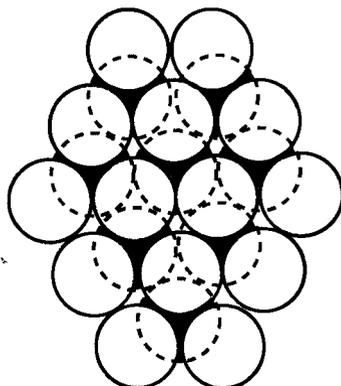


Рис. 3.4. Плотная упаковка двух слоев шаров

(т.е. менее анизотропна). Несмотря на различия, эти два типа плотнейших шаровых упаковок демонстрируют общие черты¹:

- 1) доля пространства, занятого шарами, — коэффициент заполнения, в обоих случаях равен 74,05%;
- 2) координационное число атома составляет 12;
- 3) в обеих упаковках имеется два типа пустот — тетраэдрические, образованные четырьмя соприкасающимися шарами, и октаэдрические, соответственно образованные шестью шарами; в тетраэдрическую пустоту может поместиться шарик с радиусом $r_{\text{тетр}} = 0,225r$, а в октаэдрическую шарик с радиусом $r_{\text{окт}} = 0,414r$, где r — радиус шаров, из которых составлена плотнейшая упаковка;
- 4) в плотнейших упаковках в расчете на один шар приходится одна октаэдрическая и две тетраэдрических пустоты.

В концепции плотнейших упаковок полиморфизм рассматривается как отличный от ГЦК и ГПУ порядок чередования плотноупакованных слоев.

В качестве примера можно привести последовательность слоев в четырехслойной гексагональной упаковке ...ABCВАBCВ... (обозначается как 4Н).

¹ Задача о максимально плотной упаковке шаров в пространстве была поставлена известным немецким астрономом и математиком Иоганном Кеплером в 1611 г. Предложенное им решение в виде ГЦК плотнейшей упаковки известно как «Догадка Кеплера». Но только в 1998 г. профессор Томас Хейлс из университета штата Мичиган (США) получил строгое доказательство. Его решение изложено на 250 печатных страницах и опирается на 3 Гбайта различной компьютерной информации!

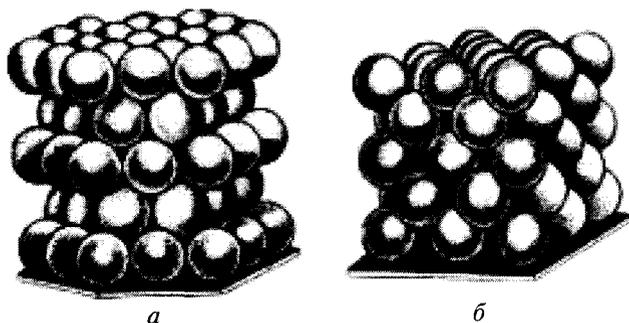


Рис. 3.5. Плотнейшие упаковки шаров:
а) гексагональная; б) кубическая

Из шаровых упаковок с меньшей плотностью наиболее часто встречается объемноцентрированная кубическая упаковка (ОЦК), для которой коэффициент заполнения составляет 68,01%.

Упаковку этого типа можно получить, если шары одинакового размера разместить на плоскости так, чтобы образовалось их квадратное расположение, тогда шары второго слоя следует расположить в углублениях, образованных шарами первого слоя (рис. 3.6), шары третьего слоя будут повторять первый и т.д. Как и в случае структуры ГПУ, чередование слоев отвечает последовательности АВАВ...АВ, однако каждый из слоев не является плотноупакованным; в отличие от ГЦК и ГПУ, где координационное число атомов равно 12, рассматриваемая структура имеет координационное число 8.

Легко видеть, что для металлов характерен полиморфизм (аллотропия) (см.табл.3.2), причем достаточно незначительного изменения в электронной структуре атомов, чтобы произошла перестройка кристаллической решетки. Теплота взаимного перехо-

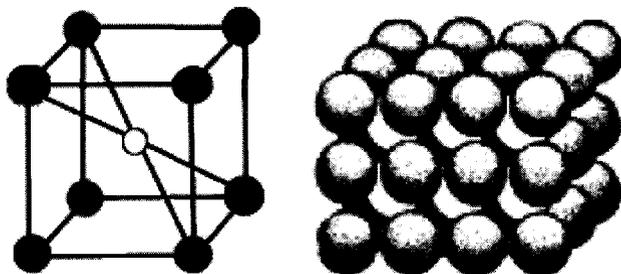


Рис. 3.6. Объемноцентрированная кубическая решетка

да между структурами ГЦК и ГПУ не превышает 1 кДж/моль, тогда как теплота плавления составляет от 10 до 40 кДж/моль.

Подавляющее большинство металлов имеет одну из трех структур (ГЦК, ОЦК, ГПУ), а Mn, Ga, In, Hg — аналогичные, но искаженные структуры. Между типом структуры и положением металла в периодической системе Менделеева трудно обнаружить простые закономерности. Тем не менее очевидно, что повышение числа неспаренных валентных *s*- и *p*-электронов в состоянии, используемом для образования связи с 1 (щелочные металлы) до 3 (металлы третьей главной подгруппы), увеличивает КЧ с 8 (ОЦК решетка) до 12 (ГЦК или ГПУ решетка). При полиморфизме эффект от повышения числа валентных электронов эквивалентен понижению температуры или повышению давления.

Все неметаллические элементы, кроме кислорода, диамагнитны. Металлы, за исключением принадлежащих к группам IB—IIIB, являются парамагнитными. Среди металлов исключительно высоким магнетизмом обладают железо, кобальт и никель. По виду температурной зависимости можно выделить следующие группы металлов: магнитные свойства почти не изменяются вплоть до 1100°C (Mo, W, Os); магнитная восприимчивость подчиняется закону Кюри—Вейса (K, Mg, Zn, In, Sc); магнитные свойства изменяются в слабой степени при температуре плавления (Na, Cd, Al); с аномальным изменением магнитных свойств (Ag, Au, Tl, Sn, Pb, Sb, Bi) и, наконец, магнитные свойства изменяются (Zn, Tl) или не изменяются (Ti, Sn) в точках перехода. Упорядоченное в соответствии с периодическим законом Менделеева множество химических элементов подразделяется на подмножества, т.е. достаточно изолированные области химических элементов, соответствующие типичным металлам, ферромагнетикам, сверхпроводникам, диэлектрикам, полупроводникам и полуметаллам.

3.2. ХИМИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

В твердых химических соединениях реализуются все типы связей, хотя чаще всего эти связи в той или иной степени сопутствуют друг другу. Неметаллы образуют соединения с ковалентной связью, если разница в электроотрицательности атомов не слишком велика и электроны, принадлежащие соединяющимся атомам, формируют общие электронные пары. У соединений металлов с неметаллами доминирует ионная связь, хотя она чаще всего поляризована и по существу занимает промежуточное положение

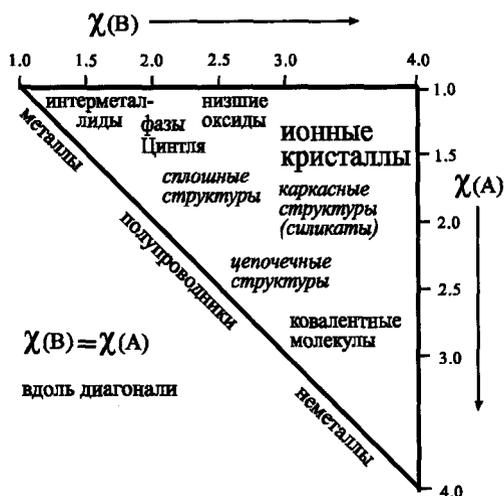


Рис. 3.7. Диаграмма, иллюстрирующая изменение характера химической связи и типа кристаллических структур двойных соединений в зависимости от электроотрицательностей образующих их элементов

между ионной и ковалентной связью. Обширная группа твердофазных химических соединений может быть отнесена к числу комплексов с координационной связью, многие свойства которых удастся понять, привлекая представления теории кристаллического поля и метода молекулярных орбиталей. Два или более металлических элемента образуют интерметаллиды с доминирующей металлической связью. Несомненного внимания заслуживают и твердофазные соединения с ван-дер-ваальсовым (в частности, водородным) типом связи. Взаимосвязь электроотрицательности атомов и типов кристаллических структур с различным характером химической связи схематично изображена на рис.3.7.

3.2.1. Ковалентные кристаллы

Идеально ковалентная связь в химических соединениях так же невозможна, как и идеально ионная. Кристаллы с ковалентными связями немногочисленны, и их можно разделить на две основные группы: а) со структурой сфалерита (кубический ZnS), аналогичной алмазу с чередующимися атомами различного сорта; б) с решеткой типа вюртцита (гексагональный ZnS). Типичные твердые химические соединения с ковалентной связью, как и ковалентные элементарные кристаллы, тугоплавки и нелетучи, т.е. имеют высокие температуры плавления и кипения. Например,

карборунд SiC разлагается при сублимации (2600°C), нитрид алюминия AlN сублимирует около 2000°, диоксид кремния со структурой кристоболита имеет температуры плавления и кипения, равные 1710 и 2230°C соответственно. Несмотря на то что структура ковалентных кристаллов строится по принципу насыщения направленных ковалентных связей¹ и, следовательно, в силу того, что число таких связей невелико (4 для элементов второго периода), — принцип плотнейшей упаковки применять нельзя, кристаллические решетки сфалерита и вюртцита формально все же иногда описывают в терминах плотнейших шаровых упаковок: сфалерит с ГЦК решеткой отвечает трехслойной кубической упаковке ...ABCABC..., а в вюртците с ГПУ решеткой реализуется двухслойная упаковка ...ABABAB...

Строение ковалентных кристаллов описывается рядом правил, из которых упомянем *правило Гримма—Зоммерфельда*, являющееся аналогом правила (8-N) Юм-Розери для гетерополярных кристаллов: в ковалентном соединении АВ со структурой сфалерита (вюртцита) сумма валентных электронов в атомах А и В равна восьми $n_A + n_B = 8$.

Так, например, общее число электронов в кристаллах со структурой сфалерита: для GaAs (=3+5=8), а для ZnSe (=2+6=8), т.е. подчиняется вышеупомянутому правилу.

Обобщением правила октета на более сложные соединения $A_k B_l$, в которых атомы элемента В ковалентно связаны между собой, образуя полианионы $[B_x]$, является *правило Музера—Пирсона*:

$$n_e/l = 8 - b, \quad (3.1)$$

где $n_e = k n_A + l n_B$ — общее число валентных электронов на формульную единицу $A_k B_l$, l — число атомов В (анионов) в формуль-

¹ Теория направленных валентностей, лежащая в основе описания структуры ковалентных соединений, возникла из работ А.М. Бутлерова, Я. Вант-Гоффа и Ле Беля (вторая половина XIX в.); умозрительные положения этих работ были обоснованы В. Косселем, Г. Льюисом и И. Ленгмюром (начало XX в.) с использованием современных им данных о строении атома — так возникли представления об электронной паре, осуществляющей ковалентную связь, и электронном октете как наиболее стабильной электронной конфигурации атома или иона элемента 2 периода Периодической системы. Наконец, в 1928 г. Л. Полинг, которому и принадлежит термин «направленная валентность», предложил для объяснения стереохимии ковалентной связи использовать представления о гибридизации атомных орбиталей. Свое логическое развитие идеи Полинга получили в модели отталкивания валентных электронных пар Р. Гиллеспи и Р. Найхолма (1957), называемой в отечественной литературе методом Гиллеспи, в которой геометрия координационного полиэдра корректируется с учетом сильного взаимного отталкивания неподеленных (несвязывающих) электронных пар.

ной единице, а b — число связей, которые атом В образует с одноименными атомами.

В таких соединениях связь считается существенно ковалентной (по крайней мере связь типа В—В), хотя по причине высокой разности электроотрицательностей А и В связь А—В следует отнести к сильно поляризованной.

Опишем строение карбида кальция CaC_2 при помощи правила Музера—Пирсона: общее число валентных электронов на формульную единицу $n_e = 2 + 2 \cdot 4 = 10$, $l = 2$, откуда $b = 3$.

Это означает, что в структуре CaC_2 должны присутствовать молекулярные группы C_2 с тройной связью углерод—углерод. Как известно, подобный факт подтверждается опытом классической химии, поскольку карбид кальция является ацетиленидом, т.е. при гидролизе образуется ацетилен C_2H_2 .

Описанный выше ацетиленид кальция следует отнести к *фазам Цинтля*¹ — соединениям, образованным электроположительными металлами IA, IIA групп (кроме Be) и электроотрицательными элементами, лежащими на линии Цинтля (см. примечание) и правее ее (Ga, Si, Ge, As, Se и т.д.).

В этих соединениях смешанная ионно-ковалентная связь: электроотрицательные атомы образуют полианион, построенный по правилу $8-N$, между полианионом и электроположительным атомом возникает ионная связь. Рассмотрим структуру CaSi (состоит из Ca^{2+} и Si^{2-}); согласно правилу Музера—Пирсона, $n_e = 2 + 4 = 6$, $l = 1$, следовательно $b = 2$, т.е. каждый ион Si^{2-} соединен с двумя соседними в бесконечные цепи (как в селене).

Из-за большой разницы в электроотрицательностях заполненная валентная зона (образована орбиталями аниона) не перекрывается с пустой зоной проводимости (построена из орбиталей катиона), и фазы Цинтля демонстрируют полупроводниковые свойства.

Понятия «катион» и «анион» в применении к ковалентным соединениям условны и представляют лишь электроположительного и электроотрицательного партнеров связи. Связь в ковалентных кристаллах смешанная: ионно-ковалентная или ме-

¹ Имя Э.Цинтля (1898—1941) — известного немецкого физико-химика в области исследований интерметаллических соединений — связано также с «линией Цинтля», отделяющей в Периодической системе элементы, на основе которых строятся интерметаллиды, подчиняющиеся правилам электронных концентраций, и обычные ионно-ковалентные соединения, построенные по валентным правилам. Линию Цинтля проводят приблизительно между III и IV группами.

галлически-ковалентная, причем увеличение степени ионности или металличности связи снижает прочность ковалентных соединений.

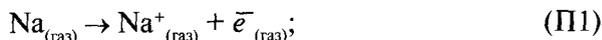
3.2.2. Ионные кристаллы

Ионную связь образуют сильно различающиеся по своей электроотрицательности элементы, один из которых легко теряет электроны, превращаясь в катион, а другой приобретает их и становится анионом.

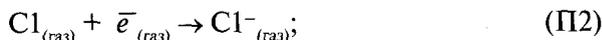
Электростатическое притяжение разноименных зарядов (согласно закону Кулона, поскольку в первом приближении заряды рассматриваются как точечные) собирает их в кристаллическую ионную решетку – устойчивую пространственную структуру, в которой расположение положительных и отрицательных ионов подчиняется определенным правилам. Уместно подчеркнуть, что в отличие от ковалентной ионная связь ненаправленна и ненасыщенна.

Процесс образования ионной пары Na^+Cl^- из атомов Na (электроотрицательность $\chi_{\text{Na}}=0,9$) и Cl ($\chi_{\text{Cl}}=3,2$) можно представить как совокупность трех элементарных стадий:

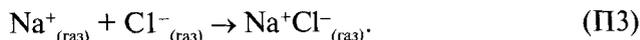
- 1) потеря атомом натрия электрона, занимающего $3s$ -орбиталь ($1s^2 2p^6 3s^1$)



- 2) присоединение атомом хлора электрона, размещающегося на орбитали $3p$ ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$)



- 3) электростатическое притяжение ионов натрия и хлора, сопровождающееся их сближением на расстояние, равное сумме ионных радиусов $r = r(\text{Na}^+) + r(\text{Cl}^-) = 1,02 + 1,81 = 2,83 \text{ \AA}$, и образованием ионной пары:



Энергия процесса (П1), называемая первым потенциалом ионизации атома натрия (I_1), равна 496 кДж/моль, а энергия, выделяющаяся в процессе (П2) – сродство к электрону (A) атома хлора – равна 348 кДж/моль. Энергия, выделяющаяся при электростатическом взаимодействии ионов натрия и хлора с образованием ионной пары, составляет (в кДж/моль)

$$E_{\text{пары}} = \frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r} N_A = \frac{1^2 \cdot (1.6 \cdot 10^{-19})^2}{4 \cdot 3.14 \cdot 8.85 \cdot 10^{-12} \cdot 2.83 \cdot 10^{-10}} \cdot 6.025 \cdot 10^{23} \approx 490 \text{ кДж/моль}, \quad (3.2)$$

где Z — заряды ионов ($= \pm 1$ в случае NaCl), e — значение заряда электрона ($1.6 \cdot 10^{-19}$ Кл), ϵ_0 — диэлектрическая постоянная вакуума ($8.85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м), r — равновесное межионное расстояние (для NaCl $r = r(\text{Na}^+) + r(\text{Cl}^-) = 1.02 + 1.81 = 2.83 \text{ \AA}$), N_A — число Авогадро. Таким образом, при образовании ионной молекулы Na^+Cl^- из атомарных натрия и хлора выделится приблизительно $E_{\text{пары}} + A - I_1 = 342$ кДж/моль (в действительности меньше — порядка 258 кДж/моль, поскольку из эксперимента известно, что связь $\text{Na}-\text{Cl}$ имеет ионный характер только на 79%; иными словами, эффективные заряды на атомах $q_1 = q_2 = 0.79e$ и $E_{\text{пары}} = 306$ кДж/моль). Переход от отдельных ионных пар к трехмерной решетке увеличивает энергетический выигрыш, и этим объясняется стабильность ионных кристаллов по отношению к аморфным твердым телам, составленным из полярных молекул. Так, энергия кристаллической решетки хлорида натрия (т.е. энергия, которую следует затратить для осуществления реакции $\text{NaCl}_{(\text{крист})} \rightarrow \text{Na}^+_{(\text{газ})} + \text{Cl}^-_{(\text{газ})}$), $U = 767$ кДж/моль, что приблизительно в 1,6 раза больше $E_{\text{пары}} = 490$ кДж/моль.

Энергию решетки можно определить из термодинамического цикла Борна—Габера (рис.3.8), зная остальные термодинамические функции¹, или рассчитать исходя из электростатики.

Энергия решетки может быть представлена в виде $U = U_{\text{кулон}} + U_{\text{отталкивание}}$, где первое слагаемое описывает притяжение и отталкивание ионов, рассматриваемых как точечные заряды, а второе — отталкивание электронных оболочек ионов при их сближении. В кристалле NaCl каждый ион окружен 6 ионами противоположного знака на расстоянии r (равном половине периода элементарной ячейки), 12 одноименными ионами на расстоянии $r\sqrt{2}$, затем 8 ионами противоположного знака на расстоянии $r\sqrt{3}$ и т.д. Тогда

¹ Наиболее неопределенной величиной, входящей в цикл Борна—Габера, является сродство к электрону. Экспериментально она может быть измерена в очень ограниченном числе случаев. По этой причине указанный цикл раньше применяли как раз для оценки сродства к электрону, а энергии решетки рассчитывали по уравнениям типа Борна—Майера.

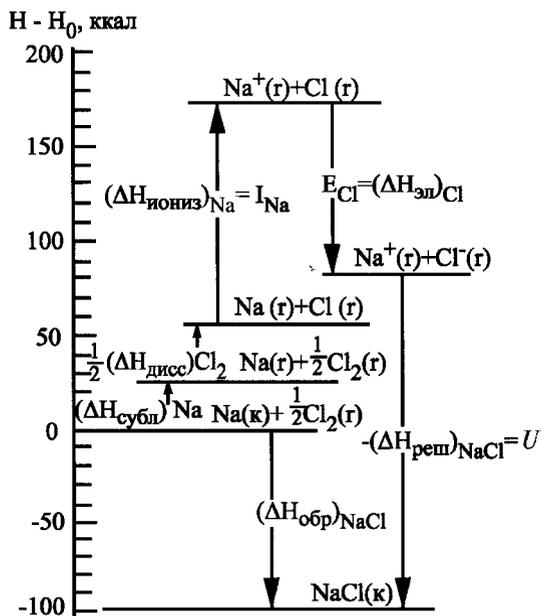


Рис. 3.8. Термодинамический цикл Борна—Габера для кристалла хлорида натрия

$$U_{\text{кулон}} = -\frac{Z^2 e^2 N_A}{4\pi\epsilon_0 r} \left(\frac{6}{\sqrt{1}} - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \dots \right) = -A \frac{Z^2 e^2 N_A}{4\pi\epsilon_0 r}. \quad (3.3)$$

Постоянная A , результат суммирования бесконечного знакопеременного ряда в скобках, не зависит от r , а зависит только от типа структуры и называется *постоянной Маделунга* (О. Маделунг, 1918). Значения постоянных Маделунга для некоторых распространенных решеток приведены в табл.3.4.

Слагаемое

$$U_{\text{отталкив}} = \frac{1}{2} \sum_i \exp \frac{r_i}{\rho} = B \cdot \exp \frac{r}{\rho} N_A;$$

здесь полагается экспоненциальный закон отталкивания электронных оболочек ионов (потенциал отталкивания Борна—Майера), суммирование ведется по всем ионам решетки (множитель $1/2$ возникает из-за учета каждого иона в отталкивающейся паре дважды). Константа B (аналог постоянной Маделунга, но для отталкивания) может быть определена исходя из равновесия решетки — минимума энергии при достижении равновесного межионного

Таблица 3.4

**Значения постоянной Маделунга для некоторых типов
кристаллических решеток**

Структурный тип	КЧ катиона, полиэдр	A
CsCl	8, куб	1.7627
CaF ₂	8, куб	1.6796
NaCl	6, октаэдр	1.7476
NiAs	6, октаэдр	1.6656
TiO ₂	6, искаженный октаэдр	1.5900
ZnS (вюрцит)	4, тетраэдр	1.6407
ZnS (сфалерит)	4, тетраэдр	1.6381
PtS	4, квадрат	1.6049

расстояния: $\left(\frac{\partial U}{\partial r}\right)_{r=r_0} = 0$. Отсюда выводится уравнение Борна—

Майера для энергии решетки ионного кристалла:

$$U = -\frac{AZ^2 e^2 N_A}{4\pi\epsilon_0 r} \left(1 - \frac{\rho}{r}\right), \quad (3.4)$$

причем значение постоянной ρ в потенциале отталкивания меняется незначительно при переходе от одной решетки к другой и составляет в среднем $0,35 \pm 0,05 \text{ \AA}$. Расчетные и экспериментальные значения энергий решеток некоторых ионных кристаллов представлены в табл.3.5.

Расчет энергетики ионного кристалла предполагает знания по крайней мере равновесного межоионного расстояния. Последнее может быть вычислено как сумма радиусов ионов. Таким образом, знание ионных радиусов представляется чрезвычайно важным для анализа химической связи в кристаллах. В табл.3.6 представлены значения ионных радиусов для различных элементов периодической системы Менделеева.

Таблица 3.5

Энергии кристаллических решеток некоторых ионных кристаллов

Кристалл	U _{выч} , кДж/моль	U _{эксп} , кДж/моль
LiCl	821	834
NaF	922	901
KCl	696	696
KBr	662	666
CsCl	629	650

Очевидно, что в пределах отдельных подгрупп ионный радиус возрастает при переходе сверху вниз. Например, у щелочных металлов наименьший размер имеет ион лития — $0,74 \text{ \AA}$, а наибольший — ион франция — $1,80 \text{ \AA}$. У изоэлектронных ионов, т.е. ионов с одинаковой электронной конфигурацией, радиус уменьшается с увеличением заряда ядра, сжимающего электронные орбитали. Например, для ионов K^+ , Ca^{2+} , Sc^{3+} ионные радиусы равны: $1,38$, $1,0$ и $0,74 \text{ \AA}$ соответственно. Благодаря сравнительно высоким значениям энергий решеток твердые тела с ионной связью имеют высокую температуру плавления. С точки зрения зонной теории при связывании резко отличных по электроотрицательности атомов (т.е. с сильно отличающимися по энергии атомными орбиталями) расщепление связывающей и разрыхляющей орбиталей в соответствующие зоны при переходе от ионной молекулы к кристаллу меньше первоначальной разности энергий молекулярных орбиталей, причем низко лежащая зона полностью заполнена (оболочка электроотрицательного атома достроена до ближайшего инертного газа, образован анион) — это валентная зона. Она отделена от пустой зоны проводимости (основной вклад в нее вносят пустые валентные орбитали катионов) довольно широкой запрещенной зоной. По этой причине типичные ионные кристаллы являются диэлектриками, т.е. не проводят электрический ток.

Строение стабильных кристаллических решеток ионных кристаллов подчиняется *пяти правилам Полинга*¹.

Правило 1. Координационный многогранник (полиэдр), образованный анионами вокруг каждого катиона (и наоборот), стабилен только в случае контакта катиона со всеми ближайшими соседями.

Это правило имеет два важных следствия: а) межионное расстояние равно сумме ионных радиусов; б) кристаллическая структура может быть представлена в виде связанных между собой полиэдров (так называемое полиэдрическое представление структуры Полинга—Белова). Упомянутое выше правило включает в себя известный ранее критерий Магнуса—Гольдшмидта, согласно которому координационное число катиона определяется таким значением отношения его радиуса к радиусу аниона (r_+/r_-), при котором катион соприкасается со всеми анионами полиэдра (см. табл.3.7).

¹ Выведены Л. Полингом в 1928 г. исходя из довольно ограниченного экспериментального материала и потому не являются универсальными.

Значения ионных радиусов
(в каждой графе слева — заряд иона, справа — ионный радиус в нм;
если координационное число не указано, то оно равно 6)

	IA	IIA	III B	IV B	V B	VI B	VII B	O	
1	H							He	
2	Li 1+ 0,074	Be 2+ 0,027 ^a		B 3+ 0,002 ^b 3+ 0,012 ^a	C 4+ 0,015 ^a 4+ 0,016	N 3- 0,148 ^a 3+ 0,016 5+ 0,013	O 2- 0,140	F 1- 0,133	Ne
3	Na 1+ 0,102	Mg 2+ 0,072		Al 3+ 0,039 ^a 3+ 0,053	Si 4+ 0,026 ^a 4+ 0,040	P 3+ 0,045 5+ 0,017 ^a 5+ 0,035	S 2- 0,184 4+ 0,037 6+ 0,012	Cl 1- 0,181 5+ 0,012 7+ 0,020	Ar
4	K 1+ 0,138	Ca 2+ 0,100	Zn 2+ 0,075	Ga 3+ 0,047 ^a 3+ 0,062	Ge 4+ 0,040 ^a 4+ 0,0540	As 3+ 0,058 5+ 0,0335 ^a 5+ 0,050	Se 2- 0,198 4+ 0,050 6+ 0,029	Br 1- 0,196 7+ 0,026	Kr
5	Rb 1+ 0,149	Sr 2+ 0,113	Cd 2+ 0,095	In 3+ 0,080	Sn 2+ 0,093 4+ 0,069	Sb 3+ 0,076 5+ 0,061	Te 2- 0,221 4+ 0,070 6+ 0,056	I 1- 0,220 5+ 0,062 7+ 0,050	Xe
6	Cs 1+ 0,170	Ba 2+ 0,136	Hg 1+ 0,97 2+ 1,02	Tl 1+ 0,150 3+ 0,0885	Pd 2+ 0,118	Bi 3+ 0,102 5+ 0,074	Po 6+ 0,067	At 7+ 0,062	Rn
7	Fr 1+ 0,180	Ra 2+ 0,143							

	III A	IV A	V A	VI A	VII A	VIII			I B
4	Sc 3+ 0,0745	Ti 3+ 0,067 4+ 0,0605	V 2+ 0,079 3+ 0,0640 5+ 0,0540	Cr 2+ 0,082 3+ 0,0615 6+ 0,030 ^a	Mn 2+ 0,083 3+ 0,0645 4+ 0,0540	Fe 2+ 0,0780 3+ 0,0645	Co 2+ 0,0745 3+ 0,061	Ni 2+ 0,069	Cu 1+ 0,096 ^a 2+ 0,073
5	Y 3+ 0,090	Zr 4+ 0,072	Nb 5+ 0,064	Mo 4+ 0,065 6+ 0,060	Tc 4+ 0,064	Ru 3+ 0,068 4+ 0,062	Rh 3+ 0,0665 4+ 0,0615	Pb 2+ 0,086 ⁶ 3+ 0,062	Ag 1+ 0,115
6	La 3+ 0,104	Hf 4+ 0,071	Ta 5+ 0,064	W 4+ 0,065 6+ 0,060	Re 4+ 0,063	Os 4+ 0,063	Ir 4+ 0,063	Pt 2+ 0,080 4+ 0,063	Au 1+ 0,137
7	Ac 3+ 0,118								

Лантаноиды	Ce 3+ 0,101 4+ 0,080	Pr 3+ 0,0997	Nd 3+ 0,0983	Pm 3+ 0,097	Sm 3+ 0,0958	Eu 2+ 0,117 3+ 0,0947	Gd 3+ 0,093	Tb 3+ 0,0923	Dy 3+ 0,092	Ho 3+ 0,0901	Er 3+ 0,089	Tm 3+ 0,088	Yb 2+ 0,093 3+ 0,0868	Lu 3+ 0,0861
Актиноиды	Th 4+ 0,10	Pa 5+ 0,098	U 4+ 0,097 6+ 0,073	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

^a Координационное число 4

⁶ Плоская структура, координационное число 4

^b Координационное число 3

Соотношения ионных радиусов для различных полиэдров

КЧ	Тип полиэдра	r./r.
12	кубооктаэдр	1,000
8	куб	0,732
6	октаэдр	0,414
4	тетраэдр	0,215

Критерий Магнуса—Гольдшмидта работает примерно в 50% случаев. Он переоценивает распространенность структурного типа CsCl (КЧ=8) и недооценивает распространенность структуры NaCl (КЧ=6).

Правильно выражаемая с его помощью тенденция роста КЧ с ростом катионного

радиуса связана на деле не столько с геометрией, сколько с усилением электростатического взаимодействия катион—ближайшие анионы.

Правило 2 (правило электростатической валентности). Сумма валентных усилий, сходящихся на анионе, равна абсолютной величине его заряда (валентности).

Валентным усилием s называют отношение заряда катиона к его КЧ; так, в кристалле $A^{a+}B^{e-}$ с катионом, имеющим КЧ = n , правило электростатической валентности выражается соотношением

$$\sum_i s = \sum_i \frac{a}{n} = b, \quad (3.5)$$

в котором суммирование ведется по всем катионам, окружающим данный анион. Смысл правила — сохранение локальной электронейтральности кристаллической структуры. Правило удовлетворительно выполняется для простых и сложных ионных кристаллов с неискаженными полиэдрами. Так, в $CaTiO_3$ со структурой перовскита (см. ниже) КЧ(Ca^{2+}) = 12 и $s(Ca^{2+}) = 1/6$; КЧ(Ti^{4+}) = 6 и $s(Ti^{4+}) = 2/3$; в окружении каждого аниона O^{2-} находится 4 Ca^{2+} и 2 Ti^{4+} , следовательно, $\sum s = 4 \cdot (1/6) + 2 \cdot (2/3) = 2$, т.е. валентности O^{2-} .

Правило 3. Устойчивость ионных кристаллов уменьшается в следующей последовательности типов соединения полиэдров в структуре:

общая вершина > общее ребро > общая грань.

Правило 4. В сложном кристалле (не менее двух различных катионов) катион с большим зарядом и меньшим КЧ стремится соединить свой полиэдр с другими через вершины.

Правила 3 и 4 минимизируют энергию катион-катионного отталкивания, возрастающего из-за сближения катионов при появлении общих ребер и граней в координационных полиэдрах. В

CaTiO_3 со структурой перовскита Ca^{2+} находится в кубооктаэдрах ($\text{КЧ}=12$), связанных общими гранями, ион с большим зарядом — Ti^{4+} размещен в октаэдрах ($\text{КЧ}=6$), соединенных через вершины.

Правило 5 (правило экономичности, или парсимонии). Каждый химический элемент стремится занять в структуре единственный тип полиэдра.

Зная КЧ ионов в $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (структура граната, $\text{КЧ}(\text{Ca}^{2+}) = 8$, $\text{КЧ}(\text{Al}^{3+}) = 6$, $\text{КЧ}(\text{Si}^{4+}) = 4$) и полагая, согласно правилу 5, единственный вариант схождения валентных усилий катионов на кислороде (тогда в ближайшем окружении кислорода находится два Ca , один Al и один Si , т.е. $2 = 1/4 + 1/4 + 1/2 + 1$), можно «предсказать» структуру граната как набор из имеющих общую вершину пары додекаэдров, октаэдра и тетраэдра. Октаэдры и додекаэдры имеют общие ребра, а тетраэдры расположены таким способом, что никогда не имеют общей вершины. Тем не менее существует и большое число исключений из правила парсимонии.

Отступление от правил Полинга означает, что химическая связь в соединении не может трактоваться как существенно ионная. Это может быть вызвано особенностями электронного строения (так, сложное строение PbO вызвано стереохимической активностью неподеленной пары электронов атома Pb , что может быть понято в рамках метода Гиллеспи) или возникновением направленной связи в кристалле (соединение октаэдров гранями в структуре NiAs означает возникновение непрерывной цепочки связей $\text{Ni}-\text{Ni}$). Кроме того, представление иона в виде твердого заряженного шара не соответствует действительности. Электронные оболочки ионов способны деформироваться под действием внешнего электрического поля. Это явление называется *поляризацией*. В кристаллической решетке каждый ион является одновременно источником поляризующего действия и объектом действия электрического поля соседей, вызывающих деформацию электронных оболочек данного иона. Поляризация ионов в кристалле подчиняется *правилам Фаянса*: 1) поляризующее действие катиона тем больше, чем больше его эффективный заряд и меньше радиус; 2) поляризуемость аниона тем больше, чем больше его заряд и радиус; 3) незавершенная валентная оболочка усиливает поляризующее действие. В большинстве кристаллов основным источником поляризующего действия являются катионы, а объектом, испытывающим наибольшую деформацию — анионы. Поляризация ионов в кристалле приводит к ослаблению ионности связи и, как следствие, появлению структурных особенностей, не укладывающихся в рамки правил Полинга. Например, усиление поляризации ионов в ряду соеди-

Таблица 3.8

Зависимость между основными типами структур ионных кристаллов и структур с плотнейшей упаковкой

Относительный состав	Тип структуры	Название минерала	Координационное число	Основная структура	Положение катиона (аниона)
1:1	NaCl	каменная соль	6:6	анион, плотнейшая кубическая упаковка	все о
	CuCl	цинковая обманка	4:4	то же	1/2 т
	ZnO	вюрцит	4:4	анион, плотнейшая гексагональная упаковка	1/2 т
	NiAs	—	6:6	то же	все о
1:2 или 2:1	CaF ₂	флюорит	8:4	катион, плотнейшая кубическая упаковка	все т
	TiO ₂	рутил	6:3	катион, модифицированная объемноцентрированная упаковка	о
	CdI ₂	—	6:3	анион, плотнейшая кубическая упаковка	1/2 о слоями
	CdCl ₂	—	6:3	анион, плотнейшая гексагональная упаковка	1/2о слоями
2:3	Al ₂ O ₃	α-оксид алюминия	6:4	то же	2/3 о
1:2:3	MgAl ₂ O ₄	шпинель		анион, плотнейшая кубическая упаковка	1/8 т 1/2 о
	FeTiO ₃	ильменит		анион, плотная гексагональная упаковка	2/3 о
1:1:3	CaTiO ₃	перовскит		плотнейшая кубическая упаковка О и Са	1/4 о (Ti)

Примечание: о — октаэдрические, т — тетраэдрические пустоты.

нений $\text{CaF}_2\text{—HgI}_2\text{—SiS}_2$ (поляризующее действие $\text{Si}^{4+} \gg \text{Hg}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$, поляризуемость $\text{S}^{2-} > \text{I}^- \gg \text{F}^-$) приводит к изменению геометрии соединения полиэдров от их трехмерного связывания в CaF_2 , через двухмерные сетки в иодиде ртути, к линейным цепочкам в сульфиде кремния (т.е. фактически ковалентному соединению, подчиняющемуся правилу Музера—Пирсона).

Рассмотрим основные типы структур ионных кристаллов (табл. 3.8). Традиционное описание структур в терминах ПУ предполагает указание на то, какие именно ионы слагают плотнейшую упаковку, а какие находятся в пустотах определенного типа (см. первое правило Полинга). Академик Н.В. Белов в своей знаменитой «Синей книге» («Структура ионных и ковалентных кристаллов», 1947) показал, что различия между отдельными видами структур определяются типом упаковки, сортом и числом заселенных катионами пустот, а также законом (узором), по которому происходит отбор между заселяемыми и незаселяемыми пустотами. Полиэдрический метод описания структур по Полингу был обобщен им на соединения, в которых анионная подрешетка не является плотноупакованной.

Класс структур типа МХ. Заряды катионов и анионов одинаковы. Большинство соединений образовано взаимодействием непереходных элементов подгрупп IA—VIIВ, IIA—VIВ. Для переходных элементов большинство соединений образовано двухзарядными ионами четвертого периода и элементами группы VIВ. Основные типы структур представлены на рис. 3.9. Их всего пять: типа NaCl, CsCl, сфалерита, вюртцита и NiAs. Образование соединений с указанными структурами невозможно объяснить только на основании лишь размерного критерия Магнуса—Гольдшмидта. Расположение соединений на плоскости диаграммы Музера—Пирсона в координатах «среднее главное квантовое число $n=(n_M + n_X)/2$ (мера направленности атомных орбиталей, участвующих в образовании связей) — разность электроотрицательностей М и Х, $\Delta\chi$ (мера полярности связи)», позволяет ограничить поля существования отдельных структурных типов (рис.3.11). Как видно на рис. 3.11, с увеличением ионности связи М—Х структуры выстраиваются в следующий ряд: сфалерит—вюртцит—NaCl—CsCl. Соединения со структурой NaCl очень распространены, соединения со структурой типа CsCl сравнительно немногочисленны. Структуры типа сфалерита и вюртцита близки и отличаются только поворотом на 60° тетраэдра, образованного катионами, относительно тетраэдра, образованного анионами. Последние структуры характерны для соединений элементов подгрупп IB—VIIВ;

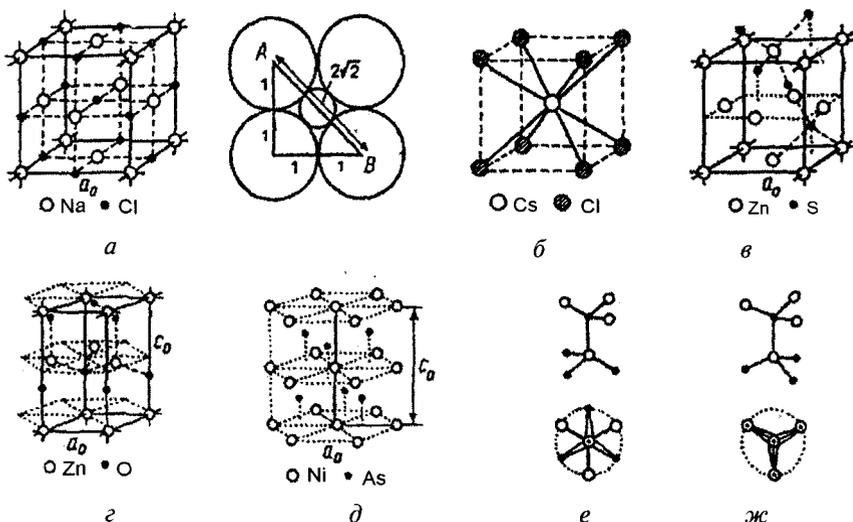


Рис. 3.9. Основные типы ионных кристаллов состава 1:1:

а) кристаллическая структура NaCl и его модель с упаковкой шаров; б) тип CsCl; в) тип ZnS; г) тип ZnO; д) тип NiAs; е), ж) элемент решетки и его проекция для структур типа CuCl и ZnO соответственно

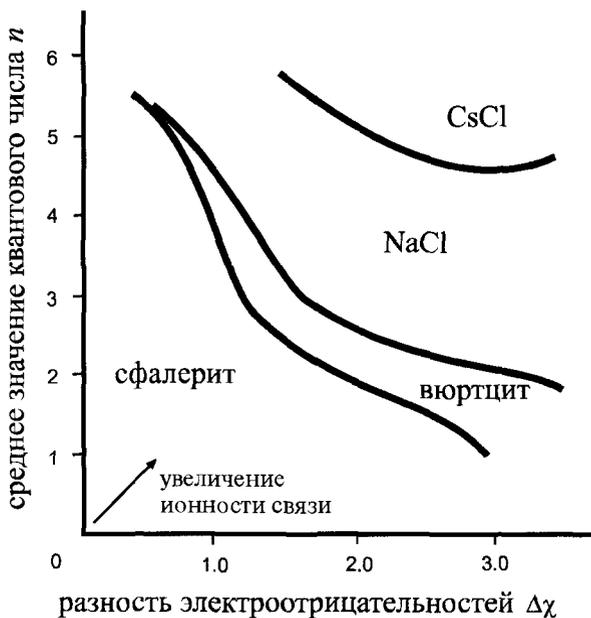


Рис. 3.10. Диаграмма Музера—Пирсона для соединений MX

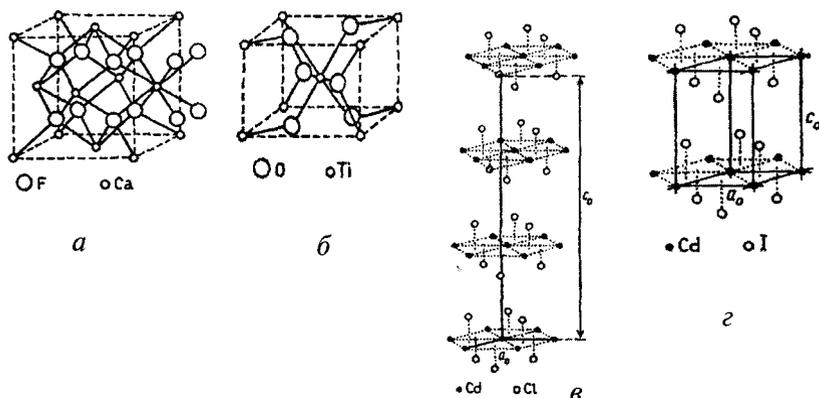


Рис. 3.11. Основные типы ионных кристаллов состава 1:2 (2:1):
 а — тип CaF_2 ; б — тип TiO_2 ; в — тип CdCl_2 ; г — тип CdI_2

IIA (Be, Mg)—VIB; IIB—VIB и IIIB—VB. Для соединений переходных элементов с электронными конфигурациями d^0 и d^{10} подобные структуры не характерны. Тип структур NiAs встречается только у соединений переходных элементов, и связи, образующиеся в кристаллах, далеки от истинно ионных. К этой группе принадлежат многие интерметаллиды. Подобные структуры образуются двухзарядными катионами элементов четвертого периода и подгруппы VIB (за исключением оксидов), а также трехзарядными катионами тех же элементов подгруппы VB (за исключением нитридов).

Класс структур типа MX_2 . Основные структуры этого класса относятся к типам CaF_2 , TiO_2 , CdI_2 и CdCl_2 (табл. 3.8). Эти структуры изображены на рис. 3.12. В структурах типа CaF_2 отношение радиусов r_+/r_- велико, а у структур типа TiO_2 — мало, но все они являются типичными ионными кристаллами. Структуры типа CdCl_2 и CdI_2 имеют сходную слоистую структуру и отличаются только расположением слоев.

Структуры типа CaF_2 характерны для фторидов многих катионов, а также для SrCl_2 , BaCl_2 и оксидов четырехзарядных катионов (Ce, Pr, Th, U). У этих кристаллов правило отношения радиусов $r_+/r_- > 0,7$, применимое и для катионов с координационным числом 8 гранецентрированной кубической решетки, почти всегда выполняется. Соединения элементов подгруппы VIB с щелочными металлами относятся к инвертированной структуре типа CaF_2 .

К соединениям типа TiO_2 принадлежат фториды двухзарядных ионов переходных элементов и оксиды четырехзарядных ионов.

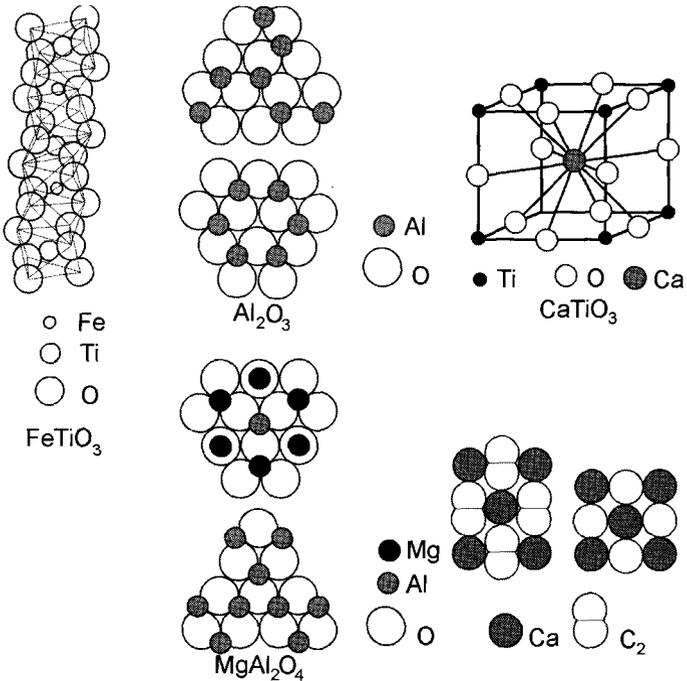


Рис. 3.12. Различные кристаллические структуры типа сложных оксидов (и типа CaC₂):

а) тип FeTiO₃; б) тип Al₂O₃; в) тип CaTiO₃; г) тип MgAl₂O₄; д) тип CaC₂

Соединений непереходных элементов, относящихся к этому типу, немного (MgF₂, ZnF₂, SnF₂, CaCl₂, CaBr₂). Правило отношения радиусов $0,7 > r_+/r_- > 0,4$ почти всегда выполняется, а вокруг данного катиона реализуется конфигурация правильного октаэдра.

Структуры типа CdCl₂ и CdI₂ характерны для большинства галогенидов (кроме фторидов) двухзарядных катионов (Mg, Cd, Ti, Mn, Fe, Ni) и халькогенидов (но не оксидов) некоторых четырехзарядных катионов. Структура типа CdCl₂ в основном характерна для соединений с небольшими анионами (хлориды), а структура типа CdI₂ — для соединений с большими анионами (иодиды и халькогениды).

Класс структур типа M₂X₃ и MM'X₃. К структурам типа M₂X₃ помимо α-Al₂O₃ (корунд) относятся оксиды редкоземельных элементов типа Sc₂O₃ и La₂O₃, а также разнообразные структуры с низкой симметрией, например слоистые кристаллы типа антимонита Sb₂S₃, кубические и гексагональные кристаллы типа Ga₂S₃. У структур типа ильменита FeTiO₃ и у корунда ионы металла локализова-

ны в октаэдрических пустотах решетки O^{2-} с гексагональной плотной упаковкой (рис. 3.12). В структуре Al_2O_3 между двумя слоями ионов кислорода $2/3$ октаэдрических пустот заняты ионами Al^{3+} и $1/3$ не занята, а в структуре типа $FeTiO_3$ (общая формула $MM'O_3$) слои между ионами O^{2-} поочередно заняты катионами M и M' . Сумма зарядов M и M' обычно равна шести, и необходимым условием образования структуры является близость значений ионных радиусов $r_M \approx r_{M'}$. Такая тенденция понятна, если учесть слоистое расположение M и M' . Искажение кристаллической решетки, приводящее к смене структурного типа соединения $MM'X_3$ при увеличении различий в радиусах катионов, характеризуют при помощи толерантного фактора Гольдшмидта

$$t = \frac{r_M + r_O}{\sqrt{2}(r_{M'} + r_O)}. \quad (3.6)$$

Формула толерантного фактора построена так, что для структуры идеального кубического перовскита (тип $CaTiO_3$, рис.3.12, θ) $t = 1$. В структуре перовскита катион $M(Ca)$ находится в центре кислородных кубооктаэдров ($KЧ=12$), а катион $M'(Ti)$ имеет октаэдрическое окружение ($KЧ=6$). Такой структурный мотив с небольшими искажениями реализуется в диапазоне $0,8 < t < 1$. В литературе описано свыше 1000 перовскитоподобных веществ (помимо сложных оксидов сюда входят также фториды и халькогениды), для большинства которых характерна искаженная структура перовскита. Взаимосвязь структур и значений толерантного фактора иллюстрирует табл.3.9. Видно, что возрастание толерант-

Таблица 3.9

Структурные типы соединений $MM'O_3$ и значения их факторов толерантности t

Соединение	t	Структурный тип, $KЧ(M): KЧ(M')$
$FeTiO_3$ $MnTiO_3$	0,78 0,80	ильменит 6:6
$CaTiO_3$ $BaTiO_3$	0,86 0,99	перовскит 12:6
$MgCO_3$ $CaCO_3$	1,20 1,35	кальцит 6:3
$SrCO_3$ $BaCO_3$	1,47 1,56	арагонит 9:3
$RbNO_3$ $CsNO_3$	1,65 1,75	$RbNO_3$ 12:3

Таблица 3.10

Катионы и анионы, образующие ионные структуры типа шпинели

Тип	Ион (заряд)	M	M'	X
A	M ^{II} M ^{III}	Mg, Ca, Zn, Cd, Hg, Sn, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu	Al, Ga, In, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Rh	O, S, Se, Te
B	M ^{IV} M ^{II}	Ge, Sn, Pb, Ti, V, Mo	Mg, Zn, Mn, Fe, Co, Ni, Cu	O, S
C	M ^{VI} M ^I	Mo, W	Li, Na, Ag	O

ного фактора приводит к смене структурных типов (морфотропии) в ряду «ильменит—перовскит—кальцит—арагонит—RbNO₃».

Класс структур типа шпинели. Такой тип структуры имеют сложные ионные соединения, многие из которых ферромагнитны. При общей формуле MM'_2X_4 , где X = O²⁻ и S²⁻, они включают три комбинации зарядов катионов: M²⁺ - M³⁺ (А-тип), M⁴⁺ - M²⁺ (В-тип) и M⁶⁺ - M⁺ (С-тип), причем анионы образуют плотнейшую кубическую упаковку, в которой катионы М занимают 1/8 всех тетраэдрических пустот, а катионы типа М' - 1/2 всех октаэдрических пустот анионной ПУ. Такие шпинели называют *нормальными*. Соединения типа M'[MM']X₄, в которых половина катионов М' занимает 1/8 всех тетраэдрических пустот, а другая половина катионов М' и все катионы М - 1/2 всех октаэдрических пустот, называют *обращенными* шпинелями. Помимо нормальных и обращенных шпинелей существуют *смешанные*, занимающие промежуточное положение. В табл. 3.10 представлены основные соединения типа шпинели.

3.2.3. Комплексные (координационные) соединения

Обширную группу твердых химических соединений составляют координационные соединения или комплексы, в структуре которых можно выделить устойчивую группировку, состоящую из центральной частицы (атома или иона), называемой комплексообразователем, и окружающих его неметаллических атомов — лигандов, образующих координационную сферу центрального атома (иона)¹. Ионы, находящиеся за пределами координационной

¹ Хотя комплексные соединения известны химикам более двух столетий, причина их образования долгое время оставалась загадкой. Первый шаг в этом направлении был сделан швейцарским химиком А. Вернером, который в 1893 г. предло-

сферы, образуют внешнюю сферу комплекса. Например, в соединении $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ комплексообразователь — ион Co^{2+} , лиганды — четыре молекулы NH_3 и два иона Cl^- , внутренняя сфера выделена, как обычно, квадратными скобками, а во внешней сфере находится один ион Cl^- .

Явление комплексообразования исключительно распространено, но особенно оно характерно для ионов переходных металлов, таких как Cr, Fe, Co, Ni, Cu. В качестве лигандов чаще всего выступают ионы галогенов, CN^- , CNS^- , NO_2^- , OH^- , SO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CO_3^{2-} и нейтральные молекулы H_2O , NH_3 , N_2H_4 (гидразин), $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (пиридин), $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (этилендиамин). Многообразие комплексных соединений затрудняет их классификацию. Как указывалось выше, в роли комплексообразователя выступают любые химические элементы, однако наиболее распространены металлические комплексы.

По составу координационной сферы можно выделить несколько наиболее распространенных классов комплексных соединений:

- 1) *катионные комплексы*: аквакомплексы типа $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ (лиганды — нейтральные молекулы воды); аммиакаты типа $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ (лиганды — молекулы аммиака);
- 2) *анионные комплексы*: ацидокомплексы типа $\text{K}_3[\text{AlF}_6]$ или $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ (лиганды — кислотные остатки кислородных или бескислородных кислот, формально к ним могут быть отнесены соли кислородосодержащих кислот, например KMnO_4); гидроксосоли типа $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ (лиганды — гидроксильные группы);
- 3) *нейтральные комплексы*, в которых отсутствует внешняя сфера типа $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$; карбонилы металлов, например, $\text{Fe}(\text{CO})_5$; элементоорганические соединения типа ферроцена — $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$;
- 4) *полиядерные комплексы* типа изо- и гетерополикислот — продуктов поликонденсации высших оксокислот некоторых переходных металлов, например известный додекамолибдо-

жил теорию, получившую название координационной теории Вернера. В соответствии с этой теорией атомы большинства химических элементов наряду с обычной валентностью, названной главной, проявляют *побочную валентность*. Побочная валентность характеризуется максимальным числом атомов, ионов или молекул, присоединенных непосредственно к центральному атому. При этом атомы каждого элемента стремятся насытить как главную, так и побочную валентности. Теория Вернера объяснила строение многих комплексных соединений, например образуемых хлоридом хрома (III) с аммиаком, однако не в состоянии была объяснить целый ряд их физических свойств, например оптических и магнитных.

фосфат аммония $(\text{NH}_4)_3[\text{P}(\text{Mo}_{12}\text{O}_{40})]$, содержащий анион Кеггина $\text{Y}(\text{X}_3\text{O}_{10})_4^{n-}$ (Y — большинство переходных металлов и некоторые *p*-элементы, X — V, Nb, Ta, Mo, W), а также другие соединения.

Важнейшей характеристикой любого комплексного соединения является *координационное число* (КЧ), показывающее число связей центрального атома с лигандами. Наиболее характерно образование комплексов с координационным числом, равным 6, причем чаще всего такие комплексы имеют октаэдрическое строение. Например, в комплексном ионе $[\text{AlF}_6]^{3-}$ (этот анион содержится в минерале криолите Na_3AlF_6) ион алюминия можно представить себе расположенным в центре октаэдра, вершины которого заняты ионами F^- (рис. 3.13). Октаэдрическое строение комплексов с координационным числом, равным 6, не очевидно. Симметричное расположение шести лигандов на равном расстоянии от центрального атома можно представить не только в вершинах октаэдра, но также и трехгранной призмы.

Уместно отметить, что не всегда координационное число центрального атома равно 6. Весьма распространено образование комплексов с координационным числом 4, причем в этом случае комплекс может иметь как форму тетраэдра, так и квадрата. В комплексном ионе $[\text{AlBr}_4]^-$, образующемся в качестве промежуточного продукта взаимодействия органических молекул с AlBr_3 , используемым в роли катализатора, ионы Br^- расположены в вершинах правильного тетраэдра, центр которого занят ионом Al (см. рис. 3.14). Вместе с тем комплексный ион $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ имеет конфигурацию плоского квадрата.

В общем случае известны комплексы с координационным числом от 2 до 8, причем один и тот же комплексообразователь в зависимости от степени окисления и природы лигандов, составляющих координационную сферу, может иметь различные координационные числа. При переходе к комплексообразователям и лигандам, обладающим более высокой поляризующей способностью и поляризуемостью

электронных оболочек, наблюдается тенденция к снижению координационного

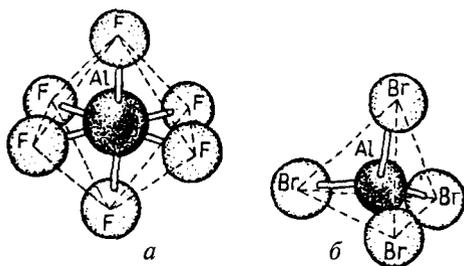


Рис. 3.13. Строение комплексных ионов:

- а) октаэдрического $[\text{AlF}_6]^{3-}$
 б) тетраэдрического $[\text{AlBr}_4]^-$

числа. Для координационных чисел установлены следующие эмпирические закономерности:

- 1) для *непереходных элементов* — с увеличением ионного радиуса координационное число возрастает. Например, для четырехзарядных ионов элементов подгруппы IVB: у углерода — 4 небольших лиганда, у кремния и германия — почти всегда 4 и редко 6 лигандов, у олова — 4 и 6, но в ряде случаев 7 и 8 лигандов;
- 2) для *переходных элементов* — с уменьшением числа d-электронов координационное число увеличивается. Например, у Zr(IV), с электронной конфигурацией d^0 — 8 лигандов, у Mo(IV) d^2 — 8 лигандов, у Rh(III) d^6 — 6 лигандов, у Pd(II) d^8 — 4 лиганда, у Ag(I) d^{10} — 2 лиганда.

Комплексы с лигандами одинакового типа обладают симметрией, приведенной в табл. 3.11, но при наличии двух или более типов лигандов и в случае образования циклической структуры при связывании *многодентантных лигандов* (т.е. лигандов, занимающих несколько мест в координационной сфере) симметрия понижается. Например, если один из лигандов L в комплексе $[ML_6]$, имеющем симметрию O_h , заменить на L', то симметрия $[ML_5L']$ станет C_{4v} . *Транс*-форма дизамещенного комплекса $[ML_4L'_2]$ имеет симметрию D_{4h} , а *цис*-форма — C_{2v} . Комплекс $[M(LL)_3]$ с бидентантными лигандами LL обладает симметрией C_3 и может образовывать оптические изомеры. У плоского четырехкоординационного комплекса с симметрией D_{4h} *транс*-форма $[ML_2L'_2]$ имеет симметрию D_{2h} , а *цис*-форма — C_{2v} . Таким образом, симметрия изменяется в зависимости от природы лигандов.

Для описания природы химической связи в комплексных соединениях в настоящее время применяют три метода: метод валентных связей (ВС), теорию кристаллического поля (ТКП) и теорию поля лигандов — вариант МО ЛКАО.

В основе метода ВС (впервые применен к комплексным соединениям Л. Полингом) лежит предположение, что *ковалентная* связь между комплексообразователем и лигандом имеет донорно-акцепторный характер, причем донором электронной пары выступает лиганд. Считают, что все свободные орбитали комплексообразователя, принимающие участие в образовании связи с лигандами, одинаковы по энергии и по форме независимо от исходного состояния. Отсюда следует, что такие орбитали являются гибридованными, причем тип гибридизации определяет строение комплексного иона (табл. 3.11). К числу важнейших достижений

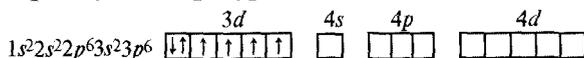
Таблица 3.11

Структура комплексов и типичные примеры

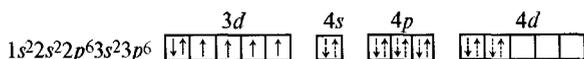
Координационное число	Форма	Симметрия	Центральные ионы	Примеры
2	линейная	C_{∞}	Ag(I), Hg(II)	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
4	правильный тетраэдр	T_d	Fe(III), Co(II), Ni(0), Cu(I), Sn(IV)	$[\text{FeCl}_4]^-$
	плоский квадрат	D_{4h}	Ni(II), Pd(II), Pt(II), Rh(I), Ir(I), Au(III)	
5	четырёхугольная пирамида	C_{4v}	V(IV), Ni(II), Sn(II), Cd(II)	$[\text{VO}(\text{NCS})_4]^{2-}$
	тригональная бипирамида	D_{3h}	Co(I), Ni(II), Fe(0)	$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$
6	правильный октаэдр	O_h	Ti(III), V(II), Cr(III), Mn(II), Mn(III), Fe(II), Fe(III), Co(II), Co(III), Ni(II), Zr(IV), Mo(III), Ru(II), Rh(III), Pd(IV), Hf(IV), Os(II), Ir(II), Pt(IV), Cu(II)*, Zn(II), Cd(II), Al(III), Ga(III), In(III)	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{RhCl}_6]^{3-}$, $[\text{IrBr}_6]^{3-}$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
7	икосаэдр	C_2	Mo(IV)	$[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$
	антипризма	C_4	Zr(IV)	$[\text{ZrF}_8]^{4-}$

* Комплексы Cu(II) имеют форму искаженного октаэдра: четыре лиганда находятся в плоскости центрального иона металла, а два других — на перпендикулярной к ней оси снизу и сверху от плоскости.

метода ВС относится осознание того факта, что в образовании ковалентной связи комплексообразователь—лиганд могут принимать участие как внутренние, так и внешние d -электроны. Это приводит к делению комплексов на *низкоспиновые* и *высокоспиновые* и объяснению их диа- и парамагнетизма, кинетической устойчивости к замещению лигандов. Покажем это на примере двух комплексных ионов $[\text{FeF}_6]^{4-}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ с одинаковым центральным ионом Fe^{2+} . Напомним, что изолированный ион Fe^{2+} имеет следующую электронную конфигурацию:



При образовании комплексного иона $[\text{FeF}_6]^{4-}$ $3d$ -орбитали иона железа, заполненные электронами, остаются без изменений. Электронные пары шести ионов фтора занимают свободные орбитали, полученные гибридизацией одной $4s$ -, трех $4p$ - и двух $4d$ -орбиталей иона Fe^{2+} (sp^3d^2 -гибридизация):

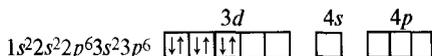


Получаемый *высокоспиновый* комплексный ион характеризуется наличием четырех неспаренных электронов и, как следствие, обладает магнитным моментом (в магнетонах Бора, μ_B):

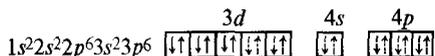
$$M = \sqrt{n(n+2)} = \sqrt{4(4+2)} = 2\sqrt{6}, \quad (3.7)$$

где n – число неспаренных электронов ($n=4$ для данного примера).

Совсем иная картина наблюдается при образовании комплекса $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Здесь под влиянием лигандов происходит спаривание $3d$ -электронов иона Fe^{2+} с образованием двух свободных $3d$ -орбиталей:



Молекулярные σ -орбитали лигандов перекрываются с гибридными орбиталями центрального иона, образованными двумя $3d$ -, одной $4s$ - и тремя $4p$ -свободными орбиталями иона Fe^{2+} (d^2sp^3 -гибридизация). Возникающий *низкоспиновый* комплексный ион диамагнитен ($M=0$), так как он не содержит неспаренных электронов:



Приведенное выше традиционное качественное описание соединений в рамках метода ВС достаточно наглядно, но, к сожалению, не позволяет объяснить оптические свойства и термодинамику комплексов. Более эффективной в этом смысле оказалась теория кристаллического поля, которая полагает, что связь между комплексообразователем и лигандами является чисто ионной (Бете, 1929; Ван-Флек, 1932).

Основная идея ТКП состоит в признании энергетической неравноценности несвязывающих орбиталей комплексообразователя, возникающей под влиянием электростатического поля лигандов. Для иллюстрации рассмотрим образование комплекса $[\text{TiF}_6]^{2-}$ из ионов Ti^{4+} и F^- , первоначально бесконечно удаленных друг от друга. Для свободного иона Ti^{4+} , изолированного в пространстве, электронная конфигурация выражается формулой $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^0$ и все d -орбитали свободны; они вырожденные, т.е. энергетически равноценны. Если поместить Ti^{4+} в идеально сферическое окружение, состоящее из шести анионов F^- (что является, конечно, гипотетической ситуацией), то единственным результатом такого процесса будет увеличение энергии $3d$ -орбиталей. Если же размес-

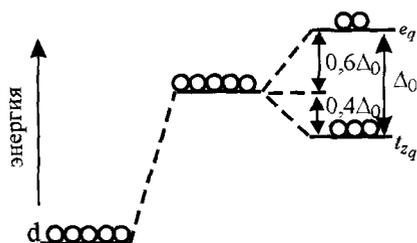


Рис. 3.14. Расщепление 3d-уровней иона Ti^{4+} в кристаллическом поле октаэдрической симметрии

тять шесть ионов F^- в вершинах правильного октаэдра, как это и имеет место в ионе $[TiF_6]^{2-}$, то пятикратно вырожденный d -подуровень расщепится на два неэквивалентных набора орбиталей (рис.3.14). Один из них включает исходные d_{xy} , d_{yz} и d_{xz} орбитали и расположен по энергии ниже состояния иона в сферическом поле лигандов, его обозначают как t_{2g} (этот символ несет следующую информацию: t – трехкратно вырожденный уровень, подстрочный символ g – центральносимметричное расположение лигандов). Другой, имеющий более высокую энергию, составлен из $d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2} орбиталей; его обозначают e_g (двухкратно вырожденный, симметричный). Такое расположение орбиталей в кристаллическом поле лигандов вызвано сильным отталкиванием $d_{x^2-y^2}$, орбиталей центрального атома и p_x (в общем случае y_x) орбиталей лигандов; все вышеперечисленные орбитали вытянуты вдоль основных координатных осей Ox , Oy и Oz . Разность энергий $\Delta_0 = E(e_g) - E(t_{2g})$ называют энергией расщепления в октаэдрическом кристаллическом поле, причем $E(t_{2g}) = -2/5 \Delta_0$, а $E(e_g) = 3/5 \Delta_0$. Значение Δ обычно определяют спектроскопическим путем и измеряют в $см^{-1}$. Наблюдаемые значения расщепления зависят от природы лигандов, от природы металла и степени окисления. Влияние лигандов обычно представляют в виде *спектрохимического ряда*, в котором лиганды расположены в порядке увеличения силы кристаллического поля, т.е. возрастания Δ : $I^- < Br^- < SCN^- < Cl^- < NO_3^- < F^- < OH^- < HCOO^- < C_2O_4^{2-} < H_2O < ЭДТА^{4-} < NH_3 < NH_2CH_2 < CH_2 < NH_2 < NO_2 < CN^- < NO < CO$.

Если в октаэдрическом комплексе металлический ион имеет только один электрон (например, в комплексе $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ электронная конфигурация Ti^{3+} соответствует $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1$), то этот d -электрон должен занять орбиталь с самой низкой энергией. Такой орбиталью является t_{2g} , и попадание на нее электрона сопровождается энергетическим выигрышем $0,4\Delta_0$. Для комплекса $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ величина $0,4\Delta_0$ называется *энергией стабилизации кристаллическим полем* (ЭСКП). Энергию стабилизации кристаллическим полем лигандов для любого октаэдрического комплекса можно рассчитать по уравнению

$$\text{ЭСКП} = - (0,4 n(t_{2g}) - 0,6 n(e_g)) \Delta_0, \quad (3.8)$$

где $n(t_{2g})$ и $n(e_g)$ — число электронов, занимающих t_{2g} - и e_g -орбитали соответственно.

Порядок заполнения орбиталей электронами определяется двумя конкурирующими факторами: во-первых, в кристаллическом поле d -электроны стремятся занять орбитали с низким значением энергии и таким образом избежать, насколько возможно, отталкивающего действия лигандов. Во-вторых, в соответствии с правилом Хунда электроны стремятся остаться неспаренными. Спаривание электронов сопряжено с затратами энергии $P \approx 20\,000\text{ см}^{-1}$ и будет происходить лишь в том случае, если энергия, выигрываемая за счет стабилизации полем лигандов, достаточно велика, чтобы превзойти энергию спаривания электрона ($\Delta > P$, случай *сильного* кристаллического поля; в *слабом* поле $\Delta < P$ и электроны заселяют расщепленный d -подуровень так, чтобы суммарный спин иона был бы максимальным). В табл. 3.12 приведены значения ЭСКП в октаэдрических комплексах как низкоспиновых (сильное поле лигандов), так и высокоспиновых (слабое поле лигандов).

ТКП позволяет объяснить многие свойства соединений переходных металлов. Известно, например, что экспериментально найденная энергия кристаллической решетки соединений переходных металлов ($U_{\text{эксп}}$) выше рассчитанной по циклу Борна—Габера ($U_{\text{расч}}$). Это повышение легко связать с закономерностью из-

Таблица 3.12

Энергия стабилизации кристаллическим полем лигандов

Число электронов в ионах металла	Высокоспиновый комплекс		ЭСКП в Δ_0	Низкоспиновый комплекс		ЭСКП в Δ_0
	t_{2g}	e_g		t_{2g}	e_g	
1	↑ ○ ○	○ ○	0.4			
2	↑ ↑ ○	○ ○	0.8			
3	↑ ↑ ↑	○ ○	1.2			
4	↑ ↑ ↑	↑ ○	0.6	↑ ↑ ↑	○ ○	1.6
5	↑ ↑ ↑	↑ ↑	0.0	↑ ↑ ↑	○ ○	2.0
6	↑ ↑ ↑	↑ ↑	0.4	↑ ↑ ↑	○ ○	2.4
7	↑ ↑ ↑	↑ ↑	0.8	↑ ↑ ↑	↑ ○	1.8
8	↑ ↑ ↑	↑ ↑	1.2			
9	↑ ↑ ↑	↑ ↑	0.6			
10	↑ ↑ ↑	↑ ↑	0.0			

менения энергии стабилизации кристаллическим полем лигандов у различных переходных металлов. Например, у фторидов Fe^{2+} и Ni^{2+} $U_{\text{эксп}} > U_{\text{расч}}$, т.е. ЭСКП > 0 ; у фторидов Mn^{2+} , напротив, $U_{\text{эксп}}$ мало отличается от $U_{\text{расч}}$, так как ЭСКП = 0 (ион Mn^{2+} во фториде имеет конфигурацию $(t_{2g})^3(e_g)^2$).

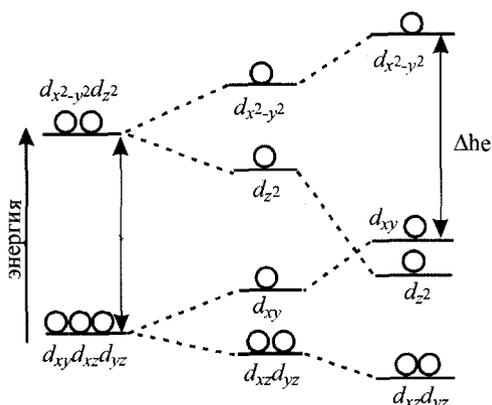
Стереохимия соединений переходных элементов также хорошо объясняется теорией кристаллического поля. Исходя из ТКП можно ожидать, что правильное октаэдрическое строение имеют такие комплексы, в которых d -орбитали иона-комплексобразователя симметрично заполнены по отношению к октаэдрическому полю лигандов, т.е. все 6 лигандов испытывают одинаковое отталкивание. Симметричными конфигурациями являются d^0 , например Ti^{4+} в $[\text{TiF}_6]^{2-}$; d^3 , например Cr^{3+} в $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)]^{3-}$; $(t_{2g})^3(e_g)^2$ (высокоспиновая конфигурация d^5), например Mn^{2+} в $[\text{MnF}_6]^{4-}$ и Fe^{3+} в $[\text{FeF}_6]^{3-}$; $(t_{2g})^6(e_g)^0$ (низкоспиновая конфигурация d^6), например Fe^{2+} в $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ и Co^{3+} в $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$.

У металлических ионов с несимметричным заполнением d -орбиталей по отношению к полю лигандов можно ожидать различной степени отталкивание лигандов и, следовательно, искажение правильной октаэдрической структуры. Этот эффект должен проявляться в следующих конфигурациях: $(t_{2g})^3(e_g)^1$ (высокоспиновая d^4), например Mn^{3+} , Cr^{2+} ; $(t_{2g})^6(e_g)^1$ (низкоспиновая d^7), например Co^{2+} ; d^9 , например Cu^{2+} . Экспериментально установлено, что в соединениях CoF_2 , MnF_3 , CuF_2 наблюдается заметная деформация координационного октаэдра вдоль одной из координатных осей. Искажение симметричных структур, являющееся следствием частичного заполнения электронных энергетических уровней, называется внутренней асимметрией, или *эффектом Яна—Теллера*.

Ионы Ni^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} имеют конфигурацию типа $(t_{2g})^6(e_g)^2$, которая является симметричной по отношению к октаэдрическому полю лигандов. Однако в случае сильного поля более стабильной будет конфигурация, когда оба e_g -электрона переходят на d_{z^2} -орбиталь, энергия которой снижена по отношению к $d_{x^2-y^2}$. В результате образуется сильно искаженная октаэдрическая структура, а во многих случаях происходит полная потеря пары лигандов с образованием конфигурации плоского квадрата. Примеры: CuO , $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, K_2PtCl_4 .

Схема расщепления кристаллическим полем d -орбиталей центрального атома в комплексах с различной симметрией представлена на рис. 3.15. При переходе от правильного октаэдра к плоским квадратным структурам изменение сводится к удалению из ок-

Рис. 3.15. Схема расщепления кристаллическим полем лигандов $3d$ -орбиталей в комплексах с различной симметрией



таэдра каких-либо лигандов, находящихся в трансположении, например расположенных по оси z . В случае тетраэдрического расположения лигандов (рис. 3.16) расщепление d -уровня с точностью до наоборот повторяет вариант

октаэдрического поля: низший по энергии двукратно вырожденный уровень e (подстрочные символы g теперь отсутствуют, т.к. расположение лигандов нецентросимметрично) и разрыхляющий трехкратно вырожденный уровень t_2 . Было обнаружено, что расщепление кристаллическим полем лигандов, образующих тетраэдрическое Δ_t и октаэдрическое Δ_0 окружение, связано соотношением $\Delta_t = 4/9\Delta_0$. Следовательно, эффект кристаллического поля способствует образованию октаэдрических комплексов в большей степени, чем тетраэдрических.

Одной из распространенных кристаллических структур, в которой кристаллизуется огромное число минералов и синтетических соединений, является шпинель. На основе ТКП легко определить, какой тип шпинельной структуры имеет то или другое соединение. В основе расчета лежит определение энергии предпочтения иона к октаэдрическому окружению (разности ЭСКП в октаэдре и тетраэдре для данного иона). Возьмем, к примеру, хромит цинка $ZnCr_2O_4$. Судя по данным табл. 3.13, у иона Zn^{2+} нет предпочтения к определенным узлам решетки, тогда как для иона Cr^{3+} октаэдрическому окружению соответствует больший энергетический выигрыш, чем тетраэдрическому. Таким образом, ион Cr^{3+} занимает октаэдрические узлы, и хромит цинка кристаллизуется в структуре нормальной шпинели. У алюмината цинка $ZnAl_2O_4$ ни один из ионов, входящих в состав соединения, не имеет

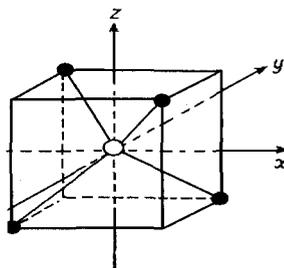


Рис. 3.16. Схема расположения комплексобразователя и лигандов в тетраэдрическом комплексе

Таблица 3.13

Электронная конфигурация различных ионов в поле лигандов при октаэдрическом и тетраэдрическом окружении

Число 3d-электронов	Ионы	Окта-узел	Тетра-узел	Предпочтение к окта-узлу в Δ_0
0	Ca ²⁺ Sc ³⁺ Ti ⁴⁺ V ⁵⁺	$(t_{2g})^0 (e_g)^0$	$(e)^0 (t_2)^0$	0
1	Ti ³⁺	$(t_{2g})^1 (e_g)^0$	$(e)^1 (t_2)^0$	0,1
2	V ³⁺	$(t_{2g})^2 (e_g)^0$	$(e)^2 (t_2)^0$	0,2
3	Cr ³⁺	$(t_{2g})^3 (e_g)^0$	$(e)^2 (t_2)^1$	0,8
	Mn ⁴⁺	$(t_{2g})^3 (e_g)^0$	$(e)^2 (t_2)^1$	0,8
4	Mn ³⁺ Cr ²⁺	$(t_{2g})^3 (e_g)^1$	$(e)^2 (t_2)^2$	0,4
5	Mn ²⁺	$(t_{2g})^3 (e_g)^2$	$(e)^2 (t_2)^3$	0
	Fe ³⁺	$(t_{2g})^3 (e_g)^2$	$(e)^2 (t_2)^3$	0
6	Fe ²⁺	$(t_{2g})^4 (e_g)^2$	$(e)^3 (t_2)^3$	0,1
	Co ³⁺	$(t_{2g})^4 (e_g)^2$	$(e)^3 (t_2)^3$	0,1
7	Co ²⁺	$(t_{2g})^5 (e_g)^2$	$(e)^4 (t_2)^3$	0,2
8	Ni ²⁺	$(t_{2g})^6 (e_g)^2$	$(e)^4 (t_2)^4$	0,8
9	Cu ²⁺	$(t_{2g})^6 (e_g)^3$	$(e)^4 (t_2)^5$	0,4
10	Zn ²⁺ Ga ³⁺ Ce ⁴⁺	$(t_{2g})^6 (e_g)^4$	$(e)^4 (t_2)^6$	0

предпочтения к определенному типу узлов, поэтому структура должна быть *смешанной*. В феррите никеля NiFe₂O₄ (см. табл. 3.13) у иона Fe³⁺ нет предпочтения к определенным узлам решетки, тогда как для иона Ni²⁺ октаэдрическому окружению соответствует больший энергетический выигрыш, чем тетраэдрическому. Следовательно, NiFe₂O₄ имеет структуру *обращенной шпинели*.

Серьезным достоинством ТКП является возможность объяснить парамагнитные свойства комплексов переходных металлов (магнитный момент которых связан с неспаренными электронами на расщепленном в кристаллическом поле *d*-уровне) и их оптические свойства (полосы в спектре поглощения связаны с электронами переходами типа $(t_{2g} \square \rightarrow e_g)$). Однако полное пренебрежение *ковалентным связыванием* центрального иона и лигандов ограничивает возможности ТКП в объяснении 1) порядка следования лигандов в спектрохимическом ряду, 2) строения комплексов с π -связями, 3) деталей магнитных и оптических свойств (например, электронные переходы между комплексообразователем и лигандом, так называемые полосы переноса заряда, чем вызвана фиолетовая окраска иона MnO₄⁻). Парадоксально, но, имея возможность разумно оценить магнитный момент ферромагнитных шпинелей, ТКП не в состоянии объяснить самих причин возникновения ферромагнетиз-

ма в оксидах — коллинеарного расположения магнитных моментов пространственно разделенных катионов.

