

Физико-химические процессы получения функциональных твердофазных неорганических материалов (твердофазных)

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

Академик В. А. Легасов

Рассмотрим различие между веществом и материалом. Первобытный человек, бросивший в угли костра кусок природного магнетита, быть может, стал первым химиком и осуществил процесс получения материала - металлического железа. Это был шаг в направлении новой эпохи человеческой цивилизации, получившей название железного века. Таким образом, был получен первый материал.

«Материал — это вещество, обладающее свойствами, которые определяют то или иное его практическое применение».

В общем случае путь от вещества к материалу крайне непрост. Далее основное внимание мы уделим твердофазным материалам. Свойства твердых тел, в отличие от свойств жидкостей и газов, определяются не только химическим составом. Они определяются также и особенностями структуры. Чаще всего в попытке «сконструировать» новый материал варьируют состав, однако можно варьировать и структуру.

С точки зрения химика все материалы было бы естественно разделить на две группы - природные и синтетические. И те, и другие создаются из веществ, которые существуют в природе. Однако в первом случае (природные материалы) они используются как таковые (горные породы, природный графит, кварц), а во втором (синтетические материалы) являются результатом химического передела природного сырья (бетон, цемент, фарфор). В отличие от природных материалов, число которых относительно невелико, синтетические материалы намного более разнообразны. Известно, что уже сейчас химики синтезировали свыше 10 млн. соединений.

Именно различия в назначении позволили условно разделить все твердофазные материалы на *конструкционные* и *функциональные*. Первые используются для сооружения разнообразных конструкций, включая, например, различные строения, трубопроводы, химические реакторы. Наиболее важными для них являются механические свойства, такие, как прочность, износостойкость, упругость, коэффициент термического расширения. Что касается функциональных материалов, то они маломасштабны по объему производства и более разнообразны по свойствам.

Современные твердофазные материалы исключительно многообразны по составу и охватывают практически все элементы периодической системы. Из простых веществ в качестве материалов используют алюминий, медь, углерод, кремний, германий, титан, никель, ртуть, свинец, серебро, золото, тантал, молибден, платиновые металлы.

Материалы на основе бинарных соединений также многочисленны. Среди них наиболее известны фториды, карбиды халькогениды и нитриды переходных металлов.

Намного более распространены еще более сложные по составу материалы. В последнее время нередко в химической литературе можно встретить твердофазные композиции, которые содержат в своем составе большое число химических элементов.

I. Классификация твердофазных функциональных неорганических материалов

1. Классификация материалов по составу

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

Металлические материалы

Металлические материалы, как правило, обладают высокой тепло- и электропроводностью, механической прочностью, вязкостью, упругостью и хорошей пластичностью в сочетании с технологичностью обработки

Отметим, что если металлы и сплавы в ряде случаев и уступают свои позиции неметаллическим материалам, то это связано в первую очередь с коррозией металлов. Каждая шестая домна в России работает, чтобы возместить прямые потери металлов от коррозии.

Среди металлических материалов исключительное положение занимают *сплавы на основе железа*. Сплавы железа с содержанием углерода до 2% принято называть *сталью*, а свыше 2% — *чугуном*. Также исключительно важное значение приобрела порошковая металлургия. В ее основу положено производство металлических порошков и спеченных из них изделий.

Неметаллические материалы

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

Полимеры (твердофазные материалы на основе высоко-молекулярных соединений)

Полимеры бывают природные и синтетические. Среди природных органических материалов важнейшим является *древесина*, потребление которой составляет свыше 1 млрд. т/год. К природным материалам органического происхождения помимо древесины можно отнести битумы и смолы, применяемые как антикоррозионные средства.

Важнейшими видами синтетических полимерных материалов являются *пластмассы*, *эластомеры*, *химические волокна* и *полимерные покрытия*.

Наиболее наглядно «борьбу» между металлическими и органическими материалами можно проследить, пытаясь ответить на вопросы, удастся ли создать автомобиль из пластмассы?

Керамические материалы

Особое место среди неметаллических неорганических материалов занимает *керамика*.

Керамическими называют поликристаллические материалы, получаемые спеканием неметаллических порошков природного или искусственного происхождения.

Само слово «керамика» пришло к **нам** из древнегреческого языка (*керамос* — обожженная глина). Помимо традиционных материалов, изготовленных из глин, к ней стали относить материалы, получаемые из простых и сложных оксидов, карбидов, нитридов и т.д.

Керамические материалы делятся как на кислородсодержащие (фарфор, стекло, керамика на основе чистых тугоплавких оксидов алюминия, магния, иттрия, бериллия, керамика сложного состава со специальными свойствами), так и бескислородные (карбиды, нитриды, бориды и силициды, прозрачная керамика на основе халькогенидов цинка и кадмия).

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

В настоящее время основными производителями керамики являются США и Япония (40 и 50% соответственно). США доминируют в области конструкционной керамики, предназначенной в первую очередь для металлообрабатывающих целей. Япония безраздельно доминирует в области функциональной керамики (основном компоненте электронных устройств)

Среди неорганических материалов важное место занимают силикатные материалы, цементы и бетоны, графитовые материалы (графопласты и графолиты, пироуглерод). *Стекла* известны человеку с V тысячелетия до н.э. Для изготовления стекломассы используют кварцевый песок, доломит ($\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3$), известняк (CaCO_3), кальцинированную соду (Na_2CO_3), сульфат натрия и сырье на основе полевого шпата (как источник Al_2O_3). Шихту смешивают и **с помощью пневмотранспорта** направляют в ванны печи непрерывного действия, в которых поддерживается температура от 1560 до 1680°C. После завершения варки стекло формируют с одновременным отжигом.

Композиты

Любой композиционный материал представляет собой гетерогенную систему, состоящую из двух или большего числа фаз.

Композит — это сочетание матрицы и наполнителя.

Можно считать, что наполнитель армирует матрицу, придавая ей комплекс прочностных свойств.

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

Так, защитный кожух носовой части космического корабля многоразового использования «Шаттл» изготовлен из углерод-углеродного композита, состоящего из слоев углеродного волокна с аморфным углеродом в качестве связующего и с покрытием из карбида кремния.

2. Классификация материалов по структурному признаку

Обычно твердые тела делят на две большие группы — кристаллические и некристаллические (аморфные или стеклообразные).

Кристаллические материалы характеризуются наличием дальнего порядка в расположении атомов, ионов или молекул.

Аморфные материалы характеризуются отсутствием дальнего порядка.

Безусловно, группа кристаллических материалов является наиболее обширной. Среди них имеет смысл выделить монокристаллы, поликристаллические материалы, кристаллические пленки и наноматериалы. Различают два типа наночастиц: частицы упорядоченного строения размером 1—5 нм, содержащие до 1000 атомов и называемые нанокластерами или нанокристаллами, и собственно наночастицы с диаметром от 5 до 100 нм, состоящие из 10^3 — 10^6 атомов

3. Классификация материалов по свойствам и функциям

Материалы с электрическими функциями

Материалы с электрическими функциями исключительно многообразны по свойствам, среди которых в первую очередь выделяют *электропроводность*. Не надо думать, что электронная проводимость характерна лишь для металлов. Известны разновидности керамики, которые по уровню электронной проводимости приближаются к типичным металлам. Наконец, нельзя не упомянуть об *электропроводящих полимерах*, создание которых вызвало настоящую сенсацию, завершившуюся Нобелевской премией по химии.

Но не меньшей сенсацией было открытие явления *сверхпроводимости* сначала у металлов (Каммерлинг-Оннес, 1911), а затем у керамики на основе оксидов меди, лантана и бария (И. Бернорц, К. Мюллер, 1986). Сверхпроводимость используется для создания эффективных систем передачи энергии на большие расстояния, сверхмощных генераторов, высокоскоростного транспорта на магнитной подушке, мощных магнитных систем, необходимых для термоядерного синтеза, ускорителей элементарных частиц, сверхбыстрых ЭВМ

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

Среди диэлектриков со специальными свойствами следует выделить три основные группы:

- *классические диэлектрики*,
- *пьезо- и сегнетодиэлектрики*,
- *твердые электролиты*.

Важнейшим для электронной техники классическим диэлектриком, несомненно, является оксид алюминия (α - Al_2O_3), этот материал доминирует на мировом рынке. Основная область применения алюмооксидной керамики — подложки интегральных схем. Они представляют собой тонкие пластины, на которых собирают микросхемы. Алюмооксидная керамика характеризуется уникальным сочетанием высокого электросопротивления и теплопроводности. Еще более перспективен в этом отношении карбид кремния, который в будущем, возможно, будет конкурировать с оксидом алюминия.

Среди диэлектриков со специальными свойствами в первую очередь следует выделить *пьезо- и сегнетодиэлектрики*, (BaTiO_3)

Пьезодиэлектрики поляризуются под влиянием внешних механических воздействий.

Сегнетодиэлектрики характеризуются самопроизвольной поляризацией, обусловленной асимметрией в расположении ионов, составляющих кристалл.

Сейчас известно свыше 500 сегнетодиэлектриков, из которых около половины синтезированы впервые в России. Из числа керамических сегнетодиэлектриков наиболее известен титанат бария, имеющий структуру перовскита.

Пьезоматериалы нашли широкое применение в качестве электромеханических и электроакустических преобразователей. Преобразователи, в свою очередь, используют:

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

Пожалуй, наиболее перспективной разновидностью материалов с диэлектрическими свойствами являются *твердые электролиты* с высокой ионной подвижностью и соответственно ионной проводимостью (табл.). В отличие от классических жидких электролитов проводимость многих твердых электролитов униполярна и обусловлена чаще всего разупорядочением одной из подрешеток кристаллов. До последнего времени наибольшее распространение имели электролиты с кислородной проводимостью на основе диоксида циркония.

Таблица

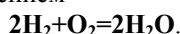
Состав электролита	Подвижный ион (T, °C)	Проводимость (Ом-м) ⁻¹
ZrO ₂ (10%Y ₂ O ₃)	O ²⁻ (1000)	0,8
CeO ₂ (10%Gd ₂ O ₃)	O ²⁻ (700)	4
Li _{0,5} Zr _{1,5} Ta _{0,5} P ₃ O ₁₂	Li ⁺ (200)	0,1
Na ₃ Zr ₂ PSi ₂ O ₁₂	Na ⁺ (300)	20
NaAl ₁₁ O ₁	Na ⁺ (300)	35
K _{1,4} Fe ₁₁ O ₁₇	K ⁺ (300)	2

Твердые электролиты являются основой топливных элементов, в которых происходит превращение химической энергии в электрическую. В простейшем случае (рис.) такой топливный элемент состоит из керамической трубки стабилизированного диоксида циркония, на внешнюю и внутреннюю поверхность которой нанесены электронпроводящие электроды (платина). Если один из электродов непрерывно омывать кислородом или воздухом, а второй — газообразным топливом, например водородом, метаном и т.д., то

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{Po_2''}{Po_2'}$$

между электродами возникнет электродвижущая сила, определяемая соотношением

где Po_2'' и Po_2' — парциальные давления кислорода над электродами. При замыкании цепи происходит непрерывный перенос кислорода через электролит от одного электрода к другому с одновременным переносом электронов во внешней цепи, а суммарный потенциалообразующий процесс выражается уравнением



Материалы с магнитными функциями

Природа магнетизма твердых тел заключается во взаимодействии между собой спиновых моментов электронов *ферромагнитных* ионов и атомов в структуре материалов.

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

Диамагнетики в отсутствие магнитного поля немагнитны. Это вещества, атомы которых не имеют магнитных моментов (все орбитальные оболочки заполнены, нет неспаренных электронов). Вместе с тем, если их пометить в магнитное поле, они намагничиваются против его направления, и таким образом имеют незначительную отрицательную намагниченность. Примеры диамагнетиков: кварц (SiO₂), CaCO₃, вода. Человек в магнитном поле — диамагнетик.

Парамагнетики имеют атомы или ионы, которые обладают магнитным моментом за счет неспаренных электронов в частично заполненных орбиталях. Однако, спиновые моменты электронов атомов или ионов (атомные магнетики) слабо взаимодействуют друг с другом при комнатной температуре и тепловые колебания атомов их дезориентируют. И если убрать магнитное поле, намагниченность парамагнетика будет равна нулю. Некоторые примеры парамагнетиков: глины, силикаты, карбонаты, сульфиды.

У *ферромагнетиков* магнитные моменты атомов (ионов), принадлежащим к различным магнитным подрешеткам, сильно взаимодействуют, что приводит к их ориентации параллельно друг другу. В конечном итоге такой материал обладает большой намагниченностью даже в отсутствие магнитного поля. Железо, никель, кобальт и многие их сплавы являются типичными ферромагнитными материалами.

Магнитная подрешетка — это подсистема, находящаяся в кристаллической решетке с одинаковым расположением магнитных ионов (атомов).

У *антиферромагнетиков* магнитные моменты атомов (ионов) также сильно взаимодействуют друг с другом, однако они ориентируются антипараллельно (рис.). В случае если магнитные моменты подрешеток полностью компенсируют друг друга, вещество является *скомпенсированным антиферромагнетиком* (моноксид марганца MnO).

Наибольший интерес представляют *некомпенсированные антиферромагнетики (ферримагнетики)*. Среди них выделяются *ферриты*, основным компонентом которых является оксид железа. (MeFe₂O₄, Me=Ni, Zn, Co)

Исторически (а на промышленную арену ферриты вышли более полувека назад) ферриты были разработаны как альтернатива металлическим магнитам в связи с необходимостью снижения потерь энергии на перемагничивание. Такая замена возможна благодаря высокому электрическому сопротивлению многих ферритов. Высокое сопротивление приводит к значительному снижению вихревых токов и к снижению

связанных с ними электромагнитных потерь, поскольку последние обратно пропорциональны электросопротивлению материала.

На рисунке ... стрелки указывают направление спиновых моментов электронов ферромагнитных атомов или ионов магнетиков.. В ферромагнитном материале (б) взаимодействие выстраивает магнитные моменты различных подрешеток параллельно друг другу. В антиферромагнитном материале (в) эти магнитные моменты ориентированы антипараллельно и там нет суммарного магнитного момента. Ферромагнитные материалы (г) характеризуются также антипараллельной ориентацией. Однако магнитные моменты, направленные в одну из сторон, оказываются несколько сильнее, нежели моменты, направленные противоположно. Это приводит в итоге к некоторой намагниченности вещества

Все магнитные материалы можно условно разделить на *магнитомягкие* и *магнитожесткие* (постоянные магниты). Магнитные свойства и области применения материала определяются в первую очередь характером, *кривой намагниченности*.

