

Министерство образования и науки Российской Федерации

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего профессионального образования

«Воронежский государственный архитектурно-строительный университет»

О.В. АРТАМОНОВА

ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА

Учебное пособие

Рекомендовано учебно-методическим советом

*Воронежского ГАСУ в качестве учебного пособия для студентов бакалавриата,
обучающихся по направлению 020900.62 (511700) «Химия, физика и механика материалов»*

Воронеж 2015

УДК 54.00
ББК 24.00
А86

Рецензенты:

*кафедра общей и неорганической химии Воронежского государственного университета; О.Д. Литвиненко руководитель технологической службы
ОАО ПКФ «Воронежский керамический завод»*

Артамонова, О.В.

А86 Химия твердого тела : учеб. пособие / О.В. Артамонова ; Воронежский ГАСУ. – Воронеж, 2015. – 168 с.

ISBN 978-5-89040-529-6

Приведены теоретические основы химии твердого тела: классификация материалов, химическая связь, кристаллические структуры и дефекты структуры твёрдых тел, фазовые диаграммы, твердофазные процессы, а также вопросы и задачи для подготовки по каждой теме.

Предназначено для студентов бакалавриата, обучающихся по направлению 020900.62 (511700) «Химия, физика и механика материалов», а также оно может быть полезно для аспирантов специальности 05.23.05 «Строительные материалы и изделия».

Ил. 67. Библиогр.: 26 назв.

УДК 54.00
ББК 24.00

ISBN 978-5-89040-529-6

© Артамонова О.В., 2015
© Воронежский ГАСУ, 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ.....	6
ВВЕДЕНИЕ.....	7
Глава 1 . ВВЕДЕНИЕ В ХИМИЮ ТВЕРДОГО ТЕЛА.....	8
1.1. Объекты, предмет исследования и методы химии твердого тела.....	8
1.2. Классификация материалов в химии твёрдого тела.....	10
Вопросы и задания для самостоятельной подготовки.....	15
Глава 2. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В ТВЁРДЫХ ТЕЛАХ.....	17
2.1. Общие сведения о химической связи.....	17
2.2. Электронная структура твердых тел. Зонная теория.....	20
2.3. Химическая связь в силикатах.....	26
Вопросы и задания для самостоятельной подготовки.....	30
Глава 3. КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ ТВЁРДЫХ ТЕЛ.....	31
3.1. Теория плотнейших упаковок и кристаллическая структура металлов.....	32
3.2. Кристаллическая структура керамики.....	35
3.3. Структуры углерода.....	39
3.4. Структура силикатов в кристаллическом состоянии.....	42
3.4.1. Общие сведения о структуре силикатов.....	42
3.4.2. Способы изображения формул силикатов.....	44
3.4.3. Структурная классификация силикатов и характеристика отдельных типов их структур.....	45
3.5. Молекулярные кристаллы.....	52
3.6. Полиморфизм и аллотропия.....	54
3.7. Единичные и поликристаллические материалы.....	56
3.8. Аморфная и аморфно-кристаллическая структура.....	57
Вопросы и задания для самостоятельной подготовки.....	59
Глава 4. ДЕФЕКТЫ СТРУКТУРЫ ТВЁРДЫХ ТЕЛ.....	61
4.1. Точечные дефекты.....	61
4.2. Квазихимический подход.....	63
4.3. Нестехиометрические и стехиометрические кристаллы.....	65
4.4. Диффузия в кристаллах.....	68
4.5. Линейные дефекты. Дислокации.....	69
Вопросы и задания для самостоятельной подготовки.....	74
Глава 5. ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ.....	76
5.1. Основные понятия учения о фазовых равновесиях.....	76

5.2. Общие сведения о диаграммах состояния гетерогенных систем.....	79
5.3. Однокомпонентные системы.....	82
5.3.1. Система SiO_2	85
5.3.2. Система Al_2O_3	87
5.3.3. Система MgO	89
5.4. Двухкомпонентные системы.....	90
5.4.1. Элементы строения диаграмм состояния двухкомпонентных систем.....	90
5.4.2. Основные типы диаграмм состояния двухкомпонентных силикатных систем и правила работы с ними.....	94
5.5. Трёхкомпонентные системы.....	103
5.5.1. Элементы строения диаграмм состояния трехкомпонентных систем.....	103
5.5.2. Правила работы с диаграммами состояния трёхкомпонентных систем.....	109
5.5.3. Реальные диаграммы состояния трёхкомпонентных систем.....	123
Вопросы и задания для самостоятельной подготовки.....	132
Глава 6. ТВЕРДОФАЗНЫЕ ПРОЦЕССЫ.....	134
6.1. Особенности превращений в твердых телах.....	134
6.2. Особенности термодинамики твердофазных превращений.....	135
6.3. Закономерности зародышеобразования в твёрдофазных системах.....	136
6.3.1. Термодинамические аспекты формирования зародышей кристаллов.....	136
6.3.2. Кинетика возникновения зародышей новой фазы в метастабильной системе.....	138
6.4. Рост кристаллов.....	139
6.4.1. Основные подходы к описанию процесса роста кристаллов из раствора.....	139
6.4.2. Основные стадии процесса роста кристаллов из раствора.....	142
6.4.3. Поверхностное зародышеобразование и рост ступеней.....	143
6.4.4. Кинетический режим роста кристаллов.....	144
6.4.5. Диффузионный режим роста.....	145
6.5. Гомогенные фазовые превращения. Спинодальный распад твёрдого раствора.....	147

6.6. Твердофазные реакции, лимитируемые диффузией. Теория Вагнера-Шмальцрида.....	149
6.7. Превращения без изменения состава. Мартенситные превращения.	151
6.8. Кинетика твердофазных реакций.....	154
6.8.1. Влияние условий твердофазного взаимодействия на его скорость.....	154
6.8.2. Кинетические модели твердофазных реакций с различными лимитирующими стадиями.....	157
6.9. Методы активации твердых тел.....	159
6.10. Стеклообразование и физико-химические процессы в стёклах.....	161
6.10.1. Факторы, влияющие на стеклообразование.....	161
6.10.2. Физико-химические процессы в стёклах.....	163
Вопросы и задания для самостоятельной подготовки.....	165
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	166
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ...	167

ПРЕДИСЛОВИЕ

Химия твердого тела представляет собой одну из основных дисциплин химического цикла, изучение которой призвано обеспечить подготовку студентов в области исследования структуры, структурно - чувствительных свойств, физико-химических превращений твердофазных веществ. Химия твердого тела – это область знаний, неразрывно связанная с современной технологией.

В соответствии с научно-прикладным характером науки «Химия твердого тела» целью учебной дисциплины является: получение студентами фундаментальных физико-химических знаний и представлений об энергетике химической связи в твердых телах и зонной теории кристаллических тел; о фазовом составе и особенностях дефектной структуры веществ в твердом состоянии; о влиянии особенностей химической связи и структуры твердых тел, включая моно- и поликристаллические, аморфные, стеклообразные, на их свойства; о диффузии и фазовых превращениях в твердых телах; о механизме и кинетике химических реакций с участием твердых тел и методологии управления их реакционной способностью; о процессах зародышеобразования и роста кристаллов, управление которыми обеспечивает получение твердых тел в заданном структурном состоянии.

При этом стоит говорить о формировании у студентов научного мировоззрения, навыков и умений для обоснования методов синтеза веществ с заданными фазовым составом и микроструктурой, а также для управления реакционной способностью твердофазных реагентов. Все это необходимо для подготовки специалистов-исследователей, инженеров-разработчиков новых технологий и технологов, управляющих производственными процессами в сферах электронной промышленности, металлургии, гальванотехники, производства строительных материалов, керамики, стекла, и др. А также это подготовка студентов к последующему усвоению дисциплин специализации, выполнению курсовых и научно-исследовательских работ, магистерских и кандидатских диссертаций.

Все составные части дисциплины «Химия твердого тела» отражены в соответствующих разделах учебного пособия. Предлагаемый материал вовсе не является исчерпывающим для изучающих эту дисциплину. По существу, учебное пособие можно рассматривать как умеренно детализированное введение в эту область знаний, не отягощенное сложным математическим аппаратом и предназначенное для студентов и аспирантов.

Автор выражает искреннюю признательность доценту кафедры химии Воронежского ГАСУ Сергучкиной О.Р. за помощь в подготовке данного учебного пособия.

ВВЕДЕНИЕ

Курс «Химия твердого тела» является важной завершающей частью физико-химической подготовки инженеров-материаловедов.

По учебному плану дисциплина «Химия твердого тела» входит в профессиональный (специальный) цикл дисциплин в базовой части (7 семестр - 56 ч лекций, 28 ч практических занятий), а также в вариативной части в качестве специальных курсов «Современные методы синтеза твердофазных материалов» (8 семестр – 14 ч лекций, 14 ч практических занятий), «Химия обжиговых и тугоплавких материалов» (8 семестр – 18 ч лекций, 18 ч практических занятий), углубляющих раздел приложений к химии твердого тела.

Предметом изучения этого курса является наука о синтезе, свойствах и применениях твердых материалов. Пособие разбито на несколько частей. Его задача пособия ознакомить студентов с основными теоретическими разделами химии твердого тела, помочь найти в своих полученных экспериментальных данных подтверждение теоретическим закономерностям, развить способность логического мышления, вооружить знаниями, необходимыми для их практической деятельности.

Содержание пособия соответствует программе курса «Химия твердого тела» и включает основные разделы: введение в химию твердого тела, химическая связь, кристаллические структуры, дефекты структуры твердых тел, фазовые диаграммы, твердофазные процессы. После каждого раздела предложены контрольные вопросы и задачи для самостоятельной подготовки студентов по данной теме. С учетом особой важности самостоятельной работы студентов и её проверки к каждой главе приводится несколько творческих или усложненных заданий по данной тематике.

Поскольку предметом «Химия твердого тела» как науки является установление закономерностей структурно-химических превращений твердых тел и процессов их формирования, определяющих специфические свойства твердотельных систем, успешное изучение учебной дисциплины «Химия твердого тела» предусматривает освоение студентами предшествующих дисциплин учебного плана, таких как «Физика», «Высшая математика», «Неорганическая химия», «Аналитическая химия», «Физическая химия», «Кристаллохимия» и др.

Учебное пособие предназначено для студентов бакалавриата, обучающихся по направлению 020900.62 (511700) «Химия, физика и механика материалов», а также может быть полезно для аспирантов специальности 05.23.05 «Строительные материалы и изделия», слушающих аналогичный курс лекций.

Глава 1 . ВВЕДЕНИЕ В ХИМИЮ ТВЕРДОГО ТЕЛА

1.1. Объекты, предмет исследования и методы химии твердого тела

Химия твердого тела имеет дело со всем, что касается получения, свойств (включая структурные аспекты) и применения материалов, находящихся в твердом состоянии. Как правило, но вовсе не обязательно, это неорганические (неметаллические) соединения. Так, металлы также могут быть объектами изучения химии твердого тела, когда речь идет об их кристаллической структуре и таких связанных с этим вопросах, как дефектообразование в кристаллах, образование твердых растворов, фазовые переходы и диаграммы состояния. Органические твердые тела попадают в поле зрения химии твердого тела в тех случаях, когда они проявляют интересные физические свойства, например высокую электропроводность, или когда реакции между ними относятся к топохимически контролируемым, т.е. зависят от геометрических особенностей упаковки молекул в кристалле. Минералы рассматриваются постольку, поскольку они представляют собой примеры природных неорганических соединений. Далеко не все объекты химии твердого тела – кристаллические вещества, в этой связи весьма уместно рассмотреть некоторые аспекты стеклообразного состояния.

Твердые неорганические соединения, как и металлы, в большинстве своем построены не из отдельных молекул; их структура характеризуется определенным способом совместной упаковки атомов или ионов в пространстве. *Разнообразие и сложность образуемых структурных типов являются центральным вопросом химии твердого тела.* Это подразумевает не только описание и классификацию кристаллических структур на основе знания пространственных групп, но и изучение факторов, ответственных за возникновение той или иной структуры.

При изучении твердых тел следует обратить внимание на такой дополнительный важный структурный аспект, как *дефектообразование*. Дефекты того или иного вида присущи всем без исключения твердым телам и часто оказывают огромное влияние на многие свойства материалов, как, например, электрическую проводимость, механическую прочность и реакционную способность.

Выбор способа получения того или иного твердого вещества в сильнейшей степени влияет на его свойства. Препаративные методы, используемые химией твердого тела, весьма разнообразны. Они включают реакции в твердом состоянии, транспортные реакции, реакции осаждения и электрохимические методы. Применяя различные методы, одни и те же твердые вещества можно получить в разных

формах – в виде монокристаллов, порошков, поликристаллических компактных образцов и т. д.

Методы анализа и изучения твердых тел, а также методики физических экспериментов, применяемых для этих целей, – следующий важный аспект в химии твердого тела. При этом главенствующая роль отводится различным дифракционным методам (в первую очередь рентгеновской дифракции) и электронной микроскопии, а также в чуть меньшей степени имеют значение спектроскопические методы.

Таким образом, выяснение взаимосвязи структуры и свойств твердофазных материалов – *фундаментальная задача* химии твердого тела; причем исследователь должен оперировать широким набором свойств, а также учитывать возможное практическое применение данного материала.

Со временем люди научились производить материалы, превосходящие по свойствам природные продукты. Это были такие новые материалы, как керамика и металлы, сплавы. Но лишь сравнительно недавно ученые поняли, что существует соответствие между структурными элементами, составляющими материал, и им самим. Эти знания стали доступными примерно 100 лет назад и в значительной степени были обусловлены тем, что люди научились оценивать характеристики материала. Все это привело к созданию различных материалов с весьма специфическими свойствами. К числу *современных материалов* можно отнести: металлы и сплавы, керамику и стекла, полимеры и волокна.

Под материаловедением (в наше время) понимается исследование соотношений, существующих между строением (структурой) и свойствами материала.

Под технологией применения материалов подразумевается возможность создания изделий из этих материалов, основанная на понимании соотношения между их структурой и свойствами, или же создание структуры материала в соответствии с заранее определенным набором свойств.

Под структурой материала подразумевается характер расположения его внутренних элементов. Субатомная структура – это индивидуальные атомы, в которых имеются электроны, взаимодействующие с его ядром. На атомном уровне структура определяется расположением атомов и молекул по отношению друг к другу. На следующем более крупном уровне размеров речь идет о больших группах атомов, которые образуют агломераты; такая структура называется микроскопической, поскольку она может наблюдаться прямыми методами с помощью микроскопов. И структура, которую можно рассматривать невооруженным глазом, называют макроскопической.

Свойство материала – это особенность его поведения, выраженная как способ и величина его отклика на конкретное внешнее воздействие. В общем случае свойства материала должны быть независимыми от размера и формы изделия. Теоретически все основные свойства твердых материалов могут быть сгруппированы в шесть категорий: механические, электрические, термические, магнитные, оптические свойства и долговременная стойкость материала.

Для каждого типа свойств материала имеются определенные показатели, которые характеризуют его способность к отклику на внешнее воздействие. Под механическими свойствами понимают соотношение между деформациями и вызвавшими их силами или нагрузкой, а именно модуль упругости и предел прочности. Электрические свойства – это электропроводность и диэлектрическая постоянная, а фактор, вызывающий отклик материала, – это электрическое поле. Термические свойства твердых тел характеризуются коэффициентами теплоемкости и теплопроводности. Магнитные свойства определяют реакцию материала на созданное магнитное поле. При определении оптических свойств воздействие определяется электромагнитным излучением или потоком света, а характеристикой этих свойств является показатель преломления. Долговременная стойкость материала – это его способность сопротивляться воздействию внешней среды.

Если говорить о соотношении всех перечисленных понятий, то структура материала будет зависеть от технологии изготовления изделия. Эксплуатационные характеристики зависят от свойств материала. Таким образом, наблюдается жесткое соотношение между технологичностью, структурой, свойствами и эксплуатационными характеристиками материала.

Чем лучше ученый-инженер знаком с различными характеристиками материалов и соотношением между его структурой и свойствами, равно как и с технологией получения изделия, тем более надежным будет его выбор при создании новых материалов с заданными характеристиками.

1.2. Классификация материалов в химии твёрдого тела

Твердые материалы обычно подразделяют на три основные группы: *металлы, керамика и полимеры*.

Это деление основывается, прежде всего, на особенностях химического строения и атомной структуры вещества. Большинство материалов можно отнести к той или иной группе, хотя возможны и промежуточные случаи. Кроме того, следует отметить существование композитов, в которых комбинируются

материалы, принадлежащие к двум или трем из перечисленных групп. Еще одним типом материалов являются современные специальные материалы (advanced materials), предназначенные для применения в высокотехнологичных областях, таких как полупроводники, биокomпозиты, «умные» (smart) материалы, используемые в нанотехнологии.

Металлы

Материалы этой группы включают: металлы, сплавы металлов, сплавы металлов и небольших количеств неметаллических элементов (например, железо – углерод, и т.п.). Атомы в металлах и сплавах располагаются в весьма совершенном порядке. Кроме того, по сравнению с керамикой и полимерами плотность металлов относительно высока ($2 \text{ г/см}^3 - 30 \text{ г/см}^3$).

Что касается механических свойств, то все эти материалы относительно жесткие и прочные, однако они обладают определенной пластичностью (т.е. способностью к большим деформациям без разрушения) и сопротивляемостью разрушению, что обеспечило им широкое применение в разнообразных конструкциях.

В металлах имеется множество делокализованных электронов, т.е. электронов, не связанных с определенными атомами. Именно их присутствием объясняются многие свойства. Металлы - исключительно хорошие проводники для электрического тока и тепла. Они непроницаемы для видимого света. Полированные поверхности металлов блестят. Кроме того, некоторые металлы (например, железо, кобальт, никель) обладают желательными для их применения магнитными свойствами.

Керамика

К классу керамики относятся оксиды, нитриды и карбиды. Популярные виды керамики состоят из оксида алюминия (Al_2O_3), диоксида кремния (SiO_2), нитрида кремния (Si_3N_4). Ещё к керамическим материалам относятся различные глины (в частности, те, которые идут на изготовление фарфора), а также бетон и стекло. По механическим свойствам это относительно жесткие и прочные материалы, сопоставимые по характеристикам с металлами, причем типичные виды керамики очень твердые. Однако керамика исключительно хрупкий материал (практически полное отсутствие пластичности) и плохо сопротивляется разрушению. Все типичные виды керамики не проводят тепло и электрический ток.

Для керамики характерно более высокое сопротивление высоким температурам и вредным воздействиям окружающей среды. Что касается оптических свойств, то керамика может быть прозрачной, полупрозрачной или совсем не-

прозрачным материалом, а некоторые оксиды, например оксид железа (Fe_2O_3), обладают магнитными свойствами.

Полимеры

Общеизвестные пластмассы и резина относятся к классу полимеров. Многие полимеры являются органическими соединениями на основе углерода, водорода и других неметаллических элементов (т.е. O, N, Si). Они обладают молекулярной структурой, цепочечной по природе, с главной цепью из атомов углерода. Самые распространенные полимеры – это полиэтилен, полиамид (нейлон), поливинилхлорид, полистирол, каучук.

Обычно у этих материалов низкая плотность, а механические свойства отличны от металлических и керамических материалов – полимеры не обладают ни жесткостью, ни прочностью. Тем не менее по причине низкой плотности, часто их жесткость и твердость по массе сравнимы с металлами и керамикой. Многие полимеры очень пластичные и гибкие, это означает, что они легко могут принимать различную форму. Они относительно химически инертны и не реакционноспособны в большинстве сред. К недостаткам полимеров можно отнести их свойство размягчаться или / и разлагаться при относительно небольших температурах, что в некоторых случаях ограничивает их применение. Полимеры имеют низкую электропроводность и немагнитны.

Композиты

Композиты представляют собой комбинацию из двух или трех отдельных классов материалов перечисленных выше.

Целью создания композитов было стремление достичь такого сочетания свойств различных материалов, которые не могут быть получены для индивидуальных компонентов, а также обеспечить оптимальное сочетание их характеристик. Более того, некоторые природные материалы также представляют собой композиты, например, дерево и кость.

Одним из наиболее популярных и знакомых всем композиционных материалов является стеклопластик. Этот материал представляет собой короткие стеклянные волокна, помещенные в полимерную матрицу, обычно в эпоксидную или полиэфирную. Стеклянные волокна обладают высокой прочностью и жесткостью, но они хрупкие. В то же время полимерная матрица пластична, но её прочность низкая. Комбинирование указанных веществ приводит к получению относительно жесткого и высокопрочного материала, который, тем не менее, обладает достаточной пластичностью и гибкостью. Современным примером технологически важного композита являются углепластики – полимеры,

армированные углеродными волокнами. Материалы этого типа более жесткие и прочные, чем стеклопластик, но и более дорогие.

Современные углепластики используются в аэрокосмической технике, а также для изготовления высококачественного спортивного оборудования, например велосипедов, клюшек для гольфа, теннисных ракеток, лыж и сноубордов.

Материалы специального назначения и наноматериалы

Полупроводники по электрическим свойствам занимают промежуточное положение между электропроводящими материалами (металлами и сплавами) и изоляторами (керамикой и полимерами). Благодаря этим свойствам полупроводники крайне чувствительны к присутствию минимальных количеств посторонних атомов, концентрацию которых необходимо контролировать вплоть до уровня очень малых областей.

Создание полупроводниковых материалов сделало возможным разработку интегральных систем, которые произвели революцию в электронике и компьютерной технике в течение трех последних десятилетий.

Биоматериалы используют для создания имплантов для тела человека, которые призваны заменить больные и разрушенные органы и ткани.

В организмах млекопитающих ортофосфаты кальция являются основным неорганическим компонентом как нормальных (кости, зубы, оленьи рога), так и патологических (зубные и почечные камни, атеросклеротические отложения и др.) твердых тканей. За исключением отдельных частей внутреннего уха, все твердые ткани человеческого тела состоят из ортофосфатов кальция в виде мелкокристаллического, нестехиометрического, Na-, Mg- и карбонат содержащего гидроксипатита (часто называемого биологическим апатитом). Помимо ортофосфатов кальция, составляющих (по массе) 50 - 60 % кости, другими основными компонентами кости являются коллагены (30 - 40 %) и вода (до 10 %). Использование ортофосфатов кальция в качестве биоматериалов и биокерамики основано на их химическом сходстве с неорганической составляющей костей и зубов.

По типу реакции с тканями и органами живых организмов все биоматериалы подразделяются на четыре группы: биоинертные, биотолерантные, биоактивные и биорассасывающиеся. Биоинертные (например, ZrO_2 , Al_2O_3 , C и TiO_2) и биотолерантные (например, полиметилметакрилат, титан и кобальт-хромовые сплавы) материалы всегда вызывают физиологический ответ в виде образования фиброзной капсулы, которая изолирует данные материалы от контакта с живыми тканями. Ортофосфаты кальция (как химически чистые, так и с

наличием ионных заместителей) попадают в категории биоактивных и биорассасывающихся материалов. Биоактивные материалы немного растворяются и тем самым способствуют образованию слоя биологического апатита, что приводит к возникновению химических связей между имплантатом и живой костью. После приживления к костям подобные имплантаты способны выдерживать механические нагрузки. Биорассасывающиеся материалы после имплантации постепенно растворяются и позволяют вновь формирующимся тканям живого организма прорасти внутрь любых поверхностных неоднородностей.

Биоматериалы и биокерамика из ортофосфатов кальция выпускаются в различных видах: гранулы, блоки (плотные либо пористые), впрыскиваемые составы, самоотвердевающие цементы, покрытия на металлических имплантатах, композиты с полимерами и т. д. Пористая поверхность биокерамики обеспечивает большую площадь соприкосновения между биоматериалом и растущей костью, что приводит к образованию большего количества химических связей.

«Умные материалы» – это материалы, способные чувствовать изменения в окружающей среде и отзываться на эти изменения заранее определенным образом (качество, присущее живым организмам).

В качестве компонентов умных материалов (или систем) могут использоваться некоторые типы датчиков (распознающих входящие сигналы), а также исполнительные системы (активаторы), играющие роль отвечающих и адаптивных устройств. Для активаторов обычно используют материалы четырех типов: это сплавы с памятью к изменению формы, пьезоэлектрические виды керамики, магнитострикционные материалы и электрореологические / электромагнитные жидкости. Материалы / устройства, используемые в качестве датчиков, могут быть оптическими волокнами, пьезоэлектриками (некоторые полимеры) и микроэлектромеханическими устройствами (MEMS).

Наноматериалы, по существу, представляют собой обычно типичные вещества, с улучшенными показателями свойств, а также и новые материалы, обладающие выдающимися характеристиками. Однако стоимость этих материалов очень высока.

Нанокристаллические материалы представляют собой особое состояние конденсированного вещества – макроскопические ансамбли ультрамалых частиц с размерами до нескольких нанометров. Необычные свойства этих материалов обусловлены как особенностями отдельных частиц (кристаллитов), так и их коллективным поведением, зависящим от характера взаимодействия между наночастицами. Префикс *нано-* носил первоначально чисто размерную

нагрузку (10^{-9} м). Наночастица – это находящийся в среде из легких атомов объект сфероидальной формы, состоящий из 10^1 – 10^3 атомов, имеющий диаметр 1 – 10 нм и соотношение между количествами поверхностных частиц и частиц в объеме, равное или более единицы ($N_{\text{пов}}/N_{\text{об}} \geq 1$).

Нанокерамика и наноккомпозиты обладают широким спектром использования. Их основными областями применения являются: машиностроение, космическая, инструментальная промышленность (теплонапряженные элементы двигателей, износостойкие детали трения, фильтры, сопла, контейнеры для плавления особо чистых веществ, лезвийный, штамповый, измерительный и абразивный инструмент); химическая промышленность (каталитические нейтрализаторы и сажевые фильтры двигателей внутреннего сгорания, фильтры и мембраны для очистки и разделения различных сред); электротехника (металлокерамические вакуумплотные узлы и электроизоляторы, источники питания на основе твердых электролитов (ZrO_2 , Al_2O_3), конденсаторы, пьезоэлементы, резисторы); медицина (биоактивная и биоинертная керамика для имплантатов); и конечно, строительство (конструкции повышенной прочности, самоочищающаяся облицовочная плитка).

Например, материалы на основе наноразмерного диоксида циркония обладают рядом специфических свойств, таких как превосходная преломляемость, химическая устойчивость, большая механическая прочность, высокая жесткость и твердость, высокая ионная проводимость, низкая термическая проводимость при высоких температурах, хорошая термическая стабильность и устойчивость при термических ударах. Таким образом, эти свойства дают большой потенциал для структурного и функционального применения данных материалов.

Вопросы и задания для самостоятельной подготовки

1. Какие вопросы и объекты изучает химия твёрдого тела?
2. Значение структурных аспектов в химии твёрдого тела.
3. Основные методы изучения свойств твёрдых тел.
4. Сущность материаловедения. Понятие о структуре и свойствах твёрдофазных материалов.
5. Принципы классификации материалов в химии твёрдого тела.
6. Особенности свойств металлов, керамики, полимеров, композитов, материалов специального назначения и наноматериалов.

7. Выберите один или несколько видов из перечисленных ниже современных изделий и устройств и с помощью поиска в Интернете, изучите, какие конкретные материалы какими специфическими свойствами должны обладать, чтобы удовлетворять требованиям, предъявляемым к выбранным вами изделиям:

мобильный телефон / батареи для цифровой камеры,

дисплей мобильного телефона,

солнечные батареи,

крылья ветряной турбины,

топливные ячейки,

детали двигателя автомобиля,

детали облицовки автомобиля,

зеркало космического телескопа,

защитный жилет военнослужащего,

спортивное оборудование,

футбольный мяч,

баскетбольный матч,

лыжи,

лыжные палки,

лыжные ботинки,

сноуборд,

доска для серфинга,

клюшка для гольфа,

мячи для гольфа.

В заключении напишите короткую справку, в которой изложите результаты ваших поисков.

Глава 2. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В ТВЁРДЫХ ТЕЛАХ

2.1. Общие сведения о химической связи

Учение о химической связи – центральная проблема современной химии, в том числе и химии твёрдого тела. Теория химической связи относится к фундаментальным разделам науки, и достижения в этой области создают основу для производства материалов с заданными свойствами, т.е. имеют практическое значение. В образовании химической связи наиболее существенное значение имеют электростатические силы, т.е. силы взаимодействия электрических зарядов, носителями которых являются электроны и ядра атомов. Химическая связь возникает самопроизвольно и сопровождается уменьшением полной энергии системы; мерой прочности химической связи может служить количество энергии, затрачиваемое на её разрыв.

Следует иметь в виду, что современная наука не может описать абсолютно точно механизм образования химической связи, но использование квантово-механического подхода и двух приближённых методов расчёта волновой функции: метода валентных связей (ВС) и метода молекулярных орбиталей (МО) – позволяет получить результаты, удовлетворительно совпадающие с экспериментальными данными. Теория химической связи изучалась студентами в предшествующих дисциплинах: «Общая химия», «Неорганическая химия», «Органическая химия». Ниже приводятся некоторые общие сведения и примеры, необходимые для рассмотрения последующего материала применительно к химии твёрдого тела.

Расположение атомов в пространстве и взаимодействие между атомами и молекулами, из которых состоят твёрдые тела, влияет на их свойства. Законы движения атомов и состоящих из атомов (субатомных) образований описываются квантовой механикой, на основании принципов которой составляются электронные конфигурации атомов. В приближённых методах рассмотрения механизма образования химической связи принимаются во внимание, как правило, электроны внешних оболочек – валентные электроны. Именно эти электроны ответственны за многие физические и химические свойства твёрдых веществ.

Возможность химических реакций и образования химических связей, в том числе и в твёрдых телах, объясняется тем, что атомы, у которых не заполнены валентные оболочки, могут принимать или отдавать электроны с образованием заряженных ионов (ионная связь) или же образовывать общие элект-

тронные пары (ковалентная связь). Однако в большинстве неорганических соединений химическая связь рассматривается как сочетание ковалентной и ионной. В ионных соединениях химическая связь обладает известной долей ковалентности, например электронные оболочки анионов только поляризованы в сторону противоположно заряженных катионов, т.е. нет полного перехода электронов от одного атома к другому. В ковалентных соединениях химическая связь вследствие различной электроотрицательности взаимодействующих атомов оказывается полярной, что обусловлено смещением общих электронных пар. Общий подход к рассмотрению ионных, ковалентных и металлических кристаллов даёт зонная теория кристаллов, которая рассматривает твёрдое тело как единый коллектив взаимодействующих частиц. Зонная теория твёрдого тела качественно объясняет особенности структуры, спектров, электрической проводимости и т.д. для широкого круга твёрдых веществ.

Основные виды химической связи и распределение электронной плотности при этом представлены на рис. 1 и 2.

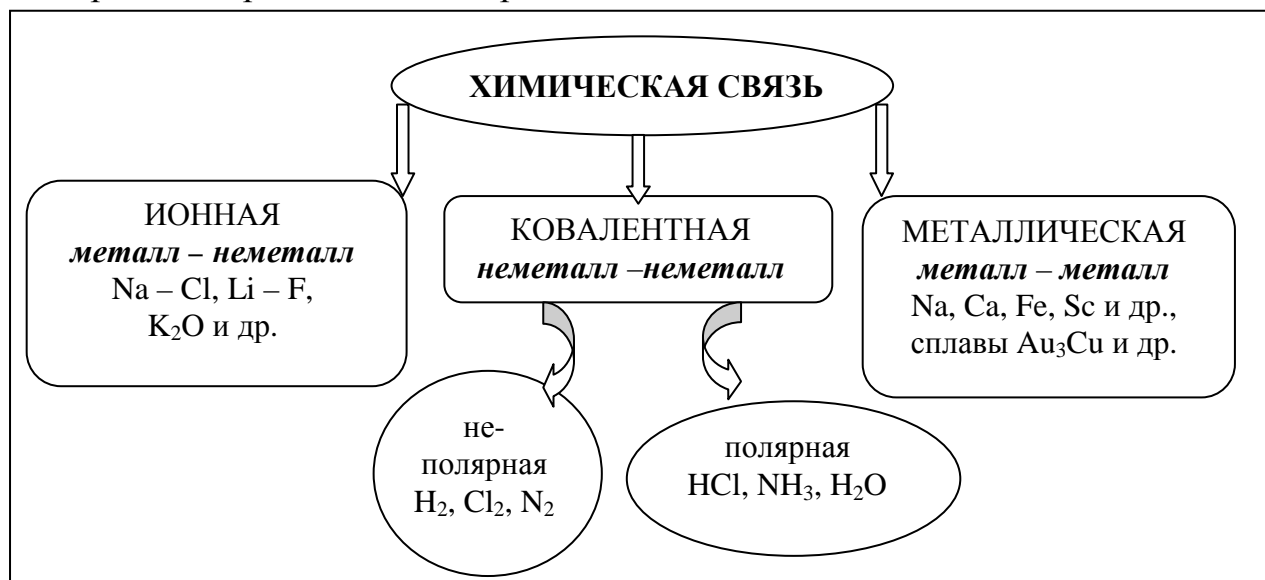


Рис. 1. Основные виды химической связи

Вследствие sp - (а) , sp^2 - (б) или sp^3 - (в) гибридизации валентных орбиталей, образуются химические связи соответствующей пространственной направленности (рис. 3).

Существуют более слабые связи, осуществляемые без передачи атомами электронов: Ван-дер-Ваальсовы силы и водородная связь. Ван-дер-Ваальсовы – это силы электростатического взаимодействия, они возникают в трёх случаях:

- 1) дисперсионное взаимодействие между молекулами за счёт их мгновенных микродиполей, возникающих за счёт флуктуаций;
- 2) ориентационное (диполь-дипольное) взаимодействие;

3) индукционное взаимодействие между неполярной молекулой, в которой возникает (индуцируется) диполь за счёт полярной молекулы.

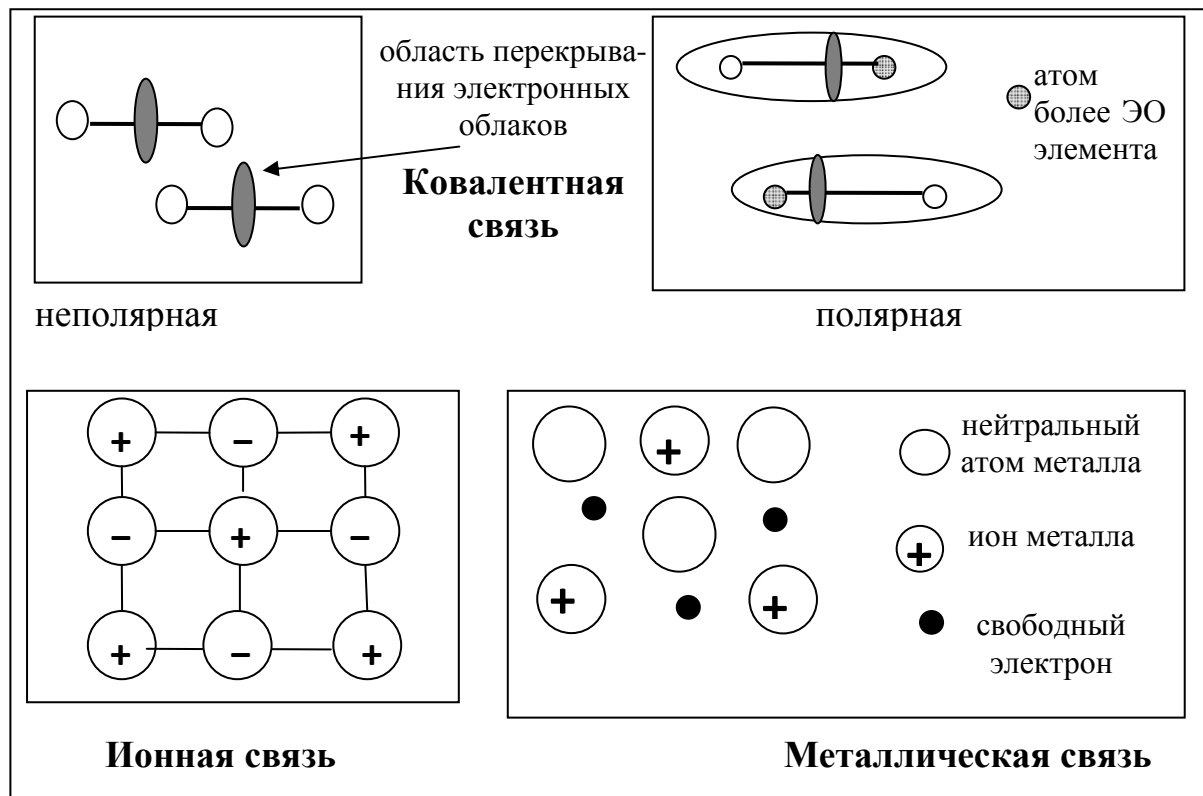


Рис. 2. Распределение электронной плотности в основных видах химической связи

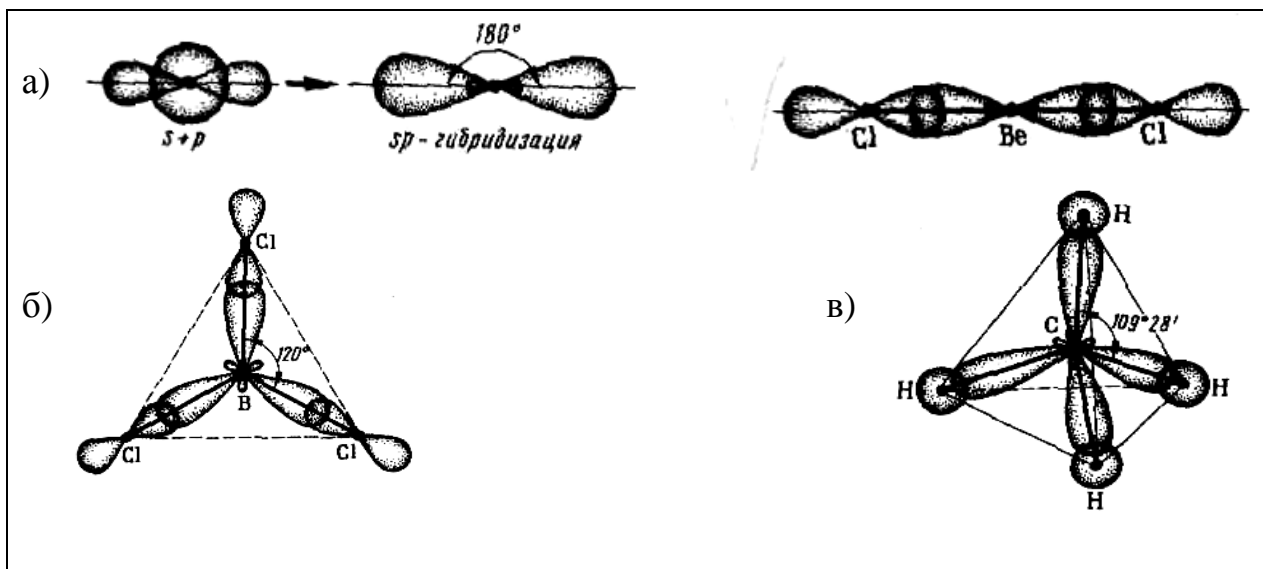
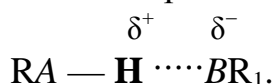


Рис. 3. Схемы гибридизации и примеры молекул различной формы:

- а) sp -гибридизация (линейная молекула $BeCl_2$);
- б) sp^2 -гибридизация (треугольная молекула BCl_3);
- в) sp^3 -гибридизация (тетраэдрическая молекула CH_4)

Относительный вклад каждого из рассмотренных видов межмолекулярных сил зависит от полярности и поляризуемости (деформируемости) молекул. Чем выше полярность, тем значительнее роль ориентационных сил; чем больше деформируемость, тем значительнее роль дисперсионных сил.

Атом водорода способен соединяться одновременно с двумя другими атомами – A и B , входящими в состав разных молекул или одной и той же молекулы:



С атомом A водород образует ковалентную связь, с атомом B (значительно более электроотрицательным) – водородную связь. Положительно поляризованный атом водорода имеет ничтожно малый размер и способен глубоко внедряться в электронную оболочку отрицательно поляризованного атома B . Наряду с электростатическим взаимодействием в возникновении водородной связи существенную роль играет и донорно-акцепторное взаимодействие.

Общеизвестно объяснение структуры жидкой воды образованием водородных связей, а уменьшение плотности льда по сравнению с жидкой водой увеличением числа водородных связей с понижением температуры. Исключительно большое значение водородная связь имеет для объяснения строения органических соединений, полимерных композитов.

2.2. Электронная структура твердых тел. Зонная теория

Электронную структуру металлов, полупроводников и многих других твердых тел можно описать в рамках зонной теории. В металлах, например в алюминии, внутренние электроны ($1s$, $2s$ и $2p$) локализованы на дискретных атомных орбиталях отдельных атомов алюминия. В то же время образующие валентную оболочку $3s$ - и $3p$ -электроны занимают энергетические уровни, которые делокализованы по всей кристаллической решетке металла. Эти уровни подобны гигантским молекулярным орбиталям, на каждой из которых находятся по два электрона. Практически в каждом твердом веществе должно существовать огромное количество таких уровней энергии, которые очень близки друг к другу. Так, в кристалле алюминия, содержащем N атомов, каждый из которых имеет одну $3s$ -орбиталь, образуется зона, включающая N энергетически эквивалентных уровней. Такая зона называется $3s$ -валентной зоной. Аналогично $3p$ -орбитали атомов алюминия образуют при делокализации $3p$ -зону энергетических уровней.

Аналогичным способом можно представить образование зонной структуры других материалов. Тогда металлы, полупроводники и диэлектрики различаются:

- 1) по зонной структуре;
- 2) по степени заполнения валентных зон;
- 3) по ширине энергетической запрещенной зоны, расположенной между полностью заполненной и пустой зонами.

Основные положения зонной теории построены на данных рентгеноспектральных исследований и двух независимых теоретических подходах.

Согласно *химическому подходу* зонная теория сводится к распространению теории молекулярных орбиталей в том виде, в каком она обычно применяется для описания небольших молекул конечных размеров на случай бесконечных трехмерных структур. В рамках теории молекулярных орбиталей двухатомных молекул рассматривается перекрывание электронных орбиталей двух атомов, приводящее к образованию двух молекулярных орбиталей, которые локализованы в пространстве между обоими атомами. Одна из молекулярных орбиталей — связывающая — характеризуется более низким уровнем энергии, чем уровни атомных орбиталей. Энергия другой орбитали — антисвязывающей — выше энергии атомных орбиталей (рис. 4).

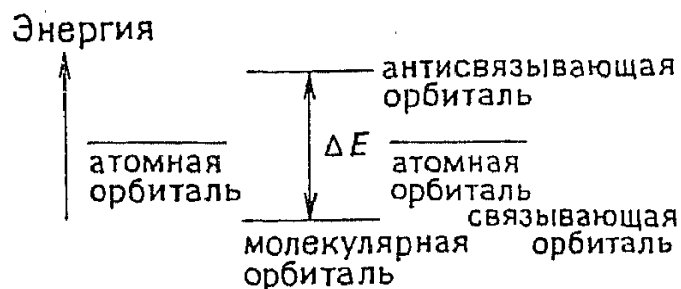


Рис. 4. Молекулярные орбитали в двухатомной молекуле

Распространение такого подхода на молекулы, состоящие из большего числа атомов, ведет к увеличению количества молекулярных орбиталей. Из каждой атомной орбитали, входящей в систему, возникает одна молекулярная орбиталь. Поскольку число молекулярных орбиталей возрастает, энергетическое различие между соседними молекулярными орбиталями должно уменьшаться (рис. 5). Энергетический «зазор» между связывающей и антисвязывающей орбиталями также уменьшается до тех пор, пока не достигается состояние, когда образуется «континуум» энергетических уровней.

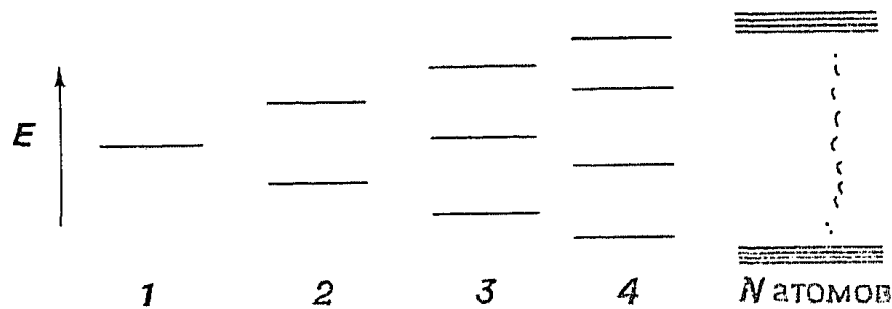


Рис. 5. Расщепление энергетических уровней согласно теории молекулярных орбиталей

Металлы можно рассматривать как бесконечно большие «молекулы», в которых существует огромное число энергетических уровней, т.е. «молекулярных» орбиталей. В одном моле металла число таких уровней $\sim 6 \cdot 10^{23}$. В этих условиях не имеет смысла рассматривать каждый из энергетических уровней как молекулярную орбиталь, так как каждый из них делокализован в пространстве всех атомов кристаллической решетки металла. Поэтому обычно говорят об энергетических уровнях или энергетических состояниях.

На рис. 6 приведена схема зонной структуры металлического натрия, рассчитанная согласно теории «плотной химической связи».

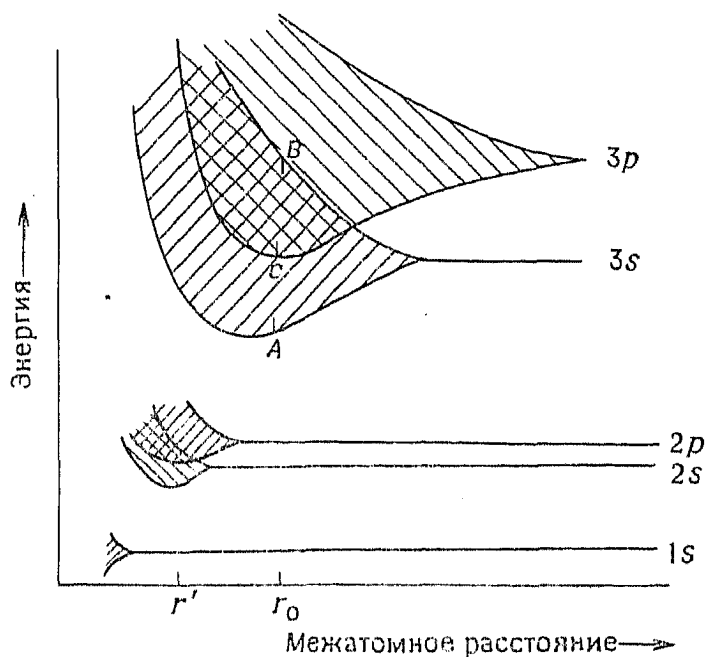


Рис. 6. Влияние величины межатомного расстояния на положение энергетических уровней и энергетических зон в натрии (рассчитано в рамках теории «плотной химической связи»)

Видно, что ширина каждой отдельной энергетической зоны зависит от расстояния между атомами и, следовательно, от степени перекрытия орбиталей соседних атомов. Как показал расчет, при межатомном расстоянии r_0 (экспериментально найденное значение расстояния между атомами Na в кристаллической решетке металла) 3s- и 3p-орбитали соседних атомов существенно перекрываются, образуя широкие 3s- и 3p-зоны (заштрихованные области на рис. 6). Верхние уровни 3s-зоны характеризуются той же энергией, что и нижние уровни 3p-зоны. Следовательно, между 3s- и 3p-зонами не имеется энергетической щели. Перекрытие энергетических полос является важным моментом при объяснении металлических свойств некоторых других элементов, например таких, как щелочноземельные металлы.

При межатомном расстоянии r_0 1s-, 2s- и 2p-орбитали соседних атомов натрия не перекрываются друг с другом. Следовательно, в таких условиях не происходит образования зон, а сохраняются дискретные атомные орбитали, связанные с каждым отдельным атомом. На рис. 6 эти атомные орбитали изображены в виде тонких линий.

Если бы было возможно сблизить атомы до расстояния $r' < r_0$, например, путем воздействия высоких давлений, то 2s- и 2p-орбитали перекрылись бы с образованием энергетических зон (заштрихованные области). Однако 1s-уровни и при r' остались бы дискретными. Предполагается, что аналогичные эффекты могут наблюдаться при высоких давлениях и в других простых веществах. Например, расчетным путем показано, что при давлениях 10^6 атм может существовать металлический водород.

Запишем электронную конфигурацию атома натрия: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$; на каждый атом приходится один валентный электрон. Поскольку 3s- и 3p-зоны перекрываются (рис. 6), валентные электроны не принадлежат 3s-зоне, а распределены на более низких уровнях обеих (3s + 3p) зон. Это объясняет наличие K_β -линий в спектре испускания металлического натрия; K_β -линия отвечает переходу $3p \rightarrow 1s$.

Согласно **физическому подходу**, зонная теория включает анализ энергии и длины волны электронов в твердых телах. В ранней теории *свободного электронного газа* Зоммерфельда кристаллическая решетка металла рассматривается как некоторая потенциальная яма, в которой наименее прочно связанные с остовом электроны могут двигаться свободно. Энергетические уровни, которые могут занимать электроны, квантованы (как и в квантово-механической задаче о движении частицы в потенциальном ящике). Энергетические уровни заполняются электронами попарно, начиная со дна потенциальной ямы. Наивысший

заполненный при 0 К уровень называется уровнем Ферми, а отвечающая ему энергия – энергией Ферми E_F (рис. 7). Работа выхода ϕ – это энергия, необходимая для удаления валентных электронов с верхних уровней потенциальной ямы. Эта величина соответствует потенциалу ионизации изолированного атома.

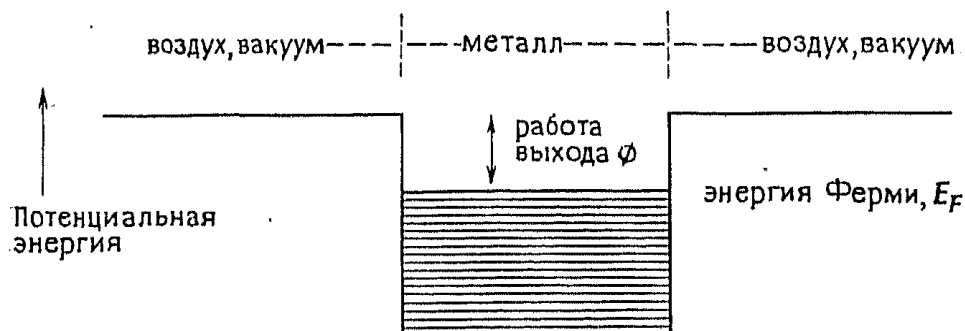


Рис. 7. Теория свободного электронного газа в металлах; электроны находятся в потенциальной яме

Для наглядного представления плотности электронных состояний принято графически изображать число энергетических уровней $N(E)$ как функцию энергии E (рис. 8).