В этом смысле несомненным шагом вперед является применение теории поля лигандов — варианта МО ЛКАО, позволяющей учесть одновременно и ионный, и ковалентный вклады в образование связи между комплексообразователем и лигандами.

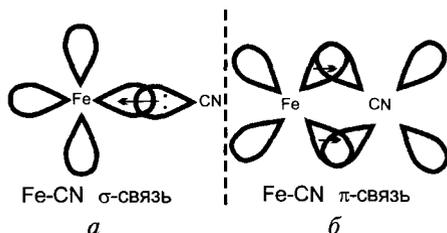


Рис. 3.17. Схема образования σ - и π -связей между комплексообразователем и лигандами иона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$

Согласно теории МО, образование молекул из атомов приводит к возникновению новых молекулярных орбиталей. Форма и энергия этих орбиталей, каждая из которых может содержать максимум два электрона, зависят от характера взаимодействующих орбиталей. Электроны комплексообразователя, которые в кристаллическом поле лигандов распределены между t_{2g} - и e_g -орбиталями, в принципе могут участвовать в образовании σ - и π -связей. Из геометрических соображений следует, что t_{2g} -орбитали в октаэдрическом комплексе могут перекрываться с орбиталями лиганда, образуя π -связь.

Необычайно высокая устойчивость ионов типа $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ обусловлена одновременным образованием σ - и π -связей между комплексообразователем и лигандами, как показано на рис. 3.17. Образование σ -связи в ионе $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ может происходить только за счет электронной пары, переносимой на пустую e_g -орбиталь металлического иона (рис. 3.17, а). Образование же π -связи в комплексе $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ может осуществляться за счет электронной пары, переносимой с заполненной t_{2g} (например, d_{xy}) орбитали металлического иона к лигандам (рис. 3.17, б).

Отдельно следует остановиться на комплексных соединениях с ковалентными связями металл—металл, так называемыми *кластерами* (от англ. *cluster* — рой, скопление). Классическим примером соединения, в котором существует связь М—М, является каломель — Hg_2Cl_2 . При формальном подсчете валентность ртути получают равной единице. Однако в действительности валентность атомов ртути в каломели равна двум, но одна из этих валентностей расходуется на связь металлических атомов друг с другом. Поэтому структура каломели выражается формулой Cl—Hg—Hg—Cl . Длина связи Hg—Hg в каломели составляет 2,5 Е, тогда как минимальное расстояние в металле равно 3,0 Е. В комплексе

$K_3[W_2Cl_9]$ расстояние W—W составляет 2,4 Е, что соответствует двойной связи, в металле же расстояние W—W составляет 2,8 Е. Более сложную структуру демонстрирует соединение $[Mo_6Cl_8]Cl_4$, в котором обнаружен октаэдрический кластер Mo_6 с одинарными связями металл—металл; восемь атомов хлора расположены над гранями октаэдра, будучи связанными с тремя ближайшими атомами молибдена. Комплексные ионы, содержащие кластерные группировки, довольно устойчивы и сохраняются, например, при растворении кристаллов. За счет дополнительного спаривания электронов комплексообразователя при образовании связей металл—металл кластеры обладают низкими значениями магнитных моментов (часто проявляют диамагнитные свойства).

3.2.4. Водородная связь в твердых телах

Наличие в твердых телах атомов водорода, соединенных с атомами сильно электроотрицательных элементов, приводит к возможности образования дополнительной связи, названной водородной. Эта связь обусловлена тем, что смещение электронов от атомов водорода превращает его в частицу с исключительными свойствами. Если эту частицу рассматривать как катион, то она: 1) не имеет электронов и поэтому в отличие от других катионов не отталкивается электронными оболочками других частиц, а испытывает только притяжение; 2) обладает ничтожно малым размером.

Водородная связь проявляется тем сильнее, чем больше электроотрицательность атома-партнера и чем меньше его размеры, поэтому она характерна в первую очередь для соединений фтора, кислорода, в меньшей степени для азота и в еще меньшей степени для соединений хлора и серы. Соответственно изменяется и энергия водородной связи. В общем случае эта энергия зависит от характера атома-партнера, а также окружающих его других атомов. Так, энергия водородной связи H—F равна ~40 кДж/моль, связи H—O — 20 кДж/моль, связи H—N — 10 кДж/моль.

Хотя водородную связь можно считать преимущественно электростатической, она отличается от типичной электростатической связи наличием направленности к атому водорода. Таким образом, водородная связь совмещает свойства как ионной (электростатический характер), так и ковалентной (направленность в пространстве) связи. Последнее обстоятельство приводит к тому, что водородная связь оказывает сильное влияние на кристаллическую структуру, причем характер этого влияния зависит от размерности системы водородных связей. В одномерных структурах, приме-

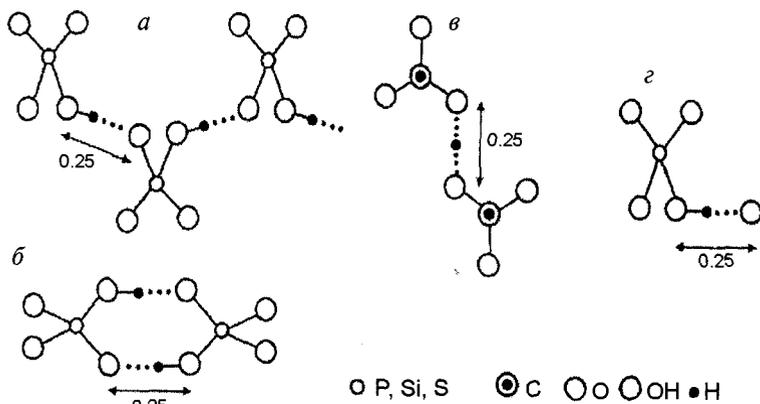


Рис. 3.18. Анионные ассоциаты в кристаллах некоторых кислых солей: а) бесконечная цепь — BaHPO_4 (аналогичные цепи, но с $[\text{CO}_3]^{2-}$ -радикалом известны в NaHCO_3); б) замкнутый димер — KHSO_4 ; в) открытый димер — $\text{Na}_3(\text{CO}_3\text{HCO}_3)_2\text{H}_2\text{O}$; г) смешанный ассоциат — $\text{Ca}_2(\text{HSiO}_4)\text{OH}$

ром которых может служить фторид водорода, образуются бесконечные зигзагообразные цепи с углом $\text{H}-\text{F}-\text{H}$ 120° , причем отдельные цепи связаны силами Ван-дер-Ваальса. Двухмерные структуры, например ортоборная кислота H_3BO_3 , — слоистые, причем отдельные слои связаны между собой только слабыми силами Ван-дер-Ваальса, и поэтому кристалл обладает четко выраженной расщепляемостью по слоям. Фторид аммония NH_4F , который кристаллизуется в структуре вюртцита, и кислый дифторид аммония NH_4HF_2 , в котором имеются четыре тетраэдрически расположенные водородные связи вокруг каждого атома азота, являются примерами трехмерной структуры водородных связей.

В кислых солях протон прочно связывается с одним из лигандных O^{2-} комплексных анионов и вызывает дополнительную связь между двумя лигандами, принадлежащими разным анионам, или между таким лигандом и кислородом OH -группы, когда речь идет о кислой соли, содержащей не только протоны, но и гидроксильные группы. С помощью водородной связи в структуре кислых солей образуются цепочки, димеры и смешанные ассоциаты (рис. 3.18).

3.2.4.1. ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ В КРИСТАЛЛОГИДРАТАХ

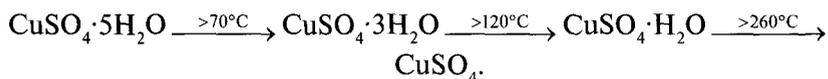
Молекулы H_2O образуются за счет гибридизованных sp^3 -орбиталей и имеют форму искаженных полярных тетраэдров с двумя атомами водорода, с одной стороны, и двумя неподеленными электронными парами — с другой. Это послужило основой для

развития представлений о структуре воды в кристаллогидратах, в основу которых положена тетраэдрическая модель Бернала и Фаулера. Молекула воды рассматривается как сфера с радиусом около 0,14 нм, равным эффективному ионному радиусу O^{2-} , обладающая тетраэдрическим распределением четырех побочных валентностей, более слабых, чем основные, координационные валентности.

Побочные валентности водорода молекул H_2O в кристаллогидратах обычно образуют мостиковые связи с ионами O^{2-} анионных радикалов. Побочные же отрицательные валентности H_2O (т.е. побочные валентности кислорода) проявляются по-разному. С одной стороны, они могут участвовать в ионной связи, например с катионами, образуя совместно с ними аквакомплексы типа $[Na(OH_2)_6]^+$ в буре, с другой стороны, неподеленные электронные пары O^{2-} могут участвовать в донорно-акцепторной связи, как это имеет место в комплексах типа $[Co(H_2O)_6]^{3+}$, причем в последнем случае используется лишь одна из двух неподеленных электронных пар каждого иона O^{2-} . Тип связи, в котором участвуют молекулы H_2O , определяет их число, положение в структуре и прочность связи.

Примером аквакомплексов, образующихся по донорно-акцепторному механизму, может служить ион $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ в гексагидрате $[Ni(H_2O)_6]SO_4$. Структура этого соединения является островной и состоит из $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ -октаэдров и SO_4^{2-} -тетраэдров, связанных друг с другом помимо слабого электростатического притяжения (из-за больших размеров ионов) еще и водородной связью. Указанный комплекс термически малоустойчив, при нагревании выше $53^\circ C$ происходит отщепление координационной воды. Наряду с рассмотренными кристаллогидратами имеются и такие, в которых число молекул превышает число гибридных орбиталей, играющих роль акцепторов электронных пар. В таких кристаллогидратах присутствуют дополнительные молекулы H_2O , кислород которых связан водородной связью с протоном молекул H_2O , входящих в состав основного аквакомплекса, а атомы водорода связаны также водородной связью с кислородом анионных радикалов. Примеры таких кристаллогидратов: пентагидрат сульфата меди $[Cu(H_2O)_4]SO_4 \cdot H_2O$ (медный купорос) и гептагидрат сульфата железа $[Fe(H_2O)_6]SO_4 \cdot H_2O$ (железный купорос). Внешнесферная молекула H_2O образует водородную связь между одной молекулой воды аквакомплекса и анионом. Таким образом, в структуре присутствуют по меньшей мере три типа

энергетически неэквивалентных молекул воды. Это находит свое выражение в стадийности удаления воды, причем сначала уходит координационно-связанная вода и лишь в конце удаляется молекула внешнесферной воды:



3.2.5. Интерметаллиды

При затвердевании охлажденного расплава, состоящего из двух и более металлов или из металла и неметалла, возможны: 1) раздельная кристаллизация каждого компонента, 2) образование однородной фазы типа раствора замещения; 3) образование особых соединений — *интерметаллидов* с определенным стехиометрическим соотношением компонентов и некоторой областью составов вблизи этого соотношения, как правило, с переменным составом. Химическая связь в интерметаллидах, получаемых взаимодействием металлов, имеет сложный характер и обусловлена различным соотношением вкладов металлической, ионной и ковалентной связи. Вместе с тем структура этих соединений во многих случаях подобна структуре ионных кристаллов. Образование сплавов замещения происходит, когда часть атомов в кристалле замещается другими атомами. Сплавы с беспорядочным расположением разнородных атомов в узлах кристаллической решетки являются разновидностью твердых растворов, а при упорядоченном расположении атомов говорят об образовании интерметаллических соединений.

Основным фактором, определяющим возникновение твердых растворов, является геометрический фактор. Твердые растворы получаются, если разность атомных радиусов металлов не слишком велика. Твердые растворы металлов могут быть непрерывными или ограниченными. Если разность атомных радиусов не превышает 15% и электронное строение металлов схоже (близкое расположение в Периодической системе), возникает непрерывный во всем интервале концентраций ряд твердых растворов. Среди элементов с одинаковой структурой, относящихся к одной группе и образующих между собой неограниченные твердые растворы, можно назвать K—Rb, Co—Ni, Ag—Au. Система Cu—Au является классическим примером, когда охлаждение непрерывного ряда твердых растворов приводит к упорядочению. В зависимости от соотношения компонентов могут быть получены соединения со-

ставов CuAu , CuAu_2 , Cu_3Au . При соотношении $\text{Cu}:\text{Au}=1:1$ сплав имеет кубическую гранецентрированную решетку с чередующимися слоями меди и золота, а при отношении 3:1 атомы меди занимают центры граней, а атомы золота — вершины куба.

Состав интерметаллических соединений обычно не подчиняется правилам валентности, и образование той или иной структуры определяется *электронной концентрацией* (n) — отношением числа валентных электронов к числу атомов в элементарной ячейке интерметаллида (правило электронных концентраций Юм-Розери). Число валентных электронов у атома принимается равным номеру группы, а для элементов VIII группы считается равным нулю. Фазы, подчиняющиеся правилу электронных концентраций Юм-Розери, называют электронными соединениями. Наиболее известны электронные соединения в системе $\text{Cu}-\text{Zn}$, так называемые латуни: CuZn (β -латунь, ОЦК решетка, $n=3/2$), Cu_5Zn_8 (γ -латунь, с очень сложной структурой, $n=21/13$), CuZn_3 (ϵ -фаза, ГПУ решетка, $n=7/4$). Указанная взаимосвязь существует и в трехкомпонентных сплавах. Например, сплавы $\text{Cu}_6\text{Zn}_6\text{Al}$ [$n=(6 \cdot 1 + 6 \cdot 2 + 1 \cdot 3)/13 = 21/13$], $\text{Cu}_8\text{Zn}_2\text{Al}_3$ [$n=(8 \cdot 1 + 2 \cdot 2 + 3 \cdot 3)/13 = 21/13$] кристаллизуются в структуре γ -латуни (табл. 3.14).

Использование электронной концентрации вместо валентных представлений указывает на металлический характер связи в таких соединениях. Наличие критических для данного типа структуры электронных концентраций объясняют на основе зонной теории твердого тела (Г.Джонс, 1934): при достижении определенного количества электронов на ячейку происходит заполнение валентной зоны и дальнейшее повышение числа электронов приведет к размещению их в расположенных выше зонах и, следовательно, к повышению энергии кристалла. Изменение структурного типа сопряжено с увеличением «емкости» заполняющейся зоны.

Металлическая связь образуется между атомами, незначительно отличающимися по электроотрицательности; с увеличением различий в электроотрицательности связь приобретает более ионный характер. Поскольку металлическая связь, так же как и ионная, ненаправленна, то определяющим структуру фактором является размер атома или иона. Здесь следует упомянуть *фазы Лавеса* AB_2 (например, MgCu_2 , MgZn_2 , MgNi_2), которые образуются при следующих соотношениях радиусов атомов: $1,1 < r_A/r_B < 1,3$.

Отдельное место среди металлических фаз занимают фазы, образующиеся при сплавлении переходных металлов с неметаллами, обладающими малым атомным радиусом — водородом, азотом, углеродом и бором. При малом содержании неметалла обычно об-

Таблица 3.14

Типы структур интерметаллидов

Фаза	Структура	Электронная концентрация n^*	Примеры соединений
α	гранцентрированная кубическая		Твердые растворы внедрения с неупорядоченным расположением атомов переходных металлов в решетке Al
β	объемноцентрированная кубическая	3/2	CuZn, AgZn, AgHg, AuZn, AuCd, FeAl, CoAl, NiAl, NiIn, PdIn
		6/4	Cu ₃ Al, Cu ₃ Ga, Cu ₃ In, Ag ₃ Al, Ag ₃ In, Au ₃ Al, CoZn ₃
		9/6	Cu ₅ Si, Cu ₅ Sn
γ		21/13	A ₅ B ₈ , (A—Cu, Ag, Au; B—Zn, Cd, Hg)
		42/26	A ₉ B ₄ (A—Cu, Ag; B—Al, Ga, In)
		63/39	A ₅ Zn ₂₁ (A—Mn, Fe, Co, Ni, Rh, Pd, Pt) Cu ₃₁ Si ₈ , Cu ₃₁ Sn ₈
ϵ	плотнейшая гексагональная	7/4	AB ₃ (A—Cu, Ag, Au; B—Zn, Cd), A ₃ Sn(A—Cu, Ag, Au), Cu ₃ Si, Cu ₃ Ge
		14/8	Ag ₅ Al ₃ , Au ₅ Al ₃

* Общее число валентных электронов/общее число атомов.

разуются *твердые растворы внедрения* на основе решетки металла-растворителя (например, сталь — раствор углерода в ОЦК модификации железа, раствор водорода в палладии). Химическая связь в таких соединениях носит существенно металлический характер. Увеличение содержания неметалла (а также при соблюдении размерного соотношения $r_{\text{металл}}/r_{\text{неметалл}} > 1,7$) приводит к образованию сложных структур карбидов (например, Fe₃C — цементит), гидридов (ZrH₂), нитридов (TiN), боридов (MgB₂, LaB₆). Большинство таких соединений отличаются большой твердостью и высокими температурами плавления (вследствие ковалентной составляющей связи), но вместе с тем имеют некоторые металлические свойства: характерный блеск, хорошую тепло- и электропроводность. Особенности химической связи в таких структурах, в которых между атомами неметалла образуются ковалентные связи и строение неметаллического «полианионного» фрагмента подчинено правилу 8-N, описаны в разделе «Ковалентные кристаллы».

3.2.6. Стекла

Стекла — это материалы, получаемые при охлаждении расплава в виде аморфных, изотропных и, как правило, хрупких и прозрачных твердых тел. Стекла относятся к термодинамически неустойчивым системам и при определенных условиях обнаруживают склонность к кристаллизации, при нагревании они не плавятся, как кристаллические тела, а постепенно размягчаются. Стеклообразное состояние присуще обширному классу веществ: от простых (сера, селен, мышьяк, а при быстром охлаждении и некоторые металлы) до многокомпонентных (оксиды, халькогениды, интерметаллиды). Среди неорганических веществ особой склонностью к стеклообразованию отличаются кремнезем, борный ангидрид и диоксид германия, их соединения с другими оксидами (силикаты, бораты и германаты), а также фосфаты и некоторые фториды. В стеклообразном состоянии могут находиться и многие органические вещества, включая полимеры. Отличительной особенностью структуры стекол является наличие ближнего порядка (в первой координационной сфере) при отсутствии дальнего порядка, присущего кристаллам. Наиболее распространены оксидные стекла, в состав которых помимо *стеклообразователей* (кислотные оксиды типа SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5) входят *модификаторы* (основные оксиды щелочных и щелочноземельных металлов) и промежуточные оксиды (Al_2O_3 , BeO).

Главной структурной единицей стекол служит образованный четырьмя анионами кислорода тетраэдр, например SiO_4 , внутри которого расположен небольшой по размеру катион. Оксид бора построен из треугольных единиц. В стеклообразном состоянии соседние тетраэдры соединены атомами кислорода, расположенными в вершинах. В результате возникает неправильная трехмерная сетка (каркас), схематически изображенная на рис. 3.19, а. Эти структурные единицы могут соединяться друг с другом и в правильную кристаллическую решетку (рис. 3.19, б). Особенностью структуры оксида-стеклообразователя является наличие неплотной трехмерной структуры, сильно отличающейся от плотной структуры других оксидов. Благодаря этому разупорядочение структуры стеклообразователя не сопровождается большим изменением энергии кристаллической решетки. Например, для кремнезема разница энергий решетки кристобалита и кварцевого стекла не превышает 1%. Введение оксида-модификатора приводит к изменению структуры, показанному на рис. 3.20, а. Большие ионы

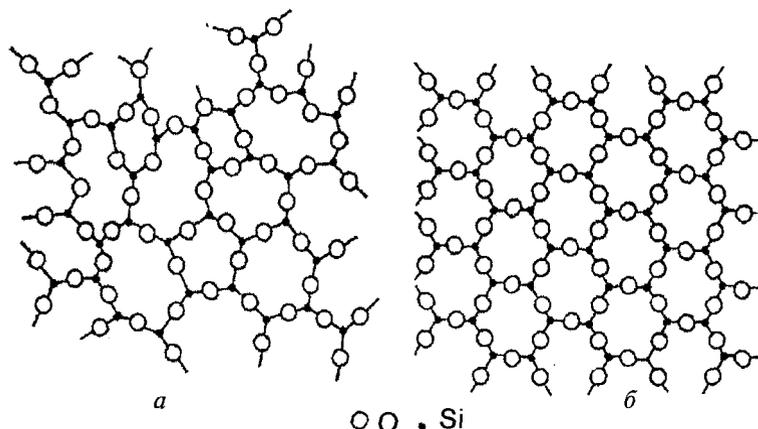


Рис. 3.19. Строение кремнезема:

a) в стеклообразном состоянии; *б)* в состоянии твердого кристаллического тела. Здесь показаны только три из четырех атомов кислорода, окружающих каждый атом кремния

металлов не присоединяются к сетке, а удерживаются в междоузлиях ионными связями. Дополнительные атомы кислорода присоединяются к сетке, но тогда из-за избытка отрицательных ионов часть связей разрывается, что ослабляет прочность стекла и уменьшает его вязкость. Вероятное влияние на структуру стекла промежуточных оксидов показано на рис. 3.20, *б*. Катион промежуточного оксида мал и может образовывать тетраэдрическую группу, например AlO_4 , которая замещает SiO_4 в сетке. Так как валентность

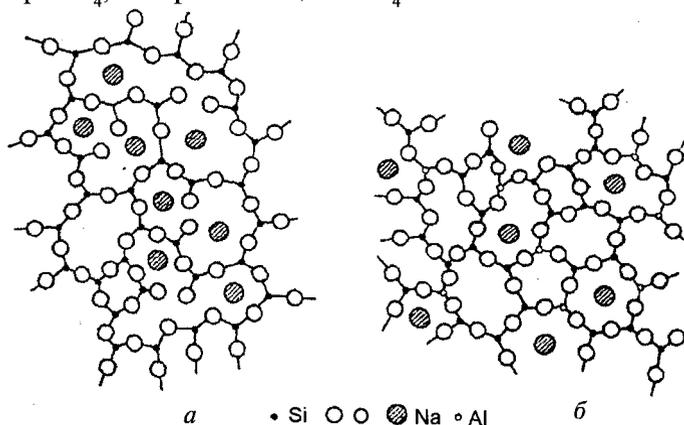


Рис. 3.20. *a)* стекло, содержащее модификатор сетки, например, натрий-кремнезистое стекло; *б)* стекло, содержащее промежуточный оксид, например, стекло, образованное глиноземом и кремнеземом

алюминия равна трем (а не четырем), то для сохранения электронной нейтральности необходимо присутствие ионов щелочных и щелочноземельных металлов.

Способность оксидов образовывать стекла обычно определяют следующими правилами Захариасена:

- 1) атом кислорода не может быть связан более чем с двумя атомами металла;
- 2) число атомов кислорода, которые окружают катион, должно быть не более четырех;
- 3) полиэдры, образованные атомами кислорода вокруг катиона, должны соединяться друг с другом только вершинами;
- 4) по крайней мере три вершины каждого тетраэдра должны быть соединены с соседними, для того чтобы обеспечить существование трехмерной сетки.

Для количественной оценки условий стеклообразования иногда используют расчеты силы связей, которая представляет собой энергию диссоциации на моль катиона, деленную на его координационное число. Для катионов с высокой валентностью и низкими координационными числами эта величина максимальна, и те из оксидов, у которых сила связей превышает 350 кДж/моль, действительно образуют однокомпонентные стекла. Оксиды с силой связей менее 250 кДж/моль не участвуют в построении пространственной решетки и могут быть лишь модификаторами. Оксиды промежуточной группы сами по себе не дают стекол, но могут входить в пространственную решетку многокомпонентных стекол.

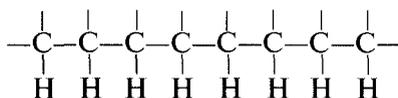
Некристаллические твердые тела с иной, чем у силикатных стекол, структурой часто получают из сшитых полимеров и гелей с водородными связями, состоящих из длинных цепей. Такие цепи наблюдаются, например, у селена; при затвердевании его расплава образуется стекло, так как энергия активации переориентации цепей велика, а разница энергий решеток с ориентированными и неориентированными цепями мала. В этом случае координационное число селена равно двум.

Альтернативная теория стеклообразования рассматривает этот процесс как кинетическое явление и принимает в расчет такие параметры, как температура ликвидуса, энергия активации зарождения кристаллов, вязкость и плотность дефектов, действующих как центры зарождения. Жидкие стеклообразователи характеризуются высокой вязкостью, которая препятствует атомам и моле-

кулам образовывать кристаллическую решетку. Эта особенность может быть обусловлена либо большой молекулярной массой, как у полимера, либо межмолекулярным взаимодействием.

3.2.7. Полимеры

Полимеры представляют собой гигантские молекулы, которые образуются вследствие многократного соединения посредством ковалентной связи небольших групп атомов, называемых мономерами. Связывающими звеньями во многих полимерах являются атомы углерода. Например, в полиэтилене мономер-этилен $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ многократно повторяется в полимерной цепочке



В данном случае мономер имеет двойную связь, причем одна из связей разрывается для образования ковалентных связей с соседними мономерами.

Макромолекулы можно разделить на четыре группы в соответствии с их структурой. Они бывают линейные, разветвленные, поперечно сшитые и с замкнутой пространственной сетчатой структурой (рис. 3.21). Разумеется, что эти группы четко не разделены. Например, номинально линейный полимер может иметь короткие ответвления, как это имеет место в полиэтилене низкой плотности, а полимер с поперечной связью нелегко отличить иногда от полимера с пространственной сетчатой структурой.

Линейные полимеры, которые образуют самую большую и важную группу, состоят из мономеров, связанных концами с соседними звеньями и образующих линию или цепь. Так как связь между молекулярными цепями обусловлена силами Ван-дер-Ваальса, то при повышении температуры полимеры легко размягчаются и превращаются в жидкость. Линейные полимеры — основа термопластов. При комнатной температуре структура линейных полимеров или полностью аморфна, причем цепи скручены и неупорядоченно переплетены, или частично кристаллична, причем в некоторых зонах молекулярные цепи расположены правильно, а в других — беспорядочно. Полностью кристаллических линейных полимеров получить не удалось. Степень кристалличности зависит от природы материала и метода обработки; так, большая скорость охлаждения затрудняет образование кристаллического порядка.

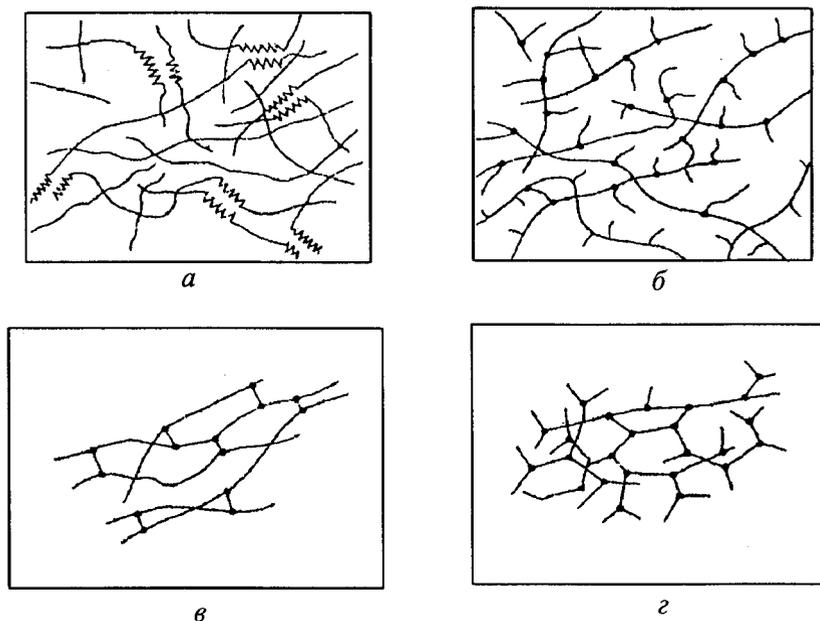
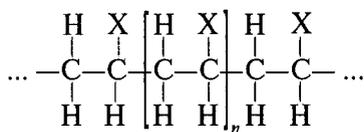


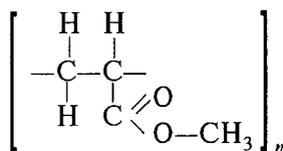
Рис. 3.21. Основные виды структуры полимера (кристаллиты изображены схематично):

- a*) линейная; *б*) разветвленная; *в*) с небольшим числом поперечных связей;
г) замкнутая пространственная структура

Примерами линейных полимеров являются упомянутые выше полиэтилен и виниловые соединения, которые получают замещением одного атома водорода в мономере этилена



Замещение обоих атомов водорода у одного и того же атома углерода (1,1-двузамещенный этилен) приводит к образованию соединений винилидена, примером которых является полиметилметакрилат:



Благодаря цепочечной структуре линейные полимеры легко вытягиваются в высокопрочные волокна (полиамиды, полиэтилен-терефталат).

Противоположным предельным структурным типом являются полимеры с замкнутой пространственной сетчатой структурой, в которой макромолекулы образованы мономерами, имеющими более двух активных связей, в результате чего получается двух- или трехмерная молекула. Основные ковалентные связи соединяют все звенья структуры, и поэтому такие материалы лишь незначительно размягчаются при нагреве и разлагаются до плавления. Подобные полимеры являются основой термореактивных пластиков.

ТЕРМОДИНАМИКА ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ

Термодинамика является единственной универсальной физико-химической теорией, которой никогда не грозит опасность устареть.

А. Эйнштейн

4.1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ТВЕРДОФАЗНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Среди физических и химических теорий термодинамика занимает особое место. Исключительное положение классической термодинамики связано с тем, что она базируется не на постулатах или допущениях, пусть крайне правдоподобных и остроумных, а на экспериментально обнаруженных объективных законах, нашедших выражение в основных началах термодинамики. Первое начало выражает идею сохранения энергии, а второе указывает направление самопроизвольного протекания процесса.

Термодинамические соотношения связывают свойства любой равновесной системы, каждое из которых может быть измерено независимыми методами. Известное выражение $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ связывает изменения изобарно-изотермического потенциала (энергии Гиббса) G , энтальпии H и энтропии S процесса. Содержательная информация, заключенная в этой формуле, отражает баланс энтальпийного (ΔH) и энтропийного ($T\Delta S$) факторов. Указанные факторы являют собой две взаимно противоположные тенденции: величина ΔH (точнее, ее отрицательные значения) выражает стремление системы к агрегации (за счет установления химических связей между атомами)¹, смысл величины ΔS —

¹ Смысл энтальпии как величины, характеризующей стремление системы к агрегации (упорядочению и уплотнению), может быть понят исходя из выражения изменения энтальпии $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$ ($p = \text{const}$). Уменьшение энтальпии ($\Delta H < 0$) связано с уменьшением внутренней энергии системы ($\Delta U < 0$) вследствие установления как можно большего числа химических связей между атомами разных элементов, составляющих систему, а также с уплотнением системы ($\Delta V < 0$), вызванным сближением атомов при образовании связей.

стремление к беспорядочному расположению атомов (за счет тепловых колебаний атомов в конденсированных фазах и теплового движения молекул в газах).

Критерием самопроизвольного протекания процесса является неравенство $\Delta G < 0$. Этому способствует следующее сочетание условий: $\Delta H < 0$, $\Delta S > 0$. Заметим также, что независимо от знаков энтальпии и энтропии при низкой температуре максимальный вклад в свободную энергию вносит энтальпийный фактор, а при повышении температуры все более значимым становится энтропийный фактор. В конечном итоге знак энергии Гиббса определяется знаками и абсолютными величинами энтальпии и энтропии реакции. Не следует упускать из виду и зависимость самих энтальпии и энтропии от температуры

$$H_{T_2}^{\circ} = H_{T_1}^{\circ} + \int_{T_1}^{T_2} c_p dT \quad \text{и} \quad S_{T_2}^{\circ} = S_{T_1}^{\circ} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p}{T} dT,$$

где c_p — теплоемкость системы при постоянном давлении. Можно показать, однако, что эти температурные вклады не слишком велики. Действительно, если, согласно закону Дюлонга—Пти¹, положить предел атомной теплоемкости $\lim_{T \rightarrow \infty} c_p = 3R = 24,9 \text{ Дж}/(\text{г-атом} \cdot \text{К})$, то

тогда $H_{1298}^{\circ} - H_{298}^{\circ} \leq 25 \text{ кДж}$ на каждый моль атомов, а $S_{1298}^{\circ} - S_{298}^{\circ} \leq 37 \text{ Дж/К}$ на каждый моль атомов. В термодинамических расчетах обычно вычисляют не абсолютные значения энтальпии и энтропии, а их изменение в процессе реакции:

$$\Delta_r H_T^{\circ} = H_T^{\circ}(\text{всех продуктов}) - H_T^{\circ}(\text{всех реагентов})$$

(аналогично для энтропии).

Поскольку при протекании химической реакции число атомов не меняется и вклад каждого вида атомов в увеличение энтальпии и энтропии при нагревании системы примерно постоянен (см. выше), то в первом приближении можно считать $\Delta_r H_T^{\circ} \approx \Delta_r H_{298}^{\circ}$,

$$\Delta_r S_T^{\circ} \approx \Delta_r S_{298}^{\circ} \quad \text{и} \quad \Delta_r G_T^{\circ} \approx \Delta_r H_{298}^{\circ} - T \Delta_r S_{298}^{\circ}.$$

¹ Закон Дюлонга—Пти относится, строго говоря, к теплоемкости при постоянном объеме c_v . Для твердых тел связь c_p и c_v может быть получена в рамках приближения Ми—Грюнайзена как $c_p = c_v(1 + \alpha\gamma T)$, где α — коэффициент термического расширения, γ — коэффициент ангармоничности тепловых колебаний атомов. Для типичных значений $\alpha \sim 10^{-5} \text{ К}^{-1}$ и $\gamma \sim 2$ при $T = 1000 \text{ К}$ отличие двух теплоемкостей не превосходит 2%.

В этом случае для расчета энтальпии и энтропии реакции можно использовать табулированные значения стандартных энтальпий образования и энтропий веществ:

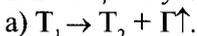


$$\Delta_r H_{298}^\circ = \sum_{i(\text{все продукты})} v_i \Delta H_{298}^\circ(i) - \sum_{j(\text{все реагенты})} v_j \Delta H_{298}^\circ(j),$$

$$\Delta_r S_{298}^\circ = \sum_{i(\text{все продукты})} v_i S_{298}^\circ(i) - \sum_{j(\text{все реагенты})} v_j S_{298}^\circ(j). \quad (4.2)$$

Обсудим энтальпийный и энтропийный вклады для различных типов реакций с участием твердых веществ.

1. Реакции с участием газа



Примером такой реакции может быть разложение, например, карбоната кальция

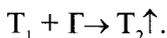


Поскольку $S_{\text{газ}} \gg S_{\text{кристалл}}$, то энтропия подобной реакции $\Delta_r S > 0$. Если энтальпия $\Delta_r H > 0$ (что характерно для реакций разложения, поскольку в процессе таких реакций происходит разрыв некоторых химических связей), то реакция начинается лишь при дости-

жении определенной температуры $T > \frac{\Delta_r H}{\Delta_r S}$.

Так, для указанной выше реакции $\Delta_r H_{298}^\circ = 177,9$ кДж и $\Delta_r S_{298}^\circ = 160,5$ Дж/К. При стандартных условиях реакция не идет, так как $\Delta_r G_{298}^\circ = 130,1$ кДж, началом реакции следует считать температуру $T = 1108$ К (или 835°C при $p(\text{CO}_2) = 1 \text{ атм}$).

Реакции окисления — пример реакций, идущих в противоположном направлении:

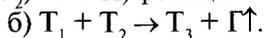


В реакциях такого типа $\Delta_r S < 0$ и $\Delta_r H < 0$ (реакции «горения» всегда экзотермичны, поскольку их результатом является увеличение количества связей восстановитель—окислитель, обладающих вы-

сокой энергией). Подобное сочетание знаков энтальпии и энтропии означает, что реакция протекает при $T < \frac{|\Delta_r H|}{|\Delta_r S|}$. Таким образом, окисление (результатом которого являются только твердые вещества) с точки зрения термодинамики реализуется при *понижении температуры*, напротив, восстановление (связанное с выделением газообразного продукта) требует *высокой температуры*. Например, для реакции окисления оксида свинца (II) до свинцового сурика Pb_3O_4 :



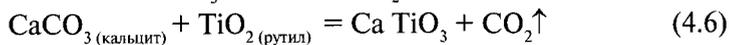
$\Delta_r H_{298}^\circ = -131$ кДж, $\Delta_r S_{298}^\circ = -179,6$ Дж/К, реакция может протекать при стандартных условиях $\Delta_r G_{298}^\circ = -184,5$ кДж (в силу кинетических причин заметной скорости реакция достигает лишь при более высоких температурах). Однако при $T > 729$ К (или 456°C , при $p(O_2) = 1$ атм) реакция термодинамически невозможна.



Поскольку в этой реакции $\Delta_r S > 0$, то термодинамические условия ее протекания определяются знаком $\Delta_r H$. Образование форстерита Mg_2SiO_4 из доломита $MgCO_3$ и кварца



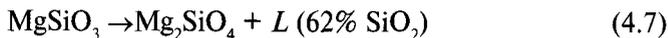
сопровождается изменением $\Delta_r H_{298}^\circ = -558,5$ кДж и $\Delta_r S_{298}^\circ = 201,8$ Дж/К. Реакция термодинамически возможна при стандартных условиях, поскольку $\Delta_r G_{298}^\circ = -618,6$ кДж, но заметной скорости достигает при высоких температурах. Образование перовскита $CaTiO_3$ из кальцита $CaCO_3$ и рутила TiO_2 :



пример эндотермической реакции; здесь $\Delta_r H_{298}^\circ = 97,2$ кДж, а $\Delta_r S_{298}^\circ = 165,3$ Дж/К. Реакция невозможна ни при каких обстоятельствах, если $T < 588$ К (или 315°C).

2. Перитектические реакции (или реакции с участием жидкости)

Примером такой реакции может служить разложение энстатита $MgSiO_3$ на форстерит Mg_2SiO_4 и обогащенный диоксидом кремния (до 62 %) расплав при $t > 1557^\circ\text{C}$:



Поскольку $S^\circ_{\text{жидкость}} > S^\circ_{\text{кристалл}}$, то $\Delta_r S^\circ > 0$; также $\Delta_r H^\circ > 0$ — это реакция разложения. Подобное сочетание изменений энтальпии и энтропии приводит к тому, что перитектическая реакция про-

текает при $T > \frac{\Delta_r H^\circ}{\Delta_r S^\circ}$. Следует отметить, что по сравнению с ре-

акциями, идущими с выделением газа, в перитектических реакциях $\Delta_r S^\circ$ может быть невелико ($S^\circ_{\text{газ}} > S^\circ_{\text{жидкость}}$), поэтому в случае значительной величины $\Delta_r H^\circ > 0$ для протекания реакции, как и в рассматриваемом примере, может потребоваться очень высокая температура.

3. Твердофазные реакции.

а) Реакции образования $T_1 + T_2 \rightarrow T_3$

Энтропии кристаллических твердых тел малы по своей абсолютной величине, и по этой причине в первом приближении можно считать для указанного класса реакций $\Delta_r S^\circ \approx 0$ (приближение Келли—Кубашевского, см. раздел «Приближенные методы расчета термодинамики твердофазных реакций»). Отсюда следует пренебрежимо малая роль энтропийного фактора в чисто твердофазной реакции и, напротив, значимость энтальпии: $\Delta_r G^\circ_{298} \approx \Delta_r H^\circ_{298}$. Например, для реакции $\text{CaO} + \text{TiO}_2 = \text{CaTiO}_3$ $\Delta_r H^\circ_{298} = -80,9$ кДж,

$$\Delta_r S^\circ_{298} = 5,2 \text{ Дж/К, } \Delta_r G^\circ_{298} = -82,4 \text{ кДж.}$$

При таком подходе твердофазные реакции подчиняются *принципу Берглю*, согласно которому необратимо протекают лишь экзотермические реакции. Используя циклы Борна—Габера для реагентов и продуктов, можно показать, что для твердофазных реакций, и в частности для вышеприведенной, тепловой эффект реакции следующим образом выражается через энергии кристаллических решеток участвующих соединений:

$$\Delta_r H^\circ = U(\text{CaTiO}_3) - (U(\text{CaO}) + U(\text{TiO}_2))$$

(в предположении чисто ионной связи), т.е. реакции протекают в направлении образования соединений с более прочной решеткой. Кристаллохимическая сторона вопроса вычисления $\Delta_r H^\circ$ будет рассмотрена в разделе «Приближенные методы расчета термодинамики твердофазных реакций». С другой стороны, рассматриваемая реакция является частным случаем кислотно-основного вза-

имодействия, и потому ее протекание может быть объяснено с точки зрения теорий обобщенных кислот и оснований, например модели ЖМКО. Однако в данном случае основной характер СаО и кислотный характер TiO_2 понятен из опыта классической химии, и тепловой эффект реакции служит мерой различия кислотно-основных свойств реагентов.

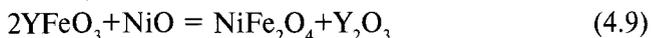
На практике встречаются случаи, когда энтропия одного из реагентов или продукта заметно отличается от таковой для остальных участников реакции. Как правило, это связано с беспорядком в одной из подрешеток кристалла вследствие дефектообразования или образования твердого раствора. В таких случаях энтропийный фактор может играть значительную роль. Например, для реакции образования вюстита FeO из магнетита Fe_3O_4 и металлического железа:



$\Delta_r H^\circ = 48,4 \text{ кДж} > 0$ (поскольку это реакция восстановления) и $\Delta_r S^\circ = 58 \text{ Дж/К}$ (приведенные значения энтальпии и энтропии реакции соответствуют интервалу $T = 1000\text{—}1300 \text{ К}$). Такое высокое значение энтропии реакции обусловлено структурными особенностями вюстита, который в действительности представляет собой соединение переменного состава Fe_{1-x}O ($x = 0,05\text{—}0,11$). Вследствие содержания избыточного кислорода в металлической подрешетке вюстита появляется источник беспорядка, связанный с наличием катионных вакансий. Исходя из значений энтальпии и энтропии получим, что реакция образования вюстита протекает при $T > 833 \text{ К}$ (560°C). При температурах ниже указанной, напротив, происходит распад вюстита на железо и магнетит.

б) Реакции обмена (твердофазного метатезиса) типа $\text{AX} + \text{BY} \rightarrow \text{AY} + \text{BX}$.

Как и в случае реакций образования, данный процесс в предположении преимущественно ионного характера химической связи его участников протекает в сторону образования соединений с наибольшими значениями энергий кристаллических решеток. С точки зрения теорий кислот и оснований речь может идти о вытеснении одной кислоты (основания) другой. Например, в реакции



оксид никеля является более слабым основанием, нежели оксид иттрия, поэтому $\Delta_r H^\circ > 0$. Действительно, из справочных

данных следует, что для температурного интервала $T=1173-1373$ К $\Delta_r H^\circ = 11,4$ кДж. С учетом $\Delta_r S^\circ = -16,3$ Дж/К (отрицательное значение энтропии реакции следует отнести за счет дефектообразования в фазе оксида никеля) найдем изменение энергии Гиббса реакции $\Delta_r G_{(4.9)}^\circ = 32,1$ кДж. Таким образом, в рассматриваемом интервале температур реакция не идет. Данный вывод относится к реагентам, находящимся в стандартном состоянии, когда взаимной растворимостью реагентов друг в друге можно пренебречь. Было бы неверным полагать, что механическая смесь $YFeO_3$ и NiO остается без изменений после длительного нагрева при высокой температуре, скажем, при 1273К. Из-за взаимной растворимости твердых фаз, термодинамически неизбежной в любой системе при высоких температурах, состоянию равновесия отвечает не механическая смесь фаз $YFeO_3$ и NiO в стандартных состояниях, а смесь твердых растворов на основе ортоферритной и оксидной фаз, содержащих пусть очень малую, но вполне определенную концентрацию $NiFe_2O_4$ и Y_2O_3 , поддающуюся термодинамической оценке. При таком взгляде реакция (4.9) трактуется как химическое равновесие, небольшой сдвиг которого в сторону продуктов происходит за счет возрастающей при взаимной растворимости роли энтропийного фактора.

Для решения подобных задач введем понятие химического потенциала i -го компонента — μ_i , так что для реакции (4.1) изменение свободной энергии, выраженное через химические потенциалы компонентов, составляет

$$\Delta_r G = \sum_{j(\text{продукты})} \nu_j \mu_j - \sum_{i(\text{реагенты})} \nu_i \mu_i. \quad (4.10)$$

Каждый реальный индивид, участвующий в химическом равновесии, следует рассматривать как твердый раствор с определенной кристаллической структурой — фазу, содержащую помимо основного компонента, обозначенного в уравнении химической реакции, также и другие участвующие в реакции вещества. Ситуацию можно представить себе таким образом, что каждое записанное в уравнении реакции вещество «разбавлено» другими участниками реакции, т.е. его мольная доля в данной фазе $N_j < 1$. По этой причине в выражении для свободной энергии (4.10) отсутствуют указания на стандартные условия. Выразим химический потенциал в форме, похожей на химический потенциал компонента идеального раствора:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i, \quad (4.11)$$

где μ_i° — химический потенциал в стандартном состоянии ($N_i=1$), a_i — активность данного компонента в фазе. Активность можно выразить через мольную долю как $a_i = \gamma_i N_i$; коэффициент активности γ_i описывает степень отклонения состояния данного компонента в фазе от состояния идеального раствора вследствие взаимодействия с другими компонентами, составляющими фазу. Содержательный смысл химического потенциала становится понятным при определении его как *мольной* (в расчете на один моль данного вещества) *парциальной* (при условии, когда мольные доли остальных компонентов, температура и давление постоянны) *энергии*

$$\text{Гиббса данной фазы} - \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{N_j, p, T}.$$

Химический потенциал показывает, таким образом, насколько хуже «химическое действие» данного вещества, разбавленного другими компонентами в составе определенной фазы, по сравнению со случаем, когда фаза составлена целиком из данного вещества.

Химическое равновесие определяет условие $\Delta_r G = 0$, отсюда с учетом (4.10) и (4.11) получим выражение, позволяющее определять равновесный состав фаз:

$$\sum_{j(\text{продукты})} \nu_j \mu_j^\circ - \sum_{i(\text{реагенты})} \nu_i \mu_i^\circ = \Delta_r G^\circ = -RT \ln \frac{\prod a^{v_j} \text{ (продукты)}}{\prod a^{v_i} \text{ (реагенты)}}. \quad (4.12)$$

Определим равновесный состав фаз для системы с реакцией (4.9) при 1273К:

$$\Delta_r G_{(4.9)}^\circ = -RT \ln \left(\frac{a_{\text{NiFe}_2\text{O}_4} a_{\text{Y}_2\text{O}_3}}{a_{\text{YFeO}_3}^2 a_{\text{NiO}}} \right). \quad (4.13)$$

Подставляя в уравнение (4.13) значение $\Delta_r G_{(4.9)}^\circ = 32,1$ кДж и полагая $a_{\text{YFeO}_3} \approx a_{\text{NiO}} \approx 1$, находим, что после достижения при

Таблица 4.1

Твердые электролиты с доминирующей ионной проводимостью

Ион, ответственный за проводимость	Соединения
H ⁺	KHF ₂ , KH ₂ PO ₄ , NH ₄ ClO ₄ , Li(N ₂ H ₅)SO ₄
Li ⁺	LiAlCl ₄ , LiI, Liβ-Al ₂ O ₃ , Li ₂ SO ₄ , LiAlSi ₂ O ₆ , Li ₁₂ Ti ₁₇ O ₄₀
Na ⁺	Naβ-Al ₂ O ₃ , Na ₂ S, NaTa ₂ O ₅ F, NaSbO ₃ , NaAlSiO ₆
K ⁺	Kβ-Al ₂ O ₃ , K ₄ Nb ₆ O ₁₇ , KSbO ₃ , K _x Al _{8-x} O ₁₆ , K _{2x} Mg _x Ti _{8-x} O ₁₆
Cu ⁺	β-CuI, CuCl, β-, γ-CuBr, Cuβ-Al ₂ O ₃ , Cu ₂ HgI ₄ , CuCrS ₂
Ag ⁺	Agβ-Al ₂ O ₃ , AgI, AgCl, AgBr, Ag ₃ SI, RbAg ₄ I ₅ , AgCrSe ₂
Ca ²⁺	Caβ-Al ₂ O ₃
Sr ²⁺	Srβ-Al ₂ O ₃
Ba ²⁺	Baβ-Al ₂ O ₃ , BaMgTi ₁₇ O ₁₆
Zn ²⁺	Znβ-Al ₂ O ₃
O ²⁻	Zr _{1-x} M _x ²⁺ O _{2-x} , Zr _{1-x} M _x ³⁺ O _{2-1/2x} , на основе α-, β-Bi ₂ O ₃
S ²⁻	BaZrS ₃ (+ZrS ₂), La ₂ S ₃ (+CaS)
F ⁻	CaF ₂ , MgF ₂ , PbF ₂ , SrF ₂ , LnF ₃
Cl ⁻	BaCl ₂ , PbCl ₂ , SrCl ₂
Br ⁻	BaBr ₂ , PbBr ₂
I ⁻	PbI ₂

1273 К равновесия в системе, первоначально состоявшей из механической смеси YFeO₃ и NiO, ($a_{\text{NiFe}_2\text{O}_4} a_{\text{Y}_2\text{O}_3}$) = 0,05. Абсолютные значения активностей NiFe₂O₄ и Y₂O₃ могут изменяться в широких пределах при изменении фазового состава рассматриваемой системы. Если исходная смесь помимо YFeO₃ и NiO содержит некоторое количество NiFe₂O₄ в виде самостоятельной фазы, то после достижения равновесия в системе $a_{\text{Y}_2\text{O}_3} = 0,05$. Аналогичным образом в системе, содержащей фазу Y₂O₃, после достижения равновесия $a_{\text{NiFe}_2\text{O}_4} = 0,05$.

Взаимная растворимость (изоморфизм) веществ, как было показано в предыдущей главе, имеет вполне определенное кристаллохимическое обоснование, включающее близость кристаллических структур компонентов. По этой причине обычно не наблюдается заметной взаимной растворимости абсолютно всех компонентов, составляющих термодинамическую систему. Например, в системе, содержащей оксиды и силикаты никеля и кобальта, связанные следующей химической реакцией:



пары NiO—CoO и Ni₂SiO₄—Co₂SiO₄ образуют твердые растворы, составляющие квазибинарную систему при 1573 К. Оценим рав-

новесный состав оксидной $Ni_{1-x}Co_xO$ и силикатной $Ni_{2(1-y)}Co_{2y}SiO_4$ фаз в предположении идеальности твердых растворов и квазибинарности¹ соответствующих систем. Используя справочные данные, находим, что при 1573 К $\Delta_r G_{(4.14)}^\circ = +8,1$ кДж. Это означает, что реакция (4.14) неосуществима между реагентами в стандартных состояниях. Однако в действительности она осуществляется благодаря взаимной растворимости реагентов и продуктов, т.е. образованию твердых растворов.

Заменяя активности мольными долями для идеальных растворов ($a_i = N_i$) и учитывая условие квазибинарности:

$$\frac{N_{CoO}}{N_{NiO}} = \frac{N_{Co_2SiO_4}}{N_{Ni_2SiO_4}}, \quad (4.15)$$

получаем:

$$\Delta_r G_{(4.14)}^\circ = -RT \ln \frac{N_{Ni_2SiO_4}}{N_{Co_2SiO_4}}. \quad (4.16)$$

Так как $N_{Ni_2SiO_4} + N_{Co_2SiO_4} = 1$, то

$$\frac{N_{Ni_2SiO_4}}{1 - N_{Ni_2SiO_4}} = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_{(4.14)}^\circ}{RT}\right) \quad (4.17)$$

Подставляя в последнее уравнение значение $\Delta_r G_{(4.14)}^\circ = 8,1$ кДж/моль, находим, что после достижения равновесия при 1573 К сосуществующие фазы имеют следующий состав: $N_{Ni_2SiO_4} = 0,66$ (силикатная фаза); $N_{NiO} = 0,66$ (оксидная фаза).

Взглянем на процессы, протекающие в описанной выше оксидно-силикатной системе, с точки зрения *фазовых равновесий*. В указанной системе существует две фазы: оксидная и силикатная. В качестве компонентов — веществ, с помощью которых можно описать состав каждой из фаз, выберем NiO, CoO и SiO₂. Как будет

¹ В данном случае квазибинарность систем NiO—CoO и Ni₂SiO₄—Co₂SiO₄ означает, что любая попытка изменения состава оксидной и силикатной фаз в соответствии с уравнением (4.14) не приведет к изменению числа фаз, т.е. изменение состава силикатной фазы не приведет к ее разложению, например, на оксидную фазу и диоксид кремния. Трактовка квазибинарности с точки зрения фазовых диаграмм дана в следующем разделе.

показано далее, выбор компонентов может быть сделан различными способами, пока же отметим, что в предложенном наборе есть определенный химический смысл. Так, образование оксидной фазы из компонентов описывает следующая реакция: $(1-x)\text{NiO} + x\text{CoO} \rightarrow \text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$, образование силикатной фазы можно описать как $(1-y)\text{Ni}_2\text{SiO}_4 + y\text{Co}_2\text{SiO}_4 \rightarrow \text{Ni}_{2(1-y)}\text{Co}_{2y}\text{SiO}_4$. В отсутствие равновесия фазы обмениваются между собой *мобильными компонентами* NiO и CoO в соответствии с реакцией (4.14), *неподвижный компонент* SiO₂ остается в составе одной фазы – силикатной, его содержание в ней строго фиксировано: мольная доля составляет 1/3. Наличие мобильных компонентов в системе – необходимое условие для достижения фазового равновесия в системе. Путь к фазовому равновесию – состоянию, при котором свободная энергия Гиббса системы $G^{\text{системы}}$, равная сумме энергий Гиббса составляющих фаз, оксидной ($G^{\text{оксид}}$) и силикатной ($G^{\text{силикат}}$), стремится к минимуму, рассматривается как *фазовое превращение*. Определим брутто-состав системы таким образом, что $N_{\text{NiO}} + N_{\text{CoO}} + N_{\text{SiO}_2} = 1$. Пусть мольная доля NiO в оксидной фазе составляет x , а доля CoO – y . Тогда доля оксида никеля в силикатной фазе равна $(N_{\text{NiO}} - x)$, а доля оксида кобальта в силикатной фазе – $(N_{\text{CoO}} - y)$. Кроме того, из стехиометрии силикатной фазы очевидно, что $(N_{\text{NiO}} - x) + (N_{\text{CoO}} - y) = 2N_{\text{SiO}_2}$. Используя определение химического потенциала как парциальной мольной энергии Гиббса, выразим свободную энергию фаз через химические потенциалы компонентов и их мольные доли:

$$G^{\text{оксид}} = x\mu_{\text{NiO}}^{\text{оксид}} + y\mu_{\text{CoO}}^{\text{оксид}}, \quad (4.18)$$

$$G^{\text{силикат}} = (N_{\text{NiO}} - x)\mu_{\text{NiO}}^{\text{силикат}} + (N_{\text{CoO}} - y)\mu_{\text{CoO}}^{\text{силикат}} + N_{\text{SiO}_2}\mu_{\text{SiO}_2}^{\text{силикат}}, \quad (4.19)$$

где обозначает химический потенциал компонента i в фазе Φ . Отсюда свободная энергия всей системы представляет собой следующую функцию двух переменных x и y :

$$G^{\text{системы}}(x, y) = x\mu_{\text{NiO}}^{\text{оксид}} + y\mu_{\text{CoO}}^{\text{оксид}} + (N_{\text{NiO}} - x)\mu_{\text{NiO}}^{\text{силикат}} + (N_{\text{CoO}} - y)\mu_{\text{CoO}}^{\text{силикат}} + N_{\text{SiO}_2}\mu_{\text{SiO}_2}^{\text{силикат}}. \quad (4.20)$$

Равновесию фаз отвечает безусловный минимум функции $G^{\text{системы}}(x, y)$:

$$\frac{\partial G^{\text{системы}}}{\partial x} = 0 \text{ и } \frac{\partial G^{\text{системы}}}{\partial y} = 0, \quad (4.21)$$

откуда $\mu_{\text{NiO}}^{\text{оксид}} - \mu_{\text{NiO}}^{\text{силикат}} = 0$ и $\mu_{\text{CoO}}^{\text{оксид}} - \mu_{\text{CoO}}^{\text{силикат}} = 0$,

или

$$\mu_{\text{NiO}}^{\text{оксид}} = \mu_{\text{NiO}}^{\text{силикат}},$$

$$\mu_{\text{CoO}}^{\text{оксид}} = \mu_{\text{CoO}}^{\text{силикат}}. \quad (4.22)$$

Таким образом, при фазовом равновесии химические потенциалы компонента в различных фазах одинаковы, а движущей силой фазового превращения, сопровождаемого переносом компонента между фазами, является разность химических потенциалов. Принимая во внимание общий вид зависимости (4.11) химического потенциала компонента от его содержания в данной фазе, имеем:

$$\mu_{\text{NiO}}^{\text{оксид}} = \mu_{\text{NiO}}^{\circ} + RT \ln a_{\text{NiO}}^{\text{оксид}},$$

$$\mu_{\text{NiO}}^{\text{силикат}} = \frac{1}{2} (\mu_{\text{Ni}_2\text{SiO}_4}^{\text{силикат}} - \mu_{\text{SiO}_2}^{\text{силикат}}) = \frac{1}{2} (\mu_{\text{Ni}_2\text{SiO}_4}^{\circ} - \mu_{\text{SiO}_2}^{\circ}) + \frac{1}{2} \ln \frac{a_{\text{Ni}_2\text{SiO}_4}^{\text{силикат}}}{a_{\text{SiO}_2}^{\text{силикат}}},$$

$$\mu_{\text{CoO}}^{\text{оксид}} = \mu_{\text{CoO}}^{\circ} + RT \ln a_{\text{CoO}}^{\text{оксид}},$$

$$\mu_{\text{CoO}}^{\text{силикат}} = \frac{1}{2} (\mu_{\text{Co}_2\text{SiO}_4}^{\text{силикат}} - \mu_{\text{SiO}_2}^{\text{силикат}}) = \frac{1}{2} (\mu_{\text{Co}_2\text{SiO}_4}^{\circ} - \mu_{\text{SiO}_2}^{\circ}) + \frac{1}{2} \ln \frac{a_{\text{Co}_2\text{SiO}_4}^{\text{силикат}}}{a_{\text{SiO}_2}^{\text{силикат}}}. \quad (4.23)$$

Для выражения химического потенциала оксида в силикатной фазе мы использовали определение потенциала, согласно которому $\mu_{\text{Ni}_2\text{SiO}_4}^{\text{силикат}} = 2\mu_{\text{NiO}}^{\text{силикат}} + \mu_{\text{SiO}_2}^{\text{силикат}}$ и $\mu_{\text{Co}_2\text{SiO}_4}^{\text{силикат}} = 2\mu_{\text{CoO}}^{\text{силикат}} + \mu_{\text{SiO}_2}^{\text{силикат}}$. Далее, предполагая идеальность оксидного и силикатного твердых растворов и квазибинарность систем NiO—CoO и Ni₂SiO₄—Co₂SiO₄ (уравнение (4.15)), придем к выведенному выше уравнению (4.17). Предоставляем читателю возможность самостоятельно убедиться в этом.

Из рассмотренных выше примеров, основанных на использовании термодинамических соотношений, следует, что для выяснения принципиальной возможности твердофазного взаимодействия и термодинамической характеристики сосуществующих фаз равно-

весных систем необходимо знать изменение стандартной энергии Гиббса твердофазных реакций ΔG° . Если такие сведения в литературе отсутствуют, их можно получить экспериментально или рассчитать на основании соответствующих приближений. В современном материаловедении, использующем сложные многокомпонентные и многофазные материалы, иногда бывает важно наглядно отразить существующие в данной системе химические взаимодействия. Для этой цели широко используют методы графического представления фазовых равновесий.

4.2. ТЕРМОДИНАМИКА ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ. ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ

Концепция фазового равновесия как особый взгляд на химические равновесия в гетерогенной системе была обрисована в предыдущей главе, там же были введены понятия фазы, компонента. Дадим теперь более строгие определения.

Фазой называется совокупность всех гомогенных частей гетерогенной системы, отделенная от других частей системы четкими поверхностями раздела (межфазными границами). Важным атрибутом фазы как гомогенной части гетерогенной системы является возможность механически отделить ее от других фаз. Например, насыщенный раствор хлорида натрия с кристаллами NaCl в осадке и водяным паром над раствором — это система, состоящая из трех фаз: жидкого раствора, твердой соли и газообразной воды. Фазы имеют различный химический состав и физические свойства и могут быть разделены чисто механическими операциями: раствор можно отфильтровать от осадка, а пар собрать в любом свободном объеме системы. Химический состав и свойства остаются *постоянными* внутри объема, занимаемого фазой. При переходе через межфазную границу состав и свойства меняются *скачком*. Поскольку газы полностью смешиваются друг с другом, в системе может быть *только одна газовая фаза*, но много твердых и жидких несмешивающихся фаз.

Компонентами называются вещества, комбинируя которые можно получить химический состав всех фаз. Для каждой конкретной системы существует множество вариантов выбора компонентов. Традиционно стараются использовать такие наборы, которые содержат минимальное число компонентов. Таким образом, важной характеристикой системы является *число компонентов* (K) — наименьшее число независимо изменяющихся веществ, с

помощью которых можно описать состав каждой фазы в системе в отдельности. Число компонентов меньше числа веществ, образующих систему, потому что при фазовом равновесии молярные доли компонентов в различных фазах связаны определенными соотношениями. Существуют два типа уравнений связи:

- а) уравнения химического равновесия;
- б) дополнительные условия, которые связывают молярные доли веществ или состав фаз.

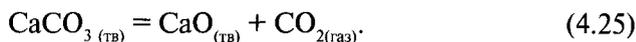
Каждая химическая реакция, каждое дополнительное условие уменьшают число независимых компонентов на 1. Таким образом, число компонентов K в наиболее общем виде выражается формулой:

$$K = s - n - m, \quad (4.24)$$

где s — число веществ, n — число независимых химических реакций, m — число соотношений между концентрациями веществ или составами фаз.

Опишем другой метод определения числа независимых компонентов. Пусть имеется система из нескольких фаз в равновесии, и пусть химическим анализом определен состав каждой фазы. Если все фазы имеют одинаковый состав, то система состоит только из одного компонента. Если две фазы должны быть соединены друг с другом, чтобы получить состав третьей фазы, то имеется система из двух компонентов; если необходимы три фазы, чтобы дать состав четвертой, — то в системе три компонента и т.д. Еще раз подчеркнем, что выбор компонентов зачастую произволен, но число компонентов K — величина фиксированная, она является важной характеристикой системы при данных условиях. Поскольку определение числа компонентов и их выбор является несомненно ключевой операцией при описании фазового равновесия, рассмотрим два примера.

Пример 1. Твердый оксид кальция, твердый карбонат кальция и газообразный диоксид углерода находятся в равновесии. Общее число веществ $s=3$. Число независимых компонентов уменьшается на единицу (т.е. $K=s-n=3-1=2$) вследствие химического равновесия, в котором участвуют три фазы:



В данном случае вполне естественно в качестве независимых компонентов выбрать CaO и CO_2 . Отметим, что система остается двухкомпонентной и в том случае, когда CaO и CO_2 получаются

при диссоциации CaCO_3 . Эти рассуждения будут справедливы для разложения любого твердого вещества с образованием газообразной и твердой фазы другого состава. Карбонат кальция представляет пример вещества, которое испаряется с разложением, или *инконгруэнтно*.

Пример 2. При нагревании хлорид аммония диссоциирует на аммиак и хлороводород. В этой системе две фазы (твердая — хлорид аммония и газообразная — смесь аммиака и хлороводорода) и три вещества ($s=3$), но только количество одного из них изменяется независимо. Химическое равновесие ($n=1$):



с учетом того, что *состав твердой фазы тождествен составу газовой фазы* ($m=1$), позволяет выбрать одно вещество — NH_4Cl , для описания составов обеих фаз ($K=s-n-m=3-1-1=1$).

Если к газовой фазе добавить один из продуктов диссоциации, например HCl , то система станет *двухкомпонентной*, поскольку состав твердой фазы, как и прежде — $\text{NH}_3:\text{HCl} = 1:1$, а в газовой фазе $\text{NH}_3:\text{HCl} = x:y$ ($s=3$, $n=1$, $m=0$). Для выражения состава газовой фазы теперь нужно использовать два компонента — NH_3 и HCl .

Эти рассуждения справедливы для реакции разложения любого вещества с образованием только газовой фазы (т.е. для вещества, которое возгоняется при нагревании). О таких веществах говорят, что они испаряются *конгруэнтно*.

Напомним, что термодинамическое описание K -компонентной системы предполагает указание температуры, давления, состава фаз. Для указания состава фазы необходимо привести значения мольных долей компонентов в данной фазе, всего $(K-1)$ значений

(по определению мольных долей $\sum_{i=1}^k N_i = 1$). Таким образом, имеем

$(K-1) \cdot \Phi + 2$ переменных для описания системы. При фазовом равновесии составы сосуществующих фаз связаны определенными соотношениями, поэтому число переменных описания меньше указанного. *Числом степеней свободы S* называется наименьшее число независимых переменных, которые необходимо задать, чтобы полностью описать состояние системы при равновесии. Наряду с числом компонентов K и числом фаз Φ число степеней свободы S (или вариантность) является важной характеристикой гетерогенной системы, в которой установилось фазовое равновесие. Оно показывает, значения скольких переменных можно изменять *независимо*, не нарушая *фазового состава* системы.

Покажем, что в K -компонентной системе, где в равновесии находится Φ фаз, число степеней свободы S однозначно определено. Это утверждение, называемое *правилом фаз*, было выведено Гиббсом в 1876 г. Рассмотрим равновесную систему из Φ фаз, составленных из K компонентов. Как отмечено выше, общее число переменных, характеризующих систему = $(K-1) \cdot \Phi$ мольных долей + 2 (температура и давление). Если одна из этих переменных (температура или давление) поддерживается постоянной, то число независимых переменных составит $(K-1) \cdot \Phi + 1$. Если же на систему действует, например, внешнее магнитное поле, то общее число независимых переменных увеличится и составит $(K-1) \cdot \Phi + 3$. Часть переменных связана уравнениями, вытекающими из условий равновесия (равенство химических потенциалов компонента в различных фазах, см. предыдущий раздел):

$$\begin{aligned}\mu_1^1 &= \mu_1^2 = \dots = \mu_1^\Phi, \\ \mu_2^1 &= \mu_2^2 = \dots = \mu_2^\Phi, \\ \mu_K^1 &= \mu_K^2 = \dots = \mu_K^\Phi.\end{aligned}\tag{4.26}$$

Общее число таких уравнений = (число строк) · (число равенств в строке) = $K \cdot (\Phi - 1)$.

Число степеней свободы $S = (\text{общему числу переменных}) - (\text{число уравнений связи между этими переменными}) = [(K-1) \cdot \Phi + 2] - K \cdot (\Phi - 1)$. Раскрывая скобки и группируя слагаемые, получим *правило фаз Гиббса*:

$$S + \Phi = K + 2.$$

Согласно этому правилу, чем больше компонентов в системе, тем больше степеней свободы; с другой стороны, чем больше фаз, тем меньше переменных необходимо определить для полного описания системы. Для любой системы число фаз максимально, когда $S=0$, например в случае двухкомпонентной системы в равновесии не могут находиться более четырех фаз.

Пример 3. Рассмотренная в примере 1 система, образованная CaCO_3 , CaO и CO_2 ($K=2$, $\Phi=3$), моновариантна ($S=1$). Это означает, что для описания состояния системы достаточно одной переменной. Поскольку равновесные фазы имеют фиксированный состав (мольные доли компонентов в них есть величины постоянные), из всего набора переменных описания остается две — давление $p = p_{\text{CO}_2}$ и температура T , но лишь одна из них может быть выбрана как независимая. В качестве таковой удобно

выбрать температуру, тогда $p_{\text{CO}_2} = f(T)$. Действительно, константа химического равновесия (4.25) в предположении единичных активностей твердых фаз есть $K_p = p_{\text{CO}_2}$, с другой стороны,

$$K_p = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_{(4.25)}^\circ}{RT}\right) = f(T). \text{ Следовательно, давление углекислого}$$

газа в системе, содержащей CaCO_3 , CaO и CO_2 , однозначно определяется температурой. В случае $T = \text{const}$ нужно заменить двойку в выражении правила фаз на единицу (т.е., $C + \Phi = K + 1$), тогда получим, что число степеней свободы данной системы при постоянной температуре $C = 0$. *Приведенные выше рассуждения справедливы для любой двухкомпонентной системы, в которой в равновесии находятся три фазы, одна из которых газообразная.* При постоянной температуре давление газа в такой системе есть величина постоянная и не зависит от соотношения масс фаз.

Пример 4. Хлорид аммония в равновесии с продуктами диссоциации представляет однокомпонентную ($K=1$, см. пример 2) двухфазную систему. Согласно правилу фаз, для этой системы $C=1$. Таким образом, давление продуктов диссоциации в этой системе, как и в предыдущем примере, однозначно определяется температурой. Добавление в систему одного из продуктов диссоциации, например $\text{HCl}_{(\text{газ})}$, кардинально меняет ситуацию. Несмотря на то что число фаз остается прежним, число компонентов становится $K=2$ (см. пример 2). Это приводит к увеличению числа степеней свободы до $C=2$. Полученный нами вывод проливает свет на один замечательный экспериментальный факт: добавление одного из продуктов диссоциации к системе, содержащей твердый NH_4Cl и продукты его испарения при постоянной температуре, изменяет общее давление в системе.

Перейдем теперь к графическому изображению фазовых равновесий в виде фазовых диаграмм. Мы не будем рассматривать здесь фазовые диаграммы однокомпонентных систем, которые обычно детально обсуждаются в курсах общей химии и общей физики, а сосредоточимся на двух- и трехкомпонентных системах. Смысл фазовой диаграммы состоит в том, что каждая ее точка представляет состояние системы, в котором значения выбранных переменных описания соответствуют координатам этой точки. В случае двухкомпонентной системы имеем три переменных: p , T и мольная доля любого из компонентов (т.е. состав системы x). Изоб-

ражение такой диаграммы требует трехмерной системы координат $p-T-x$. На практике из соображения удобства используют проекции или сечения трехмерной фазовой диаграммы. Наиболее распространены $T-x$ сечения при $p=\text{const}$, которые служат для описания равновесий между твердыми и жидкими фазами, и проекции на плоскость $p-T$ для описания равновесий между твердыми и газовыми фазами. Ниже приведен обзор основных типов $T-x$ фазовых диаграмм. Отметим, что отсутствие указания на давление, при котором построено данное сечение, подразумевает $p=1$ атм. В условиях постоянства давления правило фаз имеет следующий вид: $\Phi + C = K + 1$.

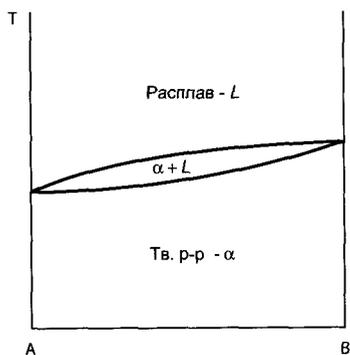
Диаграмма с непрерывным рядом твердых растворов

Оба компонента неограниченно растворимы в жидком и твердом состоянии и не образуют химических соединений. Диаграмма имеет характерный вид с чечевицеобразной двухфазной областью, ограничивающей состояния с сосуществующими расплавом и твердым раствором (рис.4.1, а). Внутри этой области и на ее границах $\Phi=2$, $C=1$. Характерной особенностью данного типа диаграмм является *отсутствие трехфазных равновесий*, которым в случае двухкомпонентной системы соответствует число степеней свободы $C=0$ (инвариантное равновесие).

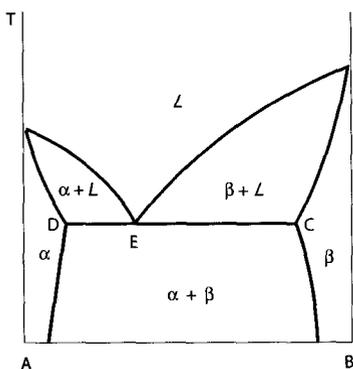
Диаграмма с ограниченной растворимостью

Пусть оба компонента неограниченно растворимы в жидком состоянии, ограничено в твердом и не образуют химических соединений. В таких системах в равновесии могут находиться две твердых и одна жидкая фаза ($\Phi=3$). Подобное равновесие является инвариантным ($C=0$) и, следовательно, может быть реализовано только при фиксированных значениях переменных: постоянной температуре и постоянном составе сосуществующих фаз (давление, как вероятно помнит читатель, было зафиксировано при построении диаграммы). Таким образом, на фазовой диаграмме на одной горизонтальной прямой, ордината которой отвечает температуре равновесия, находятся три точки с абсциссами, соответствующими составам равновесных фаз. Для наглядности эти три точки соединяют *линией инвариантного равновесия*. В зависимости от соотношения составов сосуществующих при инвариантном равновесии твердых фаз и расплава различают два вида диаграмм.

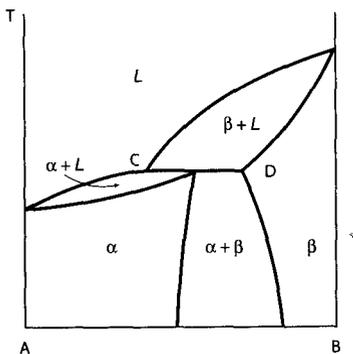
а) *Диаграмма эвтектического типа*. Состав расплава является промежуточным по отношению к составу сосуществующих с ним твердых фаз. При охлаждении эвтектического расплава (состав, от-



а

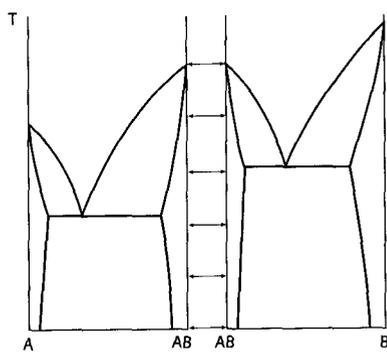
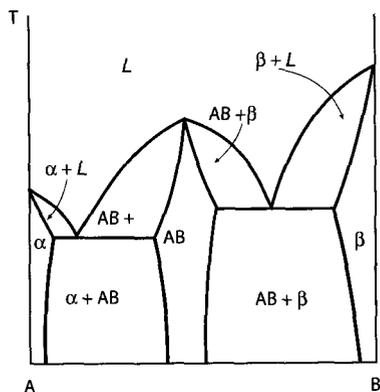


б



в

Рис. 4.1. Фазовые диаграммы а) с неограниченной растворимостью в твердой и жидкой фазах, б) простого эвтектического типа, в) простого перитектического типа, г) с химическим соединением, плавящимся без разложения



г

вещаящий абсциссе точки E , рис.4.1, б) ниже температуры *эвтектического равновесия* (DC — линия эвтектики), из него одновременно кристаллизуются две твердые фазы (с составами, соответствующими точкам D и C) в виде тонкодисперсной смеси кри-

таллов, называемой *эвтектикой*. Приведенное описание соответствует *эвтектической реакции*



Точкой эвтектики обычно называют точку E фазовой диаграммы. Следует подчеркнуть распространенность данного типа фазовой диаграммы и упомянуть ее «предельный» вид, когда растворимость в твердом состоянии настолько мала, что лежит за гранью доступных экспериментальных методов (границы полей однофазных твердых растворов сливаются с вертикальными осями диаграммы).

б) *Диаграмма перитектического типа*. Состав расплава обогащен легкоплавким компонентом по сравнению с составами существующих твердых фаз. При охлаждении перитектического расплава (точка C, рис. 4.1, в) ниже температуры *перитектического равновесия* (DC — линия перитектики) он взаимодействует с твердым раствором (β) на основе тугоплавкого компонента, при этом кристаллизуется твердый раствор (α) на основе легкоплавкого компонента. Описанные процессы соответствуют *перитектической реакции*:

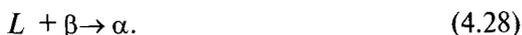


Диаграмма с химическим соединением

Мы будем предполагать, что образующееся в системе химическое соединение имеет переменный состав как более общий по сравнению со стехиометрическим соединением случай. В зависимости от температурной области устойчивости соединения возможны нижеследующие варианты фазовых диаграмм.

а) *Диаграмма с конгруэнтно плавящимся соединением*. Соединение плавится без разложения (или конгруэнтно), если состав образующегося расплава совпадает с составом соединения. Иногда такой тип диаграммы называют диаграммой с устойчивым химическим соединением, имея в виду, что химическое соединение устойчиво во всем интервале температур вплоть до плавления. Это подразумевает следующие знаки энтальпии и энтропии образования соединения из компонентов:

$$\Delta_r H^\circ < 0, \Delta_r S^\circ > 0. \quad (4.29)$$

Для понимания взаимосвязи диаграммы такого типа с более простыми полезно представить, что ее можно получить «сшиванием»

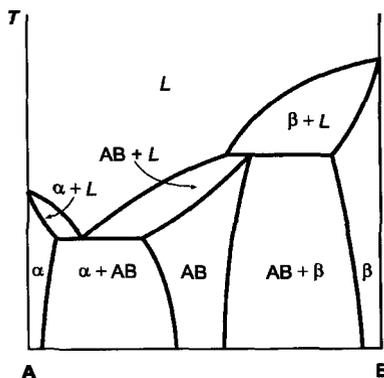


Рис. 4.2. Фазовая диаграмма с инконгруэнтно плавящимся соединением

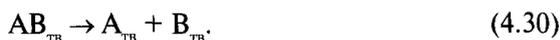
двух диаграмм эвтектического типа вдоль вертикальной оси (рис.4.1, з).

б) *Диаграмма с инконгруэнтно плавящимся соединением* (с перитектикой). При инконгруэнтном плавлении соединение разлагается (состав образующегося расплава с очевидностью не совпадает с составом соединения). Термодинамика перитектической реакции была рассмотрена выше.

Объективной причиной возникновения перитектики является очень высокая температура плавления одного из компонентов (т.е. высокие значения энергии кристаллической решетки) (рис. 4.2).