Кривая намагниченности представляет зависимость *магнитной индукции* (B_r) от величины напряженности магнитного поля (H_c).

Эта зависимость имеет гистерезисный характер и называется *петлей гистерезиса* (рис).

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

Магнитомягкие материалы предназначены для усиления полей — они должны быстро реагировать на приложение поля и создавать поле большой величины.

Следовательно, магнитомягкие материалы должны обладать высокой намагниченностью насыщения, и узкой петлей гистерезиса с малой коэрцитивной силой.

Магнитомягкие материалы — это, например высокочистое железо, сплавы Fe-Ni (пермаллой), марганец-цинковые и никель-цинковые ферриты со структурой шпинели. Они используются для создания сердечников трансформаторов, генераторов и головок магнитной записи.

Магнитожесткие материалы характеризуются высоким остаточным намагничиванием (B_r) и большой коэрцитивной силой, (H_c) а следовательно, и большой магнитной энергией $(BH)_{\max}$.

Среди магнитожестких фигурируют разнообразные сплавы, $SmCo_5$, Nd-Fe-B, а также никель-кобальтовые ферриты со структурой шпинели или гексаферриты бария и стронция со структурой магнетоплюмбита.

Материалы с оптическими функциями

Среди разнообразных материалов с оптическими функциями в последнее время наибольший интерес привлекают *светоизлучающие материалы* и *материалы для фотоники*.

Светоизлучающие материалы основаны на использовании явления **люминесценции**, т.е. излучения света веществом после поглощения энергии.

Огромный интерес представляют *светоизлучающие диоды*, с которыми связывают предстоящую революцию в технологии света. В этом случае используются широкозонные полупроводники типа AlGaAs (красный цвет), AlGaInP (красный, и желтый цвета), InGaN (голубой и зеленый цвета). Сочетание дополняющих друг друга материалов позволяет создать мощный источник белого света. Светоизлучающие диоды имеют несомненные преимущества, в том числе низкие энергетические потери и высокую эффективность светоотдачи (>50%). Будучи относительно дорогими, они не подвержены эффекту старения и, как следствие, продолжительность их жизни почти на 2 порядка (10^5 ч) превышает обычные лампы накаливания.

Фотонные кристаллы

Бурный прогресс в микроэлектронике сталкивается с проблемой ограничений быстродействия полупроводниковых устройств. В связи с этим все большее число исследований посвящается разработке альтернативных полупроводниковой электронике областей, таких как спинтроника и фотоника. В отличие от электроники, в которой генерация, передача, прием и обработка сигналов осуществляется электронами, в фотонике те же операции осуществляются *фотонами*. Иначе говоря, нужны материалы, позволяющие манипулировать с фотонами, как это сейчас делают с электронами. Фотонные кристаллы - это пространственно упорядоченные системы со строго периодическим изменением диэлектрической проницаемости (строго периодическим изменением коэффициента преломления в масштабах, сопоставимых с длинами волн излучений в видимом (400-700 нм) и ближнем инфракрасном диапазонах (1-1,5 мкм)).

Указанная периодичность, по аналогии с электронной зонной структурой в регулярной кристаллической решетке, обуславливает возникновение *фотонной запрещенной зоны*.

Фотонная запрещенная зона – это спектральная область, в пределах которой распространение света в фотонном кристалле подавлено во всех направлениях.

Будучи прозрачными для широкого спектра электромагнитного излучения, фотонные кристаллы не пропускают свет с длиной волны, сравнимой с периодом структуры фотонного кристалла.

На основе фотонных кристаллов появятся лазеры для видимого и ближнего инфракрасного диапазонов, а также будут созданы оптические волокна с низким коэффициентом затухания. Разработка этого направления началась в середине восьмидесятых годов и очень быстро стала модной для многих ведущих лабораторий мира. В настоящее время число публикаций по проблеме фотонных кристаллов ежегодно удваивается. Пример фотонных кристаллов - это опалы, образованные монодисперсными коллоидными микросферами $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ диаметром 150-900 нм, упакованными в кубическую гранецентрированную решетку.

Фотонные кристаллы получают методами самосборки и самоорганизации коллоидных частиц.

В настоящее время различными исследователями предложен целый ряд методов сборки фотонных кристаллов из коллоидных микрочастиц. Это естественная седиментация, центрифугирование, электрофорез, упорядочение частиц на равномерно вращающейся подложке под действием центробежных сил и ряд других методов. Практическое использование фотонных кристаллов должно привести к значительному повышению эффективности светодиодов и лазеров, созданию новых типов световых волноводов, оптических переключателей и фильтров с перспективой создания устройств цифровой вычислительной техники на основе фотонных элементов.

Материалы с биологическими функциями

В настоящее время рынок материалов с биологическими функциями сравнительно скромен (около 1 млрд долларов в год), но прогнозируемый прирост составляет до 20% в год.

Можно привести пример, который касается всех. Ясно, что с возрастом все органы человека начинают стареть. Удивительно, что это касается, в первую очередь, костной ткани, объем которой уменьшается, а пористость и хрупкость резко возрастают. Еще более удивительно, что этот процесс начинается уже в тридцатилетнем возрасте, но резко ускоряется после шестидесяти лет.

Спасение видится только в использовании протезов-имплантантов. Металлические костные протезы редко служат более двадцати лет, поэтому они малоприспособлены для молодых людей. Тут-то на смену и приходят биоактивные имплантаты из керамики или стеклокерамики сложного состава. Это гидроксилapatит ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_5(\text{OH})_2$), состав которого ближе к составу костной ткани.

Практические задачи для материалов с биологическими функциями

- Создание средств против остеопороза и носителей лекарств на основе наногидроксилapatита.
- Создание магнитных «наножидкостей» на основе магнитных материалов для направленной транспортировки лекарственных веществ в организме при помощи магнитного поля.
- Разработка средств лечения опухолевых заболеваний путем соностимулированного угнетения развития и уничтожения дефектных клеток ультразвуковыми веществами; поиск веществ, селективно кристаллизующихся и накапливающихся в раковых клетках. Есть экспериментальные основания считать, что раковые клетки, накопившие достаточное количество наночастиц некоторых фталоцианидов, можно уничтожить слабым акустическим полем, безвредным для здоровых клеток.

Материалы с химическими функциями

Катализаторы, сенсоры, мембраны.

Материалы с теплофизическими функциями

В современной технике одинаково важны теплопроводящие и теплоизолирующие материалы, причем при решении каждой конкретной задачи, будь то постройка доменной печи или атомной электростанции, необходимы материалы с оптимальным сочетанием температуры плавления, теплоемкости, теплопроводности и коэффициента расширения.

II. Методы синтеза порошков и их классификация

При получении твердофазных материалов очень часто первой стадией является синтез порошков. Возможными характеристиками порошков для получения керамики являются заданный химический, фазовый и гранулометрический состав, однородность, активность. Кроме того, большое значение имеет физико-химическое состояние поверхности частиц сырья, дефектность кристаллической решетки, процентное соотношение полиморфных модификаций вещества

1. Классификация методов синтеза порошков исходя из условий проведения синтеза.

Для поддержания приемлемой скорости реакции в большинстве случаев требуется подведение энергии к реакционной системе, даже если реакция экзотермична. Скорость поступления энергии (поток энергии) в зону реакции позволяет разделить методы синтеза порошков следующим образом:

Равновесные методы (вернее, квазиравновесные) — энергетические потоки невелики по своей величине, а сам синтез занимает продолжительное время.

Характерным примером может служить рост монокристалла из раствора.

Неравновесные методы характеризуются значительными энергопотоками и малыми временами синтеза.

В качестве примера можно привести синтез в ударной волне в результате взрыва (время синтеза порядка 10^{-5} с, мощность, подводимая за счет детонации порядка 10^7 Вт/см²) и синтез, инициируемый вспышками пикосекундного лазера (при времени импульса $1\text{ пс}=10^{-12}$ с и мощности свыше 10^9 Вт/см²).

2. Классификация методов синтеза по способу гомогенизации реагентов

Более интенсивному протеканию реакции будет способствовать более тонкое измельчение и хорошее смешение (гомогенизация) исходных реагентов. В этом случае диффузионные пути реагирующих атомов становятся короче.

Различают физические и химические методы гомогенизации.

Физические методы гомогенизации - сюда относятся различные варианты механического перемешивания и измельчения (предельный размер частицы реагента составляет 0,1 мкм);

Химические методы гомогенизации — это методы, позволяющие однородно смешать вещества на уровне близком к атомарному.

Синтезы с использованием физических методов гомогенизации исходной смеси

Керамический метод синтеза

Керамический метод синтеза - едва ли не самый распространенный и простой синтетический прием, история его применения насчитывает века. В общих чертах схема керамического синтеза выглядит следующим образом:

- приготовление шихты;
- обжиг;
- измельчение продукта обжига.

В качестве реагентов обычно используют оксиды, металлы, соли. Исходную смесь реагентов, называемую *шихтой*, готовят взвешиванием стехиометрических количеств реагентов. Отсюда вытекает один из критериев их выбора — реагенты должны обладать вполне определенным составом (иметь весовую форму). По этой причине использование, скажем, кристаллогидратов нежелательно.

Аппараты для смешивания и измельчения мы рассмотрим позднее. Обжиг проводят в разнообразных по конструкции печах. Управление синтезом сводится к рациональному выбору *температуры, времени и атмосферы* обжига, а также введению специальных добавок. Обычно это делают на основе данных о термодинамике и кинетике твердофазных реакций, протекающих в шихте. Естественное желание получить чистый продукт за один обжиг, как правило, реализуется в считанном числе случаев или же требует применения очень высоких температур. По этой причине операции «обжиг—помол» повторяют многократно, «скалывая» с поверхности реагентов тормозящий реакцию слой продукта.

В отсутствие термодинамических и кинетических данных относительно целевой твердофазной реакции разумную оценку температуры синтеза можно получить, используя эмпирическое *правило Таммана*:

$$T_{\text{реакции}} \geq (2/3 \div 3/4) T_{\text{пл}}$$

$$T_{\text{пл}}$$

- температура плавления продукта или наиболее тугоплавкого реагента.

Оценку времени синтеза (τ) проводят исходя из размера частиц реагентов (x) и коэффициента диффузии

$$\tau \sim x^2 / D$$

(D) наиболее медленного иона (как правило, многозарядного) по формуле:

К *недостаткам* керамического синтеза следует отнести его длительность и необходимость воздействия высокой температуры, что предопределяет существенные энергозатраты (несколько десятков, а иногда и сотен мДж/кг продукта); загрязнение реакционной смеси материалом мелющих тел при измельчении. Имеет место и недостаточная химическая однородность конечного продукта, вызванная *неполнотой* протекания реакции.

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез

Идея метода состоит в том, чтобы использовать теплоту экзотермической твердофазной реакции для поддержания самой реакции. С этой целью производят локальное термическое инициирование скомпактированной шихты. Обычно для этого нагревают током нить, вставленную в шихту, или воздействуют на шихту лучом лазера. В месте инициирования протекает реакция, а выделяющееся в данном случае тепло вызывает реакцию в соседних участках шихты. В ряде случаев такой процесс развивается стационарно, т.е. по образцу проходит узкая высокотемпературная зона (зона горения), в которой собственно и развивается целевая реакция. Явление самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) открыто А. Г. Мержановым с сотрудниками в середине 60-ых годов прошлого века.

Основные характеристики СВС процесса представлены в табл.

СВС-процессы включают в себя химические реакции различных типов:

- реакции синтеза из элементов:
 $\text{Ti} + \text{C} = \text{TiC}$.
- реакция синтеза из соединений:
 $\text{PbO} + \text{WO}_3 = \text{PbWO}_4$;
- реакция термического разложения сложных соединений:
 $2\text{BN}_3\text{N}_2\text{H}_4 = 2\text{BN} + \text{N}_2 + 7\text{H}_2$;

Возможность протекания СВС реакции в стационарном режиме спокойного горения определяет *эмпирическое правило*, согласно которому энтальпия реакции должна быть порядка $\Delta_f H - 300$ кДж/моль.

К *достоинствам* метода СВС следует отнести:

- его экономичность (затраты на инициирование реакции значительно меньше энергии, необходимой для проведения длительного высокотемпературного отжига при керамическом синтезе),
- простоту технического оформления и быстроту самого процесса горения.

Однако последнее обуславливает и явные *недостатки*:

- быстрой волной горения трудно управлять
- кроме того, за время прохождения волны целевая реакция часто не успевает завершиться.

Синтез с использованием микроволнового нагрева

Метод основан на нагревании исходной шихты электромагнитным излучением **микроволнового** (СВЧ) диапазона.

Приводящее к нагреванию вещества поглощение СВЧ излучения может происходить по двум основным механизмам:

1. вследствие переходов между энергетическими состояниями твердого тела,
2. вследствие рассеяния энергии подвижными носителями электрического заряда.

По этой причине для синтеза твердофазных материалов с использованием СВЧ нагрева в качестве исходных реагентов выбирают вещества с полупроводниковым или ионным типом проводимости либо соли, содержащие сольватные группы (как правило — воду).

Нахождение при микроволновом нагреве источников тепла внутри реакционной смеси во многих случаях позволяет существенно сократить как время протекания реакции, так и энергоемкость процесса. Данный метод синтеза бурно развивается в последние годы. Для его проведения используется как специальная аппаратура, так и бытовые СВЧ печи.

Синтез с использованием ударного сжатия при взрыве

Основной чертой ударного сжатия в результате детонации взрывчатого вещества является крайне малая продолжительность его действия. В момент прохождения ударной волны шихта подвергается действию высоких импульсных давлений (от 10 кбар до 10 Мбар) и температур (от нескольких сотен до десятков тысяч градусов). При этом наблюдается целый спектр изменений реальной структуры твердого тела (накопление дислокаций и точечных дефектов, пластические деформации и хрупкое разрушение, рекристаллизация и проч.). Накопление дефектов при ударном нагружении приводит к понижению валентности некоторых элементов в химическом соединении. По этой причине иногда говорят, что взрывная волна обладает *восстановительными свойствами*. Вопрос о том, когда именно протекает химическая реакция — в момент прохождения ударной волны или в процессе остывания разгруженного тела, остается открытым. Несмотря на свою «экзотичность», синтез взрывом экономически оправдан. В промышленных масштабах метод используется для синтеза алмазного абразивного материала из графита. Полученный в результате взрывного синтеза ультрадисперсный алмазный порошок состоит из частиц размером 2-20 нм.