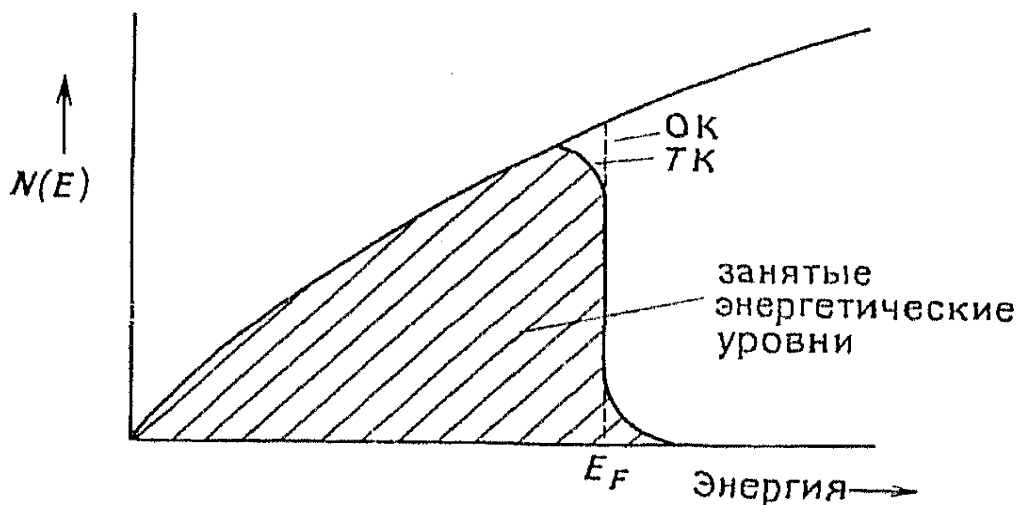


Рис. 8. Зависимость плотности электронных состояний от энергии в теории свободного электронного газа

Согласно теории Зоммерфельда, число доступных энергетических уровней постоянно возрастает с ростом энергии. Хотя энергетические уровни квантованы, их столь много, а разность энергии между соседними уровнями так мала, что они расположены практически непрерывно. При температурах выше 0 К некоторые электроны, находящиеся на уровнях вблизи E_F , получают достаточ-

ный запас тепловой энергии, чтобы занять уровни выше уровня Ферми E_F . Следовательно, при некоторых конечных температурах отдельные состояния выше E_F заняты, а некоторые состояния ниже E_F вакантны. Среднее заполнение энергетических уровней при некоторой температуре $T > 0$ К показано на рис. 8 в виде заштрихованной области.

Высокая электропроводность металлов объясняется движением тех электронов, которые находятся на полузаполненных уровнях вблизи E_F . Электроны, попарно занимающие состояния в нижней части валентной зоны, не могут передвигаться в каком-либо определенном направлении. Электроны же на однократно заполненных уровнях могут двигаться свободно. Таким образом, переход электронов с заполненного электронного уровня ниже E_F на пустой уровень выше E_F приводит к возникновению двух подвижных электронов.

Теория свободного электронного газа в общем весьма упрощенно отражает реальную электронную структуру металлов, однако она может служить полезной начальной моделью. В более совершенных теориях потенциальная энергия внутри кристалла или потенциальной ямы не постоянна, как в теории Зоммерфельда, а меняется периодически. Положительно заряженные ядра атомов расположены в кристалле строго регулярно. Потенциальная энергия электронов принимает минимальные значения на узлах решетки (из-за кулоновского притяжения) и максимальные значения в середине между двумя соседними ядрами атомов. Используя преобразование Фурье, Блох нашел решение уравнения Шрёдингера для случая периодической функции потенциальной энергии. Важным следствием подхода Блоха является вывод о том, что электронные уровни не могут непрерывно заполнять все энергетическое пространство, лишь некоторые энергетические зоны (полосы) являются разрешенными для заселения электронами. Запрещенная энергетическая зона отвечает длинам волн электронов, которые удовлетворяют условиям брэгговской дифракции вдоль некоторых особых направлений кристалла.

Согласно теории Блоха (рис. 9), зависимость плотности электронных состояний от энергии должна быть дискретной. Таким образом, как теория молекулярных орбиталей, так и приближение периодического потенциального поля приводят к выводу о существовании энергетических зон в твердых телах. В некоторых материалах наблюдается перекрывание различных зон. В других материалах существует запрещенная зона между разрешенными энергетическими зонами.

Экспериментальные подтверждения зонной структуры твердых тел получают из спектроскопических исследований. Электронные переходы между раз-

личными энергетическими уровнями можно наблюдать, используя спектральные методы исследования твердых фаз.

Наиболее эффективным методом получения информации о строении внутренней и внешней электронных оболочек атомов в твердых телах являются исследования спектров испускания и поглощения рентгеновских лучей. Определенную информацию о внешних валентных электронах атомов можно получить также из спектров в видимой и УФ-области.

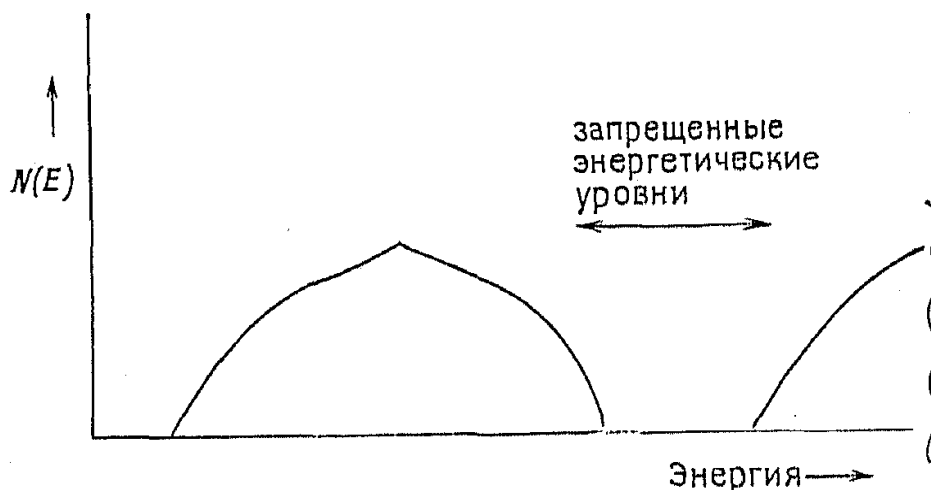


Рис. 9. Плотность состояний согласно зонной теории

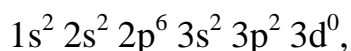
Рентгеновские эмиссионные спектры содержат информацию об энергетических уровнях ниже E_F . Для изучения структуры энергетических уровней выше E_F проводят исследования рентгеновских спектров поглощения.

2.3. Химическая связь в силикатах

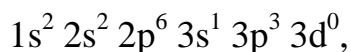
В силикатах, представляющих собой кислородные соединения кремния, основу структуры которых составляют изолированные или связанные друг с другом через общие атомы кислорода тетраэдрические группы $[\text{SiO}_4]^{4-}$, особая роль принадлежит связи $\text{Si}-\text{O}$ и связи $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ (силоксановая связь). По современным представлениям связь $\text{Si}-\text{O}$ является ковалентно-ионной с преимущественным преобладанием ковалентной связи.

Рассмотрим квантово-механическую модель образования связей $\text{Si}-\text{O}$ в элементарной тетраэдрической группе $[\text{SiO}_4]$ и связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ при соединении тетраэдров через общие вершины (атомы кислорода) в кремнекислородные комплексы.

Атом кремния в нормальном состоянии имеет электронную конфигурацию



а в возбужденном состоянии –



т.е. в возбужденном состоянии он имеет четыре неспаренных электрона – один на 3s- и три на 3p-орбиталях. При образовании связей для атома кремния характерна sp^3 -гибридизация этих орбиталей с образованием четырех равноценных гибридных sp^3 -орбиталей, направленные в пространстве к четырем вершинам правильного тетраэдра под углом $109^\circ 28'$ друг к другу (см. рис. 3, в). Следует также отметить, что у атома кремния в третьем электронном слое остаются вакантными все 3d-орбитали.

У кислорода электронная конфигурация $1s^2 2s^2 2p^4$. У атома кислорода энергетические уровни 2s- и 2p- орбиталей близки друг к другу, что способствует их гибридизации, причем возможными вариантами для атома кислорода являются sp^3 -, sp^2 -, sp -гибридизации орбиталей, а в образовании связей могут принимать участие все шесть электронов внешнего электронного слоя. В этом слое у атома кислорода находятся два неспаренных электрона, которые могут образовывать связь по обменному механизму, и две пары спаренных электронов. Последние могут образовывать связь по донорно-акцепторному механизму, для реализации этого типа связи у атома кремния имеются свободные (вакантные) 3d-орбитали.

При образовании связи с кислородом атом кремния использует свои 4 гибридные sp^3 -орбитали, за счет перекрывания этих орбиталей с одной из двух 2p-орбиталей атома кислорода с неспаренными электронами образуется четыре равноценные одинарные σ -связи, т.е. возникает тетраэдрическая группа $[\text{SiO}_4]$ с углом связи $\text{Si}-\text{O}$, равным $104^\circ 28'$, причем каждый кислород использует на эту связь один из своих неспаренных электронов на 2p-орбитали. Связь $\text{Si}-\text{O}$ обладает сравнительно высокой прочностью (энергия связи ~ 374 кДж/моль).

При образовании связи $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ (т.е. при связывании тетраэдрических групп $[\text{SiO}_4]$ через общие атомы кислорода) можно предположить, что атом кислорода отдает для связи со вторым атомом кремния прежде всего свой второй неспаренный электрон на 2p-орбитали. Поскольку различные p-орбитали расположены в пространстве под углом 90° друг к другу, угол связи $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ в этом случае должен быть прямым. Однако многочисленные рентгенографические и нейтронографические исследования показывают, что угол связи $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ не составляет 90° , а изменяется в различных модификациях кремнезема и силикатах в кристаллическом и стеклообразном состояниях в довольно широких пределах от 120 до 180° (табл. 1).

Этот факт является важным, так как угол связи определяет взаимное расположение тетраэдрических групп $[SiO_4]$ в пространстве и, следовательно, структуру и свойства различных силикатов.

Механизм образования связей атома кислорода с двумя атомами кремния можно объяснить исходя из различных возможных вариантов гибридизации орбиталей атома кислорода и интерпретировать следующим образом (рис. 10).

Таблица 1

Параметры связи Si–O–Si в различных модификациях кремнезема

Модификация	Межъядерное расстояние Si–O, нм	Угол связи Si–O–Si, град.
β -кварц (низкотемпературный)	0,159...1,61	143...147
α -кварц (высокотемпературный)	0,162	146...155
β -кристобалит (низкотемпературный)	0,159...0,162	147...150
α -кристобалит (высокотемпературный)	0,154...0,169	152...180
стеклообразный кремнезем	0,162	120...180

При sp^3 -гибридизации орбиталей атома кислорода две гибридные орбитали с неспаренными электронами образуют две σ -связи с двумя атомами кремния за счет перекрывания с одной sp^3 -орбиталью каждого атома кремния (угол связи Si–O–Si $109^\circ 28'$). Две другие гибридные sp^3 -орбитали атома кислорода, на которых находятся спаренные электроны, участия в образовании связей не принимают (рис. 10, а).

sp^2 -гибридизация орбиталей атома кислорода обеспечивает образование двух σ -связей (угол связи Si–O–Si 120°) и одной π ($\pi_p - \pi_d$) связи с двумя атомами кремния (за счет негибридизованной 2p-орбитали атома кислорода со спаренными электронами, участвовавшей в образовании донорно-акцепторной $\pi_p - \pi_d$ связи за счет перекрывания со свободными 3d-орбиталями кремния) (рис. 10, б).

При sp -гибридизации атома кислорода образуются две гибридные орбитали с неспаренными электронами, которые образуют две σ -связи с двумя атомами кремния (угол связи Si–O–Si 180°) (рис. 10, в).

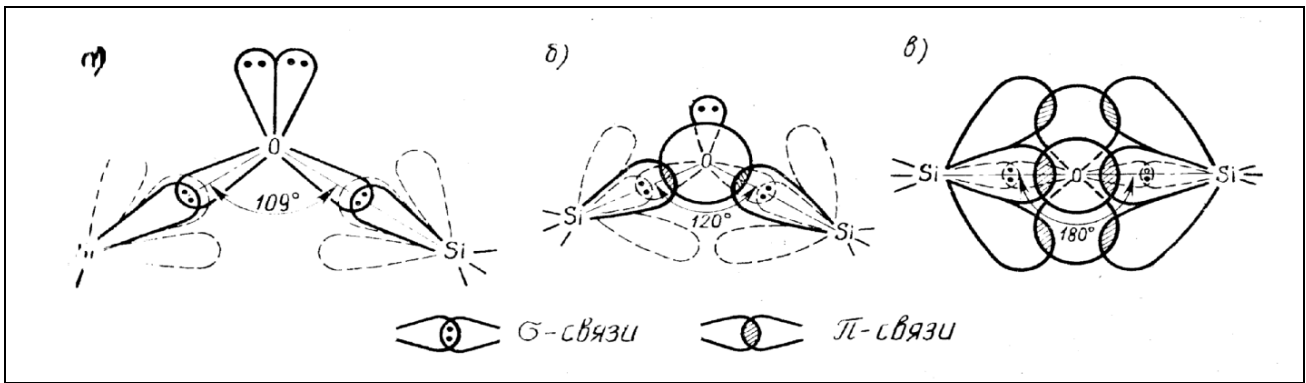


Рис. 10. Схемы связей Si–O–Si при различной гибридизации орбиталей кислорода:
 а - sp^3 -гибридизация; б – sp^2 -гибридизация; в – sp -гибридизация

Оставшиеся негибридизованные две р-орбитали заняты спаренными электронами, они взаимодействуют с 3d-орбиталями атомов кремния, за счет чего образуются ещё две делокализованные π (π_p - π_d)-связи (рис. 11).

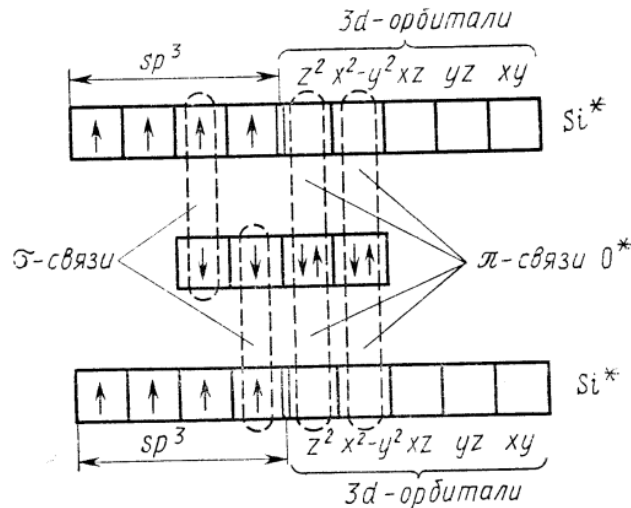


Рис. 11. Схема образования σ - и π -связей в группировке Si–O–Si с участием спаренных электронов кислорода и свободных d-орбиталей кремния

Таким образом, при sp -гибридизации орбиталей атома кислорода обеспечивается образование двух σ - и двух π -связей с двумя атомами кремния.

Следует подчеркнуть, что образование между атомами кремния и кислорода помимо σ -связей также и донорно-акцепторных π -связей повышает прочность связи Si–O–Si и оказывает решающее влияние на все её другие характеристики – длину и угол связи.

Вопросы и задания для самостоятельной подготовки

1. Каков характер сил, участвующих в образовании химической связи?
2. Назовите основные виды химической связи и объясните распределение электронной плотности при их образовании.
3. Охарактеризуйте sp -, sp^2 - и sp^3 -гибридизацию валентных атомных орбиталей и пространственное положение химических связей.
4. В чём сущность Ван-дер-Ваальсового взаимодействия и водородной связи?
5. Электронная конфигурация кальция $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$. Объясните, почему кальций обладает металлической проводимостью.
6. Нарисуйте структуру энергетических зон кремния с шириной запрещенной зоны 1,1 эВ. Какие элементы можно вводить в кремний, чтобы он стал полупроводником p -типа?
7. Нарисуйте структуру энергетических зон германия с шириной запрещенной зоны 0,7 эВ. Какие элементы можно вводить в кремний, чтобы он стал полупроводником p -типа?
8. Почему в полупроводниковых приборах целесообразно использовать материалы с широкой запрещенной зоной между валентной зоной и зоной проводимости, но с близко расположенными у потолка валентной зоны (или у дна зоны проводимости) примесными уровнями?
9. Объясните квантово-механическую модель образования связей $Si-O$ в элементарной тетраэдрической группе $[SiO_4]$.
10. Как происходит образование кремнекислородных комплексов при связывании тетраэдрических групп $[SiO_4]$ через общие атомы кислорода в зависимости от различной гибридизации орбиталей кислорода?

Глава 3. КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ ТВЁРДЫХ ТЕЛ

Твердые тела можно классифицировать, по характеру взаимного расположения атомов в веществе. Под кристаллическими телами понимают материалы, в которых атомы расположены относительно друг друга и образуют правильные периодические структуры на больших (в атомном масштабе) расстояниях. Таким образом, возникает дальний порядок, при котором после отвердевания материала создается трехмерная структура, и каждый атом связан с его ближайшими соседями. Если дальний порядок в расположении атомов отсутствует, то это означает, что соответствующие материалы не кристаллизуются и являются аморфными.

Ряд свойств кристаллических твердых тел зависит от структуры кристаллов вещества, т.е. от характера взаимного расположения атомов, ионов и молекул в пространстве. Существует большое количество кристаллических структур, они варьируются от относительно простых для металлов до очень сложных образований, наблюдаемых в некоторых видах керамики.

При рассмотрении кристаллических структур атомы (или ионы) представляются в виде твердых сфер с определенными диаметрами. Это есть *атомная модель твердых сфер*, в которой сферы соседствуют с ближайшим окружением других сфер, касаясь друг друга. Этот подход используется в теории плотнейших упаковок.

Иногда для описания кристаллической структуры используют термин *кристаллическая решетка*, подразумевая под этим трехмерную укладку атомов в узлах решетки, определяющих положение этих атомов.

Порядок расположения атомов в кристаллических твердых телах определяется небольшим числом атомов, образующих регулярную структуру. Поэтому для описания кристаллической структуры часто бывает удобно выделить в структуре в целом небольшие репрезентативные элементы, называемые *элементарными (или единичными) ячейками*. В большинстве случаев такие элементарные ячейки имеют геометрическую форму куба, параллелепипеда или призм.

Единичная ячейка отражает симметрию кристаллической структуры, так что положения всех атомов в кристалле могут быть воспроизведены путем перемещения (трансляции) единичной ячейки в целом вдоль любой её грани. Поэтому элементарная ячейка представляет собой основной структурный элемент, из которого построен весь кристалл.

3.1. Теория плотнейших упаковок и кристаллическая структура металлов

Электронная структура связей в материалах, относящихся к группе металлов, не обладает каким-либо предпочтительным направлением. Соответственно ограничения по числу и взаимному расположению соседних атомов минимальны. Это приводит к тому, что у каждого атома имеется сравнительно большое число ближайших соседей, а в большинстве случаев структуры металлов плотно упакованы.

Установлено, что для обычных металлов реализуются кристаллические структуры трех типов – плотноупакованные гранецентрированные кубические (ГЦК), объемно-центрированные кубические (ОЦК) и гексагональные плотноупакованные (ГПУ) структуры.

Если мы пренебрегаем тепловыми колебаниями атомов, то для описания таких кристаллов можно использовать модель *твердых шаров (сфер)*.

Для атомов, образующих вещество в конденсированном состоянии, минимум потенциальной энергии достигается при их сближении на равновесные межатомные расстояния. В общем случае радиус атома равен половине длины химической связи для простых веществ. Поэтому соприкосновение шаров в модели будет соответствовать образованию химической связи (рис. 12).

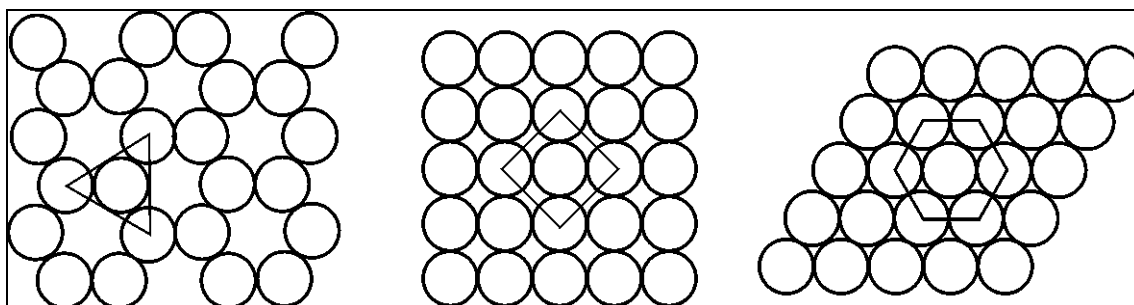


Рис. 12. Модели двумерных структур кристаллов
с координационными числами $KЧ\ 3$, $KЧ\ 4$, $KЧ\ 6$
(выделены первые координационные сферы)

Обратимся к двумерным моделям структур. Возможен ряд способов соприкосновения каждого шара с соседними, при этом возникает различное число химических связей, или говорят, что образуются структуры с разными координационными числами. *Координационным числом (КЧ) называется число ближайших соседних атомов в упаковке.*

Более стабильные кристаллические структуры образуются, если каждый атом будет взаимодействовать с наибольшим числом соседних, или, иначе го-

вора, каждый твердый шар будет касаться наибольшего количества соседних твердых шаров. В случае двумерной структуры максимальное число соседних шаров будет равно шести. Однако такому расположению может помешать направленность химической связи веществ.

Возможны два случая. В первом атомы располагаются в соответствии с химическими связями, и при этом образуются более рыхлые структуры с пустотами (КЧ 3 и 4), во втором случае атомы стремятся расположиться максимально плотно (см. рис. 12).

Если химическая связь является ненаправленной, атомы располагаются так, чтобы коэффициент заполнения пространства был максимальным. Такой подход к описанию кристаллических структур называется *принципом плотнейшей упаковки*. В наибольшей степени он подходит для описания металлов, поскольку металлическая связь является ненаправленной.

Двумерная плотнейшая упаковка шаров может быть выложена единственным способом (см. рис. 12, КЧ 6). Из рисунка видно, что эта упаковка представляет собой двумерную периодическую структуру с гексагональной симметрией. Каждый шар касается шести соседних, т.е. имеет координационное число, равное 6. Плоская элементарная ячейка представляет собой ромб со стороной, равной диаметру шара.

В трехмерном пространстве плотнейшие упаковки могут быть получены из описанных выше плотноупакованных слоев, если их накладывать друг на друга таким образом, чтобы шары вышележащего слоя попадали в треугольные впадины (пустоты) нижележащего слоя. Очевидно, что при этом мы имеем максимальное число касаний шаров со своими соседями, т. е. будет соблюдаться принцип плотнейшей упаковки (рис. 13).

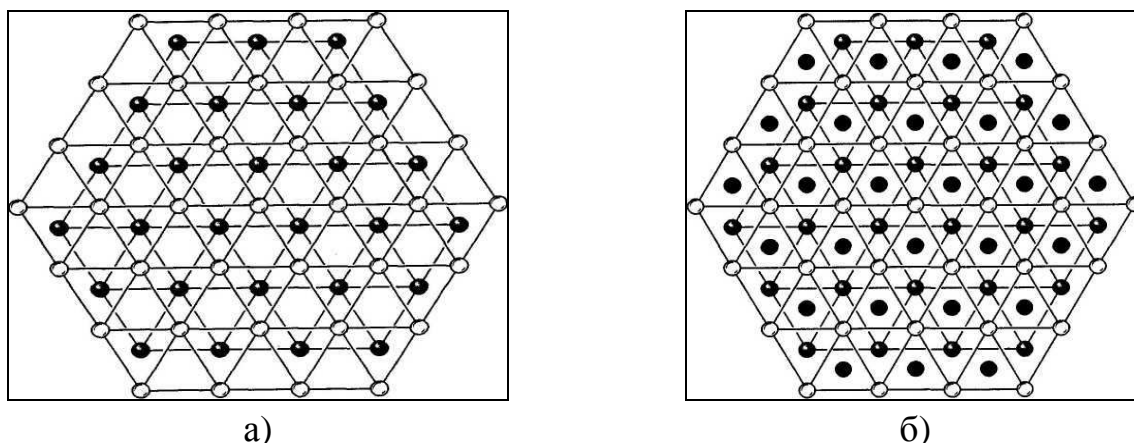


Рис. 13. Схема расположения шаров в двухслойной (а) и трёхслойной (б) плотнейшей упаковке:

○ – шары слоя А; ● – шары слоя В; ● – шары слоя С

Для следующего (третьего) слоя возможны два варианта. Шары могут повторить слой A , и тогда незакрытые пустоты первого и второго слоя окажутся под незакрытыми пустотами третьего слоя. В другом случае (см. рис. 13, б) третий слой (обозначенный в этом случае C) расположится над пустотами первого слоя, т. е. не повторит первый слой. Двухслойную упаковку (см. рис. 13, а) обозначают как $\dots ABABAB\dots$. Трехслойную упаковку (см. рис. 13, б) обозначают $\dots ABCABCABC\dots$. В первой упаковке период повторяемости (трансляция) в направлении, перпендикулярном плотноупакованным слоям, составляет два слоя, во второй – три слоя.

Найдем виды пустот, которые характерны для трехмерных плотнейших упаковок. Непосредственно из рис. 13 видно, что они возникают, когда треугольные пустоты одного плотноупакованного слоя закрываются сверху другим плотноупакованным слоем. При этом возникают два типа пустот.

На рис. 14 показаны фрагменты двухслойной упаковки, которые образуют пустоты в плотнейших упаковках. Будем считать центры шаров, ограничивающих пустоты, вершинами многогранника. Тогда в одном случае образуется тетраэдр (рис. 14, а), а в другом — октаэдр (рис. 14, б).

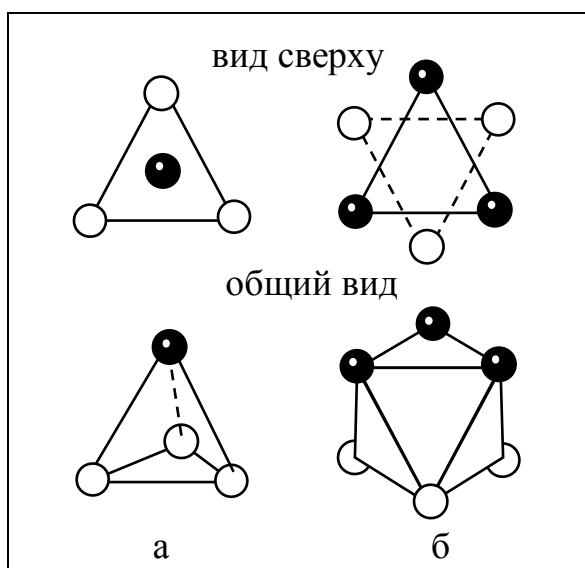


Рис. 14. Схема тетраэдрических (а) и октаэдрических (б) пустот в двухслойной плотнейшей упаковке

Тетраэдрические пустоты образуются, когда шар следующего слоя размещается в «ямке», образованной тремя шарами предыдущего слоя. Октаэдрические пустоты формируются из «ямок», которые не заполняются шарами следующего слоя. Размер пустот будет заметно отличаться. Если принять радиус шаров за единицу, то радиус шаров, которые могут быть помещены в

тетраэдрические пустоты, составит 0,22 нм, а в октаэдрические – соответственно 0,41 нм.

На рис. 13, а видно взаимное расположение тетраэдрических и октаэдрических пустот в двухслойной плотнейшей упаковке. В направлении, перпендикулярном плотноупакованным слоям, соседние тетраэдрические пустоты или имеют общее основание, или общую вершину. Соседние октаэдрические пустоты в этом направлении имеют в двухслойной упаковке общие грани.

Следовательно, в двухслойной упаковке тетраэдрические пустоты располагаются над тетраэдрическими, октаэдрические пустоты – над октаэдрическими. Такое взаимное расположение октаэдрических пустот приводит к тому, что в двухслойной плотнейшей упаковке имеются сплошные каналы из октаэдрических пустот, тянущиеся в направлении, перпендикулярном плотноупакованным слоям.

В трехслойной упаковке расположение пустот будет иным. Из рис. 13, б видно, что шары слоя *C* (черные шарики), укладываясь на слой *B*, образуют тетраэдрические пустоты, которые располагаются точно над октаэдрическими пустотами, образованными слоями *A* и *B*. Поэтому в трехслойной упаковке пустоты располагаются таким образом, что грани октаэдрических пустот совпадают с гранями тетраэдрических. Сплошных каналов из пустот при этом не образуется. Отметим, что обе структуры отличаются друг от друга не числом и размерами пустот, а их взаимным расположением. Геометрическим путем можно рассчитать плотность заполнения пространства одинаковыми шарами. Как показывают расчеты, как для двухслойной, так и для трехслойной упаковок эта величина постоянна и равна $\pi(3\sqrt{2})$, что приблизительно составляет 0,740.

Подчеркнем, что принцип плотнейшей упаковки является лишь геометрическим принципом и его недостаточно для полного описания атомных структур кристаллов.

Кристаллы многих металлов построены по принципу плотнейшей упаковки. Так, плотнейшая кубическая упаковка характерна для кристаллов: Cu, Ag, Au, Ca, Sr, Al, Pb, γ -Fe и др. Плотнейшую гексагональную кладку имеют: Be, Mg, Ti, Zr, Hf, β -Cr, β -Co и др. Принцип плотнейшей упаковки остается справедливым и для ионных соединений.

3.2. Кристаллическая структура керамики

В состав керамики входят два и более химических элементов, поэтому её кристаллы гораздо сложнее кристаллов, образованных металлами. Межатомные

взаимодействия в керамике варьируются от чисто ионных до полностью ковалентных. Причем наблюдается наложение связей обоих типов, а степень ионного характера связи зависит от электроотрицательности входящих в керамику элементов. Например, для CaF_2 доля ионного характера связи составляет 0,89; для MgO – 0,73; для Al_2O_3 – 0,63; для SiO_2 – 0,51; для SiC – 0,12.

Можно полагать, что для тех керамических материалов, у которых в межатомных связях доминирует ионная составляющая, кристаллическая структура образована электрически заряженными ионами, а не атомами. Ионы металлов представляют собой катионы, поскольку они несут положительный заряд, отдавая валентные электроны неметаллам, и анионами, заряженными отрицательно. *На кристаллическую структуру керамических материалов влияют две характеристики – величина электрического заряда на каждом из компонентов структуры и относительный размер катионов и анионов.*

Что касается первого фактора, то следует помнить, что материал в целом электронейтрален. Химический состав керамики указывает на соотношение катионов и анионов, т.е. элементов композиции, обеспечивающих баланс зарядов. Например, CaF_2 : на один ион кальция с зарядом +2 (Ca^{2+}) приходится для равновесия два иона фтора с зарядом –1 (F^-), что и отражает химическая формула.

Второй критерий основан на сравнении ионных радиусов катиона r_C и аниона r_A соответственно. Поскольку металлические элементы при ионизации отдают электроны, катионы обычно имеют меньшие размеры, чем анионы, поэтому отношение r_C/r_A меньше единицы. Каждый катион стремится иметь в ближайшем окружении как можно больше анионов, а каждый анион, соответственно, катионов.

Устойчивые структуры керамических материалов образуются тогда, когда все анионы, окружающие катион, находятся с ним в контакте.

Координационное число (КЧ) (т.е. количество анионов, находящихся в непосредственной близости от катиона) зависит от соотношения радиусов катиона и аниона. Для каждого КЧ существует некоторое критическое или минимальное отношение r_C/r_A , при котором может быть установлен контакт между катионом и анионами, его значение рассчитывается из чисто геометрических соображений.

Пределы устойчивости координационных чисел могут быть вычислены на основании геометрических соображений. КЧ и геометрические конфигурации для различных соотношений r_C/r_A представлены в табл. 2. Для очень маленьких значений r_C/r_A отношение меньше 0,155, маленькие катионы могут быть связаны только с двумя анионами, и они образуют линейную структуру

(КЧ 2). При $r_C/r_A = 0,155 - 0,225$, если КЧ 3, это означает, что каждый катион может быть окружен тремя анионами, при этом образуется структура равностороннего треугольника, в центре которого располагается катион.

Таблица 2

Пределы устойчивости различных координационных чисел

Координационное число	Геометрическая конфигурация	Соотношение радиусов
2	линейная	от 0 до 0,155
3	треугольник	от 0,155 до 0,225
4	тетраэдр	от 0,225 до 0,414
6	октаэдр	от 0,414 до 0,732
8	куб	от 0,732 до 1

При КЧ 4, отношение $r_C/r_A = 0,225 - 0,414$, дает структуру четырехугольника, в центре которого находится катион, а в вершины занимают анионы (тетраэдр). Если КЧ 6, $r_C/r_A = 0,414 - 0,732$, то в центре шестиугольника катион, а по шести углам расположены анионы. При $r_C/r_A = 0,732 - 1$, КЧ 8 катион стоит в центре куба, а анионы занимают места в его вершинах. Для ситуации, когда отношение радиусов r_C/r_A превышает единицу, КЧ становится равным 12.

Наиболее часто встречающимися значениями КЧ для различных керамических материалов являются 4, 6 и 8.

Расчет плотности керамики. Теоретические значения плотности кристаллической керамики ρ можно рассчитать, основываясь на известных размерах кристаллических ячеек, по модифицированному уравнению

$$\rho = \frac{n' \cdot (\sum M_C + \sum M_A)}{V_C \cdot N_A},$$

где n' – число единиц в формуле химического соединения, образующего элементарную ячейку; $\sum M_C$ – сумма молярных масс атомов всех катионов, входящих в формулу химического соединения; $\sum M_A$ – сумма молярных масс атомов всех анионов, входящих в формулу химического соединения; V_C – объем элементарной ячейки; N_A – число Авогадро ($6,02 \cdot 10^{23}$ атом/моль).

Тип AX. В целом ряде обычных керамических материалов количество катионов и анионов совпадает. Такие материалы называют AX – композитами, где буквой *A* обозначают атом-катион, а буквой *X* – анион. Структура таких композитов может быть весьма разной. Обычно их называют по составляющим их химическим элементам (рис. 15).

Структурный тип NaCl. Эту структуру можно представить как кубическую гранецентрированную структуру с ионами хлора в вершинах и центрах граней, в октаэдрические пустоты которой помещены ионы натрия. Катионы имеют меньший размер, что позволяет заполнять им пустоты. На элементарную ячейку приходится четыре иона натрия и четыре иона хлора, т.е. она имеет четыре формульные единицы $n=4$. Координационное число равно 6 (рис. 15, а).

Данная решетка полностью эквивалентна. С формальной точки зрения можно представить, что в узлах находятся ионы натрия, а в пустотах – ионы хлора. Решетка останется при этом неизменной.

В решетке данного типа кристаллизуется большое число химических соединений, в том числе относящиеся к керамике оксиды щелочноземельных металлов.

Тип AX₂ (флюорит CaF₂). В структуре флюорита атомы кальция образуют трехслойную плотнейшую упаковку, а атомы фтора заполняют все тетраэдрические пустоты. Координаты атомов совпадают с координатами шаров и тетраэдрических пустот в кубической плотнейшей упаковке. Атомная структура флюорита изображена на рис. 15, б.

Расположение атомов фтора в тетраэдрических пустотах определяет их координационное число 4. Координационный многогранник атома фтора, естественно, тетраэдр. Атом кальция находится внутри куба, образованного восемью атомами фтора.

Тип AX₂ (рутил TiO₂). Атомы титана расположены по вершинам и в центре ячейки, атомы кислорода – по одной из диагоналей базисных граней и по перпендикулярной к ней диагонали в плоскости, параллельной базису и проходящей через центр ячейки (рис. 15, в).

Эта структура построена на базе двухслойной плотнейшей упаковки. В структуре заполняется половина октаэдрических пустот, в любом направлении заполненные октаэдры чередуются с пустыми. Координационное число для титана в этой упаковке равно 6, но два атома кислорода ближе других четырех.

Поэтому координационным полиэдром для атомов титана является искаженный октаэдр. Атомы кислорода имеют треугольную координацию, КЧ 3.

Тип $A_mB_nX_p$. В кристаллических компаундах (англ. compound – составной, сложный) возможно сосуществование катионов нескольких типов (обозначаемых символами А и В). Примером композитов такого рода может быть титанат бария ($BaTiO_2$), в который входят два катиона Ba^{2+} и Ti^{4+} . Этот материал имеет структуру кристалла перовскита и обладает весьма интересными электромеханическими свойствами. В области температур выше $120\text{ }^\circ\text{C}$ его кристаллы имеют форму куба. Единичная кристаллографическая ячейка показана на рис. 15, г. Ионы бария Ba^{2+} размещены в восьми углах куба, а единственный ион Ti^{4+} занимает центральное положение в кубе. Ионы O^{2-} располагаются по центрам шести граней.

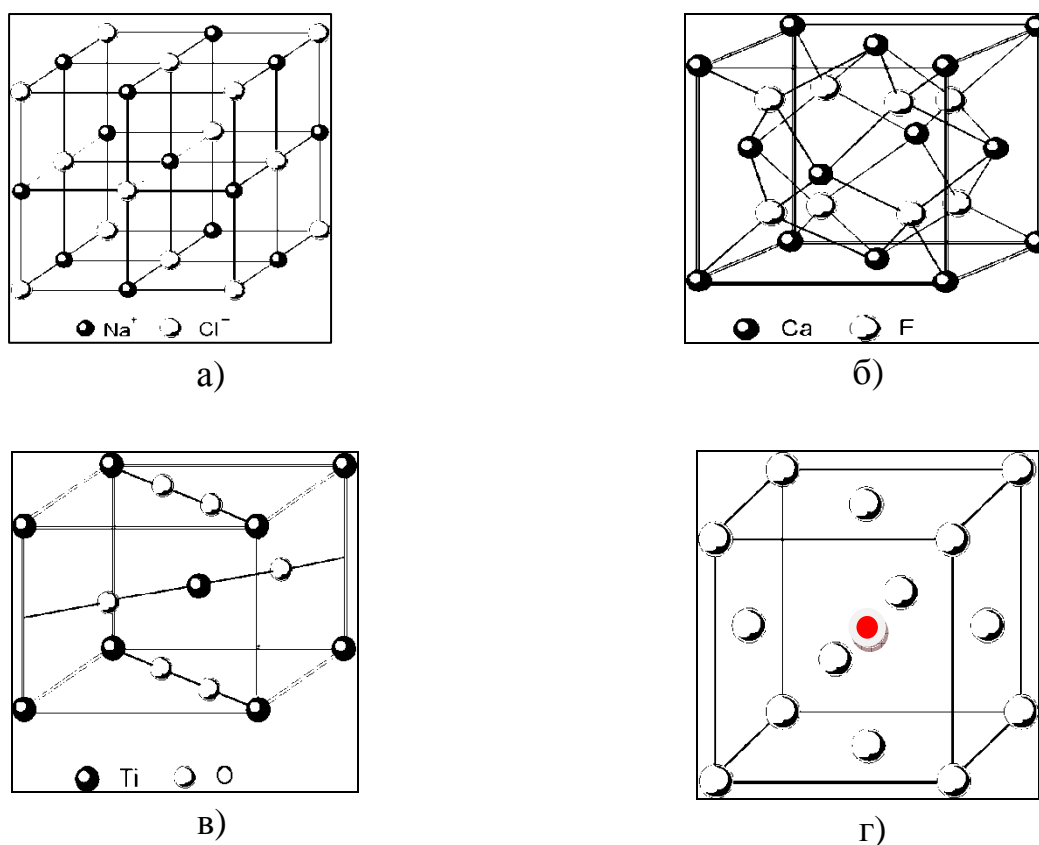


Рис. 15. Модели единичных кристаллических ячеек структурных композитов типа AX (а, б); AX_2 (в); $A_mB_nX_p$ (г):

а) тип NaCl; б) тип CaCl₂; в) тип TiO₂; г) тип BaTiO₂

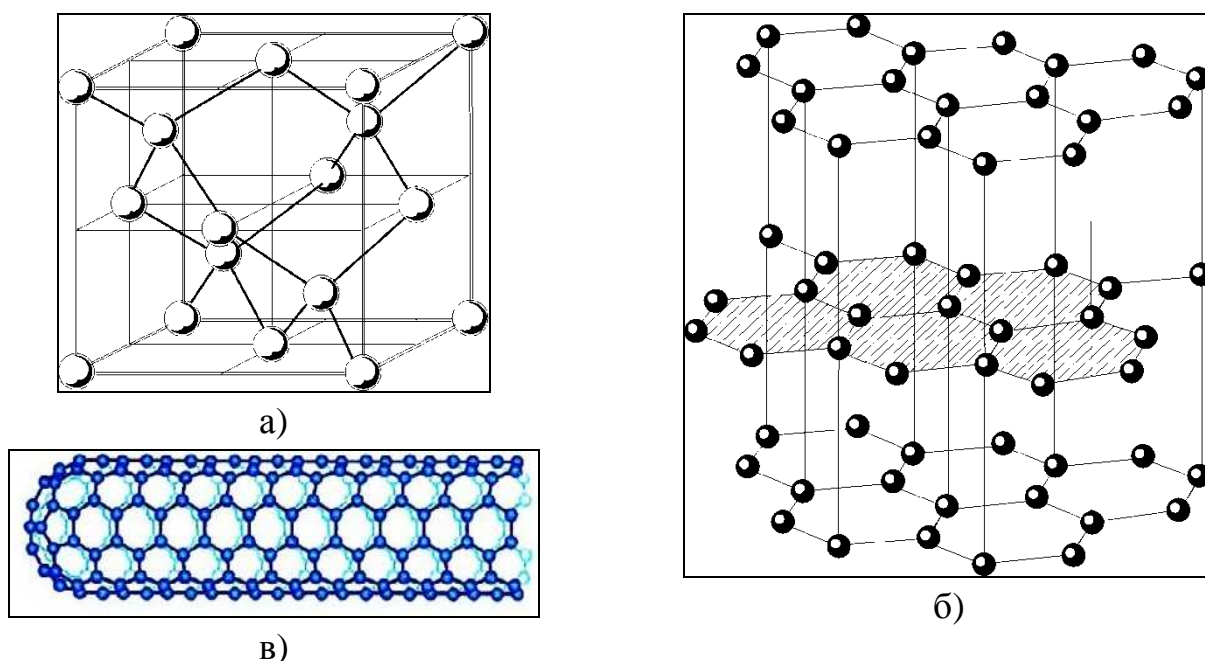
3.3. Структуры углерода

Неметаллы обладают направленными ковалентными связями, так что принцип плотнейшей упаковки к ним уже не применим. Однако в ряде случаев

он используется здесь формально как удобный способ описания кристаллических структур. Координационное число в структуре неметаллов определяется правилом Юм-Розери: $K = 8 - N$, где N – номер группы периодической системы элементов, в которой расположен неметалл. В целом координационное число неметаллов ниже, чем для кристаллов с ионной структурой. Для элементов IVА группы оно будет равно 4.

Структурный тип алмаза. Алмаз – это классический пример кристалла с ковалентными связями. С точки зрения характера химической связи к алмазу не применим принцип плотнейшей упаковки, однако обычно этим пренебрегают и описывают алмазоподобные структуры в терминах плотнейшей упаковки.

Согласно этим терминам алмаз имеет гранецентрированную кубическую упаковку (ГЦК), в которой заполнена половина тетраэдрических пустот. Ячейка алмаза подобна ячейке сфалерита, за исключением того, что она состоит из атомов только одного типа. Координационное число углерода 4, что и соответствует образованию четырех ковалентных связей. Ковалентные связи в алмазе особенно прочные по сравнению с другими простыми веществами. Элементарная ячейка содержит восемь атомов углерода (рис. 16, а). В этой структуре кристаллизуются кроме углерода кремний, германий, серое олово.



*Рис. 16. Модели структурных типов углерода:
 а) алмаза; б) графита; в) углеродной нанотрубки*

Структура графита (рис. 16, б). Атомы углерода расположены в вершинах шестиугольников, которые образуют плоские сетки. Расстояние между

ближайшими соседями в шестиугольниках равно 0,142 нм. Расстояние между соседними слоями значительно больше и составляет около 0,340 нм. Взаимодействие между слоями осуществляется посредством Ван-дер-Ваальсовых сил, поэтому отдельные слои могут сравнительно легко сдвигаться относительно друг друга.

Структуры, подобные графиту, в которых расстояния между атомами в одном слое значительно меньше расстояния между слоями, называются *слоистыми* структурами. Данные структуры характерны для целого ряда неметаллов, например для теллура, селена, мышьяка, черного фосфора.

В графите слои ориентированы таким образом, что три вершины шестиугольника одного слоя расположены над центром шестиугольника другого. Полная трансляция равна удвоенному расстоянию между слоями. Атомы в такой структуре неравноценны – один «сорт» атомов приходится над и под пустым гексагональным кольцом, второй – имеет в соседних слоях по одному ближайшему атому.

В последние годы были открыты новые аллотропные модификации углерода, которые имеют широкие перспективы практического применения. Одной из таких форм является линейный полимер карбин.

В 1985 г. при лазерном испарении графита в струе гелия была обнаружены устойчивые молекулы, состоящие из большого числа атомов углерода. Наиболее простые из этих молекул состоят из 60 атомов. Исследования показали, что форма молекул C_{60} сходна с футбольным мячом или с ячеистыми куполами, спроектированными знаменитым архитектором Бакминстером Фуллером, за что обнаруженные молекулы были названы *фуллеренами*. Этим термином называют вещества, содержащие молекулы C_{60} и другие с большим количеством атомов углерода. Позже было обнаружено, что их небольшие количества содержатся даже в обычной саже.

При комнатной температуре молекулы C_{60} могут образовывать кристаллы красноватого цвета с кубической гранецентрированной упаковкой. Были получены также кристаллы, состоящие из молекул C_{70} и других аналогичных. Эти кристаллы получили название *фуллеритов*.

Углеродные нанотрубки (см. рис. 16, в). Недавно была открыта ещё одна форма углерода, которая обладает уникальными свойствами и технологическими перспективами. Её структура представляет собой однослойный лист графита, образующий цилиндр, а оба края образованы полусферической структурой типа фуллерена C_{60} .

Префикс нано означает, что диаметр трубки составляет величина порядка нанометров (100 нм и меньше). Каждая нанотрубка – это единичная молекула, состоящая из миллионов атомов. Длина такой молекулы много больше в несколько тысяч раз, чем её диаметр. Было также установлено, что могут существовать нанотрубки, состоящие из нескольких слоев углерода.

Эти нанотрубки исключительно прочные и жесткие, но все же обладают некоторой пластичностью (прочность однослойной трубки лежит в пределах 50 – 200 ГПа). Исходя из их характеристик нанотрубки называют «пределным волокном», а их применение связано с перспективой создания очень прочных композиционных материалов. Углеродные нанотрубки также обладают уникальными электрическими характеристиками, которые крайне чувствительны к структуре материала. В зависимости от ориентации гексагональных ячеек в плоскости графита (т.е. в стенках трубок) по отношению к оси, нанотрубки могут обладать либо электрической проводимостью, как любые металлы, либо оказаться полупроводниками.

3.4. Структура силикатов в кристаллическом состоянии

3.4.1. Общие сведения о структуре силикатов

Силикаты представляют собой особый класс неорганических соединений, основной структурной единицей которых являются изолированные или связанные друг с другом кремнекислородные тетраэдрические группы $[\text{SiO}_4]^{4-}$ (рис. 17).

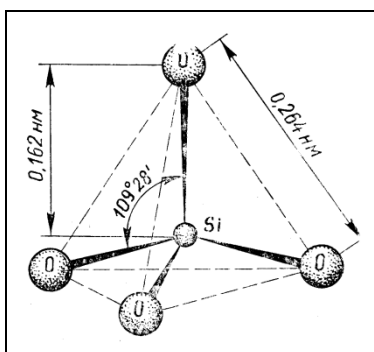


Рис. 17. Средние параметры тетраэдрической группы $[\text{SiO}_4]^{4-}$ в кремнеземе

Одним из характерных свойств тетраэдрических групп $[\text{SiO}_4]^{4-}$ является их способность объединяться друг с другом через общие атомы кислорода, называемые мостиковыми, с образованием связи Si–O–Si. Такое объединение может происходить только путем обобщений вершин тетраэдра (а не ребер или граней), причем каждая тетраэдрическая группа может иметь с соседними одну,

две, три или все четыре вершины (т.е. общих атомов кислорода). Благодаря этому создаются весьма разнообразные по характеру сочетания взаимно связанных тетраэдрических групп $[\text{SiO}_4]^{4-}$, образующих различные по составу и строению крупные комплексы, которые в структуре силикатов называют *кремнекислородными мотивами или радикалами*. Современная классификация структур силикатов основывается именно на характере этих кремнекислородных мотивов.

Кроме кремнекислородных групп в состав силикатов, которые обычно отличаются довольно сложным химическим составом, входят многие ионы других элементов, в частности Li, Na, K, Be, Mg, Ca, Ti, Mn, Fe, Zn, B, Al, Ba, O, H, F и т.д.

Особую роль в силикатах играет алюминий, который в структуре может занимать двойственное положение. Катион Al^{3+} крупнее катиона Si^{4+} , поэтому в силикатах Al^{3+} встречается по отношению к кислороду как в тетраэдрической координации (замещая Si^{4+} , входит в состав кремнекислородного мотива), так и в октаэдрической координации (находится вне кремнекислородного мотива). Al^{3+} может частично входить в кремнекислородный мотив, а частично находиться вне его.

В смешанные кремнекислородные мотивы могут входить и некоторые анионы (OH^- , F^-), и нейтральные молекулы (H_2O), замещая анионы кислорода. Следует отметить, что не все анионы кислорода в силикатах обязательно входят в кремнекислородный мотив, часть из них может оставаться вне этого мотива в виде так называемых свободных анионов кислорода.

Большинство из перечисленных катионов, входящих в состав силикатов, такие, например, как катионы щелочных (Li, Na, K), щелочноземельных (Mg, Ca, Be), переходных (Fe, Mn, Ti, Zr и др.) металлов, в кремнекислородные мотивы не входят, а располагаются вне его. Они нейтрализуют заряд необобществленных атомов кислорода в кремнекислородном мотиве и связывают эти мотивы между собой. Координационное число большинства металлов в силикатах по кислороду обычно равно 6, а координационный многогранник – октаэдр. Именно такую координацию имеют чаще всего Li, Mg, Ca, Ti, Sr, Mn, Fe. Тетраэдрическая координация в силикатах встречается у Ti, Fe, Zn. Размеры таких тетраэдров существенно превышают размеры кремнекислородных тетраэдров, поэтому эти элементы, как правило, не входят в состав кремнекислородного мотива. Крупные однозарядные катионы, например Na^+ и K^+ , могут иметь в силикатах координационное число по кислороду, равное 8 и больше.

Одной из особенностей структур силикатов является то, что большинство структур силикатов не подчиняется принципу плотнейших упаковок. В кремнекислородных мотивах, лежащих в основе структур силикатов, кислород координирован только двумя катионами кремния. Такое низкое координационное число кислорода по кремнию делает невозможным образование плотно упакованных решеток, и силикаты, как правило, имеют менее плотные структуры, чем другие типы соединений (например, оксиды). Отсутствие плотнейшей упаковки в большинстве силикатов объясняется рядом причин. Например, плотнейшую упаковку нарушают часто встречающиеся в силикатах крупные катионы. Они помещаются в октаэдрических пустотах упаковки из атомов кислорода, раздвигают их, образуя координационные многогранники с большими координационными числами. Кроме того, расположение тетраэдров $[\text{SiO}_4]^{4-}$ при плотнейшей упаковке будет сопряжено с большим отталкиванием двух высокозарядных катионов кремния соседних тетраэдров, которое приводит к тому, что анионы, занимавшие первоначально места плотнейшей упаковки, перемещаются, объем структуры резко возрастает и плотнейшая упаковка расстроится.