В ряде случаев разложение химического соединения наступает при температурах ниже плавления самого соединения или какого-либо из компонентов системы. Таким образом, в системе протекают чисто твердофазные реакции (образования или распада). Это дополняет нашу классификацию следующими двумя вариантами:

в) *Диаграмма с эвтектоидным превращением*. При охлаждении твердого соединения АВ происходит его распад на два твердых вещества¹ (в частном случае — на два компонента) А и В:



Эвтектоидный распад соединения подразумевает, что соединение устойчиво выше некоторой температуры. Это налагает на знаки энтальпии и энтропии образования соединения (по реакции, обратной (4.30)) из компонентов следующие требования:

$$\Delta_r H^\circ > 0, \Delta_r S^\circ > 0. \quad (4.31)$$

Подчеркнем, что возможность протекания эвтектоидного превращения может быть обусловлена *энтропийным фактором* и очень малой величиной теплового эффекта реакции. Первое обстоятельство является необычным для твердофазной реакции. Следова-

¹ Для указания на твердофазный характер превращения используют суффикс — оид—. В данном случае распад при охлаждении напоминает эвтектическое превращение. Однако в эвтектической реакции *жидкость* превращается в твердые вещества.

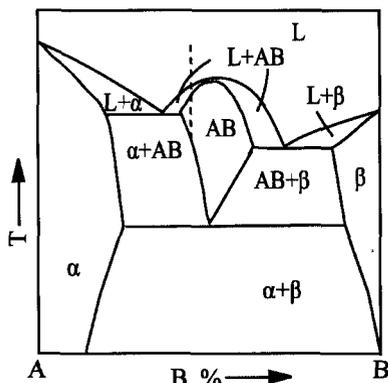


Рис. 4.3. Фазовая диаграмма с эвтектоидным превращением

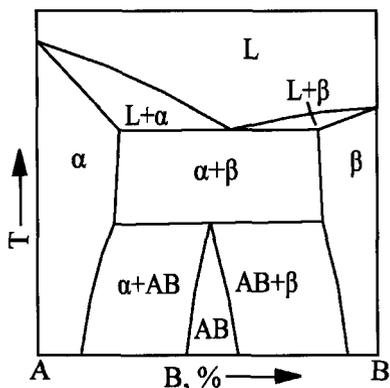


Рис. 4.4. Фазовая диаграмма с перитектоидным превращением

тельно, должны существовать серьезные *структурные предпосылки* для реализации заметной величины энтропии (т.е. высокой энтропии самого продукта реакции). Выше была рассмотрена реакция, обратная эвтектоидному распаду вюстита FeO (уравнение (4.8)).

Значительную величину энтропии самого вюстита объясняют заметной кислородной нестехиометрией соединения и связанными с ней процессами дефектообразования.

Пример диаграммы с эвтектоидным превращением представлен на рис.4.3.

г) *Диаграмма с перитектоидным превращением.* При нагревании твердого соединения АВ происходит его распад на два твердых вещества (в частном случае — на два компонента) А и В. Для уяснения аналогии между перитектической и перитектоидной реакциями запишем последнюю в виде процесса, протекающего при охлаждении:



Наличие перитектоидного превращения подразумевает, что соединение устойчиво ниже некоторой температуры. С точки зрения знаков энтальпии и энтропии его образования из компонентов (реакция (4.32)) это означает следующее:

$$\Delta_r H^\circ < 0, \Delta_r S^\circ < 0. \quad (4.33)$$

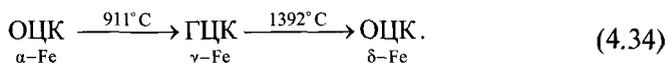
Поскольку энтропия твердофазной реакции обычно невелика, перитектоидный распад соединения может потребовать высокой

температуры. При этом ни само соединение, ни продукты реакции еще не достигают точек плавления. Отсюда понятно, почему перитектоидный распад является распространенным явлением в системах, составленных из тугоплавких оксидов.

Пример диаграммы с перитектоидным превращением представлен на рис. 4.4.

Возможные осложнения фазовых диаграмм

В реальных системах может образовываться большое число химических соединений и твердых растворов. Это естественным образом усложняет соответствующие фазовые диаграммы. Так, выше было показано, что «стыковкой» двух диаграмм эвтектического типа может быть получена фазовая диаграмма с конгруэнтно плавящимся химическим соединением. Существует по крайней мере еще один вид превращений, который усложняет фазовую диаграмму и который до сих пор нами не принимался во внимание. Речь идет о полиморфных превращениях компонентов системы или химических соединений. Полиморфизм приводит к своеобразному делению диаграммы по вертикали (вдоль температурной оси), поскольку каждая модификация участвует в своих фазовых равновесиях. В качестве примера рассмотрим важную в практическом отношении диаграмму Fe—C, а точнее, ее часть, описывающую фазовые равновесия между железом и карбидом железа Fe₃C, называемым цементитом (рис.4.5)¹. Для железа характерна следующая цепочка полиморфных превращений:



ОЦК-модификацию железа традиционно называют ферритом, а ГЦК-модификацию — аустенитом. Следует отметить различную растворимость углерода в полиморфных модификациях железа:

¹ Цементит — соединение, термодинамически неустойчивое в отношении разложения на твердый раствор углерода в железе и графит. Тем не менее процесс распада цементита происходит настолько медленно, что экспериментально удастся построить диаграмму состояния, приведенную на рис. 4.5. Важно помнить, что такая диаграмма не выражает истинные термодинамические равновесия в системе железо—углерод. Разложение цементита в результате длительной обработки при высокой температуре имеет практическое значение для получения ковкого чугуна. Замена цементита на графит приводит к тому, что линии важнейших гетерогенных равновесий на диаграмме смещаются вверх по температуре на величины порядка 10°С, при этом вид левой части диаграммы (при C ≤ 5 %) качественно не меняется.

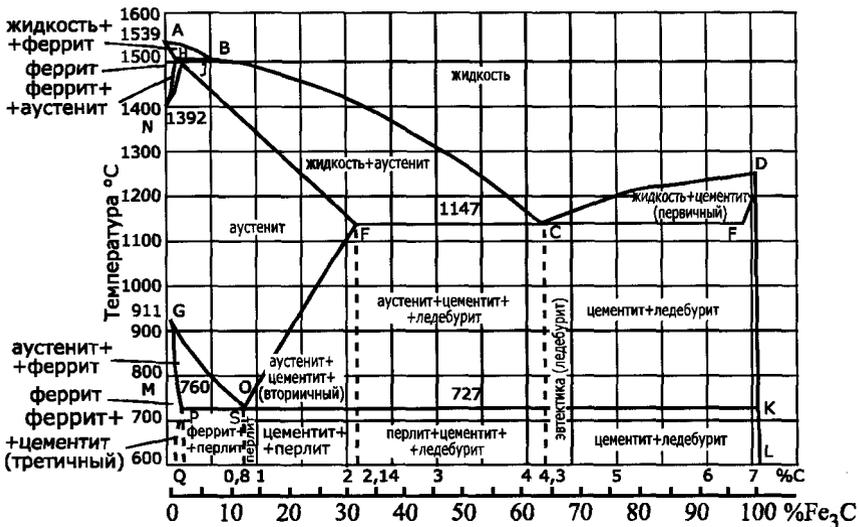


Рис. 4.5. Фазовая диаграмма системы Fe—C

феррит растворяет до 0,01 мас.% С, а аустенит значительно больше — до 2,14 мас.% С¹.

Железоуглеродистые сплавы, содержащие менее 2,14% С, называют *сталями*, а свыше 2,14% — *чугунами*. При температуре 727°C аустенит, содержащий 0,76 % С, претерпевает эвтектоидное превращение и распадается на феррит и цементит. Эта реакция имеет важное практическое значение для выбора условий термической обработки стали с целью ее упрочнения.

Фазовые диаграммы трехкомпонентных систем

Для описания фазовых равновесий в трехкомпонентной системе необходимо использование четырех переменных: температуры, давления и мольных долей (концентраций) двух компонентов. Графическое представление подобной диаграммы невозможно, поскольку требует четырехмерной системы координат. Изобари-

¹ Различную растворимость углерода в феррите и цементите можно объяснить с кристаллохимических позиций. Растворение углерода в железе приводит к образованию твердого раствора внедрения. Размер междоузлий ОЦК решетки (12 позиций в середине ребер) составляет 0,062 нм. Сопоставление этой величины с диаметром атома углерода — 0,154 нм указывает на сильную деформацию ОЦК решетки при вхождении в нее углеродного атома. Октаэдрическое междоузлие в ГЦК решетке аустенита имеет размер порядка 0,102 нм. Понятно, что искажения решетки при растворении углерода в этом случае меньше, и это позволяет растворить большее его количество.

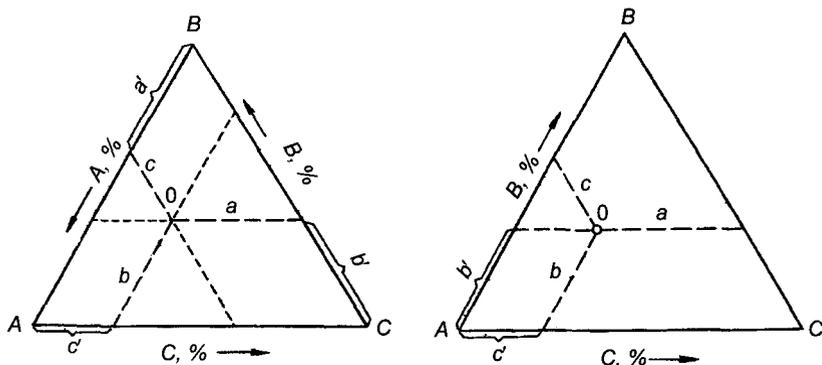


Рис. 4.6. К определению состава в трехкомпонентной системе

ческие или изотермические сечения диаграммы являются трехмерными и потому также неудобны для наглядного графического представления. Чаще всего фазовые диаграммы трехкомпонентных систем представляют в виде *изобарно-изотермических* концентрационных сечений полной 4-компонентной диаграммы ($p=\text{const}$, $T=\text{const}$).

С целью симметричного отображения концентраций всех трех компонентов системы изобарно-изотермические сечения представляют в виде равносоставленных *концентрационных треугольников*. Подобное представление концентрационного сечения трехкомпонентной диаграммы называют представлением Гиббса—Розебома.

Вершины треугольника соответствуют чистым компонентам, стороны — двухкомпонентным подсистемам, точки внутри треугольника соответствуют составам, содержание компонентов в которых равно отношению длин перпендикуляров, опущенных на стороны, противолежащие изображающим тот или иной компонент вершинам, к высоте треугольника (рис.4.6). При этом очевидно, что линия, параллельная стороне, противолежащей вершине, соответствующей некоторому компоненту, соединяет точки, отображающие составы с одинаковым содержанием этого компонента, что позволяет нанести на концентрационный треугольник масштабную сетку, как показано на рис.4.7. Правило фаз для случая трехкомпонентной системы, находящейся при постоянных температуре и давлении, можно записать в виде: $\Phi + C = 3$. Отсюда следует, что при оговоренных выше условиях в трехкомпонентной системе в равновесии может находиться не более трех фаз. Таким образом, трехфазным равновесиям соответствует число степеней свободы $C = 0$, двухфазным — $C = 1$, а однофазному со-

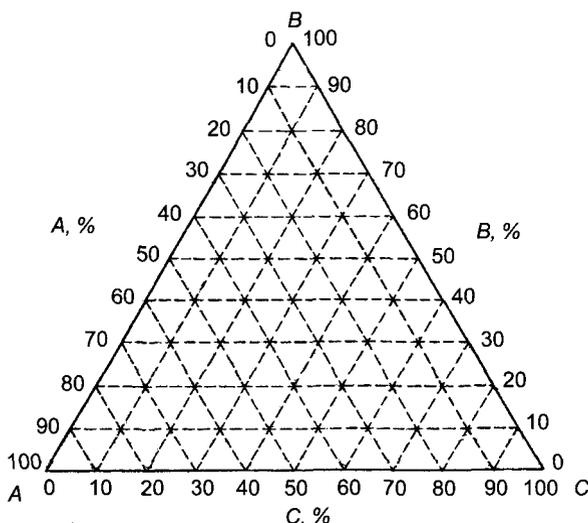


Рис. 4.7. Концентрационная сетка, нанесенная на трехкомпонентную фазовую диаграмму

стоянию — $C = 2$. Графическим образом двухфазного равновесия на диаграмме является поле, заполненное набором *канод* — линий, которые соединяют на диаграмме точки, соответствующие равновесным составам сосуществующих фаз.

Понять строение фазовой (температура — состав) диаграммы трехкомпонентной системы проще, если учесть, что фазовые диаграммы двухкомпонентных систем, соответствующих сторонам фазового треугольника, имеют вид, обсуждавшийся в гл. 3, а при переходе к трехмерной диаграмме их линии образуют поверхности, в общем случае довольно сложные. В качестве примера можно рассмотреть один из наиболее простых случаев, когда фазовые диаграммы двухкомпонентных систем характеризуются эвтектикой с ограниченной растворимостью в твердых фазах и отсутствием промежуточных фаз как двух-, так и трехкомпонентных (рис. 4.8). На рисунке представлены трехмерная фазовая диаграмма трехкомпонентной системы и ее изотермические (при различных температурах) сечения.

Итак, из вышесказанного следует, что сложность работы с полными фазовыми диаграммами возрастает с увеличением числа компонентов системы. Отсюда возникает стремление уменьшить по возможности число компонентов, переходя к так называемым квази n -компонентным подсистемам (разрезам), где n меньше действительного числа компонентов системы.

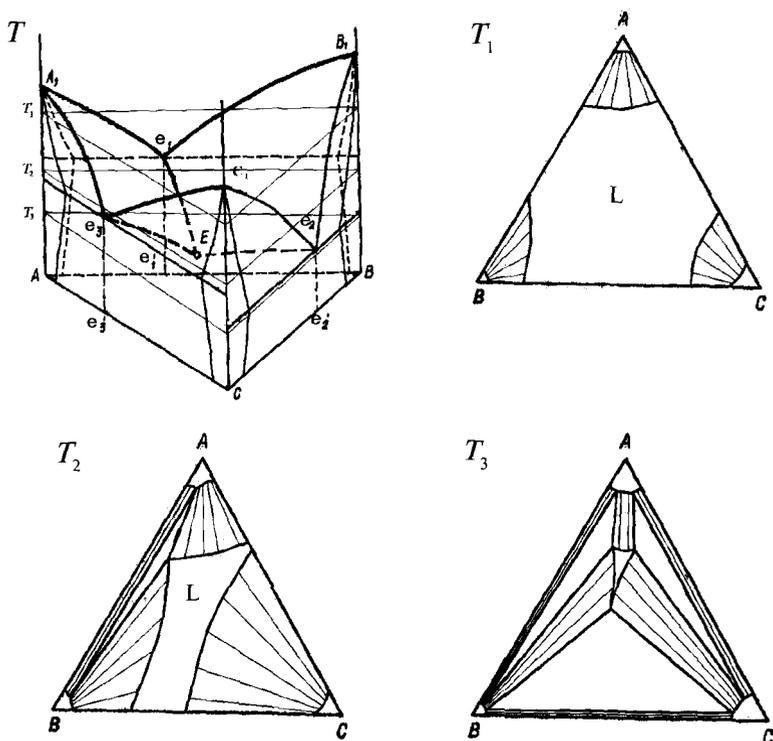


Рис. 4.8. Пример трехмерной фазовой диаграммы трехкомпонентной системы и ее изотермических (при различных температурах) сечений

Квазидвухкомпонентные подсистемы с очень хорошей точностью можно выделить, например, в системах «металл — металл — анион» в случаях, когда и металлы и элемент-анионообразователь не склонны к проявлению различных степеней окисления в химических соединениях. Так, из систем двух простых оксидов, образующих одно соединение со структурой шпинели (AB_2O_4), система $MgO-Al_2O_3$ практически строго квазидвухкомпонентна, в системе $MgO-Fe_2O_3$ наблюдаются отклонения от квазидвухкомпонентности из-за нестехиометрии Fe_2O_3 , тогда как для системы $MnO-Fe_2O_3$, в которой нестехиометрия характерна и для обоих простых оксидов и для шпинельной фазы, эти отклонения намного значительнее.

Аналогичные примеры могут быть приведены и для систем с большим количеством металлических компонентов, например практически строго квазитрехкомпонентна система $MgO-CaO-SiO_2$, тогда как система $MgO-CoO-SiO_2$ проявляет заметные от-

клонения от квазитрехкомпонентности. Не описываются полностью через компоненты — простые оксиды и системы, включающие оксидные фазы высокотемпературных сверхпроводников, или манганитов, с колоссальным магнитным сопротивлением из-за переменной степени окисления в первом случае меди, а во втором — марганца.

4.3. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ

Основной целью термодинамического исследования является определение принципиальной возможности протекания химической реакции в тех или иных условиях. В связи с этим основной интерес представляет определение ΔG рассматриваемого процесса. Методы термодинамического исследования можно разделить на две группы: 1) методы, позволяющие определить *химический потенциал* одного из компонентов системы; 2) методы, основанные на измерении *тепловых эффектов*. К первой группе можно отнести *метод ЭДС*, основанный на пропорциональности измеряемой ЭДС электрохимической ячейки разности химических потенциалов переносимого между электродами компонента ($\Delta\mu = -zFE$, где E — ЭДС, F — число Фарадея, z — зарядовое число переносимого иона). К этой же группе методов относится *метод гетерогенных равновесий*, основанный на измерении равновесного давления пара летучего компонента системы. Поскольку большинство газов при атмосферном и более низком давлении достаточно хорошо описываются уравнением состояния идеального газа или для них хорошо известна взаимосвязь между давлением и активностью, то измерение давления пара компонента гетерогенной системы позволяет непосредственно определить химический потенциал этого компонента в твердой фазе.

Ко второй группе могут быть отнесены *термохимические методы*, заключающиеся в определении *количества теплоты*, выделяющейся или поглощающейся при протекании реакции, и методы измерения *теплоемкости* системы при различных температурах с последующим расчетом энтальпии и энтропии.

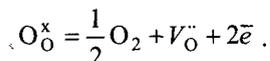
4.3.1. Метод ЭДС с твердым электролитом

Применение метода ЭДС для исследования термодинамических свойств твердых фаз основано на измерении разности потен-

циалов между двумя электродами — гетерогенными системами, подобранными в соответствии с решаемой задачей и разделенными твердым электролитом с ионной проводимостью. Химическим результатом ионного переноса между электродами через электролит является (в идеале) исследуемая твердофазная реакция, которая является в данном случае *потенциалобразующей реакцией*. Для получения достоверной термодинамической информации каждый электрод в используемой ячейке при фиксированной температуре должен представлять собой систему, находящуюся в *нонвариантном* фазовом равновесии (т.е. число степеней свободы такой системы $S=0$). Помимо правильного выбора состава электродов это означает, что потенциалобразующая реакция является *обратимой* по направлению протекающего тока и *химическое взаимодействие* электродов и электролита сведено к минимуму (см. пример 1). Наконец, используемая в методе ЭДС ячейка должна удовлетворять ряду дополнительных требований:

- 1) электронная проводимость электролита должна быть пренебрежимо мала в сравнении с ионной;
- 2) ионная проводимость электролита должна быть достаточно высокой;
- 3) конструкция ячейки должна исключать обмен переносимым компонентом не через электролит.

Первые два требования определяют область применимости электролита по температуре и составу газовой фазы. Так, широко распространенные кислород-ионные проводники на основе стабилизированного ZrO_2 обладают достаточной проводимостью лишь при температурах выше 700°C . При понижении парциального давления кислорода в системе ниже 10^{-20} атм (при 700°C) в этих материалах появляется заметная электронная проводимость вследствие потери кислорода стехиометрическим кристаллом:



Напротив, с увеличением давления кислорода и понижением температуры в оксидных твердых электролитах появляется заметная дырочная проводимость, что происходит у ThO_2 уже при $p_{O_2} \approx 10^{-1}$ Па и 700°C .

В настоящий момент известно довольно много твердофазных материалов с практически чисто ионной проводимостью. Среди катионопроводящих твердых электролитов наибольшее значение имеют материалы на основе $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (формула для идеализирован-

ного состава $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$, реальный материал обогащен оксидом натрия и отвечает составу $\text{Na}_2\text{O} \times (5,3 \div 8,5)\text{Al}_2\text{O}_3$, его структура характеризуется наличием алюминий-кислородных блоков и противоионов Na^+ , причем из-за наличия доступных каналов для миграции последнего его подрешетка оказывается квазижидкой), в которых натрий может быть замещен на практически любой другой одно- и двухзарядный катион с сохранением высокой ионной проводимости.

Исключительно высокой катионной проводимостью обладает также $\alpha\text{-AgI}$, существующий при температурах выше 146°C , и сложный иодид RbAg_4I_3 , кинетически устойчивый даже при комнатной температуре. Заметной, хотя и на несколько порядков более низкой, чем упомянутые выше соединения, проводимостью по катионам обладают и другие галогениды (кроме фторидов) Ag^+ и Cu^+ . Из-за малого размера иона Li^+ высокой ионной проводимостью обладают многие соли лития; в качестве протонных проводников могут быть использованы ряд кислотных солей и солей аммония.

Среди анионопроводящих твердых электролитов наибольшее значение имеют материалы с высокосимметричной и одновременно высокодефектной кристаллической структурой, например большая группа соединений со структурой флюорита (CaF_2 , BaF_2 , ZrO_2 , ThO_2 и др.). В этих веществах наблюдается анионная проводимость по вакансионному механизму благодаря значительному собственному разупорядочению по Шоттки. В то же время при понижении температуры в них часто наблюдается упорядочение дефектов с образованием низкосимметричной и низкопроводящей модификации. Так, например, высокопроводящая кубическая форма ZrO_2 при температурах ниже 1150°C переходит в низкопроводящую моноклинную, причем это превращение происходит по мартенситному механизму и не может быть предотвращено закалкой. При этом из-за изменения мольного объема обычно происходит механическое разрушение, делающее измерительную ячейку непригодной для использования. Стабилизировать высокопроводящую модификацию можно, проводя в ней гетеровалентное катионное замещение. На практике используют легирование (до 10%) ZrO_2 оксидами Y_2O_3 , CaO или MgO (в первом случае получаемый материал часто называют YSZ от *англ.* Yttria Stabilized Zirconia). Такое замещение не только позволяет стабилизировать кубическую модификацию ZrO_2 , но и увеличивает концентрацию катионных вакансий по квазихимической реакции (в качестве примера для случая легирования ZrO_2 оксидом кальция) $\text{CaO} \rightarrow \text{Ca}_{\text{Zr}}^{\cdot\cdot} + \text{O}_{\text{O}}^{\times} + V_{\text{O}}^{\bullet}$, повышая

кислородную проводимость по сравнению с недопированным ZrO_2 . Некоторые типы твердых электролитов с доминирующей ионной проводимостью приведены в табл. 4.1.

Основным достоинством метода ЭДС является то, что он позволяет *непосредственно* получать значения свободной энергии Гиббса для твердофазной реакции, а при наличии температурной зависимости ЭДС ячейки — также и значения энтальпии и энтропии. Немаловажно и то, что при сравнительно несложном экспериментальном оформлении метод характеризуется *хорошей точностью*.

Так, ошибка в измерении ЭДС ячейки, равная $0,1 \text{ мВ}^1$, при переносе, например, кислородного иона приводит к погрешности в определении $\Delta G = \pm 19 \text{ Дж}$.

Рассмотрим эксперимент по *кулонометрическому титрованию* — электрохимическому изменению состава электрода в результате пропускания через ячейку электрического тока².

Легко подсчитать, что при пропускании $0,01 \text{ Кл}$ электричества (ток 10 мкА в течение $16,7 \text{ мин}$) перенос кислорода от одного электрода к другому составит 10^{-7} г/атом . Пусть в составе одного из электродов находится оксид MO_{1+x} , молекулярная масса которого $\approx 100 \text{ г/моль}$, тогда для образца массой в 100 мг такой перенос соответствует изменению индекса нестехиометрии $x \approx 0,0001$.

Таким образом, и изменение состава, и установление зависимости свободной энергии от состава для нестехиометрических соединений может быть выполнено в методе ЭДС с точностью, не достижимой для других методов. К *недостаткам* метода ЭДС следует отнести прежде всего то, что не всегда возможно подобрать подходящий для конкретной экспериментальной задачи твердый электролит и приготовить обратимые электроды.

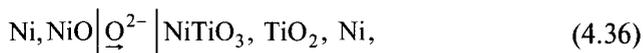
Пример 1. Для изучения термодинамики реакции



удобно использовать гальваническую цепь следующего типа:

¹ Ошибка в измерении ЭДС реальной ячейки может быть и выше. Значительные ошибки могут создавать неточности в термостатировании, вклад других механизмов переноса ионов в твердом электролите и проч. С точки зрения же измерения напряжения как такового — достижима куда большая точность.

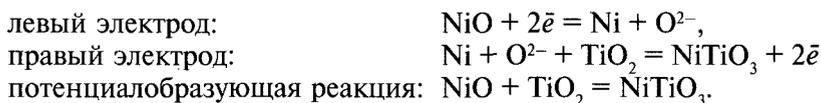
² Для получения равновесного значения ЭДС, которое отвечает истинной разности химических потенциалов переносимого компонента, через ячейку не должен протекать электрический ток. Это означает, что напряжение измеряется либо компенсационным методом, либо вольтметром с высокоомным входом. Прохождение тока означает протекание потенциалообразующей реакции и, следовательно, поляризацию ячейки.



где $|\text{O}^{2-}|$ — кислородпроводящий твердый электролит, например легированный ZrO_2 .

Очевидно, что у левого электрода гальванической цепи (4.36) химический потенциал NiO выше, чем у правого ($\mu_{\text{NiO}}^{\text{лев}} > \mu_{\text{NiO}}^{\text{прав}}$, а химический потенциал никеля, присутствующего в виде чистой металлической фазы, одинаков ($\mu_{\text{Ni}}^{\text{лев}} = \mu_{\text{Ni}}^{\text{прав}}$).

Согласно определению химического потенциала, химический потенциал кислорода $\mu_{\text{O}} = \mu_{\text{NiO}} - \mu_{\text{Ni}}$ для левого электрода выше, чем для правого. Это приводит к переносу ионов кислорода слева направо, как показано стрелкой в ячейке (4.36). Результатом переноса являются следующие электродные реакции:



В элементе с замкнутой внешней цепью этот процесс будет происходить самопроизвольно, а с разомкнутой — ему препятствует разность электродных потенциалов, возникающих на границах электрод—электролит. Если к электродам приложить внешнее напряжение, равное по величине и противоположное по знаку разности потенциалов электродов, то система в целом будет находиться в электрохимическом равновесии, а перенос ионов O^{2-} между электродами станет обратимым. Поскольку перенос моля ионов кислорода от одного электрода к другому сопровождается образованием моля продукта исследуемой реакции (4.35) из чистых оксидов, то справедливо выражение

$$\Delta_r G_{(4.35)}^\circ = \Delta\mu_{\text{O}}^\circ = -2EF, \quad (4.37)$$

где $\Delta\mu_{\text{O}}^\circ = (\mu_{\text{O}}^\circ)_{\text{прав}} - (\mu_{\text{O}}^\circ)_{\text{лев}}$ есть разность химических потенциалов кислорода электродов ячейки, E — ЭДС ячейки, а F — число Фарадея, равное 96485 Кл/моль. Из этого уравнения и соотношения $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ следует, что:

$$E = -\frac{\Delta H^\circ}{2F} + \frac{\Delta S^\circ}{2F} T.$$

Для гальванической цепи (4.36) найдено, что при 1200—1500 К $E = 132,2 - 0,076T$ (мВ).

Отсюда следует, что для твердофазной реакции (4.35), изменения стандартных энергий Гиббса, энтальпии и энтропии равны соответственно:

$$\Delta_r G^\circ_{1300\text{K}} = -6,5 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_r H^\circ_{1200-1500\text{K}} = -25,5 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_r S^\circ_{1200-1500\text{K}} = -14,6 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K}.$$

Как было отмечено выше, выбор оптимальных гетерогенных систем в качестве электродов ячейки — ключ к надежным термодинамическим данным. Однако насколько безальтернативно ячейка (4.36) моделирует исследуемую твердофазную реакцию? Предлагаем читателю самостоятельно обсудить вопрос о других комбинациях веществ в электродах. Чем неудачен, скажем, выбор в качестве левого электрода смеси Ti, TiO₂, а в качестве правого — NiTiO₃, TiO₂, Ti?

В заключение коснемся проблемы конструкции ячейки. При непосредственном контакте веществ электродов и твердого электролита невозможно избежать взаимодействия электродов и электролита, что, разумеется, отразится на точности и надежности экспериментальных данных. Наиболее радикальный способ решения проблемы — *ячейка с разделенным газовым пространством*. Конструктивно такая ячейка представляет собой два вакуумированных объема, содержащих вещества электродов и разделенных электролитной мембраной. Механический контакт электродов и электролита отсутствует, т.е. фактически в такой ячейке посредством измерения ЭДС определяют разность давлений кислорода над электродными смесями.

Пример 2. Реакцию образования циркона по уравнению

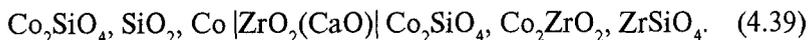
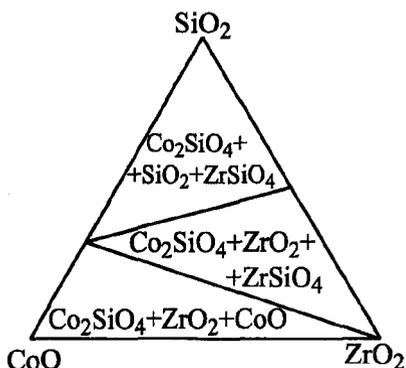


нельзя изучить в ячейке типа (4.36), поскольку давление кислорода над чистым ZrO₂ или SiO₂ очень мало и, следовательно, мал его химический потенциал. Это приводит к заметному вкладу электронной проводимости твердого электролита и, как следствие, к нарушению обратимости гальванической цепи. Подобная ситуация является общей для оксидов с высоким сродством к кислороду (очень большими по модулю величинами $\Delta_r G^\circ$). Вместе с тем задача может быть решена косвенным путем.

Добавим к исходным реагентам оксид со сравнительно высоким давлением диссоциации, например оксид кобальта. Извест-

Рис. 4.9. Схема фазовых равновесий
в системе $ZrO_2 - SiO_2 - CoO$

но, что в системе $ZrO_2 - SiO_2 - CoO$ фазовые равновесия схематически могут быть выражены диаграммой, показанной на рис. 4.9. В равновесии с $ZrSiO_4$ и ZrO_2 находится Co_2SiO_4 , способный к диссоциации при не слишком низких химических потенциалах кислорода (когда $ZrO_2(CaO)$ имеет ионную проводимость). Поэтому для изучения термодинамики реакции (4.38) достаточно построить электрохимическую цепь:



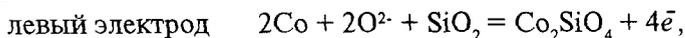
Здесь в качестве левого электрода выступает Co_2SiO_4 в равновесии с продуктами диссоциации, а правого — аналогичная смесь, отличающаяся тем, что источником SiO_2 вместо чистого кремнезема является $ZrSiO_4$ с активностью SiO_2 , фиксируемой присутствием чистой фазы ZrO_2 . Учитывая, что $(\mu_{SiO_2}^0)_{лев} > (\mu_{SiO_2}^0)_{прав}$, поскольку в левом электроде диоксид кремния присутствует в виде индивидуальной фазы, а в правом — он входит в состав двойных оксидов, а также $\mu_{Co} = \mu_{Co}^0$ для левого электрода (в правом электроде химический потенциал кобальта ниже, поскольку кобальт входит в состав других фаз) и $\mu_{Co_2SiO_4} = \mu_{Co_2SiO_4}^0$, для обоих электродов можно записать следующие очевидные соотношения:

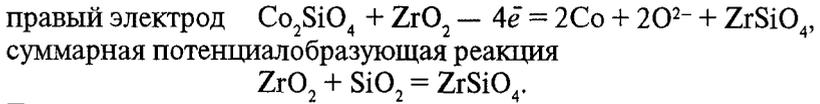
$$\mu_{Co_2SiO_4} = 2\mu_{CoO} + \mu_{SiO_2} = 2\mu_{Co} + 2\mu_O + \mu_{SiO_2},$$

или

$$\mu_O = \frac{1}{2}\mu_{Co_2SiO_4}^0 - \frac{1}{2}\mu_{SiO_2} - \mu_{Co}.$$

Отсюда следует, что для правого электрода μ_O выше, чем для левого, и соответственно поток ионов O^{2-} в электролите переносится справа налево, приводя к следующим электродным реакциям:





Тогда

$$\Delta_r G_{(4.38)}^\circ = -4E_{(4.39)}F,$$

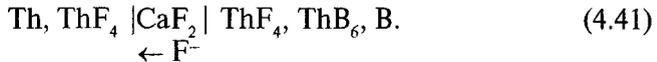
где $E_{(4.39)}$ — ЭДС гальванической ячейки (4.39); — изменение свободной энергии Гиббса реакции (4.38).

Описанный в этом примере прием можно применить и к другим твердофазным реакциям с участием оксидов, имеющих высокое сходство к кислороду.

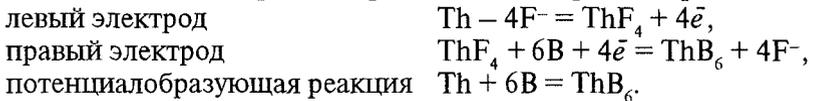
Пример 3. Рассмотрим твердофазную реакцию с образованием неоксидных фаз



термодинамика которой может быть изучена в следующей гальванической цепи с фторпроводящим твердым электролитом (легированный CaF_2):



Так как $\mu_{\text{ThF}_4} = \mu_{\text{Th}} + 4\mu_{\text{F}} = \text{const}$, а $(\mu_{\text{Th}})_{\text{лев}} > (\mu_{\text{Th}})_{\text{прав}}$, то $(\mu_{\text{F}})_{\text{лев}} < (\mu_{\text{F}})_{\text{прав}}$. Обусловленный градиентом химического потенциала перенос ионов F^- в электролите приводит к электродным реакциям:



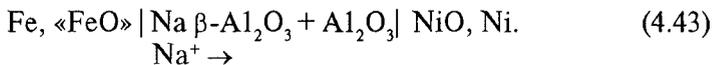
Следовательно

$$\Delta_r G_{(4.40)}^\circ = -4E_{(4.40)}F.$$

Пример 4. Выше упоминалось о натриевом β -глиноземе — перспективном Na-проводящем твердом электролите. Покажем, что использование Na β - Al_2O_3 отнюдь не ограничивается изучением термодинамики реакций с участием Na-содержащих фаз. Реакцию обмена типа



можно изучить в обратимой электрохимической цепи:



Поскольку в цепи (4.43) $(\mu_{\text{O}})_{\text{лев}} < (\mu_{\text{O}})_{\text{прав}}$, с учетом соотношения $2\mu_{\text{Na}} + \mu_{\text{Na}_2\text{O}} = (\text{это химический потенциал Na}_2\text{O в двухфазной системе натриевый } \beta\text{-глинозем} + \text{корунд}) = \text{const}$, $(\mu_{\text{Na}})_{\text{лев}} > (\mu_{\text{Na}})_{\text{прав}}$, и поток ионов Na^+ слева направо приводит к следующим электродным реакциям:

левый электрод $\text{Na}_2\text{O} \cdot n \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe} = 2\text{Na}^+ + 2\bar{e} + \text{«FeO»} + n \text{Al}_2\text{O}_3$,
 правый электрод $2\text{Na}^+ + 2\bar{e} + \text{NiO} + n \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{Na}_2\text{O} \cdot n \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ni}$,
 потенциалобразующая реакция $\text{Fe} + \text{NiO} = \text{«FeO»} + \text{Ni}$.

$$\Delta_r G_{(4.42)}^\circ = -2E_{(4.42)}F.$$

4.3.2. Метод гетерогенных равновесий

Метод гетерогенных равновесий основан на измерении равновесного давления газа над конденсированными фазами, из которых по крайней мере одна является продуктом твердофазной реакции в стандартном состоянии или в виде твердого раствора. Газовая фаза может состоять исключительно из паров летучего компонента или быть равновесной смесью с фиксированной активностью наиболее летучего компонента. Существует несколько разновидностей метода гетерогенных равновесий: статический, динамический, циркуляционный, эффузионный и др.

Простейшим вариантом *статического* метода является прямое измерение давления диссоциации с помощью *манометров*. Этот метод ограничен кругом объектов, у которых один из компонентов в рассматриваемом интервале температур 1300—2100К имеет относительно высокую упругость паров (более 1 Па), а другие компоненты в тех же условиях практически нелетучи. При меньших давлениях (вплоть до 10^{11} Па) для измерения используется *эффузионный метод Кнудсена*, основанный на измерении потока вещества через отверстие вакуумированной ячейки с исследуемым веществом и последующем расчете давления по формуле:

$$p = \frac{1}{KS} \frac{dm}{dt} \left(\frac{2\pi RT}{M} \right)^{1/2}, \quad (4.44)$$

где S — площадь отверстия, K — корреляционный фактор, зависящий от пути эффузии (т.е. толщины ячейки), dm/dt — скорость

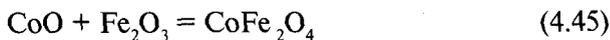
потери массы образцом, M — молекулярная масса эффундирующих частиц. При очень малых (менее 10^{-3} Па) давлениях поток частиц может быть измерен *масс-спектрометрическим методом*, при несколько больших давлениях точные результаты можно получить, непосредственно измеряя потерю массы образцом *весовым методом*, хотя масс-спектрометрическое исследование эффундирующего газа в этом случае также целесообразно для определения пути или путей протекания реакции испарения. Так, например, испарение Al_2O_3 приводит к смеси O, Al, Al_2O и AlO в газовой фазе. Масс-спектрометрическое исследование позволяет определить парциальные давления этих составных частей пара оксида.

Наиболее распространенный вариант *динамического метода* предусматривает нагревание исследуемого вещества в потоке с определенным парциальным давлением летучего компонента в течение времени, необходимого для достижения равновесия. Опыт завершается резкой закалкой образца с последующим фазовым и химическим анализом.

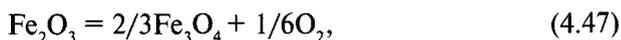
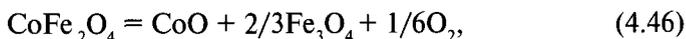
Циркуляционный метод в отличие от динамического характеризуется циркуляцией газовой смеси, содержащей летучий компонент, над исследуемыми твердыми фазами. Эксперимент обычно начинают с того, что в замкнутую систему с образцом вводят H_2 . Контактруя многократно с оксидом (сульфидом, карбидом, нитридом), водород обогащается водяными парами (парами H_2S , CH_4 , NH_3) до тех пор, пока не наступит равновесие между газовой и конденсированными фазами. Для контроля за состоянием системы применяют метод отбора и анализа газовых проб, измерение теплопроводности платиновой нити (катарометр), метод ЭДС с твердым электролитом. Равновесный состав конденсированных фаз, как и в динамическом методе, определяют по изменению массы при полном восстановлении образца или в результате химического и фазового анализа.

Основное достоинство метода гетерогенных равновесий — возможность непосредственного определения *химического потенциала* одного из компонентов гетерогенной системы. К *недостаткам* можно отнести меньшую, чем в методе ЭДС, точность, поскольку ΔG° твердофазной реакции — сравнительно малая по модулю величина получается в результате алгебраического сложения сравнительно больших по модулю величин ΔG° реакций диссоциации. Кроме того, часто в процессе эксперимента возникают метастабильные рентгеноаморфные фазы, что приводит к установлению метастабильных равновесий вместо истинных.

Пример 1. Для оценки $\Delta_r G^\circ$ образования феррита кобальта из оксидов по реакции



манометрически было измерено равновесное давление диссоциации феррита и гематита. Учитывая, что процессы диссоциации описываются уравнениями:



можно утверждать, что

$$\Delta_r G^\circ_{(4.45)} = \Delta_r G^\circ_{(4.47)} - \Delta_r G^\circ_{(4.46)}, \quad (4.48)$$

где

$$\Delta_r G^\circ_{(4.46)} = -RT \ln \frac{a_{\text{CoO}} a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^{2/3} p_{\text{O}_2}^{1/6}}{a_{\text{CoFe}_2\text{O}_4}}, \quad (4.49)$$

$$\Delta_r G^\circ_{(4.47)} = -RT \ln \frac{a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^{2/3} p_{\text{O}_2}^{1/6}}{a_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}. \quad (4.50)$$

Поскольку образуемая при диссоциации феррита монооксидная фаза состоит практически из чистого CoO, а магнетит, растворяясь в феррите, образует идеальный при высоких температурах раствор, соотношение (4.49) можно упростить следующим образом:

$$\Delta_r G^\circ_{(4.46)} = -RT \ln \frac{N_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^{2/3} p_{\text{O}_2}^{1/6}}{1 - N_{\text{Fe}_3\text{O}_4}}, \quad (4.51)$$

где $N_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ — мольная доля магнетита, образовавшегося при диссоциации феррита.

Аналогичным образом, пренебрегая ограниченной взаимной растворимостью магнетита и гематита, находим

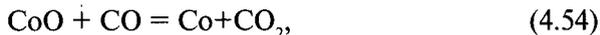
$$\Delta_r G^\circ_{(4.47)} = -RT \ln p_{\text{O}_2}^{1/6}. \quad (4.52)$$

Подставляя в уравнения (4.51) и (4.52) экспериментально найденные значения давления диссоциации, можно оценить величины $\Delta_r G_{(4.46)}^\circ$, $\Delta_r G_{(4.47)}^\circ$, $\Delta_r G_{(4.45)}^\circ$.

Пример 2. Изменение стандартной энергии Гиббса в реакции



было определено путем изучения гетерогенных равновесий:



Очевидно, что

$$\Delta_r G_{(4.54)}^\circ = -RT \ln(K_{(4.54)})_{\text{равн}} = -RT \ln \left(\frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}} \right)_{(4.54)},$$

$$\Delta_r G_{(4.55)}^\circ = -RT \ln(K_{(4.55)})_{\text{равн}} = -RT \ln \left(\frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}} \right)_{(4.55)}^2.$$

В соответствии с законом Гесса

$$\Delta_r G_{(4.53)}^\circ = -2\Delta_r G_{(4.54)}^\circ - \Delta_r G_{(4.55)}^\circ = 2RT \ln \frac{(p_{\text{CO}_2} / p_{\text{CO}})_{(4.55)}}{(p_{\text{CO}_2} / p_{\text{CO}})_{(4.54)}}.$$

Подставляя в уравнения экспериментально установленные значения парциальных давлений CO_2 и CO в газовых смесях, равновесных $\text{CoO} + \text{Co}$ и $\text{Co}_2\text{SiO}_4 + \text{SiO}_2 + \text{Co}$, найдем, что $\Delta_r G_{(4.53)}^\circ = -13,4 \pm 1,2$ кДж/моль и $-11,7 \pm 0,8$ кДж/моль при 1273 и 1573 К соответственно.

4.4. ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Термохимические методы определения стандартной энергии Гиббса твердофазных реакций $\Delta_r G_T^\circ$ основаны на измерениях теплового эффекта реакции и/или теплоемкости ее реагентов и продуктов, т.е. на использовании фундаментального соотношения $\Delta_r G_T^\circ = \Delta_r H_T^\circ - T\Delta_r S_T^\circ$. К достоинствам термохимических методов

следует отнести высокую точность определения тепловых эффектов и теплоемкостей. Это означает, что изменение энтальпии и энтропии реакции в принципе может быть измерено очень точно. Следует помнить, что иногда (особенно в области низких температур) без термохимических измерений невозможно изучить термодинамику твердофазных реакций. Недостатками метода являются сложность, как аппаратурная, так и методическая, самого процесса измерения. Кроме того, существует принципиальная проблема оценки абсолютной энтропии реагентов и продуктов (см. ниже).

Методы измерения ΔH

Непосредственное измерение тепловых эффектов твердофазных реакций, как правило, не проводят по следующим причинам:

- 1) низкие скорости превращений и, как следствие, длительность эксперимента;
- 2) малая величина теплоты реакции в сочетании с медленной скоростью выделения тепла приводит к необходимости стабильной регистрации очень малых тепловых эффектов;
- 3) проблема окончания реакции — необходимо быть уверенным, что реакция полностью завершена и продукт представляет собой термодинамически стабильную кристаллическую фазу.

Поскольку указанные выше обстоятельства зачастую совершенно непреодолимы, для нахождения энтальпии твердофазной реакции применяют метод термодинамических циклов, включающих исследуемую реакцию. Энтальпию реакции рассчитывают на основании закона Гесса. Наибольшее распространение получили циклы *растворения* и *сгорания*. Причем в рамках последнего всегда существует вероятность образования рентгеноаморфных или высокодефектных продуктов окисления, что негативно отражается на надежности и точности термодинамических данных. При невысоких температурах опыта в качестве растворителя часто используют водные растворы сильных кислот (HCl , HNO_3 , H_2SO_4 или HF — при исследовании силикатов), в случае высокотемпературных экспериментов можно исследовать растворение в оксидных расплавах, например боратных $2\text{PbO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3$ или $9\text{PbO} \cdot 3\text{CdO} \cdot 4\text{V}_2\text{O}_3$ для соединений кислотного типа и молибдатных ($3\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{MoO}_3$) — для соединений щелочного типа.

Применяемые на практике устройства для измерения тепловых эффектов — *калориметры* можно разделить на три группы — изо-

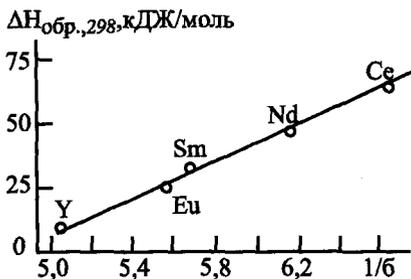


Рис. 4.10. Зависимость стандартной энтальпии образования ортоферритов редкоземельных элементов от параметра $1/\sigma$, характеризующего степень искажения псевдокубической структуры

термические, адиабатические и теплопроводящие (среди которых следует упомянуть микрокалориметры типа Кальве).

Постоянство температуры *изотермического калориметра* поддерживается заполнением его оболочки кристаллическим веществом при температуре плавления (часто используются лед — 0°C , дифенилметан — $26,4^\circ\text{C}$, дифениловый эфир — $26,9^\circ\text{C}$), а переданное ему количество теплоты определяют по изменению соотношения твердой и жидкой фаз. В *адиабатическом калориметре* процесс проводят в теплоизолированном объеме с большей по сравнению с исследуемым образцом теплоемкостью. В этом случае тепловой эффект исследуемого процесса определяют на основании изменения температуры калориметра. В *калориметрах Кальве* измеряют меняющийся во времени тепловой поток от ячейки с исследуемым образцом к массивной термостатированной части калориметра (блоку). Измерение проводят батареей термопар, включенной в дифференциальном режиме и измеряющей разность температур между упомянутыми частями калориметра. Использование батареи термопар позволяет достичь высокой чувствительности (до $0,04 \text{ Дж}$), а потому использовать весьма малые объемы исследуемого вещества. Определение теплового эффекта процесса производят посредством интегрирования зависимости теплового потока от времени с учетом тепловой калибровки прибора по процессу (химическому или электрическому) с известным тепловым эффектом.

Метод определения тепловых эффектов, основанный на применении калориметров Кальве с линейно изменяющейся температурой калориметра, называется *дифференциальной сканирующей калориметрией* (ДСК). Этот метод имеет большое значение в термическом анализе веществ и материалов, поскольку позволяет помимо величин тепловых эффектов определять и температуры протекающих при нагревании процессов. От дифференциально-термического анализа (ДТА) его отличает в первую очередь полнота регистрации теплового потока от исследуемого образца в различных направлениях. Другим распространенным вариантом метода ДСК является нагрев с компенсацией тепловой мощности. При этом в прибор, как и в случае применения метода ДТА, устанавливают два образца — исследуемый и эталонный. Каждый об-

разец оборудован отдельным нагревателем; протекание в исследуемом образце процесса, сопровождаемого тепловым эффектом, включает дополнительный нагрев более холодного образца до установления равенства температур. Фиксируя подведенную к образцам дополнительную мощность, можно после калибровки прибора рассчитать количество отданного или поглощенного образцом тепла.

Расчет изменения энтальпии реакции при температурах, отличных от температуры измерения (T_0), производят по формуле

$$\Delta_r H_T^\circ = \Delta_r H_{T_0}^\circ + \int_{T_0}^T \Delta c_p dT, \text{ для чего необходима информация о тем-}$$

пературной зависимости, теплоемкости продуктов и реагентов. Применяемые методы измерения теплоемкости и используемые при этом приборы сильно различаются в зависимости от требований к точности эксперимента и условий его проведения (в первую очередь — температуры), но все они сводятся к подаче в калориметр известного количества теплоты (чаще всего с использованием электрического нагрева) и измерению температуры калориметра.

Пример 1. Калориметрия растворения. Для определения $\Delta_r H^\circ$ реакции образования энстатита из форстерита и кварца



были измерены теплоты растворения продукта и обоих реагентов в плавиковой кислоте. Согласно термохимическому циклу



и закону Гесса можно утверждать, что

$$\Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ + \Delta H_{\text{см}}^\circ - 2\Delta H_3^\circ - \Delta_r H_{(4.56)}^\circ = 0, \quad (4.57)$$

где ΔH_1° , ΔH_2° и ΔH_3° — теплоты растворения в HF форстерита, кварца и энстатита соответственно; $\Delta H_{\text{см}}^\circ$ — энтальпия смешения растворов форстерита и кварца.

Если при растворении твердых фаз в калориметре соблюдалось условие бесконечного разбавления, то значение $\Delta H_{\text{см}}^{\circ}$ пренебрежимо мало и из уравнения (4.57) следует, что

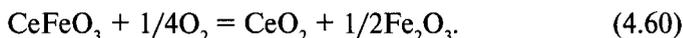
$$\Delta_r H_{(4.56)}^{\circ} = \Delta H_1^{\circ} + \Delta H_2^{\circ} - 2\Delta H_3^{\circ}. \quad (4.58)$$

Подставляя в уравнение (4.58) экспериментально найденные значения $\Delta H_1^{\circ} = -399,2$ кДж/моль, $\Delta H_2^{\circ} = -138,1$ кДж/моль и $\Delta H_3^{\circ} = -263,2$ кДж/моль, определим $\Delta_r H_{(4.56)}^{\circ} = -10,9$ кДж/моль.

Пример 2. Калориметрия окисления. Чтобы установить $\Delta_r H^{\circ}$ реакции



в калориметре типа Кальве была измерена теплота окисления ортоферрита церия:



Комбинируя уравнение (4.60) с уравнением



для которого изменение энтальпии реакции $\Delta_r H_{(4.61)}^{\circ}$ известно, можно легко определить $\Delta_r H_{(4.59)}^{\circ}$:

$$\Delta_r H_{(4.59)}^{\circ} = \Delta_r H_{(4.61)}^{\circ} - \Delta_r H_{(4.60)}^{\circ}.$$

Аналогичный прием можно применить и к другим соединениям, которые *количественно окисляются* за время калориметрического эксперимента с образованием продуктов в *стандартном состоянии*.

Методы определения ΔS

Предположение о том, что для чистых твердофазных реакций $\Delta_r S^{\circ} = 0$ в ряде случаев может привести к большим погрешностям при расчетах $\Delta_r G_T^{\circ}$. Так, было установлено, что для реакций образования диборидов переходных металлов из простых веществ значение $\Delta_r S^{\circ}$ изменяется от 6,3 Дж/(моль·К) у TaB_2 до $-31,5$ Дж/(моль·К) у TiB_2 . Если принять $\Delta_r S^{\circ} = 0$ для TiB_2 , то это приведет к ошибке примерно в 80 кДж/моль при вычислении $(\Delta_r G^{\circ})_{2500 \text{ К}}$ из калориметрических данных для комнатной температуры.

Энтропию оценивают на основании второго начала термодинамики, измеряя количество теплоты δQ , поглощенное системой

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{\Delta H}{T} \Big|_{p=\text{const}} = \frac{c_p dT}{T}.$$

Отсюда для любого вещества

$$S_T = S_0 + \int_0^T \frac{c_p}{T} dT = S_0 + \int_0^T c_p d \ln T,$$

а для любой реакции, включая твердофазные,

$$\Delta S_T = \Delta S_0 + \int_0^T \frac{c_p}{T} dT, \quad (4.62)$$

$$\Delta S_T = \Delta S_{298} + \int_{298}^T \frac{c_p}{T} dT. \quad (4.63)$$

Соотношение (4.63) представляет интерес в связи с возможностью использования термохимических таблиц, обычно содержащих значения S_{298}° и $c_p = f(T)$. Использование формулы (4.62) предполагает знание энтропии тела при 0 К.

Согласно третьему началу термодинамики (постулат Планка), для совершенных кристаллических тел, данное макросостояние которых может быть реализовано только одним микросостоянием, $\lim_{T \rightarrow 0} S_T = 0$ ¹.

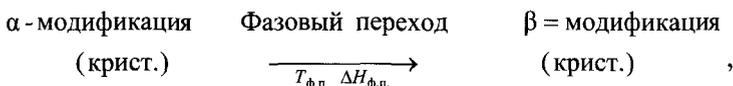
Для многих химических реакций $\Delta S_0 = 0$ (так как при протекании химических реакций не изменяется ориентация магнитных моментов атомных ядер и другие факторы, ведущие к изменению энтропии) и соотношение (4.62) упрощается:

¹ Согласно Больцману, энтропия есть мера беспорядка, царящего в термодинамической системе. Если любое макроскопическое состояние системы, описываемое с помощью определенного набора значений давления, температуры, концентраций и проч., может быть получено W способами, при которых меняются координаты и импульсы молекул и атомов, ориентация магнитных моментов атомов и ядер (т.е. характеристики микросостояния системы), тогда $S = k \ln W$, где k — постоянная Больцмана ($= 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К). У бездефектного кристалла при 0 К, когда механическое движение атомов отсутствует, $W=1$ (или, другими словами, нулевой уровень энергии не вырожден), $S_0=0$. Очевидно, что даже в отсутствие движения атомов возможность различной ориентации магнитных моментов у однопипных атомов и ядер приводит к вырождению основного энергетического уровня ($W \neq 1$ и $S_0 \neq 0$).

$$\Delta S_T = \int_0^T \frac{c_p}{T} dT = \int_0^T c_p d \ln T. \quad (4.64)$$

Определение ΔS_T° сводится к измерению c_p в интервале температур от T до самых низких ($T \rightarrow 0$). Учитывая трудности измерения c_p при гелиевых температурах, кривые $c_p = f(T)$ обычно экстраполируют, используя функции Дебая и Эйнштейна. Интегрирование зависимости $c_p = f(T)$ в пределах от 0 до T позволяет оценить S_T° .

Если в этом интервале температур имеет место фазовый переход, например по схеме:



то его необходимо учесть:

$$S_T^\circ = \int_0^{T_{\text{ф.п.}}} (c_p)_\alpha d \ln T + \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T_{\text{ф.п.}}} + \int_{T_{\text{ф.п.}}}^T (c_p)_\beta d \ln T.$$

Для твердофазных реакций, ведущих к образованию фаз переменного состава или соединений, склонных к сильному разупорядочению, соотношение (4.64) нельзя использовать, поскольку $\Delta S_0 \neq 0$. Так, для феррита магния максимальный вклад конфигурационной энтропии оценивается значением $R \ln 4 = 11,5$ Дж/(моль·К), а при беспорядочном распределении ионов Mg^{2+} и Fe^{3+} по октаэдрическим узлам шпинельной структуры $\Delta S_0 \approx 4,3$ Дж/(моль·К).

Следовательно, для реакции $\text{MgO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{MgFe}_2\text{O}_4$ ΔS_0 может изменяться в пределах от 11,5 до 4,3 Дж/(моль·К) (или даже меньшей величины, если распределение катионов по позициям отличается от статистического)¹.

¹ Изменение энтропии за счет различного распределения катионов по октаэдрическим и тетраэдрическим позициям шпинельной структуры можно оценить следующим образом. Пусть имеется шпинель со следующим катионным распределением $\text{Mg}_x\text{Fe}(1-x)[\text{Fe}(1+x)\text{Mg}(1-x)]\text{O}_4$. С точки зрения комбинаторики, число вариантов размещения $N = NA$ (т.е. 1 моль) катионов магния по $(N \cdot x)$ тетраэдрическим позициям и $(N(1-x))$ октаэдрическим и $2N$ катионов железа по $(N(1-x))$ тетраэдрическим и $(N(1+x))$ октаэдрическим положениям составляет

$$W = \frac{N!}{(Nx)!(N(1-x))!} \frac{(2N)!}{(N(1-x))!(N(1+x))!}. \text{ С учетом формулы Стирлинга } (N! \approx N \ln N - N)$$

и определения энтропии через число микросостояний системы W (напомним, что $R = N_A k$). Функция $S_0(x)$ достигает максимума при $x = 1/3$ (случай статистического распределения); при этом $S_0 \approx 4,3$ Дж/(моль·К).

Если принять во внимание *магнитное упорядочение* катионов железа в феррите магния, то возможны следующие 4 микросостояния: 1) $\text{Mg}[\text{Fe}(\uparrow)\text{Fe}(\uparrow)]$, 2) $\text{Mg}[\text{Fe}(\uparrow)\text{Fe}(\downarrow)]$, 3) $\text{Fe}(\uparrow)[\text{Mg Fe}(\uparrow)]$, 4) $\text{Fe}(\uparrow)[\text{Mg Fe}(\downarrow)]$, где стрелки показывают направление магнитных моментов ионов железа. Отсюда $S_0 = R \ln 4 \approx 11,5$ Дж/(моль·К); однако не все указанные варианты магнитного упорядочения действительно наблюдаются на опыте.

В заключение дадим несколько рекомендаций, касающихся использования различных методов определения стандартных значений ΔG_T° , ΔH_T° и ΔS_T° твердофазных реакций.

Для оценки ΔG_T° наиболее целесообразно использовать метод ЭДС, если удастся составить электрохимическую цепь, удовлетворяющую, по меньшей мере, двум требованиям: 1) потенциалобразующая реакция непосредственно связана с исследуемым твердофазным процессом; 2) гальваническая ячейка сохраняет обратимость на протяжении всего опыта. Метод ЭДС позволяет оценить

ΔG_T° с высокой точностью. Применение метода гетерогенных равновесий целесообразно, если по тем или иным причинам нельзя эффективно использовать метод ЭДС. Помимо рассмотренных ранее источников ошибок следует иметь в виду неопределенности, связанные с возможным образованием рентгеноаморфных фаз на пути к достижению равновесия с газовыми смесями $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ или CO/CO_2 .

Оценка ΔG_T° твердофазных реакций исключительно из термодинамических данных наименее удовлетворительна, но полезна в качестве дополнения к другим методам.

Для определения ΔH_T° твердофазных реакций самыми надежными являются термодинамические измерения, если они выполнены в достаточно чувствительном калориметре и с соблюдением всех предосторожностей, устраняющих неопределенности начального и конечного состояний. Что касается метода ЭДС и метода гетерогенных равновесий, то оценка ΔH_T° , основанная на измерении температурных коэффициентов по уравнениям

$$\Delta H_T = -nF \frac{\partial(E/T)}{\partial(1/T)} \quad \text{и} \quad \Delta H_T = -R \frac{\partial \ln K_{\text{равн}}}{\partial(1/T)},$$

не отличается высокой точностью, хотя и используется в отсутствие термодинамических данных.

Наконец, оценку ΔS_T° целесообразней всего производить, основываясь на фундаментальном соотношении $\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T\Delta S_T^\circ$ и комбинируя значение ΔG_T° , полученное из равновесных данных, со значением ΔH_T° , найденным калориметрически. Метод оценки только из равновесных данных по уравнению

$$\Delta S_T = RT \left(\frac{\partial \ln K_{\text{равн}}}{\partial T} + \frac{\ln K_{\text{равн}}}{T} \right),$$

хотя и удобен, но не всегда точен. Главным источником погрешности при этом является нестандартность состояний сосуществующих твердых фаз и завышение значений ΔS твердофазного взаимодействия из-за взаимной растворимости реагентов и продуктов, практически всегда имеющей место при высоких температурах.

Чисто термодинамический метод определения ΔS_T° , основанный на измерении c_p реагентов и продуктов реакций вплоть до предельно низких температур, оправдан лишь там, где справедливость постулата $\Delta S = 0$ не вызывает сомнений.

4.5. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ И ПРИБЛИЖЕННЫЕ МЕТОДЫ РАСЧЕТА ЭНТАЛЬПИИ, ЭНТРОПИИ И ЭНЕРГИИ ГИББСА

Определение термодинамических характеристик реакции является наиболее интригующим моментом в термодинамике, поскольку позволяет «на кончике пера» получить ответ на фундаментальные вопросы: возможно ли в принципе осуществить данную реакцию, и если да, то в каких условиях следует ее проводить. Термодинамические характеристики реакции или веществ, участвующих в ней, получают путем более или менее точных вычислений, использующих аппарат физики твердого тела и статистической физики, а также сравнительных методов оценки. Целесообразность применения того или иного приема зависит, прежде всего, от необходимой точности термодинамических данных. Последняя определяется целью термодинамических расчетов.

Ниже представлены некоторые соображения относительно точности расчетов и выбора соответствующего метода, которые не являются, конечно, безусловным руководством к действию.

Чаще всего целью проведения термодинамических расчетов является ответ на вопрос о принципиальной возможности протекания данной реакции, т.е. установление только знака $\Delta_r G^\circ$. Возможно, что вычисления в таком случае излишни, и ответ на этот *качественный* вопрос будет получен «не термодинамическими» способами (с использованием теории кислот и оснований; закономерностей, вытекающих из Периодического закона и т.д.). Вариацией вышеуказанной цели служит проблема оценки границ области температур, при которых $\Delta_r G^\circ < 0$, с невысокой точностью, допустим $\pm 100^\circ\text{C}$. Можно показать, что для реакций, энтропия которых находится в диапазоне 100 ± 15 Дж/К, точность определения энтальпии реакции может быть порядка $\Delta_r H^\circ = \pm(7-10)$ кДж¹. Подобная точность доступна большинству приближенных методов, излагаемых ниже.

Ситуация становится иной, если термодинамические характеристики реакции планируется использовать для расчетов других свойств веществ, например, положения фазовых полей на фазовых диаграммах. Очевидно, что в данном случае даже высокая точность не будет излишней; причем особые требования должны быть предъявлены к значению энтропии.

¹ Согласно закону накопления ошибок, дисперсия s_z^2 функции $z=f(x,y)$ выражается

через дисперсии аргументов s_x^2, s_y^2 следующим образом: $s_z^2 = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)^2 s_x^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)^2 s_y^2$, где

штрих над знаком частных производных символизирует их среднее значение на ин-

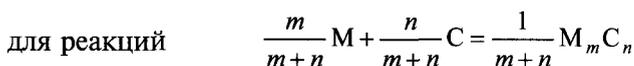
тервале. Для функции $T = \frac{\Delta H}{\Delta S}$, $s_T^2 \approx \left(\frac{1}{\Delta S}\right)^2 s_{\Delta H}^2 + \left(\frac{T}{\Delta S}\right)^2 s_{\Delta S}^2$. Стоит отметить, что

для характерных значений $\bar{T} = 500$ К и $\bar{\Delta S} = 50$ Дж/К оценка температурной границы с точностью $s_T = \pm 10$ К требует знания энтальпии и энтропии реакции с точнос-

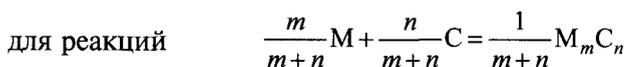
тью $|s_{\Delta H}| < 0,5$ кДж и $|s_{\Delta S}| < 1$ Дж/К. Подобные требования являются серьезным испытанием для используемых термодинамических данных. Напротив, любая температурная характеристика реакции, например положение линии неинвариантного равновесия на фазовой диаграмме, может быть использована для определения одной из термодинамических функций с хорошей точностью.

Энтропия

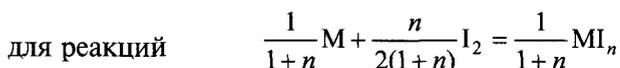
Для многих твердофазных реакций, в отличие от реакций с участием газовых или жидких реагентов и продуктов, изменение энтропии $\Delta_r S$ мало. Это дало основание в первом приближении для твердофазных реакций считать $\Delta_r S \approx 0$. Справедливость такого приближения, известного как *правило Келли–Кубашевского*, хорошо иллюстрируется реакциями образования карбидов, сульфидов и иодидов:



$$\Delta_r S_{298}^\circ = -1,1 \pm 2,5 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}),$$

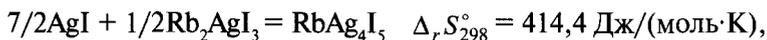


$$\Delta_r S_{298}^\circ = -5,9 \pm 5,0 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}),$$



$$\Delta_r S_{298}^\circ = -3,5 \pm 3,7 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Близость $\Delta_r S$ к нулю для реакций с участием твердофазных реагентов и продуктов, несомненно, связана с упорядоченностью кристаллических решеток. Анализируя справочные данные, легко убедиться, что правило Келли–Кубашевского выполняется не всегда. Значения $\Delta_r S$ твердофазных реакций находятся в пределах от 40 до -40 Дж/(моль·К), но чаще всего $-20 < \Delta_r S < 20$ Дж/(моль·К). Максимальные положительные значения $\Delta_r S$ обычно вызваны образованием продукта с сильно разупорядоченной решеткой, причем само разупорядочение может быть собственным или носить примесный характер. Первое реализуется, например, при взаимодействии

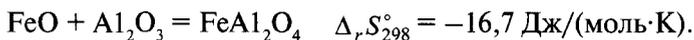


продукт которого благодаря сильному собственному разупорядочению катионной подрешетки обладает крайне высокой подвижностью ионов и относится к числу суперионных проводников. Второе, по-видимому, имеет место при взаимодействии



продукт которого — алюмо-медная шпинель, находясь в равновесии с корундом, содержит избыток Al_2O_3 по отношению к стехиометрическому составу и является дефектной фазой состава $Cu_{1-x}Al_{2+2/3x}V_xO_4$ (где V — катионная вакансия).

Отрицательные значения $\Delta_r S_{298}^\circ$ обычно характерны для реакций, в результате которых разупорядоченные фазы, например вюстит, исчезают:



Для более точной оценки $\Delta_r S_{298}^\circ$ твердофазных реакций в ряде случаев целесообразно использовать *правило Киреева*, в соответствии с которым для однотипных реакций изменение энтропии постоянно.

Целый ряд эффективных методов оценки ΔS твердофазных реакций основан на приближенном расчете абсолютной энтропии тех или иных реагентов (чаще всего продуктов, для которых табличные данные отсутствуют). Ниже рассмотрены некоторые из методов расчета $\Delta_r S_{298}^\circ$.

1. *Правило Дрозина*, в соответствии с которым энтропия химического соединения любого элемента равна среднему арифметическому энтропии аналогичных соединений элементов, являющихся соседями по группе или периоду периодической таблицы Менделеева по отношению к рассматриваемому. Например, для приведенных ниже соединений:

Вещество	MnF_2	FeF_2	CoF_2	NiF_2
$\Delta_r S_{298}^\circ$, Дж/(моль·К)	93,3	87,0	82,0	73,6

$$(S_{FeF_2}^\circ)_{расч} = \frac{93,3 + 82,0}{2} = 87,6 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}),$$

$$(S_{FeF_2}^\circ)_{эксп} = 87,0 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}),$$

$$(S_{CoF_2}^\circ)_{расч} = \frac{87,0 + 73,6}{2} = 80,3 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}),$$

$$(S_{CoF_2}^\circ)_{эксп} = 82,0 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

2. *Метод сравнительного расчета*, предложенный М.Х. Карептянцем. Он основан на сопоставлении S_{298} соединений двух сходных рядов (I и II):

$$(S_{298}^{\circ})_{II} = a + b(S_{298}^{\circ})_I.$$

При этом сходными считаются ряды таких соединений, в которых одна часть молекулы остается постоянной, а другая является переменной. Для построения точной линейной регрессии желательно использовать энтропии возможно большего числа пар соединений из обоих рядов.

Сопоставляя значения энтропии бинарных сульфидов, селенидов и теллуридов, нашли соотношения:

$$(S_{298}^{\circ})_{MSe_n} = (S_{298}^{\circ})_{MS_n} + 12,5n \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}),$$

$$(S_{298}^{\circ})_{MTe_n} = (S_{298}^{\circ})_{MSe_n} + 19,7n \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}),$$

использованные для расчета неизвестных значений энтропии многих теллуридов и селенидов (n — число атомов халькогенида, приходящихся на один атом металла в молекуле соединения).

3. *Корреляция энтропии со структурными характеристиками.* Для рядов изоструктурных соединений с аналогичным типом химической связи можно ожидать корреляции между структурными и термодинамическими параметрами. Простейшим случаем, который часто является и наиболее целесообразным с учетом погрешностей расчета, является линейная зависимость (P — параметр, связанный со структурой кристалла):

$$S_{298}^{\circ} = a \cdot P + b.$$

Например, для многих рядов сложных оксидов или халькогенидов ABX_3 с перовскитоподобной структурой вышеприведенное уравнение, в котором в качестве аргумента P выступает фактор то-

лерантности Гольдшмидта $t = \frac{R_A + R_X}{(R_B + R_X) \cdot \sqrt{2}}$, хорошо выполняется как для энтропии соединений, так и для изменения энтальпии процессов с их участием. Существование подобной взаимосвязи подтверждает факт увеличения энтропии соединений по мере увеличения кристаллографических искажений по сравнению с идеальной решеткой.

В качестве параметра P могут быть использованы также степень искажения решетки с понижением симметрии, мольный объем, плотность и т.д. В частности, линейная корреляция между энтропией и величиной $\rho^{-1/2} V^{-1}$ (ρ — плотность, V — мольный объем) для оксидов со структурой рутила GeO_2 — SnO_2 — PbO_2 позволила с хорошей точностью предсказать энтропию высокоплотной модификации SiO_2 — стишовита.

4. Методы статистической физики твердого тела позволяют определить энтропию с достаточно хорошей точностью, однако всегда требуют дополнительных экспериментальных данных. В этом случае энтропию представляют в виде суммы двух слагаемых

$$S = S_0 + S(T)$$

энтропии при 0 К, определяемой по формуле Больцмана $S_0 = k \ln W$, и температурнозависимой части $S(T)$, связанной с тепловыми колебаниями системы и определяемой через теплоемкость c_p по формуле (4.64). Методами статистической физики обычно вычисляют теплоемкость при постоянном объеме c_V

При низких температурах пользуются приближением сплошной среды Дебая, согласно которому

$$c_V = 9R \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 e^{-x}}{(1 - e^{-x})^2} dx, \quad (4.65)$$

где θ_D — температура Дебая — параметр, ограничивающий возможные энергии упругих колебаний кристалла как целого. Температура Дебая кристалла может быть найдена из ряда физических экспериментов, например по распространению звука в твердом теле, рентгенографических исследований или рассматриваться как подгоночный параметр.

При повышенной температуре логично воспользоваться моделью Эйнштейна, в которой кристалл представлен в виде совокупности гармонических осцилляторов с набором частот ω_i ($i = 1, \dots, N$). Теплоемкость такой системы составляет:

$$c_V = 3R \sum_{i=1}^N \left(\frac{\hbar \omega_i}{kT} \right)^2 \frac{\exp(-\hbar \omega_i / kT)}{[1 - \exp(-\hbar \omega_i / kT)]^2}, \quad (4.66)$$

причем входящие в формулу частоты колебаний (так называемые оптические моды) определяют по результатам ИК, КР спектроскопии или неупругого рассеяния нейтронов.

Связь c_p и c_V обычно дается в рамках приближения Грюнайзена

$$c_p = c_V (1 + \alpha \gamma T), \quad (4.67)$$

где α — коэффициент линейного термического расширения, γ — константа Грюнайзена, равная $\frac{\partial \omega_i}{\partial V}$ (для большинства кристаллов лежит в диапазоне от долей единицы до нескольких единиц).

Энтальпия

$\Delta_f H^\circ$ твердофазных реакций между оксидами, халькогенидами и галогенидами изменяется в широких пределах. Резко отрицательные значения $\Delta_f H^\circ$ характерны лишь для реакций с участием оксидов щелочных и щелочноземельных металлов, а положительные значения $\Delta_f H^\circ$ — для реакций с участием оксидов меди. Последнее обстоятельство, по-видимому, связано с большим экзотермическим эффектом изменения координационной сферы атомов меди при переходе от моноклинного CuO (тенорит) к структуре продукта реакции. Действительно, для CuGeO_3 — единственного соединения меди, у которого окружение в кристаллической решетке Cu^{2+} подобно таковому в тенорите, $\Delta_f H^\circ = -22,2$ кДж/моль.

У большинства твердофазных реакций типа $T_1 + T_2 = T_3$ без участия соединений щелочных, щелочноземельных элементов и меди значение $\Delta_f H^\circ$ изменяется в пределах от 0 до -50 кДж/моль. При этом образованию германатов и хромитов, как правило, сопутствует большее изменение $\Delta_f H^\circ$, чем другим оксидным соединениям со структурой шпинели (алюминатам, ферритам, силикатам и титанатам одноптипных катионов). Это соответствует закономерному изменению $\Delta_f H^\circ$ с изменением кислотности, что сохраняется и при переходе к карбонатам ($-63 < \Delta_f H^\circ < -125$ кДж/моль) и сульфатам ($-209 < \Delta_f H^\circ < -293$ кДж/моль).

Из приближенных методов расчета $\Delta_f H^\circ$ твердофазных реакций наибольшее распространение получили следующие.

1. *Метод сравнительного расчета Каранетьянца* для определения энтальпии аналогичен таковому для энтропии и основан на сопоставлении ΔH двух типов реакций:

$$(\Delta H)_{II} = A(\Delta H)_I + B. \quad (4.68)$$

Для использования соотношения (4.68) необходимо знать ΔH возможно большего числа реакций типа I и по меньшей мере двух реакций типа II.

Сопоставляя значения ΔH образования бинарных оксидов, сульфидов, селенидов и теллуридов, можно найти простые соотношения:

$$\begin{aligned} \Delta_f H_{M_x Se_y}^\circ &= (0,52 \pm 0,10) \Delta_f H_{M_x S_y}^\circ, \\ \Delta_f H_{M_x Te_y}^\circ &= (0,52 \pm 0,10) \Delta_f H_{M_x Se_y}^\circ, \end{aligned} \quad (4.69)$$

$$\Delta_f H_{M_x S_y}^\circ = (0,41 \pm 0,15) \Delta_f H_{M_x O_y}^\circ.$$

В ряде случаев эффективным оказался прием, основанный на сопоставлении $\Delta_f H^\circ$ пар аналогичных соединений. Например, для оценки $\Delta_f H^\circ$ (Ce_2Se_3) использовали соотношение

$$\frac{\Delta_f H^\circ(Ce_2Se_3)}{\Delta_f H^\circ(La_2Se_3)} = \frac{\Delta_f H^\circ(Ce_2S_3)}{\Delta_f H^\circ(La_2S_3)}, \quad (4.70)$$

а для расчета $\Delta_f H_{298}^\circ$ теллурохромита меди — уравнение

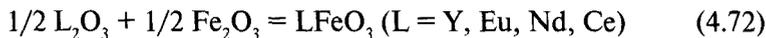
$$\begin{aligned} & \frac{\Delta_f H_{298}^\circ(CuCr_2S_4) - \Delta_f H_{298}^\circ(CuCr_2Se_4)}{\Delta_f H_{298}^\circ(CuCr_2Se_4) - \Delta_f H_{298}^\circ(CuCr_2Te_4)} = \\ & = \frac{\Delta_f H_{298}^\circ(CuS) - \Delta_f H_{298}^\circ(CuSe)}{\Delta_f H_{298}^\circ(CuSe) - \Delta_f H_{298}^\circ(CuTe)}. \end{aligned}$$

2. *Корреляция энтальпии со структурными характеристиками.* Методы расчета ΔH основаны на сопоставлении изменения энтальпии с другими фундаментальными параметрами соединений, аналогичных по составу и структуре. Подобно тому, как это было описано в предыдущем разделе для энтропии, эта связь может быть выражена соотношением

$$\Delta H = a \cdot P + b, \quad (4.71)$$

где a и b — коэффициенты, постоянные для данного ряда и находимые при сопоставлении; P — значения параметра, сравниваемого с энтальпией.

Например, найденные экспериментально значения $\Delta_f H^\circ$ реакций



являются линейной функцией параметра $1/\sigma$, характеризующего степень искажения перовскитной структуры продуктов взаимодействия. Поскольку значения $\sigma = 1 - t$ (t — толерантный фактор Гольдшмидта) известны для ортоферритов всех редкоземельных элементов, приведенная на рис.4.10 зависимость была использована для оценки $\Delta_f H^\circ$ экспериментально не исследованных реакций типа (4.72).

Если пара бинарных оксидов (халькогенидов или галогенидов) образует друг с другом целый ряд соединений, то зависимость от состава энтальпии образования, отнесенной к молю одного из компонентов, выражается плавной кривой, позволяющей оценить ΔH° одного из соединений. Например, в системе $\text{BaO}-\text{SiO}_2$ обнаружено существование ряда соединений $\text{BaO} \cdot n\text{SiO}_2$. Из графика зависимости $\Delta H^\circ(n\text{SiO}_2)$ от величины n , построенного с использованием известных значений ΔH° для $n = 2; 1,5; 1,0$ и $0,5$, удалось оценить $\Delta_f H^\circ(\text{Ba}_3\text{SiO}_5)$, она равна -326 кДж/моль. Область применимости этого метода, названного методом изоконцентрат, ограничена системами, компоненты которых склонны к образованию нескольких соединений. Это относится в первую очередь к силикатам, германатам, вольфраматам, титанатам и ванадатам многих щелочных и щелочноземельных металлов.

Следует упомянуть еще об одной возможности оценки ΔH° , основанной на существовании корреляции между изменением мольного объема и энтальпии в результате взаимодействия с образованием более сложных продуктов. Чем больше отрицательное значение ΔH° , означающее выделение энергии при образовании продукта, тем сильнее в этом продукте связь между атомами или молекулами реагентов и существенней уменьшение мольного объема. Ожидаемая корреляция хорошо подтверждается экспериментально.