Метод термовибропомола

Он предполагает совмещение операций смешивания, предварительного обжига и помола при обработке оксидов в вибромельнице, нагретой до 400-650 С. При этом высокая степень превращения обеспечивается путем локального повышения температуры (возможно до 1000 С) на контактных участках при соударениях вибрирующих шаров.

Упаривание с термическим разложением солей

Метод упаривания с термическим разложением заключается в том, что к твердой смеси солей добавляют небольшое количество воды и нагревают при перемешивании. Вначале (60-70°C) соли расплавляются в кристаллизационной и добавленной воде, при 100-120°C происходит кипение с удалением растворителя, а в интервале до 300°C обычно происходит затвердевание смеси. Дальнейшее разложение солей с взаимодействием между собой образующихся сложных оксидов происходит при 950-1100°C. Здесь имеются довольно серьезные требования по коррозионной стойкости материалов реакторов, в которых осуществляется обработка смесей, из-за наличия очень агрессивных расплавов.

Двухстадийное введение компонентов

Сущность метода двухстадийного введения одного из оксидов заключается в том, что при смешении исходных компонентов данный оксид берется с недостатком. На стадии второго помола после синтеза перед спеканием недостающее количество оксида вводится в приготовленную шихту. Называют эту операцию «дошихтовкой». Оказалось, что двухстадийный синтез позволяет управлять микроструктурой и получать свойства, значительно превосходящие свойства изделий, изготавливаемых по традиционной керамической технологии. Кроме того, он является достаточно технологичным, не требующим уникального оборудования способа управления параметрами микроструктуры.

Синтезы с использованием химических методов гомогенизации исходной смеси.

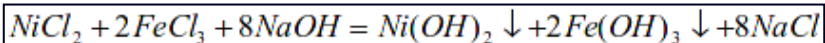
В основе синтезов, использующих приемы так называемой химической гомогенизации, лежит идея получения *прекурсора* (предшественника). *Прекурсором* в данном случае мы будем называть химическое образование (обычно солевой твердый раствор, комплексную соль или гидроксокомплекс), в котором атомы основных компонентов расположены в необходимой близости друг к другу.

Синтез с образованием прекурсора позволяет снять диффузионные затруднения и перевести реакцию в кинетическую область, что заметно ускоряет процесс. Очевидно, это снижает и температуру проведения реакции.

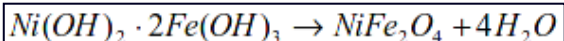
Соосаждение солевых смесей

Наиболее простым методом, позволяющим получить высокооднородные солевые смеси, является соосаждение нерастворимых соединений из растворов. В данном методе катионы соответствующих металлов соосаждаются обычно из водной среды, как правило, в виде гидроксидов, карбонатов, оксалатов,

формиатов или цитратов. Далее эти вещества нагреваются при соответствующих температурах для



получения конечного продукта. Например,



Для достижения высокой дисперсности частиц осадка скорость осаждения должна быть достаточно высока, т.е. раствор должен быть сильно пересыщен. Это достигается смешением концентрированных растворов исходных компонентов с раствором, содержащим ион-осадитель. Очевидно, что этот ион (как правило — удаляющийся в газовую фазу при последующем нагревании при нагревании анион) должен образовывать практически нерастворимые соли со всеми ионами, содержащими атомы элементов, входящих в целевой продукт. Величины ПР осаждаемых гидроксидов и солей, как правило, различаются на несколько порядков. Поэтому необходимая для получения однородных смесей одновременность осаждения может быть достигнута только при добавлении малых порций исходного раствора к избытку концентрированного раствора осадителя. Желательно, чтобы осадитель присутствовал в растворе в химической форме, полностью переходящей в газовую фазу при нагревании (т.е. в виде кислот или аммонийных солей). В противном случае необходима дополнительная стадия отмывки осадка от избытка осадителя. Соосаждение катионов может также проводиться с использованием оксалат-иона в виде $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ или $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Широкое распространение имеет метод соосаждения средних карбонатов и несколько меньшее распространение — гидроксидов из-за необходимости во многих случаях использовать растворы сильных, что потребует последующего тщательного отмывания осадка.

Модифицированный метод соосаждения

Золь—гель метод

Золь-гель-процесс включает в себя образование из растворов солей концентрированного золя (коллоидный раствор). Он состоит из оксидов или гидроксидов. Далее следует превращение золя в полутвердый гель при удалении растворителя. Для получения конечного продукта необходимо нагреть дегидратированный гель при соответствующей температуре.

Данный метод направлен на получение высокодисперсного, однородного продукта при невысоких температурах синтеза. Таким способом часто получают метастабильные фазы (например, силикаты $\text{CaO} \cdot 4\text{SiO}_2$, $\text{CaO} \cdot 8\text{SiO}_2$), а также соединения, неустойчивые в условиях высокотемпературного керамического синтеза (например, LiAl_5O_8). Метод *особенно* эффективен для введения и равномерного распределения легирующей добавки на стадии синтеза. Есть несколько вариантов золь—гель процесса, упомянем здесь гидролиз алколюатов металлов (алкоксотехнология) и цитратный метод (метод Печини), который будет рассмотрен ниже. Если в состав целевого продукта входит кремний, то в качестве гелеобразователя чаще всего используют тетраэтоксисилан $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (ТЭОС). В зависимости от pH раствора при его гидролизе получают коллоидные частицы различной морфологии.

Рассмотрим предложенный Печини метод гелеобразования, он обладает высокой степенью универсальности и позволяет получать различные типы оксидных материалов. В основе метода лежат следующие свойства α -гидроксокарбоновых кислот:

а) образовывать *хелатные* комплексы со многими катионами,



б) вступать в *реакцию поликонденсации* (этерификации) с многоатомными спиртами.

Чаще всего при этом используются лимонная кислота и этиленгликоль - $\text{HOC}_2\text{H}_4\text{OH}$. Последовательность происходящих в ходе синтеза реакций для этого случая представлена на схеме. Образование хелатных комплексов происходит при $\text{pH} \sim 6,7$ (требуемое значение достигается обычно добавлением *водного* раствора NH_3). Реакция этерификации начинается при температуре немногим выше 100°C , а заканчивается с образованием полимерного *геля* при температурах около 200°C . Дальнейший термолиз геля может приводить как к получению мелкодисперсной однородной смеси оксидов (или карбонатов), так и к получению мелкодисперсной формы конечного продукта синтеза.

К основным недостаткам метода следует отнести неудобство при получении больших количеств вещества. Кроме того, загрязнение продукта углеродсодержащими солями, главным образом карбонатами, в некоторых случаях бывает критично.

Распылительная сушка

Метод предполагает распыление исходного раствора солей из форсунки в поток горячего газа. При достаточно малых размерах капель распыляемого раствора и сравнительно высокой температуре газа происходит практически мгновенное испарение растворителя с образованием солевой (или оксидной — в зависимости от температуры газового потока) смеси в форме сфер микронных размеров. В зависимости от температуры в реакторе могут протекать не только процессы удаления растворителя, но и разложения солей, а также и частичного синтеза сложнооксидных продуктов.

Распылительную сушку осуществляют путем подачи в распылительные реакторы растворов исходных солей с противоточным или попутным нагревом их горячим воздухом. Здесь имеется также определенная опасность нарушения гомогенности получаемых порошков ввиду различия физико-химических свойств компонентов: их растворимости, скорости выделения из растворов, термической стойкости и температур разложения, различия механизмов деструкции, *скоростей рекристаллизации и т.д.*

Распылительный пиролиз

Основная особенность метода - распыление растворов солей с помощью пьезоизлучателя в нагретую до высоких температур камеру. В этом случае раствор распыляется в виде аэрозоля с диаметром капель в несколько микрометров и подается в нагретую до 1000-1250 С камеру. Условия практически мгновенной дегидратации таковы, что обеспечивают формирование сферических частиц с внутренней полостью.

Сублимационная сушка

Данный метод реализуется путем распыления солевых растворов в криогенной среде, например в парах жидкого азота или непосредственно в среде сжиженного газа. Далее следует удаление растворителя из криогранул одним из способов сублимационной сушки. Завершается процесс термообработкой (Таблица).

При быстром глубоком охлаждении микрокапель исходного раствора, например при распылении его в жидкий азот или на охлаждаемую массивную металлическую плиту, происходит практически мгновенная кристаллизация растворителя с выделением растворенных солей в виде рентгеноаморфной или частично закристаллизованной фазы. Последующее медленное нагревание до 0°С полученного криогранулята под давлением, меньшим давления паров воды в тройной точке, приводит к сублимации кристаллов льда. Дальнейшее нагревание до температуры порядка 100°С ведет к удалению и части кристаллизационной воды.

Описанный метод получения высокоактивного прекурсора был разработан академиком Ю.Д. Третьяковым с сотрудниками. Первоначально он был применен для синтеза ферритов, а в дальнейшем и для других функциональных материалов.

Основным условием получения однородной солевой смеси при использовании криохимической технологии является отсутствие жидкой фазы в процессе обезвоживания. Появление жидкости в ходе сушки может быть связано с существованием легкоплавких эвтектик. Например, в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3$ существует эвтектика с температурой плавления -43°С. Избежать плавления реакционной смеси при криохимическом синтезе можно путем подбора режима нагревания или варьированием анионного состава раствора. Например, заменой нитратов на нитриты или ацетаты.

Плазмохимический синтез.

Принципиально этот способ не отличается от распыления растворов солей. Однако значительно более высокая температура и скорость плазменной струи при плазмохимическом синтезе изменяют морфологические характеристики шихты, обеспечивая эффект, в определенном смысле аналогичный размолу в струйной мельнице.

III. Процессы смешивания, измельчения, сушки, брикетирования.

Во многих рассмотренных здесь методах синтеза применяются операции смешивания и измельчения порошков

1. Смешивание компонентов

Без измельчения операция смешивания осуществляется во вращающихся смесителях разных типов: биконических, V-образных, смесителях типа “пьяная бочка” (Рисунок).

Количественно однородность смешивания можно определить по двум параметрам – *площади поверхности контакта* между смешиваемыми материалами и *степени распределения компонентов* по объему или по массе материала. Можно считать, что в начальный момент площадь поверхности между контактирующими материалами ничтожно мала по сравнению с предельно достижимой. То есть поверхность раздела несмешанных материалов приблизительно равна нулю. Разумно предположить поэтому, что приращение между максимально достижимой поверхностью раздела $S_{\text{макс}}$ и поверхностью раздела в данный момент времени S будет

$$\frac{dS}{d\tau} = -k(S_{\text{макс}} - S)$$

определяться из выражения:

$$S = S_{\text{макс}} [1 - \exp(-k\tau)]$$

Решая это уравнение, получаем:

Однако, только поверхность раздела еще не определяет однородность смешивания. По этой причине вводят второй параметр смешивания – степень распределения компонентов по объему.

2. Процессы измельчения

Грубое измельчение проводят на дробилках: щековых, молотковых, ножевых и других.

Для измельчения шихты используют следующие устройства:

- *шаровые мельницы*. Они представляют собой вращающийся с небольшой скоростью сосуд, в который загружены мелющие тела (шары) и шихта.
- *вибрационные и планетарные мельницы*. В этих аппаратах измельчение и активация происходят под действием ударов мелющих тел,двигающихся со значительными ускорениями (вплоть до 100 g, в планетарных мельницах);
- *аттриторы* представляют собой барабан, в котором при помощи лопастей приводится во вращение смесь измельчаемого материала с мелющими шарами и жидкой фазой. В них измельчение в присутствии шаров происходит за счет сдвиговых нагрузок при истирании. В какой-то мере эти устройства являются аналогами обычной лабораторной ступки;

При реализации процессов измельчения применяют помимо названных выше мельниц также струйные и вихревые мельницы. Последний тип интересен тем, что соударяются разогнанные до высоких скоростей потоки частиц одного и того же материала. При этом отсутствует намол посторонних примесей, наличие которых приходится учитывать при использовании более традиционных агрегатов.

Эффективным измельчающим агрегатом является *дезинтегратор*. Это устройство со значительным энергоподводом. В дезинтеграторе пальцевого типа измельчение и активация происходит при ударах частиц шихты о пальцы, насаженные на параллельные диски.

Порошкообразные вещества поступают из загрузочного бункера в пространство между вращающимися навстречу друг другу с высокими скоростями дисками (скорость до 50000 об/мин). Имеющиеся на этих дисках специальные твердосплавные пальцы или лопасти описывают относительно друг друга концентрические окружности разных диаметров. Каждая частица соударяется с пальцами, последовательно проходя все круги. Перед выходом с последнего из кругов, где максимальная линейная скорость, частицы испытывают наиболее высокоэнергетическое воздействие. Такой способ измельчения приводит не только к увеличению дисперсности системы, но и к дополнительной механохимической активации порошков.

Действующие при измельчении в различных устройствах силы создают напряжения, концентрирующиеся на микродефектах частиц. В момент,

когда они превосходят среднее значение разрушающего напряжения частица раскалывается.

Например, в шаровой мельнице при ударах шаров между собой локально за время 10^{-4} с возникают давление до 15000 кг/см^2 и температура до 1000°C на площади порядка 10^{-3} - 10^{-5} см^2 . Поэтому в ходе измельчения в ряде случаев можно наблюдать частичный механически активированный синтез продуктов.

Критерии качества измельчения: тонина помола (средний размер частиц, распределение их по размерам), удельная поверхность материала, активность порошков.

Эффективным приемом улучшения качества измельчения материалов является использование жидких сред помола, а также добавок поверхностно активных веществ (ПАВ). Это позволяет избежать явления самозалечивания трещин в частицах. За счет адсорбции на вновь возникающих поверхностях молекул жидкостей и ПАВ возникает эффект расклинивания.

Рассмотрим особенности использования наиболее распространенных аппаратов для измельчения.