Существуют, однако, и силикаты, структура которых основана на плотнейшей упаковке (например, форстерит $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$), а также силикаты, в структуре которых анионы распределяются по местам плотнейшей шаровой упаковки, но не занимают всех этих мест, в результате чего в структуре образуются крупные пустоты, соизмеримые по величине с размером шаров упаковки.

Примером рыхлой упаковки в силикатах являются структуры различных модификаций SiO_2 . Например, в одной из модификаций SiO_2 – кристобалите только одна половина мест в плотнейшей упаковке анионов занята кислородом, а другая — остается свободной.

3.4.2. Способы изображения формул силикатов

Весьма распространенным является написание формул силикатов в виде сложных оксидов, например $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$ (*альбит*), $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (*каолинит*), $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ (*геленит*) и т. д. (это до определенной степени оправдано тем, что силикаты по своим свойствам приближаются к свойствам типичных оксидов).

Употребляется также изображение формул силикатов в виде солей поликремниевых кислот — ортокремниевой H_4SiO_4 , метакремниевой H_2SiO_3 , ортодикремниевой $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ и т. д., например Mg_2SiO_4 — магниевая соль ортокремниевой кислоты, и т. д.

Однако подобное написание формул силикатов не дает практически никакой информации об их структуре, поэтому часто состав силикатов изображают в виде так называемых *структурных формул*, отражающих до определенной степени особенности их внутреннего строения. При написании структурных формул состав чистого или смешанного кремнекислородного мотива в структуре данного силиката, а точнее состав периода повторяемости этого мотива, пишется в квадратных скобках. Слева от них записываются катионы, а справа — анионы, не входящие в кремнекислородный мотив, т. е. находящиеся в структуре силиката вне его.

Например, структурная формула одного из минералов глин — каолинита $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, будет иметь вид $\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$, т. е. основу структуры этого минерала образует чистый кремнекислородный мотив состава $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$. Вне кремнекислородного мотива расположены катионы Al^{3+} , находящиеся в октаэдрической координации по кислороду, и анионы $(\text{OH})^-$. Структурная формула минерала группы слюд — мусковита $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ имеет вид $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$. Другими словами, в структуре мусковита имеется смешанный алюмокремнекислородный мотив состава $[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]^{5-}$, в котором один катион Si^{4+} изоморфно замещен на Al^{3+} в тетраэдрической координации, а остальные катионы Al^{3+} (в октаэдрической координации), так же как и ионы K^+ и OH^- , располагаются вне этого, мотива. Эти примеры показывают, что структурные формулы дают информацию не только о составе, но и в определенной степени о структуре силикатов.

3.4.3. Структурная классификация силикатов и характеристика отдельных типов их структур

Структурная классификация силикатов основана на типе кремнекислородного мотива (радикала). Число возможных сочетаний тетраэдров $[\text{SiO}_4]^{4-}$ между собой весьма велико, и классифицировать силикаты по этому признаку можно по-разному. Несколько упрощенная структурная классификация силикатов, предложенная П. Брэггом и Ф. Махачки, представлена на рис. 18.

Согласно приведенной схеме все силикаты можно разделить на две большие группы: *силикаты с кремнекислородными мотивами конечных размеров и с кремнекислородными мотивами бесконечных в одном или нескольких направлениях размеров.*



Рис. 18. Структурная классификация силикатов

Структуры силикатов с кремнекислородными мотивами конечных размеров

- Структура силикатов с изолированными одиночными тетраэдрами $[\text{SiO}_4]^{4-}$ (островные структуры). В этих структурах тетраэдры $[\text{SiO}_4]^{4-}$ не связаны непосредственно с другими подобными тетраэдрами через атомы кислорода, а соединяются через катионы металлов, входящих в структуру силикатов, т. е. кремнекислородный мотив в подобных силикатах имеет состав $[\text{SiO}_4]^{4-}$. Четыре свободные валентности, которыми обладает данный радикал, используются для присоединения 1, 2, 3 или 4 одновалентных или соответственного числа многовалентных металлов. Изолированные тетраэдры $[\text{SiO}_4]^{4-}$ называют ортогруппами (рис. 19, а), а силикаты, содержащие ортогруппы, – *ортосиликатами*. К ним обычно относят силикаты, в которых отношение числа атомов кислорода к атомам кремния равно или больше 4 ($\text{O/Si} \geq 4$). Единственно строгим признаком принадлежности данного соединения к ортосиликатам является доказываемое рентгеноструктурным анализом наличие в структуре изолированных ортогрупп $[\text{SiO}_4]^{4-}$.

К силикатам с подобными островными структурами принадлежат, например, следующие минералы: *белит* $\text{Ca}_2[\text{SiO}_4]$; минералы группы *оливинов*, в частности *форстерит* $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$ и его твердые растворы с *фаялитом* $\text{Fe}_2[\text{SiO}_4]$; минерал группы *гранатов* *гроссуляр* $\text{Ca}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]$; *монтичеллит* $\text{CaMg}[\text{SiO}_4]$.

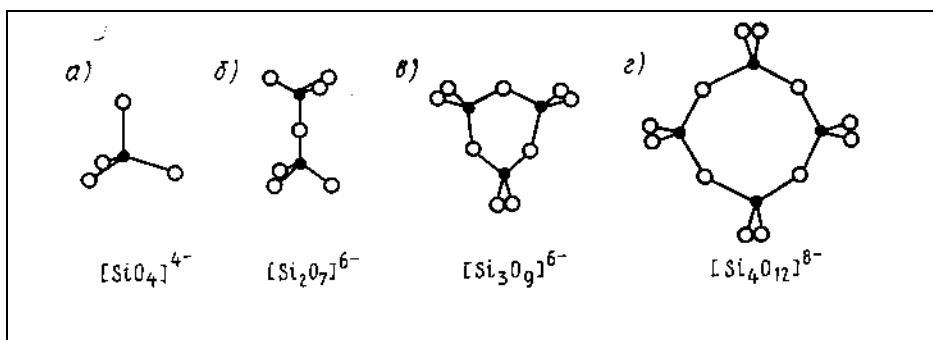


Рис. 19. Некоторые типы кремнекислородных мотивов конечных размеров
черные кружки – кремний, белые – кислород

• Структура силикатов с группами из тетраэдров $[\text{SiO}_4]^{4-}$ конечных размеров. В эту группу входят силикаты, в структуре которых содержатся группы конечных размеров из тетраэдров $[\text{SiO}_4]^{4-}$, связанных между собой через общие (мостиковые) атомы кислорода. Валентности необобществленных атомов кислорода нейтрализуются катионами металлов, которые связывают кремнекислородные радикалы между собой. Величина заряда каждого отдельного радикала определяется числом содержащихся в нем атомов кислорода, связанных только лишь с одним атомом кремния. Форма и размеры кремнекислородных мотивов в силикатах этой группы могут быть различны.

Радикал $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ (диортогруппа) состоит из двух тетраэдров $[\text{SiO}_4]^{4-}$, соединенных общей вершиной, т. е. один атом кислорода является общим для двух тетраэдров (рис. 19, б). Силикаты, содержащие такие радикалы, называются *диортосиликатами* или *пиросиликатами*. Представителями подобных силикатов являются минералы: *окерманит* $\text{Ca}_2\text{Mg}[\text{Si}_2\text{O}_7]$, *ранкинит* $\text{Ca}_3[\text{Si}_2\text{O}_7]$, *гидрат трехкальциевого силиката* $\text{Ca}_6[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_6$ и др.

Другой тип кремнекислородных мотивов конечных размеров возникает в том случае, если несколько тетраэдров соединяются в кольцо, образуя кольцевые кремнекислородные радикалы. При этом, если в каждом тетраэдре обобществляются два аниона кислорода, могут образоваться одинарные трех-, четырех- и шестичленные кольца, содержащие соответственно 3, 4 и 6 кремнекислородных тетраэдров, каждый из которых имеет два общих атома кислорода с соседними тетраэдрами. Радикал, соответствующий трехчленному кольцу, имеет состав $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$ (рис. 19, в), четырехчленному – $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$ (рис. 19, г) и шестичленному – $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$. Примером силиката с кремнекислородным мотивом $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$ является *бенитоит* $\text{BaTi}[\text{Si}_3\text{O}_9]$; шестичленные кольца с радикалом $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$ содержится в структуре таких минералов, как *берилл* $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ и др.

*Структура силикатов с кремнекислородными мотивами
бесконечных размеров*

• *Структуры с одномерными (бесконечными в одном измерении) цепочками или лентами из тетраэдров $[\text{SiO}_4]^{4-}$ – цепочечные и ленточные структуры.* Тетраэдры $[\text{SiO}_4]^{4-}$, соединяясь между собой вершинами, могут образовывать одинарные цепочки, бесконечные в одном направлении (рис. 20, а, б). Каждый тетраэдр в цепочке будет иметь два общих атома кислорода с двумя соседними тетраэдрами и две свободные валентности, через которые катионы металлов будут соединять в решетку. Число тетраэдров в цепочке неограниченно в том смысле, что определяется только размером данного кристалла.

Состав кремнекислородного мотива в структурах с бесконечными радикалами определяется составом периода повторяемости (идентичности) этого мотива, заключенного в квадратных скобках. Например, период повторяемости ординарной цепочки (рис. 20, а) содержит 1 атом кремния, 2 атома кислорода, принадлежащих полностью данному тетраэдру, и 2 атома кислорода, поделенных с двумя соседними тетраэдрами, т.е. всего $2+(2:2)=3$ атома кислорода. Отсюда состав кремнекислородного мотива $[\text{SiO}_3]^{2-\infty}$, один знак бесконечности указывает на бесконечность цепочки в одном направлении.

Другой мотив этой структурной группы силикатов образуется, если две бесконечные цепочки соединяются через вершины тетраэдров вместе, образуя сдвоенные бесконечные в одном направлении ленты или пояса (ленточные структуры). При этом могут образовываться разнообразные по составу и конфигурации мотивы в виде лент: сдвоенная цепочка с четырехчленными кольцами (рис. 20, в), имеющая радикал состава $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-\infty}$; сдвоенная цепочка с шестичленными кольцами (рис. 20, г) с радикалом $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-\infty}$ и др. В подобных ленточных мотивах тетраэдры могут иметь, как это видно из рис. 20, по два или по три общих (мостиковых) атома кислорода.

Минералы с цепочечными и ленточными кремнекислородными мотивами составляют большую группу. Цепочечные кремнекислородные мотивы состава $[\text{SiO}_3]^{2-\infty}$ имеют, например, метасиликаты: *энстатит* $\text{Mg}[\text{SiO}_3]$, *дионсид* $\text{CaMg}[\text{SiO}_3]_2$ и др.; ленточные – минералы группы амфиболов.

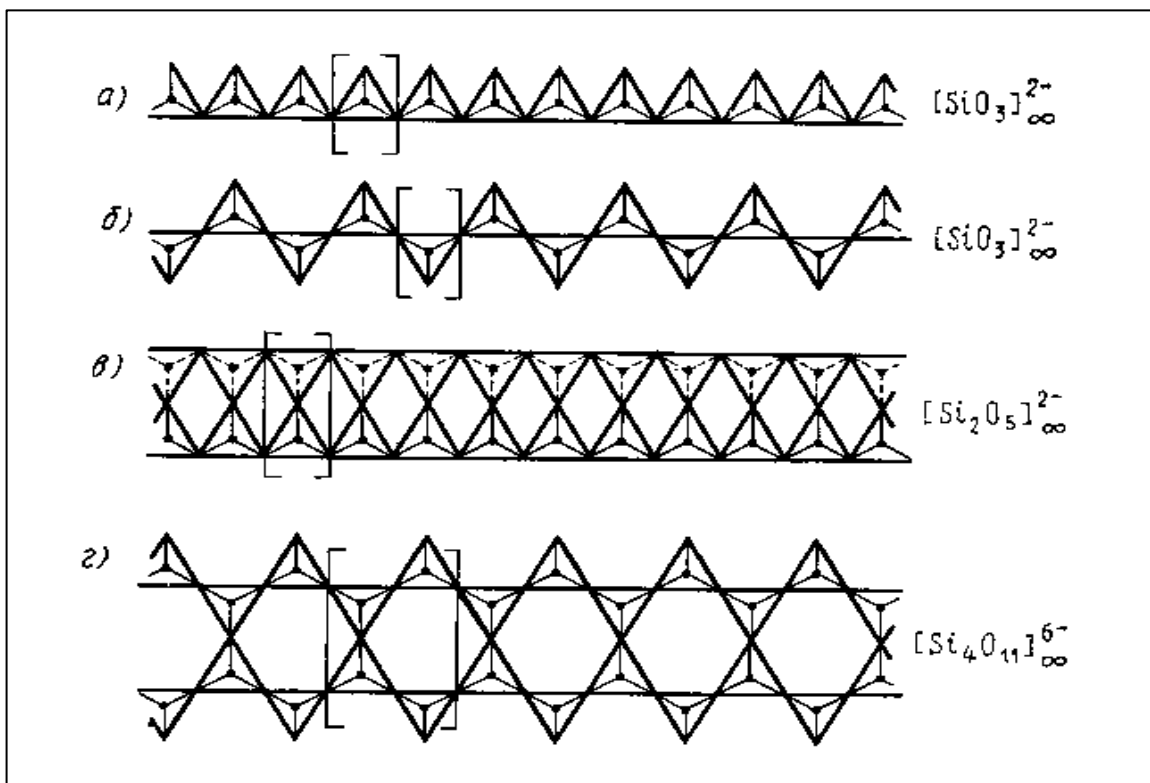


Рис. 20. Некоторые типы цепочечных и ленточных кремнекислородных мотивов бесконечных размеров

• Структуры с двумерными слоями из тетраэдров $[\text{SiO}_4]^{4-}$ – слоистые структуры. Если каждый тетраэдр $[\text{SiO}_4]^{4-}$ соединяется тремя своими вершинами с соседними тетраэдрами, то могут образовываться бесконечные в двух измерениях слои (ленты или сетки). Каждый тетраэдр имеет в подобных слоях одну свободную валентность (три другие идут на соединение тетраэдров друг с другом), с помощью которой через катионы металлов слои соединяются между собой. Наличие в силикатах кремнекислородных слоев обуславливает, как правило, ясно выраженную спайность минералов, относящихся к этому структурному типу, т.е. способность легко раскалываться по плоскостям, параллельным плоскости кремнекислородных слоев. Это проявляется у большой группы минералов этой группы, например, слюд (мусковит, биотит и др.), талька, каолинита и др. Стоит отметить, что для слоистых силикатов особенно характерно изоморфное замещение кремния алюминием, достигающее иногда 25...50 % и более.

Состав и характер радикалов в слоистых силикатах также может быть различным. Наиболее простой и распространенный тип слоя – кремнекислородный слой гексагонального типа, представляющий собой листы с шестичленными кольцами (рис. 21, а), имеет радикал $[\text{Si}_2\text{O}_5]_{\infty}^{2-}$. К этому структурно-

му типу относятся такие минералы, как каолинит $Al_2[Si_2O_5](OH)_4$, пластинчатые минералы типа слюд, например, мусковит $KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$, тальк $Mg_3[Si_2O_5]_2(OH)_2$, а также такие минералы более сложного состава, как биотит.

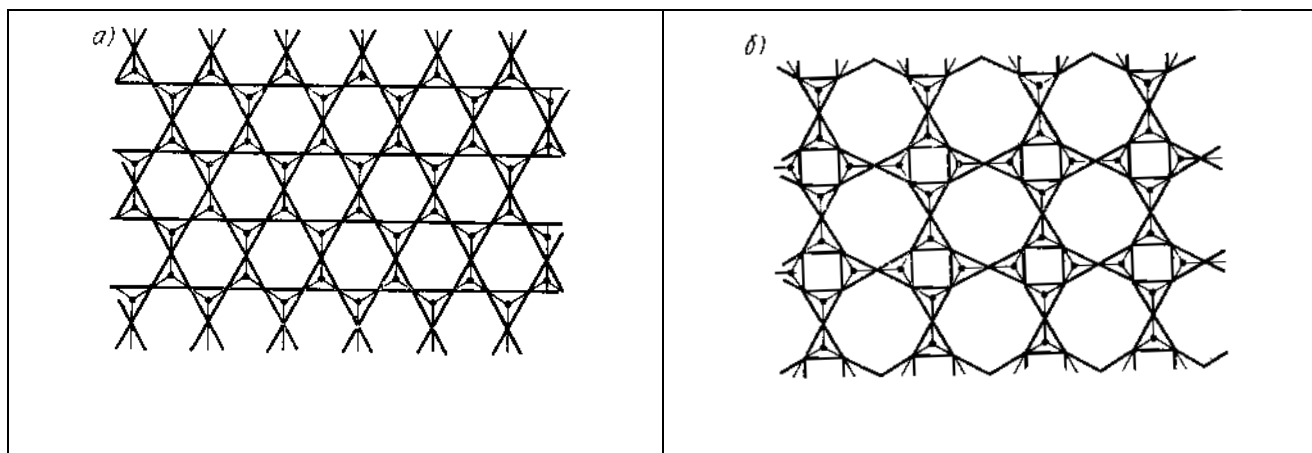


Рис. 21. Некоторые типы слоистых кремнекислородных радикалов:
а) шестичленные кольца; б) комбинация четырех- и восьмичленных колец

К этому типу структур относятся силикаты, имеющие кремнекислородные слои с четырех-, пяти- и восьмичленными кольцами. Например, на рис. 21, б изображен кремнекислородный слой, состоящий из комбинации четырех- и восьмичленных колец с радикалом $[Si_2O_5]^{2-}_{\infty}$. Основу структуры гидросиликата кальция - тоберморита составляют кремнекислородные сетки с четырех-, шести- и восьмичленными кольцами при соотношении числа указанных колец 1: 1: 3.

- Структуры с трехмерным непрерывным каркасом из тетраэдров $[SiO_4]^{4-}$ – каркасные структуры. В силикатах с каркасной структурой все 4 атома кислорода каждого тетраэдра являются общими с атомами кислорода четырех соседних тетраэдров. В результате такого обобществления всех четырех вершин тетраэдра образуется бесконечный в трех измерениях трехмерный каркас. Атом кислорода в подобном каркасе связан с двумя атомами кремния и свободных валентностей не остается, то такой каркас является валентно-насыщенным, электронейтральным. Поскольку на каждый атом кремния при этом приходится 2 атома кислорода, состав радикала выражается формулой $[SiO_2]$. Такой радикал имеют различные модификации кремнезема SiO_2 (кварц, тридимид, кристобалит). Каркасные структуры не подчиняются принципу плотнейшей упаковки и представляют собой «рыхлые», «ажурные» структуры, содержащие довольно крупные структурные пустоты.

Стоит заметить, что если четырехвалентный кремний в таком каркасе изоморфно замещается, например, трехвалентным алюминием, то каркас приобретает отрицательный заряд, для компенсации которого необходимо внедрение в пустоты структуры дополнительных катионов металла. Подобная структура будет состоять из тетраэдрических групп $[\text{SiO}_4]^{4-}$ и $[\text{AlO}_4]^{5-}$, причем все тетраэдры будут иметь общие вершины. Состав смешанного алюмокремнекислородного мотива можно выразить общей формулой $[(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_2]^{n-}$. Так образуются каркасные структуры многих распространенных природных и искусственных минералов типа полевых шпатов, цеолитов и т.д.

В основе структуры полевых шпатов, являющихся одними из основных породообразующих природных минералов и имеющих большое техническое значение (например, в технологии керамики), лежит каркас из связанных между собой тетраэдрических групп $[\text{SiO}_4]^{4-}$ и $[\text{AlO}_4]^{5-}$ (изоморфное замещение Si^{4+} на Al^{3+}), а в пустотах этого отрицательно заряженного каркаса располагаются компенсирующие заряд катионы щелочных и щелочно-земельных металлов (Na, K, Ca, Ba).

Представителями полевых шпатов являются минералы: калиевый полевой шпат (ортоклаз, микроклин, санидин) $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, натриевый полевой шпат (альбит) $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, кальциевой полевой шпат (анортит) $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$, бариевый полевой шпат $\text{Ba}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$, а также твердые растворы, образуемые этими минералами.

К другим представителям каркасных силикатов принадлежат минералы группы цеолитов. Структуры цеолитов отличаются от структуры полевых шпатов тем, что являются более открытыми, содержащими пустоты, связанные друг с другом каналами, а с поверхностью кристалла отверстиями («окнами»). Благодаря этому цеолиты могут поглощать в свою структуру молекулы или группы молекул различных веществ. Поскольку каждый конкретный вид цеолита имеет вполне определенный размер входных «окон», они используются как так называемые «молекулярные сита» для разделения веществ на молекулярном уровне в зависимости от размера молекул.

Полости в структуре цеолитов, так же как и полевых шпатов, содержат катионы щелочных и щелочно-земельных металлов, но в отличие от полевых шпатов в цеолите эти катионы могут легко замещаться, обмениваться на другие катионы (натрий, например, может заместиться кальцием и наоборот). Способность цеолитов к катионному обмену также используется практически для поглощения катионов из различных сред, например при умягчении воды. В отличие от полевых шпатов цеолиты содержат в своей структуре слабо связанную

молекулярную воду. Эта вода сравнительно легко удаляется через полости и каналы из каркаса структуры цеолитов и также легко поглощается ею вновь. Хотя эта вода обладает небольшой силой связи и может быть вся легко удалена из структуры, первоначальное формирование структуры цеолита может происходить только в присутствии воды, т.е. молекулы воды необходимы для построения структуры. Цеолиты встречаются в природе, например, природные минералы: анальцит $\text{Na}[\text{AlSi}_2\text{O}_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$, шабазит $(\text{Ca},\text{Na})[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, натролит $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Примером искусственного синтетического цеолита может служить так называемое молекулярное сито Линда типа «А»: $\text{Na}_{13}\text{Al}[\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}]\cdot\text{O}_2\cdot 27\text{H}_2\text{O}$, имеющее размер входных «окон» 0,42 нм.

3.5. Молекулярные кристаллы

В соответствии с правилом Юм-Розери для галогенов (VII А группа периодической системы) координационное число равно 1: $K=8-N$. Единственным возможным типом структуры в таком случае будет двухатомная молекула. Присоединение одного атома полностью насыщает химическую связь галогенов. Между собой в кристалле двухатомные молекулы связаны непрочными ван-дер-ваальсовыми связями. По этой причине температуры плавления и кипения галогенов низкие, фтор и хлор при нормальных условиях являются газами, бром – легкокипящая жидкость, а йод – твердое тело, легко поддающееся возгонке.

В узлах кристаллических решеток твердых галогенов находятся не отдельные атомы, а целые молекулы. Кристаллы такого типа называют *молекулярными кристаллами*. Молекулярные кристаллы кроме галогенов образуют H_2 , O_2 , N_2 , большинство органических веществ, и такие вещества с ковалентными связями, как CO_2 , H_2O , NH_3 и т.п. Во всех указанных случаях расстояния между молекулами в кристаллах существенно больше, чем между атомами внутри молекулы. По агрегатному состоянию молекулярные кристаллы представляют собой газы, жидкости или легкоплавкие твердые вещества. На рис. 22 приведена кристаллическая решетка йода.

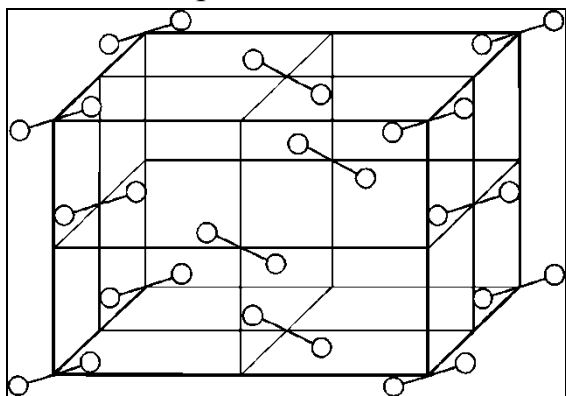


Рис. 22. Структура йода:
в узлах ромбической ячейки отдельные
молекулы I_2

Центр каждой молекулы совпадает с узлом решетки, хотя конкретные атомы йода лежат вне узлов. В данном случае реализуется ромбическая гранецентрированная структура. Число формульных единиц на ячейку $Z = 4$. В качестве формульной единицы в данном случае выступает молекула I_2 . Такая же решетка характерна для хлора и брома. Размер ячейки закономерно возрастает от хлора к йоду. Фтор в твердом состоянии имеет две модификации – моноклинную и кубическую.

Для элементов V A и VI A групп координационные числа простых веществ равны соответственно три и два. Поэтому для них возможны, как молекулярные структуры ($N \equiv N$, $O = O$), так и слоистые, подобные графиту.

Особую группу молекулярных кристаллов составляют кристаллы с водородными связями. Наиболее важным, среди них, безусловно, является вода, точнее ее твердое состояние – лед. В структуре льда каждая молекула воды связана с четырьмя соседними с помощью водородных связей, две из которых образуют положительно заряженные атомы водорода, и две – отрицательно заряженный атом кислорода (рис. 23, рис. 24). Таким образом, вода имеет во льду тетраэдрическую координацию, КЧ = 4.

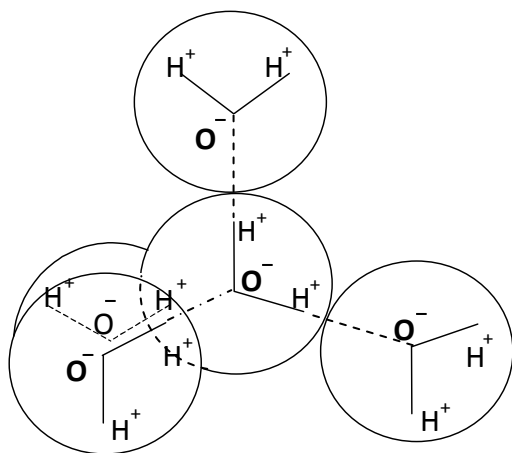


Рис. 23. Схема ближайшего окружения молекулы в структуре льда

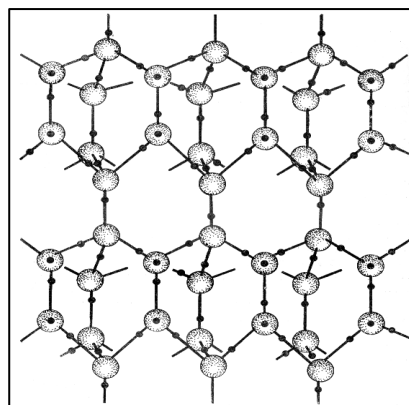


Рис. 24. Модель гексагональной структуры льда: вид сбоку

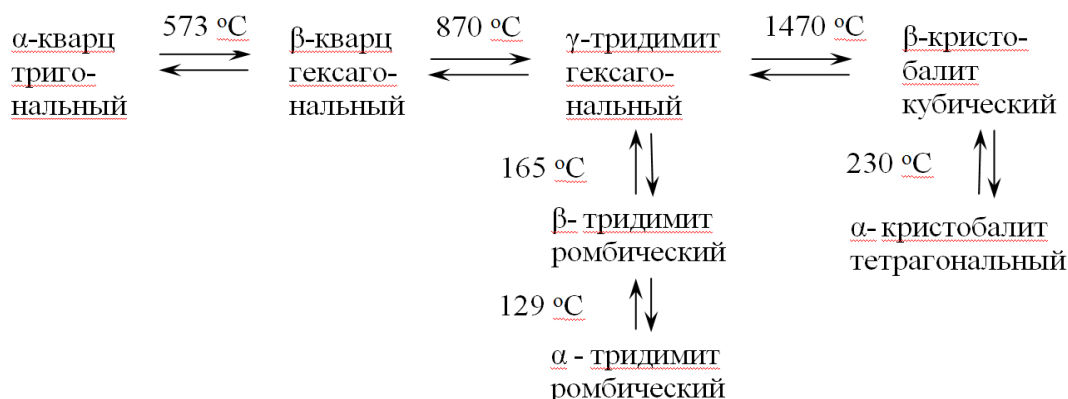
Во льду реализуется гексагональная структура. Атомы кислорода образуют шестиугольники, которые накладываются один на другой. С гексагональной структурой льда связана, например, правильная шестиугольная форма снежинок. При плавлении льда водородные связи разрушаются не полностью. Доля их разрыва увеличивается в жидкой воде с повышением температуры, с этим связаны многие аномальные свойства воды, например необычный максимум ее плотности при $4\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Среди других кристаллов с водородными связями можно упомянуть аммиак, фтороводород, многие органические вещества, например, спирты и углеводы. Водородная связь содержится в белках и двойной спирали ДНК.

3.6. Полиморфизм и аллотропия

В мире кристаллов широко распространено явление, когда вещество может существовать в разных кристаллических формах. Такое явление называется *полиморфизмом*, а соответствующие кристаллические модификации – *полиморфными модификациями*. Если полиморфные модификации имеет простое вещество, принято называть их *аллотропными формами*, а соответствующее явление – *аллотропией*. Рассмотренные нами алмаз и графит являются примерами и аллотропии, и полиморфизма. Отметим, что понятие аллотропии является более широким, так как оно относится не только к кристаллам, но и к другим агрегатным состояниям вещества – газам и жидкостям. Приведем еще несколько примеров полиморфизма и аллотропии.

Все кристаллы, имеющие химическую формулу SiO_2 , обычно объединяют названием *кремнезем*. Хорошо известны модификации кремнезема, которые можно описать следующей схемой:



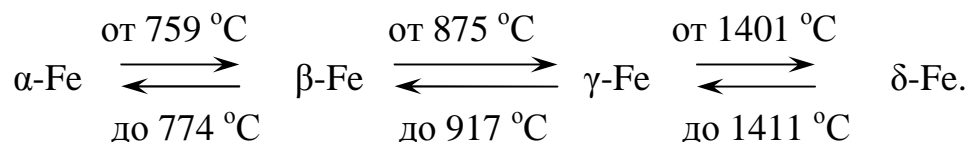
Кроме кристаллов, приведенных на схеме, известно еще несколько модификаций кремнезема. Так, например, в метеоритных кратерах были найдены возникшие под действием высоких температур и давлений коэсит и наиболее плотная модификация кремнезема со структурой типа рутила, ранее полученная лабораторным путем при $1200 - 1400\text{ }^\circ\text{C}$ и давлении 160 кбар – стишовит. Очень большое количество модификаций имеет карбид кремния SiC . На сегодняшний день известно более сотни кубических модификаций этого вещества.

Виды полиморфизма отличаются друг от друга по степени перестройки структуры. В одних случаях происходит полная перестройка с изменением координационного числа (алмаз и графит, две модификации NH_4Cl).

В других случаях изменяется тип плотноупакованных слоев, но общий характер упаковки и координационное число остаются постоянными. Такой полиморфизм называют *политипией*, а сами модификации – политипными модификациями или политипами. Примером могут служить пять модификаций сульфида цинка, например, вюрцит и сфалерит.

В ряде других случаев полиморфизм связан лишь с небольшим поворотом некоторых структурных групп. Это имеет место в различных кристаллических модификациях SiO_2 у кристобаллита угол $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 180° , а у кварца – 160° . Еще меньшим поворотом отличаются структуры α - и β -кварца.

Известен также ряд случаев, когда полиморфизм вообще не связан с изменением структуры. Примером такого рода превращений является исчезновение магнитных свойств у железа при $759 - 774^\circ\text{C}$:



α -железо и β -железо имеют одинаковую объемноцентрированную структуру, и отличаются только своими магнитными свойствами. γ -железо имеет гранецентрированную структуру типа меди. Далее, при повышении температуры оно вновь переходит в объемноцентрированную структуру δ -железа.

Обычно различают *монотропные* и *энантиотропные* превращения. Для первых характерен переход, который не может быть повторен в обратном направлении, для вторых легко осуществляются взаимные переходы в обе стороны при изменении внешних условий (температуры и давления). Примером энантиотропных превращений может служить переход серы от ромбической к моноклинной и обратно (рис. 25).

В качестве примера монотропного превращения можно привести полиморфизм углерода. Алмаз может быть легко превращен в графит при его нагревании, но графит не превращается обратно при понижении температуры. Обратный переход происходит лишь при очень высоких температурах и давлениях. Так получают искусственные алмазы небольшого размера, применяющиеся в различных отраслях техники.

Связь между морфотропией и полиморфизмом. Полиморфизм часто возникает благодаря морфотропии. В табл. 3 приведены карбонаты ряда металлов. Радиус катиона металла возрастает слева направо.

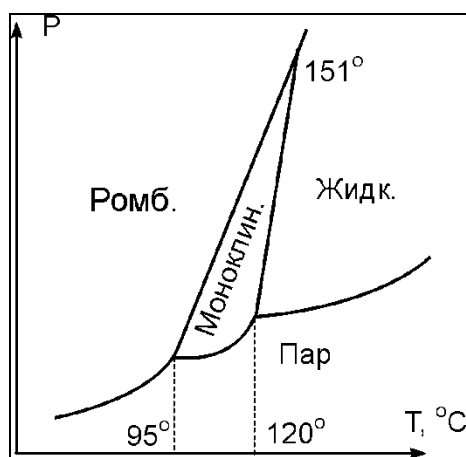


Рис. 25. Диаграмма состояния серы

Таблица 3

Влияние радиуса катионов на структуру карбонатов металлов

Соединение	MgCO ₃	FeCO ₃	MnCO ₃	CaCO ₃	CaCO ₃	SrCO ₃	BaCO ₃
г катиона, нм	0,74	0,80	0,91	1,04	1,04	1,20	1,38
	структура кальцита				структура арагонита		

Граница изоморфного замещения карбонатов проходит через карбонат кальция. Слева от него карбонаты кристаллизуются в структуре кальцита, а справа – в структуре арагонита. Возрастание радиуса приводит к морфотропии, в результате чего у CaCO₃ могут реализоваться две различные структуры – кальцит и арагонит.

Таким образом, вещества, склонные к полиморфизму, обычно находятся вблизи морфотропных границ между двумя устойчивыми типами структур. Изучение изоморфных рядов и морфотропии иллюстрирует один из философских законов диалектики – перехода количественных изменений в качественные.

3.7. Единичные и поликристаллические материалы

Если в кристаллическом твердом теле периодически повторяющаяся укладка атомов совершенная и распространяется по всему объему образца без искажений, то можно говорить, что такое тело представляет собой единичный кристалл (или *монокристалл*). При этом все единичные ячейки связаны одинаковым образом и имеют одну и ту же ориентацию. Монокристаллы существуют

в природе, но они могут быть получены искусственным путем. В течение нескольких последних десятилетий монокристаллы оказались чрезвычайно важными материалами для передовых технологий, в частности в микроэлектронике, в которой используются монокристаллы кремния и других полупроводников.

Большинство кристаллических материалов состоят из многочисленных мелких кристаллов или зерен. Такие материалы называют *поликристаллами*. Вначале в различных местах по объему материала образуются мелкие кристаллы или зародыши. Они обладают случайной кристаллографической ориентацией. Маленькие зерна растут путем присоединения атомов из окружающей среды (жидкости) согласно начальной структуре каждого из них. Наружные поверхности соседних зерен начинают касаться друг друга по мере того, как протекает процесс затвердевания. В зоне, в которой встречаются два растущих зерна, атомы смешиваются, так что образуются границы зерен.

Физические свойства монокристаллов некоторых веществ зависят от того, в каком кристаллографическом направлении производят соответствующие измерения. Направленность свойств в материале называют *анизотропией* и объясняют влиянием расположения атомов по кристаллографическим направлениям. Вещества, свойства которых не зависят от направления, называют *изотропными*. Существование и величина анизотропных эффектов зависят от симметрии кристаллической структуры. Степень анизотропии возрастает по мере снижения структурной симметрии. Как правило, высокой степенью анизотропии обладают триклинные структуры.

Таким образом, для каждого кристалла характерна анизотропность и резко выраженная температура перехода в жидкое состояние.

3.8. Аморфная и аморфно-кристаллическая структура

Аморфная структура является одним из физических состояний твердых тел. Аморфные вещества характеризуются двумя особенностями. Во-первых, свойства таких веществ при обычных условиях не зависят от выбранного направления, т.е. они *изотропны*. Во-вторых, при повышении температуры происходит размягчение аморфного вещества и постепенный переход его в жидкое состояние. Точное значение температуры плавления отсутствует.

Общим для кристаллического и аморфного состояний веществ является отсутствие поступательного перемещения частиц и сохранение только их колебательного движения около положения равновесия. Различие между ними состоит в наличии геометрически правильной решетки у кристаллов и отсутствии дальнего порядка в расположении атомов у аморфных веществ.

Аморфное состояние вещества, по сравнению с кристаллическим, всегда менее устойчиво и обладает избыточным запасом внутренней энергии. В связи с этим, при определенных условиях, самопроизвольно осуществляется переход из аморфного состояния в кристаллическое.

Твердые тела в аморфном состоянии можно получить двумя путями. Первый путь – быстрое охлаждение расплавов кристаллических веществ, преимущественно ионного и ковалентного строения. Типичный представитель таких аморфных тел – силикатные стекла, битумы, смолы и пр. Второй путь – диспергация кристаллических структур. В результате диспергации кристаллических тел образуются аморфизованные дисперсии в виде коллоидов и растворов. Разрушаясь или конденсируясь, дисперсии изменяют свое агрегатное состояние. Пересыщенные растворы, например, могут превратиться в гель и образовать полимер или кристаллизоваться.

Аморфные вещества подразделяют на витроиды (стекла), дисперсные системы и полимеры.

Витроиды – это твердые тела в аморфном состоянии, имеющие стекловидную структуру. Как уже отмечалось, стекла образуются в результате быстрого охлаждения, преимущественно силикатных расплавов. Быстрое охлаждение препятствует созданию упорядоченной структуры. Особенно, если молекулы громоздки, а скорость охлаждения велика.

Дисперсные системы – мельчайшие частицы размером 10^{-7} - 10^{-9} м. К ним относятся коллоиды, золи (органозоли, гидрозоли), пасты, клеи мастики краски, латексы и пр. К дисперсным аморфным системам относятся также некоторые горные породы (диатомит, опоки), имеющие общую формулу $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, а также активный кремнезем, который образуется в результате разложения глины при их нагревании.

Полимеры – вещества, характерной особенностью которых является большой размер и большая молекулярная масса молекул. Кроме того, молекулы объединены в структурные единицы, включающих 10^3 - 10^5 молекул-мономеров.

Многие природные и искусственные каменные материалы в своем составе содержат и кристаллические, и аморфные фазы. Соотношение между объемами кристаллической и аморфной фазами, а также их взаимное расположение оказывают огромное влияние на свойства материалов, имеющих такую структуру. Типичными представителями подобных материалов являются ситаллы, фарфор и другие керамические материалы. Свойства некоторых материалов, имеющих аморфно-кристаллическую структуру, приведены в табл. 4.

Свойства материалов с аморфно-кристаллической структурой

Наименование материала	Содержание стеклофазы, %	Плотность, г/см ³	Прочность, МПа	Водопоглощение, %
Фарфор	40-60	2.3-2.5	680	< 0,5
Плитка керамическая	10-30	2.0-2,2	20-50	1,5-4,0
Каменное литье	< 5	2,6-3,0	200-250	0
Ситаллы	5-10	2,3-2,5	~ 500	0

Все представленные в таблице материалы обладают аморфно-кристаллической структурой, содержат кристаллическую и стекловидную фазы. Как видно из приведенных данных, содержание фаз не оказывает решающего влияния на свойства материалов. Ситаллы и каменное литье имеют небольшое количество стеклофазы по сравнению с керамической плиткой и, видимо, поэтому имеют более высокую (в 10-20 раз большую) прочность, чем плитка. Однако, фарфор содержит стекловидную фазу в большем размере, чем ситаллы и каменное литье, а прочность имеет большую, чем эти материалы. Несомненно, свойства материалов с аморфно-кристаллической структурой зависят не только от количества этих фаз, но и от их качества, и взаимного расположения друг относительно друга – от микро- и макроструктуры.

Вопросы и задания для самостоятельной подготовки

1. Что такое идеальная кристаллическая структура? Чем реальная структура кристалла отличается от идеальной?
2. Что такое элементарная ячейка?
3. Дайте определения следующим понятиям: решетка Бравэ, элементарная ячейка, число формульных единиц в ячейке.
4. Чем различаются понятия кристаллическая структура и кристаллическая решетка?
5. Охарактеризуйте основные понятия, используемые при описании симметрии кристаллов: пространственная группа симметрии, кристаллографический класс, группа Бравэ, кристаллическая система.
6. Приведите примеры атомно-молекулярных систем с одномерной и двумерной решеткой.

7. Приведите примеры использования понятия трехмерной решетки для описания полностью упорядоченных и частично упорядоченных кристаллических структур.

8. Опишите основные структурные типы; плотные упаковки в молекулярных, моноатомных, бинарных кристаллах; структуры силикатов.

9. Что такое полиморфизм? Приведите три примера из разных классов химических соединений.

10. Чем полиморфизм простых веществ отличается от аллотропии?

11. Атомный радиус свинца равен 0,175 нм. Рассчитайте объем единичной ячейки и выразите его в кубических метрах.

12. Молибден образует объемно центрированную кристаллическую структуру. Его атомный радиус равен 0,1363 нм. Атомный вес равен 95,94 г/моль. Рассчитайте теоретическое значение его плотности и сравните с известными экспериментальными данными.

13. Магний образует гексагональную плотную кристаллическую структуру. Отношение параметров $c / a = 1,624$. Плотность равна $1,74 \text{ г/см}^3$. Рассчитайте величину атомного радиуса магния.

14. Одна из кристаллических форм кремнезема (SiO_2) представляет собой кубическую ячейку. Из данных рентгеновской дифракции известно, что длина стороны ячейки равна 0,700 нм. Измеренное значение плотности составляет $2,32 \text{ г/см}^3$. Сколько ионов Si^{4+} и O^{2-} содержится в единичной ячейке?

15. Определите углы между ковалентными связями в тетраэдре $[\text{SiO}_4]^{4-}$.

16. Структура кристаллов корунда, состоящего из Al_2O_3 , образована плотноупакованной гексагональной решеткой ионов O^{2-} , а ионы Al^{3+} занимают место в пустотах октаэдрической конфигурации:

а) какая доля доступных пустот занята анионами Al^{3+} ?

б) изобразите две плотноупакованные плоскости ионов O^{2-} , уложенных в последовательности АВ, и покажите октаэдрические полости, которые заполняются ионами Al^{3+} .

17. Какие типы сложных анионов образуются в следующих соединениях:

а) Ca_2SiO_4 ; б) NaAlSiO_4 (а – в тетраэдрическом окружении); в) диопсид $\text{CaMgSi}_2\text{O}_8$; г) слюда $\text{CaAl}_2(\text{OH})_2(\text{Si}_2\text{Al}_2)\text{O}_{10}$ (два Al^{3+} в тетраэдрах и два – в октаэдрах); д) каолинит $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5$ (Al^{3+} в октаэдрах, OH^- не связан с Si)?

Глава 4. ДЕФЕКТЫ СТРУКТУРЫ ТВЁРДЫХ ТЕЛ

Реальные твёрдые тела в той или иной мере имеют отклонения от идеальной кристаллической структуры, т.е. имеют несовершенства или дефекты. Наличие дефектов не всегда нежелательное явление, например, производство материалов, используемых в IT-технологиях, основано на дефектах кристаллов; пластичность металлов объясняется наличием дефектов их структуры.

Накопление дефектов, соответствующих равновесному состоянию, до определённой их концентрации в твёрдых телах приводит к уменьшению свободной энергии системы $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, т.к. возникновение дефекта сопровождается затратой энергии ($\Delta H > 0$) и увеличением энтропии ($\Delta S > 0$). С увеличением температуры число дефектов растёт.

Классификация дефектов по их мерности и протяжённости (*Ван-Бюрен*) выглядит следующим образом:

- нульмерные (точечные);
- одномерные (линейные);
- двумерные (поверхностные);
- трёхмерные (объёмные).

4.1. Точечные дефекты

Положение точечного дефекта в кристаллической структуре твёрдого тела наиболее просто можно представить как отсутствие атома в каком-то узле кристаллической решётки – это *вакансия*, или как появление атомов в пространстве между узлами решётки (в *междоузлиях*), которое в обычных условиях остаётся пустым.

Вакансии и междоузельные атомы могут быть *собственными*, возникающими в кристаллах при обмене кристалла с внешней средой теплом и веществом, *примесными* при размещении атома примеси в узле (раствор замещения) или в междоузельной позиции (раствор внедрения). *Антиструктурные* дефекты возникают вследствие нахождения одного из атомов (молекул) кристалла в узлах «чужой» подрешётки.

На примере композита типа AX, например NaCl, можно показать возникновение структурных дефектов в ионных твёрдых телах. *Дефект Френкеля* состоит в образовании пары: вакансия катиона и междоузлие катиона, образование которого можно представить как перемещение катиона из узла кристаллической решётки в междоузлие. *Дефект Шоттки* состоит в образовании парной

вакансии катиона и аниона, что можно представить как перемещение одного катиона и одного аниона из внутренней части кристалла на поверхность его.

В ионных соединениях вакансии и междоузельные атомы имеют эффективный заряд. *Эффективный заряд* – заряд дефекта по отношению к заряду структурного элемента бездефектного кристалла на месте которого этот дефект локализован. В идеальном кристалле каждый узел и междоузлие имеют нулевой заряд. Эффективный заряд вакансии равен по величине и противоположен по знаку заряду покинувшего узел иона. Эффективный заряд междоузельного иона совпадает по знаку и по величине с зарядом вошедшего в междоузлие иона.

Обозначения точечных дефектов (Крегер-Винк) иллюстрируются рис. 26 и табл. 5.

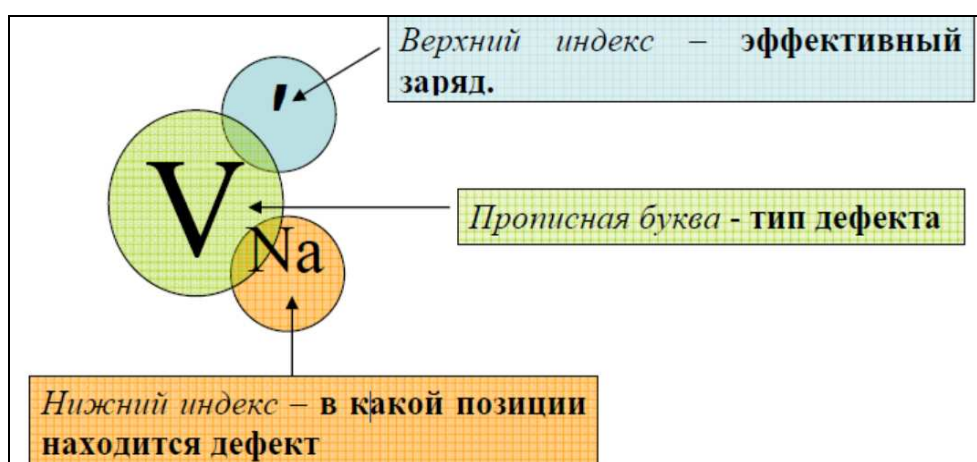


Рис. 26. Обозначения точечных дефектов

Прописная буква – тип дефекта: А, В,.... – атомы, V – вакансия (h – дырка, e – электрон).

Нижний индекс – в какой позиции находится дефект: A_A – атом в регулярном узле, A_B – атом в «чужой подрешётке», A_i – атом в междоузлии, V_i – свободное междоузлие.

Верхний индекс – эффективный заряд – заряд атомов или вакансий по отношению к нормальным составляющим решётки: x – нейтральный, $^+$ – положительный, $^-$ – отрицательный (количество надстрочных индексов соответствует величине заряда).

Собственные точечные дефекты (вакансии и междоузельные атомы) образуются в ионных кристаллах при введении примесного атома, имеющего эффективный заряд.

Эффективный заряд примесного атома равен разности между зарядом примесного атома и зарядом атома кристалла, который примесный атом заместил в узле кристаллической решётки.

Тип и количество образующихся дефектов определяется эффективным зарядом примесного атома и собственной дефектностью кристалла.

4.2. Квазихимический подход

Таблица 5

Обозначения и описание точечных дефектов в структуре твёрдого тела

Обозначение	Дефект	Примечание
«О»	–	Идеальный, неразупорядоченный кристалл
A^x_A, X^x_X	–	Атомы в собственных позициях ионного соединения A^+X^-
V'_A V''_A V^\bullet_X	Вакансии	Отрицательно заряженная вакансия в подрешётке металла А; двукратно отрицательно заряженная вакансия в подрешётке металла А; положительно заряженная вакансия в подрешётке неметалла Х
A^\bullet_i X'_i	Атомы в междоузлиях	Положительно заряженный атом металла А в междоузлии; отрицательно заряженный атом неметалла Х в междоузлии
$V'_A + V^\bullet_X$	Дефект Шоттки	Стехиометрический ионный кристалл: парные вакансии в металлической и неметаллической подрешётках
$A^\bullet_i + V'_A$ $X'_i + V^\bullet_X$	Дефекты по Френкелю: в катионной подрешётке; в анионной подрешётке (по анти-Френкелю)	Атом, смещённый из своего положения в междоузельную позицию, которая в бездефектном состоянии незанята
B^x_A	Дефекты замещения	Замещение атомов решётки примесными атомами в узлах
$A_B + B_A$	Антиструктурные дефекты	Обмен атомов (ионов) между подрешётками
h^\bullet	Дырочные носители заряда	Недостаток электронной плотности, локализованный в решётке
e'	Электроны	Избыток электронной плотности, или свободные электроны

Дефекты рассматриваются как квазичастицы, к которым применимы законы сохранения заряда, вещества и количества окружающих данную позицию «противоузлов» (образование вакансии катиона должно автоматически привести к эквивалентным изменениям в анионной подрешётке и наоборот).

Написание квазихимических уравнений основано на двух принципах.

Принцип постоянства отношения количества узлов кристаллической решётки разного сорта: отношение числа кристаллографических узлов разного сорта в кристаллической решётке данного соединения всегда постоянно независимо от действительного состава вещества.

Принцип электронейтральности кристалла.

Примеры написания квазихимических уравнений

Дефектность по Шоттки в кристалле A^+X^- :



дефектность по Френкелю в катионной подрешётке в кристалле A^+X^- :



дефектность по Френкелю в анионной подрешётке (по анти-Френкелю) в кристалле A^+X^- :



Вычисление концентрации тепловых точечных дефектов в металлах

Дефектность по Шоттки:

$$[V_M^X] = \exp(\Delta S_{III} / k) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_{III}}{k \cdot T}\right),$$

где ΔS_{III} , ΔH_{III} – энтропия и энтальпия образования дефектов, соответственно; k – постоянная Больцмана; T – температура;

дефектность по Френкелю:

$$[M_i^X] = [V_M^X] = \exp(\Delta S_{\Phi} / 2k) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_{\Phi}}{2k \cdot T}\right).$$

Вычисление концентрация тепловых точечных дефектов в ионных соединения A^+X^-

Дефектность по Шоттки:

$$[V'_A] = [V^*_X] = \exp(\Delta S_{III} / 2k) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_{III}}{2k \cdot T}\right);$$

дефектность по Френкелю:

в катионной подрешётке

$$[A_i^\bullet] = [V_A'] = \exp(\Delta S_\phi / 2k) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_\phi}{2k \cdot T}\right);$$

в анионной подрешётке (по анти-Френкелю)

$$[X_i'] = [V_X^\bullet] = \exp(\Delta S_{A\phi} / 2k) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_{A\phi}}{2k \cdot T}\right).$$

Концентрация тепловых точечных дефектов в кристаллах определяется температурой и энергией образования дефекта. Доминирующими являются те дефекты, образование которых сопряжено с наименьшими затратами энергии. В стехиометрических бинарных соединениях всегда доминирует не один, а минимум два сорта дефектов.