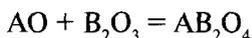
3. *Анализ энергетики координационного окружения.* В основе данного подхода лежит идея о существовании однозначной корреляции между типом координационного полиэдра и термодинамическими свойствами соединения, имеющего в своем составе этот структурный фрагмент. Кристаллохимическая модель межатомных взаимодействий (КММВ), разработанная Л.А. Аслановым, способна описать структуру кристаллов с различным характером химической связи и включает в себя естественным образом полиэдрическое описание структуры по Полингу—Белову. Л.А. Резницкий на основании анализа большого количества термодинамических и кристаллохимических данных для различных простых и сложных оксидов в различных полиморфных модификациях пришел к выводу, что энтальпии твердофазных процессов могут быть связаны с энергиями предпочтения катиона к тому или иному координационному полиэдру линейной зависимостью:

$$\Delta_f H = A + B \cdot \sum \delta H, \quad (4.73)$$

где A и B — константы для данного типа реакций данного типа веществ, $\Sigma \delta H$ — сумма энтальпий изменения координационного окружения (главным образом — КЧ катионов), которые в свою очередь могут рассматриваться как индивидуальные характеристики того или иного катиона. Расчет по формуле (4.73) дает значения энтальпий химических реакций с довольно большой погрешностью, однако в ряде случаев может быть полезен для получения оценочных данных. Описываемый подход особенно полезен при кристаллохимическом дизайне материалов, когда «право на существование» умозрительно сконструированного нового вещества могут дать приближенные термодинамические вычисления. Для расчетов по формуле (4.73) необходимо иметь полиэдрическое описание исходных веществ и продуктов реакции (т.е. знать, как изменяются КЧ катионов в результате реакции) и иметь сводную таблицу энтальпий изменения координации ионов. Последнюю можно найти, например, в книге Л.А. Резницкого «Кристаллоэнергетика оксидов».

Важно осознать, что сумма парциальных вкладов отдельных ионов $\Sigma \delta H$ будет тем более отрицательная (и, следовательно, тем более экзотермична будет рассматриваемая реакция), чем сильнее возрастают КЧ катионов при переходе от исходных веществ к продукту реакции. Как было указано в предыдущей главе, с ростом КЧ растет электростатический вклад в энергию кристаллической решетки соединения. В этой связи особое значение приобретают катионы щелочноземельных, а также некоторых щелочных и редкоземельных элементов. При образовании соединений со структурой перовскита из простых оксидов КЧ $В_А$ меняется от 6 до 12; соответствующее изменение энтальпии $\delta H = -136$ кДж/моль. В случае La КЧ меняется от 7 до 12, $\delta H = -33$ кДж/моль. Подобные значительные экзотермические парциальные вклады указанных выше А-катионов перовскита ABO_3 определяют экзотермический характер самой реакции образования (и, следовательно, термодинамическую устойчивость) перовскита. Это позволяет «стабилизировать» в перовскитной структуре многие экзотические степени окисления В-элемента, например, Cu^{+3} , Ni^{+3} , Fe^{+4} .

Пример 1. Анализ энтальпий образования шпинелей из простых оксидов по реакции



позволил установить следующую эмпирическую зависимость:

$$\Delta_r H = -38,7 + 0,61 \cdot \Sigma \delta H, \quad (4.74)$$

где $\Sigma \delta H$ – сумма энтальпий изменения КЧ атомов А и В при переходе от исходных оксидов к шпинели. Точность определения энтальпии по формуле (4.74) составляет ± 11 кДж/моль. В указанный интервал попадает 58% соединений.

Так, в случае реакции



КЧ никеля не изменяется (оксид никеля обладает структурой NaCl, т.е. КЧ=6, феррит никеля имеет структуру обращенной шпинели – никель занимает октаэдрическую позицию); КЧ железа в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ равняется 6, а в структуре обращенной шпинели половина ионов железа занимает тетраэдрические позиции. Таким образом, $\Sigma \delta H = \delta H((\text{Fe}^{3+}-\text{O})_6 \rightarrow (\text{Fe}^{3+}-\text{O})_4) = 22,2$ кДж/моль (табличное значение), откуда согласно (4.74) $\Delta_r H = -16,5$ кДж/моль (для сравнения: экспериментальное значение энтальпии составляет – 19,8 кДж/моль).

Если оба катиона не изменяют КЧ в процессе реакции (т.е. $\Sigma \delta H = 0$), тогда энтальпия реакции принимает максимальное в рамках приближения (4.74) значение $\Delta_r H = -38,7$ кДж/моль. Это реализуется, например, в случае образования нормальной шпинели CdCr_2O_4 из CdO (структура вюртцита с КЧ=4) и Cr_2O_3 (структура $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с КЧ=6); экспериментальное значение энтальпии составляет – 42,3 кДж/моль.

4. *Полуэмпирические методы расчета энергетических характеристик.* Внутренняя энергия U кристалла включает два слагаемых: энергию U_0 , при $T=0$ (или энергию сцепления кристалла) и температурно-зависимую часть энергии $U(T)$:

$$U = U_0 + U(T). \quad (4.76)$$

Второе слагаемое может быть определено через теплоемкость при постоянном объеме

$$U(T) = \int_0^T c_V dT, \quad (4.77)$$

причем c_V , в свою очередь, вычисляют исходя из модели Дебая или Эйнштейна (4.65), (4.66). Связь U и H дается соотношением $H = U + pV$.

Энергию сцепления кристалла рассчитывают как сумму энергий всевозможных для данного кристалла парных взаимодействий атомов $U_0 = \sum_i E_{\text{ат}}$. Необходимо только знать тип химической свя-

зи в кристалле и соответствующий вид потенциала взаимодействия $E_{\text{ат}}$. В рамках приближения чисто ионной связи энергия каждого иона кристаллической решетки обычно выражается формулой Борна — Майера — Букингема:

$$E_{\text{ат}} = -\frac{zAe^2}{R} + C \cdot \exp\left(-\frac{R}{\rho}\right) - \frac{B}{R^6}, \quad (4.78)$$

в которой параметры межатомного отталкивания C , ρ и ван-дер-ваальсового взаимодействия B подбираются эмпирически (здесь z — зарядовое число данного иона, r — расстояние от него до ближайших соседей, A — константа Маделунга (в которую включены и зарядовые числа ионов, взаимодействующих с текущим), e — элементарный заряд). Поскольку потенциал, задаваемый формулой (4.78) сферически симметричен, в случае ионов с существенной асимметрией координационного полиэдра (например, для янтеллеровских ионов Mn^{3+} или Cu^{2+}) вводятся различные параметры взаимодействия в разных кристаллографических направлениях.

Металлический вклад в межатомные взаимодействия может быть оценен в рамках приближения ионного остова, взаимодействующего с электронным газом. Энергия каждого атома кристаллической решетки при этом составит

$$E_{\text{ат}} = -\frac{a}{R} + \frac{b}{R^2}. \quad (4.79)$$

Константа a в слагаемом, отвечающем за межатомное притяжение, определяется кристаллической структурой вещества (включает константу Маделунга) и степенью ионизации атомного остова (a , следовательно, и концентрацией электронного газа), а константа b , отвечающая за энергию отталкивания, обусловленную «давлением» электронного газа, кроме степени ионизации определяется еще и эффективной массой электрона. В связи со сложностью определения этих параметров для реальных кристаллов, константы a и b обычно подбираются эмпирически.

Для молекулярных кристаллов с ван-дер-ваальсовой связью между молекулами потенциал взаимодействия между атомами разных молекул задается потенциалом Леннарда—Джонса

$$E = \frac{A}{R^{12}} - \frac{B}{R^6}, \quad (4.80)$$

или

$$E = C \exp\left(-\frac{R}{\rho}\right) - \frac{B}{R^6}. \quad (4.81)$$

Здесь A , B , C и ρ — эмпирически подбираемые константы, хотя параметр B может быть рассчитан из поляризуемости α атомов и частоты осцилляции внутриатомных диполей ν_0 : $B = 3/4 h \nu_0 \alpha^2$, а взаимодействие атомов внутри одной молекулы часто (в случае значительно более высокой прочности внутримолекулярных связей в сравнении с межмолекулярными) может быть удовлетворительно описано гармоническим потенциалом. При расчете, в отличие от электростатического потенциала, может учитываться взаимодействие только между атомами нескольких ближайших координационных сфер, что связано с быстрым убыванием ван-дер-ваальсового потенциала притяжения с расстоянием ($\sim R^6$).

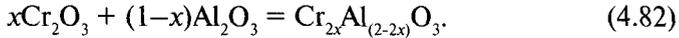
Параметры потенциалов (4.78)—(4.81) табулированы для соответствующих атомов в оксидных и некоторых других классах соединений (это предполагает инвариантность потенциала атома определенного элемента в кристалле с заданным типом химической связи, что, конечно, является приближением) или могут быть найдены «подгонкой» расчетных и экспериментально определенных свойств (частот колебаний, параметров решетки, упругих постоянных). Современные компьютерные программы позволяют рассчитывать на основе межатомных потенциалов не только энергию сцепления, но и целый набор термодинамических (энтальпия, энтропия, свободная энергия Гиббса при любой температуре) и физических (частоты колебаний, упругие модули, коэффициенты диффузии) свойств. Детали и возможности подобных расчетов читатель может почерпнуть, например, в книге В.С. Урусова, Л.С. Дубровинского «ЭВМ-моделирование структуры и свойств минералов». Отметим лишь, что *de facto* стандартом подобных расчетов в последнее время стало использование программного комплекса GULP (General Utility Lattice Programm), разработанного Дж. Гейлом из Имперского Колледжа (Imperial College) науки, технологии и медицины Лондонского университета (возможности и особенности метода хорошо представляет поддерживаемый автором интернет-ресурс <http://gulp.curtin.edu.au/>).

5. *Вычисление энтальпий некоторых особых случаев твердофазного взаимодействия.*

а) Образование твердых растворов

Несмотря на то что данный вид твердофазного взаимодействия не приводит к образованию химических соединений со структу-

рой, новой по сравнению с исходными веществами, образование (или распад) твердых растворов — явление весьма распространенное в твердофазных системах. Приведем в качестве примера образование твердых растворов со структурой корунда в системе оксид алюминия—оксид хрома:



Энтальпией смешения твердого раствора называется величина энтальпии реакции типа (4.82):

$$x_1\text{A} + x_2\text{B} = \text{A}_{x_1}\text{B}_{x_2(\text{тв.р-р})}$$

$$\Delta H_{\text{см}} = \Delta H_{\text{тв.р-р}} - x_1 \Delta H_{\text{A}} - x_2 \Delta H_{\text{B}}. \quad (4.83)$$

В случае *идеального* твердого раствора $\Delta H_{\text{см}} = 0$. Среди неидеальных твердых растворов ограничимся рассмотрением *регулярного раствора*, для которого $\Delta H_{\text{см}} \sim x_1 x_2$. Квадратичная концентрационная зависимость энтальпии смешения легко может быть получена в приближении локализованных парных межатомных взаимодействий (например, для случая ковалентного кристалла) и совершенно неупорядоченного распределения компонентов твердого раствора. Пусть твердый раствор компонентов А и В с концентрациями x_1 и x_2 характеризуется энергиями парных взаимодействий E_{AA} , E_{BB} и E_{AB} , тогда энтальпия смешения может быть записана как

$$-\Delta H_{\text{см}} = n_{\text{AA}} \cdot E_{\text{AA}} + n_{\text{BB}} \cdot E_{\text{BB}} + n_{\text{AB}} \cdot E_{\text{AB}} - Z \cdot (x_1 \cdot E_{\text{AA}} + x_2 \cdot E_{\text{BB}}), \quad (4.84)$$

где n_{AA} , n_{BB} и n_{AB} — концентрации соответствующих пар атомов, Z — КЧ. Поскольку каждый атом твердого раствора имеет Zx_1 соседей А и Zx_2 соседей В, концентрации пар атомов равны $n_{\text{AA}} = 1/2 Z x_1^2$, $n_{\text{BB}} = 1/2 Z x_2^2$ и $n_{\text{AB}} = Z x_1 x_2$.

Подставляя эти значения в уравнение (4.84), получаем

$$\Delta H_{\text{см}} = x_1 x_2 \left[\frac{1}{2} (E_{\text{AA}} + E_{\text{BB}}) - E_{\text{AB}} \right] = x_1 x_2 Q. \quad (4.85)$$

Из (4.85) следует, что меньшее значение энергии взаимодействия разноименных атомов в сравнении с одноименными препятствует образованию твердого раствора (или химического соединения), а большее — способствует. В первом случае говорят о склонности системы к микрорасслаиванию ($\Delta H_{\text{см}} > 0$), а во втором — о склонности системы к микроупорядочению ($\Delta H_{\text{см}} < 0$).

Информация о склонности твердого раствора к микрорасслаиванию или микропорядочению может быть получена методом рентгеновской дифракции из анализа интенсивности фона между брегговскими рефлексами. Некоторые данные об отнесении исследуемой системы к тому или иному случаю можно получить из анализа концентрационной зависимости параметров элементарной ячейки. *Положительные* отклонения от правила Вегарда (линейной концентрационной зависимости параметров элементарной ячейки) обычно свидетельствуют о склонности твердого раствора к *микрорасслаиванию* при понижении температуры, а *отрицательные* — к *упорядочению*. Подчеркнем, что в модели регулярного раствора параметр Q есть постоянная величина, не зависящая от состава раствора.

Выражение, соответствующее регулярному раствору, может быть получено и для кристаллов с ионной связью, причем параметр Q выражается через индивидуальные характеристики ионов. Рассматривая энтальпию смешения гомовалентных твердых растворов замещения как изменение энергии связи ионного кристалла при изменении межатомного расстояния (с условием выполнения правила Вегарда), разлагая функцию в ряд Тейлора по параметру $\Delta R/R$ и отбрасывая члены выше второго порядка, получают формулу

$$\Delta H_{\text{см}} = \text{const} \cdot x_1 x_2 (\Delta R/R)^2, \quad (4.86)$$

где $\Delta R/R$ — относительная разность межатомных расстояний от замещающих друг друга ионов до их ближайшего окружения, а константа может быть выражена через мольный объем V и коэффициент сжимаемости k Вазашерна и Хови получили для энтальпии смешения формулу

$$\Delta H_{\text{см}} = 9/2 \cdot x_1 x_2 (\Delta R/R)^2 \cdot (V/k). \quad (4.87)$$

В.С. Урусовым с учетом близости величин V/k для кристаллов сходного структурного типа, было получено уравнение

$$\Delta H_{\text{см}} = x_1 x_2 c m n z_M z_X (\Delta R/R)^2, \quad (4.88)$$

где n — координационное число замещаемого иона, $m = k + l$, z_M и z_X — зарядовые числа катиона и аниона, c — эмпирический параметр, примерно постоянный для данного класса соединений (по структурному типу и зарядам атомов). Для случая, когда химическая связь в твердом растворе не может считаться чисто ионной, В.С. Урусов предложил формулу

$$\Delta H_{\text{см}} = x_1 x_2 [(A/R) \cdot (\Delta \epsilon)^2 + c m n z_M z_X (\Delta R/R)^2], \quad (4.89)$$

где A — константа Маделунга, $\Delta\varepsilon$ — разность степеней ионности связи. В случае образования твердых растворов d -элементов, в формуле (4.89) должно присутствовать дополнительное слагаемое, отвечающее изменению энергии стабилизации кристаллическим полем. Представленный подход может быть использован не только для предсказания областей существования твердых растворов, но и для объяснения распределения катионов по кристаллографическим позициям в соединениях, различные компоненты которых могут занимать одни и те же позиции.

б) Реакции двойного обмена (метатезиса).

Энтальпия реакции обмена



в рамках чисто ионного характера связи всех реагентов и продуктов равна

$$\Delta_r H = U_{MX} + U_{LY} - U_{MY} - U_{LX}, \quad (4.91)$$

где U — энергия решетки соответствующего участника реакции. Используя уравнение Капустинского для энергии решетки ионного кристалла, получим (в кДж/моль)

$$\Delta_r H = -1073 z_M z_X m \left(\frac{1}{r_M + r_X} + \frac{1}{r_L + r_Y} - \frac{1}{r_M + r_Y} - \frac{1}{r_L + r_X} \right) \quad (4.92)$$

Реакция (4.90) будет экзотермической $\Delta_r H < 0$, если $r_M < r_L$ и $r_X < r_Y$. Приведенный вывод полностью совпадает с предсказанием направления реакции на основании теории жестких и мягких кислот и оснований Пирсона (ЖМКО), согласно которой жесткая кислота — катион M и жесткое основание — анион X образуют устойчивую пару. Устойчивой будет и другая «подобная» пара: мягкая кислота L с мягким основанием Y .

В случае ковалентного или смешанного характера химической связи более корректно оценить изменение энтальпии в процессе реакции (4.90) исходя из энергий связи

$$\Delta_r H = -(E_{M-X} + E_{L-Y} - E_{M-Y} - E_{L-X}). \quad (4.93)$$

Отсюда, выразив энергию связи, например для MX , через величину электроотрицательности по Полингу:

$$E_{M-X} = 1/2 (E_{M-M} + E_{X-X}) + 96,5 (\chi_M - \chi_X)^2 \quad (\text{в кДж/моль}), \quad (4.94)$$

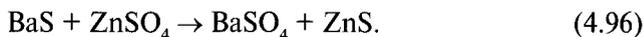
где E_{M-M} и E_{X-X} — энергии соответствующих гомеоплярных связей, а χ_M и χ_X — электроотрицательности M и X , получим

$$\Delta_r H = -96,5[(\chi_M - \chi_X)^2 + (\chi_L - \chi_Y)^2 - (\chi_M - \chi_Y)^2 - (\chi_L - \chi_X)^2] = -193(\chi_L - \chi_M)(\chi_X - \chi_Y). \quad (4.95)$$

Реакция (4.90) будет экзотермической, т.е. $\Delta_r H < 0$, если $\chi_M < \chi_L$ и $\chi_X > \chi_Y$. Это означает, что реакция сдвинута в сторону образования наиболее ионного соединения MX и наиболее ковалентного соединения LY. Подобный вывод согласуется с так называемым *правилом максимальной полярности*.

Реакции обмена типа (4.90), рассматриваемые как общий случай кислотно-основного равновесия, играют огромную роль не только в материаловедении, но и в геохимии и минералогии. Так, число и разновидности минералов для данного элемента могут быть объяснены сдвигом равновесия (4.90).

Пример 2. В известной геохимической классификации В. Гольдшмидта все элементы делятся на три группы: *литофилы* (обладают сродством к кислороду и встречаются в виде оксидов и солей с кислородсодержащими анионами), *халькофилы* (обладают сродством к сере и существуют в виде сульфидов) и *сидерофилы* (самородные элементы). Одним из объяснений такого процесса разделения элементов являются смещения равновесия типа (4.90) в соответствии со сформулированными выше закономерностями. Так, распространенность барита и сфалерита (но не BaS и ZnSO₄) связана со смещением вправо кислотно-основного равновесия:



Реакция (4.96) — экзотермическая, $\Delta_r H_{298}^\circ = -205.3$ кДж. Смещение равновесия можно объяснить в рамках правила максимальной полярности; в продуктах реакции находится ионное соединение с высокой энергией решетки BaSO₄ и сульфид ZnS со значительным ковалентным вкладом.

ПРОЦЕССЫ ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЯ И МЕХАНИЗМ ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ

«Итак, нам надлежит найти причину этого эффекта или дефекта, Ибо сам эффект, благодаря причине, дефективен»

Полоний (*В. Шекспир «Гамлет»*)

Известно, что любое химическое взаимодействие является результатом атомных, ионных или молекулярных столкновений, которые беспрепятственно происходят лишь в газовых и жидких системах. В твердофазных системах реакционная зона локализована на границе раздела фаз, которая энергетически неоднородна и содержит активные центры, выступающие в роли инициаторов реакции. Чтобы понять природу этих центров, равно как и возможность протекания реакции уже после образования слоя продукта, разделяющего реагенты, целесообразно познакомиться с особенностями реальной структуры твердых тел и процессами их разупорядочения. Поэтому обсуждению механизмов твердофазных реакций в этой главе предпосланы соображения, касающиеся процессов дефектообразования в твердых телах.

5.1. ЯВЛЕНИЯ РАЗУПОРЯДОЧЕНИЯ В КРИСТАЛЛАХ

5.1.1. Образование точечных дефектов

Идеальный атомный или ионный порядок возможен (да и то лишь теоретически) при 0 К. Повышение температуры ведет к появлению структурных дефектов, возникающих в результате тепловых колебаний составных частей решетки. Средняя амплитуда этих колебаний мала по сравнению с межатомным расстоянием даже при высоких температурах. Вместе с тем, из-за флуктуации энергии всегда существуют атомы (ионы), амплитуда которых настолько велика, что они способны покинуть регулярные позиции в узлах решетки и перейти в междоузлия. В результате этого процес-

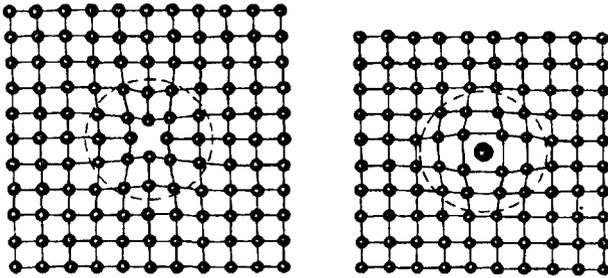


Рис.5.1. Вакансия и внедренный атом в кристаллической решетке материала

са, называемого *разупорядочением по Френкелю*, в кристалле возникают точечные дефекты двух видов — *вакансии* и *внедренные атомы*. Название «точечные» дефекты является довольно условным, ибо вакансии и внедренные атомы могут искажать вокруг себя решетку на значительные расстояния (рис. 5.1). Если атом, покидая регулярные узлы решетки, переходит на поверхность кристалла, достраивая его, то образуется только один вид дефектов — вакансии (*разупорядочение по Шоттки*).

Неизбежность появления точечных дефектов в кристаллах при $T > 0$ К можно доказать термодинамически. Рассмотрим в качестве примера процесс образования вакансий в элементарном кристалле. Равновесному состоянию системы отвечает минимум энергии Гиббса, который выражается условием

$$\partial \Delta G / \partial n = 0, \quad (5.1)$$

где ΔG — изменение энергии Гиббса кристалла, обусловленное появлением вакансий, n — число вакансий. В соотношении

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (5.2)$$

изменение энтальпии

$$\Delta H \approx nE_S, \quad (5.3)$$

где E_S — энергия образования одной вакансии.

Изменение энтропии равно

$$\Delta S = \Delta S_{\text{колф}} + \Delta S_{\text{кол}} = k \ln W + n \Delta S_{\text{кол}}, \quad (5.4)$$

где $\Delta S_{\text{кол}}$ и $\Delta S_{\text{колф}}$ — соответственно изменение колебательной и конфигурационной составляющих энтропии, обусловленное образованием одной вакансии; k — константа Больцмана; W — число возможных способов размещения n вакансий в N узлах решетки.

Используя приближение Стирлинга для логарифма факториала больших чисел ($x! \approx x!x^x e^{-x}$), известное соотношение

$$W = \frac{N!}{(N-n)!n!}$$

можно преобразовать следующим образом:

$$\ln W = N \ln N - (N-n) \ln (N-n) - n \ln n. \quad (5.5)$$

Комбинируя соотношения (5.2)—(5.5), находим, что

$$\Delta G = nE_s - nT\Delta S_{\text{кол}} + kT[(N-n) \ln (N-n) + n \ln n - N \ln N],$$

откуда

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial n} = E_s - T\Delta S_{\text{кол}} + kT \ln \frac{n}{N-n}. \quad (5.6)$$

Из уравнения (5.6) и условия (5.1) следует, что для кристалла, находящегося в состоянии равновесия, число вакансий

$$n = N \exp\left(\frac{\Delta S_{\text{кол}}}{k}\right) \exp\left(-\frac{E_s}{kT}\right), \quad (5.7)$$

т.е. при $T > 0$ значение $n > 0$. Таким образом, мольная доля дефектов в кристалле

$$\frac{n}{N} = A \exp\left(\frac{E_s}{RT}\right), \quad (5.8)$$

где $A = \exp\left(\frac{\Delta S_{\text{кол}}}{k}\right)$ — величина, слабо зависящая от температуры.

Можно показать, что

$$\Delta S_{\text{кол}} \approx 3zk \ln (v/v_1),$$

где z — число ближайших по отношению к вакансии атомов, изменивших при дефектообразовании частоту колебаний от v до v_1 .

У кристалла германия $v/v_1 = 1,2$; $z = 4$, а следовательно, в уравнении (5.8) $A = 1,2^{12} \approx 9$. Для большинства кристаллов коэффициент A близок к десяти. Значение E_s у элементарных кристаллов обычно составляет от 1 до 2 эВ (0,8; 1,09; 1,17 и 2,18 для Ti, Au, Cu и Ge соответственно).

Рассчитаем концентрацию вакансий в кристалле германия при 1000 К.

Согласно уравнению (5.8):

$$\lg \frac{n}{N} = \lg A - \frac{E_s}{2.3kT}.$$

С учетом значений $A = 9$ и $E_s = 2,18 \text{ эВ} \approx 3,5 \cdot 10^{-9} \text{ Дж}$ находим, что $\lg(n/N) \approx -10$; $n/N \approx 10^{-10}$.

Нетрудно показать, что при образовании дефектов по Френкелю (вакансия + внедренный атом) в равновесном кристалле концентрация внедренных атомов n_i/N и равная ей концентрация вакансий n_v/N выражаются соотношением

$$\frac{n_i}{N} = \frac{n_v}{N} = A \exp\left(-\frac{E_F}{RT}\right),$$

где E_F — энергия образования пары дефектов ($E_F = E_i + E_v$).

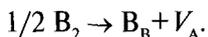
Для обозначения точечных дефектов удобно использовать символику, предложенную Винком и Крегером: прописной буквой обозначают тип дефекта, а нижним индексом — кристаллографическую позицию, в которой он находится. В соответствии с этим для элементарного кристалла, состоящего из атомов А, используют следующие символы: A_A обозначает атом А, занимающий регулярный узел; A_i — атом А в междоузлии; V_A — вакансия в А-узле; V_i — свободное междоузлие.

В химических соединениях число возможных видов дефектов значительно увеличивается. Легко догадаться, что даже в простейшем бинарном кристалле типа АВ возможно образование двух видов вакансий V_A и V_B и двух видов внедренных атомов A_i и B_i . Более того, атомы А и В в принципе могут обмениваться местами с образованием так называемых *антиструктурных дефектов* $A_A + B_B \rightarrow A_B + B_A$.

Строго говоря, в решетке любого немолекулярного кристалла все виды точечных дефектов (вакансии, внедренные атомы и антиструктурные дефекты) присутствуют одновременно, но из-за различия в энергии разупорядочения одни дефекты доминируют над другими. Следует обратить внимание, что в любом стехиометрическом кристалле доминирует не один, а минимум два вида дефектов. Например, если в бинарном кристалле АВ возникает вакансия в металлической подрешетке (V_A), то стехиометрический состав кристалла (1:1) сохранится при одновременном образовании эквивалентного числа вакансий в анионной подрешетке (V_B) или эквивалентного числа внедренных атомов (A_i), или эквивалентного числа антиструктурных дефектов типа A_B .

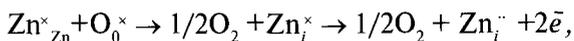
Напротив, в нестехиометрическом кристалле обычно доминирует только один вид атомных дефектов. Например, в бинарном

кристалле АВ, содержащем избыток компонента В за счет взаимодействия с газовой фазой, возникают дефекты типа внедренных атомов $1/2 B_2 \rightarrow V_i$ или вакансий в А-подрешетке:



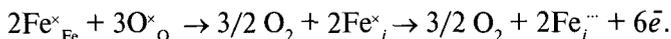
При отклонении состава бинарных кристаллов от стехиометрического наблюдается, как правило, увеличение электропроводности. Следовательно, дефекты нестехиометрии являются источником свободных или слабосвязанных электронов. В химии твердого тела широко используют понятие *эффективного заряда*, т.е. заряда атомов или вакансий по отношению к нормальным составляющим решетки стехиометрического соединения. Эффективный заряд нормальных составляющих стехиометрического кристалла независимо от характера химической связи принимается равным нулю. Обозначая нулевой эффективный заряд индексом \times , можно утверждать, что стехиометрический кристалл NaCl состоит из следующих составляющих: Na^{\times}_{Na} , Cl^{\times}_{Cl} и V^{\times}_i , а кристалл NiAl — из Ni^{\times}_{Ni} , Al^{\times}_{Al} и V^{\times}_i .

В разупорядоченном кристалле — как стехиометрическом, так и нестехиометрическом — дефекты чаще всего имеют эффективный заряд, отличный от нуля. Известно, например, что кристалл оксида цинка содержит избыток цинка в форме внедренных атомов. Можно ожидать, что избыточные атомы цинка, встраиваясь в решетку, стремятся приобрести ту же электронную конфигурацию, что и нормальные составляющие решетки. Поскольку такими составляющими являются ионы Zn^{2+} , то внедренные атомы цинка служат донорами свободных электронов. Если обозначить эффективный положительный заряд индексом \cdot , то образование дефектов нестехиометрии в оксиде цинка можно выразить уравнением

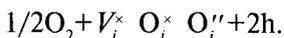


где \bar{e} — свободный электрон.

При составлении уравнений дефектообразования, называемых квазихимическими, нужно соблюдать закон сохранения массы и заряда (в том числе эффективного) и не нарушать фиксированного соотношения между числом различных узлов решетки, свойственного данной кристаллической решетке. Учитывая это, процесс дефектообразования в кристалле гематита с избытком металла $Fe_{2+6}O_3$ можно выразить уравнением

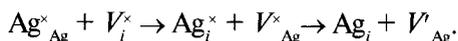


Кристаллы двуоксида урана содержат избыток кислорода в форме внедренных атомов. Так как нормальной составляющей решетки являются ионы O^{2-} , то атомы кислорода в междоузлиях, стремясь приобрести такую же электронную конфигурацию, захватывают электроны из решетки. В последней возникают дырки ($2h$) — атомы или ионы с дефицитом электронов, т.е. с избыточным положительным зарядом по отношению к составным частям идеальной решетки. Обозначая эффективный отрицательный заряд штрихом, образование дефектов нестехиометрии в кристалле $UO_{2+\gamma}$ можно выразить уравнением



Местом локализации дырок в решетке немоллекулярных кристаллов являются обычно ионы переходных элементов; например, для двуоксида урана — ион урана U^{5+} . В решетке $UO_{2+\gamma}$ на каждый внедренный ион O_i'' образуются две дырки (два иона U^{5+}). Таким образом, в отличие от внедренных металлических атомов, являющихся *донорами* электронов (Zn_i^{\cdot} в кристалле $Zn_{1+\delta}O$), внедренные неметаллические атомы выступают в роли *акцепторов*, которые захватывают электроны и генерируют в решетке дырки.

Если в результате разупорядочения в решетке бинарного кристалла образуются два типа атомных дефектов, то один из них обычно является донором, а другой — акцептором электронов (рис.5.2). Например, при нагревании кристалла $AgCl$ часть ионов серебра покидает регулярные узлы, переходя в междоузлия:



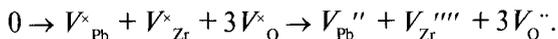
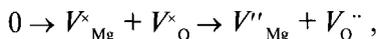
В кристалле $AgCl$, как и в других соединениях, вакансии в металлической подрешетке являются акцепторами, а внедренные атомы — донорами электронов.



Учитывая, что при разупорядочении по Шоттки вакансии образуются во всех подрешетках бинарного и тройного кристалла, можно ожидать, что неметаллические вакансии, в отличие от металлических, — доноры электронов. Поэтому в кристаллах

Рис.5.2. Схема энергетических уровней неметаллического кристалла, содержащего дефекты, действующие как доноры D и акцепторы A электронов

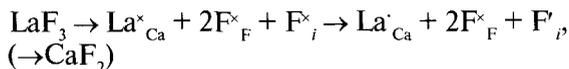
MgO и PbZrO₃, разупорядочивающихся по Шоттки, процесс дефектообразования можно выразить квазихимическими уравнениями:



Здесь символ «0» обозначает идеальный бездефектный кристалл. Вышеприведенные уравнения фактически выражают процесс растворения вакуума в кристалле, приводящий к увеличению числа узлов кристаллической решетки.

Разупорядочение по Шоттки типично для плотноупакованных решеток (многие металлы, металлоксиды и халькогениды). Дефекты по Френкелю, по стерическим соображениям, характерны для неплотноупакованных решеток с большими по размеру междоузлиями (вольфраматы, силикаты, Si, Ge). В ионных кристаллах с малой долей ковалентности связи дефекты Френкеля образуются преимущественно в металлической подрешетке по квазихимической реакции типа $\text{Cd}_{\text{Cd}}^{\times} + V_{\text{i}}^{\times} \rightarrow \text{Cd}_{\text{i}}'' + V_{\text{Cd}}''$.

В технологии полупроводников и электронных материалов для изменения свойств кристаллов широко используют прием легирования, т.е. введения примесных атомов. Разумеется, что достигаемый при этом эффект определяется свойствами как основного кристалла, так и примеси. Например, в соединении с ионным типом связи примесные атомы занимают узлы, принадлежащие сходным с ними основным атомам решетки, т.е. металлические атомы занимают катионные узлы, а атомы неметалла — анионные. Поэтому при легировании кристалла CaF₂ фторидом лантана имеет место следующий процесс:



практически используемый для увеличения фторионной проводимости электролита на основе флюорита. Примесные атомы могут входить и в междоузлия решетки, если эти атомы невелики по размеру и их размещение в междоузлиях не слишком сильно искажает решетку. Атомное разупорядочение кристаллов (образование вакансий, внедренных атомов, антиструктурных и примесных дефектов) обычно, хотя и не всегда, сопровождается электронным разупорядочением (образованием электронов и дырок, свободных или локализованных на ионах переходных элементов). Последнее

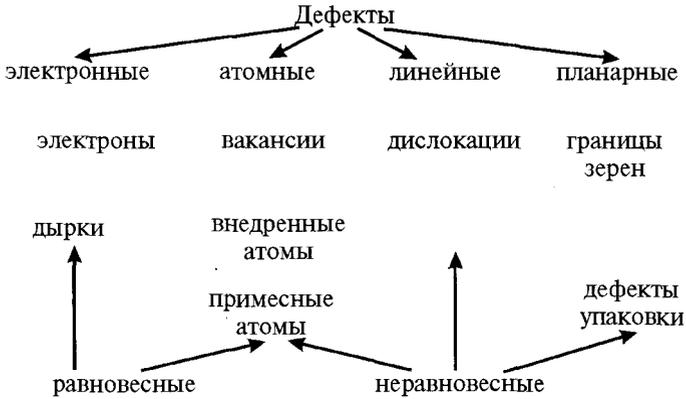


Рис.5.3. Виды дефектов, существующих в твёрдофазном материале

может иметь место и в совершенном кристалле за счет перехода электронов из валентной зоны в зону проводимости (рис. 5.2).

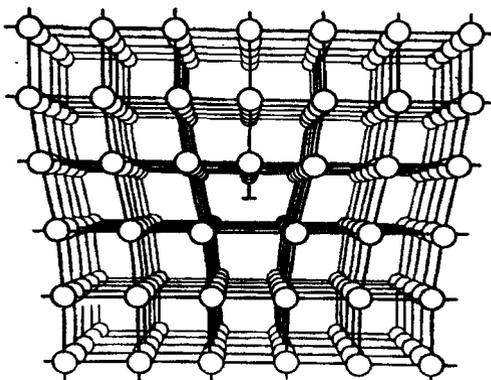
Самостоятельным типом дефектов следует считать *ориентационное разупорядочение*, наблюдающееся, например, в ферро- и антиферромагнетиках. При низких температурах магнитные моменты отдельных атомов расположены упорядоченно (параллельно или антипараллельно), но с повышением температуры дезориентируются, что в конечном счете приводит к появлению парамагнитного состояния. Первые непараллельные магнитные моменты можно рассматривать как ориентационные дефекты.

Таким образом, в любом твердофазном материале одновременно присутствуют различные виды электронных, атомных или ориентационных дефектов, причем концентрация каждого из них является однозначной функцией температуры, давления и состава системы, если последняя находится в равновесии. Такая зависимость отсутствует в неравновесном кристалле, в котором помимо электронных и атомных дефектов, как правило, присутствуют линейные дефекты (дислокации) типа границ зерен в поликристаллических материалах, двойниковых границ и дефектов упаковки (рис. 5.3).

5.1.2. Линейные (дислокации) и планарные дефекты

Дислокации играют исключительную роль в химических превращениях с участием твердофазных реагентов и продуктов, так как реакции проходят на активных участках поверхности, на которых имеются выходы дислокаций. Любопытно, что существование дис-

Рис. 5.4. Схема расположения атомов вокруг краевой дислокации



локаций было предсказано английским физиком Дж. Тейлором еще в 1934 г.¹, а экспериментальные доказательства этого феномена были получены спустя почти 20 лет. Основанием для введения подобного дефекта кристаллической структуры было значительное различие теоретической и экспериментальной величин предела текучести пластичных кристаллов, а также ряд явлений, сопровождающих пластическую деформацию, например наклеп — упрочнение материала при сильном деформировании.

Известны два основных типа дислокаций — краевые и винтовые. *Краевая дислокация* (рис. 5.4) представляет собой «лишнюю» атомную полуплоскость, т.е. плоскость, которая проходит не через весь кристалл, а только через его часть. В результате такая добавочная полуплоскость подобна тому, как если бы между страницами толстой книги был вставлен лишний лист бумаги и теперь книга в одних местах состоит, скажем, из тысячи листов, а в других — из тысячи и одного листа. Самые интересные явления разыгрываются, конечно, вдоль линии, где лишний слой атомов подходит к концу, на кромке «лишней» плоскости. Посмотрев на рис. 5.5, а, мы увидим, что по обе стороны от кромки экстраплоскости атомы заметно смещены из положений, которые они занимали в идеальной решетке. В соответствии с атомными смещениями над

¹ Традиционно отсчет истории представлений о дислокациях ведут от работы советского физика Я.И. Френкеля (1926), показавшего несоответствие теоретической и реально наблюдаемой прочности кристаллов. Дислокации, как несовершенства реальных кристаллов, объясняющие механизм пластической деформации, появились практически одновременно в 1934 г. в статьях Джеффри Тейлора, а также физиков Эгона Орована и Майкла Поляни. Вместе с тем понятие «дислокации», как специального вида искажения сплошной среды, было введено в математическую теорию упругости еще на рубеже XIX—XX вв., в частности известным итальянским математиком Вито Вольтерра в 1907 г., и с тех пор соответствующий раздел неизменно присутствовал в классических трудах по теории упругости. Повторное «открытие» дислокаций в 30-х гг. XIX—XX вв. — пример разобщенности научного сообщества физиков и механиков, работавших над проблемой упругости и пластичности материалов.

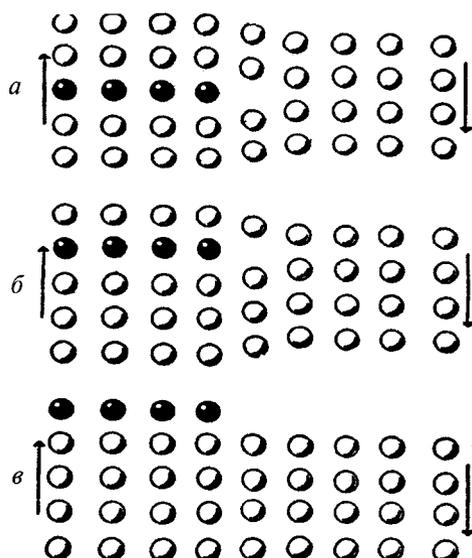


Рис.5.5. Схематическое изображение сдвига, происходящего с помощью краевой дислокации

краем экстраплоскости на кристалл действуют сжимающие механические напряжения, а под краем экстраплоскости лежит область растягивающих напряжений. Координационное число атома на самой кромке экстраплоскости меньше, чем у атома вдали от дислокации. Другими словами, вдоль края экстраплоскости с одной поверхности кристалла до другой тянется зона с нарушенной

кристаллической решеткой — ядро дислокации. Таким образом, дислокация является линейным дефектом твердого тела.

Для более компактного описания дислокации вводят понятие *вектора Бюргера*. Для этого в идеальном кристалле, «шагая» по атомам, описывают замкнутый многоугольник (в данном случае — квадрат) — контур Бюргера. Отмечают, сколько «шагов» понадобилось для возвращения в произвольно избранную исходную точку контура. Точно так же, с тем же количеством шагов пытаются описать контур Бюргера вокруг линии дислокации. Контур остается незамкнутым, и вектор смещения, необходимый для замыкания контура, называют вектором Бюргера \vec{b} дислокации. Вектор Бюргера всегда можно соотнести с реальными межатомными расстояниями в кристалле (как правило, с кратчайшими

расстояниями; так, в ГЦК решетке $\vec{b} = \frac{1}{2}[110]$, он соединяет ато-

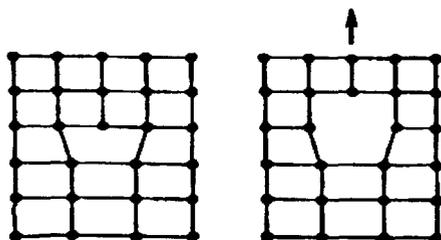
мы, лежащие в углу и центре грани). Вектор Бюргера остается постоянным при движении вдоль линии дислокации и, таким образом, уникально характеризует этот дефект. Отметим, что для краевой дислокации вектор Бюргера перпендикулярен ее линии.

Особенно важным обстоятельством является способность дислокаций к перемещению внутри материала. Если мы приложим небольшую сдвиговую нагрузку к кристаллу, то обнаружим, что необходима лишь малая добавочная деформация, чтобы разорвать

всю систему сильно натянутых связей вдоль линии дислокации. В результате таких малых перемещений атомов в окрестности дислокационной линии мы обнаружим (рис. 5.5, б), что обрыв связей разрезал целую плоскость на две части. Нижняя часть этой плоскости соединяется с первоначальной экстраплоскостью дислокации в целую атомную плоскость, а верхняя часть разрезанной плоскости становится новой экстраплоскостью. Таким образом, дислокация переместилась на одно межатомное расстояние. Продолжая нагружать кристалл, мы будем вновь и вновь повторять этот процесс, который чем-то напоминает перелистывание страниц в книге, и в конце концов вытолкнем дислокацию на поверхность кристалла (рис. 5.5, в). Это означает, что одна часть кристалла оказалась сдвинутой относительно другой на величину вектора Бюргерса, т.е. произошла пластическая деформация. Плоскость, в которой дислокация скользит при пластической деформации, называется *плоскостью скольжения*. Для краевой дислокации эта плоскость однозначно определена вектором Бюргерса (плоскость скольжения перпендикулярна экстраплоскости). Примечательно, что сдвиговая нагрузка, необходимая для скольжения, может быть достаточно малой.

Если краевая дислокация движется не в направлении плоскости скольжения, а перпендикулярно этой плоскости, то такой вид движения называют *переползанием* (рис. 5.6). Результатом переползания является удлинение или укорочение экстраплоскости, не обязательно по всей длине дислокационной линии, а чаще всего локально, с образованием ступенек и порогов на краю экстраплоскости. Это происходит за счет миграции вакансий или междоузельных атомов к кромке экстраплоскости. Очевидно, что такой процесс осуществляется за счет диффузии, и для его реализации требуется повышенная температура. В пределе дислокация «переползает» в параллельную первоначальной плоскости скольжения. Совокупность движений типа скольжения и переползания способна переместить дислокацию в любое положение в кристалле. Это особенно важно для описания процессов рекристаллиза-

Рис.5.6. Появление междоузельных атомов и исчезновение вакансий при переползании дислокаций; движение в противоположном направлении приводит к исчезновению междоузельных атомов и образованию вакансий



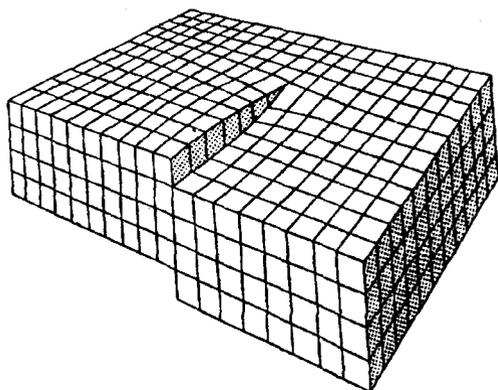


Рис.5.7. Винтовая дислокация

ции деформированных материалов.

Другой вид дислокаций представляют так называемые *винтовые дислокации*, показанные на рис. 5.7. Они образуются при смещении атомов в одной части кристалла вдоль линии дефекта по отношению к оставшейся части кристалла,

в результате чего вокруг дислокации образуется наклонная плоскость в виде спирали (отсюда ее название). В отличие от краевой дислокации, где край неполной атомной плоскости наблюдается внутри кристалла, при образовании винтовой дислокации смещение элементарных ячеек происходит только лишь в непосредственной близости от дислокаций. Направление смещения атомов для краевой дислокации перпендикулярно дислокационной линии, а для винтовой дислокации смещение параллельно. Таким образом, вектор Бюргерса винтовой дислокации параллелен ее линии. Другим характерным отличием винтовой дислокации от краевой является отсутствие определенной плоскости скольжения. Винтовая дислокация может скользить в любой плоскости, проходящей через ее линию, и, более того, менять плоскости скольжения в процессе движения. На рис. 5.8 показан выход винтовой дислокации на поверхность монокристалла SiC с высотой ступеньки, составляющей 0,016 мкм. В реальном кристалле линии дислокаций часто не являются прямыми, а представляют собой отрезки сложных кривых или даже замкнутые линии – дислокационные петли. Используя свойство неизменности вектора Бюргерса при движении вдоль линии дислокации, мы приходим к заключению, что у такой дислокации есть участки с краевой и винтовой ориентациями, которые плавно переходят друг в друга.

Введение дислокации в кристалл повышает его энергию, во-первых, за счет поля упругих деформаций, вызванных малыми смещениями атомов даже на заметном удалении от линии дефекта, и, во-вторых, за счет нарушения кристаллической решетки в ядре дислокации. Считается, что первая составляющая преобладает; соответствующая энергия в расчете на единицу длины дефекта (Дж/м), которую следует назвать *энергией дислокации*, может быть оценена как

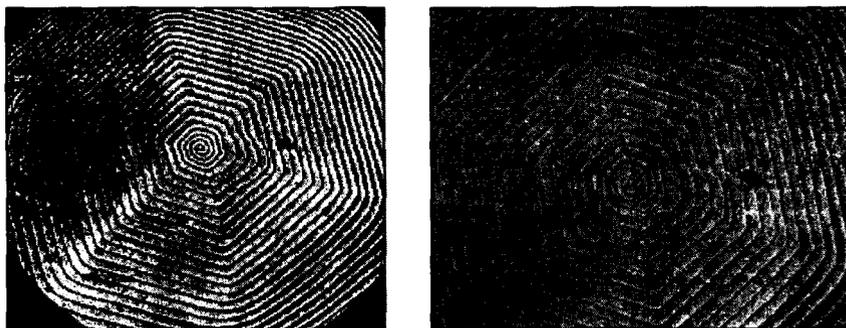


Рис.5.8. Спиральная горка, образовавшаяся вокруг выхода винтовой дислокации на поверхность монокристалла карбида кремния. Увеличение 90×

$$E \approx Gb^2,$$

где G — модуль сдвига материала (Па), b — длина вектора Бюргера (м). Полная упругая энергия кристалла с дислокацией, таким образом, составляет $E_{\text{полн}} \approx Gb^2l$ (l — длина дислокационной линии). Увеличение длины дислокации приводит к возрастанию ее упругой энергии. В этой связи можно провести оправданную аналогию между дислокацией и упругой нитью, сопротивляющейся растяжению. Возьмем в качестве типичного примера кристалл меди, для которого $G=54,6$ ГПа, $b=0,256$ нм; отсюда $E \approx 3,6 \cdot 10^{-9}$ Дж/м, в расчете на межатомное расстояние ($=0,256$ нм) полная упругая энергия составит $9,2 \cdot 10^{-19}$ Дж, или ≈ 6 эВ. Столь значительная энергия дефекта (по сравнению со средней тепловой энергией $\sim kT$, и почти на порядок превосходящая энергию образования точечных дефектов) свидетельствует о том, что дислокации не могут возникать или исчезать только под действием температуры. В этой связи дислокации относят к *неравновесным* дефектам твердого тела.

Причиной возникновения дислокаций всегда являются механические напряжения, вызывающие деформацию сдвига. Природа этих напряжений может быть различной: внешняя нагрузка, напряжения, возникающие на границе при срастании изолированных зерен в поликристалл или разнородных слоев при эпитаксии. Отдельно следует упомянуть «прорастание» винтовой дислокации из кристалла-затравки в растущий кристалл. Возникновение дислокаций под действием внешней нагрузки является важным моментом при объяснении больших величин пластической деформации материала, поскольку для интенсивного скольжения, которое имеет место в этом случае, дислокаций, изначально присутствующих в материале (каждая из них производит сдвиг на величину b),

недостаточно. Генерация новых дислокаций происходит путем испускания дислокационных петель при изгибании закрепленного в двух точках куска дислокационной линии (источник Франка—Рида) либо на концентраторах напряжений, например в вершине трещины. Последний случай встречается довольно часто. Таким образом, напряженный пластичный материал может быстро наполниться дислокациями (около 10^8 в кубическом сантиметре) и легко обеспечить себе течение под постоянной нагрузкой либо стать послушным кузнечному молоту.

Количество дислокаций в материале характеризуют величиной *плотности дислокаций*. Плотность дислокаций обычно измеряют числом дислокационных линий, проходящих через единичную площадку в кристалле, и выражают в см^{-2} ; другой способ вычисления плотности дислокаций в кристалле состоит в оценке общей длины всех дислокационных линий в единице объема кристалла. В обычных кристаллах содержится 10^6 см^{-2} (и больше) дислокаций, в сильно деформированном металле плотность дислокаций может превысить 10^{12} см^{-2} .

Значительная плотность дислокаций в пластичных материалах ставит вопрос о взаимодействии между этими дефектами. В общем случае это взаимодействие довольно сложным образом зависит от взаимного расположения дислокаций и их векторов Бюргерса и убывает по мере увеличения расстояния между дефектами. Природа такого взаимодействия — наложение друг на друга полей упругих напряжений, существующих около дислокаций. Поскольку знак механического напряжения (т.е. растяжения или сжатия в случае краевой дислокации) меняется при обходе вокруг дислокационной линии, то в зависимости от расположения дислокации могут как отталкиваться, так и притягиваться друг к другу. Всегда отталкиваются параллельные винтовые дислокации с сонаправленными векторами Бюргерса, отталкиваются также и краевые дислокации с сонаправленными векторами Бюргерса, находящиеся в одной и той же плоскости скольжения. В случае притяжения дислокации приближаются друг к другу и образуют устойчивые конфигурации. Для краевых дислокаций — это выстраивание их вертикально друг над другом с образованием *дислокационной стенки*. В случае двух винтовых дислокаций устойчивым будет их крестообразное расположение в плоскости.

Отталкивание однотипных дислокаций, скользящих в одной плоскости, — причина деформационного упрочнения (наклепа) материала. Каждому знаком хрестоматийный пример: если надо сломать проволоку или кусок жести, то их следует несколько раз

согнуть взад-вперед. Сперва металл деформируется легко (происходит скольжение имеющихся дислокаций и генерация новых), затем заметно упрочняется (плоскости скольжения оказываются переполненными отталкивающимися дислокациями, поэтому для их перемещения приходится прикладывать все большие усилия) и, наконец, ломается хрупким образом. Уход дислокаций в соседние плоскости скольжения и сопутствующее этому возрастание текучести возможно только для винтовых дислокаций. В случае краевых дислокаций необходимо активировать процесс их переползания, т.е. нагреть материал. При этом дислокации выстроятся в стенки и разобьют кристалл на отдельные блоки, свободные от дефектов, что знаменует собой начало процесса *рекристаллизации*. По этой причине металл, упрочненный деформацией, может быть возвращен в исходное мягкое состояние путем отжига. Отсюда становится ясно, что медные трубы после сгибания следует отжигать, в противном случае они будут хрупкими.

Роль дислокаций в химии твердого тела обусловлена двумя обстоятельствами, оказывающими влияние на кинетику твердофазных реакций:

- 1) нарушенная область кристаллической решетки в ядре дислокации служит своеобразным трубопроводом, по которому атомы могут достаточно быстро мигрировать на заметные расстояния. Таким образом, дислокации обеспечивают быстрые пути диффузии в материале;
- 2) концентрация дефектов и примесей около края экстраплоскости (см. выше) способствуют тому, что именно дислокационная линия становится наиболее вероятным местом возникновения зародыша новой фазы.

Перейдем к планарным дефектам. Как уже отмечалось выше, одним из распространенных видов планарных дефектов являются границы зерен (кристаллитов) в поликристаллическом материале (рис.5.9). Обычно зерна в поликристаллическом материале не соответствуют по форме и структуре кристаллу: они ограничены поверхностями, которые скорее имеют случайную форму, нежели соответствуют хорошо выраженным граням кристалла. Слой атомов на границе между зернами представляет собой область нарушенной решетки; эта область может иметь ширину в несколько атомных слоев и обеспечивать тем самым полноценную химическую связь между атомами соседних зерен. Чаще всего толщина границы составляет один атомный слой, в котором лишь часть атомов (ионов) принадлежит обоим зернам, т.е. валентности этих атомов

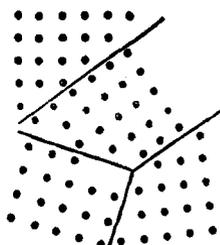
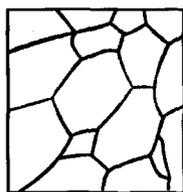


Рис.5.9. Границы зерен, разориентированных под большими углами

полностью насыщены. Вместе с тем, значительное число атомов границы принадлежит только одному зерну, что означает присутствие большого количества оборванных связей на границе и делает ее похожей на поверхность кристалла. По этой причине граница может нести электрический заряд (в ионном кристалле) и служить местом *сегрегации* (аккумулирования) примесей. Материал на границах зерен характеризуется большей реакционной способностью, а иногда даже отличается от самих зерен по химическому составу вследствие увеличения или, наоборот, уменьшения концентрации примесей в этой области. Как и в случае дислокаций, роль межзеренной границы в химии твердофазных материалов двояка:

- 1) нарушенная на границе кристаллическая решетка предоставляет атому для перемещения гораздо больше свободных мест, чем объем зерна. По этой причине (особенно при невысоких температурах) диффузия по границам в поликристаллах превалирует над объемной диффузией и обеспечивает необходимые для твердофазной реакции быстрые пути диффузии;
- 2) развитие сегрегации на границе приводит к тому, что именно это место с неизбежностью станет центром роста новой фазы.

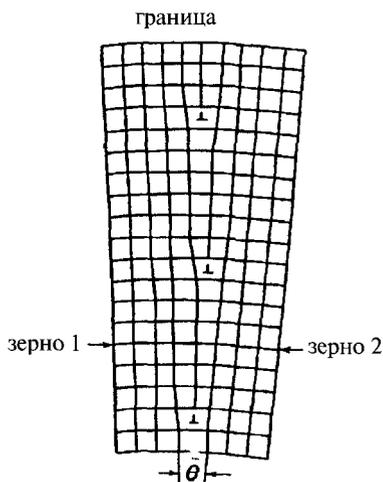
Границы зерен, разориентированных под небольшим углом ($3-5^\circ$), называют *малоугловыми границами*, они наиболее доступны для проведения исследования. Малоугловая граница показана на рис. 5.10, из которого следует, что граница такого типа, называемая *границей наклона*, состоит из стенки краевых дислокаций. Избыточная межфазная энергия границы наклона, которую следует назвать *энергией границы* (измеряется в $\text{мДж}/\text{м}^2$), обусловлена упругой энергией составляющих границу краевых дислокаций, причем эта энергия локализована в узком слое по обе стороны от границы толщиной, сопоставимой с расстояниями между дислокациями в стенке. Значения энергии границ могут достигать величин в несколько сотен $\text{мДж}/\text{м}^2$, это в несколько раз меньше энергии

Рис.5.10. Граница зерен, разориентированных под малыми углами

свободной поверхности кристалла. Граница зерен – сложный даже с формальной кристаллографической точки зрения дефект. Если для описания дислокации, в принципе, достаточно трех чисел, характеризующих ее вектор Бюргера, то описание межзеренной границы в общем случае включает пять и более чисел¹.

Если две части кристалла повернуты на небольшой угол относительно оси, перпендикулярной границе зерен, а не относительно оси, лежащей в плоскости границы раздела, образуется *граница кручения*. Такая граница образована сеткой винтовых дислокаций.

Строение *высокоугловых границ* (угол разориентации больше 5°) довольно сложно. По многим причинам часто не удается обнаружить их дислокационное строение. Тем не менее, при определенных значениях углов разориентации зерен может создаться ситуация, когда на границе появляется довольно много атомов, принадлежащих обоим зернам, причем эти атомы образуют правильную периодическую сетку. Высокоугловые границы такого типа называют *специальными границами*, подчеркивая тем самым уникальность соответствующей ориентации зерен; энергия таких границ довольно мала и быстро возрастает даже при малых отклонениях от благоприятной ориентации. Примером специальной границы наклона служит двойниковая граница, приводящая к образованию двойниковых дефектов, или *двойников*. В этом случае два разориентированных участка монокристалла идентичны, но соединены между собой таким образом, что граница представляет собой зеркальную плоскость симметрии, а угол разориентации



¹ Два числа необходимы для независимого описания единичного вектора оси поворота, вокруг которой происходит разориентация контактирующих зерен. Еще одно число – угол этого поворота. Плюс еще два числа для независимого описания единичного вектора нормали к самой плоскости границы, поскольку в общем случае эта плоскость может находиться под любым углом к оси поворота. И это только для *плоской* межзеренной границы, ее искривление, образование ступенек на ней требуют дополнительных чисел.

может быть легко выведен исходя из операций симметрии соответствующей кристаллической решетки. Известно несколько способов образования двойников. *Двойники роста* могут возникать при росте кристаллов или процессах рекристаллизации. *Деформационные двойники* появляются при механическом нагружении кристалла. При этом, несмотря на радикальную разориентацию двух областей кристалла друг относительно друга, истинные смещения атомов при таком двойниковании не превышают межатомные и совершаются кооперативно, т.е. одновременно для всей двойникующей области. Это, в свою очередь, означает пластическую деформацию кристалла в целом. Если в пластичных кристаллах основной механизм пластической деформации — скольжение дислокаций, то пластическая деформация хрупкого кристалла осуществляется, главным образом, путем двойникования.

Границы зерен, подобно большинству дефектов твердого тела, — подвижны. Однако лишь в ограниченном числе случаев, например в случае упомянутого выше двойникования, граница может двигаться автономно под действием внешней нагрузки. В то же время скольжение зерен друг относительно друга по разделяющей их границе — распространенное явление на поздних этапах пластической деформации. С его помощью объясняют эффект сверхпластичности — гигантские (до 1000%) деформации материала без его разрушения. Наиболее типовой способ перемещения межзеренной границы связан с перескоком атомов, располагающихся вблизи или на границе, из одного зерна в другое, так что достраивается кристаллическая решетка одного из зерен. Из приведенного описания следует, что такое перемещение границы — диффузионный процесс, следовательно, для его интенсификации материал необходимо нагреть. Перемещение границ зерен при нагревании (например, при спекании) как раз и отражает существо процесса рекристаллизации. Важно понимать, что не только температура, но и сегрегированные на границе примеси оказывают влияние на ее подвижность. Последний случай, когда сегрегированные атомы примеси чаще всего тормозят перемещение границы, являясь своеобразными «якорями», объясняет эффект микродобавок при спекании.

Наконец, к планарным дефектам кристалла относятся и так называемые *дефекты упаковки*. Рассмотрим кристалл, образованный последовательными атомными слоями А, В и С и содержащий плоскость, в которой имеются нарушения в построении кубической (...АВСАВС...) или гексагональной (...АВАВАВ...) плотноупакованных структур, рассмотренных нами в гл. 3 (рис. 3.5). Если последовательность слоев имеет вид ...АВАВАВСВС..., наруше-

ние построения наблюдается там, где вместо чередования слоев, свойственного гексагональной структуре, вследствие «ошибки» в размещении атома при построении слоя чередование слоев становится характерным для кубической структуры. Порядок размещения в последующих слоях остается нормальным. Дефект упаковки имеет вид длинной полосы, простирающейся от одного конца кристалла к другому. При пересечении полосы по нормали к ее плоскости будет наблюдаться приведенная выше последовательность слоев с «ошибкой». Движение вдоль такого же направления вне полосы дефекта упаковки обнаружит ненарушенную последовательность слоев (...АВАВАВ...) гексагональной упаковки. Таким образом, вдоль одного края полосы дефекта, обрывающейся в кристалле, происходит переход от ГПУ к ГЦК решетке, а вдоль противоположного — переход от ГЦК к ГПУ, т.е. восстановление правильного чередования слоев. Поскольку переход от ГПУ к ГЦК (и обратно) связан со смещением атомов в плоскости слоя относительно кромки дефекта упаковки на один и тот же вектор \bar{b} , мы должны заключить, что полоса дефекта упаковки «стянута» с боков двумя дислокациями. Отталкивание этих дислокаций компенсируется поверхностным натяжением дефекта упаковки, которое стремится уменьшить ширину дефекта, поскольку фактически дефект упаковки — это двухмерная вставка новой фазы в кристалле с четко выраженной межфазной границей. Другим примером дефекта упаковки может служить последовательность (...АВСАВС-ВСАВСА...) в ГЦК кристалле, где два слоя с гексагональной упаковкой расположены между слоями с кубической упаковкой. Для характеристики дефекта упаковки необходимо задать вектора Бюргера стягивающих дефект дислокаций, а также поверхностное натяжение — энергию дефекта упаковки. Последняя величина — фундаментальная характеристика кристалла, определяемая типом химической связи; она лежит в диапазоне от единиц (0,51 мДж/м² для графита) до сотен мДж/м² у тугоплавких металлов типа W.

В табл. 5.1 представлены наиболее распространенные типы дефектов в твердых телах, являющихся результатом различных процессов, включая термические, химические и нехимические воздействия.

5.1.3. Равновесие дефектов в бинарных кристаллах

Какая взаимосвязь существует между концентрациями различных дефектов в равновесных кристаллах? Ответ на этот вопрос был дан Шоттки и Вагнером, показавшими, что структурные элемен-

Таблица 5.1.

Типы дефектов в твердых телах

Тип дефекта	Описание	Размерность
Дефекты замещения	Растворенные атомы или ионы другого сорта, замещающие атомы в решетке. В случае гетеро-валентного замещения могут образовывать вакансии	0
Междоузельные дефекты	Растворенные атомы или ионы, располагающиеся в междоузлиях решетки	0
Электронные дефекты	Свободные или захваченные электроны или дырки в полупроводниках <i>n</i> - и <i>p</i> -типа	0
Антиструктурные дефекты	Обмен позициями в структуре между разнородными атомами	0
Вакансия	Отсутствие атома или иона в регулярном узле кристаллической решетки	0
Центр окраски	Носитель заряда (электрон или дырка), захваченный вакансией	0
Вакансионные кластеры	Ассоциаты вакансий; образуются в процессе отжига при умеренных температурах	0—3 (в зависимости от размера)
Пары дефектов	Дефект Шоттки: пара анионная + катионная вакансии. Дефект Френкеля: пара вакансия + ион в междоузлии	0
Дислокация	Край лишней (или изъятой) части атомной плоскости в кристаллической решетке	1
Дефект упаковки	Полоса лишнего (или изъятого) плотноупакованного слоя, стянутая с боков частичными дислокациями	2
Межзеренная граница	Поверхность, разделяющая соседние зерна в поликристалле	2
Поверхность	Граница, отделяющая кристалл от жидкости, газа или вакуума	2
Поры и трещины	Внутренние полости в кристалле; могут сообщаться с поверхностью или быть изолированными	2—3

ты решетки можно рассматривать как химические индивиды, реагирующие друг с другом. Иначе говоря, если между структурными элементами (A, B, C, D) кристалла, будь то регулярные составляющие решетки или дефекты, имеет место квазихимическая реакция:



то в состоянии химического равновесия

$$K_{\text{равн}} = \frac{[C]^{v_3} [D]^{v_4}}{[A]^{v_1} [B]^{v_2}},$$

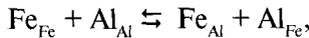
где $K_{\text{равн}}$ — константа равновесия квазихимической реакции (концентрации структурных элементов выражены в мольных долях).

Эта константа, как и константа обычного химического равновесия, зависит от температуры в соответствии с уравнением

$$K_{\text{равн}} = \frac{\Delta S}{R} \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right),$$

в котором ΔS и ΔH — изменение стандартных энтропии и энтальпии рассматриваемой квазихимической реакции.

Для бинарного кристалла стехиометрического состава FeAl концентрации антиструктурных дефектов, образующихся по реакции



связаны соотношениями

$$K_{\text{равн}} = \frac{[\text{Fe}_{\text{Al}}][\text{Al}_{\text{Fe}}]}{[\text{Fe}_{\text{Fe}}][\text{Al}_{\text{Al}}]} = [\text{Fe}_{\text{Al}}][\text{Al}_{\text{Fe}}],$$

$$[\text{Fe}_{\text{Fe}}] = 1 - [\text{FeAl}] \quad 1 \quad \text{и} \quad [\text{Al}_{\text{Al}}] = 1 - [\text{Al}_{\text{Fe}}] \approx 1,$$

так как

$$[\text{Fe}_{\text{Al}}] \ll 1, \quad [\text{Al}_{\text{Fe}}] \ll 1.$$

Для графического решения задач, связанных с определением концентрации точечных дефектов в кристаллах как функции температуры и парциального давления летучего компонента, широко применяется метод Броуэра.

Рассмотрим в качестве примера бинарный кристалл MX, находящийся в равновесии с газовой фазой, в которой при постоянной температуре изменяется парциальное давление неметалла. Будем полагать, что в кристалле доминируют дефекты по Шоттки, причем, как обычно, металлические вакансии являются акцепторами, а неметаллические — донорами.

Ниже приведены квазихимические реакции, описывающие образование собственных дефектов в стехиометрическом кристалле, а также соотношения, связывающие их концентрации:

$$0 \leftrightarrow V_{\text{M}}^{\times} + V_{\text{X}}^{\times}, \quad [V_{\text{M}}^{\times}][V_{\text{X}}^{\times}] = K_{\text{S}}, \quad (5.9)$$

$$V_{\text{M}}^{\times} \leftrightarrow V'_{\text{M}} + h, \quad \frac{[V'_{\text{M}}]p}{[V_{\text{M}}^{\times}]} = K_{\text{a}}, \quad (5.10)$$

$$V_x^{\cdot} \leftrightarrow V_x + \bar{e}, \quad \frac{[V_x^{\cdot}]n}{[V_x^{\cdot}]} = K_b, \quad (5.11)$$

$$0 \leftrightarrow \bar{e} + h, \quad np = K_i, \quad (5.12)$$

где n и p — концентрации электронов и дырок соответственно; K_s, K_a, K_b и K_i — константы равновесия процессов разупорядочения по Шоттки, по акцепторному, донорному типам и собственного электронного разупорядочения соответственно.

Комбинируя три первых уравнения, находим

$$0 \leftrightarrow V_M + V_X, \quad [V_M][V_X] = K'_s.$$

Условия электронейтральности и баланс узлов в рассматриваемом кристалле могут быть выражены соответственно уравнениями

$$n + [V_M] = p + [V_X], \quad (5.13)$$

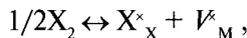
$$[M_X^{\cdot}] + [V_M^{\cdot}] + [V_M] = [X_X^{\cdot}] + [V_X^{\cdot}] + [V_X]. \quad (5.14)$$

Вместо (5.14) можно использовать соотношение

$$\delta = [M_M^{\cdot}] - [X_X^{\cdot}] = [V_X^{\cdot}] + [V_X] - [V_M^{\cdot}] - [V_M], \quad (5.15)$$

где δ характеризует отклонение от стехиометрического состава.

Равновесие кристалла с газовой фазой выражается уравнениями:



$$\frac{[X_X^{\cdot}][V_M^{\cdot}]}{p_{X_2}^{1/2}} \approx \frac{[V_M^{\cdot}]}{p_{X_2}^{1/2}} = K_{X_2V}. \quad (5.16)$$

Из приведенных выше уравнений (5.9)—(5.16) лишь семь являются независимыми и при $T = \text{const}$ составляют систему с восемью переменными $V_M^{\cdot}, V_M, V_X^{\cdot}, V_X, n, p, p_{X_2}$ и δ . Используя метод Броуэра, построим графики зависимости

$$\ln[i] = f(\ln R) \text{ и } \ln d = f(\ln R), \quad (5.17)$$

где $[i]$ — концентрация дефектов i -типа ($i = V_M^{\cdot}, V_M, V_X^{\cdot}, V_X, \bar{e}$ или h); $R = K_{X_2V} p_{X_2}^{1/2}$.

Будем полагать, что рассматриваемый кристалл — ионный полупроводник, т.е. $K'_s > K_i > K_s$. Из уравнения (5.16) следует, что при очень низких парциальных давлениях неметалла концентрация V_M^{\cdot}

очень мала, а концентрация V_x^x в соответствии с уравнением (5.9), напротив, велика. Но в таком случае должны быть высокими также концентрации V_x^x и свободных электронов, образующихся по реакции (5.11). Очевидно, что уравнение электронейтральности нужно аппроксимировать равенством $n=[V_x^x]$. Из уравнений (5.16) и (5.9) вытекает, что $[V_M^v] \sim R$, $[V_M^x] \sim R^{-1}$. Далее легко показать, что $n \sim R^{-1/4}$, $p \sim R^{1/2}$, $[V_M^v] \sim R^{1/2}$. Таким образом, на графике $\ln|i|=f(\ln R)$ (рис. 5.11) в первом интервале аппроксимации (область низких значений p_{x_2}) $[V_x^x]$ и n уменьшаются (тангенс угла наклона $-1/2$), а $[V_M^v]$ и p возрастают (тангенс угла наклона $+1/2$).

При увеличении парциального давления неметаллического компонента p_{x_2} (т.е. величины R) в какой-то момент $[V_M^v]$ становится равной, а затем и превосходит n . С этого момента уравнение электронейтральности следует аппроксимировать равенством $[V_M^v] = [V_x^x]$ (интервал II). Легко убедиться, что дальнейшее увеличение p_{x_2} сопровождается значительным возрастанием концентрации дырок с тангенсом угла наклона $+1$, так что в интервале III они доминируют совместно с вакансиями V_M^v .

На рис. 5.11, б показана кривая, выражающая зависимость нестехиометрии кристалла от величины $\ln R(p_{x_2})$, полученная методом последовательных аппроксимаций уравнения (5.15).

Переход от состояния с избытком атомов М к состоянию с избытком атомов Х происходит в точке, где $n = p = K_i^{1/2}$. Примечательно, что этот переход является скачкообразным, так как δ в очень узком интервале $R(p_{x_2})$ изменяется от положительного значения в точке $z_2 (+\delta = K_i^{1/2})$ до отрицательного в точке $z_1 (-\delta = K_i^{1/2})$. Это делает практически невозмож-

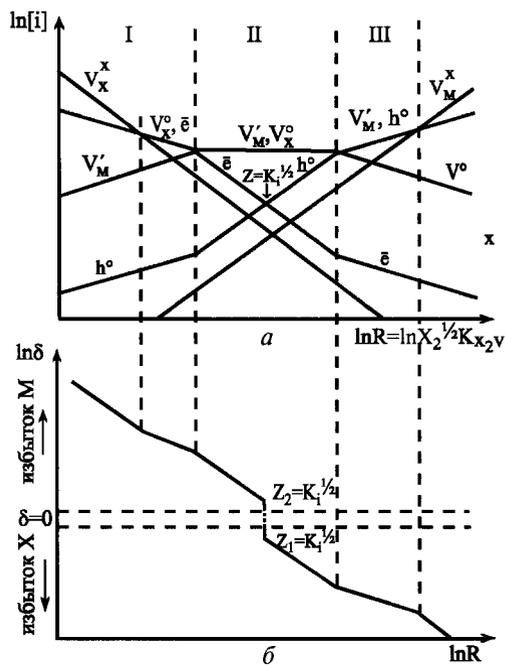
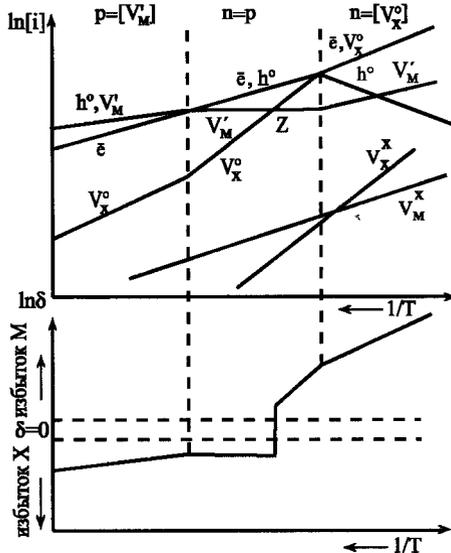


Рис.5.11. Зависимость концентрации точечных дефектов (а) и коэффициента нестехиометрии (б) кристалла МХ от парциального давления летучего компонента в газовой фазе для случая $K'_s > K_i > K_s$

ным синтез кристалла, в котором воспроизводимое значение нестехиометрии было бы меньше $K_i^{1/2}$.

Аналогичным образом можно показать, что у кристалла, являющегося *электронным полупроводником* ($K_i > K'_s$), термодинамически мало различимы состояния с коэффициентом нестехиометрии $\delta < K'_s$ (если кристаллу свойственно разупорядочение по Шоттки) или $\delta < K'_F$ (для кристалла с разупорядочением по Френкелю).

Диаграмма рис. 5.11 интересна и в том отношении, что свидетельствует об изменении типа проводимости бинарного кристалла с изменением его состава (или p_{X_2}). При низком p_{X_2} ($\delta > 0$) кристалл имеет электронную проводимость, а при высоком p_{X_2} ($\delta < 0$) — дырочную с n - p -переходом в точке z или несколько правее ее (с учетом более высокой подвижности электронов по сравнению с дырками). Разумеется, что такой переход в очень чистых кристаллах можно ожидать только в том случае, если их область гомогенности простирается по обе стороны от стехиометрического состава (например, у гематита). У кристаллов, которые термодинамически стабильны только с избытком одного компонента, тип проводимости остается неизменным при любых условиях и не связан с введением новых компонентов. Так, оксид цинка, стабильный только с избытком металла, всегда является проводником n -типа, а моноксид никеля, стабильный только с избытком кислорода, является проводником p -типа. Используя метод аппроксимации, нетрудно установить, что происходит в бинарном кристалле с изменением температуры, когда



парциальное давление неметалла в равновесной газовой фазе поддерживается постоянным (этот случай соответствует наиболее распространенному способу термической обработки — в воздушной атмосфере).

На рис. 5.12 представлена зависимость $\ln [i] = f(1/T)$ и

Рис. 5.12. Зависимость концентрации точечных дефектов (а) и коэффициента нестехиометрии (б) кристалла MX от обратной температуры для случая, когда $K_i > K'_s > K_s$, $p_{X_2} = \text{const}$ и для следующих значений энергии разупорядочения (в кДж/моль): $E_i = 20$; $E_o = 1,0$; $E_e = 1,0$; $E_s = 80$; $E'_s = 50$; $E_{X_2, V} = 10$

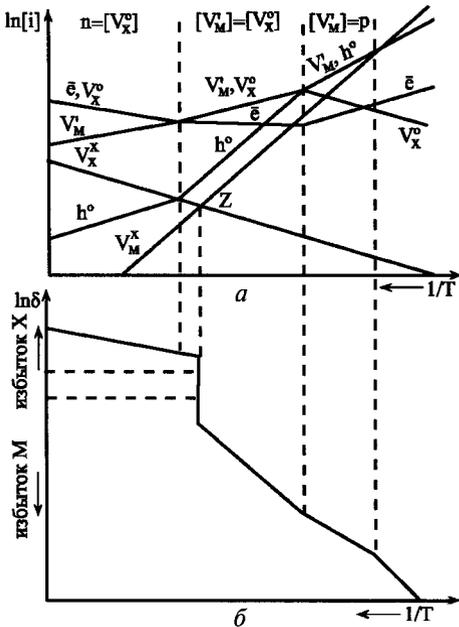


Рис.5.13. Зависимость концентрации точечных дефектов (а) и нестехиометрии (б) кристалла MX от обратной температуры для случая, когда $K_i > K'_s > K_s$, $p_{X_2} = \text{const}$, а энергия процессов разупорядочения (в кДж/моль): $E_i = 20$; $E_a = 10$; $E_s = 10$; $E'_s = 250$; $E_s = 80$; $E_{X_2\nu} = 30$

$\ln \delta = f(1/T)$ для бинарного соединения MX при условии, что $K_i > K'_s > K_s$ (кристалл — электронный полупроводник).

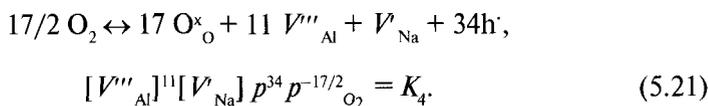
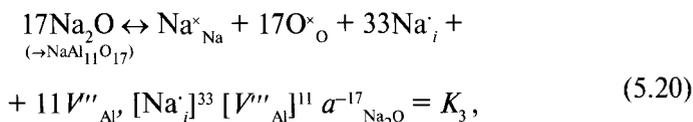
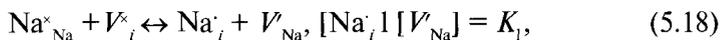
На рис. 5.13 показаны аналогичные зависимости для бинарного кристалла, являющегося ионным полупроводником, т.е. удовлетворяющего $K'_s > K_i > K_s$. Легко видеть, что при $p_{X_2} = \text{const}$ изменение

температуры приводит к изменению концентрации всех точечных дефектов и нестехиометрии кристалла. С этим необходимо считаться при синтезе материалов со свойствами, зависящими от дефектности структуры. Из диаграмм рис. 5.12 и 5.13 следует также, что при некоторой температуре, отвечающей точке 2, нестехиометрия кристалла резко изменяется от положительных (z_1) к отрицательным (z_2) значениям δ . Так как скачок δ определяется значением константы собственного разупорядочения (K'_s и K_i для электронного и ионного полупроводников соответственно), а эта величина уменьшается с понижением температуры, для получения строго стехиометрических кристаллов можно было бы рекомендовать осуществлять синтез при возможно более низкой температуре. Но при этом следует иметь в виду, что снижение температуры увеличивает продолжительность установления равновесия.