Шаровая барабанная мельница

Шаровая барабанная мельница имеет следующие *достоинства*:

- простота конструкции
- хорошее смешивание материалов (коэффициент неоднородности порядка 3-5%);

Недостатки:

- длительность процессов;
- невысокий объемный коэффициент загрузки (40-45%);
- значительный намол с шаров.

В этом случае измельченные материалы имеют довольно широкую

$$42,3/\sqrt[3]{D}$$

кривую распределения частиц по размерам.

Существует эмпирическая формула расчета диаметра пригодных шаров (d): , здесь D - диаметр мельницы; i - коэффициент, равный 13÷32. Скорость вращения выбирается в пределах $0,78 \div 0,8n_{кр.}$ (обычно 60-100 об/мин): $n_{кр.} =$. При значениях 0,4-0,6 (**Рисунок**) происходит скольжение и перекатывание шаров, основная сила, воздействующая на частицы - трение. При 0,78-0,8 шары захватываются стенкой, а затем падают, к силам трения добавляется ударное действие на материал. Значения $n_{кр.}$ более 0,8 приводят к прилипанию массы шаров и шихты к стенке.

Вибрационные шаровые мельницы.

Достоинства:

- высокий коэффициент заполнения объёма (0,80-0,85);
- короткое время обработки материалов (обычно 0,5-2 часа).

Недостатки:

- намот материала мельницы и шаров;
- большая неоднородность при смешивании (коэффициент неоднородности » 15%).

Для данного типа мельниц обычно берут шары 2-3 различных диаметров для лучшего заполнения пространства и увеличения числа контактов между шарами. Используют частоты колебаний 3000-1500 колебаний/мин с амплитудами в пределах 2-4 мм (обычно амплитуда должна быть не меньше удвоенного размера наиболее крупных загружаемых частиц).

3. Процессы сушки, брикетирования и гранулирования.

После помола или смешивания в мокрой среде осуществляют сушку выгруженного из мельниц материала. Иногда это делается в установках распылительной сушки, виброкипящего слоя и др., а чаще в металлических (стальных) кюветах, используя специальные сушильные шкафы. На данном технологическом этапе важно избежать *седиментационного разделения* компонентов особенно после смешивания исходных материалов.

По закону Стокса соотношение между силой, действующей на частицу в вязкой среде, и её скоростью определяется выражением:

$$f/V = 6\pi \cdot \eta \cdot r \cdot V \quad V \text{ — скорость седиментации}$$

Эта сила в поле гравитации будет:

$$f = 4/3 \pi r^3 (\rho_{\text{ч}} - \rho_{\text{с}}) g = 6\pi \eta r V,$$

где $\rho_{\text{ч}}$ и $\rho_{\text{с}}$ - плотности материала частицы и среды.

Тогда

$$V = 4\pi r^3 (\rho_{\text{ч}} - \rho_{\text{с}}) / 3 \cdot 6\pi \eta r = 2r^2 (\rho_{\text{ч}} - \rho_{\text{с}}) / 9\eta.$$

Таким образом частицы компонентов могут разделяться в пространстве из-за различия их плотностей и размеров, что сводит на нет усилия по получению однородной шихты.

Брикетиrowание или гранулирование проводят после сушки на прессах, таблеточных машинах, грануляторах. Эта операция обеспечивается лучший контакт частиц реагентов между собой, что важно при дальнейшем обжиге материала.

ГЛАВА???

1. Нанотрубки

Было известно, что твердый углерод имеет две основные формы - алмаз (состоит из атомов углерода, тетраэдрически связанных друг с другом и образующих трехмерную сетку) и графит (состоит из плоскопараллельных слоев атомов углерода. Эти слои связаны друг с другом относительно слабыми силами Ван дер Ваальса).

В 1985 г. были открыты фуллерены. Основные авторы этого открытия (H.Kroto, R.Curl, R. Smalley) в 1995 г. стали Нобелевскими лауреатами.

Молекула фуллерена представляет собой наносферу состоящую из 60 атомов углерода (C_{60}). Ее назвали фуллереном по имени архитектора Фуллера, сконструировавшего свод, напоминающий структуру C_{60} . Шарообразные молекулы C_{60} могут соединяться в твердом теле с образованием кристаллической решетки. Обнаружены фуллерены с числом атомов углерода: C_{22} , C_{70} , C_{80} , C_{84} .

При совместном нагревании кристаллов C_{60} и металлического калия под вакуумом при 400 °С пары калия диффундируют в пустоты с образованием соединения K_3C_{60} , являющегося проводником, а при 18 К – сверхпроводником.

В качестве примера можно привести сверхпроводящий переход на фуллеритах, открытый в 2001 году. (Рис). Рекорд критической температуры сверхпроводящего перехода в фуллеритах установлен в Bell Labs за счет расширения решетки C_{60} введением в нее $CHBr_3$. Удалось получить материал с критической температурой $T_c=117K$

Рис

рис

Вместе с тем оказалось, что число атомов в молекуле углерода может быть и существенно больше шестидесяти. Например, могут быть получены молекулы с числом атомов углерода $C>1000000$, представляющие собой одностенные трубки диаметром 1 nm и длиной в несколько десятков микрон (рис.8). Такие трубки были обнаружены как побочные продукты синтеза фуллеренов (C_{60}). Одностенная углеродная нанотрубка представляет собой свёрнутую в виде цилиндра ленту с упаковкой атомов по типу графита.

Свойства нанотрубок

Углеродные нановолокна в последние годы действительно начинают переходить из лабораторий в промышленную практику. Такой материал имеет необыкновенно высокий модуль упругости и предел прочности на разрыв. Если его сделать толщиной с человеческий волос (50 мкм),

то он выдерживает груз массой 2 кг, в то время как стальная проволока той же толщины — только 200 г. Другие важнейшие свойства углеродных нановолокон — это высокая электропроводность, высочайшая коррозионная стойкость, постоянство механических свойств при самых разных температурах (от криогенных до 1000°C и выше), а также прекрасная совместимость с живыми тканями.

Сверхпрочное и при этом тонкое до невидимости волокно — предмет давних мечтаний инженеров. Множество чудес можно совершить при помощи этого материала, вплоть до постройки фантастического орбитального лифта. Такой подъемник, перевозящий людей с поверхности Земли на орбитальные станции, впервые предложил российский инженер Ю.Н. Ариутанов в шестидесятые годы прошлого века. В то время исследователи думали, что основой сверхпрочного волокна станут длинные бездефектные монокристаллы алмаза (алмазные усы), и мечтали именно о них. Знаменитый фантаст Артур Кларк даже посвятил идее орбитального лифта на алмазном волокне последний свой роман «Фонтаны рая» (1978). Но про алмазное волокно постепенно забыли, столкнувшись со скучными проблемами дороговизны и техническими трудностями. Однако всемирный бум интереса к новой форме углерода — углеродным нанотрубкам — возродил и мечты о сверхпрочном материале. Только на этот раз не из алмаза, а из углеродных волокон, основанных на нанотрубках. Во всяком случае, новый, широко разрекламированный в 2003 году проект NASA орбитального лифта рассчитан именно на такие волокна. Ученые NASA утверждают, что в ближайшие 50 лет проект станет реальностью. Они даже рассчитали время путешествия на орбиту (около 24 часов) и стоимость билета на «лифт» (около 5 долларов).

Способы получения углеродных нанотрубок

Для получения нанотрубок углеродсодержащий газ (метан, этилен, ацетилен, монооксид углерода, пары бензола или этилового спирта) разлагают на железном катализаторе, при температуре 500-1500°C.

Вырастить волокно из газа можно двумя способами: или на подложке, либо в потоке газа (рис). В первом способе графитовую или керамическую подложку красят «железной краской», то есть взвесью тонкого порошка железа в органическом растворителе. А во втором случае к газу просто добавляют летучее соединение железа (например, карбонил железа или ферроцен $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$). Еще разница в том, что на подложке удастся получить более длинные волокна (до нескольких десятков сантиметров), тогда как в

потоке газа — всего несколько миллиметров, но зато в потоке они образуются непрерывно.

Механизм образования нанотрубок.

Сам же процесс роста нанотрубок в обоих случаях их получения одинаков. В его основе лежит разложение углеводородов на водород и углерод на поверхности катализатора. Частицу катализатора обволакивает углеродная пленка-зародыш, которая начинает расти в одну сторону, вытягиваясь в нанотрубку. Кроме того, растущее волокно захватывает частицу катализатора, и получается так, что каждое волокно заканчивается «шапочкой» из металлического железа. Хотя схема кажется простой, на практике выращивание нановолокон — это сплошные тонкости и детали, поскольку процесс зависит от многих параметров. Шаг в сторону, и вместо нановолокна получается обычное микронное. Вообще, этот процесс возможен только потому, что рост волокна в длину и его утолщение при соблюдении нужных параметров происходят не одновременно. Сначала, при более низких температурах, волокно растет в длину и только потом утолщается. Если немного повысить температуру или если катализатор окажется чуть менее активным — волокно начинает расти в толщину и превращается в обычное микронное. Очень важны состав газа, количество паров воды в смеси и многие другие параметры, которые исследователи оптимизировали двадцать лет.

Для выращивания углеродных нанотрубок используют:

1. *Лазерное испарение.* В этом случае кварцевая труба, содержащая аргон и графит с небольшим количеством каталитических зародышей (Co, Ni) нагревается до 1200 °С. При попадании высокоинтенсивного пучка импульсного лазера на графит, последний испаряется и поток аргона выносит атомы углерода из высокотемпературной зоны к охлаждаемому медному коллектору. На нем и происходит образование нанотрубок диаметром 10 - 20 нм и длиной 100 мкм.

2. *Углеродная дуга.* К электродам из углерода с небольшим количеством Co, Ni, Fe в потоке гелия прикладывается напряжение около 20 В. Атомы углерода вылетают из положительного электрода и образуют на отрицательном однослойные нанотрубки диаметром 2-5 нм и длиной 1 мкм. Если не использовать катализаторы, то получаются многослойные нанотрубки - т.е. нанотрубка внутри нанотрубки).

Применение нанотрубок

Идеальная модель нанотрубки с рекордными параметрами могла бы выглядеть так (рис): графитовый лист сворачивают, совмещая верхний и нижний края с образованием цилиндра, при этом в его стенке получается лента из углеродных шестиугольников, по спирали опоясывающая трубку. Если лист свернуть по-другому, то получится трубка другого диаметра и другого рисунка. Исходный графитовый лист — это единая плоская, молекула с сопряженными связями и, как следствие, с необыкновенно высоким модулем упругости 1000 ГПа и высокой прочностью на разрыв 20 ГПа. Но в обычных кристаллах графита отдельные листы связаны между собой крайне слабыми силами Ван-дер-Ваальса, поэтому графит — материал чрезвычайно непрочный. Свернутая же из графитового листа нанотрубка наследует механические свойства листа и одновременно получает преимущества трубчатой конструкции. Бездефектная углеродная нанотрубка теоретически будет иметь модуль упругости 1800 ГПа и прочность не менее 30 ГПа. Это своего рода рекорд, поскольку превосходит даже параметры алмазных монокристаллических усов, которыми все так увлекались раньше.

Куда же пойдет такой суперматериал? В первую очередь туда же, куда в последние десятилетия идут обычные углеродные волокна. Проблема пока в том, что цена нановолокна составляет 1-5 тыс. долларов за килограмм.

Обычное углеродное ПАН-волокно получают обугливанием в отсутствии воздуха, например, волокна из полиакрилонитрила толщиной 5 мкм (80% рынка всех волокон). Возможно, цену удастся снизить до 40-50 долларов. Такова сегодня цена волокна общего назначения. Но все равно это существенно выше стоимости основных материалов-конкурентов (рис) — высокопрочных арамидных полимерных волокон, высокопрочного полиэтилена — и несравнима с ценами на текстильное стекловолокно. Технологию нановолокон успешно осваивают японские компании («Сева Дэнко» и «Мицубиси»). Производство начали в 2001 году, объем его — несколько сот килограммов в год. Пока оно идет на строительство в сейсмоопасных районах, производство углерод-литиевых батарей для сотовых телефонов, стартовых конденсаторов для электроники и электропроводящей тефлон-углеродной ленты. Орбитальный лифт пока в будущем.

Углеродные нанотрубки могут иметь металлические или полупроводниковые свойства. При синтезе обычно получают их смесь. Проводимость нанотрубок в металлическом состоянии очень высокая. Это обусловлено малым количеством дефектов, вызывающих рассеяние электронов. Из-за очень низкого сопротивления большой ток не нагревает трубки

так, как он разогревает медный провод. Углеродные нанотрубки очень прочны (в 20 раз прочнее стали) и упруги при изгибе.

Применение полидисперсных углеродных нанотрубок:

- композитный пластик с ними экранирует электромагнитное излучение (высокая проводимость трубок означает, что они плохо пропускают электромагнитные волны);
- добавка-модификатор для полимерных и неорганических композиционных материалов;
- катализаторы, увеличивающие скорость протекания химической реакции;
- антифрикционная добавка к смазкам;
- компонент специализированных сорбентов;
- для хранения водорода (при этом трубка должна поглощать по весу 6,5 % водорода);
- для упрочнения материалов.

Использование бездефектных углеродных нанотрубок позволяет изготавливать легкие композитные материалы высокой прочности (силовые элементы мостов, элементы турбин, несущие конструкции летательных аппаратов и т.п.). Углеродные нанотрубки имеют высокую теплопроводность. Она почти вдвое превышает теплопроводность алмаза. Это означает, что трубки являются очень хорошими проводниками тепла.

Недавно была показана возможность конструирования полевых транзисторов, являющихся переключающими элементами в компьютере, на основе полупроводниковых углеродных нанотрубок. Схематически такое устройство показано на рис. При приложении небольшого напряжения к затвору, которым является кремниевая подложка, по нанотрубке между истоком и стоком течет ток. Если ток течет, элемент находится в состоянии «включено», а в состоянии «выключено» - в противном случае. Обнаружено, что небольшое напряжение на затворе может изменить проводимость нанотрубки более чем в 10^6 раз. Это сравнимо со значениями для кремниевых полевых транзисторов. Время переключения такого устройства будет очень маленьким. А возможная тактовая частота оценочно может составить один терагерц, что в 1000 раз быстрее существующих процессоров. Золотые исток и сток можно сформировать методами нанолитографии. Диаметр соединяющей их нанотрубки составляет порядка одного нанометра. Такие малые размеры позволят в перспективе поместить на чип большее количество переключателей. Следует особо отметить, что пока такие устройства делаются в лабораторных условиях поштучно. Для

использования же в приложениях, таких как компьютерные чипы, еще предстоит разработать недорогие способы массового создания подобных элементов на чипе.