4.3. Нестехиометрические и стехиометрические кристаллы

Нестехиометрия – это нарушение численных соотношений между компонентами химического соединения, определяемых законами стехиометрии. К законам стехиометрии относятся законы постоянства химического состава и кратных соотношений между компонентами вещества. У большинства кристаллических веществ реальный состав отличается от стехиометрического. Стехиометрия - это скорее исключение для твёрдых веществ и выполняется только при строго определенных условиях (температура и давления паров компонентов).

Нестехиометрическими называются кристаллы, у которых отношение числа разнородных атомов не равно отношению кристаллографических узлов, которые эти атомы должны занимать.

Если в твёрдом теле существуют два валентных (или ионных) состояния для ионов одного типа, то могут возникнуть нестехиометрические составы. В минерале *вустите* – FeO (Fe^{2+}) могут присутствовать ионы Fe^{3+} , что приводит к нарушению электронейтральности кристалла. Появление избыточного положительного заряда компенсируется возникновением вакансии Fe^{2+} , т.е. удалением двух положительных зарядов, уравнивающих дополнительный заряд двух ионов Fe^{3+} (рис. 27).

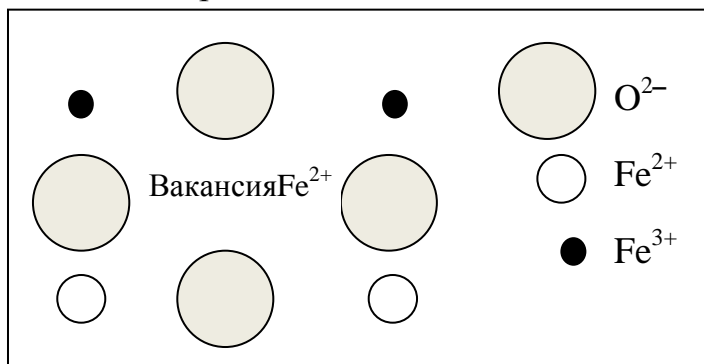


Рис. 27. Схема появления вакансии Fe^{2+} в кристалле FeO

В таком кристалле содержится на одну формульную единицу кислорода больше, чем железа, но кристалл остаётся электронейтральным, но его химическая формула записывается как $Fe_{1-x}O$, где символ X означает, что в кристалле присутствует некоторое количество иной фракции, указывая тем самым на отклонение от стехиометрического состава.

При отклонении состава ионного кристалла от стехиометрического, помимо образования точечных дефектов, происходит восстановление или окисление кристалла: образуются электроны или дырки. В нестехиометрических соединениях обычно доминирует один тип дефектов. Увеличение содержания неметалла приводит к образованию катионных вакансий или междоузельных анионов, а при увеличении содержания металла образуются анионные вакансии или междоузельные катионы. Доминирующими являются те дефекты, образование которых сопряжено с наименьшими затратами энергии.

Ниже приводятся различные варианты нестехиометрии (на примере оксидов металлов):

а) нестехиометрия, возникающая при недостатке металла, за счёт *внедрения кислорода*:

- при образовании катионных вакансий ($M_{1-x}O$): $\frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons O^x_O + V''_M + 2 h^\bullet$ (примеры оксидов – Cu_2O , CoO , NiO , TiO , NbO);

- при образовании междоузельного кислорода (MO_{1+x}): $\frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons O''_i + 2 h^\bullet$ (примеры оксидов: UO_2 , CeO_2 , ThO_2 , La_2O_3).

б) нестехиометрия, возникающая при недостатке кислорода, за счёт *выделения кислорода*:

- при образовании анионных вакансий (MO_{1-x}): $\langle O \rangle \rightleftharpoons \frac{1}{2} O_2 + V''_O + 2 e'$ (примеры оксидов: TiO , TiO_2 , CuO , NbO , Nb_2O_5);

- при образовании междоузельного металла ($M_{1+x}O$): $\langle O \rangle \rightleftharpoons \frac{1}{2} O_2 + M''_i + 2 e'$ (примеры оксидов: CdO , ZnO , Fe_2O_3).

Влияние примесных атомов на дефектность кристаллов

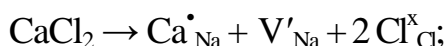
Собственные точечные дефекты (вакансии и междоузельные атомы) образуются в ионных кристаллах при введении примесного атома, имеющего эффективный заряд. *Эффективный заряд примесного атома* равен разности между зарядом примесного атома и зарядом атома кристалла, который примесный атом заместил в узле кристаллической решётки. Тип и количество образующихся дефектов определяется эффективным зарядом примесного атома и собственной дефектностью кристалла.

В соответствии с *принципом компенсации* в кристалле всегда возникают процессы, приводящие к компенсации эффективного заряда примесного атома. Кристалл всегда остаётся электронейтральным.

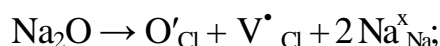
Стехиометрические кристаллы

а) кристалл дефектен по Шоттки:

NaCl, допированный CaCl₂ :

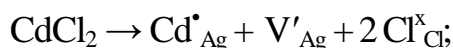


NaCl, допированный Na₂O :

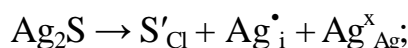


б) кристалл дефектен по Френкелю в катионной подрешётке:

AgCl, допированный CdCl₂ :

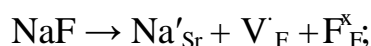


AgCl, допированный Ag₂S :

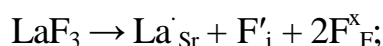


в) кристалл дефектен по Френкелю в анионной подрешётке:

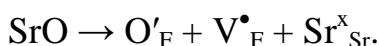
SrF₂, допированный NaF :



SrF₂, допированный LaF₃ :



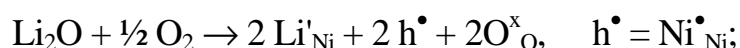
SrF₂, допированный SrO:



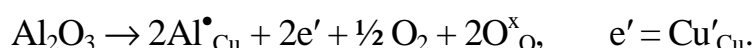
Примесь с отрицательным эффективным зарядом приводит к образованию точечных дефектов с положительным эффективным зарядом – анионных вакансий или междуузельных катионов, примесь с положительным эффективным зарядом вызывает образование катионных вакансий или междуузельных анионов.

Нестехиометрические кристаллы

NiO допированный Li₂O:



CuO допированный Al₂O₃:



Примесь с отрицательным эффективным зарядом приводит к окислению кристалла и увеличению содержания кислорода, а примесь с положительным эффективным зарядом способствует восстановлению оксида и уменьшению содержания кислорода.

В соответствии с *принципом контролируемой валентности* добавление определенного количества иновалентной примеси приводит к изменению валентности заданного количества ионов в кристалле ($\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{3+}$, $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{+}$).

В реальных кристаллах точечные дефекты образуют большие кластеры. Во многих случаях дефекты следует рассматривать не как нарушение идеальной структуры, а как полноправный компонент структуры.

4.4. Диффузия в кристаллах

Схематичное изображение основных механизмов диффузии в кристаллах представлены на рис. 28.

А – вакансионный механизм диффузии. При вакансионном механизме диффузии происходит обмен местами атома и соседней вакансии. Это самый распространенный механизм диффузии.

Б – междоузельный механизм диффузии. При этом механизме диффузии междоузельный атом перемещается в соседнее свободное междоузлие. Этот механизм характерен для диффузии атомов внедрения (углерод, водород) в ОЦК металлах.

В – не прямой междоузельный механизм диффузии. При этом механизме диффузии междоузельный атом вытесняет атом из узла в соседнее междоузлие. Этот механизм диффузии наблюдается в галогенидах серебра.

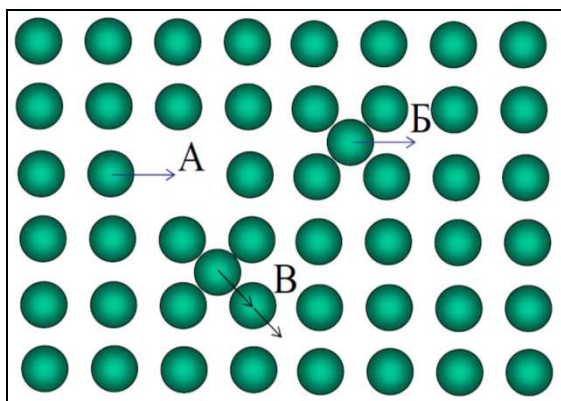


Рис. 28. Схема основных механизмов диффузии в кристаллах

Уравнение А. Эйнштейна для коэффициента диффузии:

$$D = \gamma \cdot v \cdot s^2,$$

где γ – геометрический фактор (для изотропной решетки равен $1/6$); v – частота прыжков диффундирующей частицы; s – длина прыжка.

Физический смысл коэффициента диффузии – среднеквадратичное смещение диффундирующей частицы в единицу времени в одном направлении.

Диффузионный путь за время t

$$\langle x \rangle = \sqrt{2} \cdot D \cdot t.$$

Вакансионный механизм диффузии:

1. коэффициент диффузии вакансии

$$D_V = \frac{1}{6} \cdot s^2 \cdot \nu_0 \cdot \exp\left(\frac{\Delta S_m}{k}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{k \cdot T}\right) = D_o^V \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{k \cdot T}\right),$$

где ν_0 - частота колебаний атомов ($\nu_0 = 10^{13} \text{ с}^{-1}$ выше температуры Дебая); s - длина прыжка (например, для ГЦК решётки $s = a/\sqrt{2}$, где a - параметр ячейки), ΔS_m , ΔH_m - энтропия и энтальпия миграции вакансии;

2. коэффициент диффузии атома

$$D_a = D_V \cdot [V] \cdot f = D_o \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_D}{k \cdot T}\right),$$

где $[V]$ - концентрация вакансий; f - корреляционный фактор (определяет неравноценность позиций в решётке для прыжков атома).

Междоузельный механизм диффузии:

$$D_i = \frac{1}{6} \cdot s^2 \cdot \nu_0 \cdot [V_i] \cdot \exp\left(\frac{\Delta S_m}{k}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{k \cdot T}\right),$$

$[V_i]$ - концентрация незанятых междоузлий.

Хаотическая диффузия - диффузия атомов в кристалле в отсутствии градиента химического потенциала.

Направленная диффузия - направленное движение атомов в градиенте химического потенциала.

Диффузия в градиенте концентрации

Наличие в кристалле градиента концентрации dC/dx приводит к возникновению потока атомов:

$$j = -D \cdot \frac{dC}{dx}.$$

Это выражение называется первым законом Фика. Знак минус показывает, что атомы будут двигаться в направлении уменьшения концентрации.

4.5. Линейные дефекты. Дислокации

Дислокации представляют собой важный вид кристаллических дефектов, с ними связана пластичность чистых металлов, рост кристаллов из жидкой и паровой фазы, протекание реакций на избранных активных участках поверхности, в которых имеются выходы дислокаций, например, в катализе.

Дислокации – это линейные (одномерные) дефекты, характеризующиеся тем, что лежащие рядом с ними атомы располагаются неупорядоченно. Дислокация – линейное несовершенство решётки, являющееся границей зоны сдвига.

Известны два типа дислокаций: краевые и винтовые, но чаще встречаются промежуточные дислокации с различным вкладом краевого и винтового типов.

На рис. 29 показано, что происходит в кристалле, содержащем дислокацию, под влиянием напряжения сдвига. Атомные плоскости, составляющие бездефектную кристаллическую структуру (рис. 29, а), показаны параллельными линиями, проходящими через весь кристалл. На рис. 29, б; 29, в; 29, г показана полуплоскость, которая проходит только через часть кристалла. Там, где заканчивается эта полуплоскость, перпендикулярно плоскости рисунка проходит линия дислокации.

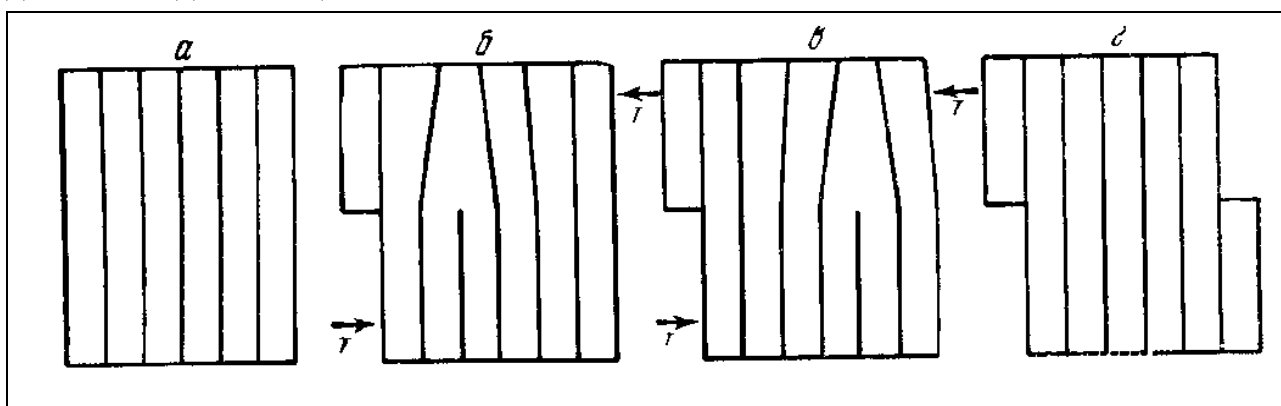


Рис. 29. Схема, иллюстрирующая деформацию сдвига посредством движения дислокации

Под действием внешней силы сдвига линия дислокации в кристалле перемещается слева направо и, в конце концов, выходит на поверхность кристалла. Это случай краевой дислокации, иллюстрируемой также рис. 30, а. Линия краевой дислокации перпендикулярна направлению сдвига.

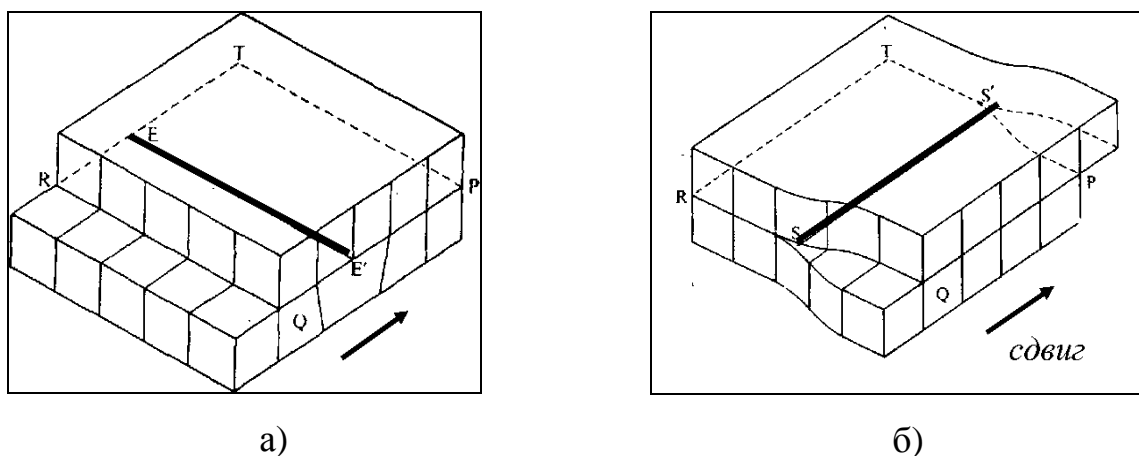


Рис. 30. Модели краевой (а) и винтовой (б) дислокаций

Линия *винтовой* дислокации параллельна направлению сдвига (рис. 30, б). Верхняя часть кристалла смещается на расстояние одного атома по отношению к нижней части. Искажение структуры при винтовой дислокации также линейное и распространяется вдоль линии дислокации.

На рис. 31 представлено расположение плоскостей решётки вблизи *краевой* и *винтовой* дислокаций.

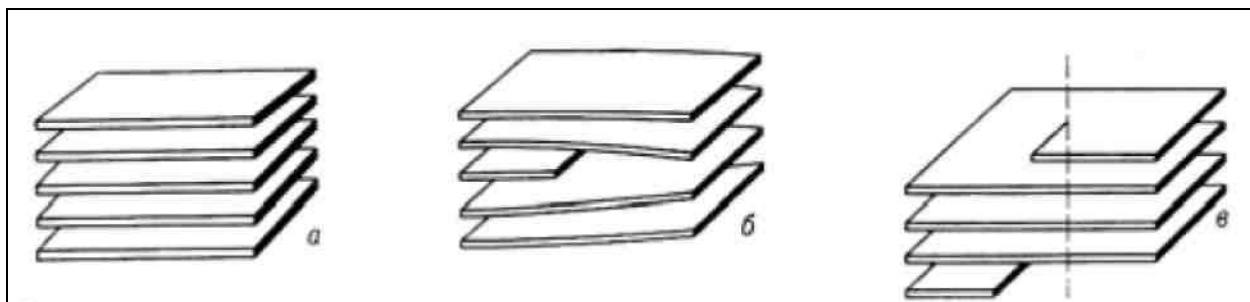


Рис. 31. Расположение атомных плоскостей в идеальном кристалле (а) и вблизи *краевой* (б) и *винтовой* дислокаций (в)

Деформация кристаллических тел в большинстве случаев происходит путём перемещения по дислокациям.

Существует и другое определение дислокации. *Дислокация* – несовершенство кристаллической решётки, разрывающее контур Бюргерса. *Контур Бюргерса* (обозначается b) – контур, построенный в реальном кристалле путём последовательного обхода дефекта от атома к атому в совершенной области кристалла (рис. 32). В идеальном кристалле контур Бюргерса всегда замкнут. Вектор Бюргерса – вектор, соединяющий конечную и начальную точки контура Бюргерса.

Вектор Бюргерса определяет меру искаженности кристаллической решётки, обусловленную присутствием в кристалле дислокации.

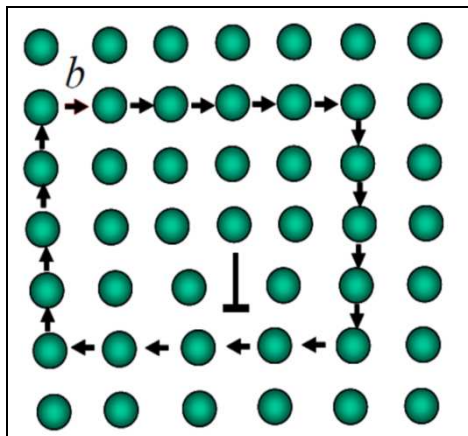


Рис. 32. Контур Бюргерса, построенный вокруг *краевой* дислокации. b - вектор Бюргерса

Свойства вектора Бюргерса

- вектор Бюргерса – вектор трансляции кристаллической структуры (решётки Бравэ);
- вектор Бюргерса краевой дислокации перпендикулярен вектору линии дислокации. Вектор Бюргерса винтовой дислокации параллелен вектору линии дислокации;
- вектор Бюргерса любой дислокации можно представить как сумму краевого и винтового компонента;
- вектор Бюргерса имеет постоянное значение и не меняется вдоль линии дислокации. Дислокация не может оборваться внутри кристалла, она должна либо замкнуться в петлю, либо выйти на поверхность;
- при разветвлении дислокационной линии величина вектора Бюргерса не меняется.

Энергия дислокации складывается из энергии дальнедействующих упругих искажений и энергии ядра дислокации и определяется величиной вектора Бюргерса.

Существует два вида *движения дислокаций*: скольжение и переползание. *Скольжение дислокаций* – процесс периодического ослабления и восстановления связей в ядре дислокации. Плоскость скольжения должна содержать линию дислокации и вектор Бюргерса. *Краевая дислокация* может скользить только в одной плоскости скольжения. Любая плоскость, содержащая линию дислокации, является плоскостью скольжения для *винтовой дислокации*.

Для металлов и ковалентных соединений выполняется правило: плоскость скольжения – плоскость, содержащая минимальный вектор трансляции и имеющая максимальное межплоскостное расстояние.

Переползание дислокаций – это движение краевой дислокации в направлении перпендикулярном как линии дислокации, так и вектору Бюргерса. В результате переползания дислокации происходит образование или исчезновение точечных дефектов (вакансий или межузельных атомов).

Количественной мерой содержания дислокаций в кристалле является *плотность дислокаций* (ρ), определяемая как общая длина дислокационных линий (L) в единице объёма (V). Единица измерения – $1/\text{м}^2$.

$$\rho = \frac{\Sigma L}{V}$$

В табл. 6 приведены характерные значения плотности дислокаций для различных кристаллов.

Характерные значения плотности дислокаций

Характеристика кристалла	Плотность дислокаций, 1/м ²
Бережно выращенный монокристалл высокой чистоты	$< 10^7$
Отожжённый монокристалл	$10^8 - 10^{10}$
Отожжённый поликристалл	$10^{11} - 10^{12}$
Металл после холодной деформации	$10^{15} - 10^{16}$

Дислокации кристаллических тел могут проявляться:

- при отверждении;
- вследствие пластических деформаций;
- под влиянием термических напряжений.

Во всех твёрдых телах существуют дефекты, возникающие при переработке и на стадии формования изделий: поры, трещины, посторонние включения, образование новых фаз.

Дефекты между двумя соприкасающимися фазами являются двумерными и могут быть внешними поверхностями кристалла, границами зёрен, межфазными границами, двойникованием границ и дефектами иного типа.

Атомы, лежащие на *поверхности кристаллического материала*, находятся в более высоком энергетическом состоянии по сравнению с атомами, находящимися в объёме материала. Ненасыщенность химических связей поверхностных атомов приводит к появлению поверхностной энергии вне зависимости от того, имеются или нет дефекты структуры, однако наличие дефектов приводит к появлению активных центров.

Границы зёрен разделяют два соседних маленьких зерна или кристаллы с различной кристаллографической ориентацией в поликристаллических материалах. В пределах этих границ имеют место неправильные укладки атомов и появляется избыточная энергия, однако поликристаллические тела обладают высокой прочностью, поскольку вдоль и через границы действуют когезионные силы.

Двойникование границы – это особый тип границы зёрен, вдоль которой возможна зеркальная симметрия структуры решётки, т.е. для каждого атома, находящегося по одну сторону от границы существует его зеркальное отображение с другой стороны границы (рис. 33). Область материала, находящаяся между этими границами, определяется термином двойникование.

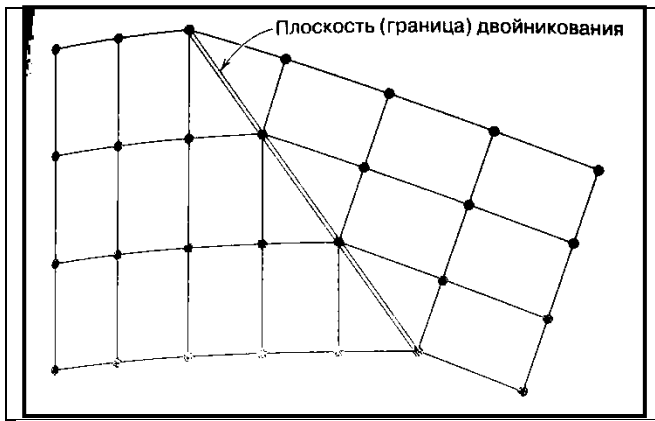


Рис. 33. Схема, иллюстрирующая явление двойникования

Вопросы и задания для самостоятельной подготовки

1. Перечислите типы точечных дефектов. Являются ли синонимами следующие понятия: междуузельный атом (ион) и дефект Френкеля?
2. Назовите причины образования точечных дефектов в кристаллах.
3. Что такое эффективный заряд точечного дефекта? Влияет ли температура на величину эффективного заряда?
4. Назовите методы измерения концентрации точечных дефектов.
5. Как зависит от температуры концентрация точечных дефектов? Запишите соответствующие выражения для металла, бинарного ионного кристалла.
6. Могут ли существовать в природе бездефектные кристаллы?
7. Можно ли в кристалле превысить равновесную концентрацию точечных дефектов? Если можно, то предложите способы создания неравновесных точечных дефектов.
8. Приведите примеры соединений, разупорядоченных: а) по Шоттки; б) по Френкелю.
9. Укажите дефекты, образующиеся в кристаллах A_mB_n с избытком A по отношению к стехиометрическому составу. Продемонстрируйте их образование с помощью квазихимического уравнения.
10. Какова по порядку величины максимальная концентрация тепловых точечных дефектов в кристалле?
11. Могут ли в кристалле KCl существовать только катионные вакансии?
12. Какие дефекты возникают в кристалле $NaCl$ при замещении катиона в узле на Ca^{2+} , K^+ ? Аниона в узле на S^{2-} , F^- ?
13. Назовите способы введения примесей в кристалл.
14. Какую максимальную концентрацию: а) точечных дефектов; б) дислокаций можно создать в кристалле?
15. Какие дефекты могут образовываться в кристалле оксида металла, если в

нём обнаружен избыток кислорода?

16. Как изменится плотность кристалла (относительно идеального) при образовании дефектов по Шоттки, по Френкелю, при внедрении примесных атомов в междоузлия, при размещении примесных атомов в узлах решётки, при образовании дислокаций?

17. Являются ли равновесными дефектами: а) вакансия; б) краевая дислокация; в) винтовая дислокация; г) поверхность кристалла; д) межзеренная граница?

18. Что такое коэффициент диффузии? Какова его размерность?

19. Перечислите механизмы диффузии в реальном кристалле.

20. Как влияет наличие в кристаллах дефектов (вакансий, дислокаций) на коэффициент диффузии?

21. Как связаны между собой коэффициент диффузии D и подвижность μ ?

22. Как направлен вектор Бюргерса по отношению к оси и плоскости скольжения дислокации?

23. Перечислите основные виды движения дислокаций. Опишите их.

24. Как могут взаимодействовать дислокации и точечные дефекты?

25. Опишите характер влияния дислокаций в кристаллах на механические свойства твердых тел.

Глава 5. ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ

5.1. Основные понятия учения о фазовых равновесиях

Одним из важнейших разделов химии твёрдого тела является учение о фазовых равновесиях и фазовых диаграммах. Понятие «фазовое равновесие» означает существование равновесия в системе, в которой присутствует более чем одна фаза.

Системой называется выделяемое из окружающей среды материальное тело или совокупность тел, ограниченных реальной физической или воображаемой математической поверхностью, которые могут взаимодействовать между собой или другим телами энергетически или путем обмена веществом.

Фазой называется часть или совокупность гомогенных частей системы, отделенных от других частей системы поверхностью раздела и характеризующихся в отсутствие внешнего поля сил одинаковыми во всех своих точках составом и свойствами.

Любую систему можно охарактеризовать ее макроскопическими свойствами, совокупность которых будет определять состояние системы. Значения этих свойств, характеризующих состояние системы, называются ее *параметрами состояния*. В качестве параметров системы в общем случае могут выступать любые свойства системы – температура, давление, концентрация, удельный или молярный объем, в некоторых случаях – электрический потенциал, магнитное поле, поверхностное натяжение и пр.

Параметры системы взаимосвязаны, поэтому для однозначной характеристики системы достаточно выбрать лишь некоторое минимальное число параметров, называемых независимыми, которые полностью определяют состояние системы и значения всех остальных (зависимых) параметров. Выбор тех или иных параметров зависит от конкретных условий. Чаще всего в качестве независимых параметров выбирают такие, которые поддаются непосредственному измерению, – температуру, давление или упругость пара, концентрацию, молярный или удельный объем.

Для термодинамического описания систем пользуются так называемыми *функциями состояния*, которые могут быть однозначно определены через параметры состояния. *Характеристическими* называются функции состояния, с помощью которых или их производных по соответствующим данной функции параметрам могут быть выражены в явном виде все термодинамические свойства системы. Исключительно важную роль в учении о фазовых равновесиях и

геометрической интерпретации фазовых равновесий имеет одна из характеристических функций состояния – G , называемая *изобарно-изотермическим потенциалом или энергией Гиббса*.

Простые или сложные вещества, наименьшее число которых необходимо и достаточно для образования всех возможных фаз данной системы, находящейся в равновесии, называются *независимыми компонентами системы*. Независимые компоненты представляют собой такие соединения данной системы, которые не превращаются друг в друга и общее содержание (концентрация) их в системе при данных параметрах не зависит от концентрации других составных частей системы. Концентрации могут изменяться только за счет введения этих соединений в систему или удаления из нее.

В общем случае число независимых компонентов K системы определяется по формуле

$$K = K_0 - n,$$

где K_0 – общее число соединений, существующих в системе;

n – число независимых уравнений, с помощью которых можно связать концентрации веществ, составляющих фазы системы.

В зависимости от числа независимых компонентов системы делятся на одно-, двух-, трех-, четырехкомпонентные и т. д.

В химических системах, т. е. в системах, в которых между составными частями протекают обратимые химические реакции, концентрации лишь части соединений, входящих в систему, могут изменяться независимо. В этом случае концентрации участвующих в реакциях соединений количественно связаны друг с другом термодинамическими уравнениями химического равновесия, число которых равно числу независимо протекающих обратимых реакций. Поэтому в таких системах число независимых компонентов будет меньше общего числа соединений, существующих в системе, и будет равняться разности между общим числом соединений и числом независимо протекающих реакций. Соотношения между концентрациями реагирующих веществ могут также выражаться уравнениями, определяемыми заданными начальными условиями существования системы, например равенством парциальных давлений газов в газовых смесях.

Как известно, классическая термодинамика рассматривает только системы, находящиеся в равновесном состоянии. *Равновесным* называется такое состояние системы, которое характеризуется при постоянных внешних условиях неизменностью во времени термодинамических параметров и отсутствием в системе потоков вещества и теплоты.

Устойчивое равновесие означает равновесие термическое, механическое и химическое. При термическом и механическом равновесиях соответственно температуры и давления во всех точках системы одинаковы. При химическом равновесии отсутствует движущая сила для переноса вещества внутри фаз и от одной фазы системы к другим фазам.

В реальных, особенно силикатных, системах часто приходится встречаться с так называемым метастабильным равновесием. Это такое равновесие, при котором некоторые бесконечно малые воздействия не вызывают, а другие могут вызывать конечные изменения состояния системы, в результате которых система переходит в стабильное устойчивое состояние. В подобном метастабильном состоянии система имеет большее значение энергии Гиббса по сравнению с устойчивым стабильным состоянием, но может при соответствующих условиях, определяемых, например, чисто кинетическими факторами, сохраняться сколь угодно долго. Стабильное состояние для данной системы при данных параметрах всегда одно, а метастабильных может быть несколько. Примерами метастабильных равновесий являются пересыщенный раствор, переохлажденная жидкость, в частности стекло, и т. д.

Термодинамические степени свободы – это такие независимые переменные параметры, которые в известных пределах можно произвольно менять, *не вызывая исчезновения одних и образование других фаз в системе*. Поскольку к степеням свободы относятся независимые переменные параметры системы, число степеней свободы будет определяться разностью между общим числом параметров системы и максимально возможным числом соотношений, связывающих эти параметры и выражаемых независимыми уравнениями.

Число степеней свободы равновесной системы характеризует ее вариантность, в зависимости от которой система может находиться в инвариантном ($f=0$), моновариантном ($f=1$), дивариантном ($f=2$) и т. д. состояниях.

Молярный химический потенциал μ_i формально представляет собой частную производную какой-либо характеристической функции (U, H, F, G) по количеству вещества (молей) n , одного из компонентов i в данной фазе при постоянных соответствующих внешних параметрах состояния и количестве вещества (молей) остальных компонентов.

Основным законом учения о фазовых равновесиях в гетерогенных системах является *правило фаз Гиббса*, определяющее условия равновесия в таких системах. Это правило устанавливает соотношение между числом степеней свободы (f), числом независимых компонентов (K), числом внешних парамет-

ров (m) (например, температура, давление и т. д.), и числом фаз (P) для систем, находящихся в термодинамическом равновесии:

$$f = K + m - P.$$

Если в качестве таких параметров выступают температура и давление, то $m = 2$ и уравнение правила фаз принимает вид:

$$f = K + 2 - P.$$

Очень часто для конденсированных систем давление может приниматься постоянным и не влияющим на состояние системы, Это справедливо, например, для систем силикатных и других тугоплавких соединений, обладающих весьма незначительной упругостью пара, и вообще для систем, исследование которых проводится в открытых сосудах при атмосферном давлении. При этом в качестве внешнего параметра будет выступать только температура и число m уменьшится на единицу, т. е. уравнение правила фаз приобретает вид:

$$f = K + 1 - P.$$

Правило фаз Гиббса — один из самых всеобщих законов природы, описывающих состояние макроскопических систем, находящихся в равновесии. Оно всегда подтверждается опытом и никаких отклонений от этого правила не наблюдается, если только выполняется требование равновесности системы и если к отдельным частям системы применимо понятие фазы.

5.2. Общие сведения о диаграммах состояния гетерогенных систем

При исследовании равновесных систем конечной целью физико-химического анализа является установление зависимости между параметрами системы, характеризующими ее состояние, и, в частности, определение составов равновесных фаз при тех или иных параметрах состояния. Данная зависимость наряду с аналитической формой описания в виде уравнений состояния может быть выражена графически в виде соответствующих термодинамических диаграмм. Такое графическое описание состояний равновесных систем отличается, прежде всего, компактностью и большой наглядностью, что и обуславливает широкое использование подобных диаграмм на практике.

Термодинамическая диаграмма представляет собой диаграмму, на которой по осям координат откладывают значения термодинамических параметров или функций состояния. Такие диаграммы устанавливают строгую взаимосвязь между параметрами, характеризующими состояние равновесной системы, и позволяют описать изменение свойств системы при изменении ее пара-

метров. В качестве свойства могут выступать любые свойства равновесной системы. Если в качестве свойства выбирается температура фазовых превращений, то получаемый геометрический образ называется *диаграммой состояния или фазовой диаграммой*. Диаграмма состояния представляет собой графическое изображение всех возможных в данной системе равновесных состояний, соответствующих данному соотношению ее параметров. Поскольку состояние системы полностью определяется ее независимыми параметрами (степенями свободы), число координатных осей диаграммы состояния должно быть равным наибольшему числу степеней свободы, возможному в системе.

Для многокомпонентных равновесных систем особое значение имеют диаграммы состав – свойства, строящиеся в координатах концентрация компонентов – температура фазовых превращений. Для однокомпонентных систем вместо параметра концентрация, который для таких систем теряет смысл, обычно используют давление (упругость пара) или свободную энергию.

Особенность диаграмм состояния заключается в том, что любая точка на диаграмме имеет строгий физико-химический смысл, так как характеризует определенное состояние вещества и численные значения параметров этого состояния. Другими словами, каждое состояние системы изображается на диаграммах некоторой точкой, которая называется *фигуративной точкой*.

На основании фазовых диаграмм можно делать выводы о влиянии температуры на твёрдые тела и о возможности прохождения тех или иных твёрдо-фазных взаимодействий.

Диаграммы состояния имеют исключительно важное значение для многих областей промышленности, в частности, металлургии, микроэлектроники, нефтепереработки, химической технологии, в том числе технологии силикатных и тугоплавких неметаллических материалов и т. д. Эти диаграммы позволяют решать целый ряд сложных и важных практических и теоретических проблем, связанных с получением разнообразных веществ с различным сочетанием свойств. Имея разработанную диаграмму состояния системы, можно без проведения сложных экспериментальных исследований ответить практически на все вопросы, касающиеся состава и поведения материалов в этой системе при изменении условий их существования.

Диаграмма состояния во многих случаях дает возможность объяснить и усовершенствовать процессы, протекающие при образовании данного материала, установить и объяснить влияние фазового состава продукта на его свойства и качество, т. е. помогает выбору правильной технологии и состава для получения материалов с заранее заданными свойствами.

Диаграммы состояния описывают только системы, находящиеся в термодинамическом равновесии. Большинство силикатных систем обладает особенностями, влияющими как на методику построения диаграмм состояния, так и на их оценку с точки зрения практического использования.

Одной из самых характерных особенностей силикатных систем является трудность установления в этих системах истинных равновесий и способность силикатов к переходу и сохранению неравновесных (метастабильных) состояний. Одной из причин склонности силикатов к переходу в неравновесное состояние является, в частности, большая вязкость силикатных расплавов, что обуславливает небольшую скорость процесса диффузии и слабую кристаллизационную способность (исключение составляют некоторые силикаты с избытком основных оксидов, которые обладают достаточно хорошей кристаллизационной способностью). Вследствие этого силикатные расплавы весьма склонны к переохлаждению и фиксации в метастабильном стеклообразном состоянии.

В связи с этим возникает вопрос: если силикатные системы склонны к фиксации неравновесных состояний, то насколько применимы диаграммы состояния, характеризующие только равновесные состояния, для оценки реальных процессов, происходящих в силикатных системах? Следует, прежде всего, отметить, что непосредственно в процессе обжига многих силикатных продуктов при высоких температурах, когда образуется жидкая фаза, их состояние приближается к равновесному. Это равновесие нарушается обычно только в процессе слишком быстрого охлаждения, которое имеет место при изготовлении многих силикатных материалов, поэтому, поскольку непосредственно в процессе обжига, являющейся важнейшей операцией при изготовлении силикатных продуктов, их состояние близко к равновесному, диаграммы состояния соответствующих систем вполне применимы для оценки происходящих при обжиге процессов. Более того, именно потому, что силикатные системы склонны к фиксации неравновесных состояний, четкие представления о характере взаимодействия и направления процессов получаются именно при изучении диаграмм состояния. Тем не менее, при исследовании той или иной реальной силикатной системы с использованием ее диаграммы состояния необходимо, исходя из конкретных особенностей и условий существования системы, делать соответствующие поправки на возможность сохранения в системе метастабильных состояний.

5.3. Однокомпонентные системы

К элементам строения диаграмм состояния однокомпонентных систем относятся: *координатные оси, линии упругости пара (пограничные линии), области стабильного существования отдельных фаз и тройные точки.*

На рис. 34 приведено схематическое изображение диаграммы состояния однокомпонентной системы, состоящей из компонента K , существующего в двух полиморфных модификациях – низкотемпературной K_1 и высокотемпературной K_2 .

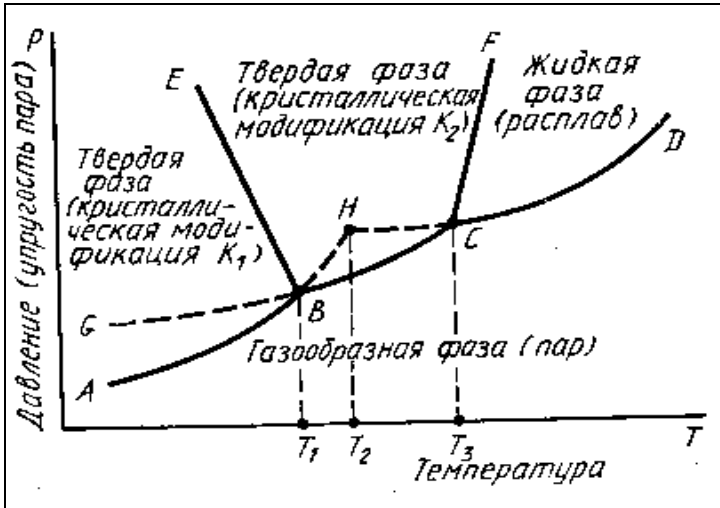


Рис. 34. Схематическое изображение диаграммы состояния однокомпонентной системы

Однокомпонентные диаграммы состояния строятся в координатах температура (ось абсцисс) – давление газообразной фазы или упругость паров над кристаллической или жидкой фазами (ось ординат). Иногда на оси ординат в виде произвольной шкалы откладывается энергия Гиббса. Поскольку в данном случае давление принимается за переменный параметр системы, правило фаз используется для характеристики равновесных состояний однокомпонентных систем в виде: $f=K+2-P$. Ввиду трудности измерения упругости пара над тугоплавкими силикатными фазами в конденсированном состоянии и ее малой изменчивости с изменением температуры, осью ординат часто служит произвольная шкала, т. е. на ней не указываются значения упругости пара, а обозначается только направление повышения этого параметра.

Основным элементом строения однокомпонентных диаграмм состояния являются линии упругости пара (линии AB , BC , CD , BE , CF , рис. 34), которые разделяют все поле диаграммы на области стабильного существования отдельных фаз (обозначения этих фаз указываются в соответствующих областях диаграммы). Ниже кривой $ABCD$ находится область газообразной фазы (пара), область ABE является областью равновесного существования модификации K_1 ,

область $EBCF$ —модификации K_2 и область FCD — жидкой фазы (расплава). Все эти области являются однофазными и согласно правилу фаз для однокомпонентных систем дивариантны, т. е. в границах этих областей можно произвольно менять два параметра (температуру и давление), не нарушая равновесие в системе, т. е. не изменяя число и состав фаз.

Вдоль линий упругости пара AB , BC , CD , BE и CF , разделяющих области существования отдельных фаз, в равновесии находятся соответственно по две фазы: твердая фаза K_1 — пар (AB), твердая фаза K_2 — пар (BC), жидкость — пар (CD), твердая фаза K_1 — твердая фаза K_2 (BE) и твердая фаза K_2 — жидкость (CF). Точкам этих линий соответствует моновариантное состояние системы, т. е. можно изменять произвольно без нарушения равновесия только какой-либо один параметр системы, например температуру, при этом второй зависимый параметр системы (давление) в соответствии с изменением температуры будет принимать строго определенное значение. Фигуративная точка, выражающая состояние системы, будет перемещаться при этом вдоль линий упругости пара.

Как видно из схемы диаграммы (рис. 34), каждая полиморфная модификация имеет свою область температур и давлений, в которой она существует в стабильном (равновесном) состоянии и никакая другая модификация этого же вещества в той же области стабильной быть не может. Это следует из того, что стабильная равновесная форма кристаллического вещества должна иметь минимальную энергию Гиббса. Если же при данных температуре и давлении существуют две модификации одного и того же вещества с разной структурой, то энергия Гиббса их должна быть различной, т. е. для одной из модификаций она будет больше и эта форма будет метастабильной по отношению к форме с минимальной энергией Гиббса. Однако в области стабильности какой-либо полиморфной формы кристаллического вещества другие модификации могут существовать в метастабильном состоянии. Если продолжить линию упругости пара модификации K_2 (кривая BC) в область стабильного существования модификации K_1 , то полученная кривая GB будет являться линией упругости пара модификации K_2 , существующей в метастабильном состоянии в области стабильного существования формы K_2 (на диаграммах линии упругости пара фаз в метастабильном состоянии обычно изображаются пунктирными линиями). Следует отметить (и это видно из диаграммы), что упругость пара над метастабильной формой (кривая GB) всегда больше, чем над стабильной (кривая AB).

Тройные точки B и C на однокомпонентных диаграммах состояния образованы тремя сходящимися линиями упругости пара. В этих точках в равнове-

сии находятся три фазы (K_1 , K_2 и газообразная фаза в точке B ; K_2 , жидкая и газообразная фазы в точке C), поэтому в соответствии с правилом фаз при параметрах, соответствующих этим точкам, система инвариантна, т. е. для сохранения состояния равновесия все параметры системы (в данном случае T и p) должны быть строго фиксированы. Все точки линий упругости пара, включая инвариантные точки B и C , характеризуют собой параметры (температуру и давление), при изменении которых одна фаза превращается в другую. Например, линия BE определяет температуру и соответствующее ей давление, при изменении которых происходит энантиотропный (самопроизвольный) переход $K_1 \rightleftharpoons K_2$, линия CF соответствует переходу $K_2 \rightleftharpoons$ жидкость (расплав), т. е. определяет собой при данном давлении температуру плавления твердой фазы K_2 .

Тройная точка C характеризует температуру T_3 плавления в трехфазной системе (твердая, жидкая и газообразная фазы) кристаллической модификации K_2 . Температура плавления T_2 низкотемпературной модификации K_1 будет определяться точкой H пересечения продолжения линии AB упругости пара этой модификации с линией CD упругости пара жидкости. Однако это будет температура метастабильного плавления, так как в равновесных условиях, как это видно из диаграммы (рис. 34), модификация K_1 при повышении температуры непосредственно не плавится, а переходит в модификацию K_2 . Перевести модификацию K_1 непосредственно в расплав в неравновесных условиях иногда можно, например, за счет очень быстрого нагревания, при котором структура низкотемпературной формы K_1 не успевает перейти в структуру высокотемпературной формы K_2 . Температура метастабильного плавления всегда ниже температуры плавления этого вещества в равновесных условиях ($T_2 < T_3$).

Угол наклона линий упругости пара BE и CF к оси температур зависит от характера изменения удельного объема и, следовательно, плотности при фазовых превращениях. Тангенс угла наклона этих линий к оси температур равен dp/dT и в соответствии с уравнением Клаузиуса–Клапейрона

$$\frac{dp}{dT} = \frac{Q}{T(V_2 - V_1)}.$$

При положительном тепловом эффекте фазового перехода Q (теплота поглощается) $dp/dT < 0$ (т.е. угол наклона тупой, например, для линии EB) при $V_2 < V_1$, т. е. когда удельный объем V_2 высокотемпературной фазы меньше, а плотность больше, чем удельный объем V_1 и плотность низкотемпературной фазы, и $dp/dT > 0$ (т. е. угол наклона острый, например, для линии CF) при $V_2 > V_1$, т. е. когда удельный объем V_2 высокотемпературной фазы больше, а плотность меньше, чем удельный объем V_1 , и плотность низкотемпературной

фазы. Отсюда следует, что если высокотемпературная фаза имеет меньший удельный объем, т. е. большую плотность, то с повышением давления температура фазового перехода падает, т. е. увеличение давления ускоряет фазовое превращение (угол наклона соответствующей линии упругости пара тупой). Это, например, имеет место при фазовом переходе лед \rightleftharpoons вода. Однако гораздо чаще высокотемпературная фаза имеет больший удельный объем, т. е. меньшую плотность. При этом с повышением давления температура фазового перехода возрастает, т. е. увеличение давления затрудняет фазовое превращение (угол наклона линии упругости пара острый). Например, силикаты при плавлении увеличивают свой объем ($V_2 > V_1$), т. е. для них угол наклона к оси температур линии упругости пара между областями стабильного существования твердой и жидкой фаз является острым и увеличение давления повышает температуру фазового перехода (температуру плавления).

5.3.1. Система SiO_2

Единственным устойчивым оксидом кремния является кремнезем – SiO_2 . Однокомпонентная диаграмма состояния системы SiO_2 , построенная К. Феннером, приведена на рис. 35. Эта диаграмма имеет существенное значение для технологии производства диоксидных огнеупоров, изделий тонкой керамики (фарфор, фаянс), кварцевого стекла и т.д., в которых SiO_2 является основной или весьма важной составной частью.

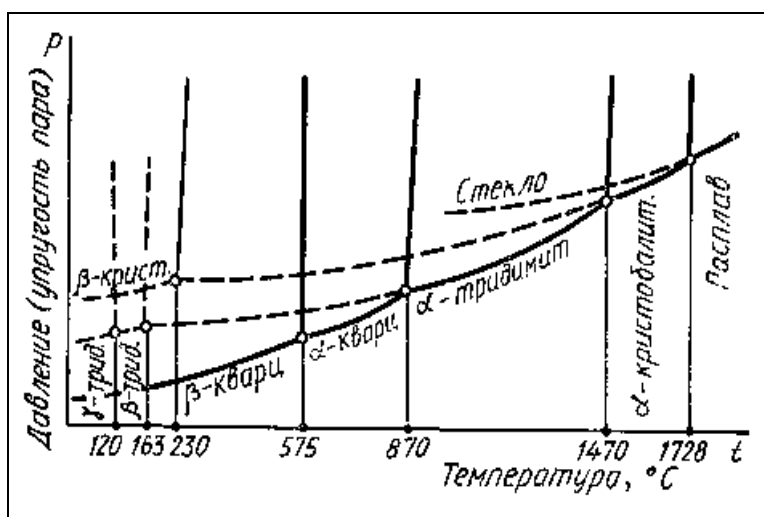
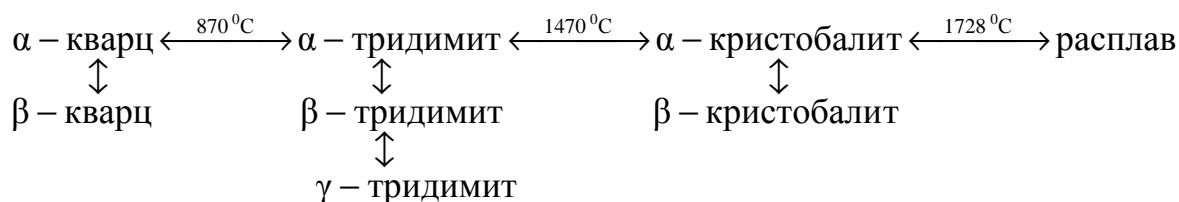


Рис. 35. Диаграмма состояния системы SiO_2

Кремнезем образует много полиморфных модификаций, из которых на диаграмме Феннера представлены только основные формы SiO_2 , встречающиеся

ся в обычных условиях в природных и технических продуктах. Как видно из диаграммы, SiO_2 образует три главные модификации: *кварц*, *тридимит* и *кристобалит*, каждая из которых в свою очередь имеет несколько разновидностей – модификаций второго порядка: α - и β -кварц, α -, β - и γ -тридимит, α - и β -кристобалит.

Все кристаллические формы SiO_2 , представленные на диаграмме, могут быть разделены на две группы. К первой группе относятся формы, имеющие при нормальном давлении (при котором и была построена диаграмма Феннера) температурные области стабильного существования (на диаграмме они отмечены сплошными линиями). К ним относятся β -кварц (устойчив до 575°C), α -кварц (575 - 870°C), α -тридимит (870 - 1470°C) и α -кристобалит (1470 - 1728°C). Ко второй группе относятся формы, которые при нормальном давлении существуют только в метастабильном состоянии (пунктирные линии на диаграмме): γ -тридимит (ниже 120°C), β -тридимит (120 - 163°C) и β -кристобалит (ниже 230°C). Последовательность фазовых переходов в системе SiO_2 схематически удобно представить следующим образом:



Как видно из представленной схемы, все указанные на ней превращения являются энантиотропными. Превращения в пределах каждой главной формы, т.е. β -кварц \rightleftharpoons α -кварц, γ -тридимит \rightleftharpoons β -тридимит \rightleftharpoons α -тридимит и β -кристобалит \rightleftharpoons α -кристобалит (превращения в вертикальных рядах на схеме), относятся к полиморфным переходам со смещением во вторичной координационной сфере и происходят очень быстро. Это объясняется незначительными структурными изменениями при этих переходах ввиду сходства структур модификаций второго порядка (структуры модификаций второго порядка представляют собой несколько искаженные производные структур основных форм SiO_2). В противоположность этому превращения между главными модификациями, т. е. α -кварц \rightleftharpoons α -тридимит \rightleftharpoons α -кристобалит (превращения в горизонтальном ряду на схеме) относятся к реконструктивным превращениям во вторичной координационной сфере и протекают при изменении температуры очень медленно, поскольку они связаны со значительной перестройкой структуры (превращения между главными модификациями значительно ускоряются в присутствии добавок— минерализаторов, например CaO , FeO и т. д.).