5.1.4. Равновесие дефектов в тройных кристаллах

Используя приемы, аналогичные использованным в применении к бинарным кристаллам, можно определить характер зависимости концентрации дефектов от состава, температуры и давления пара летучего компонента для более сложных кристаллов. Рассмотрим сравнительно простые диаграммы дефектообразова-

ния кристаллов β -глинозема, являющегося полиалюминатом натрия переменного состава, который однофазен лишь при избытке оксида натрия по отношению к стехиометрическому составу $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ (рис. 5.14). Ниже приведены квазихимические уравнения возможных реакций разупорядочения и соотношения между концентрациями точечных дефектов при условии их беспорядочного расположения в решетке:



Уравнение (5.18) выражает наиболее вероятный в энергетическом отношении процесс перехода ионов Na^+ из регулярных узлов в междоузлия, а уравнение (5.19) — собственное электронное разупорядочение в кристалле алюмината натрия.

Очевидно, что при любых условиях $K_1 > K_2$. В уравнении (5.20) символом $a_{\text{Na}_2\text{O}}$ обозначена активность Na_2O в полиалюминате переменного состава, а само уравнение характеризует процесс дефектообразования, обусловленный избытком Na_2O по отношению к стехиометрическому составу $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$. При этом в соответствии

со структурными данными предполагается, что положительный заряд избыточных ионов Na_i^+ компенсируется отрицательным зарядом металлических вакансий V_{Al}''' . Уравнение (5.21) выражает равновесие между полиалюминатом и газовой фазой, содержащей кислород, при-

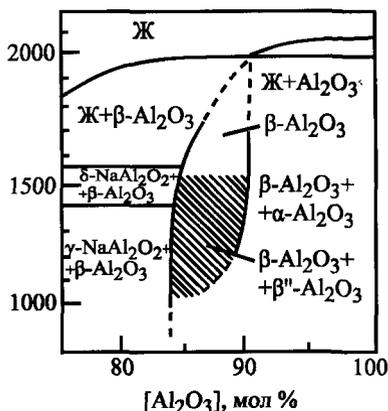


Рис. 5.14. Равновесная фазовая диаграмма $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ для области составов, богатых Al_2O_3 (заштрихованная часть поля однофазного β -глинозема, в котором обнаруживают присутствие β'' -фазы)

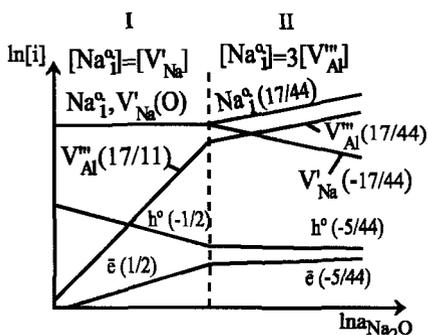


Рис.5.15. Зависимость концентрации точечных дефектов в β -глиноземе от активности Na_2O при постоянных T и P_{O_2} (цифры в круглых скобках — тангенс угла наклона прямых)

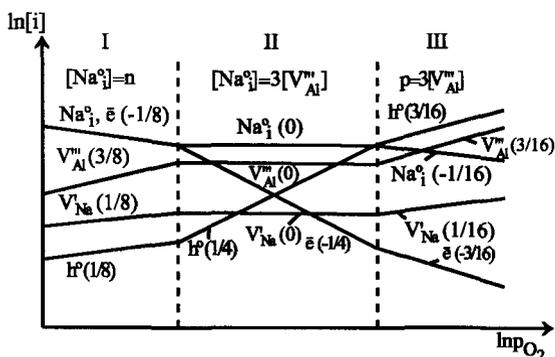


Рис.5.16. Зависимость $\ln [i] = F(\ln p_{\text{O}_2})$ для β -глинозема при фиксированных T и $a_{\text{Na}_2\text{O}}$ (цифры в скобках — тангенс угла наклона прямых)

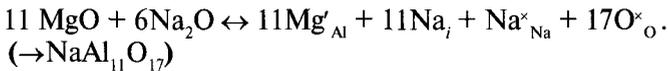
чем исходя из реальных свойств $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ можно утверждать, что $K_4 \ll K_3$.

Уравнения (5.18)—(5.21) в совокупности с условием электро-нейтральности решетки

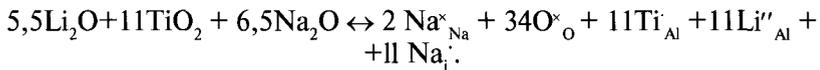
$$[\text{Na}'_i] + p = n + 3[V'''_{\text{Al}}] + [V'_{\text{Na}}]$$

составляют систему из пяти уравнений с восемью переменными — $n, p, [\text{Na}'_i], [V'_{\text{Na}}], [V'''_{\text{Al}}], a_{\text{Na}_2\text{O}}, T$ и p_{O_2} . Используя метод аппроксимации, можно рассчитать концентрацию точечных дефектов как функцию любого из параметров состояния при условии постоянства двух других. Результаты некоторых расчетов представлены на рис. 5.15 и 5.16. На диаграмме рис. 5.15 область стабильности однофазного $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ фактически отвечает интервалу II, а на рис. 5.16 — интервалам I и II. Из диаграммы рис. 5.15 следует, что с увеличением нестехиометрии ($a_{\text{Na}_2\text{O}}$) можно ожидать возрастания ионной проводимости, что и наблюдается в действительности. Однако ограниченные размеры области гомогенности не позволяют

существенно улучшить проводимость $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ только за счет нестехиометрии. Значительно большего успеха удается достичь при допировании легирующих добавок. Например, при введении MgO ионы Mg^{2+} занимают узлы, принадлежащие ионам Al^{3+} , тем самым образуя дефекты Mg'_{Al} . Отрицательный заряд последних компенсируется положительным зарядом внедренных ионов Na^+ , концентрацию которых можно регулировать в широких пределах в соответствии с квазихимической реакцией:



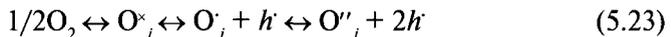
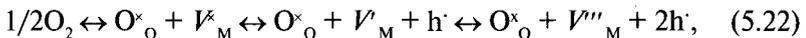
В химии твердого тела широко используется прием легирования примесями, одна из которых обладает донорными, а другая акцепторными свойствами. Для β -глинозема в качестве такой пары были использованы Li_2O и TiO_2 :



Благодаря противоположному заряду примесных центров наблюдается значительное увеличение растворимости каждой из примесей при их совместном присутствии.

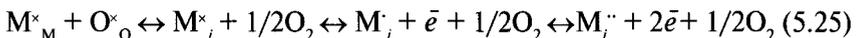
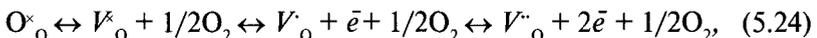
5.1.5. Определение природы доминирующих дефектов

Выяснение природы доминирующих дефектов, в частности дефектов нестехиометрии, представляет довольно сложную задачу. Согласно уравнениям



избыток кислорода в бинарном кристалле MO_{1+y} может быть связан с накоплением как катионных вакансий, так и ионов кислорода в междоузлиях решетки.

Из уравнений



следует, что избыток металла может существовать в форме либо внедренных катионов, либо кислородных вакансий. Какая из этих

возможностей реализуется в каждом конкретном случае, априори неизвестно.

Природу доминирующих дефектов в металлооксидах можно установить, сопоставляя рентгенографическую и пикнометрическую плотность или измеряя коэффициент самодиффузии ионов как функцию парциального давления кислорода (металла) в газовой фазе. Например, методом изотопного обмена установлено, что коэффициент самодиффузии кобальта в кристалле $\text{CoO}_{1+\gamma}$ увеличивается с ростом γ и сопутствующей ему нестехиометрии. Это свидетельствует в пользу катионных вакансий как доминирующих дефектов решетки. Измерения коэффициента самодиффузии кобальта в феррите $\text{CoFe}_2\text{O}_{4+\gamma}$ показали, что при дефиците кислорода ($\gamma < 0$) доминирующими дефектами являются ионы кобальта в междоузлиях, тогда как избыток кислорода ($\gamma > 0$) ведет к образованию катионных вакансий.

Полезную информацию о характере разупорядочения в нестехиометрических соединениях можно получить из измерений электропроводности, эффекта Холла, ЭПР и эффекта Мессбауэра, но, к сожалению, во многих случаях эти методы не дают однозначного ответа из-за отсутствия надежно установленной корреляции между указанными физическими параметрами и видом дефектов. Более информативен метод, основанный на одновременных измерениях ионной проводимости, линейного размера и коэффициента термического расширения монокристаллов в зависимости от степени нестехиометрии, создаваемой в условиях опыта кулонометрическим титрованием, и температуры.

Перспективен метод определения доминирующих дефектов нестехиометрии, основанный на рентгенографическом измерении статических среднеквадратичных искажений в отдельных подрешетках ферритов. Несомненный интерес представляет метод определения дефектов нестехиометрии соединений путем измерения окислительно-восстановительного потенциала, который возникает при взаимодействии кристалла с жидкой средой.

Для выяснения природы доминирующих дефектов в кислородсодержащих соединениях предложен метод, основанный на измерении парциальной мольной энтальпии кислорода как функции нестехиометрии. Эта величина, выражаемая соотношением

$$\overline{\Delta H_{\text{O}_2}} = R \frac{\partial \ln p_{\text{O}_2}}{\partial (1/T)},$$

характеризует изменение энтальпии (тепловой эффект) при растворении одного моля кислорода в неограниченно большом ко-

личестве кислородсодержащего соединения фиксированного состава. Очевидно, что $\overline{\Delta H_{O_2}}$ является суммой энергетических вкладов всех изменений, происходящих в системе, когда 1 моль O_2 из газовой фазы переходит в кристаллическую решетку соединения, взятого в неопределенно большом количестве. Установлено, что величина $\overline{\Delta H_{O_2}}$ у оксидов и ферритов, являющихся фазами внедрения, увеличивается по мере отклонения от стехиометрии. В заключение следует упомянуть метод вибрационной спектроскопии, который позволяет с высокой точностью (0,001%) измерять концентрацию дефектов нестехиометрии в многокомпонентных кристаллах и устанавливать природу этих дефектов.

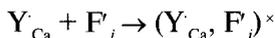
5.2. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ

5.2.1. Основные типы взаимодействия

До сих пор мы полагали, что точечные дефекты, возникающие в кристаллах при изменении температуры или состава, индифферентны по отношению друг к другу и потому распределены беспорядочно. Можно ожидать, что такое приближение справедливо, когда дефекты сильно удалены друг от друга, а их эффективный заряд равен нулю. В противном случае имеет место взаимодействие, ведущее в простейшем случае к образованию ассоциатов.

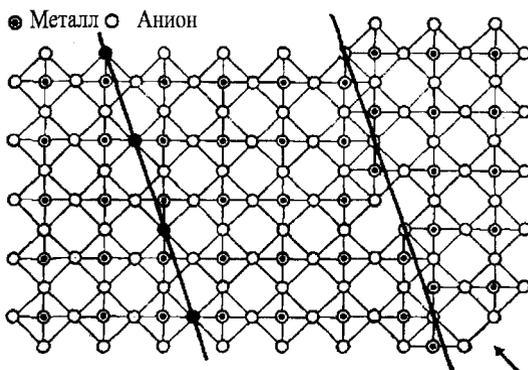
Упругие и электростатические силы препятствуют сближению одноименных дефектов, которое, тем не менее, происходит благодаря квантовомеханическому обменному взаимодействию. Однако не всегда минимум энергии Гиббса соответствует максимальному сближению дефектов, составляющих ассоциат (дефекты занимают соседние кристаллографические позиции). Если взаимодействующие дефекты разделены регулярными атомами, то говорят об образовании ассоциатов более высокого порядка, чем первый, определяя порядок числом регулярных атомов, разделяющих дефекты.

Неодинаковые дефекты (особенно дефекты с противоположным знаком) взаимодействуют, образуя более прочные *ассоциаты*. Например, в кристаллах CaF_2 при их легировании YF_3 примесные атомы Y_{Ca} и внедренные атомы F'_i ассоциируют с образованием нейтральных пар $(Y_{Ca}, F'_i)^{\times}$, причем для квазихимической реакции:



$$\Delta H = 2,24 \cdot 10^{-19} \text{ Дж.}$$

Рис.5.17. Образование структуры сдвига в окисном кристалле типа ReO_3 (стрелкой указано направление скалывающей кристалл силы, а сплошной линией — плоскость кристаллографического сдвига)



Следует иметь в виду, что сближение дефектов приводит к появлению упругих напряжений, которые могут быть уменьшены за счет перегруппировки соседних атомов или ионов. В результате такой перегруппировки появляются локальные нарушения порядка в микрообъемах, окружающих дефектный комплекс.

Взаимодействие точечных дефектов может привести и к более серьезным структурным изменениям, нежели локальные искажения решетки. Речь идет об упорядочении дефектов с образованием *сверхструктуры* или *структуры сдвига*. Первая возникает путем ассимиляции вакансий или внедренных атомов: одинаковые по заряду дефекты стремятся занять более удаленные друг от друга позиции, но по мере увеличения их концентрации отталкивающие силы заставляют дефекты занимать вполне определенные кристаллографические узлы. При некоторой концентрации вакансий или внедренные атомы полностью упорядочиваются с образованием сверхструктуры. Естественно, что упорядоченные дефекты «связывают» друг друга; они значительно менее подвижны, чем неупорядоченные, и, строго говоря, не могут рассматриваться как дефекты во вновь возникшем кристаллографическом порядке. В качестве дефектов теперь выступают любые нарушения сверхструктуры, а не основной структуры, существовавшей первоначально.

В ряде окисидных кристаллов упорядочение дефектов происходит путем перегруппировки координационных полиэдров, в результате чего уменьшается отношение кислород/металл внутри некоторых плоскостей кристалла, которые можно рассматривать как *плоскости кристаллографического сдвига* (рис. 5.17). Плоскость кристаллографического сдвига является поверхностью соприкосновения двумерных блоков кристалла, имеющих более или менее неизменную идеальную структуру. Состав кристалла в це-

лом определяется двумя факторами: толщиной двухмерных блоков с ненарушенной структурой и характером перегруппировки координационных полиэдров в плоскостях сдвигов.

5.2.2. Ассоциация дефектов

Рассмотрим более подробно различные типы взаимодействия дефектов, начав с ассоциатов. В кристалле NaCl, обработанном в парах натрия и содержащем избыток последнего ($\text{Na} \rightarrow \text{Na}_{\text{Na}}^{\times} + V_{\text{Cl}}^{\times}$), ассоциируют анионные вакансии:



При достаточно высокой температуре ассоциаты $(V_{\text{Cl}}^{\times})_n$ с различной величиной n и моновакансии находятся в равновесии, константа которого определяется уравнением

$$K_n = [(V_{\text{Cl}}^{\times})_n] / [V_{\text{Cl}}^{\times}]^n. \quad (5.27)$$

Процесс ассоциации сопровождается выделением энергии, т.е. $\Delta H_n < 0$. Исходя из принципа Ле-Шателье, можно ожидать, что при высоких температурах равновесие (5.26) сдвинуто влево и в кристалле доминируют моновакансии. Поэтому уравнение баланса вещества

$$[\text{Na}]_{\text{изб}} = [V_{\text{Cl}}^{\times}] + 2[(V_{\text{Cl}}^{\times})_2] + 3[(V_{\text{Cl}}^{\times})_3] + \dots + n[(V_{\text{Cl}}^{\times})_n] \quad (5.28)$$

при высоких температурах можно аппроксимировать соотношением $[\text{Na}]_{\text{изб}} = [V_{\text{Cl}}^{\times}]$.

Из уравнения (5.27) следует, что:

$$[(V_{\text{Cl}}^{\times})_n] = [(V_{\text{Cl}}^{\times})]^n K_n = [\text{Na}]_{\text{изб}} K_n^0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right).$$

Поскольку для различных типов ассоциатов $(V_{\text{Cl}}^{\times})_m$, $(V_{\text{Cl}}^{\times})_n$, $(V_{\text{Cl}}^{\times})_p$ ($m < n < p$) энтальпии связаны соотношением $\Delta H_m < \Delta H_n < \Delta H_p$, то, чем крупнее ассоциат, тем быстрее возрастает его концентрация по мере понижения температуры. На рис. 5.18 изображен график зависимости, построенный в предположении, что в кристалле присутствуют вакансии, отвечающие порядку ассоциации $i=l, m, n, p$. Легко увидеть, что при понижении температуры (переход из области I в область II) концентрация $(V_{\text{Cl}}^{\times})_n$ превосходит $[V_{\text{Cl}}^{\times}]$ и, следовательно, уравнение баланса (5.28) будет аппроксимироваться соотношением $[\text{Na}]_{\text{изб}} = n[(V_{\text{Cl}}^{\times})_n]$. Какой из ассоциатов придет на смену моновакансиям в качестве доминирующего дефекта, опре-

деляется соотношением абсолютных концентраций дефектов при высокой температуре. Нетрудно показать, что в интервале II

$$[V_{Cl}^{\times}] = [Na]_{изб}^{1/n} (K^0)^{-1/n} \left(\exp - \frac{\Delta H_n}{nRT} \right) \quad (5.29)$$

Если энергию образования ассоциата, приходящуюся на каждую вакансию, обозначить символом $\Delta \bar{H}_n$ то $\Delta H_i = i\Delta \bar{H}_i$ и, соответственно, $\Delta \bar{H}_m < \Delta \bar{H}_n < \Delta \bar{H}_p$ ($m < n < p$). Вводя величину ΔH_i в соотношения (5.27) и (5.29), находим

$$\frac{[(V_{Cl}^{\times})_i]}{[V_{Cl}^{\times}]^i} - K_i = K_i^0 \exp \left(- \frac{\Delta H_i}{RT} \right)$$

откуда

$$\ln[V_{Cl}^{\times}] = \text{const} + \frac{\Delta \bar{H}_n}{RT} \quad (5.30)$$

Значит, для ассоциата i -го порядка

$$\ln[(V_{Cl}^{\times})_i] = \text{const} + \frac{i(\Delta \bar{H}_n - \Delta \bar{H}_i)}{RT} \quad (5.31)$$

Таким образом, с понижением температуры концентрация ассоциатов более крупных, чем доминирующие в решетке (V_{Cl}^{\times})_n, например ассоциатов (V_{Cl}^{\times})_p, увеличивается, тогда как концентрация ассоциатов, меньших по размеру, чем доминирующие, например (V_{Cl}^{\times})_m, уменьшается (рис. 5.18, область II).

Если бы в кристалле отсутствовали кинетические затруднения, то при комнатной температуре он содержал бы только крупные ассоциаты. В действительности соотношение между концентрацией различных ассоциатов и монодефектов опреде-

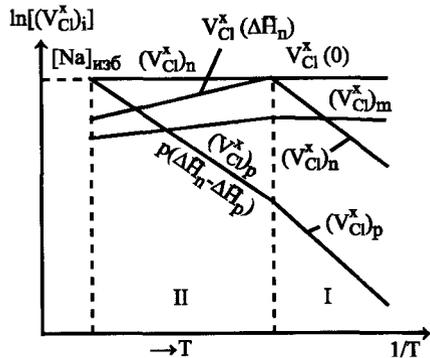


Рис.5.18. Температурная зависимость концентрации точечных дефектов и ассоциатов в кристалле, NaCl с избытком натрия

ляется некоторой эффективной температурой, ниже которой подвижность дефектов пренебрежимо мала.

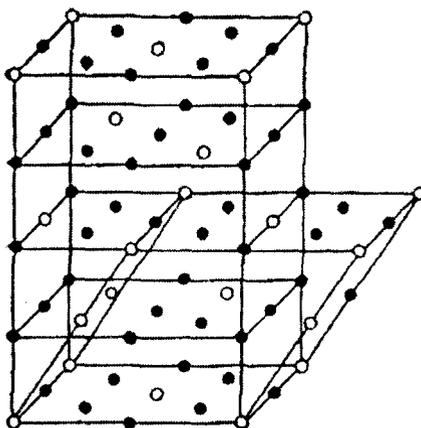
Представляет интерес наличие корреляции между формой ассоциатов, доминирующих в кристалле, и составом парообразных молекул удаляемого из кристалла компонента. Действительно, в оксиде МО нейтральная моновакансия V_O^\times физически означает вакантный анионный узел, рядом с которым находится атом металла. В случае образования ассоциата должны быть свободны два соседних анионных узла, рядом с которыми располагаются два металлических атома. Можно предположить, что эта конфигурация стабилизируется благодаря образованию химической связи между атомами металла. Такой процесс в известной мере аналогичен ассоциации металлических атомов в парообразной фазе: $2M(\text{пар}) \leftrightarrow M_2(\text{пар})$.

Данные об энергиях диссоциации показывают, что двухатомные молекулы щелочных металлов, меди, серебра, золота относительно стабильны в парообразной фазе, что указывает на возможность образования ассоциатов кислородных вакансий в соответствующих оксидах. Более того, учитывая, что энергия образования двухатомной молекулы меди составляет $1,76 \cdot 10^{-19}$ Дж на атом, а энергия, выделяющаяся при конденсации парообразной меди, равна $5,6 \cdot 10^{-19}$ Дж, можно ожидать возникновения ассоциатов более крупных, чем бивакансии. Из термодинамических данных следует, что доминирующими дефектами нестехиометрического оксида меди являются ассоциаты $(V_O^\times)_4$. Двухатомные молекулы Mg, Ca, Sr, Ba малоустойчивы и поэтому в соответствующих оксидах трудно ожидать образования устойчивых ассоциатов нейтральных кислородных вакансий.

5.2.3. Процессы упорядочения дефектов с образованием сверхструктур

Общая особенность структур, возникающих при упорядочении дефектов, состоит в том, что в них каждый занятый узел очень слабо смещен по отношению к узлу некоторой основной структуры, имеющей меньший размер элементарной ячейки и более высокую симметрию. Например, кристаллическая структура пирротина Fe_7S_8 является производной от основной структуры типа B8 (FeS) с той лишь разницей, что в каждом втором катионном слое один из четырех атомов железа отсутствует (рис. 5.19). Полностью и не полностью застроенные катионные слои строго чередуются, об-

Рис. 5.19. Кристаллическая структура пирротина Fe_7S_8 как производная структура типа B8 («FeS») (отсутствующие атомы железа обозначены светлыми кружками)



разуя моноклинную структуру с более крупной элементарной ячейкой, чем у FeS.

У некоторых оксидов и халькогенидов при нагревании происходит превращение «порядок—беспорядок», связанное с постепенным переходом от структуры с полностью упорядоченными дефектами через промежуточные состояния к существенно нестехиометрическим соединениям. Этот переход может осуществляться несколькими способами:

- 1) за счет превращения «порядок—беспорядок» в не полностью застроенных катионных слоях при условии сохранения последовательности расположения полностью и не полностью застроенных катионных слоев;
- 2) из-за нарушения последовательности расположения полностью и не полностью застроенных слоев без разупорядочения внутри слоев;
- 3) в результате беспорядочного распределения незанятых узлов по всем катионным слоям.

Следствием первого процесса является уменьшение степени ближнего и дальнего порядка системы, при втором процессе нарушается стехиометрический баланс полностью и не полностью застроенных слоев, а третий — сближает систему с моделью беспорядочно распределенных точечных дефектов.

Целесообразно различать два рода процессов упорядочения, один из которых связан с распределением катионов и вакансий по доступным узлам решетки, а второй — с упорядочением катионов, находящихся в различных валентных и спиновых состояниях. Последнее определяет кооперативные магнитные и электрические свойства кристаллов, а также вносит большой вклад в кулоновскую энергию. Переход, вызванный магнитным или электронным разупорядочением, сопровождается λ -образным изменением свойств. Возникновение структурного беспорядка снимает ограничение, связанное с постоянством состава, но в настоящее время

мя еще отсутствуют данные, показывающие, как переход «порядок—беспорядок» влияет на стехиометрию реальных оксидных кристаллов.

5.2.4. Упорядочение и аннигиляция дефектов путем перегруппировки координационных полиэдров

На рис. 5.17 показан возможный способ перегруппировки атомов или ионов с образованием структур сдвига в решетке типа $\text{ReO}_3(\text{Do}_9)$. Эта решетка состоит из кислородных октаэдров, центры которых заняты металлическими ионами. Непрерывность решетки достигается обобществлением вершин соседних октаэдров. Под воздействием напряжения сдвига часть структуры может сместиться так, что соседние октаэдры будут связаны между собой не только вершинами, но и ребрами. За счет уплотнения структуры в параллельных плоскостях соотношение М:О увеличивается. В зависимости от направления гипотетической скальвающей силы плоскости скола могут иметь различные индексы. Для структур Do_9 характерно образование гомологического ряда $\text{M}_n\text{O}_{3n-1}$ с $n = 8, 9, 10, 11, 12$ и 14 , отдельные гомологи которого отличаются лишь частотой повторения плоскостей сдвига. Возникает вопрос, каковы реальные диффузионные процессы, приводящие к образованию структуры сдвига? Предполагается, что анионные вакансии, появляющиеся при потере кислорода, упорядочиваются в стенки, вдоль которых происходит кристаллографический сдвиг с аннигиляцией вакансий. Поскольку аннигиляция вакансий может происходить лишь при высокой концентрации последних (для реакции $20\text{WO}_3 \rightarrow \text{W}_{20}\text{O}_{59} + 1/2\text{O}_2$ плотность вакансий составляет 3,7%), сдвигу должно противодействовать образование сверхструктуры, что часто наблюдают экспериментально.

В другой модели, как и в предыдущем случае, первичным процессом является возникновение беспорядочно распределенных кислородных вакансий. При некоторой критической, возможно очень низкой концентрации вакансии собираются в плоские диски; контуры этих дисков представляют собой дислокации, которые благодаря действующим вдоль них напряжениям распространяются (переползают), захватывая новые вакансии. Образующаяся при этом плоскость является плоскостью сдвига (рис. 5.17). В отличие от первой модели, здесь для возникновения структуры сдвига не требуется высокой концентрации анионных вакансий.

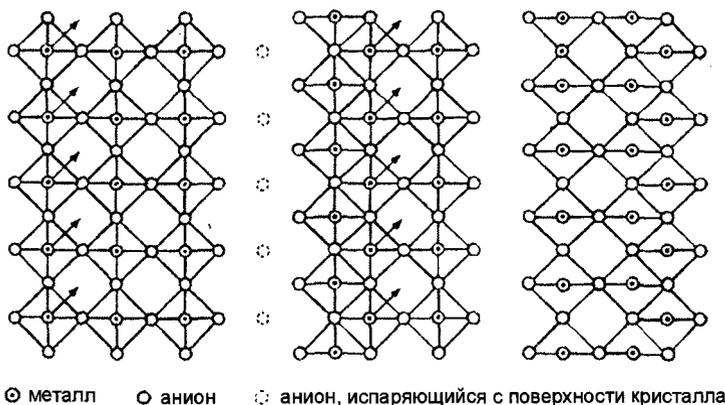


Рис.5.20. Образование плоскости сдвига $\langle 010 \rangle$ в кристалле типа ReO_3 по механизму Андерсона и Уодсли (стрелками указаны ряды атомов металла и анионов, смещаемые из нормальных в междуузельные позиции идеальной структуры)

Плоскости сдвига могут зарождаться не только на поверхности восстанавливаемого кристалла, но и в глубине его.

Согласно третьей модели, в процессе восстановления оксида с поверхности кристалла «испаряется» плоскость кислородных ионов (рис. 5.20), после чего соседние ряды катионов и анионов коллективно мигрируют в октаэдрические пустоты структуры. При этом плоскость сдвига зарождается на поверхности кристалла, а последующая кооперативная диффузия рядов МО приводит к проникновению ее в глубь кристалла. Продолжающееся восстановление ведет к многократному повторению этого процесса и, следовательно, к повышению концентрации плоскостей сдвига, упорядочение которых предопределено их происхождением.

Однако строгих доказательств в пользу той или иной модели до сих пор нет, хотя на основании электронно-микроскопических исследований сделали вывод, что при невысоких температурах для состояний, близких к равновесному, в структурах типа ReO_3 и рутила доминирует второй механизм. При высоких же температурах и существенных отклонениях от стехиометрии (т.е. сильном взаимодействии между плоскостями сдвига) предпочтительна третья модель, объясняющая экспериментально наблюдаемое упорядочение плоскостей сдвига. Помимо одномерного кристаллографического сдвига, рассматривавшегося ранее, в структуре типа ReO_3 возможны двух- и трехмерный сдвиги. Следствием двухмерного сдвига является разделение кристалла на прямоугольные колонки размером $m \times n \times \infty$ (где m и n — число элементарных октаэдров,

образующих структуру ReO_3). В результате трехмерного сдвига кристалл разбивается на блоки размером $m \times n \times p$, соединенные друг с другом плоскостями сдвига. Очевидно, что образование двухмерных и блочных структур сдвига расширяет возможности получения упорядоченных фаз с близким атомным соотношением компонентов и соответственно с очень малым различием термодинамических свойств. Легко показать, что состав кристалла с блочной структурой можно выразить общей формулой $\text{M}_{nmp} \text{O}_{3nmp-p(n+m)+4}$. В известных структурах $p=1,2$ или ∞ .

Кристаллографический сдвиг с образованием гомологического ряда фаз дискретного состава, отличающихся только частотой повторения плоскости сдвига, не единственный способ структурной реализации нестехиометрии. В последовательности слоев MO_2 (А) и О (В), которая составляет решетку типа ReO_3 и выражается как АВАВАВАВ, можно удалить не один, а два, три или более соседних слоев В, получив соответственно АВААВА, АВАААВА, АВАА...ААВА. При удалении двух соседних слоев В из общего числа n образуется композиция состава $(\text{MO}_2)_n \text{O}_{n-2} \equiv \text{M}_n \text{O}_{3n-2}$. Аналогичным образом при удалении трех и четырех соседних слоев В получают композиции $(\text{MO}_2)_n \text{O}_{n-3} \equiv \text{M}_n \text{O}_{3n-3}$ и $(\text{MO}_2)_n \text{O}_{n-4} \equiv \text{M}_n \text{O}_{3n-4}$ соответственно. Вследствие этого образуются группы из шести, восьми, десяти и более октаэдров с обобщенными ребрами.

К выводам о структуре бинарных фаз при высокой температуре только на основании кристаллографического исследования закаленных образцов нужно относиться с большой осторожностью. Даже при очень быстром охлаждении от температур, при которых достигалось равновесие между кристаллом и парообразной фазой, атомы (ионы), прежде чем полностью будут заморожены диффузионные процессы, могут сместиться на 2—5 нм. Учитывая стремление систем к упорядочению при охлаждении, можно ожидать значительной локальной перегруппировки атомов и образования структур, совершенно нехарактерных для высокотемпературного равновесного состояния кристаллов.

Нельзя обойти молчанием представления о природе нестехиометрии, выдвинутые Д. Андерсоном. По его мнению, изменение состава кристалла за счет его нестехиометрии или введения примесей связано не с накоплением точечных дефектов, а с непрерывной перегруппировкой координационных полиэдров. Эта перегруппировка имеет место в идеальной структуре чистого стехиометрического кристалла и приводит к образованию новой структурной организации на основе исходной фазы. Примером

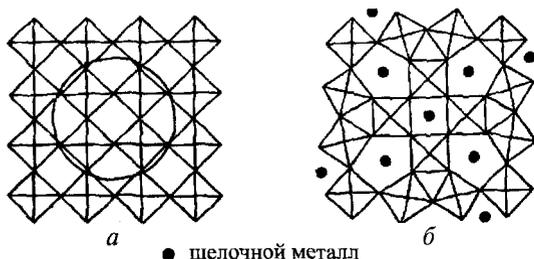


Рис.5.21. Образование структуры типа тетрагональной вольфрамовой бронзы (б) из структуры ReO_3 (а) путем вращения

такой организации является рассмотренная выше структура сдвига, образуемая из октаэдров MO_6 структуры оксида WO_3 . Однако структурный сдвиг — не единственная возможность сохранить однофазность материала при отклонении от стехиометрии или при легировании. Перегруппировка координационных полиэдров может происходить также путем вращения, скольжения или отражения. На рис. 5.21 показано возникновение изолированного дефекта вращения в структуре ReO_3 . В результате вращения части структуры (очерчено кругом) на 45° в направлении, перпендикулярном плоскости рисунка, восемь квадратных туннелей превращаются в три тригональных и пять пентагональных туннелей (рис. 5.21, б). Такая ситуация реализуется, в частности, при легировании WO_3 оксидами щелочных металлов с образованием тетрагональных вольфрамовых бронз.

Механизм перестройки координационных полиэдров путем вращения может иметь место и в соединении со структурой рути-

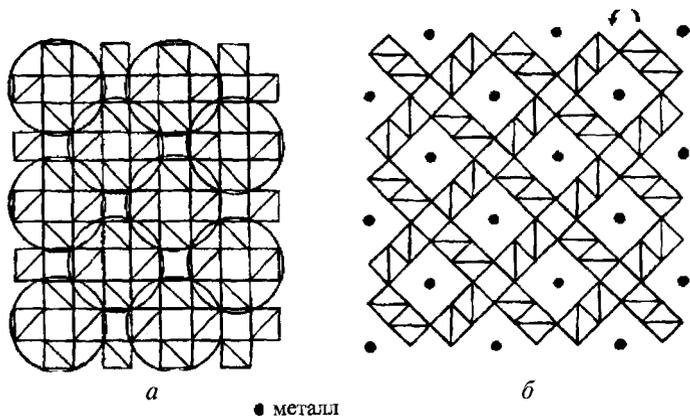


Рис.5.22. Образование структуры голландита (б) из структуры рутила (а) путем вращения

ла, как это видно из рис. 5.22. В результате образуются широкие туннели, в которых могут размещаться крупные ионы с низкой валентностью. Именно такая ситуация имеет место в соединениях со структурой голландита, которые можно рассматривать как производные от структуры рутила ($A_xTi_8O_{16}$ и т.д.).

Следует отметить, что механизм перегруппировки координационных полиэдров путем вращения, а также скольжения или отражения является умозрительным и требует доказательств. Вместе с тем, такая перегруппировка не обязательно связана с наличием точечных дефектов. Более того, Андерсон отрицает возможность высоких концентраций точечных дефектов в нестехиометрических и легированных кристаллах. Новая структурная организация как результат кристаллографического сдвига в идеальной структуре появляется самопроизвольно и во многих случаях не требует больших активационных затрат.

Представление о том, что перегруппировка координационных полиэдров путем кристаллографического сдвига всегда ведет к дискретным изменениям состава, в последние десятилетия было подвергнуто пересмотру. Существует немало систем с бесконечно адаптированной структурой, т.е. таких бинарных и более сложных кристаллов, которые сохраняют высокую структурную организацию при непрерывном изменении состава и без участия точечных дефектов.

Возникновение бесконечно адаптированных структур возможно вследствие изменения состава фаз двумя способами: изменением частоты повторения плоскостей кристаллографического сдвига (ПКС) и изменением ориентации ПКС при сохранении толщины фрагментов матричной структуры.

Первое происходит дискретно и приводит к образованию различных гомологов одного ряда, а второе может осуществляться непрерывно. Комбинация обоих процессов обеспечивает непрерывное изменение состава при условии сохранения порядка. Бесконечно адаптированная структура была обнаружена, например, у фаз переменного состава $Ba_{1+x}Fe_2S_4$, $Y(OF)_{2,13-2,22}$ у твердых растворов $TiO_2(Cr_2O_3)$, а также у сплавов церия с кадмием. Фазы с высокой структурной организацией, подобно другим твердым телам, имеют дефекты иного характера. Доминирующей формой дефектов у таких фаз являются ошибки структурного орнамента, например когерентное срастание участков с различной ориентацией ПКС. Эти несовершенства структуры, названные *дефектами Уодсли*, оказывают существенное влияние на кинетику и механизм твердофазных превращений.

5.3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ МЕХАНИЗМ ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ

5.3.1. Диффузия в твердых телах

Известно, что в твердых телах диффузия может протекать по различным механизмам, включая вакансионный, междоузельный и эстафетный. Первый предусматривает перемещение атомов или ионов в соседние вакантные узлы (рис. 5.23, а), во втором случае ионы переходят из одних междоузельных позиций в другие (рис. 5.23, б). В случае эстафетного механизма диффузии ионы перемещаются из одних регулярных узлов в другие через междоузлия (рис. 5.23, в).

В соответствии с законом Фика направленная диффузия возможна лишь при наличии градиента химического потенциала компонентов, составляющих кристалл:

$$I_i = -D_i \frac{\partial C_i}{\partial x}, \tag{5.32}$$

где I_i — поток i -го компонента в направлении x через единичную площадку, перпендикулярную x ; D_i — коэффициент диффузии; $\partial C_i / \partial x$ — градиент концентрации i -го компонента в направлении x . Если диффузия осуществляется по вакансионному механизму, то

$$D = \alpha a_0^2 \omega [V] = \alpha a_0^2 K v \exp\left(-\frac{\Delta S_V + \Delta S_{\text{пер}}}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_V + \Delta H_{\text{пер}}}{RT}\right), \tag{5.33}$$

где α — коэффициент, зависящий от геометрии кристалла; a_0 — постоянная решетки; ω — частота перескока атомов из регулярных в соседние вакантные узлы; $[V]$ — концентрация вакансий; K — трансмиссионный коэффициент, характеризующий вероятность того, что атом с достаточной для скачка энергией действительно совершит перескок; v — частота такого перескока; ΔH_V и ΔS_V — энтальпия и энтропия образования вакансий; $\Delta H_{\text{пер}}$ и $\Delta S_{\text{пер}}$ — энтальпия и энтропия активации переноса соответственно.

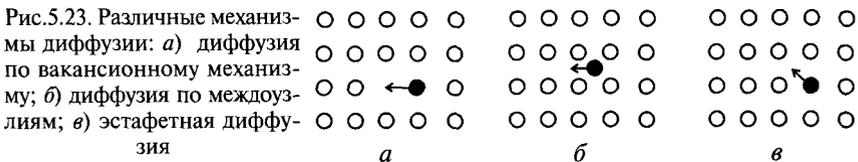


Рис.5.23. Различные механизмы диффузии: а) диффузия по вакансионному механизму; б) диффузия по междоузельям; в) эстафетная диффузия

Соотношение (5.33) показывает, что интенсивность диффузионного массопереноса в объеме кристалла зависит от легкости образования в нем вакансий и становится тем больше, чем выше концентрация последних. Однако выражаемая этим уравнением простейшая взаимосвязь между коэффициентом диффузии и концентрацией вакансий справедлива лишь при условии, что концентрация вакансий сравнительно невелика, а перескоки атомов в вакантные узлы решетки взаимонезависимы. В противном случае следует учитывать, что коэффициент диффузии пропорционален величине, выражающей вероятность заполнения соседнего с вакансией узла. Поэтому для нестехиометрического кристалла MX_{1-g} , в котором дефицит компонента X вызван образованием вакансий в X-подрешетке, коэффициент диффузии атомов X равен

$$D_x = D_v \gamma (1 - \gamma), \quad (5.34)$$

где D_v — коэффициент диффузии вакансий.

Допустим теперь, что между вакансиями действуют отталкивающие силы, так что при некоторой концентрации γ' вакансии полностью упорядочиваются, образуя новое соединение $\text{MX}_{1-\gamma'}$.

В этом случае

$$D_x = D_v \gamma (1 - \gamma / \gamma'). \quad (5.35)$$

При $\gamma = \gamma'$ коэффициент $D_v = 0$, т.е. вакансии становятся неподвижными и теряют способность участвовать в массопереносе компонента X (во всяком случае по вакансионному механизму). Напомним, что полное упорядочение вакансий приводит к образованию новой структуры, относительно которой упорядоченные пустые узлы, строго говоря, являются не вакансиями, а междоузлиями.

Рассмотрим, как отсутствие беспорядка в распределении вакансий влияет на соотношение между коэффициентами диффузии, измеренными различными методами.

Возьмем бинарное соединение, в котором подвижность одного компонента намного превышает подвижность второго. Возможны два метода измерения коэффициентов самодиффузии: а) компонент i диффундирует навстречу незанятым узлам (вакансиям или междоузельным позициям), приводя к изменению нестехиометрии кристалла; б) стабильные атомы компонента i диффундируют навстречу атомам радиоактивного изотопа того же компонента.

Получаемые в этих опытах коэффициенты диффузии обозначим соответственно \tilde{D}_i и D_i^* . Чтобы связать значения \tilde{D}_i и D_i^* , напомним, что движущей силой изотермической диффузии является

ся градиент химического потенциала. Таким образом, скорость диффундирующих частиц:

$$v_i = \frac{I_i}{C_i} = -U_i \text{grad} \mu_i, \quad (5.36)$$

где U_i — подвижность i -го атома, не зависящая от концентрации; C_i — концентрация.

Учитывая, что $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$, из уравнений (5.35) и (5.36) находим

$$\tilde{D}_i = U_i RT \left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial \ln C_i} \right). \quad (5.37)$$

Подвижность радиоизотопа (U_i^*) в общем случае отличается от подвижности стабильного изотопа U_i , т.е.

$$U_i^* = f U_i, \quad (5.38)$$

где f — некоторый корреляционный множитель.

Исходя из того, что смесь радиоактивного и стабильного изотопов одного и того же элемента является идеальной, находим

$$D_i^* = U_i^* RT = f U_i RT. \quad (5.39)$$

Из сопоставления уравнений (5.37) и (5.39) получаем

$$\tilde{D}_i = \frac{1}{f} D_i^* \left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial \ln C_i} \right). \quad (5.40)$$

Для нестехиометрического кристалла, являющегося достаточно разбавленным раствором нейтральных вакансий, справедливо соотношение:

$$\frac{\partial \ln a_i}{\partial \ln C_i} \approx \frac{1}{N_i}.$$

Следовательно,

$$D_i^* = f \tilde{D}_i N_i, \quad (5.41)$$

где N_i — мольная доля вакансий.

Чтобы оценить, насколько коэффициент f отличается от единицы, вернемся к уравнению (5.38). В случае беспорядочно перемещающихся вакансий подвижность радиоактивного изотопа

меньше ожидаемой ($f < 1$), так как после обмена местами вакансии и радиоизотопа увеличивается вероятность того, что следующий скачок радиоизотопа будет совершаться в исходное положение, т.е. имеет место известная корреляция скачков. Доказательства кооперативного (взаимозависимого) движения атомов (вакансий) были получены путем сравнения значений коэффициента самодиффузии, измеренного с использованием радиоизотопа и рассчитанного по уравнению Нернста—Эйнштейна.

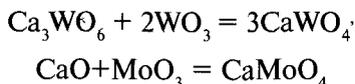
Большое влияние на диффузию составных частей кристаллических соединений оказывают напряжения решетки, возникающие в ходе твердофазного взаимодействия. Химический потенциал подвижных компонентов решетки предложено выражать уравнением

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i^\circ + \delta\mu, \quad (5.42)$$

где a_i° — активность i -го компонента; $\delta\mu$ — изменение химического потенциала, обусловленное напряжениями. С учетом величины $\delta\mu$ находим:

$$D_i = \frac{1}{f} D_i^* \left[\frac{\partial \ln a_i^\circ}{\partial \ln C_i} - \frac{1}{RT} \frac{\partial (\delta\mu)}{\partial C_i} \right].$$

Значения слагаемых в квадратных скобках могут быть сравнимы друг с другом. Эффективные коэффициенты реакционной диффузии, как правило, на несколько порядков превышают коэффициенты диффузии в монокристаллах, измеренные методом радиоактивных индикаторов или электрофизическими методами. Например, в монокристаллических шеелите (CaWO_4) и новеллите (CaMoO_4) коэффициенты диффузии W и Mo составляют $10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$, тогда как в поликристаллических продуктах взаимодействия



при сопоставимой температуре коэффициенты реакционной диффузии W и Mo увеличиваются до $10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$.

Роль ускоренных механизмов диффузии особенно велика, когда температура формирования кристаллического продукта заметно отличается от температуры плавления [$T_{\text{форм}} \approx (0,3-0,5) T_{\text{пл}}$]. Изменение условий получения корунда позволяет увеличить коэффициент диффузии от 10^{-16} до $10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$. Последнее значение при-

ближается к значению коэффициента диффузии в расплаве. При повышенной температуре взаимодействия быстрое залечивание дефектов уменьшает роль межкристаллитного и поверхностного массопереноса, сближая диффузионное поведение монокристаллов и поликристаллов.

В нестехиометрических фазах с сильно упорядоченными дефектами (структуры сдвига) диффузия, несомненно, носит кооперативный характер и не всегда требует участия точечных дефектов. Этим, в частности, объясняют необычайно высокую скорость взаимодействия MoO_3 и Nb_2O_5 .

5.3.2. Методы исследования механизма твердофазных реакций

Для изучения механизма твердофазных реакций применяются различные методы, среди которых наибольшее применение нашел метод свободной поверхности.

В методе свободной поверхности в качестве указателя исходной границы раздела фаз используют плоскость таблетки одного из реагентов (АО), имеющей меньший размер, чем таблетки второго реагента (B_2O_3). Иначе говоря, в этом случае метка является естественной. Схема возможных изменений в системе $\text{АО}—\text{B}_2\text{O}_3$ при различных механизмах образования продуктов представлена на рис. 5.24. Большим преимуществом этого метода является возможность изучения механизма реакции при минимальной толщине слоя продуктов. Вместе с тем, метод свободной поверхности, как и метод инертной метки, не позволяет указать точный механизм при одностороннем перемещении одного из реагентов. Например, установлено, что образование ортоферритов редких земель связано с перемещением составных частей Ln_2O_3 , однако оно может осуществляться как односторонней диффузией Ln^{3+} и O^{2-} через слой продуктов, так и миграцией Ln^{3+} и электронов с одновременным переносом O_2 через газовую фазу. Однозначный выбор удастся сделать благодаря дополнительным экспериментам, выполненным при различных парциальных давлениях O_2 .

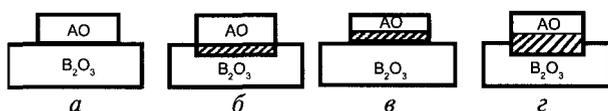


Рис. 5.24. Взаимное расположение реагентов и продуктов реакции при изучении механизма твердофазных реакций методом свободной поверхности

Ценную информацию, облегчающую выявление механизма твердофазных реакций, дают результаты исследования коэффициента самодиффузии и чисел переноса составных частей кристаллического продукта. Исследования коэффициентов самодиффузии уже обсуждались выше. Что касается чисел переноса, то согласно определению для любой твердой фазы состава $A_x B_y C_z$

$$t_A + t_B + t_C + t_e + t_h = 1. \quad (5.43)$$

Установив природу электронных носителей из измерений термоЭДС или электропроводности как функции парциального давления летучего компонента, можно из уравнения (5.43) исключить одну из величин: t_e или t_h . Оставшуюся величину нетрудно определить экспериментально, сопоставляя общую проводимость кристалла, измеренную в переменных полях высокой частоты, с проводимостью при постоянном токе. Очевидно, что число переноса электронов (дырок) t_e (t_h) = $\sigma_{\text{пост}} / \sigma_{\text{перем}}$. Ионное число переноса $t_{\text{ион}} = 1 - t_e$ есть сумма анионного и катионного вкладов, которые могут быть разделены одним из методов, описанных в литературе. Самым простым является прием, основанный на измерении проводимости цепи, состоящей из исследуемого кристалла и обратимых электродов.

Известный интерес представляют изменения диффузионного потенциала, возникающего при контакте твердых реагентов. Например, для электрохимической цепи



направление возникающей ЭДС соответствует механизму одностороннего переноса CaO. Диффузионный потенциал (~400—600 мВ) обусловлен более высокой скоростью переноса Ca^{2+} по сравнению с O^{2-} . Абсолютная величина ЭДС ячеек типа (5.44) является чувствительным индикатором того, насколько велика в процессе массопереноса роль свободных электронов или дырок (чем выше ЭДС, тем меньше эта роль).

Ввиду того что визуальное наблюдение твердофазного процесса с помощью оптического микроскопа не всегда возможно, в последнее время широко используют методы дифракции электронов. Они оказались особенно полезными для изучения взаимодействий, ведущих к образованию структур сдвига.

Все большее применение находит метод микрорентгеноспектрального анализа (локальный микроанализатор), идея которого заключается в следующем. Образец с хорошо отполированной поверхностью облучается узким сканирующим электронным пучком

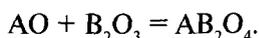
диаметром около 1 мкм. Характеристическое рентгеновское излучение, испускаемое при облучении атомами образца, анализируется электронным логическим блоком. Подвергая такому исследованию поперечные сечения образцов, содержащих реагенты и продукт взаимодействия, удастся изучить распределение компонентов и фаз в зоне реакции, установить геометрию фронта реакции и найти характер и последовательность превращений при твердофазном взаимодействии. В ряде случаев полезную информацию о механизме реакции дает применение метода гаммарезонансной спектроскопии (эффект Мессбауэра), а также методов инфракрасной и эмиссионной микроскопии.

Нередко о механизме твердофазных реакций судят лишь на основании того, что экспериментальные данные о степени взаимодействия как функции времени описываются лучше всего какой-либо конкретной кинетической моделью и соответствующим уравнением формальной кинетики. Такой подход может привести к неверным выводам, если отсутствуют полученные независимым методом дополнительные доказательства в пользу предполагаемого механизма реакции.

Наиболее достоверные сведения о механизме твердофазных реакций получают при комплексном исследовании, позволяющем одновременно наблюдать несколько параметров реагирующей системы, включая, например, фазовый состав, тепловые эффекты, изменения массы, размеров, электропроводности и теплопроводности.

5.3.3. Теория твердофазного взаимодействия

Термодинамическая теория твердофазных реакций была предложена Вагнером и в дальнейшем развита Шмальцпридом на примере реакции присоединения



Эта теория базируется на следующих предположениях:

- скорость реакции лимитируется диффузией ионов через слой образующегося продукта;
- слой продукта реакции является компактным, и содержащиеся в нем неравновесные дефекты (дислокации, границы зерен) не вносят определяющего вклада в подвижность ионов;
- реакции на границе фаз протекают значительно быстрее, чем процессы диффузии через слой продукта, и поэтому на гра-

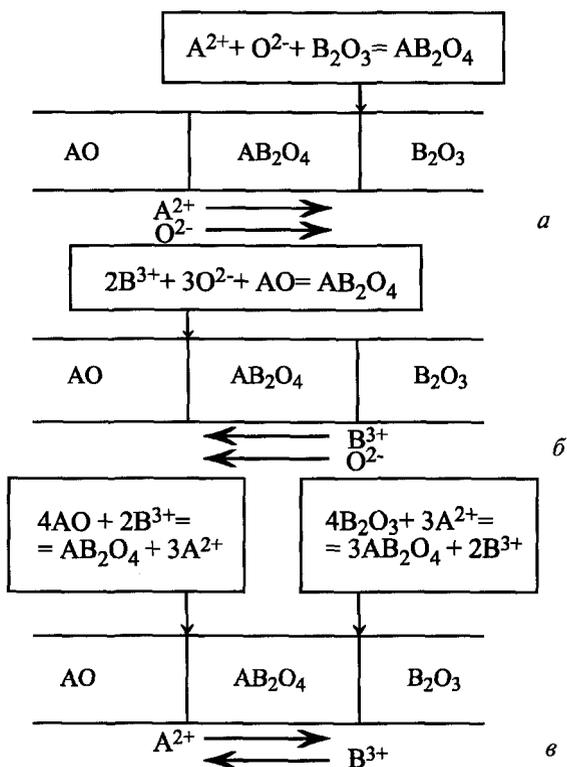


Рис. 5.25. Схемы массопереноса в реакции $AO + B_2O_3 = AB_2O_4$

ницах фаз устанавливается локальное термодинамическое равновесие;

- отдельные ионы движутся в реакционном слое независимо друг от друга, а в любом поперечном сечении продукта сохраняется условие электронейтральности.

Поток ионов i -вида в единицу времени через единичную поверхность реакционного слоя можно выразить уравнением

$$I_i = \frac{D_i C_i z_i}{RT} \frac{\partial \eta_i}{\partial x}, \quad (5.45)$$

где D_i — коэффициент диффузии ионов i -вида; C_i — их концентрация в молях на единицу объема; z_i — заряд; $\partial \eta_i / \partial x$ — градиент электрохимического потенциала ионов i -вида, рассчитанный на моль.

На рис. 5.25 представлены наиболее типичные схемы массопереноса для реакции $AO + B_2O_3 = AB_2O_4$. В первом случае (рис. 5.25, а)

наиболее подвижными в слое продукта являются ионы A^{2+} и O^{2-} , они переносятся в эквивалентных количествах к границе раздела $AB_2O_4-V_2O_3$ и взаимодействуют там с образованием продукта. Во втором случае (рис. 5.25, б) более подвижные ионы B^{3+} и O^{2-} взаимодействуют, проходя через слой продукта к границе $AO-AB_2O_4$. Наконец, в третьем случае (рис. 5.25, в) образование продукта реакции происходит на обеих границах в результате противодиффузии катионов.

При доминировании механизма катионной противодиффузии $D_{A^{2+}} + D_{B^{3+}} \gg D_{O^{2-}}$ стационарное состояние системы, соответствующее равенству потоков разнозарядных дефектов, выражается уравнением

$$I_{A^{2+}} = -I_{B^{3+}}. \tag{5.46}$$

Из соотношений (5.45) и (5.46) и определения электрохимического потенциала после соответствующих преобразований находим, что поток образующихся молекул, численно равный потоку ионов A^{2+} , выражается уравнением

$$I = -\frac{1}{RT} \frac{D_{A^{2+}} z_{A^{2+}} C_{B^{3+}} z_{B^{3+}} C_{B^{3+}}}{D_{A^{2+}} z_{A^{2+}} C_{A^{2+}} + D_{B^{3+}} z_{B^{3+}} C_{B^{3+}}} \cdot \left(\frac{\partial \eta_{A^{2+}}}{\partial x} + \frac{\partial \eta_{B^{3+}}}{\partial x} \right). \tag{5.47}$$

Комбинируя последнее уравнение с уравнением Гиббса–Дюгема, получают:

$$n = -\frac{S}{\Delta x} \frac{D_{A^{2+}} \cdot z_{A^{2+}} \cdot C_{B^{3+}} \cdot z_{B^{3+}} \cdot C_{B^{3+}}}{D_{A^{2+}} \cdot z_{A^{2+}} \cdot C_{A^{2+}} + D_{B^{3+}} \cdot z_{B^{3+}} \cdot C_{B^{3+}}} \times \times \frac{4}{3RT} (\partial \mu'_{AO} - \partial \mu''_{AO}), \tag{5.48}$$

где n — ионный поток по всему реакционному слою, выраженный в молях за единицу времени; μ'_{AO} , μ''_{AO} — химические потенциалы АО на границах реакционного слоя. Очевидно, что разность $\mu'_{AO} - \mu''_{AO}$ равна изменению энергии Гиббса реакции (5.45).

В уравнении (5.48) второй множитель при $T = \text{const}$ является постоянным для данного типа реакции. Его называют рациональной константой скорости и обозначают символом k_c . Интегрируя уравнение (5.48) и учитывая очевидное соотношение

$$\frac{\partial \Delta x}{\partial \tau} = \frac{n}{V}, \quad (5.49)$$

получаем

$$\Delta x^2 = 2 k_{\tau} V \tau, \quad (5.50)$$

где V — увеличение объема продукта реакции при переносе одного моля ионов; τ — продолжительность реакции.

Таким образом, как и в случае окисления металлов, количество продукта твердофазной реакции (5.45) растет по параболическому закону независимо от природы ионов, лимитирующих массоперенос через слой продукта.

Значения констант скоростей (k_{τ} см²/с), рассчитанные по уравнению (5.50) для хромитов никеля (1713 К) и кобальта (1748 К), превосходно согласуются с данными эксперимента:

	$\text{NiO} + \text{Cr}_2\text{O}_3 = \text{NiCrO}_4$	$\text{CoO} + \text{Cr}_2\text{O}_3 = \text{CoCr}_2\text{O}_4$
Эксперимент	$5,7 \cdot 10^{-12}$	$6,7 \cdot 10^{-11}$
Расчет	$3,8 \cdot 10^{-12}$	$7,5 \cdot 10^{-11}$

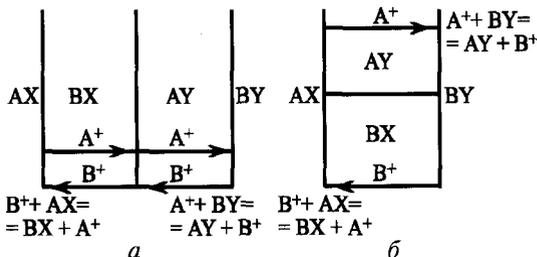
Связь между степенью разупорядочения решетки продукта и интенсивностью массопереноса не всегда однозначна, даже если реакция осуществляется при высоких температурах, когда в любой части системы устанавливается локальное равновесие. Доминирующий в решетке тип катионных дефектов лимитирует скорость массопереноса, если перенос кислорода происходит с высокой скоростью через газовую фазу и межкристаллитные границы. Такая ситуация имеет место, например, при образовании из оксидов молибдата меди, в котором вакансии в молибденовой подрешетке являются дефектами, одновременно доминирующими в решетке и лимитирующими скорость массопереноса. Если же перенос компонентов через газовую фазу исключен или сильно ограничен, то скорость твердофазного взаимодействия лимитируется движением недоминирующих, наименее подвижных в решетке дефектов, как это имеет место при образовании из оксидов ортоферрита иттрия.

А теперь перейдем к твердофазным реакциям типа



с участием реагентов, содержащих как различные катионы, так и анионы. В зависимости от относительной подвижности ионов и способности реагентов и продуктов к образованию твердых растворов можно выделить несколько типов взаимодействия. Для

Рис.5.26. Механизм реакций двойного обмена по Иосту (а) и Вагнеру (б)



случая пренебрежимо малой взаимной растворимости AX, BY, AY и VX и более высокой подвижности катионов,

чем анионов, Иост и Вагнер предложили два различных механизма, иллюстрируемых схемами на рис. 5.26. Согласно модели Иоста, исходные реагенты AX и BY разделены продуктами реакции AY и VX, возникающими за счет катионной противодиффузии в практически неподвижном анионном каркасе. Само твердофазное взаимодействие предполагает существование пусть очень малой, но отличной от нуля растворимости ионов A^{3+} в кристалле VX и ионов B^+ в кристалле AY, делающей возможным движение этих ионов в соответствующих кристаллах. Для количественного описания процесса необходимо фиксировать P , T и парциальные давления летучих компонентов в газовой фазе. Этими параметрами состояния однозначно определяется градиент химического потенциала в слое продукта, и это дает возможность легко рассчитать изменение толщины слоя продукта во времени, если известны числа переноса катионов. Согласно модели Вагнера, из-за незначительной растворимости и подвижности ионов A^+ в кристаллах VX и ионов B^+ в кристаллах AY твердофазный процесс осуществляется только благодаря диффузии собственных катионов, которая совершается в частицах реагентов взаимосогласованным образом. Для количественной оценки скорости процессов можно исходить из предположки, что состояние системы определяется лишь температурой и давлением, так как в объеме сосуществуют три твердые фазы. Чтобы рассчитать скорость взаимодействия, достаточно знать изменение энергии Гиббса реакции (5.51) и коэффициенты диффузии катионов в кристаллах AX и BY. На рис. 5.27 представлена схема твердофазного взаимодействия

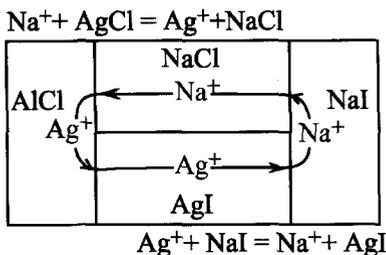


Рис.5.27. Схема твердофазного взаимодействия $AgCl + NaI = AgI + NaCl$ по Вагнеру

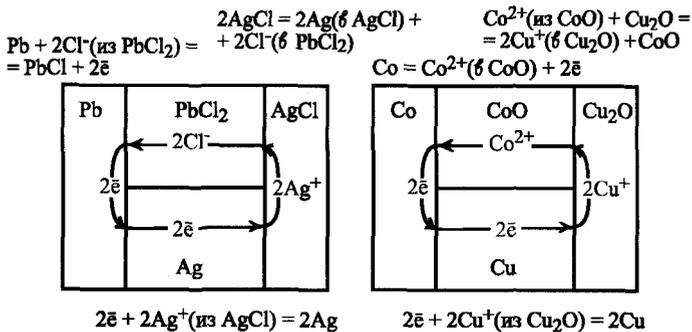
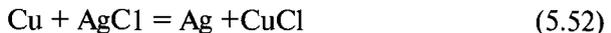
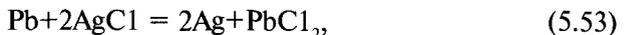


Рис.5.28. Схема твердофазных реакций $\text{Pb} + 2\text{AgCl} = 2\text{Ag} + \text{PbCl}_2$ (а) и $\text{Co} + \text{Cu}_2\text{O} = \text{CoO} + 2\text{Cu}$ (б)

ла AgI. При этом в кристаллах AgCl возникает дефицит серебра, а в кристаллах NaI — дефицит йода. Благодаря этому в другой точке соприкосновения AgCl и NaI образуются зародыши фазы NaCl. Процесс происходит до тех пор, пока не наступит стационарное равновесное состояние, определяемое соотношением скоростей образования и роста кристаллических зародышей. В конечном счете образуется конгломерат продуктов, расположенных между кристаллами реагентов. Одинаково заряженные ионы, содержащиеся в различных фазах, перемещаются таким образом, что создается ток, протекающий по замкнутому контуру, как показано на рис. 5.27. Эта схема пригодна и для описания механизма реакции типа



или

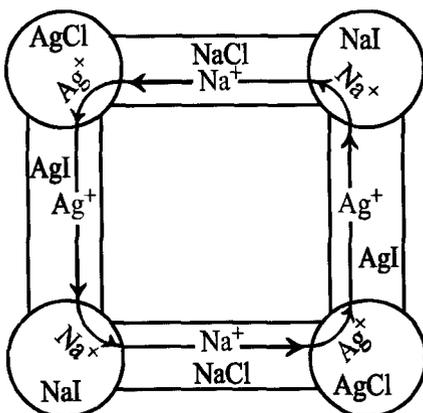


что показано на рис. 5.28. Единственное отличие этой схемы от ранее рассмотренных состоит в том, что в металлах перемещаются не ионы, а электроны. Конечно, схемы на рис. 5.27 и 5.28 являются идеализацией действительно протекающего процесса. Из-за накопления вещества в одних частях реакционной смеси и потери его в других создаются сильные внутренние напряжения, приводящие к пластической деформации и изменению положения кристаллитов. Несмотря на это модельные представления Вагнера были подтверждены при сопоставлении экспериментально наблюдаемой скорости реакции с рассчитанной из ЭДС соответствующих цепей и значений электропроводности.

Предложенная Вагнером схема короткозамкнутых локальных элементов применима и для описания реакций двойного обмена

Рис.5.29. Схема короткозамкнутых локальных элементов в применении к реакции двойного обмена $AgCl + NaI = AgI + NaCl$ в порошкообразных смесях

в порошкообразных смесях (рис. 5.29). В этом случае процесс интенсифицируется благодаря облегченной диффузии ионов по поверхности частиц, границам зерен и протяженным дефектам. Элементарные расчеты показывают, что при среднем размере частиц, равном 10^{-4} см, во многих порошкообразных системах



реакция двойного обмена должна завершаться в течение нескольких минут. Этого не наблюдают в действительности, по-видимому из-за того, что скорость процессов в целом лимитируется скоростью образования зародышей или взаимодействия на границах фаз. Механизм реакции двойного обмена с образованием газообразного продукта во многих случаях остается невыясненным.

Непрерывной стадией любой твердофазной реакции является перенос вещества через границу фаз, образуемую реагентами и твердым продуктом. Так как граница фаз создает сопротивление потоку частиц из одного реагента в другой, то на ней возникает скачок химического потенциала компонентов. С увеличением толщины реакционного слоя его диффузионное сопротивление растет по сравнению с сопротивлением границы потоку частиц, скачок химического потенциала на границе уменьшается и с наступлением локального равновесия полностью исчезает. Напротив, при наличии тонкого слоя продукта его диффузионным сопротивлением можно пренебречь; скачок химического потенциала на границе фаз будет иметь максимально допустимое термодинамикой значение и скорость реакции будет определяться только сопротивлением границы. Так как это сопротивление практически постоянно, то и продукт реакции накапливается с постоянной скоростью. Линейный закон накопления массы и

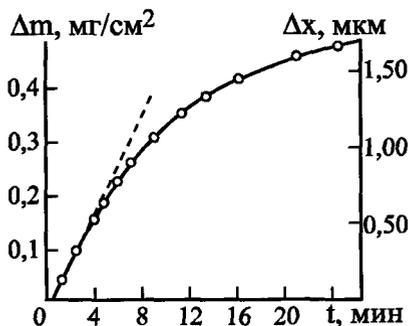


Рис.5.30. Кривая накопления массы и толщины слоя продукта X в реакции $2ZnO + SiO_2 = Zn_2SiO_4$

увеличения толщины слоя продукта соблюдается на начальной стадии образования толщины слоя в продуктах шпинелей и силикатов (рис. 5.30).

Атомные механизмы реакции на границе фаз мало изучены. Если исходить из существования идеального контакта между частицами реагентов и продуктов, можно выделить следующие случаи:

1. Одна или несколько подрешеток исходного вещества остаются неизменными в ходе реакции. Например, на границе $\text{MgO}-\text{MgCr}_2\text{O}_4$, появляющейся при взаимодействии оксидов MgO и Cr_2O_3 , реагент и продукт имеют сходную структуру, образующуюся в результате плотной гранецентрированной упаковки ионов O^{2-} . Сама реакция практически заключается в переходе ионов из октаэдрических в тетраэдрические узлы жесткого кислородного каркаса, вследствие чего часто наблюдается эпитаксиальный рост продуктов.
2. Одна или несколько решеток реагента превращаются в подрешетки продукта благодаря кооперативным процессам. Например, на границе $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CoAl}_2\text{O}_4$, возникающей при взаимодействии корунда с монооксидом кобальта, гексагональная плотная упаковка ионов O^{2-} , характерная для корунда, превращается в результате кооперативного смещения частиц в кубическую упаковку шпинели. Подвижность катионов при этом настолько велика, что их движение, сопутствующее движению кислородных ионов, не лимитирует процесса. В этом случае также может происходить эпитаксиальный рост: гексагональная c -ось (001) корунда параллельна пространственной диагонали (111) шпинели, так что плоскости кислородных ионов с плотнейшей упаковкой остаются без изменений при переходе от решетки реагентов к продукту реакции.
3. Структуры реагентов и продукта не имеют общих элементов; тогда фазовая граница разупорядочена и структурная взаимосвязь между реагентами и продуктом полностью отсутствует.

В отсутствие идеального контакта реагентов порошкообразных систем перенос вещества через поры осуществляется благодаря испарению; скорость процесса может лимитироваться скоростью испарения, конденсации или газового переноса от одной твердой границы к другой.

5.3.4. Влияние неравновесных дефектов на скорость и механизм твердофазного взаимодействия

Дефекты кристаллической структуры реагентов типа дислокаций, микроискажений и свободных поверхностей вносят существенный вклад в твердофазное взаимодействие, особенно в высокодисперсных системах, обладающих достаточно большой реакционной зоной. Если благодаря использованию специальных методов гомогенизации (химической или механической) объем реакционной зоны становится соизмерим с объемом системы в целом, то диффузия не лимитирует скорости взаимодействия. При понижении температуры нагрева роль диффузионных процессов в твердофазных реакциях уменьшается (из-за конденсации вакансий и накопления дислокаций), а диффузионный механизм взаимодействия сменяется дислокационным механизмом массопереноса.

Роль дефектов структуры реагентов в механизме твердофазного взаимодействия хорошо иллюстрируется опытами Шмальцрида (рис. 5.31). В результате взаимодействия монокристаллического реагента АО и поликристаллического реагента B_2O_3 образуются два слоя шпинели: I — плотный и совершенный по структуре возникает в результате противодиффузии катионов; II — пористый и несовершенный образуется благодаря односторонней диффузии наиболее подвижного катиона A^{2+} и электронов с одновременным переносом O_2 через газовую фазу. Соотношение между возможными механизмами формирования шпинели определяется размерами трехфазной границы $AO(тв)+B_2O_3(тв) + \text{газовая фаза}$. Очевидно, что любые воздействия, увеличивающие трехфазную границу (измельчение реагентов, прессование реакционных смесей), способствуют твердофазному взаимодействию. Шмальцрид показал, что для продуктов реакции с соотношением коэффициентов диффузии $D_o \ll D_B < D_A$ выполняется соотношение:

$$\frac{\Delta x_1}{\Delta x_2} \approx \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{1/2} = \left(8 \frac{D_B}{D_A} \right)^{1/2},$$

где Δx_1 и Δx_2 — толщина слоев продукта, образуемых за

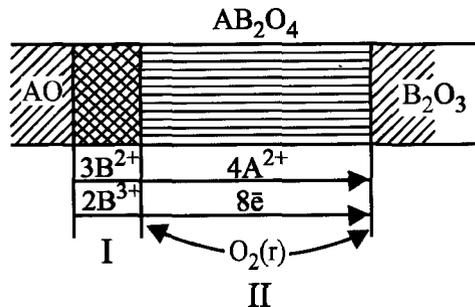


Рис.5.31. Механизмы реакции образования AB_2O_4 из монокристалла АО и поликристаллического порошка B_2O_3

счет противодиффузии катионов и односторонней диффузии катионов с переносом O_2 через газовую фазу; k_1 и k_2 — константы скорости соответствующих процессов.

Особый механизм твердофазного взаимодействия был обнаружен в смесях $BeO - Al_2O_3$, у которых реакция начинается с предварительной аморфизации реагентов. Далее следует образование псевдоаморфного продукта (хризоберилл $BeAl_2O_4$) без нарушения когерентности сосуществующих фаз. Наличие таких фаз обуславливает более низкую энергию активации образования хризоберилла (70—110 кДж/моль) по сравнению с энергией активации самодиффузии Be^{2+} и Al^{3+} в BeO и Al_2O_3 (500 кДж/моль). Замена BeO на MgO , CaO и BaO приводит к существенному снижению способности реагентов образовывать стабилизированные псевдоаморфные фазы. В системах $MO - Al_2O_3$ (где $M - Mg, Ca$ и Ba) энергия активации образования соответствующих соединений приближается к таковой для самодиффузии в соответствующих оксидах. На примере рассмотренных систем высказано предположение, что способность к образованию псевдоаморфных фаз в системах $MO - Al_2O_3$ зависит от степени ионности связи в кристаллах реагирующих компонентов: чем меньше разница в степени ионности связи, тем больше способность к образованию псевдоаморфных фаз.

Предположение о чисто твердофазном механизме взаимодействия между твердыми исходными реагентами оправдывается далеко не во всех случаях. Образование промежуточной жидкой фазы как необходимого условия заметного взаимодействия между твердыми реагентами наблюдается, в частности, при исследовании реакций между оксидами и галогенидами, например $BaO + PbBr_2 = BaBr_2 + PbO$.

В так называемых саморазвивающихся реакциях типа $PbO_2 + WO_2 = PbWO_4$, сопровождающихся значительным выделением тепла, необходимой стадией взаимодействия является испарение одного из реагентов. На основании исследований температурного профиля и линейной скорости горения реакционной смеси, термографических и микроструктурных измерений предложена следующая схема взаимодействия двуоксидов свинца и вольфрама:

- разложение PbO_2 до PbO (эндотермический процесс);
- окисление WO_2 до WO_3 (сильно экзотермический процесс);
- перенос PbO на поверхность зерен WO_3 через паровую фазу, а также по механизму поверхностной диффузии через области контакта зерен;

- взаимодействие PbO с оксидами вольфрама и плавление эвтектики;
- образование конечного продукта $PbWO_4$ расплава при температуре выше 1000 K ($PbO + WO_3 \rightarrow PbWO_4$).

5.4. МЕХАНИЗМ ТВЕРДОФАЗНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ БЕЗ ИЗМЕНЕНИЯ СОСТАВА

5.4.1. Структурная классификация полиморфных превращений

Многие твердые тела, будь то простые вещества или химические соединения, при изменении параметров состояния (температуры, давления и т.д.) испытывают структурные изменения. Наиболее известная разновидность твердофазных превращений без изменения состава — полиморфизм, оказывающий большое влияние на свойства неорганических материалов. Так, полиморфные превращения железа явились основой создания различных ферросплавов, а структурные изменения углерода при сверхвысоких давлениях привели к возможности получения синтетических алмазов.

Очевидно, что скорость полиморфных превращений зависит от энергии перехода между различными кристаллическими формами, которая определяется механизмом перехода от одной формы к другой. Учитывая структурную взаимосвязь участвующих в превращении модификаций, Бюргер предложил следующую классификацию полиморфных превращений:

- превращения, связанные с изменением первичной координации;
- превращения, связанные с изменением вторичной координации;
- превращения, обусловленные разупорядочением;
- превращения, связанные с изменением типа химической связи.

Рассмотрим их более подробно.

Превращения с изменением первичной координации, т.е. координационного числа составляющих решетки. В этом случае расположение ближайших соседей полностью нарушается и создается новый тип решетки. Подобные превращения встречаются сравнительно редко и сопровождаются глубокими изменениями внутренней энергии системы, которая в первую очередь определяется силами притяжения ближайших атомов. Различают деформационные пре-

Таблица 5.2

Полиморфные превращения в оксидах с изменением первичной координации атомов

Оксид	Структура при нормальном давлении	Координационное число катионов КЧ	Условия превращения		Структура фазы после превращения	Координационное число катионов КЧ
			$p \cdot 10^{-8}$, Па	T , К		
ZnO	вюрцит	4	105	473		6
LiAlGeO ₄	фенацит	4;4;4	25	723	шпинель	4;6;6
MgGeO ₃	пироксен	4;6	40	973	ильменит	6;6
CdTiO ₃	ильменит	6;6	25	773	перовскит	12;6
SiO ₂	кварц	4	130	1473	рутил	6
CrVO ₄	собственный структурный тип	4;6	60	1023	рутил	6;6

вращения (с растяжением) и реконструктивные превращения (с перестройкой структуры).

К первой группе относятся наблюдаемое при нагревании до 718 К превращение решетки хлорида цезия (КЧ катионов равно 8) в решетку типа NaCl (КЧ катионов равно 6) вследствие вытягивания решетки в направлении [111] и характерный для некоторых металлов переход от структуры объемно-центрированного куба к структуре гранецентрированного куба с соответствующим изменением КЧ от 8 до 12. В обоих случаях отсутствует заметный энергетический барьер, разделяющий две формы, и деформационные превращения протекают довольно быстро. Структура с более низкой координацией относительно рыхла, имеет более высокую энтропию, теплоемкость и внутреннюю энергию, следовательно, она, как правило, соответствует высокотемпературной форме.

При реконструктивном превращении, например, арагонита (КЧ катионов равно 8) в кальцит (КЧ катионов равно 6) система проходит через промежуточные стадии с координацией, отличной от координации начальной и конечной форм, энергетический барьер этого превращения значителен. Поэтому реконструктивные превращения протекают гораздо медленнее, чем деформационные. В табл. 5.2 приведены некоторые примеры полиморфных превращений с изменением первичной координации и условий их осуществления.

Превращения с изменением вторичной координации. Эти превращения не сопряжены с изменением в расположении ближайших соседей, изменяется только число дальних соседей.

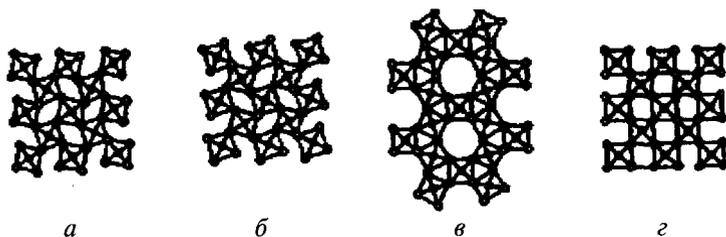


Рис.5.32. Схема превращений с изменением вторичной координации атомов

Схема превращения в бинарном соединении АВ с гипотетической двухмерной сеткой показана на рис. 5.32. Здесь координационное число у атомов А равно 4, а у атомов В равно 2. Структуры *б* и *в* принадлежат формам, способным переходить одна в другую путем перемещения — незначительного смещения атомов без нарушения связи, т.е. контакта с непосредственными соседями. Но переход от структуры *в* к *б* ведет к искажению решетки, изменению расположения соседних атомов, и поэтому формы *в* и *б* должны отличаться по внутренней энергии.

Примером превращения со смещением является переход α -кварца в β -модификацию. Из-за отсутствия энергетического барьера, связанного обычно с образованием промежуточных форм, превращение совершается достаточно быстро и лимитируется лишь скоростью передачи тепловой энергии решеткой, т.е. ее теплопроводностью.

Форма *б*, в которой атомы вторичной координации расположены ближе друг к другу, чем в форме *в*, характеризуется более низкой внутренней энергией и стабильностью при низких температурах. При нагревании формы *б* амплитуда колебаний атомов увеличивается и после достаточного подвода тепла атомы принимают положение, характерное более рыхлой форме *в*. Так как последнее расположение менее благоприятно, атомы продолжают смещаться, принимая положение, характерное для формы *г*. Формы *б* и *г* эквивалентны и при нагревании могут переходить друг в друга через промежуточную форму *в*. Если переход происходит быстро, то промежуточная форма *в* является модификацией, стабильной при высокой температуре. Эта форма более рыхлая, имеет более высокие энтропию, мольный объем и теплоемкость.

Помимо превращений со смещением атомов, рассмотренных выше, возможны реконструктивные превращения, схема которых иллюстрируется на рис. 5.32 переходом от формы *в* к форме *а*. У формы *а* атомы сохраняют ту же координацию (4 и 2 для атомов А

и В соответственно), что и у форм б, в и г, но отличаются вторичной координацией. При реконструктивном превращении (например, сфалерита в вюрцит) новый координационный полиэдр возникает лишь при условии, что предварительно разрушаются старые связи. Разрыв связи требует преодоления высокого энергетического барьера, поэтому превращения с перестройкой структуры происходят гораздо медленней превращений со смещением.