Другой активно развиваемой идеей является создание компьютера из нанотрубок. Такой компьютер был бы массивом параллельных нанотрубок на подложке. Над ними с небольшим промежутком располагался бы другой массив нанотрубок, перпендикулярных нижним. Каждая трубка соединялась бы с металлическим электродом. Эта идея схематически проиллюстрирована на рис. Точки пересечения являлись бы переключателями компьютера. Когда трубки не касаются в точке пересечения, сопротивление между ними велико и переключатель выключен. Во включенном состоянии трубки касаются друг друга, и сопротивление соединения мало. Управление состоянием включено/выключено может осуществляться токами, текущими по трубкам. По оценкам исследователей на квадратном сантиметре чипа можно разместить 10^{12} таких элементов. На современных процессорах расположено около 10^8 переключателей. Скорость переключения таких устройств оценочно должна быть в 100 раз выше, чем на нынешних поколениях чипов.

2. Квантовые точки

Мир полон слухов о квантовых точках. Для них пророчат множество применений, от новых лазерных устройств до маркеров раковых клеток. **Квантовая точка** – некоторая искусственно созданная область вещества, в которой можно «хранить» небольшие количества электронов.

Вообще говоря, механизм действия большинства полупроводниковых устройств и приборов (например, широко распространенных транзисторов и т. п.) основан именно на регулировании потока электронов. Всем знакомы процессы включено-выключено (on-off). Упомянутые выше транзисторы имеют в настоящее время размеры в несколько микрон и управляют движением «потока», содержащего от сотен тысяч до 1 млн. электронов. В отличие от них, квантовые точки управляют движением лишь очень небольшого числа электронов. Вплоть до управления одиночными электронами! Так что их можно назвать малоэлектронными или даже одноэлектронными транзисторами. Эта особенность квантовых точек открывает перед физиками и инженерами огромные возможности для миниатюризации полупроводниковых устройств и снижения их энергопотребления.

Очень важно, что квантовые точки могут образовываться в результате процессов самосборки. Если на кристаллическую поверхность кремния или

арсенида галлия нанести небольшое число атомов другого вещества (например, атомов германия и т. п.), то через некоторое время можно наблюдать, как эти «чужеродные» атомы собираются в некоторые структуры с размером в несколько десятков нм. Они называются «островками» или островными кристаллическими структурами и являются трехмерными «ловушками» для электронов.

Стабилизированные нанокристаллы полупроводников (CdSe, CdTe, CdS, PbSe, PbTe) представляют собой так называемые *коллоидные* квантовые точки.

В таких системах неорганическое полупроводниковое ядро покрыто шубой из длинноцепочечного стабилизатора. Такая схема обеспечивает отсутствие агрегации и возможность образования коллоидных золь в неполярных растворителях. Размер нанокристаллов находится в диапазоне 2-8 нм, в зависимости от материала и условий получения. В отсутствии растворителя (при высушивании капли золь) формируется плотноупакованная система нанокристаллов. В промежутке между нанокристаллами как раз и находится стабилизатор. Например, он может быть олеиновой кислотой, которая прозрачна для электронного пучка. В то же время само ядро обладает упорядоченной кристаллической структурой и может давать дифракцию электронного пучка.

Огромный интерес к квантовым точкам вызван дискретным характером энергетического спектра электронов для них. Это отличает их от объемных полупроводников с непрерывным спектром носителей заряда. Этот эффект возникает по причине пространственного ограничения движения носителей заряда в квантовой точке в трех измерениях. Появление дискретных уровней приводит к изменению таких фундаментальных свойств вещества, как длина волны люминесценции и поглощения. Возможность управления зонной структурой и, таким образом, возможность контроля оптических свойств при варьировании размера нанокристалла позволяет создать на их основе новые люминесцентные материалы, лазеры с перестраиваемой длиной волны, биологические метки и различные оптоэлектронные системы, включая светодиоды, плоские светоизлучающие панели, солнечные батареи.

«Нанорадуга». Фотография образцов коллоидных квантовых точек на основе CdSe. Золь CdSe без подсветки (вверху) и его люминесценция под действием ультрафиолета (внизу). Различия в цветности обусловлены различиями в размере наночастиц (так называемый «голубой сдвиг») (*макросъемка*)

Глава IV. Процессы термообработки порошков, синтез фаз заданного состава.

1. Физико-химические особенности протекания твердофазных реакций

Процессы в твердофазных материалах имеют ряд важных отличий от процессов в жидкостях или газах. Эти отличия связаны прежде всего с более низкой скоростью диффузии в твердых телах. Последнее препятствует быстрому усреднению концентрации компонентов в системе. Таким образом, возникает пространственная локализация протекающих процессов. Пространственная локализация в свою очередь приводит к тому, что в наблюдаемую скорость процессов вносит вклад геометрия реакционной зоны. Такие определяемые геометрическими факторами особенности твердофазных процессов называют *топохимическими*. Скорость топохимических процессов зависит как собственно от химических процессов на границе раздела фаз (*реакционный контроль*), так и от скорости подвода к этой границе какого-либо из компонентов или отвода продукта(ов) (*диффузионный контроль*).

Наиболее обстоятельно вопрос о классификации твердофазных реакций рассмотрен П. П. Будниковым и А. М. Гинстлингом, которые предложили группировать их следующим образом:

- реакции, протекающие за счет непосредственного взаимодействия между частицами твердых веществ;
- реакции, протекающие при участии газовой фазы;
- реакции, протекающие при участии жидкой фазы;

–реакции, протекающие при одновременном участии газовой и жидкой фаз.

Подчеркнем еще раз, что химическая реакционная способность твердых тел чаще определяется особенностями кристаллической структуры и структурой дефектов, а не истинной химической реакционной способностью составляющих элементов. Это свойство твердофазных реакций обнаруживается в топохимических и топотактических реакциях.

Топохимическими называют реакции, в которых реакционная способность компонентов контролируется в большей мере их кристаллической структурой, а не химическими составляющими веществ.

Топотактическая реакция — это твердофазная реакция, после которой упаковка атомов в кристалле реагента остается практически неизменной, а изменяются расстояния между атомами в нескольких направлениях.

2. Методы исследования термодинамики твердофазных реакций

Основной целью термодинамического исследования является определение принципиальной возможности протекания химической реакции в тех или иных условиях. В связи с этим основной интерес представляет определение значений ΔG твердофазной реакции.

Методы термодинамического исследования можно разделить на две группы:

1) методы, позволяющие определить изменение химического *потенциал* одного из компонентов системы, а, следовательно, и ΔG ($\Delta G = \Delta \mu$)

2) методы, основанные на измерении *тепловых эффектов*.

К первой группе можно отнести *метод ЭДС*, основанный на пропорциональности значений измеряемой ЭДС электрохимической ячейки значениям разности химических потенциалов, возникающее при переносе между электродами одного из компонентов ($\Delta \mu = -zFE$,

где E — ЭДС, F — число Фарадея, z — зарядовое число переносимого иона). К этой же группе методов относится и *метод гетерогенных равновесий*. Он основан на измерении равновесного давления пара летучего компонента системы.

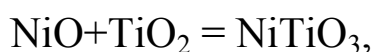
Ко второй группе могут быть отнесены *термохимические методы*, заключающиеся в определении *количества теплоты*, выделяющейся или поглощающейся при протекании реакции. Сюда же относятся методы измерения *теплоемкости* системы при различных температурах с последующим расчетом энтальпии и энтропии.

Метод ЭДС с твердым электролитом

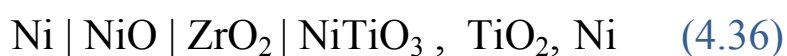
Применение метода ЭДС для исследования термодинамических свойств твердых фаз основано на измерении разности потенциалов между двумя электродами, подобранными в соответствии с решаемой

задачей. Эти электроды разделены твердым электролитом с ионной проводимостью. Химическим результатом ионного переноса между электродами через электролит является (в идеале) исследуемая твердофазная реакция. Такая реакция и является в данном случае *потенциалобразующей реакцией*. Основным достоинством метода ЭДС является то, что он позволяет *непосредственно* получать значения свободной энергии Гиббса для твердофазной реакции. При наличии температурной зависимости ЭДС ячейки возможно также определение значений энтальпии и энтропии.

Пример. Для изучения термодинамики реакции



удобно использовать гальваническую цепь следующего типа:

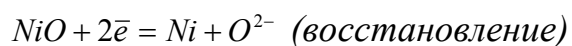


ZrO_2 — кислородпроводящий твердый электролит.

Очевидно, что у левого электрода гальванической цепи химический потенциал NiO выше, чем у правого $(\mu_{\text{NiO}})_{\text{лев}} > (\mu_{\text{NiO}})_{\text{прав}}$, а химический потенциал никеля, присутствующего в виде чистой металлической фазы, одинаков $(\mu_{\text{Ni}})_{\text{лев}} = (\mu_{\text{Ni}})_{\text{прав}}$.

Согласно определению химического потенциала, химический потенциал кислорода $(\mu_{\text{O}} = \mu_{\text{NiO}} - \mu_{\text{Ni}})$ для левого электрода выше, чем для правого. Это приводит к переносу ионов кислорода слева направо, как показано стрелкой на рисунке. Результатом переноса являются следующие электродные реакции:

левый электрод:



правый электрод:



потенциал образующая реакция: $NiO + TiO_2 = NiTiO_3$

В элементе с замкнутой внешней цепью этот процесс будет происходить самопроизвольно, а с разомкнутой — ему препятствует разность электродных потенциалов, возникающих на границах электрод—электролит. Если к электродам приложить внешнее напряжение, равное по величине и противоположное по знаку разности потенциалов электродов, то система в целом будет находиться в электрохимическом равновесии, а перенос ионов O^{2-} между электродами станет обратимым. Поскольку перенос моля ионов кислорода от одного электрода к другому сопровождается образованием моля продукта $NiTiO_3$ исследуемой реакции из чистых оксидов, то справедливо выражение

$$\Delta_r G^\circ = \Delta \mu_O^\circ = -2EF,$$

где $\Delta \mu_O^\circ = (\mu_O^\circ)_{\text{прав}} - (\mu_O^\circ)_{\text{лев}}$ есть разность химических потенциалов кислорода электродов ячейки, E — ЭДС ячейки, а F — число Фарадея, равное 96485 Кл/моль.

Из этого уравнения и соотношения $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ следует, что:

$$E = -\frac{\Delta H^\circ}{2F} + \frac{\Delta S^\circ}{2F} T$$

Для гальванической цепи (4.36) найдено, что при 1200—1500 К $E = 132,2 - 0,076T$ (мВ).

Отсюда следует, что для твердофазной реакции (4.35), изменения стандартных энергий Гиббса, энтальпии и энтропии равны соответственно:

$$\Delta_r G^\circ_{1300\text{K}} = -6,5 \text{ кДж/моль},$$

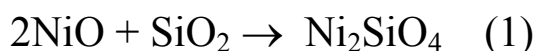
$$\Delta_r H^\circ_{1200-1500\text{K}} = -25,5 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_r S^\circ_{1200-1500\text{K}} = -14,6 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}$$

Метод гетерогенных равновесий

Метод гетерогенных равновесий основан на измерении равновесного давления газа над конденсированными фазами, из которых по крайней мере одна является продуктом твердофазной реакции в стандартном состоянии. Поскольку большинство газов при атмосферном и более низком давлении достаточно хорошо описываются уравнением состояния идеального газа, то измерение давления пара компонента гетерогенной системы позволяет непосредственно определить химический потенциал этого компонента в твердой фазе. Газовая фаза может состоять исключительно из паров летучего компонента или быть равновесной смесью с фиксированной активностью наиболее летучего компонента. Существует несколько разновидностей метода гетерогенных равновесий: статический, динамический, циркуляционный, эффузионный и др. Простейшим вариантом *статического* метода является прямое измерение давления диссоциации с помощью *манометров*.

Пример 1. Значение $\Delta_r G^\circ$ образования силиката никеля из оксидов



было определено путем изучения гетерогенных равновесий





Очевидно, что

$$\Delta_r G_{(2)}^0 = -RT \ln(K_{(2)})_{\text{рав}} = -RT \ln\left(\frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}}\right)_{(2)}$$

$$\Delta_r G_{(3)}^0 = -RT \ln(K_{(3)})_{\text{рав}} = -RT \ln\left(\frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}}\right)^2_{(3)}$$

В соответствии с законом Гесса

$$\Delta_r G_{(1)}^0 = 2\Delta_r G_{(2)}^0 - \Delta_r G_{(3)}^0 = -RT \ln \frac{(P_{\text{CO}_2} / P_{\text{CO}})_{(3)}}{(P_{\text{CO}_2} / P_{\text{CO}})_{(2)}}$$

Подставляя в уравнение экспериментальные значения парциальных давлений CO и CO₂ в газовых смесях равновесных NiO + Ni и Ni₂SiO₄ + SiO₂ + Ni, найдем, что

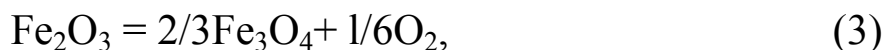
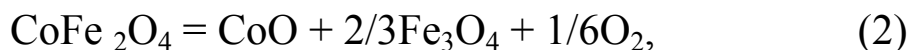
$$\Delta_r G_{(1)}^0 = -13.4 \text{ кДж / моль}$$

при 1273 °К

Пример 2. Для оценки $\Delta_r G^0$ образования феррита кобальта из оксидов по реакции



манометрически было измерено равновесное давление диссоциации феррита и гематита. Учитывая, что процессы диссоциации описываются уравнениями:



можно утверждать, что

$$\Delta_r G_{(1)}^0 = \Delta_r G_{(3)}^0 - \Delta_r G_{(2)}^0 \quad (4)$$

где

$$\Delta G_2^o = -RT \ln \frac{a_{CoO} a_{Fe_3O_4}^{2/3} p_{O_2}^{1/6}}{a_{CoFe_2O_4}} \quad (5)$$

$$\Delta G_3^o = -RT \ln \frac{a_{Fe_3O_4}^{2/3} p_{O_2}^{1/6}}{a_{Fe_2O_3}} \quad (6)$$

Поскольку образуемая при диссоциации феррита монооксидная фаза состоит практически из чистого **СоО**, а магнетит, растворяясь в феррите, образует идеальный при высоких температурах раствор, соотношение (5) можно упростить следующим образом:

$$\Delta G_2^o = -RT \ln \frac{a_{Fe_3O_4}^{2/3} p_{O_2}^{1/6}}{1 - N_{Fe_2O_3}} \quad (7)$$

где $N_{Fe_3O_4}$ — мольная доля магнетита, образовавшегося при диссоциации феррита.