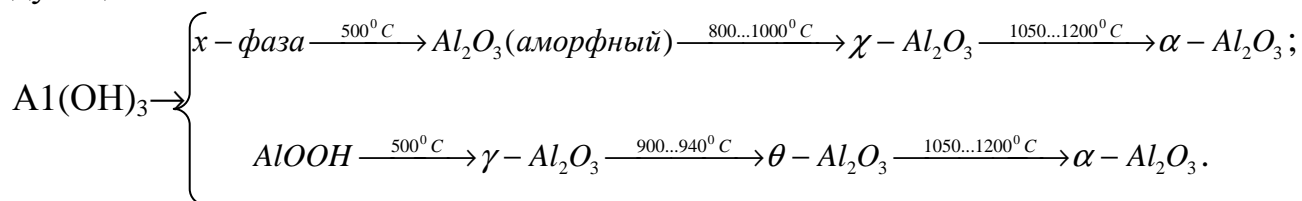
Весьма важным для практики, например при производстве динасовых огнеупоров, являются изменения плотности и объема при полиморфных превращениях SiO_2 . При переходе от низкотемпературных форм SiO_2 к высокотемпературным плотность уменьшается, а удельный объем увеличивается. Наиболее плотная из представленных на диаграмме Феннера форм SiO_2 – β -кварц (плотность $2,65 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$), наименее плотная – кристобалит ($2,32 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$). Объемные изменения при фазовых переходах в системе SiO_2 (расширение при нагревании, сжатие при охлаждении) могут достигать весьма значительных величин (до 15%) и служить причиной разрушения изделий на основе SiO_2 (например, динасового кирпича).

Последовательность фазовых изменений, осуществляемая в соответствии с диаграммой Феннера, относится только к равновесным условиям. Однако в реальных условиях в этой системе, как и во многих других силикатных системах, наблюдаются существенные отклонения от равновесных состояний.

5.3.2. Система Al_2O_3

Глинозем Al_2O_3 может образовывать много полиморфных разновидностей. Кроме α -, β - и γ - Al_2O_3 встречается указание на существование δ -, η -, θ -, χ -, ρ - и ζ -формы глинозема. Единого мнения относительно числа и свойств, температурных областей стабильного или метастабильного существования и даже терминологии разновидностей глинозема пока что не существует.

Индивидуальность многих из указанных форм глинозема окончательно не доказана. Многие разновидности глинозема, например θ -, χ -, ρ -, ζ - Al_2O_3 , были обнаружены при изучении процесса дегидратации гидроксидов алюминия – гидраргиллита $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Al}(\text{OH})_3$, бемита и диаспора $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ или AlOOH . Их следует рассматривать как неустойчивые промежуточные образования, возникающие при переходе гидратов в безводный Al_2O_3 . А. М. Калинина, например, обнаружила, что при дегидратации гидраргиллита при 200°C образуется смесь χ -фазы и фазы AlOOH (бемита), каждая из которых при дальнейшей термической обработке претерпевает независимые друг от друга изменения, превращаясь через ряд промежуточных продуктов в α - Al_2O_3 по следующей схеме:



Возможно, что некоторые из неустойчивых разновидностей глинозема могут существовать только будучи стабилизированными незначительными примесями посторонних оксидов.

В настоящее время доказано, что β - Al_2O_3 не является отдельной модификацией Al_2O_3 , а представляет собой гексагональные высокоглиноземистые соединения (алюминаты) глинозема с оксидами щелочных и щелочно-земельных металлов с общей формулой $\text{R}_2\text{O} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ или $\text{RO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$, где R — соответственно щелочной и щелочно-земельный металл, а n может достигать 11-12.

Действительно доказанным можно считать лишь существование двух самостоятельных модификаций глинозема: α - и γ - Al_2O_3 .

α - Al_2O_3 , встречающийся в природе в виде минерала корунда, представляет собой наиболее устойчивую в широком интервале температур разновидность глинозема. Корунд — конечный продукт термической обработки всех других разновидностей глинозема. Его можно получить прокаливанием гидратов или солей алюминия при температуре $>1000 \dots 1200$ °С или плавлением при $2100 \dots 2500$ °С технического глинозема γ - Al_2O_3 или бокситов — природных пород, содержащих гидраргиллит, бемит, диаспор.

γ - Al_2O_3 (технический глинозем) — важная в практическом отношении искусственная форма глинозема, существующая в зависимости от способа получения в нескольких формах. Мелкодисперсная кубическая форма γ -глинозема образуется при прокаливании гидратных форм глинозема при температуре 600 - 950 °С. Особенностью этой формы является содержание в ней структурно связанной воды в количестве 1-2 %. Явно кристаллический (плотный) γ -глинозем образуется при охлаждении алюмосиликатных и алюмофосфатных расплавов, содержащих литий. По-видимому, эту форму следует считать твердым раствором Li_2O в глиноземе.

Все указанные формы глинозема при нагревании монотропно (в одном направлении) переходят в α - Al_2O_3 (корунд). Точную температуру этого превращения указать трудно, поскольку она зависит от многих факторов, в частности от характера предшествующей термической обработки глинозема, наличия примесей и т. д. По-видимому, превращение γ -глинозема в α - Al_2O_3 начинается уже при сравнительно низких температурах (~ 800 °С), однако происходит очень медленно и интенсифицируется только при температуре >1000 - 1200 °С. По некоторым данным, повышенной устойчивостью обладает кристаллический (плотный) γ -глинозем, стабилизированный Li_2O , который переходит в α - Al_2O_3 лишь при температуре > 1600 °С.

Система Al_2O_3 имеет существенное значение для технологии высокоогнеупорных, абразивных, химически стойких и других керамических материалов. В виде монокристаллов корунд находит применение в квантовых оптических генераторах, парамагнитных усилителях, квантовых счетчиках для регистрации инфракрасного излучения и т. д.

5.3.3. Система MgO

Оксид магния MgO — единственное кислородное соединение магния. Это соединение не обнаруживает полиморфных превращений и существует в единственной кристаллической форме, называемой *периклазом*. Периклаз кристаллизуется в кубической системе (структурный тип $NaCl$) и относится к одному из самых тугоплавких оксидов (температура плавления $2800\text{ }^\circ C$),

MgO является искусственным материалом, получаемым химической и термической обработкой природных соединений магния — *магнезита* $MgCO_3$, доломита $MgCO_3 \cdot CaCO_3$, *брусита* $Mg(OH)_2$, сжиганием металлического магния в кислороде, а также из морской воды. Свойства образующегося при этом продукта сильно зависят от вида сырьевого материала, способа получения и температуры термической обработки.

Слабообожженный MgO (*каустический магнезит*), возникающий в результате обжига при температурах менее $1000\text{ }^\circ C$, обладает повышенной склонностью к гидратации и используется как вяжущее вещество. Обжиг при высокой температуре порядка $1700\text{--}1750\text{ }^\circ C$ и выше приводит к спеканию MgO , сопровождаемому обычно процессом рекристаллизации, т. е. ростом зерен. Такой спеченный MgO представляет собой уже керамический материал.

Спеченный MgO как керамический материал обладает достаточно хорошей прочностью, высокими огнеупорностью и щелочестойкостью. Однако очень часто эти положительные качества керамики из MgO не могут быть реализованы на практике из-за совокупности некоторых отрицательных свойств. К ним, в частности, относятся: способность даже высокообожженного MgO гидратироваться не только в воде, но и на воздухе при обычном содержания водяных паров, низкая термостойкость, обусловленная большим коэффициентом термического расширения, и, наконец, повышенная летучесть MgO при высоких температурах, особенно в восстановительной среде и в вакууме (по некоторым данным, при испарении MgO происходит его диссоциация на элементы, причем главными составами частями в паре MgO являются газообразные Mg , O и O_2). В связи с этим, несмотря на очень высокую температуру плавления (2800

°С), практически область применения керамики из MgO в атмосферных условиях ограничивается температурой 2000-2200 °С, а в восстановительной среде и вакууме ~1700 °С.

MgO в виде периклаза является важнейшей минералогической составляющей различных видов *основных огнеупоров* – магнезитовых, доломитовых, магнезито-хромитовых. Изделия из зернистых масс на основе MgO можно применять для футеровки высокотемпературных печей, работающих при температуре до 2000 °С на воздухе или даже в парах щелочных металлов. Тигли из MgO используют для плавки высокочистых металлов (не восстанавливающих MgO). Получена также прозрачная керамика из MgO, обладающая достаточно высоким светопропусканием в видимой и инфракрасной областях спектра.

5.4. Двухкомпонентные системы

5.4.1. Элементы строения диаграмм состояния двухкомпонентных систем

К основным элементам строения двухкомпонентных (бинарных) диаграмм состояния относятся: *координатные оси, вертикали составов, изотермы, точки составов химических соединений, кривые ликвидуса и солидуса, точки эвтектики и перитектики, эвтектоидные точки, изотермы полиморфных превращений, бинаральные кривые.*

На рис. 36 изображена общая схема (в буквенном обозначении) диаграммы состояния двухкомпонентной системы, на которой показаны практически все основные элементы строения двухкомпонентных диаграмм. Всё поле диаграммы разделяется этими элементами строения на ряд областей, соответствующих равновесному существованию определенных фаз (обозначение этих фаз обычно пишется в соответствующей области диаграммы).

Координатные оси. Двухкомпонентные диаграммы состояния строятся в координатах температура (ось ординат) – концентрация (содержание) компонентов (ось абсцисс). Параметр давление (упругость пара) для двухкомпонентных силикатных систем принимается за постоянную величину, т. е. правило фаз Гиббса при работе с ними используется в виде: $f = K + 1 - P$. Цифры на оси абсцисс (рис. 36) указывают содержание какого-либо одного компонента (например, *B* на рис. 30) чаще всего в % (масс.); содержание другого компонента находится по разности: % *A* = 100 – % *B*. Точки *A* и *B* в начале и конце оси абсцисс

соответствуют 100 %-ному содержанию компонента, обозначение которого стоит в этой точке.

Вертикали составов. Изотермы. Вертикалью состава называется перпендикуляр, опущенный из любой точки диаграммы на ось концентраций или восстановленный к ней из какой либо точки этой оси (например, вертикали ab , $d-A_2B_2$, a_1b_1 , $m-A_3B_3$ и т. д.). Всем точкам этого перпендикуляра соответствует один и тот же состав с одинаковым содержанием компонентов.

Изотермами на двухкомпонентных диаграммах состояния являются прямые, проведенные параллельно оси концентраций (например, прямые, соответствующие точкам t_{e1} , t_{e2} , t_p , t_q и т. д. на оси температур).

Точки составов химических соединений. Составы бинарных химических соединений обозначаются точками на оси концентраций (например, точки A_1B_1 , A_2B_2 и т. д. на рис. 36), соответствующими содержанию компонентов в этих соединениях. Каждому химическому соединению соответствует своя вертикаль состава (например, вертикали A_2B_2-d , A_3B_3-m и т.д.).

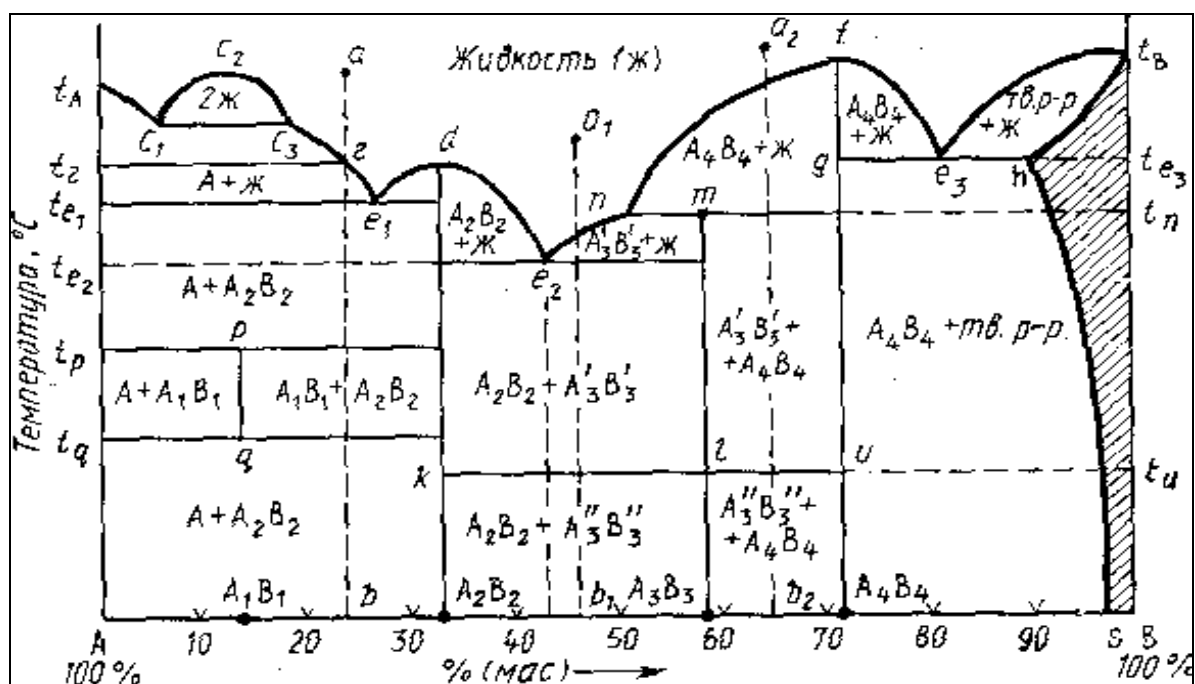


Рис. 36. Схема основных элементов строения диаграммы состояния двухкомпонентной системы

В зависимости от характера процесса, происходящего при нагревании соединений и возникающих при этом фазах, различают три типа химических соединений: плавящиеся без разложения (*конгруэнтно*), плавящиеся с разложением (*инконгруэнтно*) и разлагающиеся (или образующиеся) при изменении тем-

пературы в твердом состоянии. Плавление без разложения означает, что при плавлении кристаллического соединения определенного состава образуется только жидкость (расплав) того же состава; при плавлении с разложением образуется жидкость и выделяются кристаллы другого соединения, при этом, естественно, составы как жидкости, так и образующегося соединения отличаются от состава исходного плавящегося соединения; к третьему типу соединений относятся соединения, которые еще до образования жидкой фазы разлагаются (или образуются) при изменении температуры в твердом состоянии.

Кривые ликвидуса и солидуса. Важнейшим элементом строения двухкомпонентных диаграмм состояния являются *кривые ликвидуса* (например, кривые t_{AC_1} , c_3e_1 , e_1d , de_2 , e_2n , nf , fe_3 , e_3t_B на рис. 36). Точки кривых ликвидуса показывают состав жидкой фазы (расплава), насыщенной при соответствующей температуре (температуре ликвидуса) по отношению к одной твердой кристаллической фазе, т. е. существующей с ней в равновесии (например, на кривой c_3e_1 в равновесии с жидкой фазой находятся кристаллы соединения A , на кривой fe_3 – кристаллы соединения A_4B_4 и т. д.). Точки кривых ликвидуса показывают также температуру начала кристаллизации расплава при его охлаждении или температуру конца плавления твердого вещества при его нагревании.

Другой важный элемент строения – *кривые солидуса*, точки которых показывают состав твердой фазы, в частности насыщенного твердого раствора (например, кривая ht_B на рис. 36), находящиеся в равновесии с жидкой фазой (состав которой показывают точки кривой ликвидуса), а также температуру начала плавления твердой фазы при ее нагревании или конца кристаллизации при охлаждении расплава. Солидус может быть представлен также и ломаной линией (например, fge_3 , ht_B на рис. 36).

Поскольку вдоль кривых ликвидуса и солидуса в равновесии находятся две фазы – жидкая и одна твердая, по правилу фаз все точки этих кривых (кроме тройных точек и точек, отвечающих составам индивидуальных химических соединений) выражают моновариантное состояние системы ($f = K + 1 - P = 2 + 1 - 2 = 1$). Однофазная область жидкой фазы над кривыми ликвидуса является дивариантной.

Точки эвтектики и перитектики. Эвтектоидные точки. Ветви кривых ликвидуса пересекаются в точках, называемых *точками эвтектики* например, точки e_1 , e_2 , e_3 и т. д. на рис. 36), а составы, соответствующие этим точкам, называются *эвтектическими*. Эвтектический состав строго постоянен для каждой данной частной двухкомпонентной системы (на рис. 36 частными по отношению ко всей системе $A-B$ являются системы $A-A_2B_2$, $A_2B_2-A_4B_4$, A_4B_4-B) и расположен между

точками составов соединений, образующих эту частную систему. Плавление или кристаллизация любого состава таких систем происходит (начинается и заканчивается) при одной и той же строго постоянной и наинизшей (по сравнению со всеми другими составами этой частной системы) температуре, называемой *эвтектической температурой* (например, температуры t_{e1} , t_{e2} на рис. 36).

В точках эвтектики в равновесии находятся три фазы: одна жидкая и две твердые (например, в точке эвтектики e_2 – жидкая фаза состава этой точки и твердые фазы A_2B_2 и A_3B_3), поэтому в соответствии с правилом фаз точки эвтектики выражают инвариантное состояние системы ($f = K + 1 - P = 2 + 1 - 3 = 0$). Это означает, что система из характеризуемой точкой эвтектики состояния не может перейти в другое состояние (т. е. не может изменить свои параметры – температуру и концентрацию), пока не исчезнет хотя бы одна фаза.

Следует отметить, что в точках эвтектики происходит только физический процесс кристаллизации (при охлаждении) или плавления (при нагревании) и кристаллизация в этой точке всегда заканчивается (т. е. жидкая фаза исчезает).

Точка n на рис. 36 пересечения кривой ликвидуса (nf) с изотермой (t_n) incongruentного плавления химического соединения (A_3B_3), плавящегося с разложением, называется точкой *перитектики*, а соответствующая ей температура – *перитектической температурой*. Подобные точки, так же как и точки эвтектики, выражают инвариантное состояние системы (в точке n в равновесии находятся три фазы: жидкая (состава этой точки) и две твердые (кристаллы соединений A_3B_3 и A_4B_4). В отличие от эвтектической точка перитектики является точкой химической реакции и в зависимости от исходного состава кристаллизация в этой точке перитектики может закончиться (жидкая фаза исчезнет) или продолжится дальше (исчезнет одна твердая фаза) до точки эвтектики. Различие между точками эвтектики и перитектики заключается также в том, что первые всегда лежат ниже температур кристаллизации (или плавления) чистых компонентов, а вторые между указанными температурами.

Аналогичная точке эвтектики инвариантная точка (e_3 на рис. 36) в системах с ограниченным рядом твердых растворов называется *эвтектоидной точкой*, а соответствующая ей температура – *эвтектоидной температурой* (t_{e3}).

Изотермы полиморфных превращений. При наличии в двухкомпонентной системе соединений, существующих в нескольких полиморфных модификациях (например, соединение A_3B_3 на рис. 36, которое существует в виде полиморфных форм $A_3'B_3'$ и $A_3''B_3''$), на диаграмме состояния появляется изотерма (klu), разделяющая температурные области стабильного существования этих форм: выше температу-

ры t_c соединение A_3B_3 существует в виде $A_3'B_3'$ -формы, а ниже – в виде $A_3''B_3''$ -формы.

Бимодальные кривые. Если в двухкомпонентной системе имеет место явление ликвации (фазового разделения однородной жидкой фазы на две несмешивающиеся жидкости), то на кривой ликвидуса появляется характерная горбообразная кривая (например, $c_1c_2c_3$ на рис. 36), называемая *бинодальной кривой*, ограничивающей область ликвации. Точки левой и правой ветвей этой кривой (c_2c_1 и c_2c_3) характеризуют составы двух жидких фаз, находящихся при данной температуре в равновесии. В области ликвации до начала кристаллизации расплава двухкомпонентная система моноварианта, а после начала кристаллизации – инвариантна.

В системах с образованием ограниченного твердого раствора бинодальными кривыми или линиями солидуса называют также кривые (например, hs на рис. 30), характеризующие составы находящихся в равновесии твердых растворов ниже эвтектоидной температуры (t_{e3}).

Конноды. Коннодами на диаграммах состояния называются отрезки прямых, соединяющие своими концами точки составов фаз, находящихся в равновесии при данной температуре. На диаграммах двухкомпонентных систем коннодами являются отрезки прямых, параллельных оси концентраций, т. е. конноды совпадают с изотермами (например, коннода c_1c_3 , лежащая своими концами на кривой ликвидуса, показывает, что при соответствующей температуре в равновесии находятся жидкие фазы, составы которых выражаются точками c_1 и c_2 , коннода kl , лежащая своими концами на вертикалях состава соединений A_2B_2 и A_3B_3 , показывает, что в равновесии находятся фазы, состав которых выражается точками k и l , а именно, соединения A_2B_2 и A_3B_3 и т.д.).

5.4.2. Основные типы диаграмм состояния двухкомпонентных силикатных систем и правила работы с ними

Диаграммы состояния позволяют, прежде всего, определить для любого состава в данной системе путь кристаллизации и путь плавления. Под условным термином «путь кристаллизации» понимается описываемая на диаграмме последовательность фазовых изменений и изменений составов жидкой и твердой фаз при охлаждении расплава данного состава; под «путем плавления» — подразумевается та же последовательность, но для твердой смеси, подвергающейся нагреванию вплоть до ее полного расплавления. Следует отметить, что для одного и того же состава графически путь кристаллизации и путь плавления идентичны, но противоположны по направлению и последовательности фазовых превращений.

Определение последовательности фазовых изменений на диаграммах состояния основывается на правилах работы с ними. Эти правила удобно рассматривать на отдельных типах двухкомпонентных диаграмм состояния в их общем выражении (тип диаграммы определяется наиболее характерным набором элементов строения этой диаграммы). При графическом построении путей кристаллизации или плавления следует иметь в виду, что при пересечении любого элемента строения на диаграмме происходят определенные фазовые изменения.

Система $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$

На рис. 37 изображена наиболее полно изученная часть диаграммы состояния системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ по Ф. Крачеку, начиная с составов, содержащих менее ~70 % (масс.) Na_2O . В этой части системы существуют следующие двойные соединения: ортосиликат натрия $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$, метасиликат натрия $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ и дисиликат натрия $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$. Ортосиликат натрия плавится incongruently при 1118 °С, разлагаясь на жидкость состава 59,3 % (масс.) Na_2O и 40,7 % (масс.) SiO_2 и кристаллы Na_2O , мета- и дисиликаты натрия плавятся congruently: первый при 1089 °С и второй при 874 °С. Дисиликат натрия имеет несколько полиморфных разновидностей: на диаграмме состояния они обозначены I, II и III с температурами полиморфных превращений 707 °С (I \rightleftharpoons II) и 678 °С (II \rightleftharpoons III). Кроме этих полиморфных превращений Ф. Крачеком были обнаружены также полиморфные переходы дисилката натрия при температурах 593, 573 и 549 °С. Таким образом, по Ф. Крачеку, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ имеет шесть полиморфных разновидностей. Существуют и несколько иные данные относительно указанной части диаграммы состояния системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$.

Соединения системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ по сравнению с большинством других силикатных соединений весьма легкоплавкие. Диаграмма $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ является ярким примером того, насколько сильно может понижаться температура плавления смесей за счет образования эвтектик. Например, температура ликвидуса снижается от 1728 °С для чистого SiO_2 до 790 °С для эвтектики между SiO_2 и $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$, содержащей 73,9 % (масс.) SiO_2 и 26,1 % (масс.) Na_2O , т. е. почти на 1000 °С. Этим объясняется характерный для этой диаграммы резкий подъем кривой ликвидуса от эвтектики между SiO_2 и $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ к температуре плавления кристобалита. Это позволяет получать в этой системе различные легкоплавкие стекла.

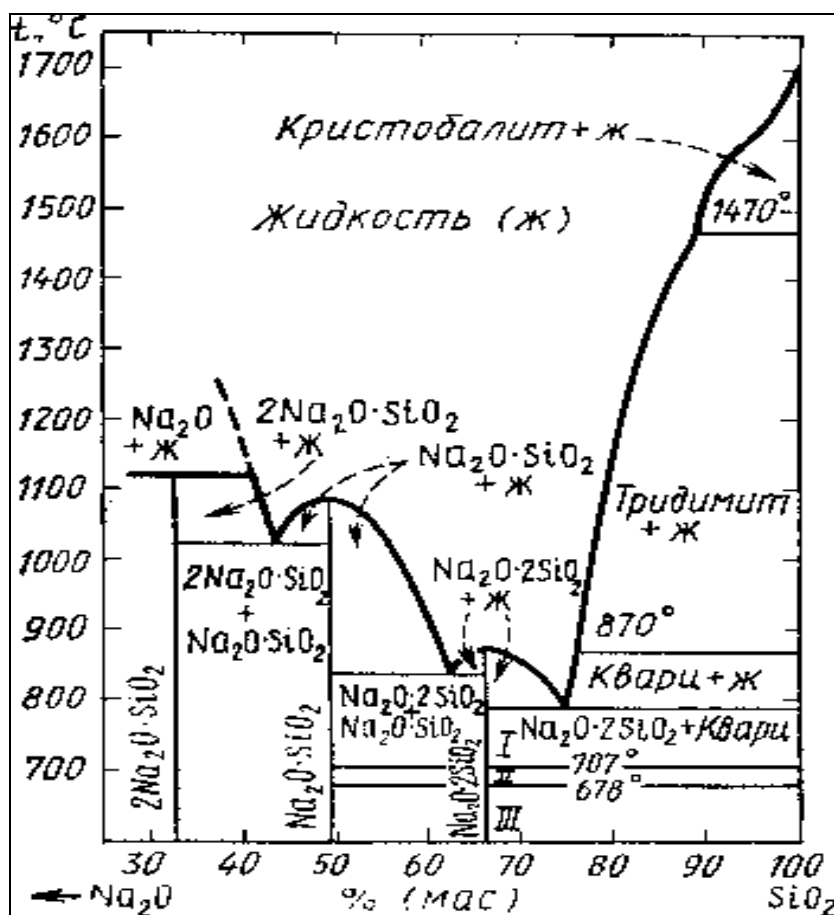


Рис. 37. Диаграмма состояния системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$

Система $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ является частной по отношению ко многим поликомпонентным системам большого прикладного значения, например, по отношению к системам $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ и $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$, важным для стекол, к системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, имеющей значение для объяснения процессов магматической дифференциации и т. д. Двухкомпонентная система $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ имеет специальное значение для технологии изготовления натриевых растворимых (жидких) стекол, представляющих собой стеклообразные силикаты натрия переменного состава с общей формулой $m\text{Na}_2\text{O}\cdot n\text{SiO}_2$.

Система $\text{CaO} - \text{SiO}_2$

Одной из важнейших диаграмм в химии силикатов является диаграмма $\text{CaO}-\text{SiO}_2$. Диаграмма состояния системы $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ (рис. 38) построена в основном по данным Г. Ранкина и Ф. Райта с учетом новых данных относительно характера плавления трехкальциевого силиката.

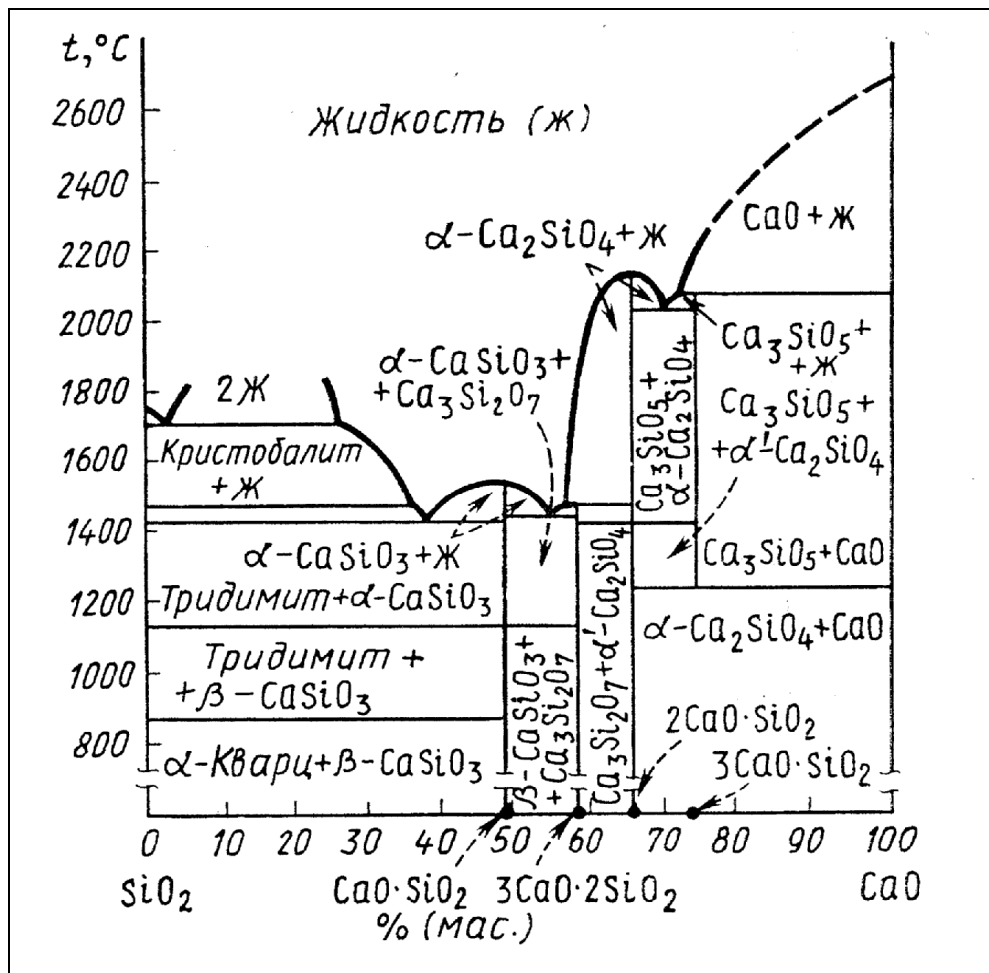


Рис. 38. Диаграмма состояния системы CaO – SiO₂

Как видно из приведенной диаграммы, в системе существуют следующие бинарные соединения: монокальциевый силикат (метасиликат кальция) CaO·SiO₂ (CS), трехкальциевый силикат 3CaO·SiO₂ (C₃S), двухкальциевый силикат (ортосиликат кальция) 2CaO·SiO₂ (C₂S) и трехкальциевый дисиликат 3CaO·2SiO₂ (C₃S₂), причем C₃S и C₃S₂ образуются по перетектическим реакциям. Некоторые из этих соединений встречаются в природе в виде минералов ранкинита C₃S₂, бредигита α-C₂S, ларнита β-C₂S, псевдоволластонита α-CS, волластонита β-CS, различных модификаций двух и трехкальциевого силиката.

В системе имеется область образования двух несмешивающихся жидкостей (ликвация), возникающая при плавлении смесей, содержащих от 0,6 до 28 % CaO. Понижение температуры плавления смесей начинается при содержании CaO от 28 % и заканчивается при 37 %. Ликвация делает подъем линии ликвидус менее пологим, поэтому с повышением температуры количество жидкости меняется мало. В виду сложности этой диаграммы и

разнообразия, описываемых ею явлений целесообразно рассмотреть пути кристаллизации расплавов различного состава.

Метасиликат кальция $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ имеет две полиморфные модификации: низкотемпературную форму $\beta\text{-CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (волластонит), устойчивую до температуры $1125\text{ }^\circ\text{C}$, выше которой она переходит в высокотемпературную форму $\alpha\text{-CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (псевдоволластонит), плавящуюся конгруэнтно при $1544\text{ }^\circ\text{C}$.

Трехкальциевый дисиликат $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ плавится инконгруэнтно при $1464\text{ }^\circ\text{C}$, разлагаясь на жидкость состава $58,2\%$ (масс.) CaO и $41,8\%$ (масс.) SiO_2 и кристаллы $\alpha\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$. Имеются данные о существовании двух полиморфных модификаций $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ – ранкинита и низкотемпературной разновидности – килхоанита (на диаграмме рис. 38 не отмечены).

Двухкальциевый силикат $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ – конгруэнтно плавящееся при $2130\text{ }^\circ\text{C}$ соединение, обладающее сложным и до конца не изученным полиморфизмом. На рис. 39 приведена диаграмма состояния однокомпонентной системы $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, предложенная Х. Бредигом, в соответствии с которой ортосиликат кальция существует в четырех полиморфных формах: α , α' , β и γ . Три из них энантиотропные, т. е. имеют температурные области стабильного существования: низкотемпературная γ -форма (до $850\text{ }^\circ\text{C}$), α' -форма ($850\text{-}1450\text{ }^\circ\text{C}$) и высокотемпературная α -форма ($1450\text{-}2130\text{ }^\circ\text{C}$). Четвертая β -форма при обычном давлении не имеет температурной области стабильного существования, т. е. является метастабильной (ниже $675\text{ }^\circ\text{C}$) и монотропной по отношению к γ -форме.

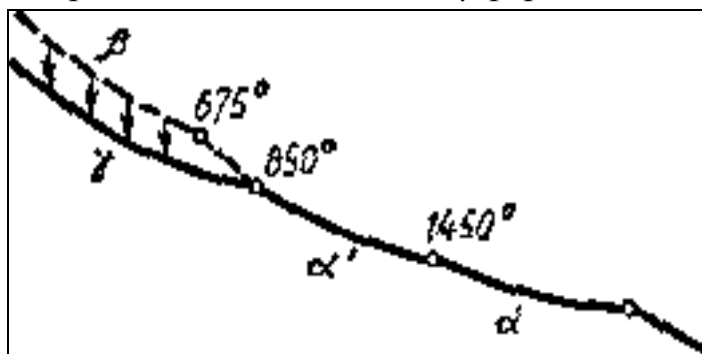
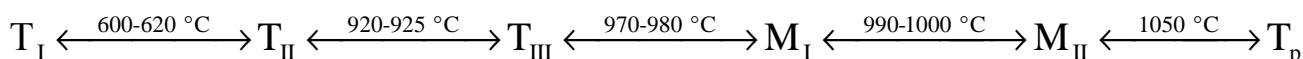


Рис. 39. Диаграмма состояния $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$
(по Г. Бредигу)

Характер полиморфных превращений в чистых препаратах $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ можно представить следующей образом, при охлаждении α' -форма сначала переходит в метастабильную β -форму, а последняя в устойчивую при низкой температуре γ -форму. Переход $\beta \rightarrow \gamma$ сопровождается значительным уменьшением плотности и увеличением удельного объема (на $\sim 13\%$), что приводит к саморассыпанию спеченных препаратов $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (предотвратить переход $\beta \rightarrow \gamma$ мож-

но, например, за счет кристаллохимической стабилизации). Дальнейшие исследования системы $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ позволили сделать вывод о более сложном характере полиморфизма $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, чем это следует из диаграммы Бредига.

Еще одним соединением в системе $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ является трехкальциевый силикат $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$. Это соединение имеет область стабильного существования от 1250 до 2070 °С. Ниже температуры 1250 °С оно не стабильно и разлагается в твердом состоянии на $\alpha'-2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ и CaO , а при 2070 °С плавится инконгруэнтно на жидкость состава: 73,6 % (масс.) CaO и 26,4 % (масс.) SiO_2 и кристаллы CaO . Трехкальциевый силикат имеет шесть мало отличающихся друг от друга по своей структуре полиморфных разновидностей, переходы между которыми относятся к полиморфным превращениям со смещением, связанным с изменениями во вторичной координационной сфере. До температуры 600 °С устойчива триклинная форма T_I которая при 600-620 °С и 920-925 °С переходит соответственно в формы T_{II} и T_{III} , являющиеся разновидностями, принадлежащими к той же триклинной системе. При 970-980 °С триклинная форма $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ переходит в моноклинную форму M_I , а при 990-1000 °С в другую разновидность моноклинной формы M_{II} и, наконец, при 1050 °С образуется тригональная (ромбоэдрическая) модификация (T_p), устойчивая вплоть до температуры инконгруэнтного плавления трехкальциевого силиката. Последовательность полиморфных превращений $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ можно изобразить схематически следующим образом:



В высококремнеземистых составах этой системы наблюдается фазовое разделение однородного расплава на две несмешивающиеся жидкости, причем при температуре 1698 °С в трехфазном инвариантном равновесии с кристобалитом находится жидкость, содержащая 0,6 % (масс.) CaO и 99,4 % (масс.) SiO_2 и жидкость, содержащая 28,0 % (масс.) CaO и 72,0 % (масс.) SiO_2 .

Значение системы $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ определяется тем, что существующие в ней соединения являются важной составной частью многих технических продуктов – цементов, доломитовых и других огнеупоров, некоторых видов керамики, шлаков черной металлургии и т. д. В частности, $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ в виде алита представляет собой главный минерал портландцемента (алит представляет собой твердый раствор в $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ небольшого количества примесных оксидов, прежде всего Al_2O_3 и MgO), в состав портландцемента входит также β -форма $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ в виде минерала белита и т. д.

Система $Al_2O_3 - SiO_2$

Система $Al_2O_3 - SiO_2$ впервые была детально изучена Н. Боуэном и Д. Грейгом, по данным которых в системе существует только одно бинарное соединение – *муллит*, состав которого соответствует формуле $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$. По Н. Боуэну и Д. Грейгу, муллит плавится инконгруэнтно при $1810^\circ C$, разлагаясь на корунд $\alpha-Al_2O_3$ и жидкость состава $\sim 45\%$ (масс.) SiO_2 и 55% (масс.) Al_2O_3 .

Более поздние исследования, проведенные советским учеными Н. А. Тороповым и Ф. Я. Галаховым, позволили внести существенные изменения в диаграмму состояния системы $Al_2O_3-SiO_2$. Прежде всего, было показано, что выделение корунда при плавлении муллита (т. е. его инконгруэнтное плавление) наблюдается только в тех случаях, когда не принимается мер против улетучивания кремнезема при высоких температурах из расплава муллитового состава. В условиях же, когда расплавы предохраняются от возможного частичного улетучивания кремнезема, муллит плавится не разлагаясь, т. е. характеризуется конгруэнтным плавлением. Кроме того, было обнаружено, что муллит образует с корундом твердые растворы и определена область их существования.

Диаграмма состояния системы $Al_2O_3 - SiO_2$ по Н. А. Торопову и Ф. Я. Галахову представлена на рис. 40.

Согласно этой диаграмме муллит плавится конгруэнтно при $1910^\circ C$ и образует две эвтектики: одну с SiO_2 при $1585^\circ C$ и вторую (в виде твердого раствора) с Al_2O_3 при $1850^\circ C$, соответствующую содержанию 79% (масс.) Al_2O_3 и 21% (масс.) SiO_2 . Область твердых растворов муллита с корундом простирается от состава муллита (3:2), соответствующего содержанию $71,8\%$ (масс.) Al_2O_3 и $28,2\%$ (масс.) SiO_2 , до предельного состава (2:1), соответствующего содержанию $\sim 78\%$ (масс.) Al_2O_3 и 22% (масс.) SiO_2 . Дальнейшие исследования П. П. Будникова, С. Г. Тресвятского и В. И. Кушаковского, а также С. Арамаки и Р. Роя подтвердили принципиальную правильность диаграммы состояния $Al_2O_3 - SiO_2$, предложенную Н. А. Тороповым и Ф. Я. Галаховым. Некоторые указывают также на возможность образования ограниченных твердых растворов между муллитом и SiO_2 .

Система $Al_2O_3-SiO_2$ имеет особенно большое значение для технологии производства различных алюмосиликатных огнеупоров и изделий тонкой керамики и интерпретации процессов, протекающих при их обжиге, а также для понимания явлений, происходящих при взаимодействии алюмосиликатных огнеупоров с различными агрессивными средами.

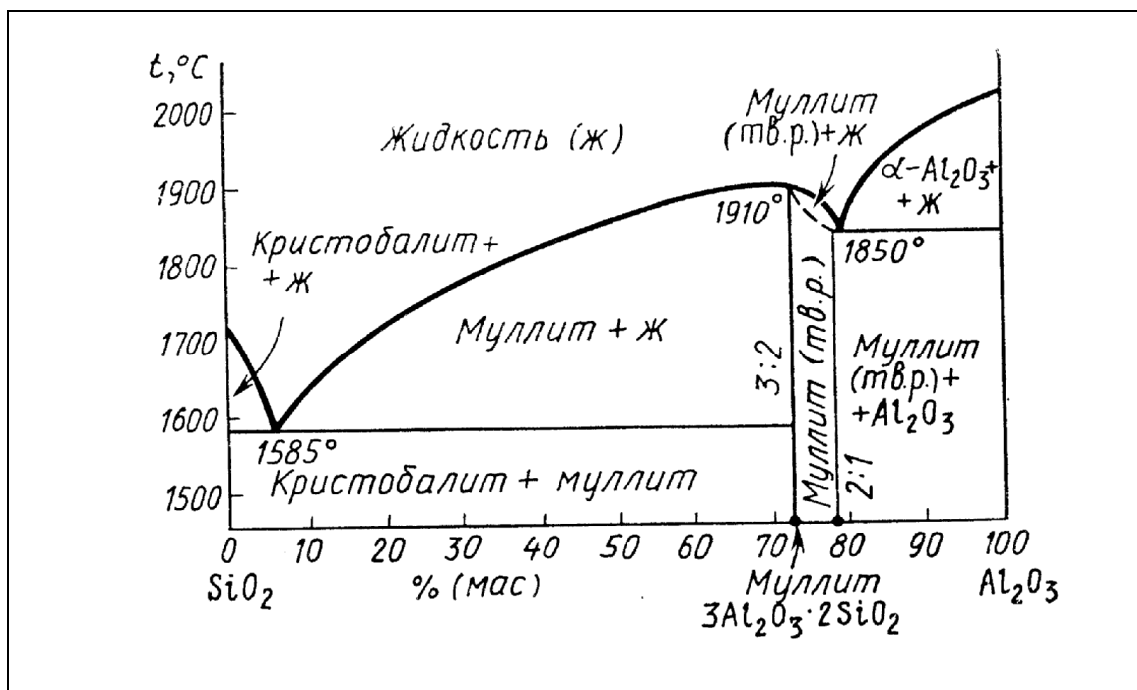


Рис. 40. Диаграмма состояния системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$
(по Н. А. Торопову и Ф. Я. Галахову)

Система $\text{MgO} - \text{SiO}_2$

Диаграмма состояния системы $\text{MgO} - \text{SiO}_2$, впервые детально изученная Н. Боуэном и О. Андерсеном, приведена на рис. 41.

В системе существуют два бинарных соединения: ортосиликат магния $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ и метасиликат магния $\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$. Ортосиликат магния (*форстерит*) – соединение, не имеющее полиморфных разновидностей, плавится конгруэнтно при 1890 °С (по другим данным при 1860 °С). В природе форстерит встречается главным образом в виде твердых растворов с ортосиликатом оксида железа (II) – фаялитом $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$, называемых оливинами, состав которых отвечает общей формуле $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$. Форстерит с фаялитом образуют непрерывный ряд твердых растворов, в которых форстерит является одним из конечных членов оливинного ряда твердых растворов.

Метасиликат магния плавится инконгруэнтно при 1557 °С, разлагаясь на жидкость состава 37,5 % (масс.) MgO и 62,5 % (масс.) SiO_2 и кристаллы $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$. В отличие от ортосиликата метасиликат магния имеет три полиморфные разновидности, называемые *энстатитом*, *клиноэнстатитом* и *протоэнстатитом*.

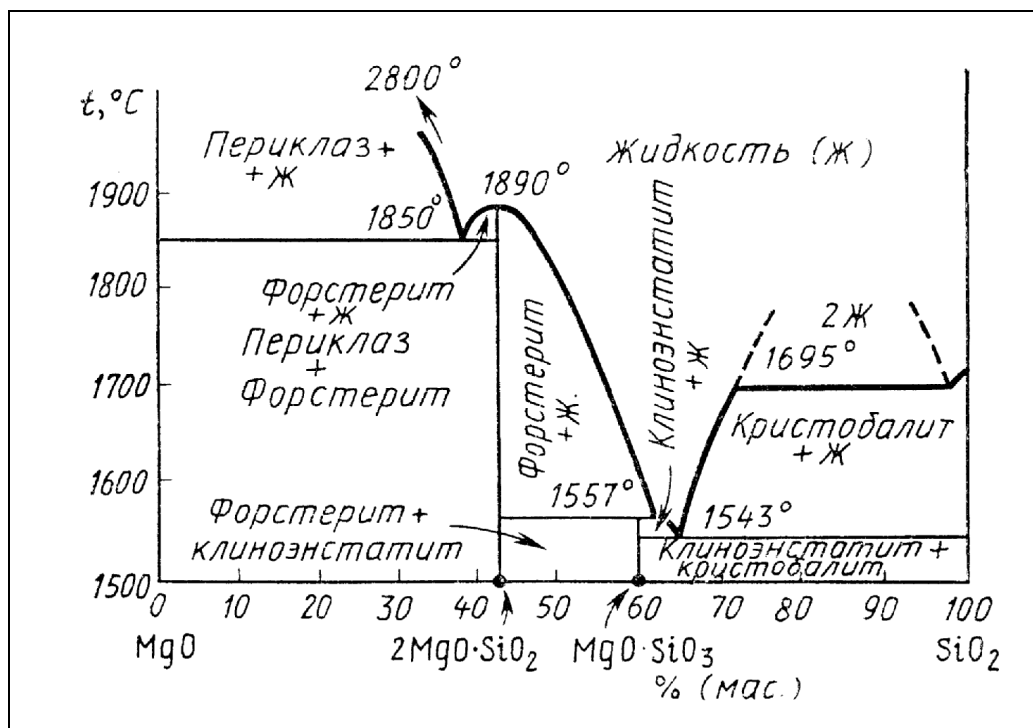


Рис. 41. Диаграмма состояния системы $MgO-SiO_2$

Относительно схемы полиморфных превращений, области устойчивости указанных форм и температуры их взаимного превращения существуют противоречивые данные.

По данным Д. Сарвера и Ф. Гуммеля, только энстатит и протоэнстатит имеют области устойчивого существования. При $1042\text{ }^\circ\text{C}$ энстатит, стабильный при низких температурах, переходит в высокотемпературный протоэнстатит. Клиноэнстатит по этим данным – метастабильная фаза, причем температура метастабильного превращения между клиноэнстатитом и протоэнстатитом составляет $865\text{ }^\circ\text{C}$. Эта схема до известной степени согласуется со схемой полиморфных превращений метасиликата магния, предложенной В. Фостером. По этой схеме энстатит рассматривается как низкотемпературная форма метасиликата магния, необратимо переходящая при $1260\text{ }^\circ\text{C}$ в протоэнстатит, а последний при охлаждении превращается не в энстатит, а в клиноэнстатит, который может при соответствующих условиях перейти в энстатит.

По другим данным схема полиморфизма метасиликата магния имеет иной характер. Некоторые вообще отрицают существование протоэнстатита как самостоятельной модификации, рассматривая его как энстатит или клиноэнстатит с дефектной несовершенной решеткой. Устойчивой при высоких температурах фазой считается при этом клиноэнстатит, а энстатит рассматривается как низкотемпературная форма, которая превращается в клиноэнстатит при $1260\text{ }^\circ\text{C}$. Пока что

вопрос о полиморфизме $\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$, на характер которого влияет очень много факторов, следует считать окончательно не решенным. На диаграмме состояния системы $\text{MgO}\text{--}\text{SiO}_2$, представленной на рис. 37, клиноэнстатит рассматривается как устойчивая высокотемпературная форма метасиликата магния.

В природе метасиликат магния встречается чаще всего в виде твердого раствора с $\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$, входящего в состав распространенных минералов группы пироксенов.

В высококремнеземистых составах системы $\text{MgO}\text{--}\text{SiO}_2$ наблюдается явление ликвации, причем при температуре $1695\text{ }^\circ\text{C}$ в равновесии с кристаллами кристобалита находятся две жидкости: одна, содержащая $0,8\%$ (масс.) MgO и $99,2\%$ (масс.) SiO_2 , и вторая, содержащая $31,0\%$ (масс.) MgO и $69,0\%$ (масс.) SiO_2 . Следует отметить высокую тугоплавкость составов в этой системе. Даже эвтектические составы имеют очень высокие температуры плавления, в частности, эвтектика между MgO и $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ ($850\text{ }^\circ\text{C}$), а эвтектика между $\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ и SiO_2 ($1543\text{ }^\circ\text{C}$).

Система $\text{MgO}\text{--}\text{SiO}_2$ имеет большое значение в керамике для технологии производства различных видов магнезиальных огнеупоров и магнезиальных керамических материалов, в частности оливиновой, форстеритовой, магнезитовой, стеатитовой керамики.

5.5. Трёхкомпонентные системы

5.5.1. Элементы строения диаграмм состояния трехкомпонентных систем

Элементы строения диаграмм состояния трехкомпонентных систем, показанные на рис. 42 и 43, включают в себя: *треугольник концентраций, изотермы, точки составов химических соединений, пограничные кривые, поля первичной кристаллизации, тройные точки, соединительные прямые, элементарные треугольники, бинодальные кривые, кривые полиморфных превращений.*

Треугольник концентраций. Основой трехкомпонентных диаграмм состояния является равносторонний треугольник концентраций (рис. 42, на сторонах которого откладывается концентрация компонентов, обычно в %). Вершины треугольника (*A*, *B* и *C*) соответствуют чистым компонентам, т. е. 100% содержанию того компонента, обозначение которого стоит у данного угла треугольника, а два других угла треугольника соответствуют нулевому содержанию этого компонента. Таким образом, отсчет содержания данного компо-

нента ведется по любой из двух сторон треугольника, образующих угол с обозначением этого компонента, в направлении от угла с его нулевым содержанием (это показано стрелками вдоль сторон треугольника на рис. 42).

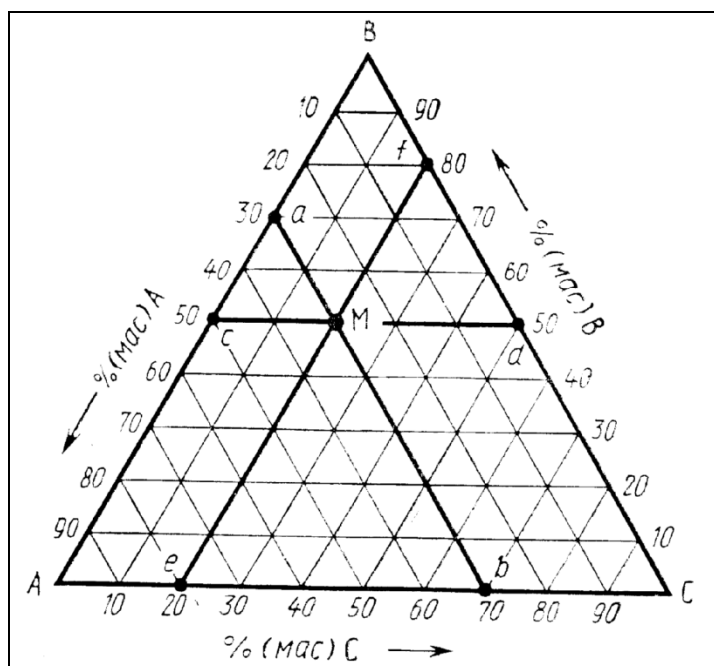


Рис. 42. Треугольник концентраций диаграммы состояния трехкомпонентной системы

Изотермы. Температура на плоскостной трехкомпонентной диаграмме изображается в виде линий равных температур – изотерм, расположенных обычно через 100°C , с обозначением температуры, соответствующей данной изотерме (например, на рис. 43 изотермы 1400 , 1500°C и т. д.).

Точки составов химических соединений. На диаграмму наносятся точки составов индивидуальных химических соединений, существующих в данной системе. Точки составов соединений, являющихся компонентами, образующими данную систему, находятся в углах треугольника концентраций (точки A , B и C , рис. 43), точки составов двойных (бинарных) соединений, образуемых двумя какими-либо компонентами системы, располагаются на сторонах треугольника концентраций (например, точки AB , AC , BC , рис. 43) и, наконец, точки составов тройных соединений, образуемых тремя компонентами системы, находятся внутри треугольника концентраций (например, точки ABC , $A_1B_1C_1$, рис. 43).