Рассмотрим взаимопревращения двух форм (А и В), переходящих одна в другую с перестройкой структуры в результате изменения температуры. При нагревании формы с низкой энергией (А) рано или поздно достигается температура, при которой энергия Гиббса формы А становится равной энергии Гиббса формы В и обе формы могут равновесно сосуществовать. Из-за высокого энергетического барьера на пути к превращению А→В равновесие при температуре $T_{пр}$ устанавливается очень медленно. Если температура превышает $T_{пр}$, то образование формы В происходит быстрее, так как атомы приобретают дополнительную энергию, позволяющую им преодолеть энергетический барьер. Если форму В, возникшую при $T > T_{пр}$, охладить немного ниже $T_{пр}$, то переход В→А потребует значительного времени. По мере понижения температуры скорость превращения В→А падает, а при температуре, значительно ниже $T_{пр}$, становится бесконечно малой. Таким образом, несмотря на то что форма В термодинамически стабильна лишь при высокой температуре, она, благодаря быстрому охлаждению (закалке), сохраняется в метастабильном состоянии и при нормальной температуре. Устойчивость метастабильной формы определяется высотой энергетического барьера, разделяющего обе формы, и может быть существенно понижена при подводе нетепловых видов энергии (облучение, механическое или ударное воздействие).

В отсутствие внешнего влияния превращение с изменением структуры распространяется по кристаллической решетке в виде медленно перемещающейся волны. Процесс ускоряется при наличии растворителя, роль которого могут играть даже микрокомпоненты, концентрируемые на поверхности кристаллов. При этом менее стабильная форма растворяется, а затем выкристаллизовывается в виде более стабильной. Процесс аналогичен явлению рекристаллизации, происходящему в ферритах при введении некоторых микропримесей. Если вещество при температуре превращения имеет высокое давление пара, то возможен дистилляционный механизм: метастабильная форма быстро переходит в паробраз-

ное состояние, а пар конденсируется на зародышах стабильной формы, которые растут до завершения процесса.

Преобразования, обусловленные разупорядочением. Разупорядочение может быть ориентационным или позиционным. В первом случае оно осуществляется путем изменения ориентации определенных атомных групп относительно друг друга, например путем вращения. Ориентационное разупорядочение имеет место в твердом метане благодаря вращению молекул CH_4 , в галогенидах аммония, в шпинелях, содержащих катионы переходных металлов с асимметричным анионным окружением (Mn^{3+} , Cu^{2+}), в ферромагнитных материалах, переходящих в парамагнитное состояние при изменении ориентации атомных магнитных моментов.

Позиционное разупорядочение осуществляется путем перераспределения атомов между узлами кристаллической решетки. Оно имеет место, например, в кристаллах YF_3 , анионная подрешетка которых при температуре выше 1350 К переходит в «квазжидкое» состояние с соответствующим резким увеличением энтропии $\Delta S = 24$ Дж/(моль·К), которое превышает энтропию плавления $\Delta S = 19,6$ Дж/(моль·К). Процессы позиционного упорядочения приводят к образованию сверхструктур разного типа. Ниже перечислены сверхструктуры, образуемые в результате упорядочения катионов в различных подрешетках структуры шпинели.

1. Порядок типа 1:1 в октаэдрической подрешетке, реализуемый при $T < 120$ К в магнетите. Результатом упорядочения является превращение кубической решетки в орторомбическую и резкое увеличение электросопротивления.

2. Порядок типа 1:3 в октаэдрической подрешетке, возникающий при $T < 1020$ К в феррите лития $\text{Fe}^{3+}[\text{Li}_{0,5}^{1+}\text{Fe}_{1,5}^{3+}]\text{O}_4$.

3. Порядок типа 1:5 в октаэдрической подрешетке, возможный у $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. В результате упорядочения катионных вакансий и ионов образуется решетка $\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}_{5/3}^{3+}\text{V}_{1/3}]\text{O}_4$ с соотношением осей $c : a = 3$.

4. Порядок типа 1:1 в тетраэдрической подрешетке, реализуемый в феррохромите лития $\text{Li}_{0,5}^{1+}\text{Fe}^{3+}[\text{Cr}_2]\text{O}_4$.

Скорость образования сверхструктуры у феррита лития сильно зависит от его химической предыстории и нестехиометрии по кислороду. Первое свидетельствует об активном влиянии дислокаций, а второе — о влиянии природы доминирующих точечных дефектов.

Твердофазные превращения, связанные с ориентационным разупорядочением, обычно протекают быстро, тогда как превращения, обусловленные позиционным разупорядочением или упоря-

Таблица 5.3

Классификация полиморфных превращений по Бюргеру

Вид превращения	Скорость превращения
Изменения в первой координационной сфере:	
деформационное	высокая
реконструктивное	низкая
Изменения во второй координационной сфере:	
со смещением	высокая
реконструктивное	низкая
Разупорядочение:	
с вращением	высокая
с замещением	низкая
Изменение типа связи	низкая

дочением и осуществляемые благодаря диффузии атомов или ионов, имеют сравнительно низкую скорость.

Превращения с изменением химической связи. Этот тип превращений выделен в самостоятельную группу, поскольку они сопровождаются не только кристаллографическими изменениями, но и существенным изменением состояния электронных систем. Примером может служить переход алмаза с чисто ковалентной связью атомов в графит, имеющий значительную долю металлической связи. Белое олово (металлическая форма) при охлаждении способно переходить в серое олово с ковалентной структурой. Как правило, твердофазные превращения с изменением химической связи совершаются очень медленно, но известны и исключения (селен).

Представленная выше классификация полиморфных превращений (табл. 5.3) достаточно условна, так как в реальных твердых телах изменения координационных соотношений, степени упорядочения и характера химической связи происходят одновременно.

Более того, классификация Бюргера не дает представления об истинном механизме твердофазного превращения. Чаще всего превращение кристаллической решетки с изменением вторичной координации совершается так, что в различных частях матричной решетки образуются зародыши новой фазы, способной к росту.

На рис. 5.33 показаны отдельные стадии превращения в двухмерной модели.

Процесс начинается с появления зародышей *a*, которые растут, образуя отдельные области новой фазы *b*, последняя формируется так, чтобы сохранить предпочтительные направления связей, характерные для матрицы *в*.

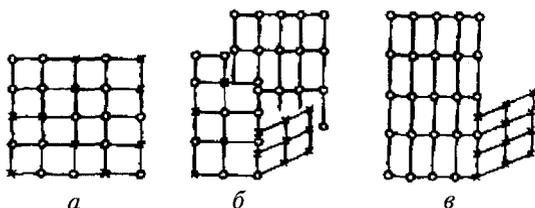


Рис.5.33. Схема ступенчатого превращения в двухмерном изображении

Характер структурных изменений при полиморфных превращениях подчиняется принципу ориентационного и размерного соответствия: фазовое превращение на поверхности твердого тела протекает в направлении образования новой кристаллической решетки, находящейся в ориентационном и размерном соответствии с кристаллической решеткой исходной поверхности, если энергия деформации двухмерной решетки новой фазы (E) меньше работы образования ее трехмерного зародыша (A), т.е. $E < A$. В противном случае, когда $E > A$, процесс идет независимо от структуры исходной фазы.

5.4.2. Превращения первого и второго рода

Феноменологическое описание фазовых переходов позволяет классифицировать переходы по характеру изменений термодинамических свойств в точке превращения. Превращение считается переходом первого порядка, если при его осуществлении энергия Гиббса как функция параметров состояния (p, V, T) непрерывна, а ее первые производные, к примеру $(\partial G/\partial T)_p$, претерпевают разрыв. Поскольку по определению

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V, \quad \left[\frac{\partial(G/T)}{\partial(1/T)}\right]_p = H,$$

то в точке превращения энтропия, энтальпия и объем изменяются скачком. Твердофазные превращения с изменением типа химической связи или координации атомов, являются превращениями первого рода.

Согласно той же классификации, переход второго порядка характеризуется непрерывным изменением энергии Гиббса и ее первых производных по параметрам состояния, тогда как вторые производные претерпевают разрыв. Следовательно, превращение второго рода характеризуется непрерывным изменением энтропии, объема и энтальпии, но скачкообразным изменением теплоемкост-

ти, сжимаемости и коэффициента термического расширения в точке превращения. Это следует непосредственно из соотношений:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = -\frac{c_p}{T}, \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\beta V p,$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{\partial(G/T)}{\partial(1/T)} \right]_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = c_p.$$

Примерами переходов второго рода являются процессы упорядочения и разупорядочения в сплавах, появление ферромагнетизма или антиферромагнетизма, переход в сегнетоэлектрическое или сверхпроводящее состояние.

Аналогичным образом определяют переходы третьего и более высоких порядков. Однако такие переходы трудно обнаружить экспериментально из-за отсутствия очень точных измерений теплоемкостей как функции температуры. Есть предположения, что переходы третьего рода реализуются в некоторых твердых электролитах с канальной структурой, у которых в точке превращения анионная подрешетка полностью, а катионная в значительной степени остаются без изменений.

Согласно второму закону термодинамики, для любого процесса изменение энергии Гиббса $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Так как в точке превращения равновесно сосуществуют обе модификации твердого тела, то $\Delta G = 0$, $\Delta H_{\text{пр}} - T_{\text{пр}}\Delta S_{\text{пр}} = 0$. Следовательно, изменение энтропии в точке превращения

$$\Delta S_{\text{пр}} = \Delta H_{\text{пр}}/T_{\text{пр}},$$

где $\Delta H_{\text{пр}}$ — изменение энергии в точке превращения; $T_{\text{пр}}$ — температура превращения.

С позиций теории фазовых переходов большой интерес представляют процессы, обуславливающие возникновение высокой ионной проводимости в кристаллах различных химических соединений. В некоторых случаях этот переход совершается по мере повышения температуры постепенно, в других — скачком в результате фазового превращения.

Плавный переход в суперионное состояние характерен для твердых тел, дефектная структура которых обусловлена введением примесей (например, у двуоксида циркония, стабилизированного СаО) или нестехиометрией (полиалюминат натрия $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ со структурой β -глинозема).

Скачкообразное возникновение суперионного состояния характерно для соединений строго стехиометрического состава или с малым отклонением от такового. Скачкообразный переход имеет место, если ему сопутствует возникновение структуры, обеспечивающей аномально быструю трехмерную диффузию катионов. У твердых тел с двухмерной быстрой диффузией (слоистые структуры) скачкообразные переходы в высокопроводящие состояния редки, а у кристаллов с одномерной быстрой диффузией катионов (туннельные структуры с непересекающимися каналами) такие переходы совсем отсутствуют. Эта корреляция между механизмом появления и характером быстрой диффузии обусловлена количественными различиями в степени разупорядочения высокосимметричных решеток, слоистых кристаллов и канальных структур.

Хорошо известно, что в солеобразных твердых электролитах скачкообразное превращение в высокопроводящие фазы сопровождается резким увеличением энтропии, которое сопоставимо с изменением энтропии при плавлении кристалла, а в ряде случаев превосходит его. Например, для Li_2SO_4 переход в высокопроводящую модификацию при 850 К сопровождается скачкообразным увеличением энтропии $\Delta S = 31,9$ Дж/(моль·К), тогда как плавлению Li_2SO_4 при 1130 К соответствуют $\Delta S = 7,1$ Дж/(моль·К). Резкое изменение энтропии связывают с разупорядочением одной из подрешеток кристалла. Природа этого разупорядочения однозначно пока не установлена. Наиболее популярна концепция «квазижидкого» состояния, обеспечивающего высокую подвижность ионов в одной из подрешеток кристалла. Однако наличие жесткого каркаса, создаваемого другими ионами, сильно влияет на поведение подвижных частиц, делая их взаимосвязанными. Кооперативный механизм диффузии в суперионных проводниках хорошо описывается и в рамках доменных моделей.

В ряду сульфатов одновалентных металлов изменение энтропии при превращении по мере увеличения размера катионов стремится к нулю. Это позволяет выделить (например, у Cs_2SO_4) практически в чистом виде один из двух компонентов совмещенного перехода, а именно переход второго рода за счет смещения характеристик перехода первого рода из точки β — α -превращения в точку плавления. Таким образом, скачкообразный переход твердых тел в суперионное состояние совмещает превращения двух типов, из которых одно (превращение первого рода) отражает процессы разупорядочения катионной подрешетки, а другое (превращение

второго рода) — изменение симметрии анионной подрешетки. Любопытно, что для нестехиометрических кристаллов переходы, связанные с позиционным разупорядочением, смещаются в точку плавления или в точку полиморфного превращения.

5.4.3. Энантиотропные и монотропные превращения

Независимо от характера структурных изменений, сопутствующих твердофазным превращениям, различают два вида превращений: энантиотропные и монотропные. Первые соответствуют обратимым переходам между кристаллическими модификациями одного и того же вещества, а вторые — необратимому превращению одной модификации в другую. Примером монотропных превращений могут служить переходы γ -модификаций оксида алюминия и железа, имеющих высокодефектную структуру, в α -модификацию типа корунда. Разумеется, что монотропные формы всегда метастабильны, и на равновесных диаграммах состояния отсутствуют области, соответствующие этим формам. В состоянии равновесия у обеих модификаций в точке превращения энергия Гиббса одинакова. Предположим, что из компонентов, составляющих кристалл, лишь один достаточно летуч (оксидные, халькогенидные фазы), тогда энергию Гиббса можно охарактеризовать суммарным давлением пара. Если кривые давления пара обеих модификаций пересекают кривую плавления выше точки превращения (рис. 5.34), то осуществляется энантиотропное превращение. Если же кривые давления пара для твердых фаз пересекаются ниже точки превращения, то α -фаза переходит в расплав до того, как достигнута точка превращения. Расплав можно переохладить до точки плавления β -модификации, которая кристаллизуется в первую

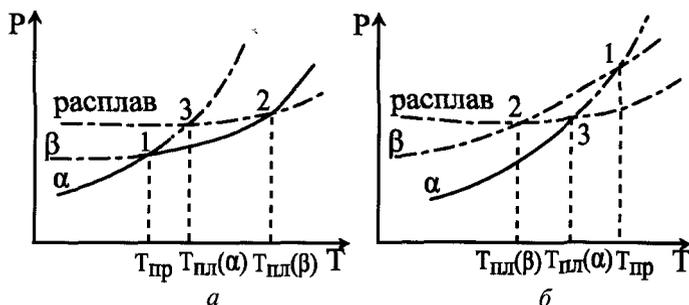


Рис. 5.34. Диаграммы энантиотропного (а) и монотропного (б) превращений

очередь, но постепенно переходит в α -фазу. Ниже приведены примеры моноклопных превращений.

Вещество	CaCO ₃	TiO	P
Моноклопное превращение	араконит (ромбический) → кальцит (ромбодрический) (673 K)	брукит (ромбодрический) → рутил (тетрагональный) (623 K)	белый → черный

Как и следовало ожидать, температура моноклопных превращений не является константой и зависит от способа получения метастабильных модификаций и обусловленных им способов получения дефектов предыстории, включая примеси.

5.4.4. Мартенситовые превращения

Особую группу превращений, характерных более всего для металлов и сплавов, составляют мартенситовые превращения. Характерная особенность этих превращений состоит в том, что они необратимы в строго термодинамическом смысле, хотя и обратимы в структурном отношении. Если высокотемпературную форму охладить до температуры T_1 , при которой низко- и высокотемпературная формы имеют одинаковую энергию Гиббса, то превращения не произойдет. Вещество необходимо охладить до температуры начала мартенситового превращения (T_m), прежде чем появится низкотемпературная форма. Если по достижении T_m охлаждение прекратить, то дальнейшего превращения не происходит. При последующем понижении температуры образуется все большее количество низкотемпературной модификации. Наконец, достигается такая температура T_2 ($T_2 < T_m < T_1$), при которой превращение завершается полностью. При нагревании низкотемпературная форма может совершить обратный переход, но со значительным температурным гистерезисом.

Мартенситовые превращения иногда называют бездиффузионными, так как они осуществляются путем сдвига одной или нескольких атомных плоскостей на сравнительно короткие расстояния, меньшие, чем межатомные. Поэтому эти превращения не удастся предотвратить закалкой, чтобы получить высокотемпературную форму в метастабильном состоянии.

Мартенситовое превращение не распространяется на весь кристалл одновременно, а затрагивает лишь небольшие участки в определенной последовательности. Эти участки в виде пластинчатых выделений можно наблюдать под микроскопом. Напомним, что при температуре T_1 , когда энергия Гиббса низкотемпературной и высокотемпературной форм, взятых в чистом виде, одинакова, равновесия между обеими формами не достигается. Следовательно, необходимо принять в расчет другие энергетические источники превращения. При охлаждении кристалла энергия ΔG , соответствующая разности температур $T_1 - T_m$, должна быть равна тому критическому значению, которое необходимо для начала превращения при температуре T_m . Условие появления низкотемпературной формы можно выразить уравнением

$$\Delta G + \Delta G' = 0,$$

где $\Delta G'$ представляет собой энергию деформации или напряжений, обусловленных образованием новых поверхностей во время превращения. Очевидно, что $\Delta G'$ растет по мере протекания превращения, иначе переход в низкотемпературную форму завершился бы при температуре T_m .

Мартенсит закаленной стали, являющийся продуктом бездиффузионного превращения аустенита, сам по себе термодинамически неустойчив. При температурах, обеспечивающих достаточную диффузионную подвижность атомов, в нем протекают сложные химические превращения, ведущие в конечном итоге к выделению карбидов или интерметаллидов. Эти превращения включают упорядочение атомов углерода по междоузлиям в различных типах, образование ассоциатов и сегрегацию атомов углерода на дефектах кристаллической решетки мартенсита.

Мартенситовые превращения характерны не только для металлов и сплавов с объемноцентрированной кубической (ОЦК) решеткой. Интересно сопоставить поведение металлов с мартенситовым превращением и твердых электролитов с дискретным переходом в высокопроводящее состояние на основе представлений об образовании микродоменов. В металлах с ОЦК решеткой микродомены новой фазы как предвестники мартенситового превращения появляются при температурах, близких к температуре Дебая θ , в период эластичного размягчения решетки. Упорядочение этих микродоменов при $T_m \approx 0,1$ ведет к собственно мартенситовому превращению. Следовательно, образование микродоменов вызвано стремлением кристалла стабилизировать размягченную решетку по отношению к вибрационному разрушению. Аналогич-

ным образом в нестехиометрических оксидных фазах микродомены образуются в силу стремления системы к локальной стехиометрии, выгодной по энергетическим соображениям.

В обоих случаях характер изменений при охлаждении кристаллов от высоких температур, при которых домены отсутствуют, можно представить следующим образом: по мере понижения температуры при некотором значении $T = T_2$ достигается состояние, когда микродомены зарождаются в результате превращения первого порядка. Если матрица, в которой это произошло, достаточно пластична, то процесс превращения тормозится упругим взаимодействием между ядрами; при дальнейшем понижении температуры зародыши медленно растут (аномально высокая теплоемкость) до тех пор, пока при $T = T_1$ весь образец не превратится в низкотемпературную фазу. Переход при температуре T_2 иногда называют предвестником перехода при температуре T_1 . Поскольку матрица непрерывна, а домены изолированы друг от друга, переход T_1 считают более фундаментальным.

Обратимся к экспериментальным данным, характеризующим превращения в твердых электролитах. На кривой $c_p = f(T)$ для стехиометрического кристалла AgI обнаружено два превращения: $T_1 = T_\alpha = 423$ К и $T_2 = 703$ К. У нестехиометрического кристалла иодида серебра высокотемпературное превращение отсутствует, как и значительное увеличение теплоемкости, характерное для стехиометрического образца в интервале температур от T_1 до T_2 .

Вместе с тем низкотемпературное превращение ($T_1 = T_\alpha = 423$ К) практически одинаково у обоих образцов (т.е. ΔH_α и ΔS_α слабо зависят от стехиометрии иодида серебра).

Структурные изменения при охлаждении кристаллов, подобных AgI, происходят следующим образом: при $T = T_2$ образуются микродомены упорядоченных фаз, а в интервале $T_\alpha < T < T_2$ кристалл представляет собой когерентную смесь матрицы высокотемпературной фазы с объемом V_B , микродоменов (V_M) и доменных стенок (V_D), причем $V_D \ll V_B + V_M$. По мере понижения температуры величина V_M увеличивается, V_B падает, в точке T_α когерентная структура исчезает, а домены сливаются, образуя единую β -фазу. Присутствие микродоменов, неоднородно зарождающихся в решетке на дефектах, приводит к термическому гистерезису, характерному для всех мартенситовых превращений.

До сих пор мы предполагали, что в интервале температур $T_\alpha \ll T < T_2$ матрица, включая поверхность, имеет разупорядоченную структуру, а микродомены с упорядоченными катионами изолированы друг от друга матрицей. В этом случае образец имеет

высокую ионную проводимость во всем интервале температур от T_α до T_2 . Однако возможна и обратная ситуация, когда при температуре $T_2 < T_\alpha$ образуются микродомены разупорядоченной фазы. Будучи изолированными, они не влияют заметно на проводимость вплоть до температуры T_α , при которой образуется непрерывная разупорядоченная фаза.

5.4.5. Инициирование и предотвращение фазовых превращений без изменения состава

Для решения материаловедческих задач крайне важно найти пути контролируемого воздействия, позволяющие инициировать или, напротив, тормозить и даже предотвращать полиморфные превращения. Это можно сделать различными способами, включая изменение температуры, давления, введение примесей, облучение, механическое или ударное воздействие.

Температурные воздействия. Влияние нагрева или охлаждения на скорость твердофазных превращений, как уже отмечалось выше, существенно зависит от механизма самих превращений. Высокотемпературное состояние сравнительно легко фиксируется путем закалки, если переход в низкотемпературную форму совершается реконструкционным изменением решетки, позиционным упорядочением или изменением типа химической связи. Вместе с тем, практически невозможно при нормальном давлении предотвратить закалкой мартенситовые превращения или процессы ориентационного упорядочения. Например, никому не удавалось пока закалить обуславливающую суперионное состояние высокотемпературную фазу солеобразных твердых электролитов типа Li_2SO_4 . Известные возможности в этом смысле открывает сверхбыстрое ($2 \cdot 10^4$ К/с) охлаждение, основанное на катапультировании микрообъемов расплавов на поверхность быстро вращающегося металлического барабана, охлаждаемую жидким азотом. Применение этого метода к металлическим системам позволило, варьируя скорость охлаждения, получить метастабильные кристаллические модификации и аморфные сплавы фиксированного состава.

При умеренном понижении температуры переход в состояние с самой низкой энергией Гиббса осуществляется часто через промежуточные состояния, отвечающие более высокой энергии. Явление образования формы с наибольшей энергией Гиббса с последующим ступенчатым переходом системы через нестабильные промежуточные формы в устойчивое состояние получило назва-

ние ступенчатых переходов Оствальда. Наибольшую вероятность образования имеет не та фаза, которая соответствует минимальной энергии Гиббса, а фаза, зародыши которой образуются, преодолевая самый низкий энергетический барьер. Достаточно вспомнить многообразие твердофазных превращений при охлаждении расплавленных серы или селена.

При понижении температуры скорость твердофазных процессов, контролируемых диффузией, резко уменьшается, делая невозможным достижение равновесных состояний. Например, в феррите магния $MgFe_2O_4$ при высокой температуре ($T > 1700$ К) распределение ионов Mg^{2+} и Fe^{3+} между тетраэдрическими и октаэдрическими позициями близко к беспорядочному. При понижении температуры ионы Mg^{2+} , обмениваясь позициями с ионами Fe^{3+} , переходят в октаэдрическую подрешетку и образуют структуру, близкую обращенной шпинели. Однако полностью обращенную шпинель $Fe^+[MgFe^{3+}]O_4$ получить не удастся. Достижимое реально при медленном охлаждении распределение катионов отвечает некоторой эффективной температуре, ниже которой подвижность ионов и дефектов решетки крайне низка. Вместе с тем, в условиях эксплуатации ферритовых элементов под влиянием магнитных, электрических полей или знакопеременных термоциклов происходят процессы старения, обусловленные неравновесным состоянием твердых фаз и ведущие к изменению магнитных параметров.

Влияние давления. Изменение давления Δp влияет на твердофазные превращения двояко, оказывая термодинамический или кинетический эффект. Увеличение давления в равновесных условиях смещает температуру полиморфного превращения в соответствии с уравнением Клаузиуса—Клапейрона

$$\Delta T = (T \Delta V / \Delta H) \Delta p,$$

где ΔV — разность мольных объемов равновесных кристаллических модификаций; ΔH — энтальпия превращения. Очевидно, что направление смещения температуры превращения определяется знаками энтальпии превращения и изменения мольного объема.

Например, известно, что у Li_2SO_4 мольный объем низкотемпературной (моноклинной) модификации составляет $8,54 \cdot 10^{-6}$ м³/моль, а мольный объем высокотемпературной (кубической) модификации равен $8,84 \cdot 10^{-6}$ м³/моль. Так как энтальпия превращения моноклинной модификации в кубическую положительна, то из уравнения Клаузиуса—Клапейрона следует, что с увеличением давления ($\Delta p > 0$) температура превращения возрастает ($\Delta T > 0$), т.е.

повышение давления способствует уменьшению температурной области стабильности высокопроводящей кубической фазы Li_2SO_4 .

Указанный вывод относится лишь к равновесным состояниям системы. Наиболее обычна ситуация, когда после достижения равновесия при повышенной температуре и давлении последнее снижается до нормального с одновременным охлаждением. При этом в системе происходят различные изменения, в ряде случаев далекие от равновесных.

При обсуждении кинетического эффекта давления вводится понятие об активационном объеме, представляющем собой разность между исходным молярным объемом вещества и его объемом в активированном состоянии во время протекания превращений. Как правило, активационный объем положителен, так как превращение не может происходить без некоторого расширения решетки из-за разрыва химической связи. Поэтому увеличение давления должно уменьшать скорость превращений, благоприятствуя образованию метастабильных состояний.

К этому следует добавить, что механическое давление при достаточно высоких температурах ведет к аннигиляции дефектов типа вакансий и внедренных атомов, дислокаций и межкристаллитных границ. Это в свою очередь влияет на структурно-чувствительные превращения.

Учитывая, что переход твердых электролитов из суперионного состояния в обычное во многом сходен с мартенситовым превращением, можно ожидать, что обработка высокотемпературных модификаций солей типа Li_2SO_4 под давлением даст возможность получить их в метастабильном состоянии.

У тройных оксидов и халькогенидов обусловленные давлением превращения при низких температурах могут привести к возникновению разупорядоченных фаз высокого давления. Например, если структура исходных упорядоченных соединений ABO_2 и ABS_2 изменяется при комнатной температуре под давлением, то кристаллическая структура фазы высокого давления теряет упорядоченное распределение атомов в катионной подрешетке. Использование более высоких температур и давлений может привести к возникновению упорядоченной структуры высокого давления.

В случае обратимых переходов этот эффект может привести к тому, что после уменьшения давления вещество, подвергнутое действию высокого давления, не вернется к исходной структуре. Предположим, что соединение AB , имеющее при нормальном давлении структуру типа вюрцита, под давлением испытывает поли-

морфное превращение, переходя в решетку типа NaCl. Приложение давления ведет к изменению числа ближайших соседей у атомов А от 4 до 6. Упаковка слоев из булышних атомов В также изменяется от гексагональной последовательности, характерной для решетки типа вюрцита, к кубической, характерной для NaCl. После понижения давления координационное число атомов А снова возвращается к 4, но недостаточная подвижность атомов В может привести к образованию структур типа цинковой обманки или по крайней мере к большой концентрации ошибок в последовательности упаковки слоев. Подобный эффект действительно обнаружен. Так, для германия и кремния понижение давления при комнатной температуре (ниже давлений, при которых устойчива фаза высокого давления) приводит к появлению совершенно новой кристаллической структуры с плотностью, промежуточной между плотностями нормальной фазы и фазы высокого давления.

Влияние примесей. Эффект воздействия примесей на твердофазные превращения нельзя предвидеть априори, учитывая многообразие изменений матрицы, связанных с введением примесей и обусловленных природой примеси и ее концентрацией. Введение примесей в бездефектный чистый кристалл способствует образованию зародышей новой фазы и облегчает фазовый переход метастабильной матрицы. Следовательно, в присутствии загрязнений способность к сохранению метастабильного состояния уменьшается по сравнению с очень чистым кристаллом.

Введение микрокомпонентов в химически сложные кристаллы или кристаллы, уже содержащие дефекты различного рода, может привести к противоположным эффектам. Хорошо известно, что белое олово при температуре ниже 286,2 К находится в метастабильном состоянии, которое стабилизируется при введении добавок Ag, Pb, Bi, Sb, Au. Напротив, добавки Cu, Mn, Zn, Al ускоряют процесс превращения белого олова в серое.

Переход метастабильной γ -модификации оксида железа в гематит также крайне чувствителен к присутствию микропримесей, одни из которых (MnO, CoO, NiO) стабилизируют дефектную структуру шпинелей, присущую γ -Fe₂O₃, а другие (Cr₂O₃) дестабилизируют ее.

Влияние нетепловых форм энергии. В качестве таких форм воздействия могут выступать бомбардировка частицами с большой энергией (например, нейтронами), механохимическая, ультразвуковая или микроволновая (СВЧ) обработка. Во всех случаях изменения, вызываемые нетепловыми формами энергии, являются неравновесными и сводятся к появлению точечных дефектов и их

ассоциатов, возникновению протяженных дефектов, или позиционному разупорядочению. Нередко облучение твердых тел приводит к полиморфным превращениям, аморфизации и даже полному разрушению решетки. Например, нейтронное облучение двуоксида циркония способствует превращению тетрагональной модификации, стабильной при нормальных условиях, в кубическую, а облучение двуоксида титана — переходу брустита в аморфное состояние.

КИНЕТИКА ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ

Мы видели, как времени рука
Срывает все, во что рядится время,
Как сносят башню гордую века
И рушит медь тысячелетий бремя...

В. Шекспир

6.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ КИНЕТИКИ ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ

6.1.1. Особенности кинетики реакций с участием твердых фаз

Для практических целей недостаточно знать, что твердофазная реакция принципиально возможна, поскольку сопутствующее ей изменение энергии Гиббса системы отрицательно. Необходимо также знать, что эта реакция действительно развивается во времени, от каких факторов зависит ее скорость и что надо сделать, чтобы завершить реакцию в определенный период времени. На эти вопросы призвана ответить химическая кинетика, изучающая количественные закономерности развития реакций во времени.

Кинетическое исследование обычно включает два этапа:

- 1) экспериментальное определение степени или скорости превращения в зависимости от условий осуществления реакции и математическое описание найденной зависимости;
- 2) оценку кинетических параметров реакции и их интерпретацию в соответствии с природой происходящих процессов.

Как уже отмечалось ранее, характерной особенностью твердофазных реакций является локализация реакционной зоны на поверхности раздела фаз реагентов. Общая поверхность и толщина реакционной зоны могут быть различны и зависят как от природы исследуемого процесса, так и условий его осуществления. Тенденция реагентов к взаимному растворению (например, в смеси оксидов $\text{NiO} + \text{Al}_2\text{O}_3$) способствует расширению реакционной

зоны, а изменение степени смещения реагентов изменяет протяженность реакционной зоны на много порядков. Последнее может быть достигнуто, если реакционную смесь или ее прекурсор получают не механическим смешением, а химическими методами, включая соосаждение или кристаллизацию солевых твердых растворов.

Большинство твердофазных реакций протекает в несколько элементарных стадий, причем в зависимости от условий осуществления реакции соотношение между этими стадиями изменяется. Так, на начальных этапах синтез BaMoO_4 из смеси порошкообразных реагентов BaCO_3 и MoO_3 лимитируется актами собственно химического взаимодействия, происходящего в местах контакта исходных фаз и в местах контакта, обеспечиваемого адсорбцией паров MoO_3 . После образования непрерывного слоя продукта взаимодействие переходит в диффузионный режим и лимитируется движением ионов через слой продукта.

Для количественной характеристики гетерофазных процессов, к числу которых относятся и твердофазные реакции, вводят понятие степени превращения:

$$\alpha_i = N_i / N_{i, \text{исх}}, \quad (6.1)$$

где $N_{i, \text{исх}}$ и N_i — число молей i -го реагента соответственно в исходной системе и к моменту времени τ , прошедшему от начала взаимодействия.

Понятие степени превращения существенно отличается от понятия концентрации. Если концентрация при фиксированных давлении и температуре однозначно характеризует систему, то степень превращения не является однозначной характеристикой гетерофазной системы даже при фиксированных параметрах состояния. Действительно, одна и та же степень превращения может быть реализована в разнообразных системах одинакового состава, отличающихся структурой реакционной зоны, в которой первоначально возникает, а в дальнейшем накапливается продукт реакции.

Можно ожидать, что сложный характер твердофазного взаимодействия должен отражаться на кинетических кривых $\alpha = f(\tau)$ и $d\alpha/d\tau = f(\alpha)$. На рис. 6.1 представлены кинетические кривые, характерные для многих реакций с участием хотя бы одного твердофазного реагента или продукта. В начале реакции (рис. 6.1, *a*) ее скорость мала (индукционный период), затем резко возрастает (период роста скорости), проходит через максимум k и далее снижается до нуля. Соответствующая зависимость $\alpha = f(\tau)$ изображается

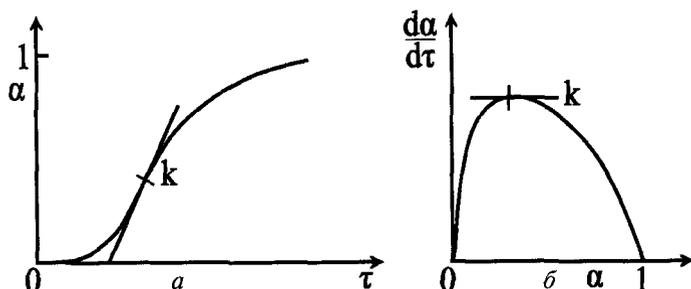


Рис. 6.1 Кинетические кривые: а) степень твердофазного превращения как функция времени; б) скорость твердофазного превращения как функция степени превращения

S-образной, или сигмоидной кривой. Разумеется, что форма кинетической кривой связана с характером процессов, составляющих твердофазную реакцию. Индукционный период характеризует стартовые изменения системы (переориентация частиц за счет сглаживания их поверхности, испарение и конденсация легколетучего компонента, искажение решетки, диффузия вдоль поверхности и дислокаций), следствием которых является не накопление продукта, а создание хорошего контакта между реагентами, т.е. увеличение размеров реакционной зоны. Чтобы установить конкретно, вклад какого из перечисленных процессов в увеличение контактов доминирует, нужно наряду со скоростью и степенью превращения изучить скорость усадки порошкообразных прессовок и интенсивность взаимной диффузии.

Период быстрого увеличения скорости реакции, по-видимому, связан с образованием и ростом ядер продукта в реакционной зоне. Этот процесс в ряде случаев может быть более сложным и включать взаимное растворение реагентов с последующим распадом твердого раствора и образованием в результате распада зародышей продукта. Скорость реакции, достигнув максимума, начинает снижаться, когда растущие зародыши продукта сливаются, образуя сплошной слой, который постепенно смещается в глубь реагирующих частиц.

Следует отметить, что сигмоидный характер кривой степени превращения $\alpha = f(\tau)$ проявляется не во всех случаях. При осуществлении реакций типа $T_{(1)} + T_{(2)} = T_{(3)}$ в порошкообразных смесях, особенно с участием активных реагентов, на кривых $\alpha = f(\tau)$ часто не наблюдают первых двух участков, отвечающих индукционному периоду и периоду роста скорости реакции. В качестве примера на рис. 6.2 представлены кинетические кривые взаимодействия

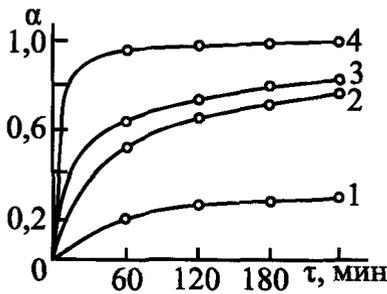


Рис.6.2. Степень превращения в системе $ZnO + Fe_2O_3 = ZnFe_2O_4$ в атмосфере кислорода как функция времени при: 1 — 750; 2 — 800; 3 — 850; 4 — 900°C

оксидов цинка и железа при различных температурах. Максимальная скорость превращения, характеризуемая тангенсом угла наклона кривой $\alpha = f(\tau)$, наблюдается уже в начальный момент времени; при дальнейшей изотермической выдержке скорость реакции монотонно падает.

6.1.2. Методы изучения кинетики твердофазных реакций

Чтобы экспериментально оценить степень превращения в результате протекания твердофазных реакций используют различные непрерывные и периодические методы.

Из непрерывных методов наибольшее распространение получил метод термогравиметрического анализа (ТГА), основанный на измерении изменения массы реакционной смеси как функции времени в изотермических и неизотермических условиях. Метод ТГА можно применить, естественно, лишь к ограниченному числу твердофазных реакций, протекание которых сопровождается заметным изменением массы. Из рассматриваемых здесь типов реакций к ним принадлежит лишь один

$T_{(1)} + T_{(2)} = T_{(3)} + T_{(4)}$ или обратный ему процесс.

Термогравиметрический анализ в неизотермических условиях с постоянной скоростью изменения температуры обычно выполняют на приборе, автоматически дифференцирующем термогравиметрическую кривую и записывающем ее совместно с кривой изменения температуры и дифференциальной термографической кривой (рис.6.3). Дифференциальная кривая изменения массы характеризует скорость изменения массы системы.

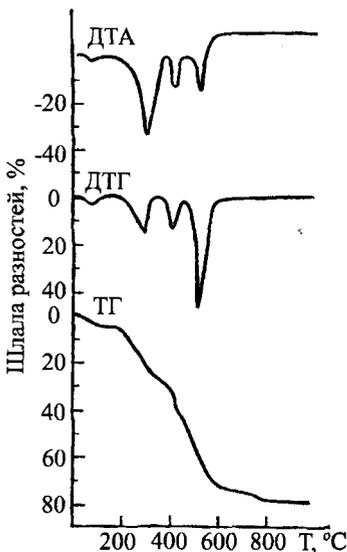
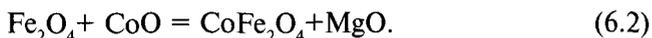


Рис.6.3. Кривые ДТА, ДТГ и ТГ разложения основного карбоната магния

Для изучения кинетики реакций типа $T_{(1)} + T_{(2)} = T_{(3)} + T_{(4)}$ или $T_{(1)} + T_{(2)} = T_{(3)}$ определенный интерес представляет метод измерения проводимости на постоянном токе. Этот метод применим, когда один из реагентов обладает высокой проводимостью.

Среди периодических методов наиболее универсальным является количественный рентгенофазовый анализ, основанный на сопоставлении интегральной интенсивности рентгеновских излучений реакционной смеси и внутреннего эталона.

Метод количественного рентгенофазового анализа может быть использован для изучения кинетики практически любых твердофазных реакций, в том числе и таких, протекание которых не связано с возникновением новых фаз. Рассмотрим реакцию



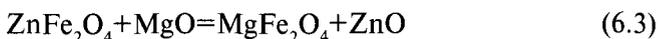
Исходные шпинельная и моноксидная фазы по мере протекания реакций изменяют состав, обогащаясь соответственно кобальтом (продукт $\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$) и магнием ($\text{Co}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}$). Сопоставление постоянных решеток шпинельной и оксидной фаз реакционной смеси на любой стадии взаимодействия с постоянными решетки твердых растворов известного состава позволяет оценить степень превращения по реакции (6.2).

Более ограниченное применение имеет магнитный анализ, основанный на измерении намагниченности насыщения или точек Кюри реакционной смеси. Этот метод эффективен, если магнитное состояние продукта реакции резко отличается от магнитного состояния реагентов (например, в реакциях ферритообразования, в результате которых парамагнитные реагенты превращаются в ферромагнитный продукт). Намагниченность насыщения обычно измеряют при комнатной температуре методом Саксмита, основанным на измерении силы, действующей на вещество в неоднородном магнитном поле:

$$F = \mu m \frac{\partial H}{\partial x},$$

где μ — магнитный момент единицы массы образца; m — масса образца; $\partial H/\partial x$ — градиент напряженности магнитного поля.

Измерения проводят в магнитных полях с напряженностью $\approx 10^3$ А/м. Выход продукта оценивают сопоставлением силы, действующей на реакционную смесь, с силой, действующей на чистый ферромагнитный продукт реакции. Например, для реакции обмена



степень превращения можно оценивать количественно как по величине намагниченности насыщения, так и по точке Кюри, положение которой сильно изменяется в зависимости от состава твердого раствора.

6.1.3. Некоторые замечания к постановке кинетических экспериментов

Учитывая, что скорость реакций в порошкообразных смесях зависит от многих факторов, включая и химическую, и термическую предысторию реагентов, размер, форму и степень смешения разнородных частиц, характер их механической обработки при помоле, степень уплотнения реакционной смеси и состав газовой фазы, необходимо корректно поставить кинетическое исследование. Так, для выяснения влияния химической природы системы на кинетику взаимодействия желательнее устранить влияние побочных факторов, используя в качестве исходного состояния максимально гомогенную механическую смесь монодисперсных частиц с правильной формой.

Но как приготовить смесь с достаточно большими и строго фиксированными размерами реакционной зоны? Как уже отмечалось выше, это можно сделать, применяя химическое соосаждение, кристаллизацию солевых твердых растворов в равновесных условиях или криохимический синтез. Эффективность применения того или иного метода зависит от химической природы системы. Наиболее универсален криохимический синтез, простейший вариант которого сводится к следующему. Раствор соли, содержащий один из реагентов, превращают в поток монодисперсных капель, направляя последний в хладагент (например, жидкий азот); капли быстро замораживаются, затем сублимируют воду, а солевые гранулы после сублимации подвергают термообработке — разложению, гидролизу или восстановлению (лучше в условиях виброоживления). В результате образуется порошкообразный реагент с определенной предысторией и строго контролируемыми размерами кристаллитов. Аналогичным образом получают другие реагенты, смешиваемые с первым механически. Длительные помолы, особенно в присутствии жидкостей, в этом случае нежелательны, так как могут привести к механохимическим изменениям системы, существенно влияющим на скорость твердофазной реакции.

Если перед экспериментатором поставлена цель изучить кинетику взаимодействия между готовыми порошкообразными реагентами, то способ приготовления реакционной смеси также имеет

принципиальное значение: реагенты следует смешать максимально гомогенно, не разрушая структуры их частиц и не вызывая дополнительных механических напряжений и активации поверхности. Иногда исходную реакционную смесь подвергают прессованию, что в ряде случаев интенсифицирует реакцию и одновременно затрудняет интерпретацию кинетических данных.

В настоящее время используют два способа постановки кинетических экспериментов: в изотермических и в политермических условиях. Каждый из них имеет свои достоинства и недостатки. В первом случае смесь реагентов быстро вносят в печь, предварительно нагретую до температуры изотермической выдержки, но из-за низкой теплопроводности реакционной смеси твердофазный процесс начинается раньше, чем достигается $T_{из}$ во всем объеме образца. Это создает неопределенности с отсчетом времени, который в принципе можно начать: 1) с момента введения образца в зону изотермической температуры τ_0 ; 2) с момента достижения образцом температуры эксперимента $\tau_{из}$; 3) с некоторого момента $\tau'_{из} = \tau_{из} - \tau_{эф}$, где $\tau_{эф}$ — эффективная продолжительность изотермической выдержки, эквивалентная по выходу продукта реакции начальному политермическому прогреву образца от τ_0 до $\tau_{из}$. Очевидно, что

$$\tau'_{эф} = \int_{\tau_0}^{\tau_{из}} \frac{k_{\tau}}{k_{из}} d\tau.$$

Как будет показано в дальнейшем, кинетические уравнения твердофазных реакций можно условно разделить на две группы:

$$f_1(\alpha) = k \tau \quad (6.4)$$

и

$$f_2(\alpha) = k \ln \tau, \quad (6.5)$$

где α — степень превращения; k — константа скорости реакции.

Введение поправок на неизотермичность процессов делает более корректным использование соответствующих кинетических уравнений. Вместе с тем, чтобы при изотермическом эксперименте не «проскочить» самых начальных стадий взаимодействия, надо свести к минимуму величину $\tau_{из}$. Из теплофизических расчетов и экспериментов следует, что температура изотермической выдержки достигается смесью порошкообразных реагентов в течение 1 мин, если толщина реакционного слоя не превышает 1 мм. И далее, поскольку τ пропорциональна квадрату толщины реакцион-

ного слоя, то при толщине последнего 20 мм (размер тигля) продолжительность прогрева составляет несколько часов. Таким образом, многие кинетические исследования в изотермических условиях, как правило выполненные с большим объемом реакционной смеси, некорректны.

Проведение экспериментов в динамических условиях облегчает теплообмен, а осуществление твердофазной реакции (там, где это возможно) в условиях кипящего или виброкипящего слоя в значительной мере снимает ограничение на объем реакционной смеси.

При изучении кинетики твердофазного взаимодействия в политермических условиях неопределенности, связанные с начальной стадией процесса, устраняются, но возникают трудности, обусловленные необходимостью интегрирования кинетического уравнения при переменных температуре и времени.

6.2. КИНЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ И УРАВНЕНИЯ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

6.2.1. Формальное уравнение кинетики и способы определения его параметров

Непосредственным результатом экспериментов в изотермических условиях является получение кинетической кривой «степень превращения — время», $\alpha=f(\tau)$, которую далеко не всегда можно описать простой функцией. Вместе с тем основную часть кинетической кривой часто удается выразить уравнением типа $\alpha = k \tau^n$ (где n может изменяться в широких пределах, от 0,125 до 22,8 для реально исследованных реакций). Разумеется, что в этом случае значение n нельзя отождествлять с порядком реакции, ибо концентрация реагентов в реакционной смеси не является однозначной функцией времени, а изменяется дискретно в объеме системы.

Математическую обработку кинетических данных можно выполнять двояким способом: 1) чисто формально, с целью найти уравнение, наилучшим образом описывающее эксперимент (параметры уравнения в этом случае не имеют конкретного физического смысла); 2) с использованием кинетических уравнений, основанных на определенных моделях взаимодействия твердых тел (параметры уравнений связаны с природой происходящих процессов).

Начнем с первого подхода и используем формальное уравнение скорости превращения, основанное на применении закона действия масс

$$-\frac{\partial(1-\alpha)}{\partial\tau} = \frac{\partial\alpha}{\partial\tau} = k(1-\alpha)^n, \quad (6.6)$$

где n — показатель степени — величина, формально аналогичная порядку реакций в газах и жидких системах. Значения параметров n и k могут быть найдены интегральными и дифференциальными методами.

Разделяя переменные в уравнении (6.6) и интегрируя в пределах от 0 до τ , находим соотношение

$$\frac{1}{1-n} \left[1 - (1-\alpha)^{1-n} \right] = k\tau. \quad (6.7)$$

Подставляя в уравнение (6.7) экспериментальные значения α и τ , методами подбора ищем такое значение n , при котором величина k постоянна. Можно поступить и иначе. Уравнение (6.7) преобразуют к виду

$$(1-\alpha)^{1-n} = 1 - (1-n)\tau k, \quad (6.8)$$

а функцию, стоящую в левой части уравнения, разлагают в биномиальный ряд

$$(1-\alpha)^{1-n} = 1 - (1-n)\alpha - \frac{n}{2}(1-n)\alpha^2 \dots \quad (6.9)$$

Сравнивая уравнения (6.8) и (6.9), получаем

$$\alpha = k\tau - \frac{n}{2}\alpha^2. \quad (6.10)$$

Поскольку при малых значениях α разность в правой части уравнений (6.10) аппроксимируется приближенно первым членом, то $\alpha^2 = k\alpha\tau$, а уравнение (6.10) можно преобразовать к виду

$$\frac{\tau}{\alpha} = \frac{1}{k} - \frac{n}{2}\tau. \quad (6.11)$$

Уравнение (6.11) позволяет быстро, хотя и приближенно, оценить значения n и k .

Наиболее простой и точный способ определения n основан на использовании соотношения

$$(1-n)\ln(1-\alpha_2) + \ln \frac{[(1-\alpha_1)/(1-\alpha_2)]^{1-n} - 1}{(1-n)k} = \ln(\tau_1 - \tau_2), \quad (6.12)$$

где α_1 и α_2 — степени превращения, соответствующие изотермическим выдержкам τ_1 и τ_2 .

Значение n определяют графически, построив зависимость $\ln(1-\alpha_1)$ от $\ln(\tau_2 - \tau_1)$, которая является линейной при постоянном соотношении $(1-\alpha_1)/(1-\alpha_2)$.

Иногда для оценки величин k и n используют дифференциальный метод, основанный на применении уравнения (6.6) в логарифмической форме

$$\ln \frac{d\alpha}{d\tau} = \ln k + n \ln(1-\alpha). \quad (6.13)$$

Невысокая точность определения скорости превращения $d\alpha/d\tau$ ограничивает возможности дифференциального метода.

Наконец, известный интерес представляет метод оценки k и n , основанный на определении времени полупревращения. Если в уравнении (6.6) (при $n \neq 1$) полагать степень превращения $\alpha = 0,5$, то:

$$k\tau_{0,5} = \frac{2^{n-1} - 1}{n-1}. \quad (6.14)$$

Проводя эксперимент с различной начальной массой реакционной смеси m_0 и m_0' , легко показать, что

$$n = 1 + \ln \frac{(\tau_{0,5})_1}{(\tau_{0,5})_2} \left(\ln \frac{m_0'}{m_0} \right)^{-1}. \quad (6.15)$$

Совокупность уравнений (6.14) и (6.15) дает возможность определить значения n и k из двух опытов с различной массой реакционной смеси, установив экспериментально время полупревращения в каждой из этих смесей.

А теперь перейдем к обсуждению кинетических уравнений, основанных на конкретных физических моделях твердофазного взаимодействия. Эти модели можно разделить на три группы соответственно предположению о природе лимитирующей стадии процесса. Лимитирующей стадией считают: а) объемную диффузию

реагентов через слой продукта реакции (взаимную или одностороннюю); б) взаимодействие исходных компонентов в реакционной зоне на границе раздела фаз; в) образование и рост зародышей новой фазы, являющейся продуктом реакции.

6.2.2. Диффузионные модели

Исследуя процесс взаимодействия плоских пластинок Ag, Cu и Pb с галогенами в изотермических условиях, Тамман установил, что:

$$\partial x / \partial \tau = k_{(6.16)} / x, \quad (6.16)$$

где x — толщина слоя продукта; τ — время; $k_{(6.16)}$ — константа, зависящая от свойств реагентов и условий процесса.

Несколько позже Вагнер, исходя из предположения о существовании локальных термодинамических равновесий в любой точке реакционной зоны, вывел уравнение (6.16) теоретически, показав, что $k_{(6.16)} = kD$ (где D — коэффициент диффузии частиц, лимитирующий процесс).

Интегрируя уравнение (6.16), находим

$$x^2 = 2 kD \tau + C,$$

или с учетом граничного условия ($x=0$ при $\tau = 0$)

$$x^2 = 2 kD \tau = k_p \tau, \quad (6.17)$$

где k_p — константа скорости параболического роста продукта.

Чтобы применить уравнение (6.16) для описания кинетики процессов в порошкообразных системах, Яндер рассмотрел модель, основанную на следующих предпосылках (рис. 6.4).

1. Порошкообразный компонент А состоит из одинаковых по размеру сферических частиц с начальным радиусом R_0 .

2. Компонент В благодаря высокой поверхностной диффузии быстро образует непрерывный слой продукта реакции на поверхности частиц А. Это предположение оправдывается, если

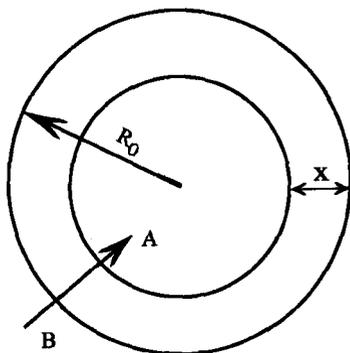


Рис.6.4. Схема твердофазной реакции по Яндеру (R_0 — начальный радиус частиц компонента А; x — толщина слоя продукта)

соотношение R_A/R_B достаточно велико и компонент В присутствует в избытке по сравнению с компонентом А.

3. Твердофазное взаимодействие лимитируется объемной диффузией компонента В через слой продукта к компоненту А (односторонняя диффузия).

4. Продукт реакции не образует твердых растворов с реагентами.

5. Отношение объема продукта к объему прореагировавшего материала близко к единице.

6. Коэффициент диффузии транспортируемых частиц не изменяется во времени, а активность реагентов на границе реакционного слоя остается постоянной.

7. Толщина слоя продукта изменяется во времени по параболическому закону.

В пределах каждой частицы А, не прореагировавшей к моменту τ , объем V выражается уравнением

$$V = \frac{4\pi}{3} (R_0 - x)^3. \quad (6.18)$$

Кроме того, если к моменту τ степень превращения равна α , то

$$V = \frac{4\pi}{3} R_0^3 (1 - \alpha). \quad (6.19)$$

Комбинируя уравнения (6.18) и (6.19), находим соотношение

$$x = R_0 \left(1 - \sqrt[3]{1 - \alpha}\right)$$

которое в совокупности с уравнением (6.17) дает

$$F_{(6.20)}(\alpha) = \left(1 - \sqrt[3]{1 - \alpha}\right)^2 = \frac{2kD\tau}{R_0^2} = k_{Я}\tau. \quad (6.20)$$

Уравнение (6.20) принято называть уравнением Яндера. Применимость последнего проверяется одним из графических методов, изображенных схематически на рис. 6.5. Установлено, что уравнение Яндера удовлетворительно описывает процесс лишь при малых степенях превращения $\alpha \leq 0,2 - 0,4$. На рис. 6.6 схематически поясняется модель, для которой скорость увеличения слоя продукта при односторонней диффузии (В→А) в сферическом зерне выражается уравнением

$$\frac{\partial x}{\partial \tau} = k \frac{R_0}{x(R_0 - x)}.$$

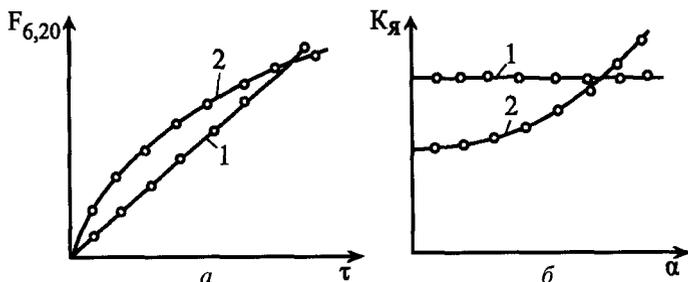


Рис.6.5. Графические способы проверки применимости кинетического уравнения Яндера для обработки экспериментальных данных в координатах $F_{(6,20)}$ (а) (функция Яндера) – продолжительность взаимодействия (а) и константа Яндера – степень превращения (б): 1 – уравнение Яндера применимо; 2 – уравнение Яндера неприменимо

Проинтегрировав это уравнение, получаем выражение

$$F_{(6,21)}(\alpha) = 1 - \frac{2}{3}\alpha - (1-\alpha)^{2/3} = \frac{2k_{(6,21)}}{R_0^2} k_{ГБ}\tau, \quad (6.21)$$

известное в литературе как уравнение Гинстлинга–Броунштейна.

Картер улучшил рассмотренную модель, приняв во внимание, что эквивалентные объемы продуктов реакции и покрываемого реагента различаются. Представленная на рис. 6.7 схема иллюстрирует механизм взаимодействия, предложенный Картером и приводящий к кинетическому уравнению

$$F(\alpha, z) \frac{z}{z-1} - (1-\alpha)^{2/3} \frac{[1+\alpha(z-1)]^{2/3}}{z-1} = \frac{2kD\tau}{R_0^2} = k_{КВ}\tau, \quad (6.22)$$

в котором z % отношение эквивалентных объемов продукта и подаваемого реагента.

Следует отметить, что задача о диффузии составных частей компонентов В в сферическое зерно компонента А была решена также Дюнвальдом и

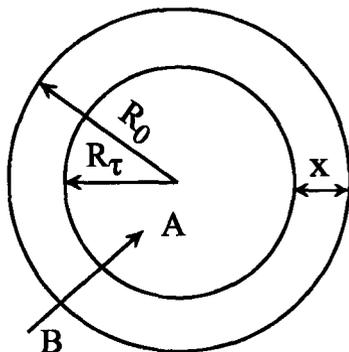


Рис.6.6. Схема твердофазной реакции по Гинстлингу–Броунштейну (R_0 и R_τ – радиус частиц компонента А в начальный момент времени и в момент τ соответственно; x – толщина слоя продукта)

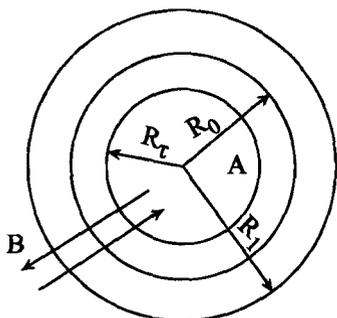


Рис.6.7. Схема твердофазной реакции по Картеру (R_0 — начальный радиус частиц компонента А; R_τ — радиус частиц А, непрореагировавших к моменту τ ; R_1 — радиус частицы, состоящей из непрореагировавшего к моменту τ компонента А и продукта реакции)

Вагнером на основе известного закона Фика для диффузии нестационарного потока вещества из постоянного источника в сферическое тело радиуса R_0 (эта ситуация соответствует взаимодействию с образованием твердых растворов)

$$1 - \alpha = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D \tau}{R_0^2}\right) = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-k\tau), \quad (6.23)$$

где n — целочисленная величина, характеризующая число членов бесконечного ряда, которыми ограничиваются при обработке зависимости $\alpha = f(\tau)$.

В простейшем случае при $n=1$

$$F_{(6.24)}(\alpha) = \ln \frac{6}{\pi^2(1-\alpha)} k_{\text{ДВ}} \tau, \quad (6.24)$$

Уравнение (6.23) обычно называют уравнением Серина—Элликсона, а уравнение (6.24) уравнением Дюнвальда—Вагнера. Табулированные значения функции $F(\alpha)$, как правило, ограничиваются тремя-пятью членами разложения ряда (6.23).

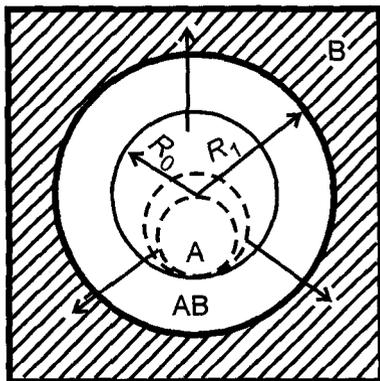
Несоответствие уравнения Яндера экспериментальным данным заставило модифицировать соотношение:

$$\frac{\partial x}{\partial \tau} = \frac{kD}{x}(1-\alpha). \quad (6.25)$$

Уравнение (6.25) учитывает изменение концентрации диффундирующего вещества по мере протекания реакции. Интегрируя уравнение (6.30) с учетом соотношения $x = R_0(1 - \sqrt[3]{1-\alpha})$, получаем

$$F_{(6.26)}(\alpha) \left[\left(\frac{1}{1-\alpha} \right)^{1/3} - 1 \right]^2 = k_{(6.26)} \tau. \quad (6.26)$$

Рис.6.8. Схема твердофазной реакции по антияндеровской модели (направление диффузии $A \rightarrow B$ (пунктиром обозначены изменения положения станицы компонента после начала взаимодействия)



Долгое время для описания любых реакций между порошками использовали только кинетические уравнения, основанные в той или иной мере на предпосылках Яндера и, в частности, на предположении об образовании продукта путем односторонней диффузии компонента в глубь зерен, покрытых продуктом. Однако возможны и такие реакции, которые осуществляются за счет односторонней диффузии частиц реагентов A через слой продукта наружу к поверхности раздела фаз AB/A , где и происходит рост слоя продукта (рис. 6.8). Очевидно, что при соблюдении всех остальных предпосылок, заложенных в моделях Яндера, Картера—Валенси и Гинстлинга, можно вывести кинетические уравнения.

Для диффузионной модели анти-Яндера:

$$F_{(6.27)}(\alpha) = \left[(1 + \alpha)^{1/3} - 1 \right]^2 = k_{(6.27)} \tau; \quad (6.27)$$

для модели анти-Гинстлинга:

$$F_{(6.28)}(\alpha) = 1 + 2/3\alpha - (1 + \alpha)^{2/3} = k_{(6.28)} \tau; \quad (6.28)$$

для модели анти-Картера—Валенси:

$$F_{(6.29)}(\alpha) = \frac{1}{z} + 2/3\alpha - \frac{(1 + \alpha z)^{2/3}}{z} = k_{(6.29)} \tau. \quad (6.29)$$

Сопоставление уравнения (6.29) с упрощенными уравнениями (6.27) и (6.28) показывает, что по мере протекания реакции в пределах значений α от 0,1 до 1,0 отношения функции $F(\alpha)$, отвечающие отношению констант $k_{(6.29)}/k_{(6.28)}$ и $k_{(6.29)}/k_{(6.27)}$ изменяются не более чем на 20—25%.

Если продукт реакции образуется путем противодиффузии частиц реагентов через слой продукта (модель Вагнера — рис. 6.9), то кинетика реакции зависит от соотношения двух величин: γ — отношения объемов продукта реакции, образовавшегося на внеш-

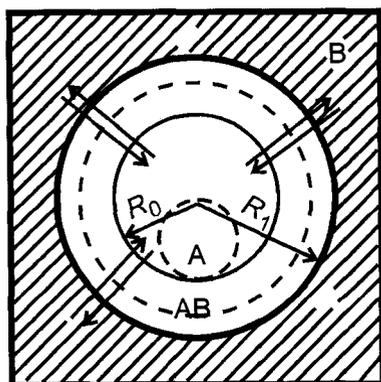


Рис.6.9. Схема твердофазного взаимодействия по Вагнеру

ней и внутренней поверхности слоя АВ за счет диффузии частиц реагентов А и В соответственно, и z — отношения эквивалентных объемов продукта реакции и реагента А.

1. Если $\gamma = z - 1$, то кинетика взаимодействия описывается уравнением Картера — Валенси.

2. При $0 \leq \gamma < z - 1$ реакция протекает преимущественно путем диффузии компонента В; кинетика также описывается уравнением Картера—Валенси.

3. При $\gamma \rightarrow \infty$ весь продукт образуется на внешней поверхности слоя АВ за счет односторонней диффузии А, т.е. реализуется модель анти-Яндера по уравнению (6.27).

4. При $\infty > \gamma > z - 1$ реакция протекает преимущественно путем диффузии частиц компонента А. Так как объем вещества А, диффундирующего наружу, больше объема продукта, образующегося на границе А/АВ за счет диффузии компонента В, сплошной контакт частиц на границе фаз А/АВ нарушается и непрореагировавший остаток зерен А оказывается на дне сферических пустот, как показано на рис. 6.9 пунктиром. Кинетика реакции описывается уравнением

$$F_{(6.30)}(\alpha, z, \gamma) = \frac{1+\gamma}{z} \left[\frac{1+\gamma}{\gamma} \left(1 - \frac{\alpha z}{1+\gamma} \right)^{2/3} - \frac{1}{\gamma} \left(1 + \frac{\alpha z \gamma}{1+\gamma} \right)^{2/3} \right] = k_{(6.30)} \tau, \quad (6.30)$$

которое при $z = 1$ упрощается:

$$F_{(6.31)}(\alpha, \gamma) = (1+\gamma) \left[\frac{1+\gamma}{\gamma} \left(1 - \frac{\alpha z}{1+\gamma} \right)^{2/3} - \frac{1}{\gamma} \left(1 + \frac{\alpha \gamma}{1+\gamma} \right)^{2/3} \right] = k_{(6.31)} \tau. \quad (6.31)$$

Расчеты показывают, что при $z=1,2$ и $2,4$ и $\gamma=3$ отношение $k_{(6.30)}/k_{(6.31)}$ для любых степеней превращения изменяется незначи-

тельно, и, следовательно, любые реакции, протекающие по механизму Вагнера, можно достаточно точно описать упрощенным уравнением (6.31).

В основе всех рассмотренных выше кинетических моделей твердофазных реакций лежит предположение, что скорость роста продукта обратно пропорциональна толщине образующегося слоя, которое, как показал Вагнер, справедливо, если выполняются предположения о существовании локальных термодинамических равновесий как в продукте реакции, так и на границах реакционной зоны. Такая ситуация, строго говоря, реализуется для реакций в смесях монокристаллических порошков или поликристаллических образцов, у которых концентрация неравновесных дефектов, обусловленная химической, термической и механической предысторией, пренебрежимо мала. В таком случае в исходных компонентах и продуктах реакции наблюдается относительно стабильная (хотя, возможно, и отличная от равновесной) концентрация дефектов, постоянство которой определяет неизменность коэффициентов диффузии реагентов через слой образующегося продукта.

При осуществлении твердофазных реакций часто используют порошкообразные реагенты, находящиеся в активном состоянии и имеющие высокую концентрацию неравновесных дефектов, которая значительно увеличивает диффузионную подвижность составных частей решетки, повышая скорость взаимодействия. Вместе с тем, термическое воздействие, осуществляемое в ходе реакции, способствует аннигиляции неравновесных дефектов, концентрация которых уменьшается во времени при изотермической выдержке. Соответственно этому изменяются коэффициенты диффузии (в простейшем случае $D \sim 1/\tau$).

Таким образом, при использовании активных реагентов в реакционной смеси отсутствуют локальные равновесия как в объеме продукта, так и на границе фаз. К кинетическим уравнениям, учитывающим это обстоятельство, относится уравнение, полученное Тамманом при изучении взаимодействия между оксидами меди и вольфрама на плоской поверхности раздела фаз:

$$\partial x / \partial \tau = k_{(6.32)} / x. \quad (6.32)$$

Используя предпосылки Яндера (за исключением двух последних) и дифференцируя уравнение, для твердофазных реакций в порошках находим кинетическое уравнение

$$F_{(6.33)}(\alpha) = \left(1 - \sqrt[3]{1 - \alpha}\right)^2 = k \ln \tau. \quad (6.33)$$

Для описания кинетики взаимодействия активных реагентов Крегер и Циглер предложили использовать уравнение

$$\partial x / \partial \tau = k_{(6.34)} / x\tau, \quad (6.34)$$

фактически являющееся комбинацией уравнений (6.16) и (6.32). Интегрируя уравнение (6.34) с учетом граничного условия ($x = 0$ при $\tau = 0$), находим

$$x^2 = 2k_{(6.34)} \ln \tau. \quad (6.35)$$

Исключая из уравнения (6.35) величину x с помощью соотношения $x = R_0 \left(1 - \sqrt[3]{1 - \alpha}\right)$, получаем уравнение

$$F_{(6.36)}(\alpha) = \left(1 - \sqrt[3]{1 - \alpha}\right)^2 = k_{(6.36)} \ln \tau. \quad (6.36)$$

называемое уравнением Крегера—Циглера.

Применяя функции $F(\alpha)$, полученные Гинстлингом и Броунштейном, а также Картером и Валенси, Хальберт для описания кинетики взаимодействия между активными реагентами предложил использовать также уравнения

$$F_{(6.37)}(\alpha) = 1 - 2/3\alpha - (1 - \alpha)^{2/3} = k_{(6.37)} \ln \tau, \quad (6.37)$$

$$F_{(6.38)}(\alpha) = \frac{z}{z-1} - (1 - \alpha)^{2/3} \frac{[1 + \alpha(z-1)]^{2/3}}{z-1} = k_{(6.38)} \ln \tau. \quad (6.38)$$

Если в реакционной смеси частицы покрываемого реагента одновременно с реакцией подвергаются заметной усадке, то в кинетическое уравнение целесообразно ввести соответствующую поправку на изменение плотности. С учетом этой поправки уравнение Яндера имеет вид

$$(\rho_0 / \rho_i)^{2/3} \left(1 - \sqrt[3]{1 - \alpha}\right)^2 = k_{(6.40)} \ln \tau, \quad (6.40)$$

где ρ_0 — начальная плотность частиц; ρ_i — их плотность в момент τ изотермической выдержки.

6.2.3. Кинетика твердофазных реакций в полидисперсных системах

Все рассмотренные выше уравнения диффузионной кинетики были получены в предположении, что реакционные твердофазные смеси состоят из равновеликих частиц сферической формы. Между тем эти условия крайне редко соблюдаются на практике, исключая специально поставленные «модельные» эксперименты. В боль-

Рис. 6.10. Обработка данных по кинетике взаимодействия в порошкообразной смеси $PbO + ZrO_2$ с помощью уравнения Картера-Валенси ($z = 2$)

шинстве исследований, связанных в той или иной мере с решением практических задач, используют реакционные смеси, полученные совместным помолом реагентов. Такие смеси полидисперсны и реагируют иначе, чем монодисперсные частицы: скорость реакции больше в начальной стадии процесса за счет мелких фракций и меньше в конце за счет крупных частиц. Более того, совместное растирание порошков приводит к механохимическим изменениям системы, включая частичное взаимодействие реагентов до начала изотермического нагревания.

Наблюдаемую на практике удовлетворительную применимость кинетических уравнений к полидисперсным порошкам объясняют тем, что неоднородность гранулометрического состава компенсируется неоднородным развитием реакционной поверхности.

Для большинства диффузионных моделей кинетическое уравнение в общем виде может быть выражено следующим образом:

$$F[\alpha(r, \tau)] = [k(T)/r^m]\tau, \quad (6.41)$$

где F — специфическая для каждой модели функция превращения; $k(T)$ — константа скорости при температуре T , m — показатель степени, равный 1 или 2, r — радиус частиц реагентов.

Модель Картера—Валенси была проверена на примере кинетического взаимодействия в порошкообразной смеси $PbO + ZrO_2$. Как показано на рис. 6.10, функция Картера—Валенси при $z=2$ хорошо аппроксимируется уравнением

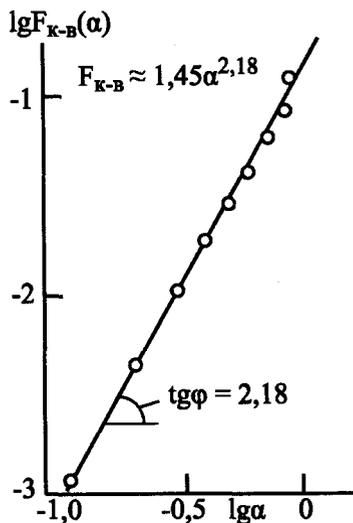
$$F_{KB}(\alpha) = 0,145\alpha^{2,18}, \quad (6.42)$$

и решение уравнения (6.41) имеет вид

$$\alpha(r, k\tau) = [(6,9 k\tau)r^2]^{0,459}. \quad (6.43)$$

Значения $\alpha(\tau)$ были рассчитаны в предположении, что $k = 1$.

На рис. 6.11 показано, что экспериментальные и теоретические пути реакции хорошо согласуются друг с другом, а поэтому спра-



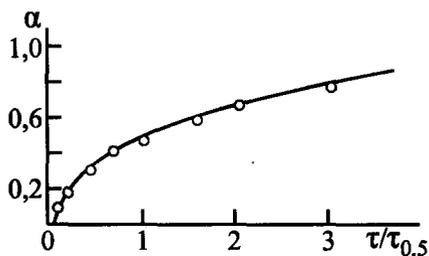


Рис.6.11. Экспериментальные данные о взаимодействии в смеси $PbO + ZrO_2$ (точки) и теоретическая кривая, рассчитанная по модели Картера-Валенси

ведливо предположение о действии механизма Картера—Валенси в изученной реакционной смеси.

Метод анализа кинетики полидисперсных систем применим практически ко всем диффузионным моделям.

6.2.4. Модели реакций, лимитируемых процессами на границе раздела фаз

Если диффузия через слой продукта происходит настолько быстро, что реагенты не успевают взаимодействовать друг с другом, то локальное равновесие на границе раздела фаз отсутствует, и скорость переноса в целом лимитируется реакцией на границе раздела фаз. Химический процесс на границе реакционной зоны может быть лимитирующей стадией, если фаза продукта по тем или иным причинам не образует непрерывного слоя. Тогда скорость взаимодействия определяется величиной доступной межфазной поверхности реагентов и процесс является топохимическим. Кинетические уравнения, связывающие степень превращения с продолжительностью процесса, были получены исходя из следующих предположений:

- а) скорость реакции контролируется на границе раздела фаз;
- б) скорость реакции пропорциональна поверхности реагента, не вступившего в реакцию;
- в) зародышеобразование происходит практически мгновенно, так что поверхность каждой частицы покрыта непрерывным слоем продукта.

Если скорость реакции пропорциональна поверхности непрореагировавшей части компонента А, а частицы его представляют собой сферы одинакового размера, то

$$\frac{\partial V_{\tau}}{\partial \tau} = kS_{\tau}, \quad (6.44)$$

где V_{τ} , S_{τ} — объем и поверхность непрореагировавшей части частиц соответственно.

Если начальный объем был равен V_0 , то

$$1 - \alpha = \frac{V_\tau}{V_0} = \frac{4/3\pi R^3}{4/3\pi R_0^3}, \quad (6.45)$$

или

$$R_\tau^2 = (1 - \alpha)^{2/3} R_0^2, \quad (6.46)$$

где R_0 — начальный радиус частиц реагента; R_τ — радиус не прореагировавшей к моменту τ части объема.

Скорость изменения степени превращения выражается уравнением

$$-\frac{\partial(1 - \alpha)}{\partial \tau} = \frac{\partial(V_\tau/V_0)}{\partial \tau} = \frac{k S_\tau}{V_0}, \quad (6.47)$$

или

$$\frac{\partial \alpha}{\partial \tau} = k \left[4\pi R^3 / (4/3\pi R_0^3) \right]. \quad (6.48)$$

С учетом соотношения $R_\tau = R_0(1 - \alpha)^{1/3}$ получаем

$$\frac{\partial \alpha}{\partial \tau} = \frac{3k(1 - \alpha)^{2/3}}{R_0}. \quad (6.49)$$

Разделяя переменные и интегрируя при граничном $\alpha=0$ при $\tau=0$, находим

$$F(\alpha) = 1 - (1 - \alpha)^{1/3} = k\tau. \quad (6.50)$$

Аналогичным образом можно показать, что если частицы реагента имеют форму круглого диска или цилиндра с сокращающимся в процессе реакции диаметром, то соотношение между степенью превращения и временем выражается уравнением

$$F(\alpha) = 1 - (1 - \alpha)^{1/2} = k\tau. \quad (6.51)$$

Из уравнения (6.44) следует, что

$$-\frac{\partial}{\partial \tau} (4/3\pi R_\tau^3) = k 4\pi R_\tau^2, \quad (6.52)$$

т.е.

$$-\frac{\partial R_\tau}{\partial \tau} = k. \quad (6.53)$$

Радиус частицы уменьшается с постоянной скоростью. Согласно уравнениям (6.50) и (6.51), константа скорости реакции, лимитируемой процессами на границе фаз, равна отношению скорости, с которой граница фаз продвигается внутрь реагента, к начальному радиусу частиц. Итак, константа скорости в этом случае обратно пропорциональна радиусу, тогда как для диффузионных моделей она обратно пропорциональна квадрату радиуса.

Следует обратить внимание на то, что уравнения (6.50) и (6.51) являются частным случаем более общего соотношения:

$$\frac{1}{1-n} [1 - (1-\alpha)^{1-n}] = k\tau \quad (6.54)$$

с соответствующими значениями $n = 0,5$ и $0,67$. При $n=1$ из соотношения (6.54) получается обычное кинетическое уравнение первого порядка, описывающее поведение системы, в которой скорость реакции определяется процессами зародышеобразования, и существует равная вероятность возникновения зародышей в любой активной точке объема частиц.

6.2.5. Модели зародышеобразования

Модели зародышеобразования основаны на предположении, что лимитирующей стадией твердофазного взаимодействия является образование зародышей продукта на активных центрах или их рост. В качестве активных центров могут выступать поверхностные дефекты, ассоциаты и кластеры. Поскольку молярные объемы исходных веществ и продуктов реакции различны, образование ядер сопровождается деформацией кристаллической решетки, т.е. скорость процессов определяется не только химическими, но и кристаллохимическими факторами.

Если использовать закон образования ядер, то скорость образования активно растущих ядер можно выразить следующим уравнением:

$$\frac{\partial N}{\partial \tau} = \frac{k_1 k_2 \dots k_\sigma N_0^{\sigma-1}}{(\sigma-1)!}, \quad (6.55)$$

где N — число активно растущих ядер; N_0 — число зародышей, превратившихся в активно растущее ядро; τ — время протекания процесса; σ — число последовательных операций, необходимых для превращения какого-либо одного из N_0 зародышей в активно растущее ядро; $k_1, k_2, \dots, k_\sigma$ — частотные константы.

Интегрируя уравнение (6.55), получаем выражение для максимально возможного числа ядер в момент τ :

$$N = \frac{k_1 k_2 \dots k_\sigma N_0 \tau^{\sigma-1}}{\sigma!}. \quad (6.56)$$

Объем ядер, образовавшихся в интервале $(\tau + dt)$, без учета перекрывания ядер и поглощения зародышей к моменту t равен

$$d\alpha = \frac{4}{3} \frac{\pi N_0 k_1 k_2 \dots k_\sigma k_R}{(\sigma-1)!} \tau^{\sigma-1} (t-\tau)^3 dt, \quad (6.57)$$

где k_R — константа скорости радиального роста. Следовательно, общий объем всех ядер к моменту t составляет

$$\begin{aligned} d\alpha &= \frac{4}{3} \frac{\pi N_0 k_1 k_2 \dots k_\sigma k_R^3}{(\sigma-1)!} \int_0^t \tau^{\sigma-1} (t-\tau)^3 dt = \\ &= \frac{8\pi N_0 k_1 k_2 \dots k_\sigma k_R^2}{(\sigma+3)!} t^{\sigma+3}, \end{aligned} \quad (6.58)$$

$$\frac{\partial \alpha}{\partial \tau} = \frac{8\pi N_0 k_1 k_2 \dots k_\sigma k_R^3}{(\sigma+2)!} t^{\sigma+2}. \quad (6.59)$$

Учитывая возможность перекрывания ядер и поглощения ими зародышей, получаем выражение

$$\frac{\partial \alpha}{\partial \tau} = \frac{8\pi N_0 k_1 k_2 \dots k_\sigma k_R^3}{(\sigma+2)!} t^{\sigma+2} (1-\alpha), \quad (6.60)$$

интегрирование которого приводит к уравнению

$$\alpha = 1 - \exp \left[- \frac{8\pi N_0 k_1 k_2 \dots k_\sigma k_R^3}{(\sigma+3)!} t^{\sigma+3} \right] = 1 - \exp(-k t^n), \quad (6.61)$$

известного чаще в виде соотношения

$$\ln \ln \frac{1}{1-\alpha} = \ln k - n \ln \tau, \quad (6.62)$$

где n — параметр, зависящий от механизма реакции, скорости зародышеобразования и геометрии зародышей.