Аналогичным образом, пренебрегая ограниченной взаимной растворимостью магнетита и гематита, находим

$$\Delta G_3^o = -RT \ln p_{O_2}^{1/6} \quad (8)$$

Подставляя в уравнения (7) и (8) экспериментально найденные значения давления диссоциации, можно оценить величины

$$\Delta_r G^o_{(3)}, \quad \Delta_r G^o_{(2)}, \quad \Delta_r G^o_{(1)}.$$

ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ

Термохимические методы определения стандартной энергии Гиббса твердофазных реакций $\Delta_r G^o_T$ основаны на измерениях теплового эффекта реакции и/или теплоемкости ее реагентов и продуктов, т.е. на использовании фундаментального соотношения $\Delta_r G^o_T = \Delta_r H^o_T -$

$T\Delta_r S^\circ_T$. К достоинствам термохимических методов следует отнести высокую точность определения тепловых эффектов и теплоемкостей. Это означает, что изменение энтальпии и энтропии реакции в принципе может быть измерено очень точно.

Методы измерения тепловых эффектов твердофазных реакций

Однако, непосредственное измерение тепловых эффектов твердофазных реакций, как правило, не проводят по следующим причинам:

- 1) низкие скорости превращений и, как следствие, длительность эксперимента;
- 2) малая величина теплоты реакции в сочетании с медленной скоростью выделения тепла приводит к необходимости стабильной регистрации очень малых тепловых эффектом;
- 3) существует проблема окончания реакции — необходимо быть умеренным, что реакция полностью завершена и продукт представляет собой термодинамически стабильную кристаллическую фазу.

Корреляция энтальпии (энтропии) со структурными характеристиками.

Для групп соединений со сходной структурой можно ожидать корреляцию между структурными и термодинамическими параметрами. Простейшим случаем, является линейная зависимость

$$\Delta H = aP + b; \quad \Delta S = aP + b, \quad (5.23)$$

Y, Eu, Sm, Nd, Ge

где P — параметр, связанный со структурой кристалла.

Действительно, например, для многих рядов сложных оксидов или халькогенидов ABX_3 с перовскитоподобной структурой уравнение (5.23) хорошо выполняется как для энтропии соединений, так и для изменения энтальпии реакции с их участием. В уравнении (5.23) параметр P — фактор толерантности Гольдшмидта:

$$P = \frac{R_A + R_X}{\sqrt{2}(R_B + R_X)}$$

где $R_A, R_B, R_X \sim$ ионные радиусы соответствующих ионов.

В качестве параметра P могут выступать также степень искажения решетки с понижением симметрии, молярный объем (V), плотность и т.д.

Вместе с тем не следует переоценивать значение термодинамической информации. Термодинамические анализы и расчеты могут оказаться вообще недостаточными для заключения об обязательном протекании реакции в том или ином направлении, если не принять во внимание условия, определяющие её кинетику. Например, высокое значение энергии активации, малая площадь реакционной поверхности, значительное диффузионное сопротивление могут сделать течение термодинамически вероятной реакции практически невозможным. Поэтому для составления правильного заключения о скорости и направлении тех или иных реакций, протекающих с

участием твердых веществ, термодинамическое изучение должно быть дополнено кинетическими исследованиями.

3. Процессы зародышеобразования в твердофазных реакциях

Нами были изложены общие подходы к описанию термодинамики твердофазных реакций. Однако их начальные стадии требуют принципиально нового термодинамического описания.

Фазовые превращения в твердом теле могут быть разделены на гомогенные и гетерогенные.

Гомогенные фазовые превращения возникают в случае неустойчивости системы к малым флуктуациям состава.

Гетерогенные фазовые превращения протекают через образование и последующий рост зародышей второй фазы (большие флуктуации состава)

Описание термодинамики систем, включающих малые частицы (какими являются зародыши на начальных стадиях своего роста), должно учитывать свойства поверхности раздела фаз. Увеличение площади поверхности раздела фаз приводит к пропорциональному росту части энергии Гиббса. При образовании зародышей второй фазы изменение энергии Гиббса будет:

$$\Delta G = \Delta G_v + \Delta G_s = \frac{4}{3}\pi r^3(\Delta g_v + \varepsilon_v) + 4\pi r^2\sigma$$

ΔG_v – изменение энергии Гиббса без учета увеличения поверхности

ΔG_s – изменение энергии Гиббса за счет увеличения поверхности

где Δg_v — удельное (в единице объема) изменение энергии Гиббса без учета поверхности раздела, определяемое степенью пересыщения (переохлаждения) системы; ε_v — удельная упругая энергия (равная нулю при образовании зародышей из жидкой или газообразной фаз); σ — поверхностная энергия (поверхностное натяжение); r — радиус зародыша.

Поскольку поверхностная энергия σ всегда положительна, понятно, что рост зародыша может (с точки зрения термодинамики) начнется, когда $\Delta g_v + \varepsilon_v$ станет < 0 .

Значения ΔG_v и ΔG_s по-разному зависят от размера образующихся сферических зародышей. Поэтому зависимость $\Delta G = f(r)$ имеет сложный характер. Как видно на [рис.](#), функция $\Delta G(r)$ проходит через максимум, причем рост зародыша термодинамически возможен (сопровождается понижением энергии Гиббса системы) только при его размере, большем критического значения, соответствующего максимуму $\Delta G(r)$. Образование же зародышей критического размера при этом термодинамически запрещено и может проходить только по флуктуационному механизму. Определенный из формулы (5.24) критический размер зародыша составляет

$$R_{\text{крит}} = -\frac{2\sigma}{\Delta g + \varepsilon_v} \quad (5.25)$$

Подстановка уравнения (5.25) в (5.24) позволяет рассчитать энергетический барьер образования критического зародыша:

$$\Delta G_{\text{ед}} = -\frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta g_v + \varepsilon_v)^2} \quad (5.26)$$

который оказывается равным одной трети поверхностной энергии критического зародыша ($4\pi\sigma r_{\text{кр}}^2$):

$$\Delta G_{\text{ед}} = \frac{1}{3} \Delta G_{\text{ед}}^{\text{кк}} \quad (5.27)$$

Изложенное выше рассмотрение относится к случаю гомогенного зародышеобразования — образованию зародышей в объеме исходной фазы. В реальных системах зародышеобразование проявляется в первую очередь в искажениях идеальной кристаллической структуры (гетерогенное зародышеобразование).

Размер критического зародыша $r_{\text{кр}}$ зависит от свойств вещества и условий кристаллизации, обычно этот размер составляет величину порядка 10 нм.

Критический размер зародыша тем меньше, чем больше скрытая теплота превращения ΔH и степень переохлаждения ΔT , а также чем меньше поверхностная энергия.

Однако не все зародыши, самопроизвольно возникающие в расплаве, жизнеспособны. Лишь те из них способны к дальнейшему росту, радиус которых больше $r_{\text{кр}}$. Только при этом рост зародышей будет сопровождаться уменьшением энергии Гиббса, т. е. будет энергетически выгодным. Если радиус зародыша новой фазы меньше критического, то такой зародыш расти не будет, а растворится в окружающей матрице.

Критический размер зародыша может быть найден из условия

$$\left(\frac{d \Delta G}{dr} \right) = 0 \quad \left(\frac{d \Delta G}{dr} \right) = 8\pi\sigma r - 4\pi r_{\text{кр}}^2 \Delta g_v = 0.$$

В конечном итоге после преобразований:

$$\Delta G_{кр} = \frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta g_v)^2} \frac{(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2}{4}$$

Где θ — угол смачивания.

Барьер образования зародышей на контактной поверхности оказывается меньше, чем при гомогенном образовании зародышей.

Следовательно, введение примесей облегчает зародышеобразование и ускоряет ход кристаллизации в целом, что находит широкое использование в практике.

Глава 5. Механизм твердофазных реакций

1. Массоперенос в ходе твердофазного взаимодействия

Сведения о механизме протекания твердофазных реакций необходимы для выработки оптимальной стратегии синтеза.

Чтобы понять химизм твердофазных реакций, необходимо, прежде всего, иметь четкие представления о поведении твердых тел при нагревании.

Наряду с тепловым движением частиц в этом случае наблюдаются процессы диффузии. В настоящее время процесс диффузии в кристаллической решетке можно представить состоящим из следующих основных актов:

- а) обмен атомов местами
- б) перемещения из узла решетки в вакансию;
- в) перемещения из междоузлия в другое междоузлие;
- г) перемещения атома решетки из своего регулярного положения в узле решетки в междоузлие;

Движение вакансий и атомов обуславливает диффузию в кристаллах. В каждом конкретном случае преобладающим может оказаться какой-либо один из механизмов.

В зависимости от путей миграции атомов, ионов, молекул различают *объемную диффузию, диффузию по границам зерен кристаллов и поверхностную диффузию.*

Известно, что поверхностная диффузия происходит обычно значительно легче, чем объемная и чем диффузия вдоль границ зерен. Энергии активации этих трех видов диффузии соотносятся следующим образом: $E_{\text{поверхн}} < E_{\text{гр. зерен}} < E_{\text{(объемн)}}$. Соответственно при прочих равных условиях $D_{\text{поверхн}} > D_{\text{гр. зерен}} > D_{\text{(объемн)}}$.

Важнейшим параметром, определяющим скорость диффузии является коэффициент диффузии D . Он зависит от температуры, следующим образом:

$$D = A e^{-\frac{E}{RT}}$$

где E — энергия активации диффузии

Коэффициент A , часто обозначаемый как D_0 или предэкспоненциальный множитель, формально равен коэффициенту диффузии при температуре, равной бесконечности.

Для протекания химических реакций необходим непосредственный контакт между реагирующими частицами — молекулами, атомами, ионами. В ходе реакций в газовых и жидких смесях для возникновения таких контактов нет особых препятствий. Тогда возможность столкновения реагирующих частиц подчиняется обычным законам теории вероятности. В случае реакций между твердыми телами непосредственный контакт

возможен только в начальный момент времени. Затем реагирующие компоненты разделяются прослойкой продукта реакции и дальнейшее течение процесса возможно только путем массопереноса через эту прослойку. При этом выяснение механизма твердофазных реакций сводится в основном к определению состава и структуры промежуточных веществ и продуктов реакции, а также механизма диффузии и вида диффундирующих частиц.

При протекании многих твердофазных реакций наблюдается образование промежуточных продуктов. Эти продукты затем реагируют с исходными компонентами, или друг с другом и дают конечный продукт реакции. Естественно, что такие твердофазные реакции разбиваются на несколько стадий с характерными для каждой из них механизмом и кинетикой. На их протекание могут оказывать существенное влияние размер и форма реагирующих частиц, степень однородности смеси из них, состав газовой фазы, температура. Изменение этих условий может привести к изменению, как механизма реакции, так и формы кинетического уравнения. Эти обстоятельства исключают вывод универсального уравнения кинетики твердофазных реакций. Очевидно, что для каждого механизма реакции характерно свое кинетическое уравнение, которое при одном и том же механизме зависит от формы и размеров реагирующих частиц.

Из многообразия процессов, влияющих на протекание твердофазных реакций, следует выделить два основных. Они в большинстве случаев определяют механизм и кинетику реакций:

- диффузия реагирующих частиц (атомов, ионов) через слой продуктов реакции;
- химическое взаимодействие на границе исходный материал - продукт реакции.

Скорость всей твердофазной реакции лимитируется наиболее медленным из этих процессов. Так как процесс диффузии в твердых телах протекает крайне медленно, то скорость большинства твердофазных реакций лимитируется именно скоростью диффузии компонентов через слой продуктов реакции. Исторически сложилось так, что кинетика твердофазных реакций создана фактически для случая, когда лимитирующей стадией является массоперенос. Характерно, что этот случай наиболее важен в техническом отношении, так как соответствует реакциям между порошками, смешанными механическим путем, т. е. охватывает различные области керамической, огнеупорной технологии и др.

Тем не менее, в некоторых случаях вопросы диффузии отступают на второй план, например при использовании методов синтеза, позволяющих провести смешение исходных компонентов на уровне, близком к атомарному.

Таким образом, при изучении твердофазных реакций необходим индивидуальный подход в каждом конкретном случае, тщательное изучение механизма реакций и последующее построение кинетических зависимостей

Следует отметить, что для твердофазных реакций выделение кинетической области не совсем оправдано. Дело в том, что пока еще неясно, что же представляет собой сам процесс собственно химического взаимодействия. Вероятно, его нельзя считать элементарным, так как такому взаимодействию должно предшествовать проникновение (диффузия) хотя бы на несколько межатомных расстояний ионов одного металла в решетку оксида другого металла. Обычно после этого и будет происходить перестройка дефектной структуры этой фазы в структуру продукта реакции. Не исключено, что процесс, протекающий в диффузионной области, будет лимитироваться не диффузией ионов через слой продукта реакции, а диффузией катионов одного реагента в другой.

Многоступенчатость протекания реакций образования твердых растворов оксидов сложного состава обусловлена также тем, что в многокомпонентных смесях оксидов в отличие от смеси двух оксидов контактирующие пары не являются одинаковыми. Тогда их взаимодействие протекает с различной скоростью.

Чтобы установить, по какому механизму образуется твердофазное соединение, например по реакции $AO + B_2O_3 = AB_2O_4$, необходимо определить фазовую границу раздела, на которой протекает реакция, и изучить процессы транспортировки исходных веществ в зону реакции. Для этого применяются следующие методы.

- Метод маркировки первоначальной границы раздела фаз AO/B_2O_3 .
- Определение изменения массы таблеток $AO/AB_2O_4/AB_2O_4/B_2O_3$ (метод Тубандта).
- Определение коэффициентов и энергии активации самодиффузии и взаимной (реактивной) диффузии ионов A^{2+}, B^{3+}, O^{2-}
- Сравнение константы реакции, определенной экспериментально, с константой, рассчитанной по уравнениям Вагнера — Шмальцрида для различных механизмов образования AB_2O_4 .