В трехкомпонентных системах, так же как и двухкомпонентных, различают химические соединения: 1) плавящиеся без разложения (конгруэнтно); 2) плавящиеся с разложением (инконгруэнтно) и 3) разлагающиеся при нагревании в твердом состоянии без образования расплава.

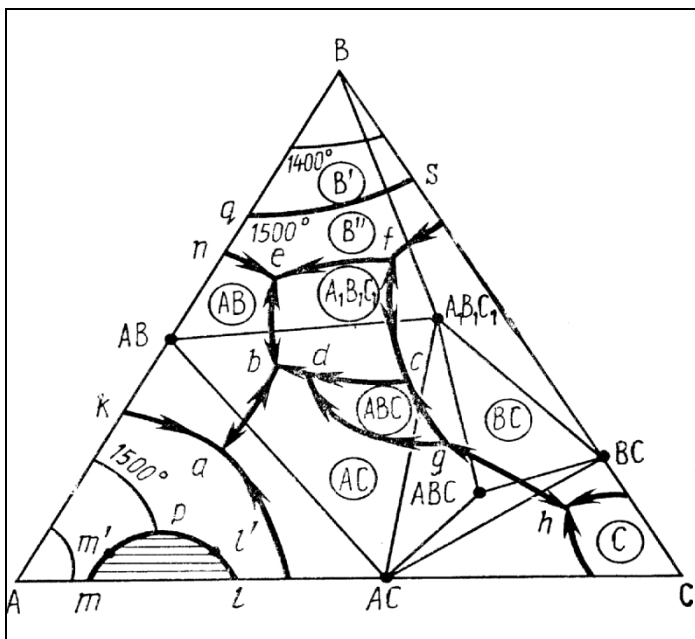


Рис. 43. Основные элементы строения диаграммы состояния трёхкомпонентной системы

Пограничные кривые и поля первичной кристаллизации. Все поле треугольника концентраций разделяется пограничными кривыми (например, ab , be , ef , dg и т. д., рис. 43) на ряд участков, называемых полями первичной кристаллизации (например, поля $k-n-e-b-a-k$, $b-e-f-c-d-b$, $d-c-g-d$ и т. д.).

Каждому химическому соединению в данной системе соответствует свое определенное поле первичной кристаллизации (на рисунках принадлежность полей первичной кристаллизации тем или иным соединениям обозначается взятой в кружок формулой этого соединения). После начала кристаллизации в пределах любого поля первичной кристаллизации в равновесии находятся две фазы – жидкость и кристаллы того соединения, которому принадлежит это поле (например, поле $d-g-d$ на рис. 43 является полем первичной кристаллизации соединения ABC и, следовательно, в этом поле в равновесии с жидкостью находятся кристаллы этого соединения), т. е. по правилу фаз система в пределах полей первичной кристаллизации дивариантна. Если кристаллизация не закончена, то все точки полей первичной кристаллизации показывают состав жидкой фазы (расплава), находящейся в равновесии с твердой фазой – кристаллами соединения, которому принадлежит это поле первичной кристаллизации (если кристаллизация закончена, то точки полей первичной кристаллизации характеризуют суммарный химический состав твердых фаз).

Расположение на диаграмме состояния точки состава данного соединения и его поля первичной кристаллизации определяет характер процесса, происходящего при нагревании этого соединения:

1) если точка состава двойного или тройного соединения лежит в собственном поле первичной кристаллизации, то это соединение плавится без разложения, т. е. конгруэнтно (например, соединения AC и ABC , рис. 44, а);

2) если точка состава двойного соединения лежит вне поля его первичной кристаллизации, а поле примыкает к стороне треугольника, на которой лежит точка состава этого соединения, то оно плавится с разложением, т. е. инконгруэнтно (например, соединение AC , рис. 44, б);

3) если точка состава двойного соединения лежит вне поля его первичной кристаллизации, а последнее расположено внутри треугольника концентраций, не примыкая к стороне треугольника, на которой лежит точка состава этого двойного соединения, то оно при нагревании разлагается в твердом состоянии (например, соединение BC , рис. 44, в);

4) если точка состава тройного соединения лежит вне поля его первичной кристаллизации, то это соединение плавится с разложением, т. е. инконгруэнтно (например, соединение ABC , рис. 44, в).

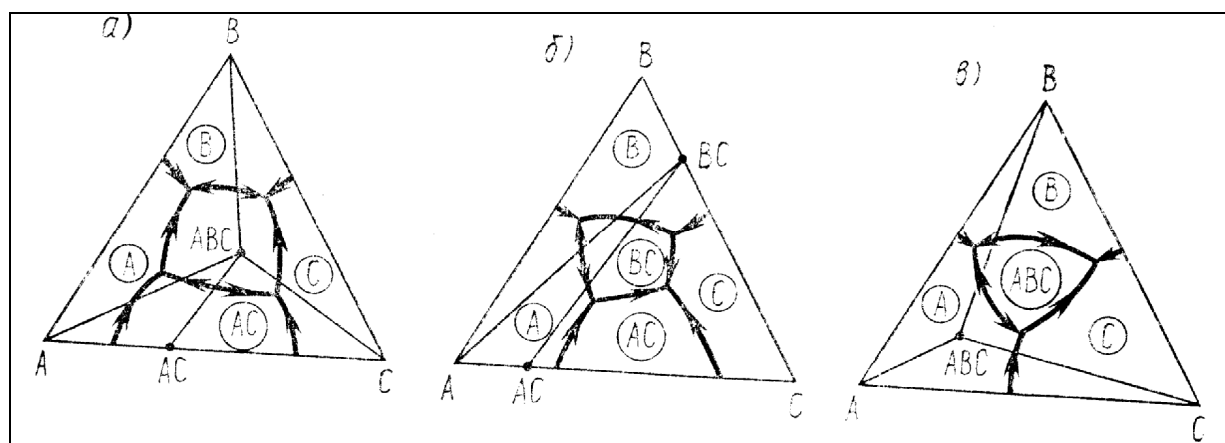


Рис. 44. Взаимное расположение точек составов и полей первичной кристаллизации для соединений:
 а) плавящихся конгруэнтно; б, в) плавящихся инконгруэнтно;
 б) разлагающихся в твердом состоянии

На пограничных кривых, каждая из которых разделяет два поля первичной кристаллизации, в равновесии находятся три фазы — жидкость и кристаллы двух соединений, поля которых разделяет эта кривая (например, на пограничной кривой ab на рис. 43 в равновесии с жидкостью находятся кристаллы соединений AB и AC), т. е. система по правилу фаз в данном случае является моновариантной. Все точки пограничных кривых в процессе кристаллизации показывают состав жидкой фазы, находящейся в равновесии с кристаллами со-

ответствующих соединений. На пограничных кривых стрелками обычно указывается направление падения температуры. В зависимости от характера процесса, происходящего в системе при изменении температуры вдоль пограничных кривых, они разделяются на конгруэнтные и инконгруэнтные. На конгруэнтных пограничных кривых происходит физический процесс кристаллизации (при понижении температуры) или плавления (при повышении температуры). Инконгруэнтные кривые в отличие от конгруэнтных являются кривыми, на которых происходит химическая реакция, сопровождающаяся исчезновением одних и появлением других фаз в системе. Конгруэнтные и инконгруэнтные пограничные кривые отличаются также тем, что путь кристаллизации с первых никогда не сходит, а со вторых может (хотя и не обязательно) сойти, покинув инконгруэнтную кривую.

Тройные точки. Три сходящиеся пограничные кривые на диаграммах состояния образуют так называемые тройные точки (например, точки b , e , f и т. д. на рис. 43), в которых, если кристаллизация не закончена, в равновесии находятся четыре фазы: жидкость состава этой точки и три кристаллических соединения, поля первичной кристаллизации которых сходятся в этой точке (например, в тройной точке b на рис. 43 в равновесии с жидкой фазой находятся кристаллы соединений AB , AC и $A_1B_1C_1$). По правилу фаз система, параметры которой соответствуют этой точке, является инвариантной, т. е. не имеет степеней свободы.

В зависимости от направления падения температуры на пограничных кривых тройные точки разделяются на точки эвтектики, точки двойного подъема и точки двойного опускания. Точка эвтектики является точкой, образованной тремя пограничными кривыми с падающей по всем трем кривым к этой точке температурой (рис. 44, а), точка двойного подъема образуется тремя пограничными кривыми, по двум из которых температура падает к точке, а по одной — от точки (рис. 44, б), точка двойного опускания образуется, когда по одной пограничной кривой температура падает к точке, а по двум другим пограничным кривым — от точки (рис. 44, в). Например, на рис. 43 точками эвтектики являются тройные точки a , e , h и др., точками двойного подъема — c , d , точкой двойного опускания — q .

Тройные точки отличаются по характеру процессов, происходящих при постоянной температуре (система инвариантна) в системе, когда состав жидкой фазы соответствует этой точке. В точке эвтектики при отводе теплоты происходит физический процесс кристаллизации твердых фаз (соединений), точки же двойного подъема и опускания являются точками химической реакции, сопро-

вождающейся исчезновением старых и появлением новых фаз. Кроме того, в отличие от точки эвтектики, где кристаллизация всегда заканчивается, в точках двойного подъема и опускания в зависимости от исходного состава кристаллизация может закончиться, но может и продолжиться дальше.

Соединительные прямые и элементарные треугольники. Прямые линии на трехкомпонентных диаграммах состояния, соединяющие точки составов индивидуальных химических соединений, имеющих смежные поля первичной кристаллизации, называются *соединительными прямыми* (например, прямые $AB-A_1B_1C_1$, $AB-AC$, $ABC-A_1B_1C_1$, и т. д. на рис. 43). Следует отметить, что между точками составов соединительные прямые можно проводить только между точками составов соединений со смежными полями первичной кристаллизации, т. е. поля кристаллизации которых соприкасаются по какой-либо пограничной кривой. Например, на диаграмме рис. 43 проводить соединительную линию между точками составов соединений AB и BC нельзя, ибо поля их первичной кристаллизации не являются смежными. Необходимо также иметь в виду, что каждой пограничной кривой на диаграмме состояния соответствует своя соединительная прямая, соединяющая составы кристаллических фаз (соединений), которые находятся в равновесии вдоль этой пограничной кривой, и, наоборот, каждой соединительной прямой соответствует своя пограничная кривая. Например, на рис. 43 пограничной кривой ab соответствует соединительная прямая $AB-AC$, пограничной кривой dc – соединительная прямая $A_1B_1C_1-ABC$ и т. д. Соединительные прямые являются важным элементом строения трехкомпонентных диаграмм состояния. В частности, определение количественного содержания твердых фаз, находящихся в равновесии вдоль данной пограничной кривой с применением правила рычага производится с помощью именно соединительных прямых. При этом следует помнить, что при расчетах все графические построения на диаграммах надо относить только к соединительной прямой, соответствующей данной пограничной кривой.

Соединительные прямые разбивают все поле треугольника концентраций на элементарные треугольники, образуемые тремя соединительными прямыми (например, треугольник $AB-B-A_1B_1C_1$, $AC-ABC-BC$, $AB-A_1B_1C_1-AC$ и т. д., рис. 43). Элементарными являются только те треугольники, которые не содержат внутри себя других соединительных прямых и, следовательно, других треугольников. Элементарные треугольники позволяют определять конечные фазы (соединения) кристаллизации, выделяющиеся из трехкомпонентного расплава любого состава, и на основании этого — конечную точку (температуру) кристаллизации.

Бимодальные кривые. Если в одной из частных двойных систем (например, А–С, рис. 43), составляющих трехкомпонентную систему, имеется область ликвации, то она сохраняется и в тройной системе в виде примыкающей к соответствующей стороне (АС) треугольника концентраций области, ограниченной линией (*trpl*), которая, как и в двухкомпонентных системах, называется *бинодальной кривой*. Точки ветвей этой кривой (*pt* и *pl*) показывают составы двух образующихся при расслоении жидких фаз, находящихся в равновесии при данной температуре. Составы этих фаз определяются экспериментально и точки этих составов соединяются прямыми – *коннодами* (например, *tl'*), концы которых лежат на ветвях бинодальной кривой. Таким образом, например, жидкая фаза состава *t'* находится в равновесии с другой несмешивающейся с ней жидкой фазой состава *l'*.

Кривые полиморфных превращений. Кривые полиморфных превращений, происходящих в равновесных условиях при постоянной температуре, совпадают с изотермой, соответствующей температуре полиморфного превращения. Например (см. рис. 43), если компонент В имеет две полиморфные модификации (*B'* и *B''*) с температурой превращения 1500°С, то кривая полиморфного превращения будет совпадать на трехкомпонентной диаграмме состояния с линией изотермы *qs*, соответствующей 1500 °С.

5.5.2. Правила работы с диаграммами состояния трехкомпонентных систем

Как уже отмечалось, диаграммы состояния позволяют, прежде всего, определять путь кристаллизации и путь плавления, причем для одного и того же состава графически эти пути идентичны, но противоположны по направлению и последовательности фазовых превращений. Поэтому при построении пути плавления на трехкомпонентных диаграммах состояния часто бывает целесообразным определить путь кристаллизации соответствующего состава до его полного затвердевания в конечной точке кристаллизации, а затем, начиная от этой точки, проделать тот же самый путь в обратном направлении, имея в виду, что происходящие в равновесных условиях фазовые превращения при охлаждении (путь кристаллизации) противоположны по своему характеру превращениям, происходящим при нагревании (путь плавления). Например, если при охлаждении происходит кристаллизация какого-либо соединения, то при нагревании происходит плавление его кристаллов. Если при охлаждении происходит выделение каких-либо кристаллов за счет взаимодействия между расплавом и ранее выпавшей

твердой фазой, то при нагревании, наоборот, происходит разложение этих кристаллов и т. д.

Ниже рассматриваются правила работы с трехкомпонентными диаграммами состояния на отдельных типах этих диаграмм в их общем выражении. Указанные правила рассматриваются в той последовательности, которой обычно следует придерживаться при определении путей фазовых изменений.

Определение содержания компонентов по треугольнику концентраций

Для определения содержания какого-либо компонента, например A (рис. 42), в трехкомпонентном расплаве (или суммарного содержания компонентов в твердых фазах), отвечающем данной фигуративной точке M , через эту точку необходимо провести прямую ab , параллельную противоположной (по отношению к вершине треугольника со 100 %-ным содержанием этого компонента, т. е. A) стороне BC треугольника концентраций. Эта прямая отсекает на двух других сторонах AB и AC треугольника равные отрезки (aB и bC), которые и характеризуют содержание компонента A (в данном случае 30 % масс.).

Точно так же для определения содержания компонентов B и C проводятся соответствующие прямые, параллельные сторонам AC (прямая cd) и AB (прямая ef), содержание компонентов B и C определится соответственно отрезками cA (или dC) и eA (или fB) (в данном случае 50 % масс. B и 20 % масс. C).

Из рис. 42 легко убедиться, что определение содержания компонентов можно произвести проще на какой-либо одной стороне треугольника концентраций. Для этого из данной точки M к какой-либо одной стороне треугольника, например AC , проводятся отрезки Me и Mb , параллельные двум другим сторонам треугольника, в результате чего первая сторона AC разобьется на три отрезка, соответствующих содержанию всех трех компонентов: содержание A определит отрезок bC (30 % масс.), C – отрезок eA (20 % масс.) и B – отрезок be (50 % масс.).

Определение температуры начала кристаллизации расплава (или температуры конца плавления твердой смеси)

Температурой начала кристаллизации расплава (или конца плавления твердой смеси) будет температура, соответствующая той изотерме, на которую попадает точка состава этого расплава.

На рис. 45 представлен тип трехкомпонентной диаграммы состояния системы с эвтектикой без двойных или тройных химических соединений и твердых растворов. Температурой начала кристаллизации состава a будет температура

1400 °С, поскольку точка *a* находится на изотерме с этой температурой (при этой же температуре закончится полное расплавление твердой смеси этого состава).

Если точка состава попадает между двумя изотермами, то, принимая условно, что температура между ними изменяется по линейной зависимости (что строго говоря не всегда правильно), интерполяцией находят температуру, соответствующую данной точке состава.

Определение состава первично кристаллизующейся из расплава твердой фазы

Первично выпадающей при кристаллизации фазой будут кристаллы того соединения, в поле первичной кристаллизации которого лежит точка состава исходного расплава.

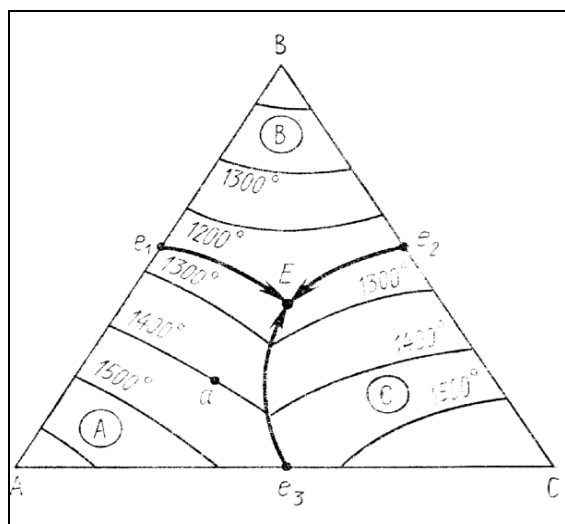


Рис. 45. Тип диаграммы состояния трёхкомпонентной системы с эвтектикой (без двойных и тройных химических соединений и твёрдых растворов)

На рис. 46, а изображен тип трехкомпонентной диаграммы состояния с бинарным химическим соединением *AC*, плавящимся конгруэнтно. Из расплава состава *a₁* первыми при соответствующей температуре (в данном случае 1300 °С) будут выпадать кристаллы соединения *AC*, поскольку точка этого состава лежит в поле первичной кристаллизации этого соединения.

Если точка состава исходного расплава (например, *a₂*) попадает на конгруэнтную пограничную кривую (например, *E₁e₃*), то при соответствующей температуре (1400 °С) одновременно начнется кристаллизация двух соединений *A* и *AC*, поля первичной кристаллизации которых разделяет эта кривая. Если точка состава исходного расплава попадает на инконгруэнтную пограничную кривую (рис. 46, б), то путь кристаллизации с нее сразу же сойдет и начнут выпадать кристаллы одного соединения, в поле которого после этого попадает точка состава жидкой фазы.

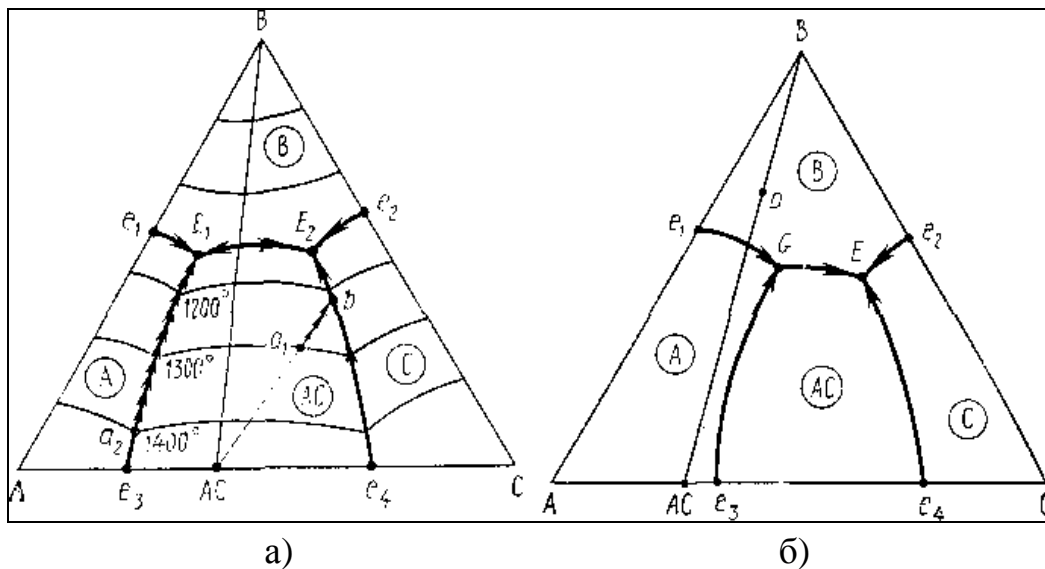


Рис. 46. Тип диаграммы состояния трехкомпонентной системы с двойным (бинарным) химическим соединением AC:
 а) плавящимся конгруэнтно; б) плавящимся инконгруэнтно

Определение конечных фаз и конечной точки кристаллизации на диаграммах состояния

При заданном составе исходного расплава диаграмма состояния позволяет даже без построения пути кристаллизации определить состав конечных кристаллических фаз после завершения кристаллизации расплава. По конечным фазам можно определить на диаграмме конечную точку кристаллизации, которая характеризует температуру, при которой заканчивается кристаллизация, и состав жидкой фазы в последний момент кристаллизации. При работе с диаграммами состояния это рекомендуется делать до построения пути кристаллизации, что позволяет ограничить этот путь начальной (она задается) и конечной точками и тем самым избежать ошибок при определении последовательности фазовых изменений. Составов конечных кристаллических фаз после завершения кристаллизации трехкомпонентного расплава определяется по *правилу элементарного треугольника*.

Конечными продуктами кристаллизации являются те три соединения, точки составов которых лежат в вершинах элементарного треугольника, внутри которого находится точка состава исходного расплава. Конечной же точкой кристаллизации трехкомпонентного расплава является та тройная точка, в которой сходятся поля первичной кристаллизации конечных фаз кристаллизации.

Например, диаграмма трехкомпонентной системы с бинарным соединением AC, плавящимся инконгруэнтно (рис. 46, б), содержит два элементарных треугольника A–B–AC и AC–B–C. Для всех трехкомпонентных расплавов, точки со-

ставов которых попадают в элементарный треугольник $A-B-AC$, конечными фазами кристаллизации в соответствии с изложенным правилом будут соединения A , B и AC , образующие этот элементарный треугольник, а конечной точкой кристаллизации – точка двойного опускания G , в которой сходятся поля первичной кристаллизации этих соединений. Точно так же все расплавы, точки составов которых попадают в элементарный треугольник $AC-B-C$, заканчивают кристаллизоваться в эвтектике E с выделением соединений AC , B и C в качестве конечных фаз кристаллизации.

Следует указать, что при работе с диаграммами состояния могут встречаться так называемые частные случаи, при которых некоторые общие правила не всегда применимы. Это, например, относится к определению конечных фаз кристаллизации, когда точка исходного расплава попадает на соединительную прямую или точно соответствует точке состава какого-либо соединения в данной системе. Если точка исходного состава попадает на соединительную прямую (например, точка a , рис. 46, б), то конечными фазами кристаллизации будут те два соединения (B и AC), точки составов которых соединяет эта соединительная прямая (в подобных случаях исходный состав следует рассматривать как принадлежащий частной двухкомпонентной системе, образованной этими соединениями). Если же точка состава исходного расплава точно соответствует составу какого-либо соединения, то конечным продуктом кристаллизации будет одна фаза — кристаллы этого соединения.

*Определение первичного пути изменения состава жидкой фазы
после начала кристаллизации*

При кристаллизации из расплава одной твердой фазы состав жидкой фазы (расплава) изменяется (т. е. путь кристаллизации проходит) от точки состава исходного расплава по продолжению прямой, проведенной через точку состава кристаллизующегося соединения и точку состава исходного расплава, в сторону понижения температуры.

Для исходного расплава a_1 (см. рис. 46, а) состав жидкой фазы при кристаллизации соединения AC изменяется (т. е. путь кристаллизации проходит) по продолжению прямой $AC-a_1$, соединяющей точки AC и a_1 , т. е. по прямой a_1b в сторону, показанную стрелками. Если точка состава исходного расплава (например, a_2) попадает на конгруэнтную пограничную кривую, то изменение состава жидкой фазы (путь кристаллизации) при одновременной кристаллизации двух твердых фаз (в данном случае A и AC) будет происходить в сторону понижения температуры по этой кривой. Если же точка состава исходного расплава попадает на инконгруэнтную пограничную кривую, то путь кристаллизации с нее сойдет и

в этом случае действует описанное выше правило определения первичного пути изменения состава жидкой фазы, т. е. путь кристаллизации проходит по продолжению прямой, соединяющей точку состава кристаллизующейся фазы и точку состава исходного расплава.

Определение пути кристаллизации при полиморфных превращениях

Путь кристаллизации при наличии в системе полиморфных превращений не изменяет своего направления и определяется общими правилами. При пересечении изотермы, соответствующей температуре полиморфного превращения, происходит переход (при постоянной температуре) одной полиморфной модификации кристаллического вещества в другую. На рис. 47 представлен тип трехкомпонентной диаграммы состояния с тройным химическим соединением (ABC), плавящимся конгруэнтно (на ней же изображены случаи полиморфных превращений и ликвации). Компонент B в системе $A-B-C$ имеет три полиморфные формы, обозначенные B' , B'' и B''' . При охлаждении расплава состава a_1 сначала будут выпадать кристаллы модификации B' , при температуре t_1 , соответствующей температуре полиморфного превращения $B' \rightleftharpoons B''$, эти кристаллы перейдут в модификацию B'' , между температурами t_1 и t_2 из расплава будут выделяться кристаллы модификации B'' , которые при температуре t_2 перейдут в модификацию B''' .

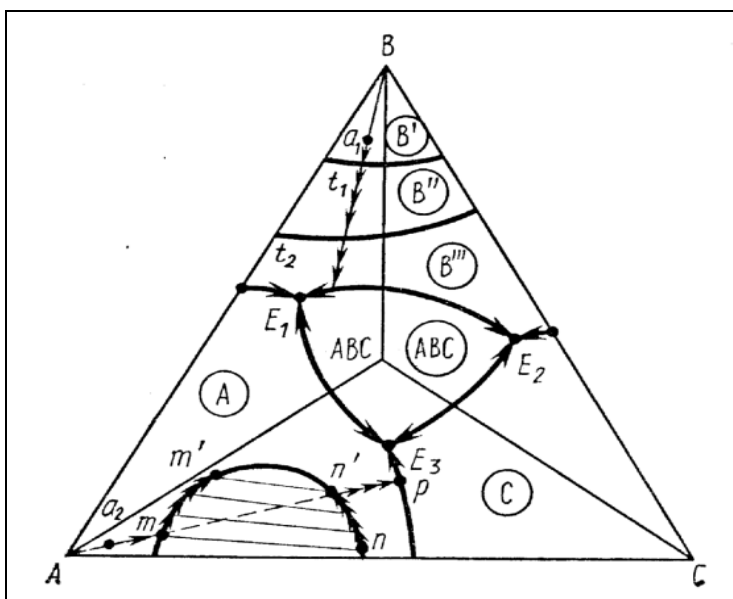


Рис. 47. Тип диаграммы состояния трёхкомпонентной системы с тройным химическим соединением ABC , плавящимся конгруэнтно, и ликвацией

Определение пути кристаллизации при ликвации

Определение пути кристаллизации при ликвации рассмотрим на примере расплава состава a_2 (рис. 47). Кристаллизация этого расплава начинается с выделения кристаллов A , состав жидкой фазы при этом изменяется по продолжению

прямой Aa_2 . Как только точка состава жидкой фазы дойдет до левой ветви бимодальной кривой (точка m), однородный расплав расслаивается на две несмешивающиеся жидкости, состав первой из которых будет соответствовать точке m , а состав второй — точке n , т. е. точке противоположного конца проходящей через точку m конноды, лежащей на правой ветви бимодальной кривой. При дальнейшей кристаллизации компонента A состав первой жидкости будет изменяться по левой ветви бимодальной кривой от точки m в направлении точки m' , а второй жидкости — по правой ветви от точки n к точке n' . Когда состав второй жидкости достигнет точки n' (она находится как точка пересечения правой ветви бимодальной кривой с продолжением прямой Aa_2), равновесная с ней первая жидкость, состав которой укажет противоположный конец конноды (точка m') исчезнет, полностью, закристаллизовавшись, т. е. ликвидация прекратится. В дальнейшем путь кристаллизации оставшейся одной жидкости пойдет в соответствии с общим правилом определения первичного пути кристаллизации по прямой $n'p$.

Определение характера пограничных кривых

Для определения характера пограничной кривой (конгруэнтная или инконгруэнтная) на каком-либо ее участке необходимо в точках, ограничивающих этот участок, провести касательные в этой кривой. Если эти касательные пересекают соответствующую соединительную прямую, соединяющую точки состава твердых фаз, находящихся в равновесии вдоль этой пограничной кривой, то она будет на данном участке конгруэнтной, а если не пересекает — инконгруэнтной.

Следует отметить, что одна и та же пограничная кривая на разных участках может иметь разный характер.

На рис. 48 представлен тип трехкомпонентной диаграммы состояния с бинарным химическим соединением (AC), разлагающимся при нагревании в твердом состоянии, на котором иллюстрируется правило определения характера пограничных кривых. Пограничная кривая GE_1 , вдоль которой в равновесии наводятся соединения A и AC , на участке E_1n будет иметь конгруэнтный характер, поскольку все касательные, проведенные к кривой из любой точки этого участка, пересекают соответствующую этой кривой соединительную прямую $A-AC$ (совпадающую в данном случае с участком стороны треугольника концентраций). На участке же nG пограничная кривая будет инконгруэнтной, поскольку касательные, проведенные к точкам этого участка, не будут пересекать соответствующую соединительную прямую $A-AC$.

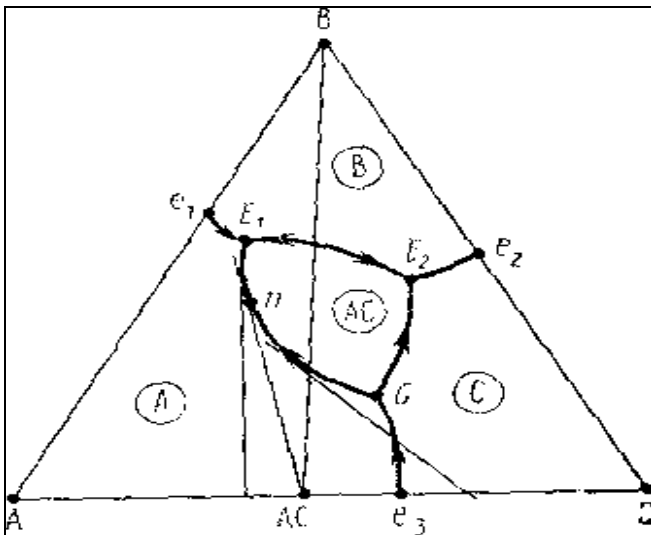


Рис. 48. Диаграмма состояния трехкомпонентной системы с двойным химическим соединением AC, разлагающимся при нагревании в твердом состоянии

На рис. 48 видно, что точку n на пограничной кривой, разделяющую ее конгруэнтный и инконгруэнтный участки, можно найти, проведя к пограничной кривой касательную ($AC-n$) из конца соответствующей соединительной прямой, т.е. из точки AC , отвечающей составу одного из соединений, образующих данную соединительную прямую.

Определение характера процесса, происходящего при изменении температуры вдоль пограничных кривых

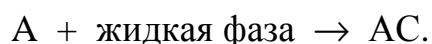
Как уже отмечалось, при движении фигуративной точки по конгруэнтной пограничной кривой при охлаждении расплава происходит физический процесс совместной кристаллизации двух фаз: кристаллов соединений, поля первичной кристаллизации которых разделяет эта пограничная кривая; при нагревании, наоборот, происходит одновременное плавление указанных соединений. Например (см. рис. 48), при понижении температуры на конгруэнтном участке E_1n пограничной кривой E_1G происходит совместная кристаллизация соединений A и AC , а при повышении температуры – плавление этих соединений.

На инконгруэнтных пограничных кривых при охлаждении расплава происходит химическая реакция взаимодействия жидкой фазы (ее состав определяют точки этой кривой) с одной из двух кристаллических фаз, поля первичной кристаллизации которых разделяет эта кривая, а именно, с ранее выпавшими кристаллами того соединения, точка состава которого лежит дальше от касательных, проведенных к этой кривой.

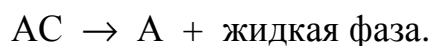
В результате этой реакции кристаллы реагирующего соединения полностью или частично исчезают, растворяясь в жидкости, а второе соединение, которое находится в равновесии вдоль этой пограничной кривой и точка состава которого

находится ближе к указанным касательным, кристаллизуется из расплава. При нагревании процесс идет в обратном направлении.

Например (см. рис. 48), на инконгруэнтном участке nG пограничной кривой E_1G , на которой в равновесии с жидкой фазой находятся соединения A и AC , при охлаждении расплава происходит реакция взаимодействия с жидкой фазой соединения A (его точка состава лежит дальше от касательных, проведенных к этому участку кривой, по сравнению с точкой состава второго соединения AC). В результате этой реакции кристаллы соединения A полностью или частично исчезают, а кристаллы второго соединения AC выделяются из расплава. Указанную реакцию можно схематически изобразить следующим образом:



При повышении температуры реакция пойдет в обратном направлении, т.е. кристаллы соединения AC будут разлагаться на жидкость и кристаллы A :



*Определение направления падения температуры на пограничных кривых
(правило температурного максимума)*

Температура на пограничной кривой всегда падает от точки пересечения этой пограничной кривой или ее продолжения с соответствующей этой пограничной кривой соединительной прямой или ее продолжением (эта точка на пограничной кривой является точкой температурного максимума).

На рис. 49 приведены возможные случаи взаимного расположения пограничной кривой mn и соответствующей ей соединительной прямой $A-B$: если пограничная кривая и соединительная прямая непосредственно пересекаются друг с другом (случай а), то температура падает в обе стороны от точки их пересечения s в направлениях, указанных стрелками; если же пограничная кривая и соединительная линии непосредственно не пересекаются, то, продолжив соединительную прямую до пограничной кривой (случай б), или пограничную кривую до соединительной прямой (случай в), или оба указанных элемента строения (случай г), находят точку s , от которой по пограничной кривой будет падать температура, причем в последних двух случаях температура падает на всем протяжении пограничной кривой в одну сторону.

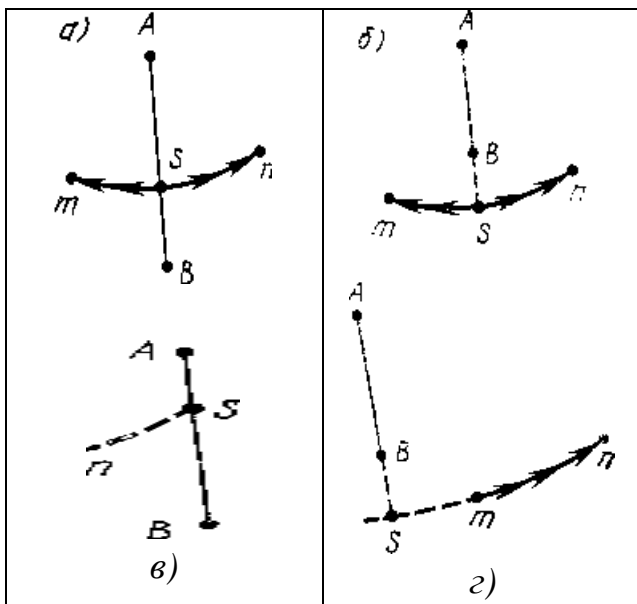


Рис. 49. Возможные случаи взаимного расположения пограничной кривой m и соответствующей ей соединительной прямой AB

Определение точки, в которой путь кристаллизации покидает инконгруэнтную пограничную кривую

(точки окончания химической реакции на инконгруэнтной кривой)

Как уже указывалось, на инконгруэнтной пограничной кривой происходит химическая реакция, в результате которой одна из твердых фаз взаимодействует с расплавом и частично или полностью исчезает. Если реагирующая твердая фаза не полностью расходуется на реакцию, то это значит, что последняя происходит на всем протяжении пограничной кривой и путь кристаллизации с нее не сойдет; если же реагирующая твердая фаза полностью вступает в реакцию и исчезает, то это значит, что в какой-то точке пограничной кривой (соответствующей составу жидкой фазы в момент исчезновения реагирующей твердой фазы) путь кристаллизации ее покинет. Это следует из того, что на любой пограничной кривой в равновесии находятся две твердые фазы и, если одна из них исчезает, фигуративная точка не может больше оставаться на этой кривой.

Чтобы определить, сойдет ли путь кристаллизации с инконгруэнтной пограничной кривой, а если сойдет, то в какой ее точке необходимо соединить прямой линией точку состава исходного расплава с точкой состава того соединения, которое выделяется в результате реакции, и продолжить эту прямую в направлении указанной пограничной прямой. Если эта прямая не пересекает пограничную кривую, путь кристаллизации с нее не сойдет и будет продолжаться до ближайшей тройной точки. Если же эта прямая пересекает пограничную кривую, то в точке пересечения путь кристаллизации покинет пограничную кривую и пойдет по продолжению указанной прямой, пересекая поле первичной кристалли-

зации соединении, выделяющегося в результате реакции на этой пограничной кривой.

Например, для исходного расплава состава a_1 (рис. 50) на трехкомпонентной диаграмме состояния с тройным химическим соединением, плавящимся инконгруэнтно, путь кристаллизации, который можно условно изобразить следующей схемой: $a_1 \rightarrow f \rightarrow G_1 \rightarrow d \rightarrow E$, не сойдет с инконгруэнтной кривой G_1G_2 , поскольку продолжение прямой $ABC-a_1$, соединяющей точку состава исходного расплава a_1 и точку состава соединения ABC , кристаллизующегося в результате реакции: $A + \text{жидкая фаза} \rightarrow ABC$, не пересекает указанную кривую. Для другого исходного расплава состава точки a_2 путь кристаллизации, который условно можно изобразить схемой: $a_2 \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow d \rightarrow E$, сойдет с пограничной кривой G_1G_2 в точке c , поскольку в этой точке продолжение прямой $ABC-a_2$ пересекает эту пограничную кривую, и пойдет по продолжению ей этой прямой, пересекая поле первичной кристаллизации соединения ABC .

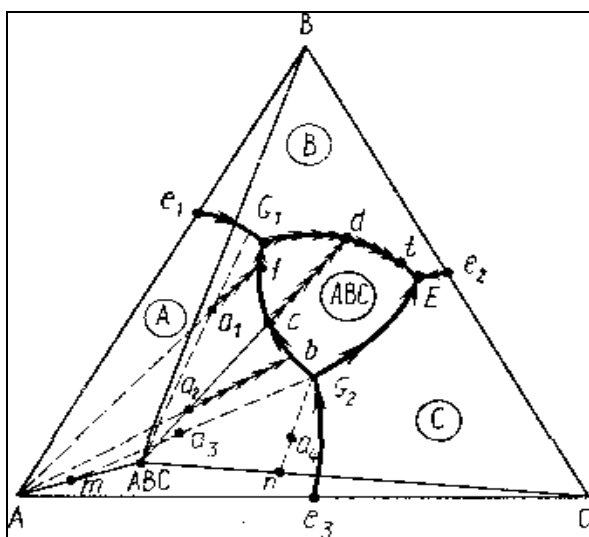


Рис. 50. Тип диаграммы состояния трехкомпонентной системы с тройным химическим соединением ABC , плавящимся инконгруэнтно

Определение характера процесса, происходящего в точке эвтектики

В точке эвтектики при отнятии от системы теплоты при постоянной температуре (система инвариантна), отвечающей этой точке, происходит физический процесс одновременной кристаллизации из жидкой фазы состава этой точки трех соединений, поля первичной кристаллизации которых сходятся в этой точке.

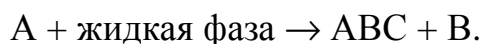
При нагревании, наоборот, происходит одновременное плавление указанных соединений. Например, в точке эвтектики E (см. рис. 50) при охлаждении происходит совместная кристаллизация соединений ABC , B и C , поля первичной кристаллизации которых сходятся в этой точке, а при нагревании кристаллы указанных соединений переходят в расплав.

Определение характера процесса, происходящего в точке двойного подъема

В точке двойного подъема при отнятии теплоты при постоянной температуре (система инвариантна), отвечающей этой точке, происходит химическая реакция взаимодействия жидкой фазы состава этой точки с одним из трех находящихся в равновесии с расплавом в этой точке кристаллических соединений. В результате этой реакции реагирующее соединение полностью или частично исчезает, а два других соединения кристаллизуются из расплава. С жидкостью взаимодействует то соединение, от поля первичной кристаллизации которого отходит единственная пограничная кривая с падающей от точки двойного подъема температурой, а два других соединения, находящихся в равновесии с жидкостью вдоль указанной пограничной кривой, кристаллизуются из расплава.

При нагревании процесс идет в обратном направлении.

Например, в точке двойного подъема G_1 (см. рис. 50) в равновесии с жидкостью находятся кристаллы соединений A , B и ABC . Единственная пограничная кривая с падающей от точки температурой (кривая G_1E) отходит от поля первичной кристаллизации соединения A , поэтому при охлаждении именно это соединение будет взаимодействовать с расплавом состава точки G_1 и полностью или частично исчезать, а кристаллы двух других соединений B и ABC будут выпадать из расплава. Схематически указанную реакцию можно изобразить следующим образом:



При нагревании процесс будет происходить в обратном направлении, т. е. кристаллы соединений ABC и B будут при постоянной температуре растворяться в жидкости и полностью или частично исчезать, а соединение A будет выкристаллизовываться из расплава.

Следует отметить, что поскольку точка двойного подъема (как и все другие тройные точки в трехкомпонентных диаграммах состояния) является инвариантной, все процессы в системе происходят в ней при постоянной температуре и система не может перейти в другое состояние до тех пор, пока в результате указанной реакции не исчезнет минимум хотя бы одна фаза (могут одновременно исчезать две фазы). При этом в процессе охлаждения возможны следующие варианты: 1) исчезает одна жидкая фаза, при этом кристаллизация в точке двойного подъема закончится и конечными продуктами будут три кристаллические фазы, поля первичной кристаллизации которых сходятся в этой точке; 2) исчезает одна кристаллическая фаза – соединение, реагирующее с жидкостью, при этом кристаллизация при охлаждении продолжится дальше и путь кристаллизации уйдет из точки двойного подъема; 3) исчезают одновременно две фазы: жидкая и одна

твердая (соединение, реагирующее с жидкостью), при этом кристаллизация в точке двойного подъема закончится и конечными продуктами будут две кристаллические фазы, находящиеся в равновесии вдоль единственной пограничной кривой с падающей от точки двойного подъема температурой (этот частный случай имеет место, когда точка исходного состава попадает на соединительную прямую, соответствующую указанной пограничной кривой, т. е. в частную двойную систему).

Определение характера процесса, происходящего в точке двойного опускания

В точке двойного опускания при постоянной температуре, отвечающей этой точке, происходит химическая реакция взаимодействия жидкой фазы состава этой точки с двумя из трех кристаллических соединений, находящихся в равновесии в этой точке, в результате чего эти реагирующие соединения полностью или частично исчезают, а третье соединение кристаллизуется из расплава. С жидкостью взаимодействуют те два соединения, которые находятся в равновесии с жидкостью вдоль единственной пограничной кривой с падающей к точке двойного опускания температурой, а выделяется из расплава то соединение, поле первичной кристаллизации которого граничит с двумя пограничными кривыми с падающей от точки двойного опускания температурой. При нагревании процесс идет в обратном направлении.

Например, в точке двойного опускания G_2 (см. рис. 50) в равновесии с жидкостью находятся кристаллы соединений A , C и ABC . Единственной пограничной кривой с падающей к точке температурой является кривая e_3G_2 . Вдоль нее в равновесии с жидкостью находятся соединения A и C , поэтому именно эти соединения будут при охлаждении взаимодействовать с жидкостью состава этой точки и полностью или частично исчезать, в результате чего из расплава будет кристаллизироваться соединение ABC , поле первичной кристаллизации которого G_2-G_1-E граничит с двумя пограничными кривыми G_2G_1 и G_2E с падающей от точки двойного опускания температурой. Схематически указанную реакцию можно изобразить следующим образом:



При нагревании процесс будет идти в обратном направлении, т. е. кристаллы соединения ABC будут при постоянной температуре растворяться и исчезать, а соединения A и C будут выкристаллизовываться из расплава.

Так же как и в точке двойного подъема, в инвариантной точке двойного опускания минимум хотя бы одна фаза, а иногда две и даже три фазы должны обязательно исчезнуть, прежде чем система перейдет в новое состояние равновесия. При этом в процессе охлаждения возможны следующие варианты: 1) исчезает одна жидкая фаза, при этом кристаллизация в точке двойного опускания за-

кончится и конечными продуктами будут три кристаллические фазы: соединения, поля первичной кристаллизации которых сходятся в этой точке; 2) полностью исчезает одна из двух реагирующих с жидкостью кристаллических фаз, при этом путь кристаллизации продолжится дальше и уйдет из точки двойного опускания по одной из двух пограничных кривых с падающей от точки температурой; 3) исчезают одновременно и полностью две фазы: жидкая и одна из реагирующих с ней твердых фаз, при этом кристаллизация в точке двойного опускания заканчивается и конечными продуктами будут две оставшиеся кристаллические фазы (этот частный случай имеет место, когда точка состава исходного расплава попадает на соединительную прямую, т. е. в частную двойную систему, причем конечными продуктами кристаллизации будут именно те соединения, точки состава которых соединяет эта соединительная прямая); 4) исчезают одновременно и полностью три фазы (жидкая и реагирующие с ней две твердые фазы), кристаллизация в точке двойного опускания заканчивается и конечным продуктом будет одна кристаллическая фаза: соединение, поле первичной кристаллизации которого граничит с двумя пограничными кривыми с падающей от точки температурой (это имеет место, когда точка состава исходного расплава точно соответствует составу тройного соединения в данной системе).

Определение дальнейшего пути кристаллизации из точки двойного опускания

Если кристаллизация в точке двойного опускания не заканчивается, то в общем случае дальнейший путь кристаллизации при охлаждении системы может продолжиться по одной из двух пограничных кривых с падающей от точки температурой (соответственно этому полностью исчезает одна из реагирующих с жидкостью твердых фаз). Дальнейший путь кристаллизации определяется следующим образом.

Сначала находят две соединительные прямые, соответствующие двум пограничным кривым с падающей от точки двойного опускания температурой. Затем соединяют прямой линией точку двойного опускания и точку состава исходного расплава и определяют, какую из двух указанных соединительных прямых пересекает продолжение этой прямой. Дальнейший путь кристаллизации пойдет по той пограничной кривой, которой соответствует именно эта соединительная прямая, т. е. по той пограничной кривой, вдоль которой в равновесии находятся соединения, точки составов которых соединяет эта прямая.

Например (см. рис. 50), предположим, что путь кристаллизации исходного расплава a_3 дошел до точки двойного опускания G_2 и должен продолжиться дальше по одной из двух пограничных кривых (G_2G_1 или G_2E) с падающей от

точки температурой. Находим две соединительные прямые, соответствующие этим пограничным кривым: кривой G_2G_1 соответствует соединительная прямая $A-ABC$, а кривой G_2E прямая $ABC-C$. Соединяем прямой линией точку двойного опускания G_2 с точкой состава исходного расплава a_3 , продолжаем эту линию и находим, что она пересекает (в точке m) соединительную прямую $A-ABC$, соединяющую точки составов соединений A и ABC . Отсюда следует, что дальнейший путь кристаллизации из точки двойного опускания пойдет по пограничной кривой G_2G_1 вдоль которой в равновесии находятся именно эти соединения, т. е. в результате реакции в точке двойного опускания полностью исчезнет соединение C , а соединение A частично останется. Если же исходный расплав соответствует точке a_4 , то путь кристаллизации из точки двойного опускания G_2 пойдет по пограничной кривой G_2E , так как продолжение прямой линии, соединяющей точки G_2 и a_4 , пересекает (в точке n) соединительную прямую $ABC-C$.

5.5.3. Реальные диаграммы состояния трёхкомпонентных систем Система $Na_2O-CaO-SiO_2$

На рис. 51 представлена диаграмма состояния исследованной части трехкомпонентной системы $Na_2O-CaO-SiO_2$ по Г. Морю и Н. Боуэну, которая в высокощелочной области ограничена соединением $Na_2O \cdot SiO_2$, а в высокоизвестковой – $CaO \cdot SiO_2$.

В этой части системы кроме уже рассмотренных бинарных соединений в частных системах Na_2O-SiO_2 и $CaO-SiO_2$ существуют три тройных соединения: $Na_2O \cdot 2CaO \cdot 3SiO_2$ (1:2:3), $2Na_2O \cdot CaO \cdot 3SiO_2$ (2:1:3) и $Na_2O \cdot 3CaO \cdot 6SiO_2$ (1:3:6) (в скобках указано сокращенное обозначение тройных соединений, принятое в этой системе, при котором на первом месте ставится количество вещества (молей) щелочного, на втором – щелочноземельного оксида и на третьем месте – кремнезема в данном соединении).

Кроме указанных в системе $Na_2O-CaO-SiO_2$ отмечаются и другие тройные соединения, в частности $2Na_2O \cdot 8CaO \cdot 5SiO_2$ и $2Na_2O \cdot 4CaO \cdot 3SiO_2$, (эти составы, по некоторым данным, представляют собой твердые растворы щелочных силикатов в ортосиликате кальция), а также $Na_2O \cdot CaO \cdot SiO_2$, $4Na_2O \cdot 3CaO \cdot 5SiO_2$, $Na_2O \cdot 2CaO \cdot 2SiO_2$. Составы этих соединений, поля первичной кристаллизации которых с достаточной степенью точности не определены, лежат за пределами представленной на рис. 51 части системы.

Богатое кремнеземом тройное соединение девитрит $\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2$ плавится инконгруэтно при 1047°C , разлагаясь на кристаллы $\beta\text{-CaO}\cdot\text{SiO}_2$ и расплав. Девитрит в виде шарообразных кристаллических сростков (сферолитов) или тонких игольчатых или призматических кристаллов часто выкристаллизуется в качестве одной из фаз при расстекловывании (девитрификации) обычных стёкол. В поле девитрита (в его верхней части) располагаются составы стёкол, наиболее стойких к действию воды и щелочных растворов.

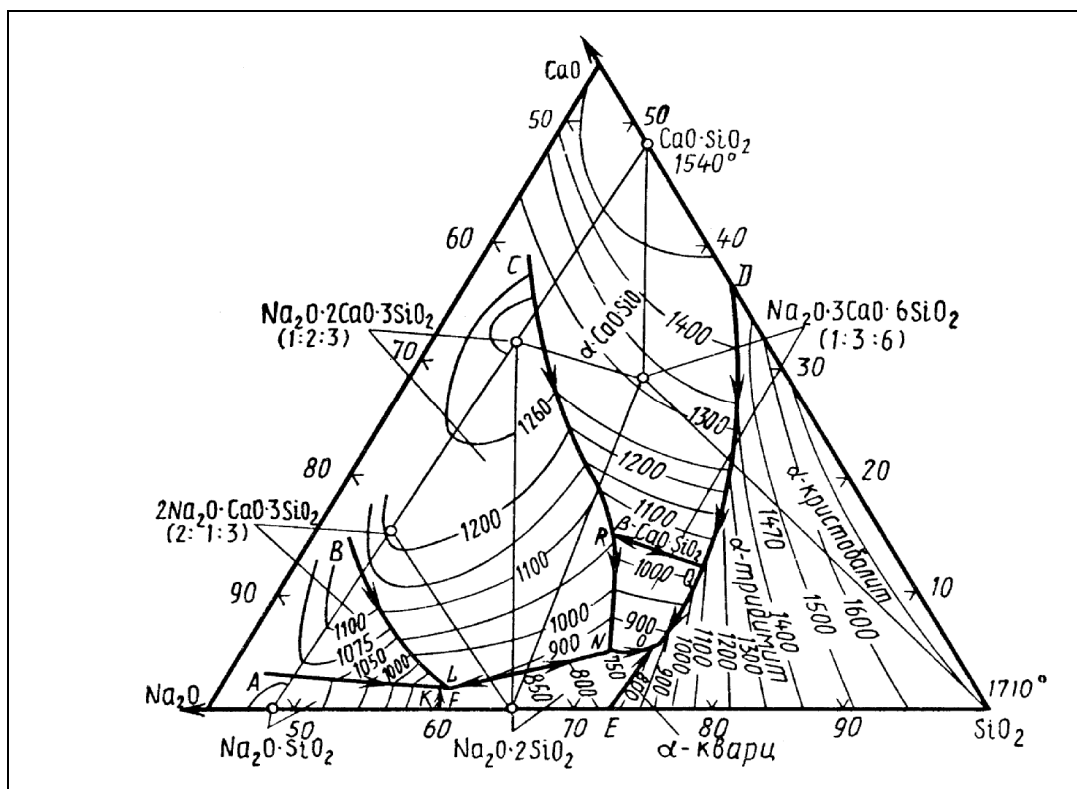


Рис. 51. Диаграмма состояния системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$

Соединение $2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$ также плавится инконгруэтно, разлагаясь при 1140°C на кристаллы $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$ и жидкость. Соединение $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$ плавится при 1284°C без разложения.