Уравнение (6.62) часто используют в литературе, посвященной топахимическим процессам. Это связано, в частности, с простотой методов расчета, а также с тем, что, варьируя константы k и n , можно описать самые разнообразные зависимости. Однако универсальность уравнения (6.62) является одновременно его слабой стороной, ибо формальная применимость уравнения к набору экспериментальных данных не дает оснований для определенных физических выводов. Неопределенность усугубляется еще и тем, что применимость уравнения (6.62) проверяют по наличию линейной зависимости $\ln \ln 1/(1-\alpha) = f(\ln \tau)$, а операция двойного логарифмирования сглаживает отклонение экспериментальных данных от теоретической зависимости. Поэтому уравнение (6.62) часто ошибочно применяют даже там, где это противоречит физическому смыслу.

Практически все уравнения изотермической кинетики можно выразить единым соотношением

$$\frac{\partial \alpha}{\partial \tau^z} = k(1-\beta\alpha)^m, \quad (6.63)$$

где k — константа; β — безразмерный фактор, обычно близкий к 1; z — величина, определяемая механизмом взаимодействия; m — величина, зависящая как от механизма, так и от формы реагирующих частиц. Формально сходная с порядком реакции величина m названа индексом реакции.

6.2.6. Практические советы, касающиеся изучения кинетики твердофазных реакций

Прежде чем предпринять любое кинетическое исследование, следует четко определить его цели, ограничившись главным в каждом конкретном случае. Если целью исследования является изучение специфики химического поведения твердых фаз по отношению друг к другу, то кинетический эксперимент должен быть поставлен в «модельных» условиях, наиболее полно удовлетворяющих предпосылкам, сделанным при выводе тех или иных кинетических моделей. Например, квазистационарность режимов и равнодоступность поверхности зерен реагента А обеспечиваются тем, что компонент А используют в виде достаточно крупных, монодисперсных и хорошо отожженных частиц, равномерно распределенных в матрице компонента В, взятого в большом избытке и состоящего из очень мелких частиц.

При кинетической обработке экспериментальных данных целесообразно использовать табличные значения функции $F(\alpha)$, рас-

считанные с шагом 0,01 для всего интервала превращений. Выбор между различными кинетическими моделями облегчается, если использовать критерий линеаризации, основанный на дисперсионном соотношении Фишера. Только в том случае, когда кинетическое уравнение выбрано корректно, входящие в его состав параметры имеют физический смысл и могут служить для характеристики механизма взаимодействия.

Все рассмотренные выше уравнения относятся к изотермической кинетике. Между тем при изучении твердофазных реакций типа $T_1 + T_2 = T_3 + \Gamma$, у которых степень превращения с высокой точностью описывается величиной потери массы, широко используют метод непрерывного нагрева.

Рассмотрим в качестве примера один из методов, основанный на совместном решении уравнений

$$\frac{\partial \alpha}{\partial \tau} = kF(\alpha), \quad k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad \frac{\partial T}{\partial \tau} = q = \text{const}, \quad (6.64)$$

где первое — формально-математическое выражение степени превращения как функции времени, второе — уравнение Аррениуса, а третье выражает условие постоянства скорости изменения температуры.

Из уравнений (6.64) следует

$$\frac{\partial \alpha}{F(\alpha)} = \frac{A}{q} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT,$$

или в интегральной форме:

$$G(\alpha) = \frac{AE}{qR} \int_{\infty}^{\alpha} \frac{e^{-u}}{u^2} du = \frac{AE}{qR} P(\alpha), \quad (6.65)$$

где $G(\alpha)$ — интегральное значение функции $d\alpha/F(\alpha)$; u — вспомогательная функция ($u=E/RT$), $P(\alpha) = \int_{\infty}^{\alpha} \frac{e^{-u}}{u^2} du$.

Интегрирование производят от $\alpha = 0$, $T = 0$ ($u = \infty$) до некоторого текущего значения α при $T = T_{\alpha}$, когда $u = d = E/RT_{\alpha}$. В результате логарифмирования уравнение (6.65) преобразуется в выражение

$$\lg \frac{AE}{qR} = \lg G(\alpha) - \lg P(\alpha). \quad (6.66)$$

Значения интеграла $P(\alpha)$ можно оценить различными способами, из которых наиболее популярен способ, основанный на подборе величины энергии активации методом проб и ошибок. Эти величины энергии активации дают возможность рассчитать также предэкспоненциальный множитель

$$\lg A = \lg qR - \lg E. \quad (6.67)$$

6.3. ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ

Энергия активации является фундаментальной характеристикой кинетики любого процесса. Физический смысл этой величины легко понять для химических реакций, протекающих в газовой фазе. Независимость поведения составных частей газообразной системы дает право считать, что все элементарные акты ограничены участием двух или нескольких молекул и могут отождествлять энергию активации с энергией, необходимой для эффективного столкновения молекул реагентов с образованием одного моля продукта.

Для расчета энергии активации можно использовать одну из следующих возможностей.

1. Исходить из экспериментально наблюдаемой экспоненциальной зависимости скорости реакции от температуры:

$$v = N e^{-\alpha/T}, \quad (6.68)$$

где α , N — эмпирические коэффициенты. Умножая в показателе степени уравнения (6.68) числитель и знаменатель на универсальную газовую постоянную R , находим энергию активации $E_{\text{акт}} = \alpha R$.

2. Из молекулярно-кинетической теории газов следует, что вероятность состояния молекулы с энергией U_α , достаточной для осуществления элементарного акта, равна $e^{-U_\alpha/k}$. Если система состоит из N молекул и каждая из них имеет одинаковую вероятность изменять энергию до данного уровня, то скорость реакции, равная числу элементарных актов в единицу времени, выражается уравнением

$$v = N e^{-U_\alpha/kT}.$$

Заметим, что в каждом элементарном акте участвует несколько (чаще всего пара) молекул и величина U_α относится к этой груп-

пе. Умножая в показателе степени числитель и знаменатель на число Авогадро, получаем соотношение

$$v = N e^{-E_{\text{акт}}/RT}, \quad (6.69)$$

где $E_{\text{акт}}$ — энергия активации в расчете на 1 моль продукта.

Анализ кинетики твердофазных реакций проводят аналогичным образом, используя экспериментально найденную зависимость $\ln v = f(1/T)$ или статистическую модель. В последнем случае скорость реакции равна

$$v = k_0 e^{-U_\alpha/RT},$$

или

$$v = k_0 e^{-E_{\text{акт}}/RT}, \quad (6.70)$$

где k_0 — общее число возможных мест осуществления элементарных актов.

Для твердофазных процессов физический смысл величин $E_{\text{акт}}$ и k_0 неоднозначен. В отличие от всех систем, у которых в каждом элементарном акте участвует вполне определенная группа частиц, у твердофазных систем в каждом элементарном акте участвует неопределенно большое число частиц, причем степень их участия зависит от сил межатомного взаимодействия, типа решетки и степени ее совершенства. Например, диффузия совершается за счет перескока атомов из одних узлов в другие, но каждый такой перескок вызывает смещение соседних атомов. Вокруг места, где происходит элементарный акт, возникает локальное искажение решетки, энергия которого определяет величину U_α . Итак, в элементарном акте наряду с атомом, совершающим основное поступательное движение, участвуют соседи ближайших координационных сфер, причем степень их участия зависит как от степени удаления, так и природы кристалла. Вследствие этого в твердых телах молекулярный состав комплекса частиц, участвующих в элементарном акте, не определен, что делает условными и расчеты энергии активации.

Такие условные расчеты энергии активации имеют смысл только при сравнении однотипных процессов в разных системах. Если механизм элементарного акта сравниваемых процессов одинаков, то числовое значение $E_{\text{акт}}$ характеризует степень затрудненности элементарных актов и всего процесса, являющегося суммой этих актов. Разумеется, что в данном случае энергию активации рассчи-

тывают на некоторое условное число частиц, участвующих в элементарном акте, отличное от действительного.

Учитывая, что различные части реального кристалла вследствие точечных и протяженных дефектов, дислокаций и свободных поверхностей энергетически неравноценны, можно ожидать, что энергия элементарного акта неодинакова на различных участках кристалла. Вероятно, для неискаженного участка энергия активации максимальна $(U_\alpha)_0$, а для искаженного участка она равна

$$U_A = (U_\alpha)_0 < U_\Delta, \quad (6.71)$$

причем значение избыточной энергии U_Δ варьирует от максимальной у максимально искаженных участков до нуля у неискаженных участков. К сожалению, закон, по которому распределяются значения U_Δ в кристаллической решетке, не может быть указан в общем виде.

Пусть относительное число участков с избыточной энергией от U_Δ до $U_\Delta + dU$ равно $f(U)dU$ (где $f(U)$ — функция распределения). Если общее число участков кристалла обозначить символом N , то число участков с избыточной энергией от U_Δ до $U_\Delta + dU$ выражается соотношением:

$$n = N f(U) dU. \quad (6.72)$$

Будем полагать, что

$$f(U) = \sqrt{C/\sigma} e^{-U_\Delta/k(\sigma)}, \quad (6.73)$$

где σ — эффективные напряжения, вызывающие искажение решетки; C — множитель, учитывающий эффективное число атомов, участвующих в элементарном акте; k — постоянная, имеющая размерность константы Больцмана.

Вероятность осуществления каждого элементарного акта равна $e^{-U_\alpha/kT}$. Тогда число актов, совершающихся с энергией U_α , на соответствующих участках кристалла, выражается соотношением:

$$dv = n e^{-U_\alpha/(kT)} = N \sqrt{C/\sigma} e^{-U_\Delta/(k\sigma)} e^{-U_\alpha/(kT)} dU.$$

Общее число всех элементарных актов, т.е. скорость процесса равна:

$$v = N \int_0^{(U_\alpha)_0} \sqrt{C/\sigma} e^{-U_\Delta/(k\sigma)} e^{-U_\alpha/(kT)} dU. \quad (6.74)$$

Учитывая соотношение (6.71), находим

$$v = N e^{-(U_\alpha)_0/(kT)} \int_0^{(U_\alpha)_0} \sqrt{C/\sigma} \exp\left[-U_\Delta \left(1 - \frac{kT}{k'\sigma}\right)/(kT)\right] \cdot \quad (6.75)$$

Из сравнения уравнений (6.70) и (6.75) видно, что в (6.75) интегральная величина представляет собой эффективное увеличение числа мест элементарного акта, вызванного искажением в решетке, по сравнению с числом мест в неискаженном кристалле.

Обозначим

$$N \int \sqrt{C/\sigma} \exp\left[-U_\Delta \left(1 - \frac{kT}{k'\sigma}\right)/(kT)\right] = N'.$$

Тогда

$$v = N' e^{-(U_\alpha)_0/(kT)}. \quad (6.76)$$

Уравнение (6.76) обычно применяют для описания твердофазных процессов, упуская из виду, что N' является функцией температуры и степени несовершенства кристалла. Используя построение типа $\lg v(D) = f(1/T)$, зачастую получают прямолинейную зависимость. Можно утверждать, что это означает наличие у функции $f(U)$ резко выраженного максимума. Тогда энергия активации процесса определяется величиной U_α , соответствующей максимуму, а число мест с избыточной энергией — предэкспоненциальным множителем.

Вводя в рассмотрение эффективное значение энергии активации молекулы $(U_\alpha)_{\text{эф}}$ и эффективное число возможных мест элементарного акта $N'_{\text{эф}}$, получаем (для диффузии)

$$D = D_{\text{эф}} \exp\left[-(U_\alpha)_{\text{эф}}/(kT)\right], \quad (6.77)$$

или в расчете на эффективный моль:

$$D = D_{\text{эф}} \exp\left[-(E_{\text{акт}})_{\text{эф}}/(kT)\right]. \quad (6.78)$$

Рассмотрим диффузионные процессы, происходящие в двух сплавах. Наиболее простым является случай, когда механизм элементарных актов одинаков (т.е. одинаково число, характер, расположение и степень участия атомов в каждом элементарном акте). Предположим, что одинаков и характер искажений, т.е. распределение участков с избыточной энергией, причем кривая $f(U)$ имеет резкий максимум. Тогда уравнение (6.78) примени-

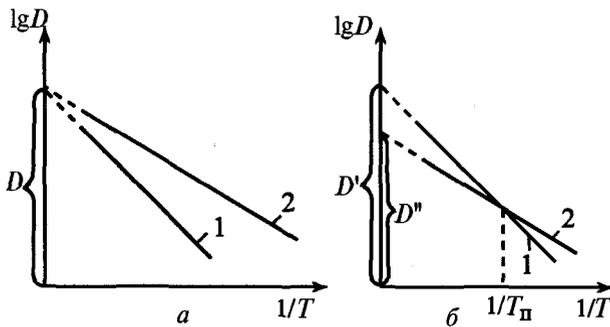


Рис. 6.12. Характер диффузионных процессов в материалах с одинаковой (а) и различной (б) величиной $D_{эф}$

мо, причем $D'_{эф} = D''_{эф}$. Графически такие процессы изображаются прямыми 1 и 2 на рис. 6.12, а, имеющими различный наклон, но пересекающимися на оси ординат. Хотя состав атомного комплекса, участвующего в элементарном акте, по-прежнему неизвестен, он одинаков для обоих процессов, и поэтому по углу наклона можно оценить энергию активации $E'_{эф}$ и $E''_{эф}$.

Сопоставление величин $E'_{эф}$ и $E''_{эф}$ показывает, что в первом сплаве элементарные акты более затруднены, чем во втором.

На рис. 6.12, б сопоставлены два процесса, которые отличаются не только значениями $E_{эф}$ ($E'_{эф} > E''_{эф}$), но и $D_{эф}$ (при $T > T_n$, $D'_{эф} > D''_{эф}$). В решетке, где протекает первый процесс, больше число возможных мест осуществления элементарного акта, но каждый из этих актов энергетически затруднен. Это возможно, если в решетке сплава 1 сильнее межатомная связь, но вместе с тем выше и степень искажения решетки. При низких температурах ($T < T_n$), когда тепловое движение редко создает флуктуации энергии, необходимые для элементарного акта, присутствующие в большом количестве возможные места осуществления реакции не реализуются. Поэтому определяемая величиной $D_{эф}$ скорость диффузии в сплаве 1 меньше, чем в сплаве 2. При высоких температурах ($T > T_n$), когда тепловое движение более интенсивно, определяющим фактором является число возможных мест осуществления элементарного акта, и поэтому в первом сплаве процесс происходит интенсивней, чем во втором.

Рассмотрим кристалл, в котором при повышении температуры начиная с некоторой величины T_n происходит образование искажений с одновременным ослаблением межатомных связей или аннигиляция искажений с одновременным усилением связи. Если

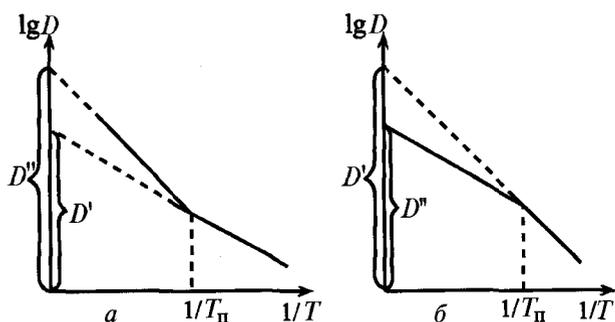


Рис. 6.13. Характер диффузионных процессов в материалах, испытывающих при температуре T превращение, в результате которого величины $D_{эф}$ и $E_{эф}$ одновременно возрастают (а) или уменьшаются (б)

эти изменения происходят непрерывно, то в первом случае при $T > T_n$ наблюдается ускоренное изменение D , а во втором — замедленное. Тогда экспериментальные данные выражаются графиками рис. 6.13, а и б соответственно, что является своеобразным парадоксом: усилению сил связи в решетке должны соответствовать замедленная скорость процесса и большая величина энергии активации, тогда как на графике рис. 6.13, б более пологому высокотемпературному участку прямой отвечает меньшая величина энергии активации и наоборот. Причина кажущегося противоречия в неправомочности использования соотношения типа (6.78), когда изменяются механизм элементарного акта и состав эффективной молекулы.

Итак, прямолинейный ход $\ln D = f(1/T)$ нельзя трактовать однозначно без дополнительного анализа. С одной стороны, он отражает постоянство механизма элементарного акта с постоянными значениями условных величин $E_{эф}$ и $D_{эф}$. С другой стороны, прямая линия может отражать процесс, в котором механизм элементарного акта изменяется непрерывно как следствие изменения искаженности и сил межатомного взаимодействия решетки, но имеет место своеобразная компенсация этих эффектов. Тогда величина $E_{эф}$ не отражает приписываемого ей смысла.

Указанные рассуждения были использованы при анализе кинетики твердофазных реакций с участием металлоксидов. Константа скорости таких реакций, строго говоря, является функцией типа

$$k = f(T, N, p_{O_2}), \quad (6.79)$$

т.е. зависит не только от температуры, но и от концентрации дефектов в решетке реагентов N . Эта концентрация, в свою очередь, может быть однозначной функцией парциального давления кислорода в газовой фазе (равновесные дефекты) или практически может не зависеть от p_{O_2} (неравновесные дефекты). Последняя ситуация характерна для реакций с участием активных фаз.

Принимая во внимание тот факт, что в кристаллах несовершенства являются местами наиболее вероятного осуществления элементарных актов, расчет $E_{\text{акт}}$ следует проводить по уравнению

$$E = -R[d \ln k / d(1/T)]_N, \quad (6.80)$$

т.е. необходимо использовать экспериментальную зависимость $\ln k = f(1/T)$ при фиксированной концентрации дефектов. Знание зависимости $E=f(N)$ позволило бы полностью охарактеризовать твердофазный процесс. Однако в большинстве случаев энергию активации твердофазного процесса рассчитывают по уравнению:

$$E = -R[d \ln k / d(1/T)]_{p_{O_2}=\text{const}}, \quad (6.81)$$

игнорируя то обстоятельство, что в реакциях с участием активных фаз наряду со взаимодействием происходит отжиг дефектов.

АКТИВНОЕ СОСТОЯНИЕ ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАГЕНТОВ И ПРОДУКТОВ

Античная школа считала, что кристаллические тела не могут реагировать друг с другом. Это утверждение постоянно опровергалось опытом гончаров и кузнецов, а также разнообразными геологическими наблюдениями.

Г. Шмальцрид. «Chemical kinetics of solids»

7.1. ПРИРОДА АКТИВНОГО СОСТОЯНИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Одна из специфических особенностей твердых тел состоит в том, что их реакционная способность не определяется однозначно химическим и фазовым составом. Например, чтобы получить высокопроводящий керамический электролит на основе полиалюмината натрия $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ ($5,3 \leq n \leq 8,5$), в качестве исходных обычно используют механические смеси карбоната натрия и оксида алюминия, осуществляя реакцию:



Однако успех полностью зависит от физико-химического состояния реагентов. Если в качестве исходной взять α -модификацию Al_2O_3 , то реакцию (7.1) удастся осуществить только при температуре 1500°C , предварительно подвергнув реагент специальной механической (длительное измельчение) и химической (воздействии HCl) обработке. Если же в качестве исходной взять метастабильную γ -модификацию Al_2O_3 , то начало взаимодействия существенно сдвигается в область более низких температур. Это явление, получившее название *эффекта Хэдвала*, связано с повышенной реакционной способностью твердых тел во время или в результате кристаллографических превращений.

В рассматриваемом случае в процессе нагревания реакционной смеси $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ превращается в корунд. Очевидно, что подвижность составных частей решетки при ее перестройке должна инициировать химические превращения с участием оксида алюминия. Для

реакции (7.1) многое зависит от относительной стабильности γ - Al_2O_3 , которая, как оказалось, в первую очередь определяется способом приготовления оксида (в частности, его химической предысторией).

Если исходный оксид алюминия испытывает $\gamma \rightarrow \alpha$ -переход при сравнительно низких температурах, недостаточных для начала формирования фазы продукта (β -глинозема), то само превращение мало инициирует реакцию (7.1). Именно так ведет себя γ - Al_2O_3 , полученный термическим разложением гидроксида и испытывающий переход $\gamma \rightarrow \alpha$ при $600\text{--}800^\circ\text{C}$. Напротив, γ - Al_2O_3 , полученный разложением квасцов и относительно стабильный вплоть до 1200°C , испытывает превращение при $1200\text{--}1300^\circ\text{C}$, когда успешно формируется фаза продукта и реакция завершается относительно быстро.

Рассмотренный пример наглядно показывает, что активность твердофазных реагентов зависит не только от их химической и фазовой индивидуальности, но и от состояния кристаллической решетки, обусловлено, способом приготовления или обработки реагентов. В настоящее время не вызывает сомнений, что эти различия в состоянии кристаллической решетки также связаны с образованием в ней различных видов дефектов.

Нормальным принято называть состояние твердых тел, дефектность которых обусловлена собственной разупорядоченностью решетки, являющейся однозначной функцией параметров состояния. *Активным* же называют состояние твердых тел, характеризующееся наличием неравновесных дефектов. Последние могут быть различны по природе и в разной степени влиять на реакционную способность твердых тел в тех или иных физико-химических процессах.

Мерой активности твердой фазы является избыток ее энергии Гиббса по отношению к фазе тождественного состава, находящейся в нормальном состоянии:

$$\Delta G^{изб} = G_T^* - G_T,$$

где G_T^* и G_T — энергия Гиббса фазы в нормальном и активном состоянии соответственно.

Абсолютная величина $\Delta G^{изб}$ может быть определена экспериментально, однако она имеет относительную ценность. Было показано, что активность реагентов в конкретном физико-химическом процессе определяется не только (и не столько) абсолютной величиной $\Delta G^{изб}$, но и локализацией избыточной энергии, т.е. энергетическим вкладом различных видов структурных дефектов,

включая свободную поверхность, статические искажения решетки, микронапряжения, дислокации и макроскопические дефекты типа межблочных границ, точечные дефекты и их ассоциаты. Очевидно, что в каждом конкретном случае природа активности и степень ее проявления в твердофазных процессах различны. Более того, в реальных условиях все виды неравновесных дефектов присутствуют в решетке твердого тела одновременно, влияя друг на друга и на реакционную способность по отношению к другим телам. Вместе с тем, сознательно варьируя условия формирования или обработки реагента, можно сделать так, чтобы один тип неравновесных дефектов доминировал над другими. Именно такой подход характерен сейчас для материаловедов, он позволяет контролируемым образом воздействовать на процессы твердофазного взаимодействия, максимально инициировать их благодаря применению активных фаз или активированию реакционных смесей в процессе взаимодействия. Несмотря на то что выяснить природу активности в каждом конкретном случае очень сложно, а зачастую и невозможно, современных познаний вполне достаточно, чтобы ответить на важнейшие в практическом смысле вопросы: как активировать реагенты или реакционные смеси при осуществлении конкретного твердофазного процесса (химическая реакция или спекание) и что следует делать, чтобы получать активные твердые фазы воспроизводимым образом.

При объяснении механизма возникновения и природы относительной стабильности активных фаз используют разные теории. Уже давно было замечено, что твердая фаза, образующаяся в результате топохимического процесса, испытывает влияние предшествующей фазы. Это явление, названное Хюттингом «памятью материи», связано с тем, что при образовании новой твердой фазы атомы или ионы стремятся кристаллографически закономерно располагаться по отношению к исходной решетке. Согласно Кобнеевскому, форма и ориентировка зародышей новых фаз при кристаллизации в анизотропной среде должны соответствовать минимуму свободной энергии, а этот минимум обеспечивается при максимальном сходстве в расположении атомов на соприкасающихся гранях новой и старой фаз.

Условие ориентированной кристаллизации выражается неравенством

$$A + E - Z \leq A_1,$$

где A и E — соответственно работа образования и энергия двухмерного зародыша при ориентированной кристаллизации; Z —

работа сил адгезии, обуславливающих повышенную деформацию; A_1 — работа образования трехмерного зародыша при неориентированной кристаллизации.

Представления о взаимодействии силовых полей поверхности исходного вещества и продукта топохимического превращения показывают, что ориентированная кристаллизация возможна, если предельная разность параметров сопрягающихся решеток не превышает 18%.

Из-за ориентированной кристаллизации твердых веществ их кристаллическая решетка, как правило, искажена. Эти искажения, являющиеся источником избыточной энергии Гиббса, достигают максимума при наибольших различиях в параметрах кристаллических решеток исходной и вновь образующейся фаз. Ориентированная кристаллизация и связанные с ней искажения кристаллической решетки возможны в том случае, если реакция осуществляется достаточно медленно.

Влияние термической предыстории на активность твердых фаз традиционно объясняют *теорией пересыщения Рогинского*, согласно которой активность и физико-химические свойства твердых тел зависят от того, насколько была далека система от состояния равновесия в момент формирования решетки твердого продукта. Для количественной оценки пересыщения (следовательно, и активности) Рогинский с сотрудниками предложил величину

$$\Delta G^* = -RT \ln (\pi/p),$$

где π — равновесное давление пара или газообразных продуктов разложения исходного реагента; p — давление, при котором реально осуществлялся процесс формирования новой фазы.

Анализируя различные источники пересыщения, Рогинский выделил четыре основных типа:

- 1) фазовые пересыщения, которым соответствует определенная структурная форма, отличная от устойчивой (например, смесь BaCO_3 с диоксидом титана характеризуется фазовым пересыщением, если последний присутствует в форме метастабильного анатаза, превращающегося в рутил при нагревании);
- 2) пересыщения, обусловленные структурными отклонениями как следствием неравновесного роста кристаллов (например, твердые фазы, быстро закристаллизованные из пересыщенных растворов, всегда активнее кристаллов, формирующихся из той же среды в условиях, близких к равновесным);
- 3) пересыщения, обусловленные аномальным составом с повышенным химическим потенциалом одного из компонен-

тов (например, оксид кобальта, образующийся при термическом разложении $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, содержит избыток кислорода и спекается более интенсивно, чем фаза равновесного состава);

- 4) пересыщения дисперсности, т.е. избыточная энергия, отличающая дисперсный твердый реагент от крупнокристаллического состояния.

Очевидно, что для возникновения указанных выше пересыщений твердые реагенты необходимо формировать или обрабатывать в условиях, существенно отличающихся от равновесных. Важным выводом теории Рогинского является возможность накопления пересыщений за счет изменения условий синтеза (температуры, состава газовой фазы, концентрации растворов, метода осаждения, условий термообработки материала).

Активность материала и ее относительная устойчивость во многом определяются способом приготовления. При этом влияние предыстории на активность твердых фаз может проявляться не только в первом, но и во втором «поколении». Например, хорошо известно, что активность гематита в процессах спекания и ферритообразования зависит от его предыстории, т.е. от типа твердофазного реагента, топохимическое превращение которого приводит к образованию гематита, и от конкретных условий осуществления этого перехода. Но это еще не все. Оказалось, что в пределах одной и той же химической и термической предыстории активность гематита зависит от условий, в которых формировалась структура исходного реагента.

Например, две партии порошкообразного оксида железа были приготовлены с использованием в одном случае карбонатного метода, а в другом — так называемой пигментной технологии. В обоих случаях фазой, из которой непосредственно формируется гематит, является гетит $\alpha\text{-FeOОН}$. Но при карбонатном методе кристаллы гетита формируются в условиях сильного пересыщения системы и объединяются в частицы, близкие по форме к сферической, а при пигментном методе кристаллы гетита растут в условиях, близких к равновесным, и имеют игольчатую форму. После прокаливания обоих материалов образуется однофазный гематит с одинаковыми параметрами решетки ($a = 0,5422 \pm 0,0003$ нм; $\alpha = 55^\circ 20' \pm 8'$). Как видно из данных табл. 7.1, игольчатый гематит, полученный пигментным методом, имеет большую удельную поверхность и каталитическую активность, быстрее растворяется в кислотах, характеризуется повышенной усадкой и, что особенно важно для практики, легко спекается в изделия с плотностью, близкой к рентгенографической.

Таблица 7.1

**Физико-химические свойства оксида железа, полученного
из гетита, формировавшегося в различных условиях,
и из магнетита**

Форма частиц оксида железа	Плотность прессовок, г/см ³		Усадка при 200° С, %	Каталитическая активность, %	Время растворения в HCl, с	Удельная поверхность, м ² /г
	исходная	после обжига (1200°С)				
Игольчатая	2,85	5,18	20,4	25,0	104	2,9
Сферическая	2,77	4,76	18,9	21,3	152	1,1
Кубическая	2,75	4,85	17,8	13,3	165	0,7

Чтобы объяснить это явление, следует обратить внимание на то обстоятельство, что частицы «карбонатного» оксида железа, подобно гетиту, из которого они непосредственно формируются, имеют сферическую форму, тогда как «пигментный» оксид железа состоит из частиц неправильной формы, хотя игольчатая структура гетита теряется при прокаливании.

По-видимому, игольчатые кристаллы «пигментного» гетита, сформированные в равновесных условиях и резко анизотропные по форме, по-разному реагируют на воздействие температурного поля в различных кристаллографических направлениях. В результате этого должны возникнуть сильные механические напряжения, приводящие в ряде случаев к разрушению кристаллов или образованию в них дефектов типа дислокаций. Первое приводит к увеличению удельной поверхности и поверхностей активности, а второе — к увеличению возможности массопереноса в объеме частиц. Вследствие этого можно ожидать высокую активность такого материала при спекании, катализе, растворении в кислотах, что и наблюдается в действительности.

Частицы «карбонатного» гетита при прокаливании испытывают равномерное изменение во всех направлениях, это приводит к образованию сферических частиц гематита с менее дефектной структурой.

Примечательно, что в данных экспериментах полученный в неравновесных условиях гетит при прокаливании образует малодефектные, близкие к сферическим частицы, в то время как гетит,

полученный в условиях, максимально приближающихся к равновесным, при прокаливании образует частицы гематита с высокой дефектностью.

Вероятно, подобное явление будет наблюдаться и у порошков с другой химической предысторией, но лишь в том случае, если равновесная форма кристаллической фазы, непосредственно предшествующей гематиту, обладает резко выраженной анизотропией. Это подтверждается изучением свойств кубического оксида железа, полученного окислением магнетита. Отсутствие анизотропии у кристаллов магнетита, выступающих в качестве предшественника гематитовой фазы, приводит к образованию достаточно совершенных частиц с хорошо выраженной кубической формой, но сравнительно низкой активностью в процессах спекания, катализа и растворения в хлористоводородной кислоте.

7.2. АКТИВИРОВАНИЕ ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАГЕНТОВ ИЗМЕНЕНИЕМ ИХ ХИМИЧЕСКОЙ И ТЕРМИЧЕСКОЙ ПРЕДЫСТОРИИ

Реакционную способность твердых фаз можно варьировать в широких пределах благодаря изменению условий их получения или специальной термообработке, введению микропримесей, механическому или радиационному воздействию. В подавляющем большинстве случаев повышение активности реагентов связано с возникновением дефектов, природа и концентрация которых определяют поведение реагентов в любых твердофазных процессах, будь то химическая реакция, спекание или рекристаллизация.

Один из наиболее эффективных методов активирования реагентов связан с изменением их химической и термической предыстории, т.е. способа приготовления. При этом большое значение имеет как природа химического процесса, благодаря которому формируется реагент, так и условия осуществления этого процесса. Самый распространенный способ получения оксидных реагентов основан на термоллизе — термическом разложении солей различных кислородных кислот, в том числе сульфатов, карбонатов, нитратов, оксалатов, ацетатов, цитратов, формиатов и стеаратов.

При получении многокомпонентных оксидных материалов, свойства которых чувствительны к остаточной химической неоднородности, в качестве исходного материала предпочитают использовать не индивидуальные соли, а твердые растворы, компоненты которых находятся в атомной степени смешения. Указан-

ные солевые твердые растворы могут быть получены из водных растворов совместной кристаллизацией.

Для получения высокоомогенных материалов сложного химического состава перспективно использовать солевые твердые растворы, полученные в равновесных условиях. Очень удобными для равновесной кристаллизации оказались соли типа шенитов с общей формулой $M^{2+}A_2(RO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (M^{2+} — Mg, Mn, Ni, Co, Fe, Cu, Zn, Co; A — щелочной металл или NH_4^+ ; R — S, Se, Te, Cr), соли типа квасцов $AM^{3+}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (A — щелочной металл или NH_4^+ ; M^{3+} — Fe, Cr, Co) и оксалатные комплексы $A_3[M^{3+}(C_2O_4)_3] \cdot nH_2O$ (A — щелочной металл, H или NH_4^+ ; M^{3+} — Al, Cr, Fe, V, Ti).

Способность к образованию непрерывных рядов твердых растворов при любых соотношениях компонентов и хорошая растворимость в воде, резко уменьшающаяся при охлаждении, легли в основу предложенных методов получения изоморфных смесей без концентрационных неоднородностей: методов изотермического испарения и методов изотермического снятия микропересыщения.

В некоторых случаях переход от индивидуальных солей или их смесей к оксидным реагентам осуществляют через гидроксиды, осаждаемые в водных растворах щелочами или образуемые в результате взаимодействия солей с водяным паром. Последний способ с успехом был применен, в частности, для получения ферритообразующих оксидных смесей из твердых растворов хлоридов.

Весьма заманчив и электрохимический способ получения индивидуальных оксидов или высокоомогенных оксидных смесей, основанный на анодном растворении металлов. Этот метод выгодно отличается от обычных приемов соосаждения тем, что при электролизе происходит самогенерация осадителя и процесс может быть непрерывным.

Для получения порошкообразных металлов, характеризующихся высокой активностью, обычно используют описанные выше методы, дополняя их восстановлением продуктов термического разложения солей. Из карбониллов, формиатов и оксалатов некоторые переходные металлы и их композиции с оксидами лантаноидов или актиноидов (например, Ni + ThO_2) могут быть получены прямым разложением в вакууме или в бескислородной газовой среде. Для получения активных металлов, используемых в каталитических целях, иногда с успехом применяют метод выщелачивания одного из компонентов металлического сплава. Например, если сплав Ni с Al обработать щелочью с целью растворения алюминия, то образуется дисперсный никель с размером частиц до 5 нм, очень

активный в каталитических процессах (никель Ренея). Для получения тонких металлических пленок широко применяют методы, основанные на испарении металлов или сплавов в вакууме с последующей быстрой конденсацией атомных или молекулярных паров.

Активация твердофазных реагентов (будь то металлы, оксиды или другие соединения) иногда достигается в результате окислительно-восстановительной обработки. Например, реакционную способность CoO можно резко повысить, восстановив его водородом или CO до металлического Co , а затем окислив последний кислородом. Если обе операции осуществлять при сравнительно невысоких температурах ($\sim 500^\circ\text{C}$), то несовершенства структуры, генерируемые как при окислении, так и при восстановлении, сохраняются, резко повышая активность конечного продукта.

Таким образом, реакционная способность твердофазных реагентов зависит от их химической и термической предыстории. Варьирование условий получения позволяет изменять пересыщение при формировании новой кристаллической формы и делает возможным (или невозможным) накопление в решетке продукта искажений, обусловленных особенностями структуры предшествующей фазы (ориентационная рекристаллизация типа эпитаксиального или топоксиального роста).

7.3. АКТИВИРОВАНИЕ ТВЕРДЫХ ФАЗ ВВЕДЕНИЕМ МИКРОДОБАВОК

Хорошо известно, что свойства твердофазных материалов очень чувствительны к некоторым химическим элементам, присутствующим в микроколичествах. Материаловеды широко используют прием введения микродобавок (называемый легированием или модифицированием) для активирования твердофазных реагентов. Эффект микродобавки определяется ее природой, концентрацией и характером распределения в матрице. При исследовании процессов легирования твердых фаз главными являются следующие вопросы:

- 1) какие микродобавки надо вводить, чтобы вызвать желаемый эффект изменения активности?
- 2) как вводить микрокомпоненты, чтобы эффект легирования был достаточно воспроизводимым?
- 3) от каких примесей следует избавляться и какие примеси более или менее безвредны?

Ответы на эти вопросы в каждом конкретном случае получают эмпирическим путем. Трудность обобщения экспериментальных данных обусловлена многообразием явлений, вызванных введением добавки. В частности, растворяясь в матрице, добавка изменяет концентрацию точечных и протяженных дефектов, изменяя тем самым диффузионную подвижность составных частей решетки и зависящие от нее свойства. Концентрируясь на дислокациях и в поверхностном слое, примесные атомы изменяют подвижность дислокаций и тем самым влияют на скорость процессов, имеющих дислокационный механизм (начальные стадии твердофазного взаимодействия, усадка при спекании). Оставаясь в нерастворенном состоянии, включения примеси препятствуют диффузионным потокам вакансий от мелких кристаллитов к крупным, предотвращая тем самым рекристаллизацию материала.

Относительная доля этих явлений определяется тем, насколько микродобавки способны реагировать с матрицей и как быстро происходит этот процесс. Имеющаяся в литературе богатейшая информация о влиянии микродобавок на реакционную способность твердых фаз, к сожалению, очень противоречива. Это не удивительно, если учесть, что в большинстве случаев используют крайне несовершенные способы введения микродобавок, не обеспечивающие их однородного распределения, а обычно применяемые методы контроля (химический, рентгенографический и кристаллооптический анализ) не способны «уловить» остаточную химическую неоднородность. Максимально однородное распределение микродобавок достигается сейчас благодаря применению методов соосаждения из пересыщенных растворов или приемов равновесной кристаллизации. Особенно эффективным является криохимический синтез, применимый практически ко всем материалам независимо от их химического и фазового состава.

Что касается методов оценки однородности распределения микродобавок, то они известны в настоящее время только для твердых фаз, характеризующихся полиморфным, магнитными или сегнетоэлектрическими превращениями, и основаны на измерениях истинной теплоемкости или намагниченности.

Исследования последних лет показали, что в формировании активности твердофазных реагентов большую роль играют «собственные» микродобавки, т.е. примеси, обусловленные химической предысторией. Влияние фазы, продуктом топохимического превращения которой является реагент, не ограничено только ориентационным воздействием при формировании решетки. Твердофазный продукт довольно прочно удерживает и химические следы

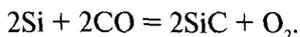
«предшественника». Например, оксид магния, полученный термическим разложением гидроксида, сохраняет в решетке гидроксильные группы (от 0,1 до 0,01 мол. %) даже после нагревания до 2200°C, обработки в высоком вакууме и ионной бомбардировки с целью уменьшить поверхностные эффекты. Более того, выращенные из такого материала монокристаллы MgO имеют микропоры, заполненные водородом под давлением $4 \cdot 10^7$ Па. Водород возникает в результате взаимодействия гидроксильных форм со структурными вакансиями.

Еще более интересная ситуация наблюдается в оксиде алюминия, полученном термическим разложением сульфата. Показано, что метастабильный продукт разложения γ -Al₂O₃, имеющий структуру дефектной шпинели с высокой концентрацией катионных вакансий, способен структурно связывать серу, координация которой в сульфат-ионе очень сходна с координацией катиона в тетраэдрических узлах кубической упаковки шпинели. Присутствие же структурно связанной серы в тетраэдрических узлах шпинельной структуры сильно затрудняет превращение последней, связанное с изменением порядка анионных слоев при переходе от кубической структуры к гексагональной. В этом и кроется причина аномально высокой стабильности γ -Al₂O₃, приготовленной из сульфата. Фазовое превращение «сульфатной» γ -Al₂O₃ в α -модификацию происходит лишь при температурах выше 1000°C, а медленное удаление серы, сопутствующее превращению $\gamma \rightarrow \alpha$, наблюдается и при 1200°C. Поэтому оксид алюминия, полученный из сульфата, лучше любого другого сохраняет активное состояние при высоких температурах (*эффект Хэдвала*) и при наличии примеси, препятствующей быстрой рекристаллизации, спекается с образованием оптически прозрачной керамики.

Эффект микродобавок и химической предыстории твердофазных реагентов взаимосвязаны в том смысле, что могут нивелировать друг друга. Например, «сульфатный» оксид железа, имеющий высокую собственную активность, в отличие от «нитратного» оказался практически нечувствителен к введению многих микродобавок в количестве 0,1 мол. %. Вместе с тем, легирование твердофазных агентов примесями в количествах, превышающих 1 мол. %, может нивелировать их различия, связанные с химической предысторией.

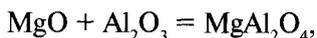
Значительная активность твердофазных реагентов иногда достигается в результате введения микродобавок, образующих с матрицей химические соединения. Этот прием, составляющий основу реакционного спекания, позволяет получить высококачествен-

ную керамику на основе карбида кремния. С этой целью в состав последнего вводят кремний, реагирующий с углеродсодержащей газовой средой по реакции



Образующийся активный карбид кремния благоприятствует быстрой усадке изделия. Экзотермический эффект реакции также способствует дополнительной активации процессов.

Для получения оптически прозрачной керамики на основе оксида алюминия к ней добавляют MgO в количестве 0,2—0,3 мол.%. Наиболее вероятный механизм влияния примесей в этом случае связан со взаимодействием



продукт которого — алюмомагниева шпинель в форме очень тонких прослоек — располагается по границам зерен Al_2O_3 , препятствуя процессам неконтролируемой рекристаллизации вплоть до завершения спекания и получения изделий с практически нулевой пористостью.

Особую группу микродобавок составляют легкоплавкие соединения, не растворимые в матрице и не образующие с ней химических соединений, но сами заметно растворяющие вещество матрицы. Такие добавки, равномерно распределяющиеся по границам зерен и образующие жидкие пленки, способствуют интенсивной усадке порошкообразных прессовок при нагревании. Вследствие этого в реакционных смесях твердых фаз увеличивается степень контакта между реагирующими частицами и скорость взаимодействия возрастает.

Однофазные порошкообразные прессовки после введения легкоплавких добавок интенсивнее спекаются и рекристаллизуются. В качестве примера можно привести широко используемый ныне технологами прием легирования литийсодержащих ферритов оксидом висмута, позволивший значительно упростить изготовление термостабильных элементов памяти. Эффект легкоплавкой добавки зависит и от того, насколько появляющаяся при нагревании жидкая фаза склонна к испарению.

Очень важную в практическом смысле группу микродобавок составляют тугоплавкие соединения, не растворимые в матрице и равномерно распределенные в ней благодаря специальным приемам гомогенизации (двуокись тория в металлическом никеле). Такие примеси специфически влияют на скорость твердофазного взаимодействия, иногда выступая в роли катализаторов. Интен-

сивность усадки мало зависит от присутствия инертных примесей, но тугоплавкие нерастворимые примеси крайне важны, когда стремятся избежать процессов рекристаллизации и получить мелкокристаллическую керамику с плотностью, близкой к рентгенографической.

7. 4. МЕХАНИЧЕСКОЕ АКТИВИРОВАНИЕ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ РЕАГЕНТОВ И ИХ СМЕСЕЙ

Возможность активирования твердых фаз путем механического воздействия установили почти полтора века назад. Несколько позже было показано, что механическая энергия подобно теплоте, свету и электрической энергии инициирует многие твердофазные взаимодействия. Раздел химии, изучающий химические изменения и превращения, происходящие во время или после завершения механического воздействия, получил название механохимии. Мощным импульсом к развитию механохимии является ее техническое применение, связанное с усовершенствованием процессов переработки минерального сырья, химического катализа и с созданием новых материалов. Большой вклад в развитие механохимии внесла советская физико-химическая школа.

Механические воздействия на твердофазные реагенты весьма разнообразны: измельчение под влиянием трения и ударов, пресование порошка, холодная обработка металлов и неметаллических материалов, действие взрывной волны и т.д.

Самым распространенным видом механического активирования является измельчение или диспергирование твердых фаз. Твердые частицы под воздействием усилий со стороны измельчающих тел претерпевают сначала упругую, а затем пластическую деформацию, пока в каком-либо сечении напряжение не превысит предела прочности материала. Затем происходит разделение частиц на более мелкие, которые разлетаются с определенной скоростью. Таким образом механическая энергия расходуется на упругую и пластическую деформации, образование новой поверхности в результате преодоления сил химической связи и кинетическое движение осколков.

Для повышения эффективности измельчения большое значение имеет открытый Ребиндером эффект уменьшения прочности твердых материалов под влиянием поверхностно-активных веществ (ПАВ). Молекулы ПАВ, адсорбируясь на микротрещинах, выходящих на поверхность частиц, снижают величину поверхно-

стной энергии. В соответствии с теорией хрупкого разрушения Гриффитса трещины развиваются при условии

$$\frac{dU}{da} \geq \frac{dW}{da},$$

где U — упругая энергия, высвобождаемая в материале при возникновении и росте трещины; a — длина трещины; W — энергия, необходимая для роста трещины. Величину dU/da , которую обычно называют скоростью высвобождения упругой энергии, приходящейся на каждую вершину трещины, или трещиноподвижной силой. Трещиноподвижная сила естественным образом зависит от величины внешней нагрузки. Энергию, затрачиваемую на распространение трещины, равную $R=dW/da$, называют сопротивлением росту трещин. Согласно Гриффитсу, величина R для хрупких материалов определяется только поверхностной энергией, т.е. высвобождающаяся при вершине растущей трещины упругая энергия расходуется на создание двух поверхностей разрушения. В первом приближении это постоянная величина, равная поверхностному натяжению на границе твердое тело/газ. Благодаря ПАВ величина поверхностного натяжения снижается, что в свою очередь уменьшает и энергозатраты на развитие трещин — трещиноподвижную силу dU/da . Таким образом, разрушение будет наблюдаться при меньших нагрузках.

Адсорбция ПАВ приводит к частичному насыщению свободных химических связей на поверхности твердого тела, препятствуя смыканию трещин. Если под влиянием механического нагружения в частице образовалась микротрещина, но нагрузка для выполнения условия Гриффитса недостаточна, то после устранения нагрузки трещина должна «стянуться». В присутствии ПАВ вероятность такого процесса уменьшается, а при повторном нагружении трещина «подрастает» на некоторую небольшую величину Δa . Спустя определенное число циклов нагрузки—разгрузки трещина вырастает до критического размера для данной величины нагрузки с точки зрения критерия Гриффитса. Последующее нагружение приводит к очень быстрому — «катастрофическому», росту трещины и разрушению материала. Отметим важную роль ПАВ в воспроизведенном выше сценарии усталостного разрушения материала и значительном снижении усталостной прочности. Под влиянием адсорбции ПАВ прочность твердых тел может быть снижена на 50—60%.

Для измельчения твердых тел, обладающих заметной хрупкостью (практически все металлооксиды), чаще всего используют ша-

ровые, вибрационные планетарные или струйные мельницы. К сожалению, все виды механического диспергирования имеют общий недостаток, особенно ощутимый при обработке материалов, чувствительных к присутствию микропримесей. Речь идет о загрязнении дисперсионного вещества материалом мелющих тел и корпуса мельницы в результате их истирания. Это особенно опасно при получении специальных видов оптически прозрачной керамики и люминофоров. Помимо механического, широко используется ультразвуковое и электроэрозийное измельчение. Последнее особенно эффективно для диспергирования пластичных твердых тел типа металлов и сплавов.

Изменение размера частиц не является единственным результатом механического воздействия при помоле твердофазных реагентов. В процессе диспергирования происходит не только разрушение частиц, но и их агрегация, как самопроизвольная, так и вызванная внешними сжимающими силами. Но особенно важно, что при измельчении происходят изменения кристаллической структуры и энергетического состояния поверхностных слоев частиц, возникают контактные разности потенциалов, наблюдается эмиссия электронов. Например, при измельчении кальцит самопроизвольно переходит в арагонит, причем это превращение связано с накоплением дислокаций, облегчающих перестройку кристаллической структуры благодаря скольжению одних атомных слоев относительно других. При измельчении кварца на поверхности частиц образуется тонкий аморфизованный слой, обладающий аномально высокой химической активностью.

Явление разделения электрических зарядов при механическом воздействии было известно еще в глубокой древности, а основанные на разделении зарядов статические генераторы в наши дни используются для ускорения ядерных частиц. Контактные разности потенциалов могут возникать при трении как разнородных, так и одинаковых твердых тел. В последнем случае соприкасающиеся поверхности обладают различной работой выхода электронов вследствие образования адсорбционных пленок или влияния дефектов реальной структуры. Образование зарядов происходит путем перехода свободных электронов (у металлов и полупроводников) или в результате переходов слабо связанных ионов (у изоляторов). В любом случае возникает дипольный слой, который при отделении поверхностей разрывается, так что поверхности оказываются заряженными. Причиной возникновения зарядов в ряде случаев являются различия в подвижности разнородных дефектов под действием механического напряжения. Заряды, возникающие

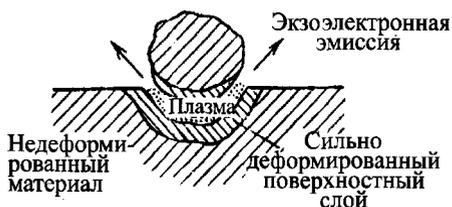


Рис.7.1. Схема механических процессов по Тиссену

при трении частиц друг о друга, разряжаются, причем в ряде случаев разряд сопровождается холодным излучением (триболоминесценция) или химическими изменениями. Примером последних может служить спонтанный распад (взрыв) азида свинца при кристаллизации из раствора из-за накопления электрического заряда на поверхности.

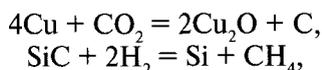
В процессе измельчения многие металлы и неметаллы излучают электроны (экзоэлектронная эмиссия, эффект Крамера). Механизм возникновения эмиссии электронов не вполне ясен, но чаще всего его связывают с образованием точечных дефектов, например центров окраски в галогенидах щелочных металлов.

Тиссен с сотрудниками сделали попытку описать одной схемой все проявления механического активирования твердых тел, включая искажения решетки и ее разрушение, разовые превращения и триболоминесценцию, экзоэмиссию электронов и химические превращения. Эту схему, известную в литературе как деформационная модель плазмы, поясняет рис. 7.1. На границе двух сталкивающихся тел существует область высокого беспорядка, в которой непрерывно образуются дислокации, концентрирующиеся в предповерхностном слое. Между двумя сильно деформированными поверхностными слоями возникает плазма, которая испускает электроны (эффект Крамера) и световые волны (триболоминесценция). Благодаря состоянию возбуждения и области плазмы происходят химические реакции и перенос вещества между соударяемыми или трущимися телами. Последнее удалось показать экспериментально, обрабатывая ударами стального шара кристаллы олова. При этом не только мягкое олово переходило в более твердую сталь, но и поверхность олова покрывалась атомами железа.

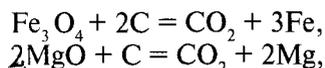
Говоря о механическом активировании твердых фаз для повышения их реакционной способности, следует иметь в виду, что оно может быть как статическим, так и динамическим. Первый вид активирования связан с возникновением замороженных состояний, которые долгое время могут оставаться метастабильными. Второй вид активирования является кратковременным, он проявляется в процессе механического воздействия. Динамическое активирование связано с возникновением сильно возбужденных состояний как в твердом теле, так и в окружающей среде. В соответствии с

этим влияние механических воздействий на реакционную способность твердого тела можно рассматривать в двух аспектах: когда реакция происходит непосредственно во время подвода механической энергии и когда индивидуальные реагенты или их смеси активируются механически, а потом осуществляется твердофазное взаимодействие.

Не исключено, что механохимические реакции могут происходить в нарушение требований равновесной термодинамики. Например, реакции



для которых значение ΔG_{298}° положительно, могут иметь место при механическом активировании, если подводится достаточное количество энергии ΔG_M° так, что $\Delta G_M^\circ > \Delta G_{298}^\circ$, а следовательно, суммарное изменение энергии Гиббса процесса $\Delta G^\circ = \Delta G_{298}^\circ - \Delta G_M^\circ < 0$. Несмотря на неравновесные состояния механически активируемых твердофазных реагентов, термодинамические расчеты используют для оценки температуры начала взаимодействия. Например, реакции



протекающие в обычных условиях с заметной скоростью, начиная соответственно с 940 и 2550°C благодаря механической активации становятся возможными при 650 и 2100°C.

Важной особенностью механохимических реакций является непрерывное обновление поверхности твердых фаз, в результате чего эти реакции мало чувствительны к отравлению поверхности. Известно, что образование $\text{Ni}(\text{CO})_4$ из металлического никеля и CO очень чувствительно к присутствию кислорода, который блокирует активные центры на поверхности никеля, препятствуя основной реакции. При механически активированном образовании $\text{Ni}(\text{CO})_4$ из Ni и CO тормозящее действие малой концентрации кислорода значительно ослабляется. За счет постоянного возобновления контактов между твердофазными реагентами диффузионные затруднения, связанные с тормозящим действием продуктов реакции, устраняются, а реакция протекает постоянно в кинетической области (например, восстановление SnO_2 твердыми восстановителями).

Общий ход механохимической реакции можно изобразить с помощью схемы, показанной на рис. 7.2. Без механического активирования наблюдается незначительное превращение или оно

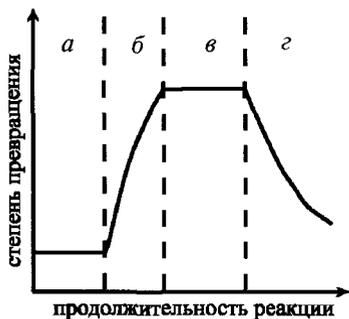


Рис.7.2. Схема протекания механохимических реакций с периодами индукции и затухания

полностью отсутствует (рис. 7.2, а). При механическом воздействии реагенты активируются и степень превращения увеличивается (рис. 7.2, б). За этим индукционным периодом следует период стационарного течения реакции, отвечающий выбранным условиям обработки (рис. 7.2, в). После прекращения механического воздействия активность обрабатываемого твердого вещества, а вместе с ней и скорость реакции падают (рис. 7.2, г).

Период затухания может быть кратковременным или очень продолжительным в зависимости от типа реакции и механической нагрузки. Реакции, реагенты которых благодаря механическому воздействию приходят в состояние высокого возбуждения (плазменный процесс), характеризуются резким подъемом скорости в начале механической обработки и столь же крутым спадом в конце обработки (рис. 7.3).

Плазменная модель объясняет и то, почему механическое возбуждение в ряде случаев изменяет характер химических превращений. При измельчении сидерита происходит декарбонизация, причем в зависимости от условий проведения процесса образуется FeO (в вакууме), Fe₂O₃ (на воздухе) или Fe(OH)₃ (в присутствии влаги). Согласно Петерсу, при механическом воздействии на карбонат ионы CO₃²⁻ подвергаются настолько сильным деформациям, что становится энергетически выгодным их распад на CO₂ и ионы кислорода, которые затем валентно связываются с металлом.

При измельчении карбонатов в вакууме выделяется на порядок больше CO₂, чем при атмосферном давлении. Измельчение нитратов приводит к их разложению до нитритов (в случае щелочноземельных металлов) или до металлоксидов и азота (при измельчении La(NO₃)₃ и Sc(NO₃)₃).

Причиной механической активации химических реакций, по-видимому

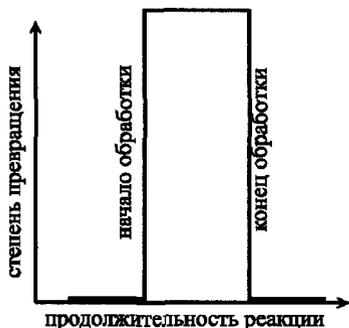


Рис.7.3. Схема протекания механохимических реакций без периодов индукции и затухания (плазменный процесс)

му, не всегда является возникновение плазмы. В ряде случаев наблюдаемые при механическом воздействии явления можно удовлетворительно объяснить в рамках модели Боудена и Тайбона. Ими показано, что при трении скольжения температура в местах контактов может повышаться до температуры плавления трущихся материалов. Вместе с возникновением высоких температур в локальных объемах происходит импульсное повышение давления. Все это благоприятствует протеканию процессов, невозможных при обычных условиях.

Большое практическое значение имеет активирование твердофазных реагентов путем предварительной механической обработки. Эта обработка (статическое активирование), уступающая по эффективности механическому возбуждению в момент твердофазной реакции, сводится к изменениям трех видов — диспергированию, образованию дефектов и частичному образованию продукта в твердом веществе.

Благодаря диспергированию создаются условия для более тесного контакта реагентов, что уменьшает роль диффузионных затруднений в слое продукта за счет уменьшения толщины этого слоя. Сверхтонкое измельчение способствует и спеканию. В высокодисперсных спрессованных телах границы зерен действуют как дополнительные источники вакансий, которые вносят существенный вклад в спекание, если размер частиц l соизмерим с размерами пор a . Если $l < a$, то кинетика процесса спекания определяется уравнением

$$\frac{\partial a}{\partial \tau} = -\frac{D\sigma\delta^3}{l^2 kT},$$

где D — коэффициент диффузии; σ — поверхностное натяжение; δ — постоянная решетки; τ — время; k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура.

Очевидно, что объемная усадка тела в этом случае пропорциональна τ , тогда как при $\alpha \ll l$ между объемной усадкой и продолжительностью спекания существует корреляция $\alpha^3 \sim \tau$.

Измельчение под влиянием трения и ударов — не единственный вид механического активирования. Прессование порошков, используемое для уплотнения частиц при получении поликристаллической керамики, также сопровождается искажением кристаллической решетки, которое обычно связывают с образованием дислокаций. Происходящее при нагревании скольжение дислокаций к месту зарождения вакансий, участвующих в диффузионном переносе вещества, увеличивает скорость спекания, особенно в начальной стадии процесса.

Доминирующий вклад движения дислокаций в механизм массопереноса при спекании убедительно доказан экспериментально. Более того, дислокации, вводимые в кристаллическую решетку при ее пластической деформации, играют первостепенную роль в процессах истинной рекристаллизации, ведущей к образованию новых кристаллитов с неискаженной решеткой из деформированных исходных кристаллитов. При высоких давлениях прессования (больших деформациях) рекристаллизация происходит при сравнительно низких температурах и сопровождается образованием значительного числа сравнительно мелких кристаллов. При низких давлениях прессования (малых деформациях) рекристаллизация имеет место лишь при высоких температурах и приводит к появлению крупных кристаллитов.

Активирование химических процессов с участием металлических реагентов может быть достигнуто холодной обработкой последних. При этом плотность дислокаций резко возрастает вплоть до 10^{12} на 1 см^2 . Если для энергии отдельной дислокации в меди принять значение $4 \cdot 10^{-11}$ Дж/см, то максимальная энергия, накопленная при холодной обработке, составит 40 Дж/см^3 . Холодная обработка порошков железа приводит к резкому увеличению скорости растворения в кислотах и к понижению температуры спекания. Вводимые при холодной обработке мартенсита дефекты способствуют деформационному старению, обусловленному миграцией атомов углерода в направлении дефектов решетки, понижению химического потенциала углерода и предотвращению образования карбидов, имеющему место в мартенсите с низкой концентрацией дефектов.

Холодная обработка как способ инициирования твердофазных реакций иногда применяется и к неметаллическим системам. Так, при прокатке смеси оксидов железа и молибдена с CaCO_3 реакция происходит со взрывом.

Метод ударной волны, возникающей при взрыве, нередко используют для быстрого активирования металлических и неметаллических реагентов. Для ударных волн высокой интенсивности (порядка 10^7 Н/м^2) сообщаемая реагенту энергия равна

$$E = E_a + E_T + E_{эл},$$

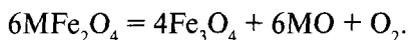
где E_a — энергия сжатия решетки, направленная на преодоление сил межатомного отталкивания (определяется эластичностью материалов); E_T — энергия возбуждения тепловых колебаний; $E_{эл}$ — энергия возбуждения электронов.

Обсуждавшиеся выше методы повышения реакционной способности твердых тел путем изменения условий получения или с помощью специальной термообработки, введения примесей и механического воздействия не исчерпывают имеющихся возможностей. Перечень таких методов был бы неполным без упоминания приемов контролируемого облучения, которое в зависимости от характера вызывает образование дефектов в процессе частичного радиолиза и фотолиза. Например, воздействие на $\text{Cd}(\text{OH})_2$ УФ излучения приводит к ускорению процессов термического распада в вакууме или к их замедлению на воздухе.

7.5. АКТИВИРОВАНИЕ РЕАКЦИОННЫХ СМЕСЕЙ В ПРОЦЕССЕ ТВЕРДОФАЗНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Простейшая возможность активировать реакционные смеси в процессах твердофазного взаимодействия — это повышение температуры. Оно приводит к более интенсивному массопереносу и инициирует процессы, имеющие диффузионную природу. Однако высокотемпературное воздействие может привести к ряду нежелательных эффектов, в частности к отжигу неравновесных дефектов в активных фазах. При высоких температурах становится невозможным эстафетный механизм диффузии, при котором массоперенос осуществляется большими группами атомов со скоростью, значительно превышающей скорость массопереноса за счет диффузии отдельных атомов. Кроме того, в ряде случаев использование высоких температур исключается из-за того, что реагенты и продукты реакции претерпевают необратимые изменения. К числу таких изменений относятся следующие.

1. Диссоциация твердофазного продукта. Если продуктом является феррит со структурой шпинели, то диссоциация может быть описана уравнением



Твердые продукты диссоциации ухудшают магнитные (МО) и диэлектрические (Fe_3O_4) свойства материала.

2. Изменение состава продукта из-за потери им легколетучих компонентов, особенно в газовых средах, содержащих водяные пары и CO_2 . Эти изменения существенны при синтезе твердых электролитов на основе полиалюминатов щелочных металлов и при получении литийсодержащих ферритов.

3. Интенсивная собирательная рекристаллизация, ведущая к неодинаковому росту кристаллитов, быстрому слиянию мелких пор и образованию раковин.

4. Эффект разбухания. Нагревание поликристаллических прессовок при достаточно высокой температуре и длительной выдержке приводит к снижению плотности. Эффект разбухания, по-видимому, связан с перетеканием газа из мелких пор в крупные, имеющие более низкое давление. Разбухание может проявляться, если на поверхности спекаемого изделия образуется достаточно плотная оболочка (корка) и газ, составляющий атмосферу спекания, мало растворим в матрице (N_2 , Ar), в отличие от кислорода, способного с заметной скоростью диффундировать по границам и объему зерен. Как и следовало ожидать, эффект разбухания практически отсутствует при спекании в вакууме.

Предпринимались попытки интенсифицировать спекание и рекристаллизацию, проводя нагревание порошкообразных прессовок с повышенной скоростью. При этом предполагалось, что с увеличением скорости нагревания дефектная структура и обусловленная ею пониженная диффузионная вязкость материала сохранятся до высоких температур, процессы спекания и рекристаллизации ускорятся, а сокращение продолжительности нагревания приведет к уменьшению продолжительности технологического цикла. Положительный эффект увеличения скорости нагревания наблюдали при спекании Y_2O_3 , Al_2O_3 , NiO, Fe_2O_3 . Была сделана попытка описать влияние скорости нагревания в рамках простой феноменологической модели. Скорость относительной линейной усадки выражалась уравнением

$$\varepsilon = \frac{\partial \Delta l / l}{\partial T} = BN \exp[-E_{yc} / RT], \quad (7.2)$$

где B — константа для порошка с данной химической и термической предысторией; N — концентрация несовершенств, ответственных за процесс усадки; E_{yc} — энергия активации усадки.

Логарифмируя предыдущее уравнение, получаем

$$\ln \varepsilon = \ln (BN) - E_{yc} / RT. \quad (7.3)$$

Очевидно, если концентрация несовершенств, ответственных за усадку, не изменяется, то зависимость $\ln \varepsilon = f(1/T)$ представляет прямую линию с наклоном

$$\frac{\partial \ln \varepsilon}{\partial (1/T)} = \frac{E_{yc}}{R}. \quad (7.4)$$

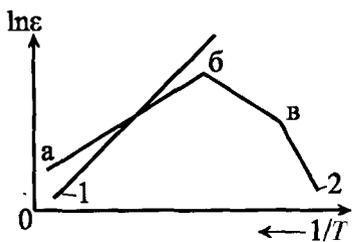


Рис.7.4. Зависимость $\ln \epsilon$ от $1/T$ для прессовок гематита с различной предысторией

Прямолинейный характер зависимости $\ln \epsilon = f(1/T)$ во всем температурном интервале наблюдался для порошков гематита с любой химической предысторией, предварительно прокаленных при 850 и 1000°C и нагревавшихся со скоростью 100°C/мин. При скорости нагревания 3°C/мин такая зависимость характерна лишь для образцов, предварительно прокаленных при 1000°C (для «нитратного» оксида железа при 850 и 1000°C) (рис. 7.4, кривая 1).

Для остальных образцов гематита кривая $\ln \epsilon = f(1/T)$ имеет более сложный характер и состоит из двух или даже трех участков (рис. 7.4, кривая 2). Начальный участок кривой (участок *ab*) аналогичен кривой 1 и, по-видимому, также может описываться в рамках модели, предусматривающей фиксированную концентрацию несовершенств. Уменьшение же скорости усадки на участке *бв* происходит за счет уменьшения концентрации несовершенств в результате их интенсивного отжига (аннигиляции) при высоких температурах. Предполагая, что определенное по уравнению (7.4) для участка *ab* значение E_{yc} остается неизменным и при более высоких температурах (на участке *бв*), из уравнения (7.3) находим значение $\ln(BN_{T_i})$ и N_{T_i}/N_T при температурах $T_i \geq T_{\max}$.

Наиболее вероятно, что процесс аннигиляции несовершенств описывается уравнением первого порядка:

$$\frac{\partial N}{\partial t} \approx \frac{\partial N}{\partial T} = N_{\text{exp}} \left(-\frac{E_{\text{анн}}}{RT} \right), \quad (7.5)$$

где $E_{\text{анн}}$ — энергия процесса аннигиляции несовершенств, ответственных за усадку.

Значения энергии аннигиляции, рассчитанные по уравнению

$$E_{\text{анн}} = -RT \frac{\partial N_{T_i} / N_{T_{\max}}}{\partial T}, \quad (7.6)$$

представлены в табл. 7.2.

Данные табл. 7.2 показывают, что значения $E_{\text{усл}}$ мало чувствительны к химической и термической предыстории порошкообразного гематита. Было отмечено некоторое увеличение $E_{\text{ус}}$ с ростом температуры предварительного прокаливания порошка. Однако

Таблица 7.2

Значения энергий активации усадки $E_{ус}$ и аннигиляции дефектов $E_{анн}$ (кДж/моль), температуры начала интенсивной аннигиляции дефектов $T_{макс}$ и параметра $\ln(BN)$, характеризующего несовершенство структуры

Исходное сырье	Температура термобработки, °C	3°C/мин				100°C/мин			
		$E_{ус}$	$\ln(BN)$	$T_{макс}$ °C	$E_{анн}$	$E_{ус}$	$\ln(BN)$	$T_{макс}$ °C	$E_{анн}$
Пентакарбонил железа	400	75,3	2,6	760	47,7	114,6	14,0	870	10,5
	600	78,2	1,8	750	51,9	120,0	9,7	880	8,4
	850	78,2	1,6	970	52,7	121,3	4,65	—	—
	1000	79,5	-1,6	—	—	123,4	1,9	—	—
Карбонат	400	87,0	6,8	800	58,6	98,3	5,7	1000	14,6
	600	88,7	4,5	810	58,6	95,4	5,4	980	—
	850	88,7	2,0	1040	55,2	102,5	4,9	—	—
Нитрат	400	71,1	1,0	650	33,4	104,6	8,8	740	3,8
	600	76,1	0,6	780	34,3	115,1	3,7	1040	4,2
	850	76,6	-2,4	—	—	117,1	2,5	—	—
Оксалат	1000	77,8	-3,1	—	—	121,3	1,1	—	—
	400	59,4	-0,3	830	39,7	92,0	2,1	1000	18,5
	600	66,1	-0,3	830	37,7	98,3	0,9	1050	15,5
Сульфат	850	62,3	-2,0	1000	45,2	99,2	-0,9	—	—
	850	71,1	3,0	1080	51,5	164,0	9,7	—	—
	1000	78,7	1,9	—	—	172,4	9,7	—	—

погрешности эксперимента не позволяют достаточно точно оценить эту тенденцию. Вместе с тем, совершенно очевидным является увеличение кажущейся энергии активации усадки с увеличением скорости нагревания.

Значительно более специфичной характеристикой спекаемого материала является величина $\ln(BN)$, характеризующая степень несовершенства структуры. Как и следовало ожидать, для данной химической предистории значения $\ln(BN)$ уменьшаются с ростом температуры предварительного обжига порошка. Вполне логичной является и наблюдавшаяся в экспериментах тенденция к увеличению $\ln(BN)$ при повышении скорости нагревания: чем быстрее нагревание, тем лучше сохраняется несовершенная структура при высоких температурах. Следует обратить внимание на поведение порошкообразного гематита, полученного из сульфата. Для указанного материала значения $\ln(BN)$ почти не зависят от температуры предварительного обжига, что свидетельствует о высокой относительной устойчивости несовершенств при высокой темпе-

ратуре. Опыт показывает, что использование порошкообразного оксида железа, полученного низкотемпературным разложением солей, не приводит к получению высокоплотной керамики, тогда как это удастся осуществить, используя «сульфатный» оксид железа, предварительно прокаленный при 860—900°C.

Значение $T_{\text{макс}}$, характеризующее температуру начала интенсивной аннигиляции несовершенств, чувствительно как к химической и термической предысториям, так и к скорости политермического нагревания. Интересно, что самое низкое значение $T_{\text{макс}}$ отмечено у «нитратного» оксида (температура прокаливания 400°C), который обладает повышенной дисперсностью по сравнению со всеми исследованными образцами. У образцов гематита, предварительно обжигавшихся при 850 и 1000°C, заметная аннигиляция несовершенств не наблюдается вплоть до температуры 1250°C (предельная температура эксперимента).

Кажущиеся значения энергии аннигиляции дефектов во всех случаях заметно ниже значений E_{yc} . Следует отметить, что величина $E_{\text{анн}}$ сравнительно мало чувствительна к химической и термической предысториям (выделяется лишь «нитратный» оксид железа, для которого $E_{\text{анн}}$ несколько ниже). При увеличении скорости нагревания кажущееся значение $E_{\text{анн}}$ заметно уменьшается.

Прием циклического изменения температуры, предложенный для интенсификации твердофазных реакций спекания, по-видимому, особенно эффективен, если этот цикл включает температуры фазовых или полиморфных превращений, а реагенты непрерывно активируются благодаря перестройке кристаллической структуры. Однако определенного положительного эффекта следовало бы ожидать и для материалов, не имеющих фазовых превращений, если охлаждение производится с достаточно высокой скоростью ($\geq 50^\circ\text{C}/\text{мин}$). В этом случае в решетке создаются напряжения, снятие которых при вторичном нагревании должно интенсифицировать твердофазный процесс. Сказать априори, насколько велик эффект, в каждом конкретном случае нельзя, но испытывать возможность активирования с помощью термоциклов имеет смысл тогда, когда другие возможности исчерпаны.

Разумеется, что для материалов с низкой термодиффузией (оксидная или халькогенидная керамика) возможность резкого изменения температуры ограничена. Было показано, что для плоских изделий с большой площадью поверхности скорость поверхностного нагревания выражается уравнением

$$h = \frac{2\Delta T a}{l^2 - x^2}, \quad (7.7)$$

где a — коэффициент термодиффузии; l — толщина пластины; x — расстояние рассматриваемой точки от поверхности.

Для образцов, имеющих форму стержня, скорость поверхностного нагревания равна

$$h = \frac{4\Delta T a}{r^2 - x^2}, \quad (7.8)$$

где r — радиус стержня; x — расстояние по оси от поверхности до рассматриваемой точки внутри стержня.

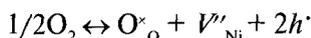
Скорость поверхностного нагревания необходимо изменять обратно пропорционально квадрату толщины пластинок или радиуса стержня, чтобы получить одинаковый градиент температур между поверхностью и точками, наиболее удаленными от нее (см. уравнение (7.7)). Элементарный расчет показывает, что для ферритовых плат толщиной 2 мм градиент температуры не превышает 1°C при скорости нагревания $1200^\circ\text{C}/\text{ч}$. Для сохранения того же градиента ферритные платы толщиной 5 мм следует нагревать со скоростью $200^\circ\text{C}/\text{ч}$.

Таким образом, изменение скорости спекания позволяет регулировать размер кристаллитов спекаемого черепка. В качестве примера можно привести результаты спекания ферритового порошка состава $\text{Ni}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$, полученного термическим разложением твердых растворов солей типа шенитов. Спекание при 1300°C (2 ч, воздух, нагревание со скоростью 800, 300 и $50^\circ\text{C}/\text{ч}$) приводит к образованию керамической структуры со средним размером кристаллитов 1,5 и 18 мкм соответственно.

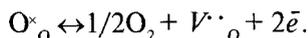
Еще одна возможность активирования реакционных смесей в процессе твердофазного взаимодействия заключается в изменении состава газовой среды. Если реакционные смеси содержат катионы с переменной валентностью, то при изменении окислительного потенциала газовой среды изменяется и состав твердофазных реагентов. Особенно эффективны циклы чередующейся окислительной и восстановительной обработки реагентов, склонных к метастабильности. Любая реакция между оксидами переходных или редкоземельных металлов будет протекать с повышенной скоростью, если реакционную смесь обрабатывать пароводородной смесью с изменяющимся в ходе нагревания отношением $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}$. Эффект обработки тем значительней, чем ниже температура нагревания и выше склонность к образованию активных метастабильных фаз.

Экспериментально наблюдали ускорение спекания и рекристаллизации при замене воздуха или кислорода аргоном, как у

$\text{NiO}_{1+\gamma}$, так и у $\text{TiO}_{2-\gamma}$, хотя характер дефектности этих соединений различен. В первом случае дефектна катионная подрешетка и спекание в среде аргона сдвигает равновесие



влево, приближая закись никеля к стехиометрическому составу. Во втором случае аналогичная обработка приводит к накоплению дефектов в соответствии с уравнением



Бошкович и Ристич считают, что интенсивный процесс выделения кислорода из $\text{NiO}_{1+\gamma}$ в присутствии аргона происходит из поверхностных слоев кристаллов, создавая градиент химического потенциала в объеме прессовки и ускоряя процессы массопереноса. В случае $\text{TiO}_{2-\gamma}$ дефектной является кислородная подрешетка, и активное поведение нестехиометрических образцов иногда трактуется с позиции повышенной скорости диффузии O^{2-} благодаря накоплению кислородных вакансий.

По мнению Гропянова, на наш взгляд наиболее обоснованно, влияние состава газовой фазы на интенсивность твердофазного взаимодействия (особенно спекания) высокоогнеупорных материалов скорее всего связано не с объемными изменениями, а с изменениями поверхности, экранированной в обычных условиях хемосорбированными атомами или молекулами. Установлено, что незначительное взаимодействие поверхности порошковых тел с примесями, содержащимися в газовой среде, даже при разрежении 0,1—0,01 Па или в среде аргона и гелия при температурах спекания приводит к уменьшению поверхностной энергии спекающихся материалов и торможению процесса уплотнения. По этим причинам достичь практически полного спекания без повышения температуры спекания или введения добавок, способствующих сдвигу равновесия в сторону десорбции примеси с поверхности спекающихся порошков, невозможно.

В результате использования тонкодисперсных порошков (4—6 м²/г), введения добавок металлов группы железа, испаряющихся при спекании в вакууме, удалось получить практически беспористые изделия из карбида и боридов титана, циркония и ниобия при температурах, не превышающих 0,6—0,65 $T_{\text{пл}}$.

Эффективным средством активирования твердофазных процессов оказалась термомеханическая обработка порошкообразного материала, заключающаяся в одновременном воздействии температуры и давления. При такой обработке, получившей название

горячего прессования, к силам поверхностного натяжения добавляются силы внешнего давления. Предполагают, что за счет высокой при этих условиях пластичности материала увеличивается площадь контактов между частицами.

Главное преимущество горячего прессования — возможность получить материалы с плотностью, близкой к рентгеновской, с мелкозернистой и однородной структурой, а также возможность регулировать размер кристаллитов. Основная трудность при использовании методов горячего прессования — это выбор материалов для изготовления прессформ, которые должны обладать высокой огнеупорностью, жаропрочностью, термической стойкостью, хорошей тепло- и электропроводностью. Эти материалы должны легко обрабатываться механически, иметь высокое сопротивление к абразивному износу, быть химически стойкими и достаточно инертными по отношению к прессуемому материалу. В последнее время способ горячего прессования нашел широкое применение для изготовления ферритов с экстремальными значениями магнитных параметров (максимальная магнитная энергия — у гексаферритов бария, уникальная долговечность магнитных головок на основе марганец-цинковых ферритов), оптической керамики с повышенным светопропусканием типа лейкосапфира и титанат-цирконата свинца, легированного оксидами редкоземельных элементов.

Для активирования спекания металлических порошков большой интерес представляет динамическое горячее прессование, заключающееся в быстром нагревании с одновременной импульсной механической нагрузкой, ведущей к мгновенной деформации материала.

Большой интерес для активации процессов спекания представляет и использование ультразвука. Ультразвук вызывает ускоренный массоперенос благодаря возникновению тонкоболочной структуры и уменьшению расстояния между источниками и стоками вакансий. На основании исследования поведения железного порошка при горячем прессовании показано, что ультразвук интенсифицирует лишь начальную усадку, ускоряя переход от нестационарного к стационарному течению порошков.

Следует отметить, что ультразвук не влияет на усадку карбида титана вплоть до 1400°C. Лишь при более высокой температуре за счет ударной нагрузки происходит активация усадки ультразвуковых колебаний благодаря скольжению и аннигиляции дислокаций на границах между частицами.

В заключение следует отметить, что скорость твердофазных реакций в ряде случаев может быть изменена под действием элект-

рического поля. К сожалению, этот эффект исследован пока лишь на простейших реакциях типа окисления металлов и термического разложения солей. Скорость роста соединения M_aX_b при наложении внешнего электрического поля выражается уравнением

$$j_{\text{роста}} = \frac{(\bar{t}_M + \bar{t}_X)\sigma}{rbFl}(E_0 - E), \quad (7.9)$$

где \bar{t}_M и \bar{t}_X — соответственно ионные числа переноса катионов и анионов; σ — электропроводность; E_0 — потенциал, определяемый изменением энергии Гиббса реакции образования соединения M_aX_b из элементов ($\Delta G = FbrE_0$, где F — число Фарадея); E — потенциал растущего слоя, измеренный на металлических контактах; r — валентность аниона; b — стехиометрический коэффициент в формуле M_aX_b ; F — постоянная Фарадея (96 485 Кл/моль); l — толщина слоя продукта.