2. Термодинамическая теория твердофазных процессов

Закономерности механизма гетерогенных твердофазных превращений рассмотрим на примере хорошо изученных реакций образования сложных оксидов со структурой шпинели ($AO + B_2O_3 = AB_2O_4$). В случае $B = Fe$ эти оксиды являются практически важными магнитными материалами ферритами. Подобным образом могут быть рассмотрены и другие твердофазные системы.

Рассматриваемая теория была разработана К.Вагнером, позднее она была дополнена Г. Шмальцридом.

Теория Вагнера была разработана при следующих допущениях.

- Движение ионов происходит независимо друг от друга.
- Во время реакции электронейтральность любого элементарного объема образующегося слоя продукта не нарушается.
- На границах раздела фаз реакция протекает значительно быстрее, чем перемещение ионов через слой образовавшегося продукта.
- На фазовых границах и внутри реакционного слоя устанавливаются локальные равновесия.

Предположение о локальном термодинамическом равновесии на фазовых границах означает, что на этих границах все термодинамические переменные являются фиксированными. Поэтому локальные концентрации дефектов также будут фиксированы в течение всего времени. Тогда средний концентрационный градиент дефектов в реакционном слое будет обратно пропорционален толщине слоя Δx . Наличие концентрационного градиента приводит к потоку дефектов и, следовательно, к потоку ионов. Поток ионов, который лимитирует скорость реакции, обратно пропорционален толщине слоя, т. е. $j_i \sim k'/\Delta x$. А так как скорость роста слоя $d\Delta x/dt$ пропорциональна потоку ионов j

$\frac{d\Delta x}{dt} \sim j$, то $d\Delta x/dt \sim k'/\Delta x$. Это выражение можно проинтегрировать

и получить параболический закон скорости роста слоя в виде

$$\Delta x^2 = 2k't, \quad (3.1)$$

где k' — константа скорости реакции, которую определяют из эксперимента.

В работах Вагнера впервые теоретически получена параболическая зависимость увеличения толщины слоя шпинели и дана физическая интерпретация константы k' в уравнении (3.1).

Скорость перемещения ω_i i -того иона по направлению координаты x определяется его подвижностью u_i (скорость движения под действием единичной силы) и градиентом электрохимического потенциала η :

$$\omega_i = -u_i \frac{d\eta}{dx} \quad (3.2)$$

$$\text{где } \frac{d\eta}{dx} = \frac{1}{N} \frac{d\mu_i}{dx} + z_i e \frac{d\phi}{dx}$$

N -число Авогадро; z_i -заряд иона, e — заряд электрона, μ_i , ϕ — соответственно химический и электрический потенциалы.

Поток j_i - вещества, прошедшего за единицу времени через поперечное сечение S слоя продукта реакции, равен количеству вещества, заключенного в объеме $S\omega_i$.

$$j = \tilde{c}_i S \omega_i$$

Для сечения $S = 1$

$$j_i = \tilde{c}_i \omega_i = -\tilde{c}_i u_i \frac{d\eta}{dx}$$

где c_i — концентрация i -го иона в грамм-эквивалентах на единицу объема.

По формуле Эйнштейна $u_i = \frac{D_i z_i}{RT}$,

где D_i — коэффициент диффузии i -го иона, тогда

$$j_i = -\frac{\tilde{c}_i D_i z_i}{RT} \frac{d\eta}{dx} \quad (3.3)$$

Заменив в уравнении (3.3) электрохимический потенциал ионов шпинели AB_2O_4 на химический потенциал исходных оксидов AO , B_2O_3 и интегрируя полученное выражение по всей толщине Δx образовавшегося слоя AB_2O_4 , Шмальцрид [8] получил выражения потоков ионов A^{2+} , B^{3+} , O^{2-} для встречной диффузии катионов A^{2+} и B^{3+} ($D_{A^{2+}}, D_{B^{3+}} \gg D_{O^{2-}}$);

$$j = \frac{S}{\Delta x} \left\{ \left[\frac{z_{A^{2+}} \cdot \tilde{c}_{A^{2+}} \cdot D_{A^{2+}} \cdot z_{B^{3+}} \cdot \tilde{c}_{B^{3+}} \cdot D_{B^{3+}}}{z_{A^{2+}} \cdot \tilde{c}_{A^{2+}} \cdot D_{A^{2+}} + z_{B^{3+}} \cdot \tilde{c}_{B^{3+}} \cdot D_{B^{3+}}} \right] \frac{4}{3RT} (\tilde{\mu}'_{AO} - \tilde{\mu}''_{AO}) \right\}$$

$\tilde{\mu}'_{AO}, \tilde{\mu}''_{AO}$ - химический потенциал АО на обеих границах реакционного слоя AB_2O_4 . Величины, стоящие в фигурных скобках в течение реакции не меняются. Поэтому их можно объединить в константу k , названную Вагнером рациональной.

$$j = \frac{S}{\Delta x} k$$

Пусть доминирует механизм катионной противодиффузии: $D_{A^{2+}}, D_{B^{3+}} \gg D_{O^{2-}}$. Стационарное состояние системы, соответствующее равенству потоков разнозарядных дефектов, выражается уравнением:

$$j_{A^{2+}} = -j_{B^{3+}}$$

В объеме реакционного слоя $S\Delta x$ содержится $n = \frac{S\Delta x}{V}$ г-экв соединения AB_2O_3 , где V – эквивалентный объем. Тогда

$$j = \frac{dn}{dt} = \frac{S}{V} \frac{d\Delta x}{dt}, \quad \text{а так как для } j \text{ есть еще выражение } j = \frac{S}{\Delta x} k,$$

$$\text{то } j = \frac{S}{V} \frac{d\Delta x}{dt} = \frac{S}{\Delta x} k, \quad \text{тогда } \frac{d\Delta x}{dt} = \frac{kV}{\Delta x} \quad (3.6)$$

Интегрируя выражение (3.6), получаем параболический закон роста толщины реакционного слоя $\Delta x^2 = 2kVt$. Это было получено теоретически. Из выражений (3.1) и (3.6) видно, что $k' = kV$,

где k — рациональная константа скорости реакции, полученная теоретически, k' — константа, полученная экспериментально.

Таким образом, как и в случае окисления металлов, количество продукта твердофазной реакции (5.45) растет по параболическому

закону независимо от природы ионов, лимитирующих массоперенос через слой продукта

На рис 3.1 приведено сравнение экспериментально полученных констант скоростей реакции образования $\text{Ni}_{0,86}\text{Zn}_{0,14}\text{Fe}_2\text{O}_4$ из $\text{Ni}_{0,86}\text{Zn}_{0,14}\text{O}$ и Fe_2O_3 с теоретическими значениями, рассчитанными по уравнению (3.4) для двух различных механизмов диффузии. Расчеты проводились при допущении, что диффузия катионов является определяющим скоростью процессом, и ионы железа диффундируют в двухвалентном или в трехвалентном состоянии. Как можно видеть из графика, теоретические значения константы скорости, рассчитанные с учетом диффузии ионов Fe^{2+} лучше согласуются с экспериментальными значениями, чем для механизма диффузии ионов Fe^{3+}

Сущность уравнения Вагнера состоит в том, что оно раскрыло физико-химический смысл постоянной величины в известном до Вагнера эмпирическом параболическом законе роста слоя продукта при химическом взаимодействии твердых тел.

Уравнение Вагнера позволяет сравнить расчетные константы скорости реакций с экспериментальными. Хорошее совпадение этих величин подтверждает взгляды Вагнера на механизмы образования шпинелей.

Механизм Вагнера фиксирует тот факт, что при образовании ионных соединений массоперенос осуществляется путем диффузии ионов (катионов и анионов, а также электронов и

вакансий, если это необходимо для соблюдения электронейтральности), но не атомов и молекул

3. Метод диффузионных пар

Все большее применение в настоящее время находит метод микрорентгеноспектрального анализа (локальный микроанализатор), идея которого заключается в следующем. Образец с хорошо отполированной поверхностью облучается узким сканирующим электронным пучком диаметром около 1 мкм. Характеристическое рентгеновское излучение, испускаемое при облучении атомами образца, анализируется электронным логическим блоком. Подвергая такому исследованию поперечные сечения образцов, содержащих реагенты и продукт взаимодействия, удастся изучить распределение компонентов и фаз в зоне реакции, установить геометрию фронта реакции и найти характер и последовательность превращений при твердофазном взаимодействии

Надо также иметь в виду, что массоперенос в реакциях между твердыми компонентами может осуществляться не только

исключительно за счет твердофазной диффузии (по схемам, приведенным на рис. 5.10), но и с переносом части компонентов через газовую фазу (если это позволяет организация реакционной системы). Причем этим компонентом может быть как анионообразующий элемент (кислород, халькогены или галогены), так и относительно летучий оксид (халькогенид, галогенид).

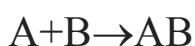
Глава. Кинетические особенности протекания твёрдофазных реакций

Как отмечалось, для практических целей недостаточно знать, что твёрдофазная реакция принципиально возможна. Необходимо также знать от каких факторов зависит ее скорость и что надо сделать, чтобы завершить реакцию за определенное время. На эти вопросы призвана ответить химическая кинетика, которая изучает количественные закономерности развития реакций во времени.

Кинетическое исследование твёрдофазной реакции включает нахождение функциональной зависимости степени превращения исходных веществ (α) от времени реакции (τ).

Для твёрдофазных систем вид этой функции должен определяться не только скоростью роста слоя продукта, зависящей от химизма твёрдофазного превращения, но и способом организации системы в которой протекает реакция. Это распределение частиц исходных фаз по размерам, степень их смешения, форма частиц, наличие открытой пористости и т.д. **и изменением этих характеристик по мере протекания реакции.**

Выведем кинетическое уравнение твёрдофазной реакции



За кинетикой протекания твёрдофазного взаимодействия в порошках, как уже сказано, удобней следить не по изменению толщины слоя продукта реакции, расположенного между

реагирующими частицами A и B , а по величине общего количества продукта (степень превращения), образовавшегося в результате взаимодействия всех частиц смеси. Поэтому для получения кинетического уравнения твердофазной реакции, лимитируемой диффузией реагентов через слой продукта реакции, **равнозначного уравнению** $\Delta x^2 = 2k't$, необходимо толщину слоя продукта выразить через степень превращения α . Впервые это было сделано в 1927 г. Яндером. Он взял случай, когда соединение AB образуется на всей поверхности больших одинаковых шарообразных частиц компонента B , окруженных более мелкими частицами компонента A . Предполагается, что скорость реакции в этом случае определяется диффузией компонента A через слой соединения AB (рис. 4.1). Когда на частичках компонента V_{np} радиуса r образуется слой соединения AB толщиной y , то объем прореагировавшей части компонента B в V_{np} равен $\frac{4}{3}\pi r^3 - \frac{4}{3}\pi(r-y)^3$. В этом степень превращения α равна

$$\alpha = \frac{V_{прореагир}}{V_{общий}} = \frac{4/3\pi[r^3 - (r-y)^3]}{4/3\pi r^3} = \frac{r^3 - (r-y)^3}{r^3}$$

$$\alpha = [r^3 - (r-y)^3] / r^3 \quad \text{и} \quad y = r(1 - \sqrt[3]{1-\alpha})$$

Слой образующегося продукта AB располагается между взаимодействующими компонентами A и B . Если поверхность раздела фаз A и B представить плоской, то в этом случае

экспериментально было показано, что кинетика роста слоя АВ подчиняется параболическому закону.

$$dy/dt = k'/y,$$

$$y^2 = 2k't$$

Это установил и Яндер на основе решения второго закона Фика в предположении, что твердофазная реакция лимитируется диффузией через плоский слой. Подставив полученное выражение для y , выраженное через α в уравнение параболической зависимости $y^2 = 2k't$, получаем

$$F(\alpha) = (1 - \sqrt[3]{1 - \alpha})^2 = \frac{2k'}{r^2}t = k_{\text{я}}t \quad (r(1 - \sqrt[3]{1 - \alpha}))^2 = 2k't$$

Согласно Яндеру было установлено, что $k_{\text{я}} = k_0 D_0 c_0 / r^2$,

где k_0 — константа;

D_0 и c_0 — соответственно коэффициент диффузии компонента А через слой соединения АВ и его концентрация на внешней поверхности частицы В.

Параболическую зависимость (4.2) Яндер получил на основе предположения что образуется плоский слой продукта АВ. Однако слой соединения АВ, образовавшийся на шарообразной частице В, можно считать плоским только для малых отношений y/r , т. е. для небольших степеней превращения

Предпосылки, использованные при выводе моделей Яндера очевидно, могут выполняться только в ограниченном интервале

времени протекания твердофазной реакции. Например, в начальный период реакции частицы продукта не могут образовывать сплошного слоя на частицах исходной фазы В, а присутствуют в виде отдельных ядер. В завершающий период реакции из-за значительного уменьшения радиуса кривизны частиц компонента В оказываются неприменимыми уравнения кинетики роста плоского слоя. В результате, согласно данным многих исследователей, уравнения Яндера применимы для степеней превращения $\alpha \approx 0,1-0,4$. Это явилось причиной появления многочисленным модификаций модели Яндера.

Применимость уравнения Яндера для описания конкретного твердофазового процесса проверяется с помощью графиков зависимости $F(\alpha)$ от t , где $F(\alpha) = (1 - \sqrt[3]{1 - \alpha})^2$ (функция Яндера), а также графика зависимости константы Яндера k_y от степени превращения α показана на (рис. 85)

В качестве примера на рис. 2.14 пунктиром показаны прямые, описывающие по Яндеру кинетику твердофазного взаимодействия в случае $0,71\text{NiO} + 0,29\text{ZnO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$. Как видно, удовлетворительное согласие наблюдается лишь в начальный период реакции. При больших степенях превращений отклонения оказываются весьма значительными.

Картер рассмотрел более общий случай, когда объем продуктов реакции не равен объему исходного компонента В, и получил уравнение вида

$$[1+(V_{\text{пр}}-1)\alpha]^{2/3}+(V_{\text{пр}}-1)(1-\alpha)^{2/3}=V_{\text{пр}}+2(1-V_{\text{пр}})k\tau$$

$V_{\text{пр}}$ – объем продукта реакции на единицу объема израсходованного компонента.