Составы в рассматриваемой части системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ характеризуются сравнительной легкоплавкостью. Так, например, все составы, попадающие в элементарный треугольник $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2-\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2-\text{SiO}_2$, начинают плавиться при 725°C (эвтектика состава O на диаграмме состояния, рис. 51).

Система $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ имеет важное значение для технологии производства известково-натриевых силикатных стёкол. Она включает в себя соста-

вы некоторых промышленных стёкол (оконного, посудного, бутылочного, тарного и пр.), в которых SiO_2 , Na_2O и CaO являются главными компонентами.

Как и любая другая диаграмма состояния, диаграмма системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ выражает только равновесные состояния, к которым, как известно, стекло не относится. Тем не менее знание диаграммы состояния этой системы необходимо в стекольной промышленности как с теоретической, так и чисто практической точек зрения. В технологии изготовления промышленных стёкол знание диаграмм состояния соответствующих систем необходимо для борьбы с одним из весьма распространенных дефектов или, как их иногда называют, пороков стекла – камней кристаллизации или расстекловывания, которые представляют собой кристаллические включения в стекле, нарушающие его физическую и химическую однородность. При кристаллизации известково-натриевых силикатных стёкол образуются кристаллические фазы, существующие именно в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$. В обычных промышленных стёклах при расстекловывании образуются наиболее часто тридимит, кристобалит, волластонит, псевдоволластонит, девитрит.

Основной причиной кристаллизации стёкол являются неправильно выбранный, склонный к кристаллизации состав и нарушения температурного режима варки и выработки стекла. Борьба со склонностью стёкол к кристаллизации требует знания природы выпадающей при кристаллизации фазы, температурных пределов, внутри которых стекло может закристаллизоваться (в частности, температуры начала кристаллизации), и скорости кристаллизации. Диаграмма состояния позволяет не только точно ответить, по крайней мере, на два первых вопроса, но и сделать определенные качественные выводы относительно скорости кристаллизации. Известно, в частности, что стёкла, соответствующие по составу определенным химическим соединениям, имеют наибольшую скорость кристаллизации. Составы, образующие при кристаллизации твердую фазу, отличающуюся от состава исходного стекла, будут кристаллизоваться медленнее. Наиболее трудно при прочих равных условиях кристаллизуются эвтектические составы.

Система $\text{Ca}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

Система $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ была впервые детально исследована Г. Ранкиным и Ф. Райтом. Уточненная диаграмма состояния системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, по Э. Осборну и М. Муану, представлена на рис. 52. В системе $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ существует много химических соединений, в том числе несколько бинарных и два тройных.

Бинарные соединения представлены силикатами кальция: $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ и $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, алюмосиликатом $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$, которые рассматривались ранее при описании двойных систем $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ и $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, и алюминатами кальция: $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (плавится инконгруэнтно при 1535°C), $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (по некоторым данным, это соединение имеет состав, выражаемый формулой $5\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$) (плавится конгруэнтно при 1455°C), $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (плавится конгруэнтно при 1600°C), $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ (плавится конгруэнтно при 1730°C , однако существуют данные и об инконгруэнтном плавлении этого соединения при 1765°C) и $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ (плавится инконгруэнтно при 1850°C).

Тройные соединения в этой системе представлены анортитом (известковым полевым шпатом) $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ и геленитом $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$. Оба эти соединения плавятся без разложения; первое при 1550°C и второе при 1590°C . Существуют данные о трех полиморфных модификациях анортита: триклинной, ромбической и гексагональной, причем гексагональный анортит стабилен до 300°C , при которой он переходит в триклинный анортит, стабильный вплоть до температуры плавления (1550°C), а ромбический анортит метастабильен при всех температурах. По другим данным, стабильной является только триклинная форма анортита, а ромбическая и гексагональные формы метастабильны.

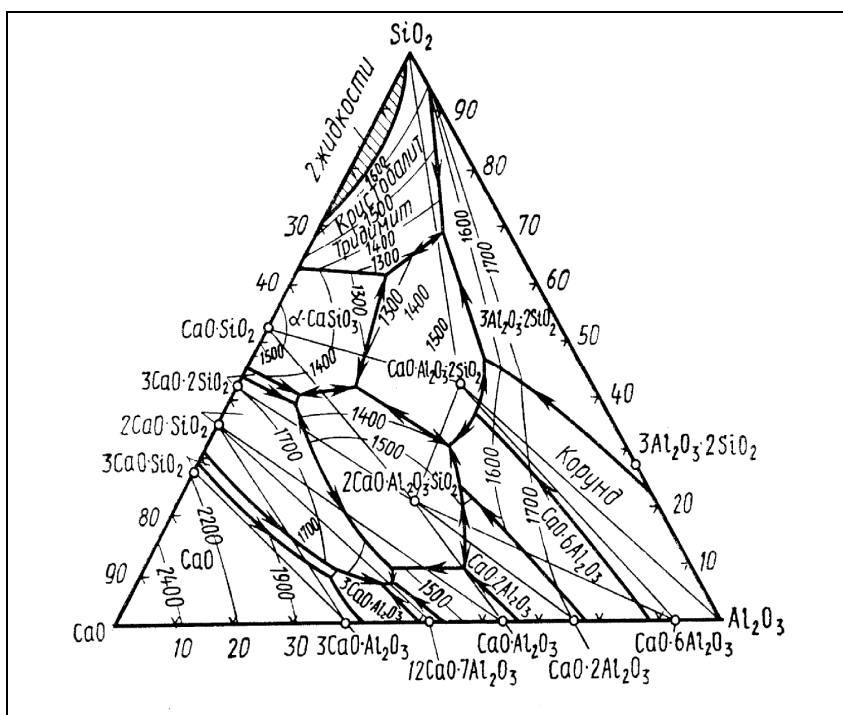


Рис. 52. Диаграмма состояния системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

Анортит широко распространен в природе преимущественно в виде непрерывных твердых растворов с альбитом $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$, называемых плагиоклазами и относящихся к одним из главных породообразующих минералов.

Геленит не имеет полиморфных разновидностей. Этот минерал встречается в природе обычно в виде неограниченных твердых растворов с окерманитом $2\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$, называемых мелилитами.

Следует отметить, что в рассматриваемой системе при высоких давлениях существуют еще два тройных соединения: $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2$ (гроссуляр) и пироксен состава $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$, которые при обычном давлении не имеют на диаграмме областей стабильного существования и на диаграмме (рис. 52) не представлены.

Система $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ играет важную роль в технологии получения портландцемента, глиноземистого цемента, динасовых, шамотных и высокоглиноземистых огнеупоров, стекла, тонкой керамики, в изучении процессов образования и свойств кислых и основных доменных шлаков и пр. На рис. 53 представлен треугольник составов этой системы, на котором выделены области, соответствующие применяемым в технике составам различных технических продуктов.

Система $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

Современный вид трехкомпонентной диаграммы состояния $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, предложенный Э. Осборном и А. Муаном на основании обобщения имеющихся данных исследования этой системы, представлен на рис. 54.

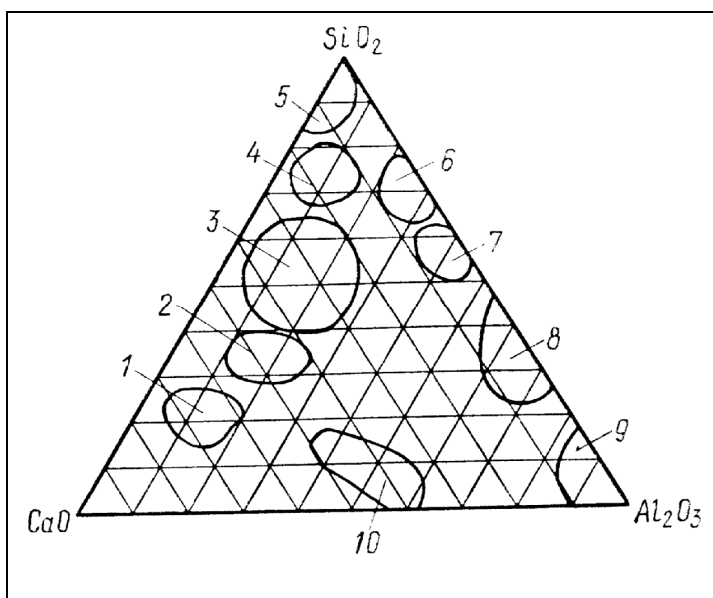


Рис. 53. Области составов технических продуктов в системе $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$:

- 1 – портландцемент; 2 – основные шлаки; 3 – кислые шлаки; 4 – стекло; 5 – динасовые огнеупоры; 6 – фарфор; 7 – шамотные огнеупоры; 8 – муллитовые огнеупоры; 9 – корунд; 10 – глинозёмистый цемент

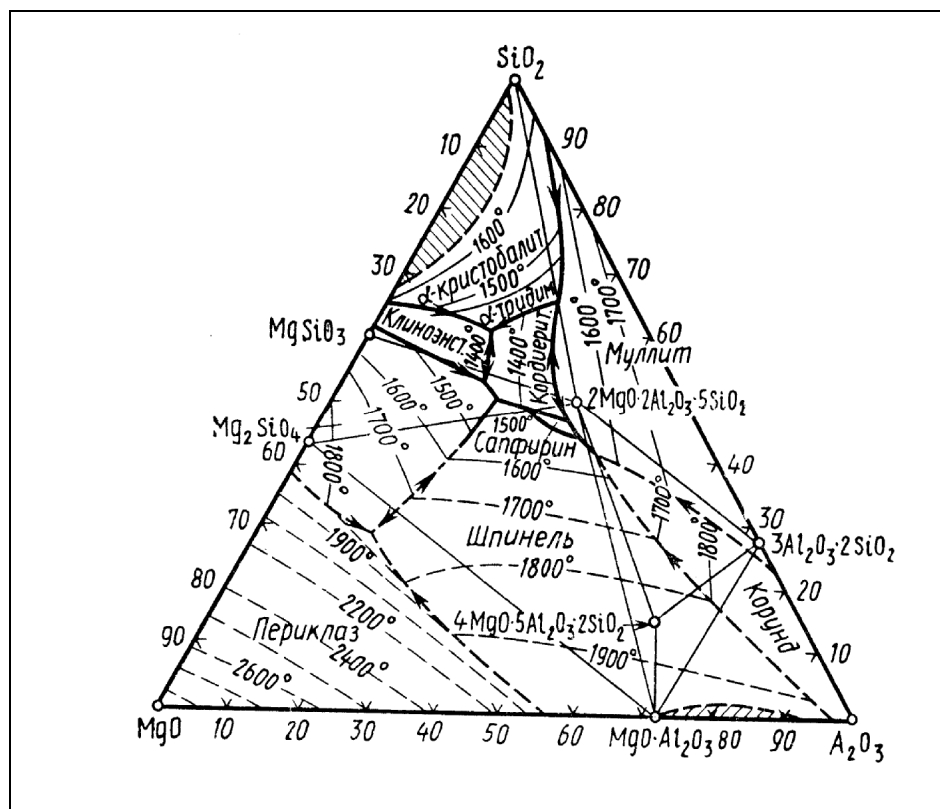


Рис. 54. Диаграмма состояния системы $MgO-Al_2O_3-SiO_2$

В системе кроме уже рассмотренных бинарных соединений: силикатов магния ($2MgO \cdot SiO_2$, $MgO \cdot SiO_2$) и алюминия ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) существует еще одно бинарное соединение – магнезиальная, или благородная, шпинель $MgO \cdot Al_2O_3$, имеющее большое значение в технологии керамики и огнеупоров. Шпинель плавится конгруэнтно при $2135^\circ C$. В некоторых работах было установлено, что именно шпинель является первичным продуктом твердофазных реакций в системе $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ при различном соотношении исходных оксидов, что объясняется наибольшей скоростью ее образования.

Тройные соединения в этой системе представлены кордиеритом $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ и сапфирином $4MgO \cdot 5Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$.

Кордиерит плавится инконгруэнтно при $1540^\circ C$, разлагаясь на жидкость и кристаллы муллита. Кордиерит отличается сложным и до конца не изученным полиморфизмом, образуя несколько полиморфных форм и промежуточных фаз, кроме того, для него характерно образование областей однородности (твердых растворов). Иногда все эти разновидности называют кордиеритоподобными фазами.

Есть данные о существовании следующих кордиеритоподобных фаз.

1. Высокотемпературный гексагональный α -кордиерит (индиалитовая фаза – по названию структурно сходного с искусственным α -кордиеритом природным минералом индиалитом, имеющим состав кордиерита). α -Кордиерит представляет собой неупорядоченную фазу, в структуре которой Al^{3+} , замещающий Si^{4+} в тетраэдрических группах SiO_4^{4-} , распределен статистически. α -Кордиерит образуется при высокотемпературной (1000-1300 °С) быстрой кристаллизации стёкол состава кордиерита или близкого к нему и рассматривается как метастабильная кордиеритоподобная фаза, поскольку при термообработке в широком интервале температур через серию промежуточных соединений превращается в α -кордиерит.

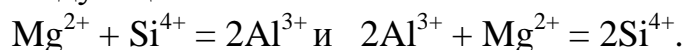
2. Низкотемпературный ромбический β -кордиерит – упорядоченная и в широком интервале температур более стабильная, чем α -кордиерит, разновидность кордиерита. Получается низкотемпературной (ниже 950 °С) длительной кристаллизацией стёкол кордиеритового состава.

3. Осумилитовая гексагональная фаза (имеет сходство с минералом осумилитом) представляет собой кордиеритоподобную метастабильную фазу, образующуюся при кристаллизации стёкол, содержащих несколько больше кремнезема, чем в кордиерите.

4. Петалитовая фаза (в структурном отношении сходна с минералом петалитом $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 8SiO_2$) – кордиеритоподобная метастабильная разновидность, образующаяся при кристаллизации стёкол, богатых оксидами магния и кремния.

5. μ -Кордиерит – неустойчивая кордиеритоподобная фаза с переменным составом от 2:2:5 до 1:1:3 ($MgO:Al_2O_3:SiO_2$), сходная по структуре со сподуменом $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$.

Кордиеритоподобные фазы могут существовать в виде твердых растворов. По некоторым данным, изоморфные замещения в кордиерите могут происходить, например, по следующим схемам:



В результате таких замещений могут возникать кордиеритоподобные твердые растворы с избытком или недостатком кремнезёма или глинозёма. Следует отметить склонность соединений рассматриваемой системы к образованию твердых растворов, которые, например, были обнаружены в частных системах $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2 - MgO \cdot SiO_2$, $MgO \cdot Al_2O_3 - 2MgO \cdot SiO_2$, $MgO - 2MgO \cdot SiO_2$ и т. д. Метастабильные кварцеподобные твердые растворы со структурой высокотемпературного α -кварца обнаружены между SiO_2 и $MgO \cdot Al_2O_3$.

Фазовые соотношения между различными разновидностями кордиерита осложняются образованием промежуточных фаз с различной степенью упорядоченности. Температурные области стабильного или метастабильного существования отдельных кордиеритоподобных фаз могут изменяться в зависимости от их состава. Н. А. Торопов установил, что гексагональный α -кордиерит после длительной выдержки при температуре 1400 °С переходит в ромбический β -кордиерит, устойчивый до 1440 °С. При 1460 °С происходит обратный переход β -кордиерита в высокотемпературную α -форму. Поскольку этот переход обратим, можно предположить, что α -кордиерит имеет при высоких температурах область стабильного существования.

Вторым обозначенным на диаграмме состояния системы $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ тройным соединением является сапфирин $4MgO \cdot 5Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (предлагаются и другие формулы сапфирина с несколько иным соотношением оксидов). Это соединение плавится инконгруэнтно при 1475 °С, разлагаясь на жидкость и шпинель.

Известно и еще несколько алюмосиликатов магния, хотя ни один из них не может при нормальном давлении существовать стабильно в контакте с расплавами данной системы. К таким соединениям принадлежит, в частности, встречающийся в природе пироп $3MgO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$, относящийся к группе гранатов. Пироп был синтезирован при повышенном давлении $(6-12) \cdot 10^3$ МПа и температуре (1500 ± 150) °С.

Система $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ имеет значение для технологии получения различных огнеупоров (периклазовых, шпинелевых, корундовых, форстеритовых), специальных керамических изделий (кордиеритовых, стеатитовых), стеклокристаллических материалов и, в частности, имеет особое значение для получения керамических и стеклокристаллических материалов с исключительно низким и даже отрицательным коэффициентом термического расширения на основе кордиерита.

Система $CaO-MgO-SiO_2$

На рис. 55 приведена диаграмма состояния системы $CaO-MgO-SiO_2$ по Э. Осборну и А. Муану.

Система, кроме уже рассмотренных бинарных соединений, представленных силикатами магния и кальция, включает четыре тройных соединения: монтичеллит, мервинит, окерманит и диопсид.

Монтичеллит $CaO \cdot MgO \cdot SiO_2$ является соединением, плавящимся инконгруэнтно при 1485 °С с разложением на жидкость и периклаз MgO . Имеет ост-

ровную структуру оливинового типа, сходную со структурой $\gamma\text{-}2\text{CaO}_2\cdot\text{SiO}_2$ и форстерита. Встречается в природе в виде минерала того же названия, из технических продуктов встречается в основных доменных и мартеновских шлаках, в составе связок магнезиальных огнеупоров.

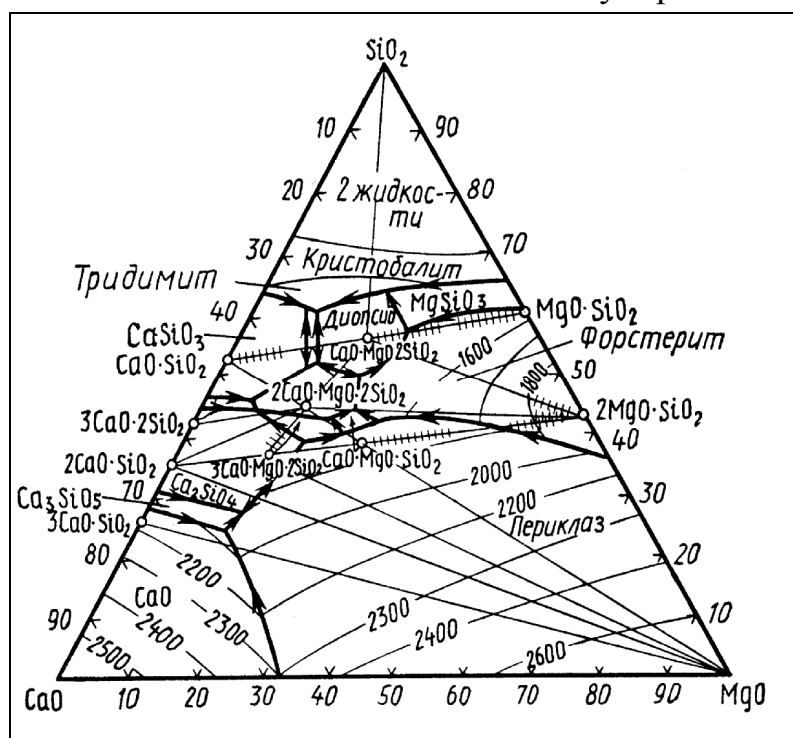


Рис. 55. Диаграмма состояния системы CaO-MgO-SiO_2

Мервинит $3\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$ – соединение, плавящееся инконгруэнтно при $1575\text{ }^\circ\text{C}$, разлагаясь на жидкость, $2\text{CaO}_2\cdot\text{SiO}_2$ и, по некоторым данным, MgO . По структуре напоминает $\alpha'\text{-}2\text{CaO}_2\cdot\text{SiO}_2$ и оптически трудно отличим от него. Существовало даже предположение, что мервинит – одна из форм $\alpha'\text{-}2\text{CaO}_2\cdot\text{SiO}_2$, стабилизированная частичным замещением Ca^{2+} на Mg^{2+} . Однако результаты многочисленных исследований показали, что мервинит имеет определенный состав индивидуального химического соединения. Известен как природный минерал и встречается в некоторых технических продуктах в частности в различных шлаках, доломитовых огнеупорах и т. д.

Окерманит $2\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$ – соединение, плавящееся конгруэнтно при $1454\text{ }^\circ\text{C}$. Его устойчивость при повышенных температурах и нормальном давлении была предметом дискуссий. В. В. Лапин и И. П. Соловова нашли, что при нормальном давлении и длительной выдержке в интервале температур $1200\text{--}1350\text{ }^\circ\text{C}$ окерманит частично разлагается с появлением внутри его кристаллов зерен новых фаз ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, мервинита и др.). По другим данным, окерманит полностью стабилен, а его наблюдаемое разложение обусловлено присутствием примесей. Окерманит встречается в природе и в некоторых технических про-

дуктах, в основном в доменных шлаках и некоторых шлаках цветной металлургии.

Диопсид $\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$ плавится конгруэнтно при 1390 °С. В природе распространен как минерал пироксеновой группы в виде твердых растворов с $\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$, играющих важную роль в конституции обычных силикатных породообразующих минералов — пироксенов.

Характерная особенность системы $\text{CaO}\text{--MgO}\text{--SiO}_2$ – образование между многими соединениями твердых растворов (на диаграмме они условно обозначены штрихами на соединительных линиях между точками составов соединений, образующих твердые растворы). В частности, монтичеллит образует широкую (но ограниченную) серию твердых растворов с форстеритом, а последний – твердые растворы с диопсидом. Ограниченные твердые растворы существуют между окерманитом, с одной стороны, и мервинитом, ранкинитом $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$, форстеритом и ортосиликатом кальция – с другой (в последнем случае растворимость, возможно, весьма незначительна). Диопсид образует твердые растворы с волластонитом $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$. Не обнаружены твердые растворы между монтичеллитом и мервинитом, окерманитом и волластонитом, монтичеллитом и ортосиликатом кальция.

Система $\text{CaO}\text{--MgO}\text{--SiO}_2$ имеет существенное значение для многих технических силикатных продуктов: доломитовых огнеупоров, магнезиальных портландцементов, магнезиальных керамических масс, металлургических шлаков, стеклокристаллических материалов и т. д.

Вопросы и задания для самостоятельной подготовки

1. Каково число независимых компонентов в системе, состоящей из пяти индивидуальных химических соединений А, В, С, D и Е, если в ней возможны следующие независимые реакции: а) $\text{A} + \text{B} = \text{C}$; б) $\text{A} + \text{B} = \text{C}$ и $\text{A} + \text{B} + \text{D} = \text{E}$?

2. Из какого максимального числа фаз могут состоять двух-, трех-, четырехкомпонентные системы, параметрами которых являются температура и давления?

3. Определите, находится ли двухкомпонентная система в равновесии, если в ней при данной температуре в качестве фаз присутствуют газовая фаза, расплав и кристаллы соединений А, В и АВ?

4. Какие отклонения от равновесного состояния характерны в реальных условиях в системе SiO_2 и чем объясняются эти отклонения?

5. В виде каких наиболее стабильных форм существуют в обычных условиях оксиды Al_2O_3 и MgO ?

6. На какие типы можно разделить химические соединения в зависимости от характера процессов, происходящих при их нагревании до температуры плавления или разложения? В чем сущность этих процессов?

7. Какие бинарные соединения существуют в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$, каков характер их плавления и какие фазы при этом образуются?

8. Опишите путь кристаллизации расплава в системе $\text{CaO} - \text{SiO}_2$, точно отвечающего составу соединения $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$.

9. Каковы особенности диаграммы состояния системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, и какое значение имеют эти особенности на практике при получении и использовании продуктов, составы которых находятся в этой системе?

10. Из каких основных элементов строения состоит плоскостное изображение диаграммы состояния трехкомпонентной системы, и что показывает геометрическое место точек, образующих эти элементы строения?

11. Как определить характер пограничных кривых на диаграммах состояния трехкомпонентных систем и чем отличаются конгруэнтные и инконгруэнтные пограничные кривые по характеру процесса, происходящего вдоль них при изменении температуры?

12. Какие типы тройных точек существуют на диаграмме состояния трехкомпонентных систем и чем они отличаются по характеру происходящих в них процессов?

13. Опишите характер поведения при нагревании всех тройных соединений в системах $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$, $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$. Составы каких технических продуктов попадают в указанных системах?

Глава 6. ТВЕРДОФАЗНЫЕ ПРОЦЕССЫ

6.1. Особенности превращений в твердых телах

При последовательном построении теории фазовых превращений рассматриваются причины изменения фазового состояния и механизм превращения. Причиной фазовых превращений является изменение стабильности фаз в зависимости от внешних воздействий. Например, стабильная в определенной температурной области фаза становится нестабильной при понижении или повышении температуры.

Суть твердофазного процесса, который осуществляется за счет непосредственного взаимодействия между частицами твердых веществ, заключается в образовании новых фаз с другой структурой. Процессы в твердофазных материалах имеют ряд важных отличий от процессов в жидкостях или газах.

Превращения в твёрдых телах локализованы в ограниченном объёме реакционной зоны, которая в отличие от жидкостей и газов имеет определённую форму, это топохимические особенности (гр. *topos* – место). Ещё одна особенность фазовых превращений в твердых телах связана с тем, что образование зародыша новой фазы в твердой матрице вызывает появление в последней упругих напряжений, энергия которых в ряде случаев должна учитываться при рассмотрении термодинамики этих превращений.

Твёрдофазный процесс рассматривается как гомогенный, если система изменяется в результате малых (по занимаемому объёму) флуктуаций, и как гетерогенный, если её состояние изменяется только в результате больших флуктуаций. Например, превращения, идущие по механизму образования и роста зародышей относятся к гетерогенным, а спинодальный распад твердых растворов – к гомогенным. От гетерогенных и гомогенных процессов необходимо отличать гетерогенное и гомогенное зародышеобразование в случае гетерогенных процессов.

Скорость твердофазных процессов может определяться как собственно процессами на границе раздела фаз (т.н. реакционный контроль), так скоростью подвода к этой границе какого-либо из компонентов или отвода продукта (ов) (диффузионный контроль).

Классификация фазовых превращений может быть проведена на основе сравнения фазового состава системы в начальном и конечном состояниях. Продукт фазового превращения может отличаться от исходной (матричной) фазы: 1) составом при сохранении координации атомов в решетке (изоструктурный

распад твердого раствора); 2) структурой и фазовым составом (эвтектоидный распад, выделение избыточной фазы); 3) кристаллической структурой, т.е. координацией атомов в решетке (мартенситное и массивное превращения, упорядочения атомно-кристаллической структуры).

Другая классификация фазовых превращений в твердом теле может быть основана на механизме протекающих процессов.

К диффузионным относятся процессы, протекающие через стадии образования и роста зародышей новой фазы, и процессы, связанные с расслаиванием твердого раствора на участки с большей и меньшей концентрацией компонента (спинодальный распад, образование зон Гинье - Престона).

Бездиффузионные процессы происходят за счет коллективных перегруппировок атомов на расстояния порядка межатомных (например, мартенситное и массивное превращения).

Вывод о протекании процесса по тому или иному механизму можно сделать исходя из морфологии полученного продукта по данным электронной или оптической микроскопии.

6.2. Особенности термодинамики твердофазных превращений

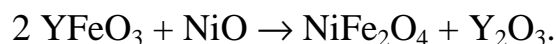
Термодинамика твердофазного процесса рассматривается как фактор, определяющий возможность его протекания. Условием термодинамического равновесия при твердофазном превращении, как и при любом другом химическом превращении, является равенство химических потенциалов компонентов в исходных веществах и продуктах реакции. При взаимодействии двух твердых фаз указанное равенство химических потенциалов может реализовываться:

а) за счет перераспределения компонентов в исходных фазах с образованием твердых растворов (в данном случае говорят об отсутствии химического взаимодействия);

б) при образовании новых фаз с другой структурой.

Возможность протекания процесса “б” может быть определена по стандартным энергиям Гиббса образования исходных фаз и продуктов реакции.

Рассмотрим сказанное на примере реакции



На основании табличных значений энтальпии и энтропии образования сложных оксидов из простых при 1000°C рассчитанное значение изобарно-изотермического потенциала составляют $\Delta G_{1273}^0 = 32,1$ кДж/моль, т.е. очевидно, что данная реакция не может идти при температуре 1000°C , однако это не

означает, что смесь химически чистых YFeO_3 и NiO останется неизменной после достижения равновесия (например, после достаточно длительной выдержки при данной температуре). Смесь будет состоять из твердого раствора на основе фазы YFeO_3 , содержащего некоторое количество никеля и отличающийся по соотношению концентраций иттрия и железа от стехиометрического YFeO_3 и твердого раствора на основе NiO , содержащего железо и иттрий.

Строгий расчет термодинамики образования твердых растворов пока не представляется возможным из-за сложности описания межатомного взаимодействия в реальных системах, однако для таких расчетов предложен ряд приближенных эмпирических и полуэмпирических подходов. Более точно определить термодинамические функции твердого раствора можно с использованием экспериментальных методов. При этом возможно как раздельное определение изменения энтальпии в исследуемом процессе и энтропии исследуемой фазы с заданным экспериментатором составом из калориметрических данных, так и непосредственное определение (методом ЭДС с твердым электролитом или по давлению пара компонента над исследуемой системой) химического потенциала одного из компонентов системы. В последнем случае для моновариантной при постоянных внешних условиях системы, зная химический потенциал (или однозначно с ним связанную активность) одного из компонентов, можно определить и активности всех других ее компонентов.

6.3. Закономерности зародышеобразования в твердофазных системах

6.3.1. Термодинамические аспекты формирования зародышей кристаллов

Возникновение кристаллов является результатом двух элементарных процессов, не зависящих от того, происходит кристаллизация из газообразной, жидкой или твердой фазы:

- возникновения способного к росту зародыша субмикроскопического размера;
- дальнейшего роста и превращения этого зародыша в частицу, ограниченную поверхностями, характерными для соответствующего кристалла и условий роста.

С точки зрения термодинамики самопроизвольное образование частиц твердой фазы в растворе может происходить только в том случае, если в результате уменьшится общая энергия системы. Как известно, процессы фазообразования, в том числе и образование осадков в растворах, происходят только в

метастабильных системах, состояние которых зачастую довольно существенно отличается от равновесного. Причина задержки фазового превращения заключается в том, что процесс кристаллизации является не чисто объемным процессом, а определяется в значительной степени свойствами границы раздела новообразующихся частиц с окружающей средой.

Изменение свободной энергии, связанное с образованием поверхностей, имеет положительную величину, поэтому оно противодействует протеканию процесса фазового перехода. Кроме того, следует учесть изменение свободной энергии, которое является результатом упругой деформации зародышей при фазовом переходе. Таким образом, общее изменение свободной энергии при образовании зародыша является суммой трех слагаемых:

$$\Delta G = -\Delta G_V + \Delta G_S + \Delta G_{def}, \quad (6.1)$$

где ΔG_V – объемная составляющая; $+\Delta G_S$ – поверхностная составляющая; ΔG_{def} – составляющая, обусловленная энергией упругой деформации при структурном изменении.

Последнее слагаемое обычно оказывается значимым только при образовании зародышей внутри твердой фазы, например, при полиморфных фазовых превращениях. Поэтому при рассмотрении процессов кристаллизации в растворах обычно ограничиваются только двумя первыми слагаемыми.

Изменение объемной составляющей свободной энергии при образовании новой фазы из раствора зависит от активности растворенного вещества, температуры, и степени абсолютного пересыщения раствора (S).

Если для простоты принять коэффициенты активности равными единице, то степень абсолютного пересыщения раствора S может быть выражена в виде

$$S = c / c_0, \quad (6.2)$$

где c – концентрация растворенного вещества; c_0 – равновесная растворимость материала твердой фазы.

Тогда для частного случая шарообразного зародыша с радиусом r можно записать

$$\Delta G(r) = -\frac{4\pi r^3}{3V_M} RT \ln(S) + 4\pi r^2 \sigma, \quad (6.3)$$

где V_M – молярный объем вещества твердой фазы; σ – удельная свободная поверхностная энергия.

Если уровень пересыщения $S < 1,0$, то $\Delta G(r)$ всегда положительно и самопроизвольного образования новой фазы не происходит. С другой стороны, если

$S > 1,0$, то зависимость $\Delta G(r)$ проходит через максимум при некотором критическом размере r^* (рис. 56).

Высота максимума и является *энергией активации* процесса зародышеобразования. Зародыши с размером больше критического способны к дальнейшему росту, так как при этом их свободная энергия уменьшается. Они носят название стабильных зародышей и при дальнейшем росте образуют макроскопические частицы.

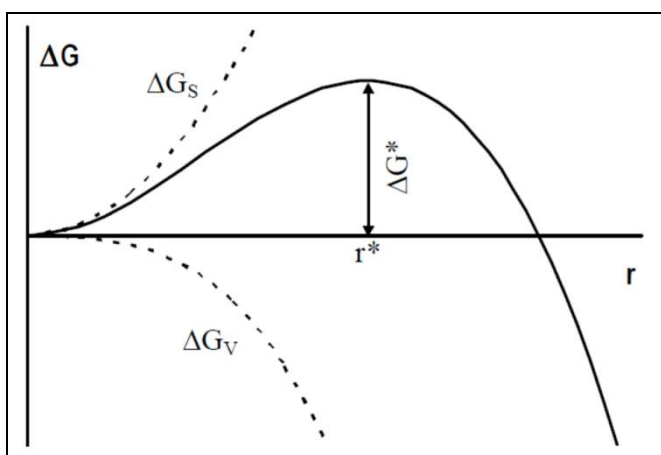


Рис. 56. Зависимость изменения свободной энергии в ходе зародышеобразования от размера зародыша

При низкой величине S и высоком уровне пересыщения критический размер приближается к размеру единичной молекулы. Это означает, что в подобных условиях термодинамическая концепция перестает действовать, что является ограничением классической теории зародышеобразования.

6.3.2. Кинетика возникновения зародышей новой фазы в метастабильной системе

Термодинамический подход позволяет определить величину энергетического барьера при образовании зародышей. При этом само появление зародыша рассматривается в качестве флуктуационного процесса. Как и для других подобных процессов, можно предположить, что скорость генерации зародышей новой фазы J будет экспоненциально зависеть от высоты энергетического барьера:

$$J = J_0 \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right), \quad (6.4)$$

где ΔG^* – изменение свободной энергии при образовании критического зародыша (рис. 56); k – постоянная Больцмана; T – температура, К; J_0 – константа.

Величина предэкспоненциального множителя J_0 слабо зависит от глубины внедрения в метастабильную область и определяется механизмом преодоления зародышами новой фазы энергетического барьера. Выявлению этого механизма (и, соответственно, факторов, определяющих значение предэкспоненциального множителя) посвящены многочисленные исследования по теории образования новой фазы. Однако эта проблема до настоящего времени далека от окончательного решения. Наибольшую неопределенность вносит отсутствие информации о конкретных размере, форме и структуре образующихся зародышей. Даже для однокомпонентных систем может существовать целый ряд вариантов фазового состава зародыша, который, в свою очередь, отличается от строения конечного кристалла. Поэтому современные теории кинетики зародышеобразования, несмотря на использование весьма сложного математического аппарата, не имеют универсального характера.

При описании процессов кристаллизации труднорастворимых веществ из пересыщенных растворов вместо скорости образования зародышей J часто используют понятие индукционного периода. Индукционным периодом называют время между моментом достижения критического пересыщения и образованием новой фазы. Для определения индукционного периода могут быть использованы самые разные методы, включая химические, кондуктометрические, ионометрические и оптические. Обычно после завершения индукционного периода при протекании массовой кристаллизации наблюдается резкое изменение измеряемого параметра (электрической проводимости, мутности и т. д.). Это дает возможность экспериментального определения свободной поверхностной энергии образующихся зародышей и размера критических зародышей r^* по уравнению

$$r^* = \frac{2\sigma}{RT \ln S}, \quad (6.5)$$

где R – универсальная газовая постоянная.

6.4. Рост кристаллов

6.4.1. Основные подходы к описанию процесса роста кристаллов из раствора

После возникновения зародышей с размером больше критического начинается их рост, в результате чего получают стабильные кристаллы. Для объяснения механизма и скорости роста кристаллов было предложено несколько

теорий, к которым можно отнести: теорию поверхностной энергии, теорию адсорбционного слоя и диффузионную теорию.

Теория поверхностной энергии базируется на идеях Гиббса и Кюри о том, что форма, которую принимает растущий кристалл, соответствует минимуму поверхностной энергии. *Диффузионные теории* предполагают, что материал осаждается на грань кристалла непрерывно, со скоростью, пропорциональной степени пересыщения. Согласно *теории адсорбции*, первоначально предложенной Фольмером, рост кристалла – процесс непрерывный, идущий путем адсорбции материала на грани кристалла слой за слоем.

Существует также классификация процессов роста кристаллов по типу поверхности, образующей растущую частицу. Эта поверхность может быть либо атомно-гладкой, либо атомно-шероховатой (рис. 57).

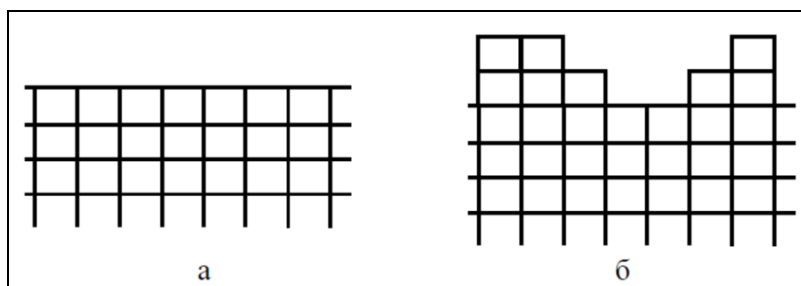


Рис. 57. Схематическое изображение атомно-гладкой (а) и атомно-шероховатой (б) поверхности растущего кристалла

Теоретически на гладкой поверхности свойства всех атомов являются одинаковыми. В случае простейшей кристаллической решетки внутри кристалла любой атом имеет 6 ближайших соседей с энергией связи, равной в первом приближении трем энергиям межатомного взаимодействия. Если, однако, единственный новый атом добавляется к атомно-гладкой поверхности, то он может образовать связь только с одним ближайшим соседом, т. е. его энергия связи составляет только половину межатомной энергии связи. И хотя впоследствии к нему могут присоединиться другие атомы, образующие дополнительные связи (что позволит стабилизировать такой кластер), именно низкая энергия связи первого атома с поверхностью является главным препятствием для образования очередного нового слоя на растущем кристалле.

Любой атом, сталкивающийся с атомно-шероховатой поверхностью, имеет большую вероятность в конечном итоге оказаться в месте с прочной связью и остаться на нем, так как эта вероятность экспоненциально зависит от энергии связи. На этом основании можно ожидать, что *скорость роста кристалла с*

грубой поверхностью будет выше, чем кристалла с гладкой поверхностью. Шероховатая поверхность стремится поддерживать свою шероховатость в ходе роста; атомы сами присоединяются в места, где они образуют новые углы и т. д. На гладкой поверхности определяющей скоростью стадией является добавление первого атома к поверхности, т. к. последующее добавление облегчено. Следовательно, каждый новый слой быстро заполняется, вновь образуя гладкую поверхность. Поэтому кристаллический рост гладкой поверхности называется послойным, а рост шероховатой поверхности – непрерывным.

Изменение свободной энергии при добавлении в случайное положение молекулы может быть рассчитано с помощью выражения:

$$\frac{\Delta G}{NkT} = \alpha x(1-x) + x \ln x + (1-x) \ln(1-x), \quad (6.6)$$

где α – фактор поверхностной энтропии; x – доля занятых из N возможных узлов изначально плоской поверхности при равновесной температуре T .

В графическом виде соотношение (6.6) представлено на рис. 58. Можно видеть, что при $\alpha < 2$ конфигурация с наименьшей свободной энергией соответствует половинному заполнению узлов из имеющихся на поверхности, что соответствует шероховатой поверхности раздела. Напротив, при $\alpha > 2$ минимальное значение свободной энергии достигается либо при незначительном заполнении узлов, либо когда имеется мало молекул, покинувших слой. Оба эти случая соответствуют гладкой поверхности раздела.

Влияние увеличения переохлаждения (или пересыщения) состоит в смещении кривой вниз и вправо. В результате поверхности, являющиеся гладкими при равновесной температуре с α , ненамного превышающим 2, при увеличении пересыщения могут стать шероховатыми.

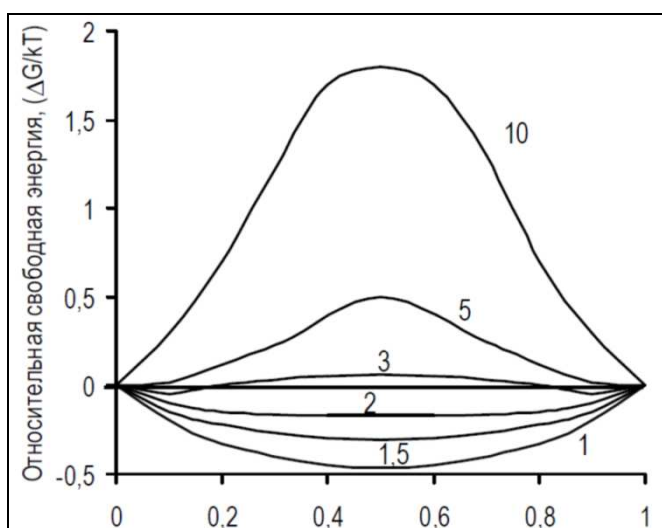


Рис. 58. Зависимость относительной свободной энергии от доли занятых на поверхности мест.

Подписи кривых соответствуют значениям фактора поверхностной энтропии α

В общем случае величина α может использоваться для успешного предсказания наблюдаемого механизма роста; например, послойный рост наблюдается для гладких поверхностей с $\alpha \gg 2$ и непрерывный рост – для шероховатых поверхностей с $\alpha \ll 2$.

То наблюдение, что большинство кристаллов, выращенных из раствора (при низком уровне пересыщения), имеют плоскости отражения, позволяет предположить, что эти кристаллы имеют атомно-гладкие (сингулярные) поверхности. Поскольку атомно-шероховатые поверхности растут более быстро, они и исчезают в первую очередь. Кристаллический габитус определяется более медленно растущими гладкими поверхностями. Эти поверхности не являются абсолютно плоскими на атомном уровне, однако скорость роста обычно ограничивается именно зародышеобразованием нового слоя.

6.4.2. Основные стадии процесса роста кристаллов из раствора

В соответствии с представлениями адсорбционной теории ростовые частицы, поступающие на кристаллическую поверхность (рис. 59), не встраиваются сразу же в решетку, а просто теряют одну степень свободы и могут свободно мигрировать по поверхности (поверхностная диффузия).

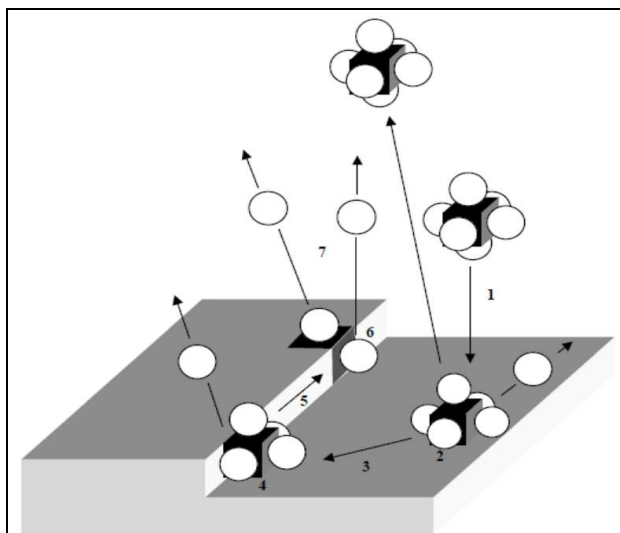


Рис. 59. Основные стадии процесса роста кристалла из раствора

Такие строительные элементы составляют свободно адсорбированный слой с максимальной толщиной в несколько межплоскостных расстояний, причем между этим слоем и объемом раствора существует динамическое равновесие. Строительные элементы будут входить в решетку в положениях, наиболее выгодных энергетически (т. е. в местах перегибов), при условии отсутствия по-

мех (например, со стороны примесей). Такая ступенчатая упаковка будет продолжаться до тех пор, пока не заполнится вся плоскость. Прежде чем кристалл сможет продолжить рост плоской поверхности, на ней должны образоваться двумерные зародыши-центры, способствующие дальнейшему росту.

Существуют по меньшей мере два типа поверхностных центров, в которые атомы (или ростовые единицы) могут быть интегрированы в ходе роста кристаллической структуры: ступенька и узел. Как показано на рис. 59, ступенька является местом, где может образоваться две связи с ближайшими соседями, а в узле – три. Предполагается, что процесс роста кристаллов из раствора включает следующие стадии:

- 1) движение растворенного вещества из объема раствора к поверхности кристалла;
- 2) адсорбция на поверхности кристалла;
- 3) диффузия по поверхности;
- 4) присоединение к ступеньке;
- 5) диффузия вдоль ступеньки;
- 6) интегрирование в решетку в узле;
- 7) диффузия координационного окружения (молекул растворителя) от поверхности кристалла;
- 8) высвобождение теплоты кристаллизации и ее транспортировка от поверхности кристалла.

В принципе, любая из этих стадий может выступать в качестве определяющей скорости. Например, в случае ионных кристаллов растворенное вещество существует в виде сольватированных ионов. Прежде чем такой ион сможет образовать связи с ионами кристалла, у поверхности кристалла должна произойти его десольватация. Диффузия молекул растворителя (или других координационных ионов) от поверхности кристалла может ограничивать диффузию новых сольватированных ионов к поверхности и тем самым ограничивать скорость роста кристаллов целом.

6.4.3. Поверхностное зародышеобразование и рост ступеней

Генерирование новой ступеньки на плоской поверхности кристалла происходит посредством события двумерного зародышеобразования. В теории двумерного зародышеобразования принято рассматривать зародыш в виде цилиндра с радиусом r и высотой h , соответствующей высоте одной ростовой единицы (т. е. атома или молекулы).

Общее изменение свободной энергии Гиббса при образовании зародыша:

$$\Delta G^s = -\left(\frac{\pi r^2 h}{V_m}\right) RT \ln(S) + \sigma_e 2\pi r, \quad (6.7)$$

где V_m – объём зародыша; σ_e – краевая энергия на единицу длины окружности зародыша.

Таким образом, общее изменение свободной энергии Гиббса при образовании зародыша связано с изменением свободной энергии при образовании зародыша данного объема (первая часть уравнения) и приращения поверхностной энергии за счет длины окружности зародыша (вторая часть уравнения).

Рост поверхностного зародыша осуществляется за счет как поверхностной, так и объемной диффузии ростовых единиц к ступенькам или узлам на ребре растущего зародыша.

6.4.4. Кинетический режим роста кристаллов

В случае, когда скорость роста грани кристалла лимитируется процессами поверхностного зародышеобразования, в окружающем кристалл растворе обычно отсутствует градиент концентрации растворенного вещества. Данный режим роста называют кинетическим. Однако если процесс зародышеобразования протекает с достаточно высокой скоростью, то стадией, лимитирующей рост кристалла, становится диффузия растворенного вещества к поверхности ("диффузионный" режим).

В случае реализации кинетического режима возникает вопрос о том, происходит ли заполнение грани растущего кристалла в результате единичного акта зародышеобразования или поверхностных зародышей образуется несколько. В данном случае для уточнения механизма роста кристаллов скорость двумерного роста необходимо сопоставить со скоростью поверхностного зародышеобразования J_s . Для этого нужно сравнить время между двумя событиями зародышеобразования на заданной площади поверхности A (т. е. $(J_s A)^{-1}$) со временем, необходимым для полного заполнения указанной поверхности за счет двумерного роста $[L/(dr/dt)_s]$ (где L – максимальное расстояние от поверхностного зародыша до грани кристалла – в первом приближении можно использовать длину ребра растущей грани). Если $(J_s A)^{-1} \gg [L/(dr/dt)_s]$, то в среднем каждый слой заполняется в результате одного события зародышеобразования. Эта скорость отложения может быть описана в рамках так называемой монозародышевой (моноядерной) модели роста кристалла (рис. 60, а).

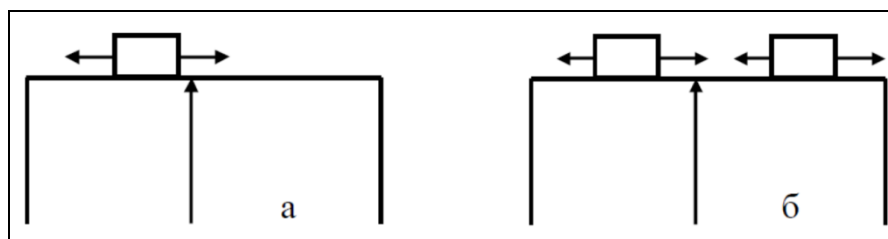


Рис. 60. Схема заполнения очередного слоя в случае реализации монозародышевой (а) и полизародышевой (б) модели роста кристалла

С другой стороны, если $(J_s A)^{-1} \ll [L/(dr/dt)_s]$, то поверхностное зародышеобразование происходит настолько часто, что каждый слой растет за счет нескольких двумерных зародышей.

Эти два механизма имеют равное значение в случае, когда время между двумя событиями зародышеобразования составляет примерно 60 % от времени, необходимого для полного заполнения слоя.

Данное условие соответствует точке пересечения зависимостей от пересыщения скоростей роста по монозародышевому и полизародышевому механизмам. В этой точке скорость роста кристалла составляет 20 % от скорости роста контролируемого диффузией. Данный результат показывает, что если скорость роста составляет менее 20 % от лимитируемой диффузией скорости, то преобладает монозародышевый механизм, и наоборот.

6.4.5. Диффузионный режим роста кристаллов

Для описания диффузии растворенного вещества к поверхности неподвижной частицы, а также движения растворителя или другого комплексобразователя от поверхности кристалла могут быть использованы первый и второй законы Фика:

$$\begin{aligned}
 J &= -D\nabla C && \text{– 1-й закон;} \\
 \frac{dC}{dt} &= D\nabla^2 C && \text{– 2-й закон,}
 \end{aligned}
 \tag{6.8}$$

где J – поток растворенного вещества в направлении, перпендикулярном к выбранной поверхности; D – коэффициент диффузии; ∇C и $\nabla^2 C$ – градиент и оператор Лапласа от концентрации (C) растворенного вещества, растворителя или комплексобразователя.