В зависимости от полярности E величина роста может быть положительной или отрицательной.

Если внешний контур замкнут накоротко, т.е. $E = 0$, то скорость образования окаины увеличивается в соответствии с уравнением

$$j_{\text{роста}} = (j_{\text{роста}})_0 + \frac{(1-t_e)^2}{rbFl}\sigma E_0, \quad (7.10)$$

где t_e — число переноса электронов.

Очевидно, что эффект короткого замыкания тем больше, чем меньше значение числа переноса электронов t_e и выше сопротивление окаины.

В настоящее время установлено, что наложение электрического поля заметно смещает температуру фазовых превращений, если оно связано с переходом от полупроводниковой к металлической проводимости (например, у V_2O_5), влияет на поверхностные свойства твердых тел, в том числе и адсорбционную способность.

МЕТОДЫ СИНТЕЗА ТВЕРДОФАЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Свои сокровища Природа
Копила миллиарды лет,
А нам отмерены лишь годы,
Чтоб то создать, чего в ней нет.

В. Сахненко

К моменту написания данной книги опробовано огромное число способов получения твердых фаз. Было бы бесполезным пытаться описывать нюансы отдельных методик. Мы не будем также проводить отчетливой границы между получением *материала* и синтезом твердого *вещества*, поскольку последний часто является этапом в создании материала. Таким образом, содержание данной главы представляет собой систематический обзор основных методов препаративной химии твердого тела. Для компактного изложения разнообразных методик целесообразно указать способы классификации методов синтеза твердых веществ и материалов.

1) *Исходя из состояния продукта синтеза.* Конечный материал может быть получен в форме:

- а) монокристалла;
- б) поликристалла — порошка или керамики (спеченного порошка);
- в) наноматериала — ультрадисперсных порошков с размером частиц менее 100 нм;
- г) аморфного или стекловидного вещества;
- д) тонкой пленки (часто на кристаллической подложке).

2) *Исходя из типа воздействия на исходные реагенты.* Большинство химических реакций, лежащих в основе синтетических методик, не протекают самопроизвольно при нормальных условиях в силу кинетических причин. Для инициирования реакций, поддержания их скорости и получения определенного продукта среди возможных других используют следующие виды воздействий:

- а) термическое — чаще всего нагревание до высокой температуры или реже — охлаждение;
- б) механическое — это может быть приложение гидростатического давления (как правило, для получения полиморфной модификации вещества, метастабильного при нормальных условиях), различные моды деформирования и разрушения твердого тела (упомянуты в предыдущей главе в части, посвященной механохимической активации), отдельно стоит упомянуть ударное нагружение при взрыве; воздействие ультразвука;
- в) излучение — лазерное, фото- и радиационное; отдельно отметим использование микроволнового излучения;
- г) воздействие холодной и горячей плазмы;
- д) воздействие электрического тока — при проведении электрохимического синтеза в растворе или расплаве.

3) *Исходя из условий проведения синтеза.* Поддержание приемлемых скорости реакции и выхода целевого продукта в большинстве случаев требует подведения энергии к реакционной системе, даже если реакция экзотермична. Скорость поступления энергии (поток энергии) в зону реакции и время воздействия на систему позволяют разделить синтетические методики на следующие:

- а) равновесные (вернее, квазиравновесные) — энергетические потоки невелики по своей величине, а сам синтез занимает продолжительное время; характерным примером может служить рост монокристалла из раствора;
- б) неравновесные, характеризующиеся значительными энергопотоками и малыми временами синтеза. В качестве примера укажем на синтез в ударной волне в результате взрыва (время синтеза порядка 10^{-5} с, мощность, подводимая за счет детонации порядка 10^7 Вт/см²) или синтез, инициируемый вспышками пикосекундного лазера (при времени импульса 1 пс = 10^{-12} с и мощности свыше 10^9 Вт/см²).

4) *По способу гомогенизации реагентов.* Исходные компоненты будущего твердофазного материала входят в состав различных фаз реагентов, образующих гетерогенную систему. Конечный продукт — гомогенная система, в которой компоненты «перемешаны» на атомном уровне. Естественно считать, что протеканию реакции будет способствовать возможно более тонкое измельчение и смешение (гомогенизация) исходных реагентов, поскольку диффузионные пути реагирующих атомов становятся короче. Различают:

- а) физические методы гомогенизации — сюда относятся различные варианты механического измельчения (пределный размер частицы реагента составляет 1 мкм);
- б) химические методы гомогенизации, позволяющие однородно смешать вещества на уровне 0,1 мкм и менее — предельным случаем здесь выступают различные методы неравновесной сушки растворов (распылительная сушка, криохимическая технология), в которых высокоомогенное состояние водного раствора солей «фиксируют» быстрым удалением растворителя, а однородную солевую смесь подвергают разложению с образованием конечного продукта.

В настоящей книге за основу принят вышеизложенный вариант систематизации методов синтеза материалов по способу гомогенизации, поскольку, как мы полагаем, именно здесь понятия «структурно-чувствительные свойства» материала, предыстория (именно то, что является атрибутами материала в отличии от вещества) могут быть наглядно истолкованы. Следует отметить, что различные приемы гомогенизации востребованы при синтезе объемных материалов (порошков, керамики, реже стекла и монокристаллов). Описывая получение материалов в иных формах, мы будем пользоваться и остальными принципами классификации.

8.1. СИНТЕЗЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФИЗИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ГОМОГЕНИЗАЦИИ ИСХОДНОЙ СМЕСИ

Методы синтеза, излагаемые в данном разделе, объединены тем, что смесь исходных реагентов получают в результате чисто *механических* операций — измельчения, перемешивания. Фазовый состав исходной смеси, способ инициирования и режим проведения реакции могут варьировать в зависимости от конкретной методики.

В качестве реагентов обычно используют оксиды, металлы, соли. Исходную смесь, называемую *шихтой*, готовят взвешиванием стехиометрических количеств реагентов, отсюда вытекает один из критериев их выбора — реагенты должны обладать определенным составом (иметь весовую форму). По этой причине использование, скажем, кристаллогидратов нежелательно. Для измельчения и перемешивания шихты используют следующие устройства:

- а) шаровые мельницы — вращающийся с небольшой скоростью сосуд, в который загружены мелющие тела (шары) и

- шихты; шаровые мельницы чаще всего применяют не для измельчения, а именно для перемешивания шихты;
- б) вибрационные и планетарные мельницы — в этих аппаратах помимо измельчения и перемешивания происходит механоактивация твердых фаз (см. предыдущую главу); измельчение и активация происходят под действием ударов мелющих тел,двигающихся со значительными ускорениями (вплоть до 100 g в планетарных мельницах);
 - в) аттриторы, в которых измельчение происходит за счет сдвиговых нагрузок при истирании, в какой-то мере эти устройства являются аналогами обычной лабораторной ступки;
 - г) устройства со значительным энергоподводом типа дезинтеграторов — в дезинтеграторе пальцевого типа измельчение и активация происходит при ударах частиц шихты о пальцы, насаженные на параллельные диски, которые вращаются навстречу друг другу с очень высокой скоростью.

8.1.1. Керамический синтез

Указанное название для данной синтетической методики можно считать вполне сложившимся в отечественной научной литературе. Оно указывает на то, что это — этап в получении керамики. Одновременно это едва ли не самый распространенный и простой синтетический прием, история его применения насчитывает века. В общих чертах схема керамического синтеза выглядит следующим образом:

- 1) приготовление шихты;
- 2) обжиг;
- 3) измельчение продукта обжига.

Обжиг проводят в разнообразных по конструкции печах. Управление синтезом сводится к рациональному выбору *температуры, времени и атмосферы* обжига, реже изменению состава шихты и введению специальных примесей исходя из термодинамики и кинетики твердофазных реакций, протекающих в шихте. Теоретические основы термодинамики и кинетики твердофазных реакций, на которые опираются при определении конкретных значений температуры, времени и проч., изложены в предыдущих главах. Естественное желание получить чистый продукт за один обжиг, как правило, реализуется в считанном числе случаев или же требует применения очень высоких температур. По этой причине операции «обжиг—помол» повторяют многократно, «скалы-

вая» с поверхности реагентов тормозящий реакцию слой продукта. В отсутствие термодинамических и кинетических данных относительно целевой твердофазной реакции разумную оценку температуры синтеза можно получить, используя эмпирическое *правило Таммана*:

$T_{\text{реакции}} \geq (2/3 \div 3/4) T_{\text{плавления}}$ (продукта или наиболее тугоплавкого реагента);

а оценку времени синтеза (τ) — исходя из размера частиц реагентов (x) и коэффициента диффузии (D) наиболее медленного иона (как правило, многозарядного):

$$\tau \sim x^2 / D. \quad (8.1)$$

Пример 1. Рассмотрим реакцию получения магний-алюминиевой шпинели из оксидов:



Стехиометрические количества оксидов тщательно *перемешивают* и *измельчают*. Для улучшения контакта между частицами реагентов порошок *прессуют* в таблетки. Таблетированную смесь в огнеупорных тиглях помещают в печь.

Механизм реакции — противодиффузия катионов Mg^{2+} и Al^{3+} через слой продукта. Температура плавления MgAl_2O_4 составляет 2135°C ; определим температуру заметного протекания реакции как температуру Таммана (см. выше); получим $2/3(2135^\circ\text{C}) = 1423^\circ\text{C}$. Экспериментально установлено, что за 2 ч обжига при 1750°C степень превращения в реакции (8.2) достигает 86%. Константа реакции при 1500°C составляет $5 \cdot 10^{-11}$ см²/с (слой 4,2 мкм за 10 ч), а при 1300°C — $1,4 \cdot 10^{-12}$ см²/с (слой 0,5 мкм шпинели за 10 ч). Таким образом, для получения шпинели при 1500°C за один десятичасовой обжиг размер частиц реагентов не должен превышать 4 мкм.

Для ускорения керамического синтеза применяют следующие приемы:

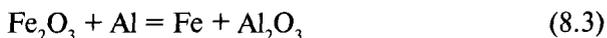
- 1) измельчение, смешение;
- 2) прессование реакционной смеси (для реакций без выделения газа!);
- 3) повторение цикла «измельчение—прессование—обжиг»;
- 4) устранение стадии образования зародышей в твердофазной реакции (путем добавления в шихту частиц готового продукта);
- 5) использование реагентов с повышенной реакционной способностью (о способах получения активных фаз см. гл. 7);

б) создание расплава в реакционной смеси.

К недостаткам керамического синтеза следует отнести его длительность и необходимость воздействия высокой температуры, что предопределяет существенные энергозатраты (несколько десятков, а иногда и сотен мДж/кг продукта); загрязнение реакционной смеси материалом мелющих тел при измельчении; недостаточная химическая однородность конечного продукта, вызванная неполнотой протекания реакции.

8.1.2. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС)

Идея метода состоит в том, чтобы использовать теплоту экзотермической твердофазной реакции для поддержания самой себя. С этой целью производят локальное термическое инициирование (нагретая током нить, луч лазера) скомпактированной шихты. В месте инициирования протекает реакция, а выделяющееся при этом тепло вызывает реакцию в соседних участках шихты. В ряде случаев этот процесс развивается стационарно, т.е. по образцу проходит узкая высокотемпературная зона (зона горения), в которой собственно и развивается целевая реакция. Явление СВС открыто А.Г. Мержановым с сотрудниками в 1967 г. (официальное название открытия значительно длиннее удачной аббревиатуры СВС — «Явление волновой локализации твердофазных автотормозящихся реакций»); прародителями СВС авторы считают металлотермическую реакцию Бекетова—Гольдшмидта



и теорию горения и взрыва Н.Н. Семенова и Я.Б. Зельдовича. Основные характеристики СВС процесса представлены в табл.8.1.

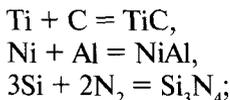
Таблица 8.1

Параметры СВС синтеза

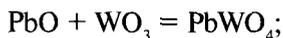
Параметр	Значение
Скорость горения	0,1—20 см/с
Температура горения	2300—3800 К
Скорость нагрева вещества в зоне горения	10^3 — 10^6 К/с
Мощность зажигания	42—850 Дж(см ² /с)
Время зажигания	0,2—1,2 с
Температура зажигания	800—1200 К

СВС-процессы включают в себя химические реакции различных типов:

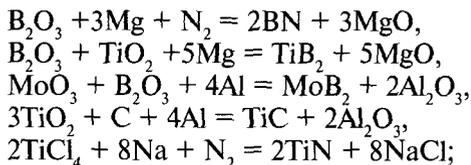
а) реакции синтеза из элементов:



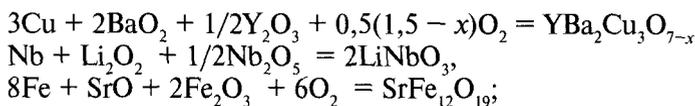
б) реакция синтеза соединений:



в) реакции окисления-восстановления (в том числе, металлотермические):



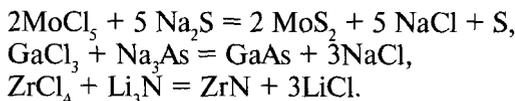
г) реакции окисления металлов с последующим синтезом сложных соединений:



д) реакция термического разложения сложных соединений:



е) реакции обмена (метатезиса):



Возможность протекания СВС реакции в стационарном режиме спокойного горения определяет эмпирическое правило, согласно которому энтальпия реакции должна быть порядка $\Delta_r H \sim 300$ кДж/моль продукта. Температуру в зоне горения можно оценить исходя из адиабатического приближения:

$$T \approx \frac{\Delta_r H}{\sum c_p}, \quad (8.4)$$

где $\Delta_r H$ — энтальпия реакции, $\sum c_p$ — суммарная теплоемкость продуктов. Количество выделяющейся теплоты зависит от соот-

ношения трех основных составляющих шихты: *окислителя* (в его роли часто выступает кислород воздуха), *горючего* (или восстановителя, как правило, это — металл) и *балласта*, который нагревается за счет теплоты реакции горения; чаще всего в этой роли выступает оксид восстановителя.

К *достоинствам* метода СВС следует отнести прежде всего его экономичность (затраты на инициирование реакции значительно меньше энергии, необходимой для проведения длительного высокотемпературного отжига при керамическом синтезе), простоту технического оформления и быстроту самого процесса горения. Однако последнее обуславливает и явные *недостатки*: быстрой волной горения трудно управлять, кроме того, за время прохождения волны целевая реакция часто не успевает завершиться.

Пример 2. Рассмотрим СВС синтез феррита цинка по реакции



Здесь в качестве окислителя выступает перхлорат натрия, в качестве горючего — железо, а оксиды железа и цинка в качестве балласта. Реакцию проводят в порошковой шихте, инициируя раскаленной металлической нитью. После этого процесс протекает в стационарном режиме, волна горения проходит образец со скоростью 2 мм/с. Изменение энтальпии реакции (8.5) составляет $\Delta_r H^\circ = -382$ кДж/(моль целевого продукта); адиабатическая температура горения, рассчитанная согласно (8.4), должна составлять величину порядка 2000°С. Экспериментально определенное значение температуры реакции лежит в районе 950°С. По окончании реакции примесь хлорида натрия отмывают от продукта водой.

8.1.3. Синтез с использованием микроволнового нагрева

Метод основан на нагревании исходной шихты электромагнитным излучением микроволнового (СВЧ) диапазона. Приводящее к нагреванию вещества поглощение СВЧ излучения может происходить по двум основным механизмам: а) вследствие переходов между энергетическими состояниями твердого тела (как правило — ориентационные переходы дипольных молекул, например H_2O с максимумом поглощения в интервале 8–10 ГГц), б) рассеяния энергии подвижными носителями электрического заряда. В материалах с высокой концентрацией носителей заряда отражение электромагнитного излучения значительно преобладает над рассеянием с выделением тепла (т.е. нагреть металл с помощью СВЧ невозможно). По этой причине для синтеза твердофазных ма-

териалов с использованием СВЧ нагрева в качестве исходных реагентов выбирают вещества с полупроводниковым или ионным типом проводимости либо соли, содержащие сольватные группы (как правило — воду). При облучении кристаллогидратов легкоразлагающихся солей, например нитратов 3d-элементов, нагрев солевой смеси за счет ориентационных переходов молекул кристаллизационной воды может приводить к термолизу солей с образованием высокодефектных оксидных фаз, нагреваемых уже за счет наличия в них подвижных носителей заряда. Нахождение при микроволновом нагреве источников тепла внутри реакционной смеси во многих случаях позволяет существенно сократить как время протекания реакции, так и энергоемкость процесса. Данный метод синтеза бурно развивается в последние годы. Для его проведения используется как специальная аппаратура, так и бытовые СВЧ печи.

8.1.4. Синтез с использованием ударного сжатия при взрыве

Основной чертой ударного сжатия в результате детонации взрывчатого вещества является крайне малая продолжительность его действия. В момент прохождения ударной волны шихта подвергается действию высоких импульсных давлений (от 10 кбар до 10 Мбар) и температур (от нескольких сотен до десятков тысяч градусов). При этом наблюдается целый спектр изменений реальной структуры твердого тела (накопление дислокаций и точечных дефектов, пластические деформации и хрупкое разрушение, рекристаллизация и проч.). С точки зрения химии накопление дефектов при ударном нагружении можно связать с понижением валентности некоторых элементов в химическом соединении. По этой причине иногда говорят, что взрывная волна обладает *восстановительными свойствами*. После снятия давления смесь охлаждается до температуры на несколько десятков или даже тысяч градусов выше первоначальной. Вопрос о том, когда именно протекает химическая реакция — в момент прохождения ударной волны или в процессе остывания разгруженного тела, остается открытым.

Несмотря на свою «экзотичность», синтез взрывом экономически оправдан (взрыв заряда 500 г гексогена, что достаточно для проведения большинства неорганических синтезов, эквивалентен высвобождению приблизительно 3 МДж энергии; это меньше затрат электроэнергии при многодневных высокотемпературных обжигах в электропечах в случае стандартного керамического синтеза). В промышленных масштабах метод используется для син-

теза алмазного абразивного материала из графита. Полученный в результате взрывного синтеза ультрадисперсный алмазный порошок состоит из частиц размером 2—20 нм. Путем его последующей рекристаллизации в ударной волне взрыва (ударное компактирование) с выходом в 50% получают алмазный материал с размерами частиц 1—50 мкм.

8.2. СИНТЕЗЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ГОМОГЕНИЗАЦИИ ИСХОДНОЙ СМЕСИ

В основе синтезов, использующих приемы так называемой химической гомогенизации, лежит идея получения прекурсора. *Прекурсором* в данном случае мы будем называть химическое соединение (обычно солевой твердый раствор, комплексную соль или гидроксокомплекс), в котором атомы основных компонентов расположены в необходимой близости друг к другу. Это позволяет снять диффузионные затруднения и перевести реакцию в кинетическую область, что сопряжено с заметным ускорением синтеза. Очевидно, это позволяет также понизить и температуру проведения реакции. По этой причине описываемые в данном разделе методы относят к «мягкой химии» (дословный перевод с французского «la chimie douce»).

8.2.1. Соосаждение солевых смесей

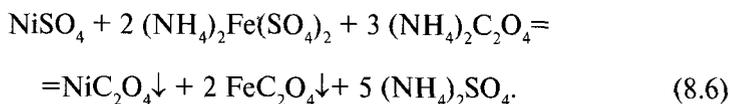
Наиболее простым методом, позволяющим получить высокооднородные солевые смеси, является соосаждение нерастворимых солей из растворов. Для достижения требуемой дисперсности частиц осадка скорость осаждения должна быть достаточно высока, т.е. раствор должен быть сильно пересыщен. Это достигается смешением концентрированных растворов исходных компонентов с раствором, содержащим ион-осадитель. Очевидно, что этот ион (как правило — разлагаемый при нагревании анион) должен образовывать практически нерастворимые соли со всеми ионами, содержащими атомы элементов, входящих в целевой продукт. Поскольку величины ПР осаждаемых солей, как правило, различаются на несколько порядков, необходимая для получения однородных смесей одновременность осаждения может быть достигнута только при добавлении малых порций исходного раствора к избытку концентрированного раствора осадителя. Полнота осаждения (особенно на начальных стадиях процесса) требует для осаждаемых солей очень малых величин ПР и контролируемых

значений рН осадителя, при этом желательнее, чтобы осадитель присутствовал в растворе в химической форме, полностью переходящей в газовую фазу при нагревании (т.е. в виде кислот или аммонийных солей), в противном случае необходима дополнительная стадия отмывки осадка от избытка осадителя. Соосаждение катионов большого числа переходных элементов (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn), РЗЭ, Mg, Pb, ЩЗЭ, являющихся компонентами, например, многих магнитных, сверхпроводящих и магниторезистивных материалов, может проводиться с использованием оксалат-иона в виде $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ или $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Широкое распространение имеет метод соосаждения средних карбонатов и несколько меньшее — гидроксидов из-за меньшего числа осаждаемых катионов и необходимости во многих случаях использовать растворы сильных щелочей — NaOH или KOH, требующие последующего тщательного отмывания осадка.

Разновидностью метода соосаждения является создание пересыщенного раствора при замене растворителя, например воды на спирт, по этой причине иногда такой вариант синтеза называют *заменой растворителя* или *высаливанием*. На практике этот метод обычно применяют для понижения растворимости осаждаемых солей, используя, например, при оксалатном осаждении раствор $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Основные проблемы данной методики: трудность получения одной и той же стехиометрии и в осадке, и в исходном растворе, поскольку произведения растворимости индивидуальных солей часто отличаются на порядки; адсорбция дисперсным осадком посторонних ионов из раствора.

Пример 3. Рассмотрим получение феррита никеля путем соосаждения оксалатов из раствора сульфатных солей. Для этого приготавливают раствор, содержащий NiSO_4 и $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ с мольным отношением солей 1:2. Осаждение проводят оксалатом аммония:



Поскольку $\text{PP}_{\text{NiC}_2\text{O}_4} = 4 \cdot 10^{-10}$, а $\text{PP}_{\text{FeC}_2\text{O}_4} = 2 \cdot 10^{-7}$ при 25°C , то соотношение Ni/Fe в осадке может отличаться от такового в растворе. Для устранения различий в ПР солей осаждение можно проводить при пониженной температуре, иногда используют капли замороженного исходного раствора — криогранулы; такой синтез называют *криоосаждением*. Смесь оксалатов разлагают при умеренной температуре ($\sim 300^\circ\text{C}$):



а затем, повышая температуру до 1000°C, проводят реакцию шпинелеобразования:



Реально уравнения (8.7)—(8.9) — суть единого процесса, проводимого при нагревании. Температура синтеза снижена по сравнению с керамическим методом. Полученный продукт представляет собой химически однородный, высокодисперсный порошок (размер частиц менее 1 мкм).

8.2.2. Кристаллизация солевых твердых растворов

Другой метод получения гомогенных твердых прекурсоров для твердофазного синтеза основан на кристаллизации из раствора твердых растворов солей, содержащих элементы, образующие целевой продукт синтеза. Из солей, способных образовывать твердые растворы в широком интервале составов и для большого числа элементов, можно отметить шениты $(\text{NH}_4)_2\text{M}_{1-x}\text{R}_x(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ для двухзарядных катионов (M и R — Mg, Mn, Ni, Co, Fe, Zn или Cd) и квасцы $(\text{NH}_4)\text{M}_{1-x}\text{R}_x(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ для трехзарядных (M и R — Al, Cr, Ga, Fe, V, In). Метод применения шенитных твердых растворов для получения высокоомогенных порошков различных феррошпинелей с воспроизводимыми свойствами был разработан К.Г. Хомяковым и Ю.Д. Третьяковым на химическом факультете МГУ. Выращивание кристаллов твердых растворов с требуемым соотношением катионов из водных растворов равновесного с ними состава проводилось в режиме *изоконцентрационного снятия пересыщения*, т.е. при постоянном добавлении в раствор новых порций сульфатов для компенсации изменения его состава при кристаллизации твердого раствора. При последующей термообработке шениты могут разлагаться с образованием как высокоомогенной смеси оксидов, так и сразу однофазного сложнооксидного продукта в зависимости от условий проведения термолиза.

8.2.3. Золь—гель метод

Данный метод направлен на получение высокодисперсного, однородного продукта при невысоких температурах синтеза. Таким способом часто получают метастабильные фазы (например, сили-

каты $\text{CaO} \cdot 4\text{SiO}_2$, $\text{CaO} \cdot 8\text{SiO}_2$), а также соединения, неустойчивые в условиях высокотемпературного синтеза (например, LiAl_3O_8). Метод особенно эффективен для введения и равномерного распределения легирующей добавки на стадии синтеза. Сущность методики заключается в том, что первоначально приготовленный истинный раствор солей переводят в золь — коллоидный раствор, а затем в гель; растворитель удаляют, сухую массу подвергают разложению. Есть несколько вариантов золь—гель процесса, упомянем здесь гидролиз алкоголятов металлов (алкоксотехнология) и цитратный метод (метод Печини), который рассмотрен ниже. Если в состав целевого продукта входит кремний, то в качестве гелеобразователя чаще всего используют тетраэтоксисилан $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (ТЭОС); в зависимости от pH раствора при гидролизе ТЭОС получают коллоидные частицы различной морфологии.

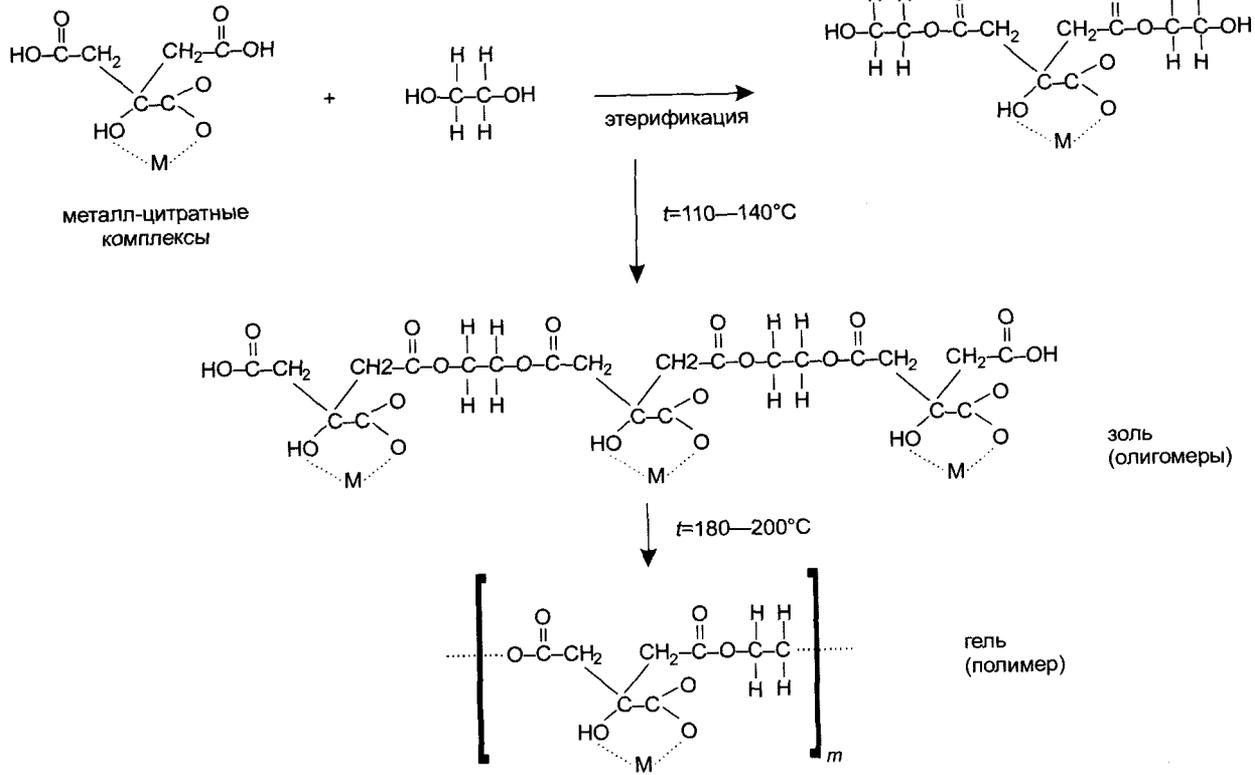
Рассмотрим предложенный Печини метод гелеобразования, обладающий высокой степенью универсальности и позволяющий получать различные типы оксидных материалов, например феррит, купрат, манганит, кобальтит. В основе метода положена способность α -гидроксокарбоновых кислот к следующему: а) образовывать хелатные комплексы со многими катионами, б) вступать в реакцию поликонденсации (этерификации) с многоатомными спиртами. Чаще всего при этом используются лимонная кислота ($\text{HOOCCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$) и этиленгликоль ($\text{HOC}_2\text{H}_4\text{OH}$), последовательность происходящих в ходе синтеза реакций для этого случая представлена на схеме 8.1.

Образование хелатных комплексов происходит при $\text{pH} \sim 6 \div 7$ (требуемое значение достигается обычно добавлением водного раствора NH_3), реакция этерификации начинается при температуре немногим выше 100°C , а заканчивается с образованием полимерного геля при температурах около 200°C . Дальнейший термолиз геля может приводить как к получению мелкодисперсной однородной смеси оксидов (часто — также и карбонатов), так и к получению мелкодисперсной формы конечного продукта синтеза.

К основным недостаткам метода следует отнести неудобство при получении больших количеств вещества. Кроме того, загрязнение продукта углеродсодержащими солями, главным образом карбонатами, в некоторых случаях критично.

Пример 4. Рассмотрим применение метода Печини для синтеза сложного оксидного сверхпроводника $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. В смесь водного раствора нитратов и этиленгликоля $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$ добавляют раствор лимонной кислоты $\text{CH}_2(\text{COOH})\text{CH}(\text{OH})(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$ в соотношении 1 г-экв кислоты на 1 г-экв металла. При нагревании

Схема 8.1



раствора до 100—140°C происходит образование низкомолекулярных олигомеров (реакция этерификации) и образование хелатных комплексов с ионами металлов. При повышении температуры до 180—200°C происходит дальнейшая полимеризация и образуется вязкая смола — гель, при разложении которой получается дисперсный порошок Y_2O_3 , CuO и $BaCO_3$ с размером частиц порядка 10 нм. Обжигая полученный оксидно-карбонатный порошок в течение 5 ч при 850°C, синтезируют фазу $YBa_2Cu_3O_7$ (керамический синтез этого соединения из Y_2O_3 , CuO и $BaCO_3$ проходит при 950°C за 12 ч). Полученный продукт представляет собой высокодисперсный порошок с размером частиц 100—300 нм и с высокой химической однородностью.

8.2.4. Распылительная сушка (пиролиз аэрозолей)

Значительной однородности и мелкодисперсности получаемого солевого продукта можно достичь методом распыления исходного раствора в поток горячего газа. При достаточно малых размерах капель распыляемого раствора (субмикронный размер капли может быть достигнут ультразвуковым диспергированием раствора) и сравнительно высокой температуре газа происходит практически мгновенное испарение растворителя с образованием солевой (или оксидной — в зависимости от температуры газового потока) смеси в форме агломератов микронного размера, состоящих из частиц с размерами порядка нескольких десятков нанометров. В ряде случаев подбором температуры испарения можно сразу добиться получения при пиролизе солевого раствора целевого продукта твердофазного синтеза.

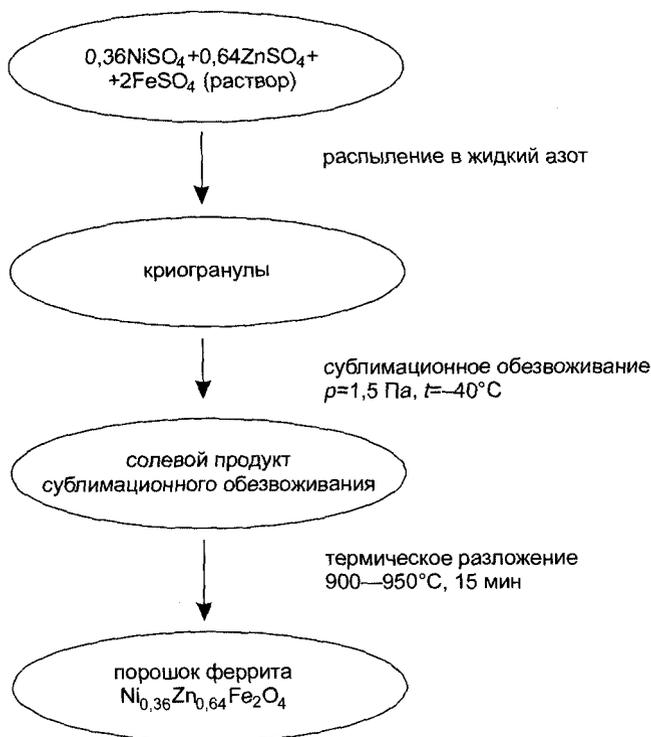
8.2.5. Сублимационная сушка (криохимическая технология)

Сходные с получаемыми при пиролизе аэрозолей по дисперсности и однородности солевые порошки могут быть получены и с помощью другого метода, также основанного на изменении агрегатного состояния растворителя. При быстром глубоком охлаждении микрокапель исходного раствора, например при распылении его в жидкий азот или на охлаждаемую массивную металлическую плиту, происходит практически мгновенная кристаллизация растворителя с выделением растворенных солей в виде рентгеноаморфной или частично закристаллизованной фазы. Последующее медленное нагревание до 0°C полученного криогранулята под давлением, меньшим давления паров воды в тройной точке (533 Па),

приводит к сублимации кристаллов льда, а дальнейшее нагревание до температуры порядка 100°C — к удалению и части кристаллизационной воды. Описанный метод получения высокоактивного прекурсора был разработан Ю.Д. Третьяковым с сотрудниками, первоначально применен для синтеза ферритов, а в дальнейшем и для других функциональных материалов.

Основным условием получения высокодисперсной и однородной солевой смеси при использовании криохимической технологии является отсутствие жидкой фазы в процессе обезвоживания. Появление жидкости в ходе сушки может быть связано с существованием легкоплавких эвтектик, например, в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3$ существует эвтектика с температурой плавления -43°C , эта эвтектика может образовываться при криохимическом получении нитратной солевой смеси для последующего синтеза купратных сверхпроводящих материалов. Замораживаемый раствор в этом случае имеет низкое значение pH из-за сильной склонности к гидролизу

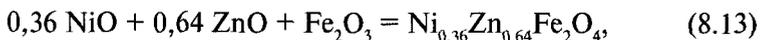
Схема 8.2



некоторых компонентов или это может быть связано с плавлением легкоплавких кристаллогидратов. Избежать плавления реакционной смеси при криохимическом синтезе можно путем подбора режима нагревания или варьированием анионного состава раствора, например заменой нитратов на нитриты или ацетаты.

Пример 5. Рассмотрим криохимический синтез твердого раствора никель-цинкового феррита $\text{Ni}_{0,36}\text{Zn}_{0,64}\text{Fe}_2\text{O}_4$, имеющего практическое значение. Растворы NiSO_4 , ZnSO_4 и FeSO_4 смешивают в необходимой пропорции, выдерживая $\text{pH} < 2,5$. Основные стадии процесса приведены на схеме 8.2.

Отметим, что стадия термического разложения, где протекают реакции



весьма быстрая; керамический синтез потребовал бы большей температуры и продолжительности. Полученный продукт — дисперсный порошок (размер частиц менее 1 мкм) с *исключительно однородным* химическим составом.

8.3. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ

8.3.1. Рост кристаллов из паровой фазы

Выращивание крупных кристаллов из паровой фазы является широко распространенным методом получения совершенных кристаллов, а также их очистки при газофазном массопереносе. Эти методы могут быть основаны как на конденсации твердой фазы того же состава, что и газ, так и на химических реакциях в газовой фазе или на поверхности раздела газ—твердое тело, приводящих к образованию твердофазного продукта. В первом случае движущей силой процесса является температурный градиент между источником пара и зоной роста кристалла. Величина этого градиента определяет скорость процесса, а та, в свою очередь, — степень совершенства получаемого кристалла.

Использование химических реакций в газовой фазе позволяет выращивать из нее и кристаллы нелетучих веществ. Так, для по-

лучения кристаллов ряда тугоплавких металлов (W, Mo, Ti, Zr и др.) применяется метод Ван-Аркеля—де Бура, основанный на термическом разложении летучих галогенидов этих металлов на раскаленной вольфрамовой нити. Кристаллы кремния часто выращиваются по реакции термического разложения на поверхности кремниевого монокристалла SiH_4 или водородного восстановления SiCl_4 , причем добавление в газовую фазу соответствующих количеств PCl_3 , BBr_3 или летучих соединений других элементов позволяет получать кристаллы с требуемым типом легирования. В качестве примера использования реакций в газовой фазе для синтеза двухкомпонентных кристаллов можно привести получение халькогенидов Cd (CdX) взаимодействием его паров с H_2S и парами Se или Te. В качестве неорганических летучих соединений часто применяются молекулярные карбонилы, галогениды или гидриды, кроме того, для переноса через газовую фазу многих металлов (в том числе ЦЗЭ и РЗЭ) широко используются их комплексные соединения с органическими лигандами, например β -дикетонами $\text{R}-\text{COCH}_2\text{CO}-\text{R}'$, — ацетилацетоном ($-\text{R}$, $-\text{R}' = -\text{CH}_3$), дипивалоилметаном ($-\text{R}$, $-\text{R}' = -\text{C}(\text{CH}_3)_2$) и т.д.

Конденсация пара может происходить как непосредственно на границе твердое тело—газ, так и границе раздела с газовой фазой промежуточного слоя жидкости, образующейся, например, из-за присутствия на поверхности твердого тела легкоплавких примесей (механизм роста «пар—жидкость—кристалл» — ПЖК). Рост кристаллов по ПЖК механизму часто может идти при малых степенях пересыщения, при которых непосредственная конденсация пара на поверхности кристалла не происходит или происходит с весьма малой скоростью. Это используют, например, при выращивании нитевидных (с соотношением длина/ширина около 1000 и более) кристаллов кремния — «вискеров» путем нанесения на поверхность его монокристалла субмикронных частиц золота, которые, плавясь, не полностью смачивают поверхность кремния. При последующем осаждении кремния из газовой фазы происходит рост кристаллов преимущественно на участках, покрытых каплями золота.

8.3.2. Рост кристаллов из расплава

Методы выращивания конгруэнтно плавящихся и не имеющих фазовых переходов при пониженных температурах кристаллов из соответствующих им расплавов имеют широкое распространение благодаря прежде всего достижимой в этом случае высокой ско-

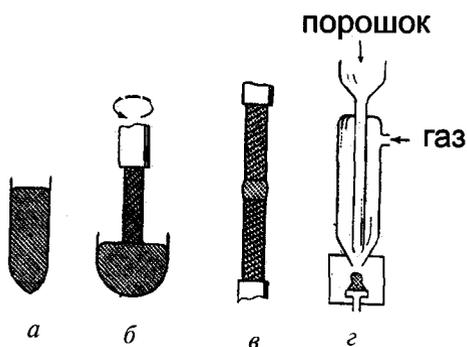


Рис.8.1. Некоторые способы выращивания кристаллов из расплава: а) метод Бриджмена; б) метод Чохральского; в) зонная плавка; г) метод Вернейля

рости роста. Экспериментальное оформление этих методов может быть различным в зависимости от физико-химических свойств кристаллизующей системы и требований к получаемым кристаллам. Схе-

мы проведения некоторых наиболее распространенных способов выращивания кристаллов приведены на рис. 8.1.

Наиболее простым из этих методов является метод Бриджмена, в котором кристаллизация расплава происходит благодаря его охлаждению при наличии температурного градиента, способствующего образованию кристаллических зародышей около одного из концов контейнера. Причем геометрическую форму этого конца делают такой, чтобы преимущественно образовывался и рос только один зародыш (см. рис.8.1, а)

Другим широко распространенным методом является метод Чохральского (см. рис. 8.1, б), при использовании которого охлаждаемый кристалл после установления теплового равновесия вытягивают из расплава с такой скоростью, чтобы положение границы раздела твердое тело—жидкость оставалось неизменным. Преимуществами метода является отсутствие непосредственного контакта растущего кристалла со стенками тигля, что предотвращает появление механических напряжений, способных привести к растрескиванию кристалла при охлаждении. Кроме того, при выращивании по этому методу легированных кристаллов проще, чем в методе Бриджмена, обеспечить подпитку расплава для поддержания постоянства его состава.

В случае предъявления высоких требований к химической чистоте выращиваемых кристаллов применяется метод зонной плавки (рис. 8.1, в), при котором отсутствует контакт расплава с контейнером. В стержнеобразном образце путем локального нагрева (индукционного, электронным пучком, излучением и т.д.) создается узкая область расплава, не растекающаяся благодаря силам поверхностного натяжения. Медленное перемещение ее по длине стержня приводит к плавлению материала на одной границе расплавленной зоны с одновременной кристаллизацией на другой. При использовании монокристаллической затравки методом зон-

ной плавки можно получить монокристаллический образец из поликристаллического стержня. Кроме того, зонная плавка часто используется для очистки кристаллов благодаря различию равновесных концентраций примеси в расплаве и в растущем из него кристалле. Так, при преимущественном концентрировании примесей в расплаве они перемещаются к концу кристалла вместе с расплавленной зоной. Многократное повторение этого метода позволяет получать с каждым разом все более чистый кристалл.

Еще одним методом роста кристаллов, применяемым в основном для получения тугоплавких кристаллов, является газопламенный метод Вернейля, в котором также отсутствует контакт расплава со стенками тигля. При использовании этого метода, порошок кристаллизуемого вещества вносится в пламя, направленное на конец охлаждаемого стержня, служащего подложкой для кристаллизации (рис. 8.1, з).

Введение в кристалл легирующих примесей при росте из расплава производится введением соответствующего их количества в расплав с последующей его подпиткой для сохранения требуемого состава. При этом следует учитывать, что различия в содержании примесей в кристалле и расплаве приводят к локальному изменению состава расплава вблизи границы раздела, которое тем больше, чем меньше скорость диффузии в жидкой фазе и выше скорость роста кристалла. Это локальное изменение состава жидкой фазы создает дополнительное пересыщение расплава около растущего кристалла (так называемое «конституционное переохлаждение»), которое может приводить к неустойчивости плоского фронта кристаллизации и переходу к ячеистому или при больших пересыщениях к дендритному росту.

8.3.3. Рост кристаллов из растворов

Выращивание кристаллов из растворов хотя и происходит намного медленнее роста из расплава, но имеет преимущество в простоте экспериментального оформления (часто не требует нагревания и может проводиться при комнатной температуре) и даёт возможность получать кристаллы, плавящиеся инконгруэнтно или/и претерпевающие фазовые переходы при охлаждении от температуры плавления. Основные требования к растворителю заключаются в большой растворимости в нем кристаллизуемого вещества, значительной зависимости растворимости от температуры, малой твердофазной растворимости растворителя в растущем кристалле и, по возможности, низкой вязкости жидкости для

облегчения диффузии растворенного вещества к границе раздела фаз. Для большинства ионных солей хорошим растворителем является вода, металлические и интерметаллические кристаллы часто выращивают из металлических же расплавов, оксидные материалы иногда кристаллизуют из оксидных или хлоридных флюсов.

Для роста кристаллов из раствора обычно применяют несколько общих методов:

- а) медленное охлаждение раствора, при котором постепенно кристаллизуется растворенное вещество;
- б) упаривание растворителя для поддержания постоянной концентрации раствора (постоянной степени пересыщения);
- в) подпитка раствора кристаллизуемым веществом с созданием в нем температурного градиента, вызывающего выделение твердой фазы в другой части контейнера.

Для контроля за образованием зародышей кристаллизацию обычно проводят на вносимой в раствор затравке кристаллизуемого материала.

Метод кристаллизации из растворов становится более универсальным при использовании высоких давлений, позволяющих значительно расширить область существования жидкой фазы (гидротермальный метод), кроме того, многие твердые неорганические вещества обладают заметной растворимостью и в сверхкритических растворителях. Так, например, крупные (массой до нескольких килограммов) кристаллы кварца для оптических применений могут быть выращены из сверхкритического 1 М водного раствора NaOH при давлении около 1700 атм и температурах 400°C в зоне растворения поликристаллического SiO₂ и 360°C в зоне кристаллизации монокристалла кварца.

8.4. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК

В этом разделе мы дадим только самые общие представления о способах получения планарных материалов и ограничимся случаем осаждения пленок из паровой фазы, поскольку это наиболее востребованный современной микроэлектроникой способ синтеза тонкопленочных материалов. Основными участниками процесса нанесения пленки являются кристаллическая *подложка*, которая должна удовлетворять ряду требований (например, возможности эпитаксиального роста продукта на ней), и *источник* паров целе-

вого продукта или исходных компонентов (тогда одновременно с осаждением на подложку будет происходить и химическая реакция). Методы осаждения пленок подразделяют следующим образом:

1) *физические методы осаждения*, к которым можно отнести (по типу источника):

- а) катодное распыление (в частности, имеющий самостоятельное значение метод распыления при помощи магнетрона);
- б) лазерное испарение;
- в) испарение при помощи ионного пучка;
- г) термическое испарение за счет резистивного нагрева;

2) *химические методы осаждения*, английская аббревиатура которых — CVD (chemical vapor deposition) широко распространилась в отечественной научной литературе. В этом случае компоненты пленки транспортируют к подложке в виде паров их летучих соединений, например, упоминавшихся выше β -дикетонатов металлов.

Получение качественных тонких пленок — сложная многопараметрическая задача. В качестве основных управляющих параметров процесса следует указать на кристаллографическую ориентацию подложки и качество ее поверхности, температуру подложки, скорость нанесения пленки, которая зависит как от величины пересыщения пара, так и от газодинамических особенностей реактора.

ЛИТЕРАТУРА

К главе 1

1. *Пиментел Дж., Кунрод Дж.* Возможности химии сегодня и завтра. М.: Мир, 1992.
2. Энциклопедия «Современное естествознание». Т. 10. Современные технологии. М.: Издательский дом Магистр-Пресс, 2001.
3. *Cahn R.* The Coming of Materials Science. Amsterdam: Pergamon, 2001.
4. *Van der Put P.J.* The Inorganic Chemistry of Materials. How to Make Things out of Elements. New York&London.: Plenum Press, 1998.

К главе 2

1. *Уайэтт О., Дью-Хьюз Д.* Металлы, керамика, полимеры. М.: Атомиздат, 1979.
2. *Третьяков Ю.Д., Метлин Ю.Г.* Керамика — материал будущего. М.: Знание, 1987.
3. Стекло и керамика. Перспективы развития/Под ред. В.А. Жабрева, В.Г. Конакова, М.М. Шульца. СПб.: Янус, 2001.
4. Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения. М.: Мир, 1988.
5. *Chiang Y.-m., Birnie III D.P., Kingery W.D.* Physical ceramics. Principles for ceramic science and engineering. John Wiley&Sons, Inc., 1997.
6. *Тейлор Х.* Химия цемента. М.: Мир, 1996.
7. *Гуляев А.П.* Металловедение. М.: Металлургия, 1986.
8. *Park J.B., Lakes R.S.* Biomaterials. An introduction (second edition). Plenum Press: NY&London, 1992.

К главе 3

1. *Урусов В.С.* Теоретическая кристаллохимия. Изд-во Моск. ун-та, 1987. 273 с.
2. *Уэллс А.* Структурная неорганическая химия. Т. 1—3. М.: Мир, 1987.
3. *Heyes S.J.* Structure of simple inorganic solids/Four Lectures in the 1st Year Inorganic Chemistry Course, 1996—2000, Department of Chemistry, University of Oxford, UK. http://www.chem.ox.ac.uk/icl/heyес/structure_of_solids/strucsol.html
4. Современная кристаллография. Т. 1—4. М.: Наука, 1979; Т. 2. *Вайнштейн Б.К., Фридкин В.М., Инденбом В.Л.* Структура кристаллов. 360 с.
5. *Харрисон У.* Электронная структура и свойства твердых тел. Т. 1—2. М.: Мир, 1983.

К главе 4

1. *Третьяков Ю.Д.* Твердофазные реакции. М.: Химия, 1978. 360 с.
2. *Вест А.* Химия твердого тела. Теория и приложения. Ч 1, 2. М.: Мир, 1988. 558 с.
3. *Schmalzried H.* Chemical kinetics of solids. VCH, 1995.
4. *Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я.* Основы физико-химического анализа. М.: Наука, 1978. 504 с.
5. *Карапетьяни М.Х.* Введение в теорию химических процессов. М.: Высшая школа, 1975. 320 с.
6. *Киреев В.А.* Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. М.: Химия, 1970. 519 с.

7. Горшков В.И., Кузнецов И.А. Основы физической химии, М.: Изд-во Моск. ун-та, 1993. 336 с.
8. Урусов В.С. Энергетическая кристаллохимия. М.: Наука, 1975. 335 с.
9. Резницкий Л.А. Кристаллоэнергетика оксидов. М.: Диалог-МГУ, 1998. 146 с.
10. Урусов В.С., Дубровинский Л.С.. ЭВМ моделирование структуры и свойств минералов. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1989. 200 с.

К главе 5

1. Chiang Y.-m., Birnie III D.P., Kingery W.D. Physical ceramics. Principles for ceramic science and engineering. John Wiley&Sons. Inc., 1997.
2. Третьяков Ю.Д. Химия нестехиометрических окислов. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1974. 364 с.
3. Van der Put P.J. The inorganic chemistry of materials. How to make things out of elements. NY&London: Plenum Press, 1998.
4. Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения: В 2 ч. М.: Мир, 1988. Ч. 1. 558 с.
5. Орлов А.Н. Введение в теорию дефектов в кристаллах. М.: Высшая школа, 1983. 144 с.
6. Жданов Г.С., Хунджуа А.Г. Лекции по физике твердого тела: принципы строения, реальная структура, фазовые превращения. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1988. 231 с.
7. Schmalzried H. Chemical kinetics of solids. VCH, 1995.

К главам 6, 7

1. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. М.: Химия, 1971. 360 с.
2. Браун М., Доллимор Д., Галвей А. Реакции твердых тел. М.: Мир, 1983. 360 с.
3. Schmalzried H. Chemical kinetics of solids. VCH, 1995.
4. Шестак Я. Теория термического анализа: физико-химические свойства твердых неорганических веществ. М.: Мир, 1987. 456 с.
5. Chiang Y.-m., Birnie III D.P., Kingery W.D. Physical ceramics. Principles for ceramic science and engineering. John Wiley&Sons. Inc., 1997.

К главе 8

1. Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения: В 2 ч. М.: Мир, 1988. Ч. 1. 558 с.
2. Препаративные методы в химии твердого тела/Под ред. П. Хагенмюллера, М.: Мир, 1976. 616 с.
3. Van der Put P. J. The inorganic chemistry of materials. How to make things out of elements. NY&London: Plenum Press, 1998.
4. Третьяков Ю.Д., Олейников Н.Н., Можжев А.П.. Основы криохимической технологии. М.: Высшая школа, 1987. 143 с.
5. Metlin Yu.G., Tretyakov Yu.D. Chemical routes for preparation of oxide high-temperature superconducting powders and precursors for superconductive ceramics, coatings and composites//J. Materials Chem. 1994. P. 1659—1665.
6. Левин Б.Е., Третьяков Ю.Д., Летюк Л.М.. Физико-химические основы получения, свойств и применения ферритов. М.: Metallurgia, 1979. 471 с.
7. Левашов Е.А., Рогачев А.С., Юхвид В.И., Боровинская И.П. Физико-химические и технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. М.: Бинном, 1999. 176 с.
8. Чернов А.А., Гиваризов Е.И., Багдасаров Х.С. и др. Современная кристаллография: В 4 т. Т. 3. Образование кристаллов. М.: Наука, 1980. 408 с.

- Активирование твёрдофазных реагентов 345, 347, 351, 357
 Активность компонента 177, 197, 203, 205, 258, 276
 Акцепторы 21, 161, 238, 253
 Алкоксотехнология 380
 Аллюмоиттриевый гранат 74, 100
 Анализ магнитный 311
 — рентгенофазовый количественный 311
 — термогравиметрический 310
 Антиферромагнетики 91, 92, 240
 Асботекстолит 50
 Ассоциация дефектов 11, 264
 Аттритор 370
 Аустенит 41, 192, 193, 300
 Бакелит 51
 Бергло принцип 174
 Бесконечно адаптированная структура 272
 Бетон кислотоупорный 55, 60
 Борна-Габера цикл 132, 174
 Бюргера классификация (полиморфных превращений) 289, 294
 Вагнера модель 279, 283, 284, 317, 320, 321, 323
 Вакансии 88, 175, 199, 219, 234, 235—239, 243, 253—254, 258, 274, 348—348, 357, 365
 Вегарда правило 230
 Винилит 52
 Винипласт 51, 52
 Внедренные атомы 234, 236—239, 260, 262—263, 304
 Водородная энергетика 34
 Вюртцит 129, 141, 142
 Гиббса-Розебома представление 194
 Горные породы 38, 54, 55, 58, 59
 Горячее прессование 82, 99, 100, 366
 Границы зерен 240, 245, 247—249, 250, 279, 282, 285, 304, 341, 350, 357, 360
 Гриффитса уравнение 352
 Грюнайзена приближение 171, 221
 Двойник 240, 249—250
 Дебая приближение 221
 Дебая функция 214, 226
 Дезинтегратор 370
 Детекторы газовые 89, 106
 Дефекты упаковки 71, 240, 250, 251, 305
 — антиструктурные 236, 239, 253
 — планарные 240, 247, 250
 — точечные 11, 12, 19—20, 24, 233, 234, 236, 245, 253, 257—259, 262—263, 267, 270, 272, 277, 293, 305, 334, 341, 348, 354, 376
 — Уодсли 20, 272
 Деформационная модель плазмы 354
 Диаграмма фазовая 42, 109, 182, 186, 188—195, 203, 217
 — перитектического типа 189
 — с инконгруэнтно плавящимся соединением 190
 — с конгруэнтно плавящимся соединением 189, 192
 — с непрерывным рядом твёрдых растворов 187
 — с перитектоидным превращением 191
 — с химическим соединением 189
 — с эвтектоидным превращением 190
 — эвтектического типа 187—189
 Диамагнетики 83, 91
 Дислокации 20, 240, 241—251, 268, 279, 287, 293, 304, 309, 334, 341, 344, 348, 353, 354, 357—358, 366, 376
 — винтовые 241, 244, 245—247, 249
 — красные 241, 242—244, 246—248
 — плотность 246, 358
 Диффузия 69, 75, 80, 243, 247, 248, 250, 269, 273, 274—277, 279, 283, 287—288, 294, 297, 303, 309, 316, 317—322, 326, 333—336, 359, 388
 — коэффициент 228, 273, 274, 276, 278, 280, 283, 287, 317, 318, 323, 357, 372
 — механизм 273, 274, 276, 297, 359
 Диэлектрики классические 14, 63, 84, 85, 86, 120, 121, 122, 127, 135
 Доноры 149, 237, 238, 253
 Древесина 28, 34, 47, 68
 Древеснослоистый пластик 50
 Дюлонга-Пти закон 171
 Закон Фика 273, 320
 Золь-гель метод 380
 Зона валентная 120, 121—122, 130, 135, 162, 240

- запрещенная 85, 101, **120**, 121—122, 135
— проводимости 120, 121—122, 130, 135, 240
Зонная модель твердого тела 118, **120**, 122, 135, 164
- Идеальный твердый раствор** 176, 177, 179, 181, 207, **229**
- Изобарно-изотермический потенциал** 170
- Ильменит** **144**, 146
- Имплантанты биоактивные** 103
- Интерметаллиды** 42, 91, 97, 128, 143, **161**, 162, 164, 300
- Ионность связи** 131, 139, 141, 231, 288
- Ионные кристаллы** 19, **131**, 132, 134—135, 138, 141, 143, 146, 161, 239
- Ионный полупроводник** 255, 257
- Калориметр** 209, 210—212, 215
— адиабатический 210
— изотермический 210
— Кальве 210, 212
- Калориметрия дифференциальная сканирующая** 210
— окисления 213
— растворения 211
- Каменное литье** 55
- Каучук** 51, 53
- Квазибинарная система** 178, 181
— условие квазибинарности 179, 181
- Кварцевое стекло** 56, 57, 164
- Келли-Кубашевского правило** 174, **218**
- Керамика** 14, 18, 21, 23—24, 26—27, 36, 40, 51, 54, **60**, 61—66, 82—83, 85—87, 89, 99, 103, 106—107, 109, 111, 349—351, 353, 357, 363, 366, 368, 370
— биокерамика 103, 105
— высокотехнологичная 62, 65, 85
— конструкционная 14, 23, **62**, 63, 65
— многофункциональная 63, 111
— прозрачная 9, 24, 54, **99—100**, 349, 350, 353
— функциональная 26, **62**, 65
- Керамические мембраны** 90, 107—108, 202
- Керметы** 68, **70**
- Киреева правило** 219
- Кластеры** 77, 80—81, **157**, 158, 328
- Кнудсена метод** 205
- Комплексы анионные** 147
— высокоспиновые **150**, 151, 153
— катионные 147
— нейтральные 147
— низкоспиновые **150**, 151, 153
— полиядерные 147
- Композиты** 12, 15, 21, 24, 36, 60, 63, **65—68**, 87, 98, 100, 103—105
- Компонент** **182**, 183—192, 193, 195—198
- Компонентов число** 18, **182**, 183—184, 186, 195
- Константа скорости рациональная** 281
- Координационные соединения** **146**
- Корунд** 73—74, **144**, 205, 219, 229, 276, 286, 298, 339
- Коэрцитивная сила** **94**, 95, 97
- Кривые кинетические** 308—309, 314
- Криохимическая технология** 22, 108, 370, **382—383**
- Кристаллическое поле лигандов** **152**, 153—157
- Кристаллогидраты** 159—160, 370, 376, 384
- Кулонометрическое титрование** 89, **200**, 261
- Курдюмова эффект** 43
- Легирование** 12, 20, 24, 27, 41, 74, 199, 239, 260, 262, 271, 347, 349—350, 385
- Магнуса-Гольдшмидта критерий** **135**, 138, 141
- Материалы**
— вязущие **59**
— дисперсноупрочненные **69—70**
— для фотоники **98**
— каталитически — активные 108
— конструкционные 34, **38**, 39, 49—50, 53, 54—55, 60, 63—64, 108, 112
— магнито жесткие **93, 95**
— магнитомягкие **93, 95, 98**
— магнитострикционные **93, 95**
— металлические **40**, 42, 53, 54, 63, 65, 69
— наноматериалы 36, **76**, 81, 98, 105, 368
— пленочные 51, 75, **76**, 388
— полифункциональные **111**
— с биологическими функциями 81, **101**, 105
— с электрическими свойствами 35, 62, 81, **82**, 111
— светоизлучающие 98, 100
— теплоизолирующие 108
— теплопроводящие 108
— термоэлектрические 111
— фотоэлектрические 111
— функциональные 35, 38, 39, 108, 383
- Мельницы вибрационные** 353, **370**
— планетарные 353, **370**
— шаровые 352, **370**
- Металлы** 9, 14, 18, 19, 37, 39—42, 49, 51—54, 57—59, 62—66, 68—70, 82, 83, 89, 91,

- 103, 107, 115, **116**, 117—123, 126, 127, 130, 135, 143, 144, 147, 148, 152—154, 156, 158, 161—166, 196, 212, 220, 222, 224, 237, 239, 246, 247, 251, 256, 260, 261, 263, 266, 271, 282, 284, 290, 293, 297, 299, 300, 346, 347, 351, 353, 354, 356, 359, 364, 365, 367, 370, 374, 375, 380, 382, 385
- Метод
- Броуэра 253, 254
 - валентных связей (BC) 149
 - Гиллеспи 129, 139
 - молекулярных орбиталей (МО)
- 118
- Методы
- гетерогенных равновесий 197, **205**, 206, 208, 215
 - гомогенизации физические **370**
 - гомогенизации химические 287, **370**, **377**
 - масс-спектрометрический 206
 - метод-ЭДС **197**, 200, 206, 215
 - статический 205
 - термохимические 197, **208**, 209, 216
- Механизм
- катионной противодиффузии 281, 283, 372
 - твердофазных реакций **233**, 272, 273, 274, 277—279, 283—286, 287, 288, 329—331, 372
- Механохимия 36, **351**
- Микродобавки 20, 250, **347**, 348—350
- Модели диффузионные **317**, 321, 325, 326, 328
- Модель
- зародышеобразования **328**
 - Иоста 283
- Модифицирование 20, 347
- Монокристаллы 16, 24, 69, 71, **73**, 74—76, 99, 244, 249, 261, 276, 277, 349, 368, 369, 370, **384**, 385, 388
- Неметаллы 14, **115**, 120, 127, 161—163, 239, 253, 254, 256, 354
- Нитинол **42—43**, 105
- Нонвариантное равновесие **187**, 198
- Норпласты 68
- Оптоволокно 100
- Орбиталь атомная 11, **118**, 120—122, 130, 131, 135, 141, 149—154, 157, 159
- молекулярная **118**, 119, 120, 122, 135, 151, 157
- Память материи 27, **341**
- формы 42, 43
- Парамагнетики 68, **91**
- Пены 68
- Перегруппировка координационных полиэдров 263, 264, **268**, 270—272
- Переработка горючих ископаемых 32
- Перитектическое равновесие **189**
- Перитектоидный распад **191**, 192
- Перовскит 16, 75, 86, 93, 138, 139, **145**, 146, 173, 225
- Петля гистерезиса 24, 93, **94**, 95
- Печини метод 380
- Пирсона теория (жестких и мягких кислот и оснований, ЖМКО) 231
- Пластмассы **47**, 48—49, 51, 53, 54, 85
- Плоскость кристаллографического сдвига **263**, 272
- Полимерные покрытия 47
- Полимеры 36, 40, **43**, 46, 47, 49, 50, 53, 63, 64, 66, 68, 69, 83, 107, 164, 166, **167**, 168, 169
- электропроводящие 83
- Полиморфизм 113, 116, 123, 125, 126, 128, 192, 289
- Полиэтилен 46, 48, 51—53, 167, 168
- Полупроводники 10, 14, 19, 40, 63, 75, 76, 84, 85, 100, 120, 121, 122, 127, 239, 254, 256, 257, 353, 376
- Получение тонких пленок 347, **388—389**
- Порошковая металлургия 26, **41**, 70
- Порядок ближний 113
- дальний 113
- Постоянная Маделунга **133**, 227, 231
- Правила Захаряса 166
- Правило Гримма-Зоммерфельда 129
- максимальной полярности 232
 - Музера-Пирсона **129**, 130, 141
 - Фаянса 139
 - Хунда 153
 - электронной концентрации 162
 - Юм-Розери **115**, 129
- Превращения второго рода **295**, 298
- мартенситовые 42, **299**, 300—302, 304
 - монокотропные **298**, 299
 - первого рода 295, 297
 - полиморфные 192, **289**, 290, 294, 295, 298, 302, 303, 305, 306, 348, 363, 369
 - реконструктивные 290—292
 - с изменением вторичной координации **289**, **290**, 294
 - с изменением первичной координации **289**, 290
 - с изменением химической связи 115, 289, **294**, 295, 302
 - энантиотропные 298
- Прекурсор 308, **377**, 379, 383
- Принцип

- антиподобия 16
- гранулометрической однородности 13, **23**
- метастабильного многообразия 14, **26**
- непостоянства состава 13, **19**
- неравноценности объемных и поверхностных свойств 25
- одинакового эффекта различных физико-химических воздействий 14, **25**
- периодичности 13, **14**
- структурного подобия 13, **14**
- структурного разупорядочения 13, **19**
- структурного усложнения 20
- термодинамического подобия 16
- фазового усложнения 13, **21, 23**
- химического подобия 16
- химической однородности 23
- эквивалентных источников беспорядка 14, **24**
- Проводники 16, 63, 82, **84**, 198, 199, 218, 256, 297
- Пьезоэлектрики 19, 23, 68, 86, 87
- Разупорядочение
 - ориентационное **240**, 293
 - по Френкелю **234**, 256
 - по Шоттки 199, **234**, 238, 239, 254, 256
- Распылительная сушка 370, **382**
- Реакционная зона 233, 287, 307—309, 312, 317, 323, 326
- Реакция
 - метатезиса 175, 231, 374
 - обмена 175, 204, 231, 232, 284, 285, 311, 374
 - окисления 172, 173, 374
 - перитектическая 173, 174, **189**, 190, 191
 - потенциалобразующая 198, 201, 204, 205, 215
 - разложения 172, 174, 184, 374, 385
 - эвтектическая **189**, 191
- Ребиндера эффект 351
- Рогинского теория пересыщения 342, 343
- Рост кристаллов 12, 73—74, 103, 369, 379, 384—388
 - Бриджмена метод 386
 - Ван-Аркеля-де Бура метод 385
 - Вернейля метод 74, **387**
 - гидротермальный метод 388
 - зонная плавка 386—387
 - из паровой фазы **384**, 388
 - из расплава 24, **385**, 387,
 - из раствора 354, 369, 379, **387**, 388
 - Чохральского метод 386
- Самодиффузии коэффициент 261, 274, 276, 278
- Сверхпроводимость 83, 84
- Связь водородная 115, 128, **158**, 159, 160, 166
 - донорно-акцепторная 113, 160
 - ионная 110, 113, 115, 128, 130, **131**, 132, 135, 139, 143, 151, 158, 160, 162, 165, 174, 227, 230, 239
 - ковалентная 22, 108, 111, 113, 115, 116, 118, 122, 123, 127, **128**, 129, 131, 149, 150, 157, 158, 161, 163, 167, 169, 231, 294
 - координационная 128
 - металлическая 113, 115, **118**, 123, 128, 161—163, 294
- Сегнетоэлектрики 74, 75, **85—86**
- Сенсоры химические 64, 106
- Силиконы 50, 51—53
- Силы Ван-дер-Ваальса 113, 115, 116, 128, 159, 167, 227
 - дисперсионные 115
- Синтез керамический **370**, 372, 373, 375, 376, 382, 384
 - криохимический 312, 348, **382**, 384
 - с использованием микроволнового нагрева 369, **376**
 - с использованием ударного сжатия 376
 - самораспространяющийся высокотемпературный (СВС) 71, **373**
- Ситаллы 55, **57**, 58
- Собирательная рекристаллизация 360
- Соосаждения метод 348, **377**, 378
- Спекание 9, 19, 22, 23, 26, 27, 42, 61, 62, 71, 100, 108, 109, 250, 341, 343—345, 348, 349, 350, 357, 358, 360, 363—366
- Спектрохимический ряд **152**, 156
- Сплавы на основе железа 40, 41, 95, 193, 289
- Сталь **40**, 41, 42, 47, 48, 50, 52, 58, 63, 66, 67, 70, 103, 163, 193, 300, 357
- Стекла 23, 40, 54, 55, **56**, 57—60, 62, 67, 71, 99, 103, 113, **164**, 165, 166, 370
 - биостекло 103
 - высококремнеземистое стекло 56
- Стекловолокно 48, 50, 56, 60, 67
- Стеклопластик 49, **50**, 68
- Степень превращения 307, **308**, 309, 310—314, 316, 318, 322, 326, 327, 331, 356, 372
- Структура сдвига 12, 20, **263**, 268, 270, 271, 277, 278
- Структура шпинели 95, 97, **146**, 155, 156, 196, 222, 226, 293, 303, 349, 359
- Сублимационная сушка 382

- Суперионное состояние 296, 297, 302, 304
 Сфалерит 128, **129**, 141, 232, 292
 Схема Вагнера (твердофазного взаимодействия) 283, 284
- Таммана правило 372
 Твердые растворы внедрения **163**, 193
 Текстофаолит 49
 Теория Вагнера 279
 Теория кристаллического поля (ТКП) 128, 149, **151**—154
 — поля лигандов 149, 157
 Термическая обработка 12, 40, 47, 58, 84, 193, 256
 Термолиз 33, 345, 376, 379, 380
 Триболоминесценция 354
- Ультразвук 49, 366, 369
 Упорядочение дефектов 199, 263, **268**
 Уравнение Аррениуса 331
 — Борна-Майера 132, **134**
 — дефектообразования 237
 Уравнение кинетическое
 — Гинстлинга-Броунштейна **319**, 324
 — Дюнвальда-Вагнера 319, **320**
 — Картера-Валенси **321**, 322, 324—326
 — Серина-Элликсона 320
 — Яндера 318, 320, 324
 Уравнения квазихимические 11, 21, **237**, 239, 258
Фаза **182**, 183—189, 194—198
 — правило фаз Гиббса 17, **185**
 — фазовое равновесие 180, 181, 182, 183, 184, 198
 — фазовые превращения 12, 25, 108, **180**, 181, 295, 296, 302, 349, 363, 367
Фазы Лавеса 162
 — Цинтля 130
Фактор Гольдшмидта 145, 220, 223
Фаолит 49
Ферримангетики 92
Феррит 192, 193
Ферриты 9, 16, 19, 21, 23, 27, **92**, 93, 95, 97, 156, 207, 214, 215, 222, 226, 261, 262, 292, 293, 303, 350, 359, 366, 375, 378, 380, 383, 384
Ферромагнетики 14, **91**, 92, 103, 127
Фотонные кристаллы 101
Франка-Рида источник 246
- Хедвала эффект 340, 349
 Химическая энергетика 28, 31—33, 36
 Химические волокна 47
 Хлорвинил 51
 Холодная обработка 351, 358
- Цемент кислотоупорный** 55, **59**
Циклическое изменение температуры 363
- Число переноса** 278, 283
 — ионное 278, 367
 Чугун 15, 40, 193
- Шенит** **346**, 364, 379
Шихта 56, **370**, 371—373, 375, 376
Шпинель нормальная **146**, 155, 226
 — обращенная **146**, 156, 226, 303
 — смешанная **146**
- Эвтектика** 188, **189**, 195, 289, 383
Эвтектоидный распад 190, 191
Эйнштейна модель **221**, 226
 — функция 214
Эластомеры 47, 53
Электролиты твердые 19, 23, 85, **87**, 88—90, 197—202, 204, 206, 296, 298, 300—302, 304, 359
 — анионпроводящие 88, 89, 198, **199**
 — катионпроводящие **89**, **198**
Электронный полупроводник **256**, 257
Энергия
 — активации 166, 288, **332**, 333—338, 360, 362
 — предпочтения (к октаэдрическому окружению) **155**, 224
 — расщепления 152
 — стабилизации кристаллическим полем (ЭСКП) **152**, 154, 231
 — сцепления кристалла **226**, 228
Энтальпия
 — стандартная 172, 202, 215, 253
 — энтальпийный фактор 170—172
Энтропия
 — стандартная 172, 202, 215, 253
 — энтропийный фактор 170—172, 174—176, 190
Эпоксидная смола **51**, 67
Эффект разбухания 360
Эффективный заряд 132, 139, **237**, 238, 262
- Яна-Теллера эффект** 154

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	5
Предисловие авторов	6
ГЛАВА 1. ХИМИЯ И МАТЕРИАЛЫ	8
ГЛАВА 2. КЛАССИФИКАЦИЯ ТВЕРДОФАЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ	38
2.1. Классификация материалов по составу	40
2.1.1. Металлические материалы	40
2.1.2. Материалы на основе высокомолекулярных соединений	43
2.1.3. Неметаллические неорганические материалы	54
2.1.4. Керамические материалы	60
2.1.5. Композиты	65
2.2. Классификация материалов по структурному признаку	71
2.2.1. Монокристаллы	73
2.2.2. Пленочные материалы	76
2.2.3. Наноматериалы	76
2.3. Классификация материалов по свойствам и функциям	81
2.3.1. Материалы с электрическими функциями	82
2.3.2. Материалы с магнитными функциями	91
2.3.3. Материалы с оптическими функциями	98
2.3.4. Материалы с биологическими функциями	101
2.3.5. Материалы с химическими функциями	106
2.3.6. Материалы с теплофизическими функциями	108
ГЛАВА 3. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРУКТУРА ТВЕРДЫХ ТЕЛ	113
3.1. Элементарные кристаллы	115
3.2. Химические соединения	127
3.2.1. Ковалентные кристаллы	128
3.2.2. Ионные кристаллы	131
3.2.3. Комплексные (координационные) соединения	146
3.2.4. Водородная связь в твердых телах	158
3.2.4.1. Водородная связь в кристаллогидратах	159
3.2.5. Интерметаллиды	161
3.2.6. Стекла	164
3.2.7. Полимеры	167
ГЛАВА 4. ТЕРМОДИНАМИКА ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ	170
4.1. Термодинамическая оценка возможности твердофазного взаимодействия	170

4.2. Термодинамика фазовых равновесий. Фазовые диаграммы	182
4.3. Методы исследования термодинамики твердофазных реакций.....	197
4.3.1. Метод ЭДС с твердым электролитом	197
4.3.2. Метод гетерогенных равновесий	205
4.4. Термохимические методы	208
4.5. Закономерности изменения и приближенные методы расчета эн- тальпии, энтропии и энергии Гиббса.....	216

ГЛАВА 5. ПРОЦЕССЫ ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЯ И МЕХАНИЗМ ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ

5.1. Явления разупорядочения в кристаллах.....	233
5.1.1. Образование точечных дефектов	233
5.1.2. Линейные (дислокации) и планарные дефекты	240
5.1.3. Равновесие дефектов в бинарных кристаллах	251
5.1.4. Равновесие дефектов в тройных кристаллах	257
5.1.5. Определение природы доминирующих дефектов	260
5.2. Взаимодействие точечных дефектов	262
5.2.1. Основные типы взаимодействия.....	262
5.2.2. Ассоциация дефектов.....	264
5.2.3. Процессы упорядочения дефектов с образованием сверх- структур	266
5.2.4. Упорядочение и аннигиляция дефектов путем перегруппи- ровки координационных полиэдров	268
5.3. Физико-химические факторы, определяющие механизм твердофаз- ных реакций.....	273
5.3.1. Диффузия в твердых телах.....	273
5.3.2. Методы исследования механизма твердофазных реакций	277
5.3.3. Теория твердофазного взаимодействия	279
5.3.4. Влияние неравновесных дефектов на скорость и механизм твердофазного взаимодействия	287
5.4. Механизм твердофазных превращений без изменения состава.....	289
5.4.1. Структурная классификация полиморфных превращений.....	289
5.4.2. Превращения первого и второго рода.....	295
5.4.3. Энантиотропные и моноклопные превращения.....	298
5.4.4. Мартенситовые превращения	299
5.4.5. Иницирование и предотвращение фазовых превращений без изменения состава.....	302

ГЛАВА 6. КИНЕТИКА ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ.....

6.1. Основные понятия и методы изучения кинетики твердофазных реакций	307
6.1.1. Особенности кинетики реакций с участием твердых фаз.....	307
6.1.2. Методы изучения кинетики твердофазных реакций.....	310
6.1.3. Некоторые замечания к постановке кинетических экспери- ментов	312
6.2. Кинетические модели и уравнения изотермической кинетики.....	314
6.2.1. Формальное уравнение кинетики и способы определения его параметров	314

6.2.2. Диффузионные модели	317
6.2.3. Кинетика твердофазных реакций в полидисперсных системах.....	324
6.2.4. Модели реакций, лимитируемых процессами на границе раздела фаз.....	326
6.2.5. Модели зародышеобразования	328
6.2.6. Практические советы, касающиеся изучения кинетики твердофазных реакций.....	330
6.3. Энергия активации твердофазных реакций.....	332
ГЛАВА 7. АКТИВНОЕ СОСТОЯНИЕ ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАГЕНТОВ И ПРОДУКТОВ.....	339
7.1. Природа активного состояния твердых тел.....	339
7.2. Активирование твердофазных реагентов изменением их химической и термической предыстории	345
7.3. Активирование твердых фаз введением микродобавок	347
7.4. Механическое активирование индивидуальных реагентов и их смесей.....	351
7.5. Активирование реакционных смесей в процессе твердофазного взаимодействия.....	359
ГЛАВА 8. МЕТОДЫ СИНТЕЗА ТВЕРДОФАЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ.....	368
8.1. Синтезы с использованием физических методов гомогенизации исходной смеси	370
8.1.1. Керамический синтез.....	371
8.1.2. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС).....	373
8.1.3. Синтез с использованием микроволнового нагрева	375
8.1.4. Синтез с использованием ударного сжатия при взрыве	376
8.2. Синтезы с использованием химических методов гомогенизации исходной смеси	377
8.2.1. Соосаждение солевых смесей.....	377
8.2.2. Кристаллизация солевых твердых растворов	379
8.2.3. Золь—гель метод	379
8.2.4. Распылительная сушка (пиролиз аэрозолей)	382
8.2.5. Сублимационная сушка (криохимическая технология).....	382
8.3. Методы получения монокристаллов	384
8.3.1. Рост кристаллов из паровой фазы.....	384
8.3.2. Рост кристаллов из расплава.....	385
8.3.3. Рост кристаллов из растворов	387
8.4. Методы получения тонких пленок.....	388
ЛИТЕРАТУРА	390
ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ.....	392

Учебное издание

**ТРЕТЬЯКОВ ЮРИЙ ДМИТРИЕВИЧ
ПУТЛЯЕВ ВАЛЕРИЙ ИВАНОВИЧ
ВВЕДЕНИЕ В ХИМИЮ
ТВЕРДОФАЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Зав. редакцией *Г.С.Савельева*

Редактор *Р.А.Бунатян*

Художники *В.А.Чернецов, Н.С.Шувалова*

Художественный редактор *Г.Д.Колоскова*

Технический редактор *З.С.Кондрашова*

Корректоры *Г.А.Ярошевская, И.В.Бабаева, В.А.Ветров*

Компьютерная верстка *И.Д.Труфанов*

Художественное оформление выполнено
Издательством Московского университета
и издательством «Перспект» по заказу
Московского университета

Подписано в печать 17.01.2006 г. Формат 60×90/16
Бумага офс. Гарнитура Таймс. Офсетная печать.
Усл. печ. л. 25,00. Уч.-изд.л. 26,50. Тираж 2000 экз.
Заказ № 2718 . Изд. № 8102

Ордена «Знак Почета»

Издательство Московского университета
125009, Москва, ул. Б.Никитская, 5/7
Тел.: 629-50-91. Факс: 203-66-71
939-33-23 (отдел реализации)
E-mail: kd_mgu@gambler.ru

В Издательстве МГУ
работает служба «КНИГА—ПОЧТОЙ»
Тел.: 629-75-41

Издательство «Наука»
117997, Москва, Профсоюзная ул., 90

ППП «Типография «Наука»
121099, Москва, Шубинский пер., 6

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
КЛАССИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТСКИЙ УЧЕБНИК

интернет-магазин

OZON.ru



77756384

ISBN 5-211-06045-8



9 785211 060456