Для полиэдрических кристаллов возможны только численные решения данных уравнений. Однако для частиц сфероидальной формы было получено аналитическое решение. В сферических координатах первый и второй законы Фика могут быть переписаны следующим образом:

$$J = -D \frac{dC}{dr},$$

$$\frac{dC}{dt} = D \left[\frac{d^2C}{dr^2} + \left(\frac{2}{r} \right) \frac{dC}{dr} \right], \quad (6.9)$$

с граничными условиями

$$C(r = R, t) = C_{eq},$$

$$C(r = \infty, t = 0) = C_{\infty}.$$

Здесь c_{∞} соответствует концентрации растворенного вещества в объеме (вдали от поверхности кристалла), а c_{eq} – равновесной концентрации у поверхности кристалла ($r = R$).

В случае медленного роста кристалла можно предположить, что псевдостационарные условия устанавливаются вскоре после начала роста, поэтому выражение для стационарных условий может быть использовано для определения скорости роста кристалла, контролируемого диффузией. В этом случае на рис. 61 представлено расчетное распределение концентрации растворенного вещества вокруг кристалла, растущего в диффузионном режиме (в относительных единицах).

Можно видеть, что область, в которой концентрация существенно отличается от концентрации растворенного вещества в объеме, простирается от поверхности растущего кристалла на расстояние порядка нескольких десятков его радиуса.

Концентрация растворенного вещества на границе раздела фаз (c_i) может отличаться от равновесной концентрации (c_{eq}), если стадия поверхностной интеграции также играет роль в процессе роста.

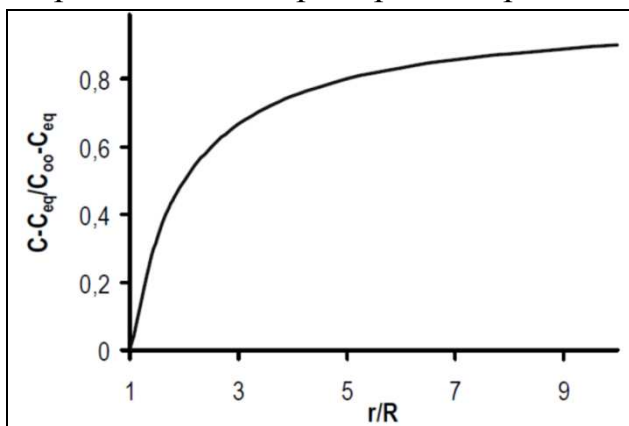


Рис. 61. Расчетный профиль распределения концентрации растворенного вещества вокруг кристалла, растущего в диффузионном режиме

Поэтому для общего случая профиль распределения концентрации растворенного вещества вокруг растущего микрокристалла можно представить следующим образом (рис. 62).

Таковы в кратком виде основные представления современных теоретических моделей зародышеобразования и роста кристаллов. К сожалению, эти модели далеко не всегда адекватно описывают реально протекающие процессы. Их использование осложняется и тем обстоятельством, что для проведения численных расчетов требуется знать трудноопределимые экспериментально параметры (например, уровень пересыщения или концентрация растворенного вещества у поверхности растущего кристалла). Тем не менее эти модели по-прежнему широко используются для интерпретации экспериментальных данных и служат основой для создания новых теорий кристаллизации.

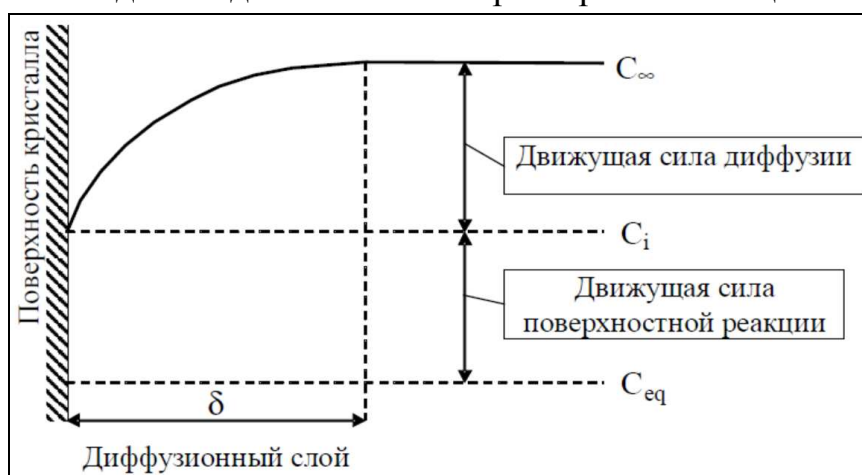


Рис. 62. Общая схема распределения концентрации растворенного вещества вокруг растущего кристалла

6.5. Гомогенные фазовые превращения. Спинодальный распад твердого раствора

На диаграмме состояния $CaO-SiO_2$ (см. рис. 38) в области составов, богатых SiO_2 , при температуре примерно $1700^\circ C$ видна область расслаивания жидкости на две фазы (область несмешиваемости жидкостей). В системе $CaO-SiO_2$ метастабильная область несмешиваемости как бы накрыта сверху куполом расслаивания (распада). При охлаждении расплав проходит через область расслаивания и распадается на две фазы. Свойства образующихся областей каждой фазы определяют, какое получится стекло: прозрачное или непрозрачное.

Зависимость энергии Гиббса от состава для системы с куполом распада на фазовой диаграмме имеет вид U-образной кривой при температурах выше

купола распада и W-образной (с двумя минимумами и максимумом) кривой при более низких температурах. Вид последней кривой схематично представлен на рис. 63.

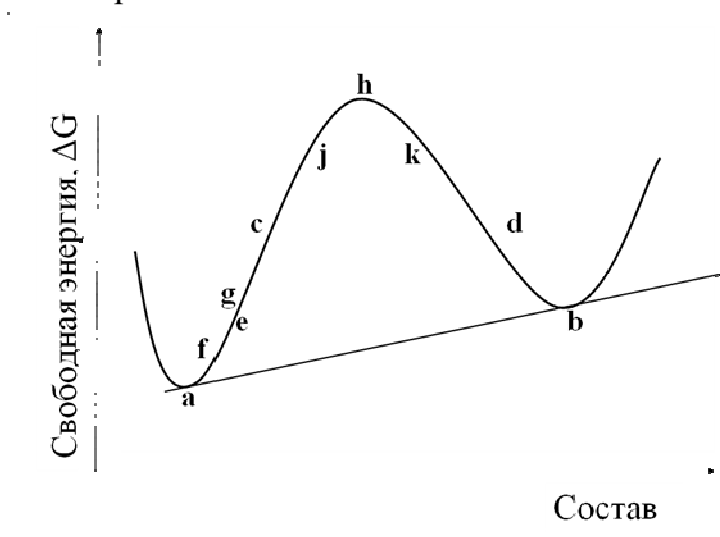


Рис. 63. Схематичная кривая зависимости свободной энергии от состава в системе с расслаиванием

Известны два механизма расслаивания, т.е. разделения гомогенной жидкости на две фазы: 1) образование и рост зародышей; 2) спинодальный распад жидкости. Эти два механизма отличаются друг от друга тем, как изменяется свободная энергия первоначально гомогенной жидкости при флуктуации её состава.

На кривой рис. 63 имеются минимумы, между которыми свободная энергия неустойчивой фазы проходит через максимум, т.е. в этой области происходит разделение жидкости на две фазы состава *a* и *b*. Возникающая двухфазная смесь характеризуется свободной энергией, величина которой соответствует прямой, соединяющей точки минимумов.

При составах исходной фазы, близких к равновесным, малые концентрационные флуктуации приводят к повышению энергии Гиббса системы и, следовательно, термодинамически невыгодны. При составах, близких к максимуму на кривой, представленной на рис. 63, наоборот, подобные же малые флуктуации приводят к понижению энергии Гиббса системы.

Небольшие флуктуации в жидкости состава *e* приводят к её распаду на две жидкости составов *f* и *g*. Этот распад сопровождается ростом суммарной свободной энергии, т.к. точка *e* лежит ниже линии, соединяющей точки *f* и *g*. Поэтому такое небольшое изменение состава неустойчиво во времени и возникшие фазы составов *f* и *g* вновь образуют однофазную жидкость. При сильном изменении состава жидкости в результате флуктуации произойдёт понижение свободной энергии и образуется смесь фаз составов *a* и *b*. Таким образом, жидкость состава *e* устойчива при небольших флуктуациях состава и неустойчива при сильных флуктуациях.

Расслаивание жидкости состава e на две фазы идёт по механизму образования и роста зародышей. Разделение фаз в этом случае не происходит спонтанно и жидкость состава e является метастабильной фазой. Для распада такой жидкости на две фазы необходимо преодолеть потенциальный барьер, связанный с необходимостью возникновения сильной флуктуации и, следовательно, с диффузией на большие расстояния.

Как указывалось в разделе 6.1, спиnodальный распад твердых растворов характеризуется изменениями, происходящими в результате малых флуктуаций. При этом фазовое превращение происходит во всем объеме исходной фазы, т.е. превращение относится к гомогенным твердофазным процессам.

Жидкость состава h , принадлежащая области $c-d$, при небольшой флуктуации распадается на две жидкости состава j и k . Этот процесс сопровождается понижением свободной энергии. Поскольку небольшие флуктуации состава возникают при термическом движении атомов или ионов в жидкости, фаза состава h неустойчива и спонтанно распадается на две жидкости. В отличие от жидкости состава e в данном случае отсутствует какой-либо потенциальный барьер для такого распада. Процесс разделения фазы состава h называется *спиnodальным распадом*.

Спиnodальный распад представляет собой обратный процесс по отношению к смешению жидкостей. Если обычно процессы диффузии ведут к выравниванию составов в различных частях системы, то при спиnodальном распаде происходит обратное – диффузия увеличивает градиент состава в системе.

Точки c и d являются точками перегиба на кривой зависимости свободной энергии от состава, т.е. здесь $\partial^2 G/\partial x^2 = 0$. Линия, задаваемая этим уравнением, называемая химической спиnodалью, образует на фазовой диаграмме купол, лежащий внутри купола распада. При спиnodальном распаде в системе сначала образуется малая флуктуация состава без выраженной границы, в дальнейшем амплитуда этой флуктуации увеличивается вплоть до достижения равновесного состава

6.6. Твердофазные реакции, лимитируемые диффузией.

Теория Вагнера-Шмальцирида

Еще сравнительно недавно считалось, что тепловое движение частиц твердого тела состоит в колебании атомов относительно некоторых равновесных положений, обусловленных строением кристаллической решетки. Поскольку эти представления противоречили реально наблюдаемой в твердых телах взаимной

диффузии с учетом новейших данных физики твердого тела о реальном строении кристаллов, была принята иная концепция, освещающая поведение твердых веществ при нагревании.

В настоящее время процесс диффузии в кристаллической решетке можно представить состоящим из следующих основных актов:

1) перемещения элемента (атома) решетки из своего регулярного положения в узле решетки в иррегулярное положение в междоузлии;

2) перемещения элемента из иррегулярного положения в регулярное положение (из междоузлия в другое междоузлие);

3) перемещения элемента решетки из регулярного или иррегулярного положения в вакантный узел решетки — вакансию;

4) перемещения вакантных узлов решетки из занимаемых ими регулярных положений в другие, ближайšie незанятые регулярные положения.

Эти явления — движение вакансий и атомов — обуславливают диффузию в кристаллах. В принципе, возможны все перечисленные механизмы перемещения частиц в решетках. Однако в каждом конкретном случае преобладающим может оказаться какой-либо один из механизмов.

Существенный интерес представляет диффузия вещества в поверхностном слое твердых веществ. Известно, что поверхностная диффузия происходит обычно значительно легче, чем объемная и чем диффузия вдоль граней зерен (по внутренним поверхностям тела). Сопоставление энергии активации этих трех видов диффузии приводит к заключению, что $E_{\text{поверхности}} < E_{\text{границы зёрен}} < E_{\text{решетки (объемная)}}$. Соответственно при прочих равных условиях $D_{\text{поверхности}} > D_{\text{границы зёрен}} > D_{\text{решетки (объемный)}}$. Повышенная подвижность поверхностных частиц кристаллического тела легко объяснима.

Важнейшим параметром, определяющим скорость диффузии, является коэффициент диффузии D , зависящий от температуры, строения исходных реагентов, концентрационных соотношений

$$D = A e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (6.10)$$

где E — энергия активации диффузии (или энергия «разрыхления» решетки).

Коэффициент A , часто обозначаемый как D_0 или предэкспоненциальный множитель, формально равен коэффициенту диффузии при температуре, равной бесконечности. Скорость большого числа гетерогенных твердофазных процессов, проходящих с изменением состава фаз, лимитируется диффузией компонентов. Теория таких процессов была разработана Вагнером (позднее она была дополнена Шмальцридом) и имеет следующие основные исходные положения:

- 1) скорость реакции лимитируется диффузией ионов через слой образующегося продукта;
- 2) слой продукта реакции является компактным и вклад в подвижность ионов, содержащихся в нем, вносимые неравновесными дефектами (дислокациями, границами зерен) не является определяющим;
- 3) реакции на границе раздела фаз протекают достаточно быстро, чтобы на этих границах установилось локальное термодинамическое равновесие;
- 4) отдельные ионы движутся в реакционном слое независимо друг от друга и в любом поперечном сечении продукта выполняется условие электронейтральности.

6.7. Превращения без изменения состава. Мартенситные превращения

Скорость фазовых превращений, проходящих без изменения состава (например, полиморфных переходов между аллотропными модификациями того или иного вещества) может определяться как скоростью образования зародышей, так и скоростью их роста. Эмпирически скорости полиморфных превращений в твердом теле могут быть оценены по глубине происходящей при этом перестройки структуры. Так, Бюргером была предложена следующая классификация подобных процессов (табл. 7):

- 1) превращения, связанные с изменением первичной координации атомов;
- 2) превращения, связанные с изменением вторичной координации атомов;
- 3) переходы “порядок - беспорядок”;
- 4) превращения, связанные с изменением типа химической связи.

Таблица 7

Классификация полиморфных превращений по Бюргеру и их скорость

Вид превращения	Скорость превращения
Изменения в первой координационной сфере:	
- деформационное	высокая
- реконструктивное	низкая
Изменения во второй координационной сфере:	
- со смещением	высокая
- реконструктивное	низкая
Разупорядочение:	
- ориентационное	высокая
- позиционное	низкая
Переходы с изменением типа связи	низкая

Первые две группы процессов могут проходить как через полное разрушение старой координационной структуры атомов с последующим созданием новой (реконструктивные превращения), так и через некоторое (относительно небольшое) искажение кристаллической решетки исходной фазы. Переходы “порядок - беспорядок” (группа 3) могут быть позиционными (при перераспределении атомов по структурным позициям) и ориентационными, связанными с возможностью вращения в кристалле молекул или молекулярных ионов. К четвертой группе относятся превращения, сопровождающиеся значительной перестройкой электронной подсистемы кристалла.

Классификация полиморфных превращений по Бюргеру в значительной степени условна, поскольку большинство рассматриваемых в ней процессов происходит через образование и последующий рост зародышей (см. разделы 6.4.3, 6.4.4). В то же время превращения, связанные с малыми смещениями атомов могут происходить и по особому механизму, называемому *мартенситным*, характерному только для твердофазных процессов. Мартенситные превращения иногда называют бездиффузионными, так как они осуществляются путем сдвига одной или нескольких атомных плоскостей на сравнительно короткие расстояния, меньшие, чем межатомные.

Этот переход имеет черты как гомогенного, так и гетерогенного превращения: при нем наблюдается неустойчивость всего объема системы по отношению к малым структурным перестройкам, но осуществляется он через образование зародышей с последующим их ростом. Обязательным условием кооперативного движения границ раздела фаз при мартенситном превращении является полная когерентность межфазной границы матрицы и включения, а перестройку решетки при этом можно представить как деформацию (сдвиговую, дилатационную или смешанную, рис. 64) с инвариантной плоскостью (причем межфазная граница при этом совпадает с этой инвариантной плоскостью).

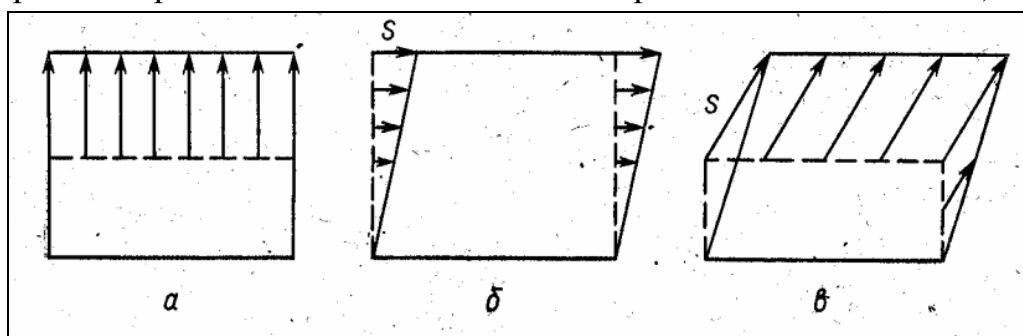


Рис. 64. Типы перестройки кристаллической решетки при мартенситном превращении:
a – дилатация, *б* – сдвиг, *в* – дилатация и сдвиг

Характерной особенностью мартенситных превращений является то, 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 мартенситного превращения (T_m), прежде чем появится низкотемпературная форма. Если по достижении T_m охлаждение прекратить, то дальнейшее превращение не происходит. При последующем понижении температуры образуется все большее количество низкотемпературной модификации. Наконец, достигается температура T_2 (T_2 , T_1 и T_m), при которой превращение завершается полностью. При нагревании низкотемпературная форма может совершить обратный переход, но, как правило, со значительным температурным гистерезисом.

Мартенситное 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. При температуре T_1 когда энергия Гиббса низкотемпературной и высокотемпературной форм, взятых в чистом виде, одинакова, равновесие между этими формами не достигается. Следовательно, необходимо принять в расчет другие энергетические источники превращения, т.е. энергию деформации или напряжений, обусловленных образованием новых поверхностей во время превращения.

Потеря устойчивости кристалла к малой деформации может быть замечена и при температурах вблизи области стабильности фазы, образующейся по мартенситному механизму: в этой области часто наблюдаются аномалии физических (например, отрицательный коэффициент температурной зависимости электросопротивления) и кристаллографических (формирование промежуточных структурных состояний, являющихся центрами зарождения мартенситных кристаллов) характеристик.

Поскольку мартенситное превращение происходит при потере системой устойчивости по отношению к малым смещениям атомов, а поверхностная энергия когерентной границы очень мала, то энергия активации процесса оказывается практически нулевой, то есть для мартенситного превращения не наблюдается обычной для химических процессов температурной зависимости скорости: превращение идет очень быстро (скорость движения межфазной границы близка к скорости звука в кристалле - порядка 10^3 м/с) и не замедляется с понижением температуры - мартенситное превращение невозможно закалить

быстрым охлаждением до очень низких температур, а в некоторых сплавах оно идет при температурах порядка 100 К.

6.8. Кинетика твердофазных реакций

6.8.1. Влияние условий твердофазного взаимодействия на его скорость

Активное состояние реагентов и его роль в твердофазных процессах. Специфическая особенность твердых веществ заключается в том, что их реакционная способность не определяется однозначно химическим или фазовым состоянием. Она зависит не только от химической или фазовой индивидуальности твердых тел, но и от состояния кристаллической решетки, которая практически всегда имеет те или иные отклонения от идеального состояния из-за наличия различного рода дефектов.

Нормальным считается такое состояние твердых тел, дефектность которых обусловлена собственной разупорядоченностью решетки, являющейся однозначной функцией параметров состояния. К активным же следует относить состояния твердых тел, характеризующиеся наличием неравновесных дефектов. Мерой активности является избыток ее свободной энергии по отношению к фазе тождественного состава, которая находится в нормальном состоянии. Следует отметить, что активность реагентов в конкретном физико-химическом процессе определяется не только абсолютной величиной избытка свободной энергии, но и в значительной степени энергетическим вкладом различных видов структурных несовершенств, включая свободную поверхность, точечные и линейные дефекты (дислокации), микронапряжения и т. д.

Направленно варьируя условия обработки реагентов, можно сделать преобладающим один тип дефектов по отношению к другим и, следовательно, контролируемым образом воздействовать на процессы твердофазного взаимодействия. Практическая значимость такого подхода очевидна, поэтому в настоящее время применяют различные пути для активирования смесей в процессе взаимодействия.

Влияние природы реагентов. Наиболее часто используемыми путями воздействия на ход твердофазных процессов являются изменения химического и термического прошлого, т. е. способа приготовления исходных реагентов. Многочисленные экспериментальные и практические данные показывают, что реакци-

онная способность определяется как природой химического процесса, благодаря которому формируется реагент, так и условиями проведения этого процесса.

Влияние микродобавок, активирование твердых фаз путем их легирования. Этот способ повышения активности твердых веществ заключается в подборе и введении в состав термообрабатываемой шихты небольших количеств других реагентов (микродобавок). Эффект микродобавки определяется ее природой, концентрацией и характером распределения в матрице. Чаще всего прибегают к использованию таких веществ, которые образуют в матрице твердые растворы. Растворяясь в матрице, добавка изменяет концентрацию точечных и линейных дефектов и тем самым диффузионную подвижность структурных элементов решетки. Концентрируясь на дислокациях, примесные атомы влияют на подвижность дислокации и тем самым на скорость процессов, имеющих дислокационный механизм. Если микродобавка полностью растворима в матричном кристалле, то ее влияние обусловлено образованием атомных и электронных дефектов, сопровождающих всегда процесс формирования твердых растворов, независимо от того, какой вид твердых растворов формируется.

Значительная активность твердофазных реагентов иногда достигается за счет введения микродобавок, образующих с матрицей химические соединения. Например, для получения оптически прозрачной керамики на основе Al_2O_3 в шихту вводят 0,2 - 0,3 % (мас.) MgO . Механизм влияния этой добавки заключается во взаимодействии MgO и Al_2O_3 , приводящем к образованию шпинели $MgAl_2O_4$, которая располагается по границе зерен Al_2O_3 , препятствуя тем самым процессам неконтролируемой рекристаллизации вплоть до завершения спекания и получения светопрозрачного материала.

Микродобавки могут включать легкоплавкие соединения, нерастворимые в матрице и не образующие с ней химических соединений, но обладающие способностью заметно растворять вещество матрицы. Такие добавки равномерно распределяются по границам зерен в виде тонких жидких прослоек, что приводит к увеличению степени контакта между реагирующими частицами и в конечном итоге к возрастанию скорости взаимодействия.

Диспергирование исходных реагентов и их смесей как средство активирования. В технологии использование механических воздействий как средства активирования твердофазного взаимодействия является одним из наиболее распространенных, хорошо отработанных способов. Причем из различных возможных видов механических воздействий чаще всего используется диспергирование или измельчение. Этот процесс осуществляют в шаровых, вибрационных и других помольных агрегатах. Под воздействием мелющих тел твердые части-

цы претерпевают сначала упругую, а затем и пластическую деформацию, в результате чего в отдельных сечениях развиваются напряжения, превышающие прочность материала, и происходит диспергирование частиц на более мелкие. Изменение размера частиц — не единственный результат механического воздействия в процессе помола. При измельчении происходят изменения кристаллической структуры и энергетического состояния поверхностных слоев частиц, наблюдается эмиссия электронов и другие явления.

Роль минерализаторов. Для ускорения твердофазных реакций в реакционную смесь вводят кроме легирующих добавок специально подбираемые вещества, которые в отличие от катализаторов, используемых в тех же целях в реакциях других типов, называют минерализаторами. Присутствие таких добавок изменяет условия реакции по сравнению с ее протеканием в смеси чистых реагентов и, естественно, оказывает влияние на реакцию, в частности на ее скорость и свойства получаемого продукта. Влияние минерализаторов в зависимости от свойств реагентов и условий процесса может быть весьма разнообразным как по своему характеру и направлению, так и по интенсивности.

Оценивая возможные влияния минерализаторов на реакции в смесях твердых веществ, следует учитывать, что минерализаторы могут оказать влияние на все элементарные процессы или стадии, составляющие эти реакции, причем на одних стадиях действие минерализатора может оказываться весьма сильно, на других — в меньшей степени или не сказываться вообще. Результатирующее действие минерализатора зависит от сравнительной эффективности его влияния на различные стадии. Это результирующее действие определяется в первую очередь влиянием минерализатора на лимитирующую стадию реакции. Из изложенного очевидно, что общее влияние минерализатора на ту или иную реакцию в твердой смеси может быть предсказано, если известны направление, механизм и сравнительная эффективность действия этого минерализатора на отдельные стадии реакции. Один из наиболее типичных вариантов действия минерализаторов заключается в их способности образовывать более или менее легкоплавкую смесь с одним или несколькими компонентами шихты. Появление расплава существенно увеличивает площадь поверхности соприкосновения между реагентами, скорость диффузии и в том случае, если процесс протекает в диффузионной области, скорость всего процесса.

Влияние внешних условий на скорость твердофазных реакций. К числу основных параметров, оказывающих влияние на ход твердофазного взаимодействия, относится температура. Существенное влияние оказывают также давление и состав газовой среды.

6.8.2. Кинетические модели твердофазных реакций с различными лимитирующими стадиями

Кинетика твердофазной реакции обычно рассматривается как функциональная зависимость степени превращения исходных веществ (α) от времени реакции (τ). Понятно, что вид этой функции должен определяться не только скоростью роста слоя продукта твердофазного превращения, но и способом организации системы (распределением частиц исходных фаз по размерам, степенью их смешения, формой частиц, наличием открытой пористости и т.д.) и изменением этих характеристик по мере протекания реакции. Практически это означает необходимость установления связи между степенью превращения исходных веществ с толщиной слоя продукта (x).

При создании модели твердофазной реакции В. Яндер исходил из предположения, что:

- 1) порошкообразный компонент A состоит из одинаковых по размеру сферических зерен с начальным радиусом R_0 ;
- 2) образующийся продукт реакции AB имеет толщину, равную x , непрерывно возрастающую в ходе процесса;
- 3) диффузия компонента B к компоненту A через слой образовавшегося продукта лимитирует кинетику процесса в целом;
- 4) продукт реакции не образует твердых растворов с исходными реагентами;
- 5) отношение объема продукта к объему прореагировавшего материала близко к единице;
- 6) коэффициент диффузии частиц не изменяется во времени, а активность реагентов на границе реакционного слоя остается постоянной;
- 7) толщина слоя продукта изменяется во времени по параболическому закону.

Схема твердофазной реакции по В. Яндеру представлена на рис. 65.

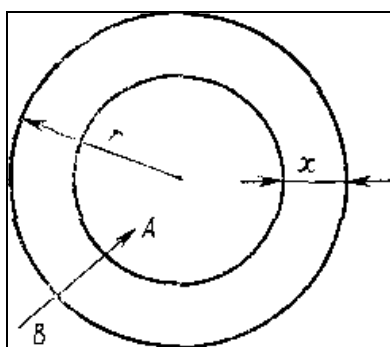


Рис. 65. Схема твердофазной реакции между компонентами A и B (по В. Яндеру)

В случае диффузионного контроля кинетики реакции и сферической формы частиц компонента А получаем уравнение Яндера:

$$\left(1 - \sqrt[3]{1 - \alpha}\right)^2 = k_{6.11} \tau, \quad (6.11)$$

для случая цилиндрических частиц компонента А – уравнение

$$\left(1 - \sqrt{1 - \alpha}\right)^2 = k_{6.12} \tau, \quad (6.12)$$

а для частиц компонента А в форме тонких пластинок – уравнение

$$\alpha^2 = k_{6.13} \tau, \quad (6.13)$$

где k – константа скорости реакции.

Если лимитирующей стадией реакции является процесс на границе раздела фаз и различных форм частиц компонента А имеем уравнение сжимающейся сферы

$$1 - \sqrt[3]{1 - \alpha} = k_{6.14} \tau, \quad (6.14)$$

сжимающегося цилиндра

$$1 - \sqrt{1 - \alpha} = k_{6.15} \tau \quad (6.15)$$

и для пластинчатых частиц компонента А – уравнение

$$\alpha = k_{6.16} \tau. \quad (6.16)$$

Предпосылки, использованные при выводе формул Яндера, очевидно, могут выполняться только в ограниченном интервале времени протекания твердофазной реакции. В начальный период реакции частицы продукта не могут образовывать сплошного слоя на частицах исходной фазы, а присутствуют в виде отдельных ядер, тогда как в течение завершающего периода реакции, из-за значительного уменьшения радиуса кривизны частиц компонента А, оказываются неприменимыми уравнения кинетики роста плоского слоя. В результате, согласно данным многих исследователей, уравнения (6.11) - (6.16) применимы для степеней превращения $\alpha \approx 0.1 \div 0.4$, что явилось причиной многочисленных модификаций модели Яндера.

Для улучшения рассматриваемой модели Картером было учтено различие эквивалентных объемов продукта и исходного вещества (рис. 6б).

Уравнение Картера - Валенси:

$$\frac{z}{z-1} - (1 - \alpha)^{2/3} - \frac{[1 + \alpha \cdot (z-1)]^{2/3}}{z-1} = k_{6.17} \cdot \tau, \quad (6.17)$$

где z – отношение эквивалентных объемов продукта и покрываемого им реагента.

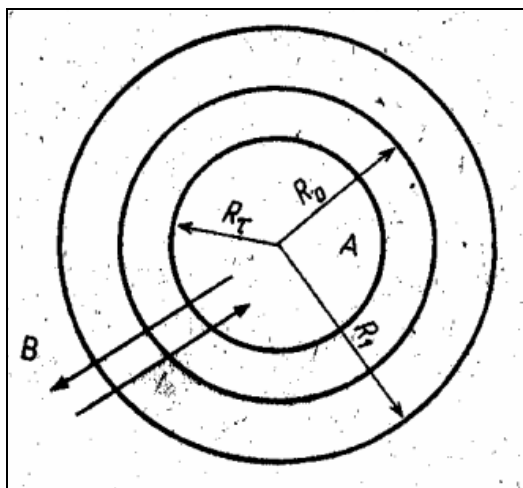


Рис. 66. Схема твердофазной реакции между компонентами *A* и *B*

(по Картеру–Валенси):

R_0 - радиус частицы покрываемого реагента в начальный момент времени, R_τ - радиус непрореагировавшей частицы исходного вещества, R_1 - радиус сферы, включающей остаток реагента и слой продукта реакции в момент времени τ

Существуют и другие модели описания кинетики твердофазной реакции, приводимые в специальной литературе.

6.9. Методы активации твердых тел

Отличительной особенностью твердых тел является тот факт, что их свойства не определяются однозначно химическим и фазовым составом. Присутствующие в твердых телах *дефекты их строения* могут быть поделены на равновесные (точечные дефекты, состав и концентрация которых определяется внешними условиями) и неравновесные – дефекты с большей нуля размерностью или точечные дефекты с концентрацией выше равновесной. Содержание в твердом теле неравновесных дефектов определяется условиями синтеза и последующей обработки и может существенно изменять его реакционную способность, причем в условиях твердофазной реакции обычно происходит и отжиг неравновесных дефектов с непрерывным изменением реакционной способности реагентов. Предыстории влияния дефектности твердофазного материала связана со степенью неравновесности условий его синтеза. Основные типы неравновесных дефектов классифицируются по 4-м основным типам:

1) фазовые пересыщения, при которых в реакции участвует полиморфная модификация одного или нескольких реагентов, неравновесная в данных условиях;

2) пересыщения, обусловленные структурными отклонениями как следствием неравновесного роста кристаллов или обработки их в сильно неравновесных условиях (сюда же может быть отнесена повышенная концентрация дислокаций, образующаяся в результате интенсивного механического воздействия на твердофазный материал);

3) пересыщения, обусловленные аномально высоким химическим потенциалом одного из компонентов (например, повышенный химический потенциал кислорода в оксидах переходных металлов, полученных разложением соответствующих нитратов);

4) пересыщения, связанные с избыточной энергией поверхности кристаллитов (их дисперсностью).

Большую роль в химической активности материала играют т.н. «собственные» микропримеси, наличие которых диктуется выбранным методом синтеза.

В целом введение *микродобавок* (не только собственных) дает исключительно большие возможности управления активностью твердофазных материалов в различных физико-химических процессах. Механизмы действия таких добавок могут быть различными – это увеличение концентрации соответствующих точечных дефектов при образовании твердых растворов; изменение подвижности дислокаций путем образования так называемой «атмосферы примесей»; в нерастворенном виде примеси препятствуют диффузионным потокам от мелких кристаллитов к крупным, затрудняя рекристаллизацию материала, например введение в Al_2O_3 примеси MgO , образующей на границах зерен прослойку $MgAl_2O_4$, препятствуя рекристаллизации Al_2O_3 , позволяет получить последний в виде оптически прозрачной керамики. Исключительно важно введение примесей, образующих тонкий слой жидкости между частицами реагирующих твердых компонентов, что многократно увеличивает площадь контакта частиц и диффузионные потоки в системе.

При управлении физико-химическим поведением твердофазного материала путем введения примесей исключительно важно применение методов синтеза, позволяющих добиться равномерного распределения вводимых веществ в объеме материала. Ввиду малых количеств примесей этого трудно добиться, используя твердофазный синтез из механической смеси компонентов. Это вызывает необходимость использования при получении исходных твердофазных реагентов термолизом солей методов т.н. химической гомогенизации, например криохимического осаждения (сублимационной сушки), распылительной сушки, соосаждения, золь-гель методов, изотермического снятия пересыщения и др.

Отдельно стоит остановиться на активировании твердых тел путем *механического воздействия*. Источниками такого воздействия может быть как статическое нагружение, так и (обычно) динамическая нагрузка: помол или воздействие интенсивного ультразвука. Механическое воздействие на порошкооб-

разную твердофазную систему имеет два основных фактора – это измельчение материала и увеличение концентрации в нем протяженных дефектов, в первую очередь дислокаций. Накопление протяженных дефектов при механическом воздействии может приводить и к фазовым переходам, например при измельчении наблюдается самопроизвольный переход CaCO_3 из кальцита, термодинамически стабильного в нормальных условиях, в арагонит. Стабилизация в ультрадисперсном порошке метастабильной в объемном состоянии формы (анатаза) наблюдается, как уже упоминалось, и для оксида титана. Кварц при измельчении образует на поверхности частиц тонкий аморфный слой, обладающий высокой химической активностью. Накопление дислокаций, кроме того, приводит к ускорению в материале диффузионных процессов. Важное значение при механической обработке твердофазных реагентов имеет постоянное обновление поверхности материала, проявляется, например, в реакции получения $\text{Ni}(\text{CO})_4$ из Ni и CO.

Если основной целью механической обработки является измельчение материала, процесс обычно проводят в присутствии *поверхностно-активных веществ* (ПАВ). Адсорбция ПАВ на микротрещинах приводит, за счет понижения поверхностной энергии растущей трещины к значительному облегчению её развития и, как следствие, к облегчению дробления частицы (т.н. эффект Ребиндера). Побочным (и полностью, к сожалению, неустранимым) явлением при механическом дроблении, особенно сильно проявляющимся в системах, чувствительных к микропримесям, оказывается т.н. намол – загрязнение реакционной смеси материалом мельницы.

Кроме измельчения частиц и изменения содержания дислокаций, механические воздействие на твердофазную системы приводят к изменению степени её агрегированности, причем агрегаты частиц могут, в зависимости от интенсивности и характера воздействия, как разрушаться, так и образовываться.

Активированные состояния значительно ускоряют ход твердофазных реакций, однако, как уже говорилось выше, в ходе реакции обычно происходит и отжиг неравновесных дефектов, понижающий степень активированности.

6.10. Стеклообразование и физико-химические процессы в стёклах

Стекло – это аморфное твёрдое тело, в котором отсутствует дальний порядок и периодичность в расположении атомов.

6.10.1. Факторы, влияющие на стеклообразование

Наиболее распространены стёкла на основе оксидов SiO_2 , B_2O_3 , GeO_2 , P_2O_5 . Характер химических связей в соединениях таких элементов смешанный:

ионный и ковалентный, а их структуры обычно представляют собой трёхмерный полимерный каркас. В то же время оксиды таких элементов, как As, Sb, Ga, Al, Bi, Se, Te и др., также проявляют склонность к стеклообразованию.

Со структурной точки зрения образование стекла при охлаждении жидкости (т.н. стеклование) происходит с сохранением основных мотивов взаимного расположения атомов за счет значительного увеличения вязкости. Условной границей между жидким и стеклообразным состоянием вещества принимается значение вязкости 10^{12} Па·с. При таких значениях вязкости установление внутреннего равновесия во взаимном расположении атомов материала при изменении внешних условий требует очень большого времени и многие свойства вещества (механические и часть термодинамических) оказываются близкими к таковым для кристаллических твердых тел.

Изучая относительную склонность различных оксидов к стеклообразованию, Захариасен пришел к выводу, что важнейшим условием легкого стеклования является образование в охлаждаемом расплаве непрерывной трехмерной сетчатой структуры без дальнего порядка. Поскольку структура стёкол с достаточной точностью, как правило, неизвестна, Захариасен предположив, что основные структурные элементы стекла (ближний порядок) и соответствующего кристалла аналогичны, предложил следующий набор правил, широко используемых при поиске оксидных материалов, склонных к стеклообразованию:

- 1) атом кислорода может быть связан максимально с двумя другими атомами;
- 2) координационные числа "других" атомов невелики;
- 3) образуемые кислородными атомами координационные полиэдры, в которых находятся другие атомы, сочленяются друг с другом вершинами, а не ребрами или гранями;
- 4) упомянутые полиэдры объединены друг с другом в трехмерную сетку.

Выполнение первых трех правил обеспечивает определенную гибкость во взаимной ориентации кислородных полиэдров и, как следствие, возможность образования трехмерной сетки, в которой отсутствует дальний порядок. Поскольку КЧ различных атомов в кристалле определенного состава взаимосвязаны, первые два правила Захариасена также связаны между собой. Так в SiO_2 равенство КЧ кислорода двум соответствует КЧ кремния, равному 4-м, что и наблюдается во всех его модификациях, кроме фазы высокого давления – стишовита (т.е. в различных модификациях кварца, кристобалита и др.). Данный вывод относительно КЧ кислорода и другого атома относится и к другим оксидам

с формулой MO_2 , а для оксидов состава M_2O_3 КЧ кислорода может быть равно 2-м только при КЧ "катиона", равном 3, что выполняется, например, для V_2O_3 .

6.10.2. Физико-химические процессы в стёклах

Поскольку при стекловании расплава, в нем происходит "замораживание" поступательных степеней свободы атомов, что приводит к существенному увеличению времени установления внутреннего равновесия при изменении внешних условий, такие термодинамические параметры стекла, как коэффициент термического расширения и теплоемкость, оказываются близкими к аналогичным параметрам кристаллического твердого тела, как показано на рис. 67 для зависимости теплоемкости от температуры.

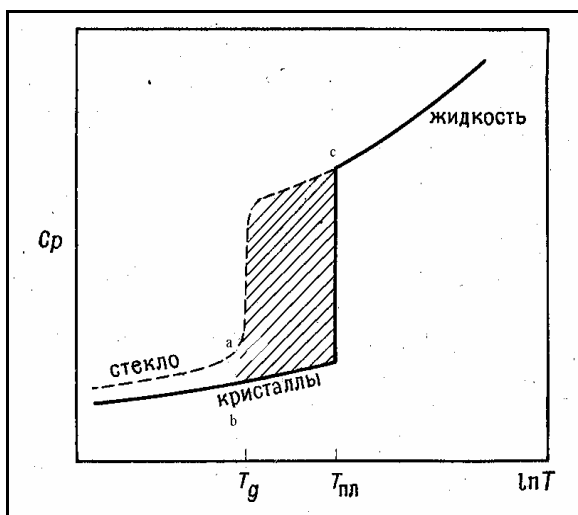


Рис. 67. Температурная зависимость теплоемкости стеклующейся жидкости

Точка перегиба на температурной зависимости теплоемкости или коэффициента термического расширения называется температурой стеклования (T_g), вязкость стекла при этом обычно оказывается порядка 10^{13} Па·с. Обратный процесс размягчения стекла происходит в общем случае при другой температуре, кроме того, возможен и процесс кристаллизации стекла, называемый расстекловыванием. Температура стеклования является кинетическим параметром и зависит от условий охлаждения расплава. Так, поскольку стеклование определяется соотношением скоростей изменения внешних условий (например, температуры) и установления внутреннего равновесия в переохлажденной жидкости, при более медленном охлаждении расплава температура его стеклования понижается. Однако в то же время замедление охлаждения приводит к увели-

чению вероятности протекания термодинамически равновесного процесса кристаллизации.

Рассмотрение термодинамики процесса приводит к выводу о существовании предельной температуры, ниже которой в жидкости с неизбежностью происходит процесс стеклования. Выразим энтропии стекла S_a при температуре чуть ниже температуры стеклования (точка "a" на рис. 67) и кристаллической фазы S_b при той же температуре (точка "b") через энтропию жидкости S_c при температуре плавления (точка "c"):

$$S_a = S_c - \int_a^c c_{ж} d \ln T ; \quad (6.18)$$

$$S_b = S_c - \Delta S_{пл} - \int_b^c c_{кр} d \ln T , \quad (6.19)$$

где $c_{ж}$ – теплоемкость переохлажденной жидкости, $c_{кр}$ – теплоемкость кристаллической фазы, $\Delta S_{пл}$ – изменение энтропии при плавлении кристалла. Выражая отсюда разность энтропий стекла и кристалла, получаем:

$$S_a - S_b = \Delta S_{пл} - \int_a^c (c_{ж} - c_{кр}) d \ln T . \quad (6.20)$$

При уменьшении скорости охлаждения (и, соответственно, понижении температуры стеклования) второе слагаемое в формуле (6.20) увеличивается, а значит, уменьшается избыток энтропии в стекле по сравнению с кристаллической фазой. С другой стороны, поскольку кристалл и стекло являются упорядоченной и неупорядоченной фазами одного состава, этот избыток должен быть всегда положителен, что и означает существование предельной температуры стеклования, называемой температурой стеклования идеального стекла. Стеклование при этой температуре возможно только при бесконечно медленном охлаждении расплава, однако при этом должна происходить термодинамически равновесная кристаллизация жидкости, что подтверждает невозможность получения стекла с энтропией, равной энтропии кристалла.

Из существования предельной температуры стеклования и существования энергетического барьера образования кристаллических зародышей в жидкости следует возможность стеклования при закалке не только в веществах, удовлетворяющим правилам Захариясена, но и в других, таких как ионные соли или металлы. Металлические стекла обладают рядом интересных с практической точки зрения свойств, так из-за отсутствия в них дислокаций, эти материалы обладают прочностью, близкой к максимальной теоретически.

Процессы образования новой фазы в стеклах подчиняются закономерностям, представленным в разделе 6.3. Различия процессов в стеклах и кристаллах связаны с большей диффузионной подвижностью атомов в стеклах, а также и с изотропностью стекла, приводящей к отсутствию ориентирующего действия на кристалл включения, а при протекании процесса распада раствора по – спиновальному механизму. Это используется, например, при получении термостойкого стекла марки "Викор", состоящего на 96 % из SiO_2 . С целью понижения температуры его получения (температура размягчения кварцевого стекла составляет 1700°C , а получение стекла требует еще более высоких температур) при этом используется расплав, состоящий из 60 % SiO_2 , 10 % Na_2O и 30 % V_2O_5 , в котором наблюдается купол расслаивания метастабильной жидкости при температуре 750°C . Образующуюся при спиновальном распаде фазу, обогащенную оксидами натрия и бора, растворяют в кислоте, а оставшуюся богатую SiO_2 фазу обрабатывают при 1000°C для удаления пор.

Принципиально отличным от процессов, протекающих в кристаллических твердых телах, является размягчение стекол, причиной которого, как и для процесса стеклования, является изменение вязкости системы. Кинетические уравнения, приведенные в разделе 6.4, также применимы и к описанию процессов, приводящих к образованию частиц второй фазы в стеклах.

Вопросы и задания для самостоятельной подготовки

1. Какие принципы можно положить в основу классификации твердофазных реакций? Укажите основные варианты механизма твердофазных процессов при участии жидкой и газовой фаз.

2. Опишите последовательность расчета изменения энергии Гиббса при твердофазных реакциях. Какие сведения можно получить из термодинамического анализа процесса твердофазного взаимодействия?

3. Приведите аналитические зависимости, с помощью которых можно описать кинетику твердофазных реакций.

4. Какими технологическими факторами можно регулировать скорость твердофазных взаимодействий?

5. При каких условиях реализуется процесс возникновения зародышей новой фазы при кристаллизации?

6. Каковы основные подходы к описанию процесса роста кристаллов из раствора? Перечислите основные стадии этого процесса.

7. Дайте характеристику видов диффузии, реализуемых при твердофазных реакциях, и механизма этого процесса. Какой основной параметр определяет скорость диффузии и от каких факторов он зависит?

8. Укажите различие и сходства между кристаллизацией из растворов и кристаллизацией из расплавов (совместное плавление исходных твердых веществ способствует высокой степени гомогенизации; при охлаждении раствора и расплава происходит образование и рост кристаллов; температурный диапазон)?

9. Охарактеризуйте гомогенные фазовые превращения: спинодальный распад твердого раствора, мартенситные превращения.

10. Перечислите основные методы активации твердых тел.

11. Опишите физико-химические процессы, протекающие при стеклообразовании, и укажите факторы, влияющие на эти процессы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Практическое значение учебного пособия «Химия твердого тела» в возможности использования его материалов в процессе накопления познавательных и прикладных знаний, которые в дальнейшем применяются при выполнении научно-исследовательских работ и в будущей профессиональной деятельности студентов.

В пособии рассматривается дисциплина «Химия твердого тела» как последовательность следующих взаимосвязанных разделов: химической связи в твердых телах; химии дефектов структуры и нестехиометрии; фазовых диаграмм; химических и физико-химических превращений в твердых телах. Оно предназначено для студентов старших курсов, магистрантов и аспирантов, специализирующихся в химии твердого тела или материаловедении, и предполагает знакомство с общими курсами неорганической и физической химии, основ физики и квантовой механики. Студенты, реально изучившие дисциплину «Химия твердого тела», будут хорошими инженерами, понимающими суть физико-химических процессов и умеющими применить свои знания на практике.

Учебное пособие разовьет у студентов навыки самостоятельного, логического мышления и способность интегрировать полученные знания применительно к решению конкретных задач профессиональной деятельности.

Библиографический список рекомендуемой литературы

Основная

1. Браун, М. Реакции твердых тел: пер. с англ. / М. Браун, Д. Доллимор, А. Галвей. – М.: Мир, 1983. – 360 с.
2. Вест, А. Химия твердого тела. Теория и приложения.: пер. с англ. / А. Вест. – М.: Мир, 1988. Ч. 1. – 556 с., Ч. 2. – 338 с.
3. Воробьева, Т. Н. Химия твердого тела: Классический университетский учебник / Т. Н. Воробьева, А. И. Кулак. Т. В. Свиридова. – Минск: БГУ, 2011. – 332 с.
4. Кнотько, А. В. Химия твердого тела: учеб. пособие для студентов вузов / А. В. Кнотько, И. А. Пресняков, Ю. Д. Третьяков. – М.: Академия, 2006. – 304 с.
5. Ковтуненко, П. В. Физическая химия твердого тела. Кристаллы с дефектами / П. В. Ковтуненко. – М.: Высш. шк. 1993. – 352 с.
6. Третьяков, Ю. Д. Введение в химию твердофазных материалов. Классический университетский учебник / Ю. Д. Третьяков, В. И. Путляев. – М.: Наука. 2006. – 400 с.
7. Фистуль, В. И. Физика и химия твердого тела / В. И. Фистуль в 2-х т. – М.: Металлургия, 1995. Т 1. – 320 с. Т 2. – 480 с.

Дополнительная

8. Аввакумов, Е. Г. Механические методы активации химических процессов. / Е. Г. Аввакумов. – 2-е изд – Новосибирск: Наука, Сиб. отд., 1986. – 306 с.
9. Баре, П. Кинетика гетерогенных процессов: пер с франц. / П. Баре. – М.: Мир, 1976. – 400 с.
10. Болдырев, В. В. Механохимия и механическая активация твердых неорганических веществ / В. В. Болдырев // Успехи химии. 2006. Т. 75, вып. 3. – С. 203 – 216.
11. Дельмон, Б. Кинетика гетерогенных реакций: пер с франц. / Б. Дельмон. – М.: Мир, 1972. – 553 с.
12. Изюмов, Ю. А. Фазовые переходы и симметрия кристаллов / Ю. А. Изюмов, В. Н. Сыромятников. – М.: Наука, 1984. – 241 с.
13. Крапухин, В. В. Физико-химические основы технологии полупроводниковых материалов: учеб. для вузов / В.В. Крапухин, И.А. Соколов, Г.Д. Кузнецов. – М.: Металлургия, 1982. – 352 с.
14. Лившиц, Б. Г. Физические свойства металлов и сплавов / Б. Г. Лившиц, В. С. Крапошин, Я. Л. Линецкий. – М.: Металлургия, 1980. – 320 с.
15. Мелихов, И. В. Физико-химическая эволюция твердого вещества / И.В. Мелихов. – М.: Лаборатория знаний, 2006. – 310 с.
16. Мурашкевич, А. Н. Теория и методы выращивания монокристаллов: учеб. пособие для студентов / А. Н. Мурашкевич, И. М. Жарский. – Минск: БГТУ, 2010. – 214 с.
17. Ормонт, Б. Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников: учеб. пособие для студ. техн. вузов / Б. Ф. Ормонт. – М.: Высш. шк., 1982. – 528 с.
18. Свиридов, В. В. Химическое осаждение металлов из водных растворов / В. В. Свиридов, Т. Н. Воробьева, Т. В. Гаевская, Л. И. Степанова. – Минск: БГУ, 1987. – 270 с.
19. Стрелов, К. К. Теоретические основы технологии огнеупорных материалов / К. К. Стрелов. – М.: Металлургия, 1985. – 480 с.

20. Фельц, А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела: пер. с нем. / А. Фельц. – М.: Мир, 1986. – 558 с.
21. Физическое материаловедение: учебник для вузов / под общей ред. Б.А. Калина. Т. 1. Физика твердого тела. – М.: МИФИ, 2007. – 636 с.
22. Фистуль, В. И. Новые материалы. Состояние, проблемы, перспективы / В.И. Фистуль. – М.: МИСИС, 1995. – 142 с.
23. Химия привитых поверхностных соединений / под ред. Г. В. Лисикина. – М.: Физматлит, 2003. – 589 с.
24. Экспериментальные методы химической кинетики / под ред. Н. М. Эмануэля, М. Г. Кузьмина. – М.: МГУ, 1985. – 384 с.
25. Суздаев, И. П. Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов / И.П. Суздаев. – М.: КомКнига, 2006. – 592 с.
26. Андриевский, Р.А. Наноструктурные материалы / Р.А. Андриевский, А.В. Рагуля. – М.: Академия, 2005. – 192 с.

Учебное издание

Артамонова Ольга Владимировна

ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА

Учебное пособие

*для студентов бакалавриата, обучающихся по направлению
020900.62 (511700) «Химия, физика и механика материалов»*

Редактор Аграновская Н.Н.

Подписано в печать 05.02.2015. Формат 60×84 1/16. Уч.-изд. л. 10,5.
Усл.-печ. л. 10,6. Бумага писчая. Тираж 100 экз. Заказ №_____.

Отпечатано: отдел оперативной полиграфии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета
394006 Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84