Для сферических частиц относительно меньшего размера, когда границы раздела уже нельзя считать плоскими, получены уравнения **Гинстлинга-Броунштейна** и **Анти-Гинстлинга-Броунштейна**:

$$1-\frac{2}{3}\alpha-(1-\alpha)^{2/3}=k_{Г-Б}t$$

В других уравнениях, полученных позже были учтены противодиффузия компонентов (уравнение Вагнера), частичное соприкосновение зерен реагентов (уравнение Коматсу) и т.д.

Уравнения (Ерофеева-Авраами), описывающие кинетику реакций с лимитирующей стадией зародышеобразованием для сферических и квазицилиндрических зародышей:

$$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}=K_{Е-А}\tau \text{ и } [-\ln(1-\alpha)]^{1/2}=K_{Е-А}\tau$$

Кинетика твердофазных реакций в полидисперсных системах

Все рассмотренные выше уравнения диффузионной кинетики были получены в предположении, что реакционные твердофазные смеси состоят из равновеликих частиц сферической формы. Между тем эти условия крайне редко соблюдаются на практике, исключая специально поставленные «модельные» эксперименты. В большинстве исследований, связанных с решением практических задач, используют реакционные смеси, полученные совместным помолом реагентов. Такие смеси полидисперсны и реагируют иначе, чем монодисперсные частицы. Скорость реакции в этом случае больше в начальной стадии процесса за счет мелких фракций и меньше в конце за счет крупных частиц.

Наблюдаемую на практике удовлетворительную применимость кинетических уравнений к полидисперсным порошкам объясняют тем, что неоднородность гранулометрического состава компенсируется неоднородным развитием реакционной поверхности.

Методы изучения кинетики твердофазных реакций

Чтобы экспериментально оценить степень превращения в результате протекания твердофазных реакций используют *непрерывные и периодические методы*.

Из непрерывных методов наибольшее распространение получил метод *термогравиметрического* анализа (ТГА), основанный на измерении изменения массы реакционной смеси как

функции времени в изотермических и неизотермических условиях. Метод ТГА можно применить, естественно, лишь к ограниченному числу твердофазных реакций, протекание которых сопровождается заметным изменением массы

Более ограниченное применение имеет *магнитный анализ*, основанный на измерении намагниченности насыщения, например, в реакциях ферритообразования, в результате которых парамагнитные реагенты превращаются в ферромагнитный продукт

Термогравиметрический анализ в неизотермических условиях с постоянной скоростью изменения температуры обычно выполняют на приборе, который автоматически дифференцирует термогравиметрическую кривую. Ее запись осуществляется совместно с кривой изменения температуры и дифференциальной термографической кривой. Дифференциальная кривая изменения массы в этом случае характеризует скорость изменения массы системы.

Среди периодических методов наиболее универсальным является *количественный рентгенофазовый анализ*. Он основан на сопоставлении интегральной интенсивности рентгеновских рефлексов компонентов реакционной смеси и внутреннего эталона.

Метод количественного рентгенофазового анализа может быть использован для изучения кинетики практически любых твердофазных реакций

Методы активации твердых тел

Описание кинетики твердофазных реакций, основанное на введении модельных представлений предполагает, что в ходе реакции меняется только количество фаз, но не меняются их свойства. Однако отличительной особенностью твердых тел является тот факт, что их свойства не определяются однозначно химическим и фазовым составом, ибо у них еще существуют дефекты кристаллической структуры.

Присутствующие в твердых телах дефекты их строения могут быть поделены на равновесные и неравновесные дефекты. **Равновесные, или точечные дефекты**, - это дефекты, состав и концентрация которых определяются внешними условиями).

Неравновесные дефекты — это дефекты с размерностью большей нуля или точечные дефекты с концентрацией выше равновесной. Содержание в твердом теле неравновесных дефектов определяется условиями синтеза и последующей обработки. Оно может существенно повлиять на реакционную способность твердого тела. Причем в условиях твердофазной реакции обычно происходит отжиг неравновесных дефектов, а следовательно, непрерывно изменяется реакционная способность реагентов.

Влияние термической предыстории твердофазного материала на его активность С.З.Рогинский предложил связывать со степенью неравновесности условий его синтеза, т. е. Установить, насколько была далека система от состояния равновесия в момент

формирования кристаллической решетки продукта. Это - так называемая теория пересыщения.

Согласно классификации, предложенной С.З.Рогинским, выделяют четыре основных источника возникновения пересыщений и появления связанных с ними неравновесных дефектов:

1) фазовые пересыщения, при которых в реакции участвует неравновесная в данных условиях полиморфная модификация одного или нескольких реагентов. Это так называемый эффект Хедвала. Например, синтез BaTiO_3 с использованием TiO_2 в метастабильной форме анатаза, превращающегося в рутил при нагревании или синтез 3-глинозема с использованием $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, превращающегося в условиях реакции в α -форму.

2) пересыщения, обусловленные структурными отклонениями, возникающими в процессе неравновесного роста кристаллов или обработки их в сильнонеравновесных условиях. Сюда же может быть отнесена повышенная концентрация дислокаций, обусловленная интенсивным механическим воздействием 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. Например, в случае высокой дисперсности одного или нескольких реагентов.

Большую роль в химической активности материала играют так называемые «собственные» микропримеси, наличие которых диктуется выбранным методом синтеза

Например, при синтезе MgO термическим разложением его гидроксида в решетке MgO обнаруживают гидроксогруппы (0,01 — 0,1 мол. %), остающиеся даже после отжига при температуре 2200 °C

В целом же отдельное введение микродобавок (не только собственных) дает исключительно большие возможности управления активностью твердофазных материалов в различных физико-химических процессах. Механизмы действия таких микродобавок могут быть различными:

1) увеличение концентрации соответствующих точечных дефектов при образовании твердых растворов с основным компонентом

2) изменение подвижности дислокаций путем образования так называемой «атмосферы примесей»;

3) в нерастворенном виде примеси препятствуют диффузионным потокам от мелких кристаллитов к крупным,

затрудняя рекристаллизацию материала (рост зерен). Например, введение в Al_2O_3 примеси MgO приводит к образованию на границах зерен прослойки MgAl_2O_4 , которая препятствует рекристаллизации Al_2O_3 . Это позволяет получить последний в виде оптически прозрачной керамики.

4) исключительно важно введение примесей, образующих при нагревании тонкий слой жидкости между частицами реагирующих твердых компонентов. Это многократно увеличивает площадь контакта частиц и ускоряет диффузионные потоки в системе.

При введении примесей исключительно важно использовать методы синтеза, обеспечивающие равномерное распределение вводимых микродобавок в объеме материала. Ввиду малых количеств примесей этого трудно добиться, используя керамический метода синтеза, где происходит механическое смешивание компонентов. Лучше использовать методы так называемой химической гомогенизации, например, криохимического осаждения, распылительной сушки, соосаждения, золь-гель-методы, изотермического снятия пересыщения и др.

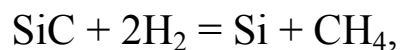
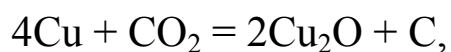
Особо следует остановиться на активировании твердых тел путем механического воздействия. Источником такого воздействия может быть как статическое нагружение, так и динамическая нагрузка — (измельчение или воздействие интенсивного ультразвука). Механическое воздействие на порошкообразную твердофазную систему заключается в измельчении материала и

увеличении 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. 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.

Если основной целью механической обработки является измельчение материала, то процесс обычно проводят в присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ). Адсорбция ПАВ на микротрещинах приводит (за счет снижения поверхностной энергии растущей трещины) к значительному облегчению ее развития и, как следствие, к облегчению дробления частицы (так называемый эффект Ребиндера). Побочным (и полностью, к сожалению, неустранимым) явлением при механическом дроблении, оказывается так называемый намол — загрязнение реакционной смеси материалом мельницы.

Кроме измельчения частиц и изменения содержания дислокаций, механические воздействия на твердофазную систему приводят к изменению степени ее агрегированности. Причем агрегаты частиц в зависимости от интенсивности и характера воздействия могут, как разрушаться, так и образовываться.

Замечено, что механохимические реакции могут зачастую происходить и в нарушение требований равновесной термодинамики. Например, реакции



для которых значение ΔG°_{298} положительно, могут иметь место при механическом активировании, если подводится достаточное количество энергии ΔG°_M

Формование заготовок керамических изделий.

Операция *формования* предназначена для придания заготовкам из порошков формы, размеров и механической прочности, необходимых для последующего спекания.

Как правило, это может быть достигнуто приложением давления к порошкообразной заготовке. Давление создается различными способами. Окончательные свойства получаемых после спекания изделий во многом зависят от плотности сформованных заготовок и распределения плотности по их объёму. Общая относительная плотность заготовок и характер распределения плотности по объёму определяются рядом факторов:

- 1.Способом формования (прессования).
- 2.Прикладываемым давлением.
- 3.Средним размером зерен или частиц порошка.
- 4.Гранулометрическим составом материала.
- 5.Состоянием поверхности частиц.
- 6.Степенью искажения кристаллической решетки частиц порошка.
- 7.Состоянием поверхности стенок пресс-форм в случае их использования.

8.Наличием смазок при формировании в пресс-формах.

К основным процессам формирования заготовок относятся следующие:

-Прессование на гидравлических или пневматических прессах в пресс-формах

- Изостатическое прессование (газовое, жидкостное)
- Пластичное формирование
- Литьё под давлением из термопластичных шликеров
- Горячее прессование
- Взрывное (детонационное) формирование
- Вибрационное уплотнение

Такой класс веществ как порошки обычно являются низкотекучими и обладают низкой пластичностью. При формировании из них заготовок, **в частности методом прессования**, часто возникает потребность в применении пластификаторов или связующих веществ, обычно органических полимеров (парафин, поливиниловый спирт, карбоксилметилцеллюлоза).

Чем лучше смачивание, тем лучше эффект пластификатора. Для усиления смачивания добавляют ПАВ и электролиты.

Существует три типа формовочных масс, отличающихся относительным содержанием пластификатора и соответственно консистенцией. При малом содержании [3— 10% (масс.)] пластификатора получают сыпучие порошки для прессования, при среднем содержании (7—20%) — собственно пластичные массы с консистенцией теста, при большом (10— 40%) — литейные массы (шликеры).

Каждому типу масс соответствует свой вид формования изделий: полусухое прессование из пресс-порошков; пластичное формование (протяжка, утрамбовка) из пластичных масс и литье шликеров (литье в пористые формы, литье под давлением).

К пластификаторам предъявляются следующие требования:

- Высокая пластифицирующая способность, т.е. обеспечение эффекта при относительно небольшом их количестве, добавляемом к порошкам.
- Высокая летучесть при относительно небольших температурах.
- Отсутствие нелетучих примесей, загрязняющих материал изделия

Для получения пластифицированных пресс-порошков пластификатор вводится путем обработки смесей в шнековых смесителях, протирки через специальные сита и просеивания. Широко используется также метод распылительной сушки суспензий.

1. Прессование.

Прессование — операция, в результате которой из сыпучей формовочной массы - пресс-порошка - под воздействием давления в пресс-форме получают **достаточно** прочную заготовку, моделирующую готовое изделие.

Из всех методов формования прессование является наиболее эффективным.

Пресс-формы по своей конструкции должны иметь как можно более простую конфигурацию для уменьшения возможных напряжений в сформованных заготовках. Соотношение высоты и поперечного сечения получаемых заготовок чаще не превышает $\sim 3:1$ - $5:1$. Высота прессовки ограничена неравномерностью распределения давления в заготовке. Эта неравномерность вызвана трением порошка и пуансонов о стенки пресс-формы. Сами пресс-формы бывают выполнены конструктивно в разборном варианте и неразборном. В последнем случае для извлечения заготовки необходимо её выталкивание одним из пуансонов. На **рисунке** приведены схемы одностороннего и двухстороннего прессования

заготовок и соответственно распределения давления прессования по высоте засыпки порошка.

При изготовлении деталей на полуавтоматических прессах засыпка шихты производится в режиме дозирования бункером-питателем. Он же удаляет в приёмник уже сформованную в предыдущем цикле заготовку, которую выталкивает нижний пуансон. **Перед непосредственным процессом спекания осуществляется предварительная сушка отпрессованных заготовок, чтобы предотвратить их разрушение или коробление при нагревании.**

Скорость прессования не должна быть слишком высока, т.к. при этом может происходить захват заготовкой воздуха, не успевшего вытесниться в окружающую среду. Это снижает плотность заготовки и приводит к её последующему разрушению.

Общее давление прессования обычно составляет 1-6 Т/см². Слишком высокие его значения приводят к появлению расслоения заготовок (т.н. перепрессовке).

Частицы порошков при прессовании взаимодействуют между собой различным образом.

В ходе прессования с увеличением давления плотность заготовки увеличивается в соответствии с графиком, приведенным на **рисунке..** На участке (а) происходит укладка частиц. Это происходит в основном за счет их скольжения и контактов без деформации. В ходе данного процесса разрушаются арки и мостики, образуемые частицами. Участок (б), который не всегда ярко выражен на реальных кривых, характеризуется проявлением упругой деформации (отталкивания). На участке (в) наблюдается хрупкое разрушение или пластическая деформация части. После извлечения заготовок происходит некоторое обратное расширение прессовок за счет действия сил упругой деформации частиц что ведет иногда к дальнейшему возрастанию пористости изделий. Чтобы предотвратить такое явление прибегают к выдержке заготовок при заданном давлении для релаксации напряжений. Ещё одним способом уменьшить пористость полученного после спекания материала является прессование при пониженном давлении или в вакууме, этим самым достигается уменьшение количества захватываемого заготовками воздуха.

Достоинства метода прессования:

- принципиальная простота реализации;
- возможность автоматизации, высокая производительность (2-3 тысячи деталей в час);
- высокая воспроизводимость размеров заготовок;

- удаление пластификаторов не требует проведения отдельной операции.

Недостатки метода прессования:

- неоднородность распределения плотности;
- возможность появления расслоения заготовок за счет их пониженной плотности в центральной части;
- невозможность получения сложных форм заготовок;

2. Изостатическое прессование.

Изостатическое прессование проводится в жидкой (гидростатическое) или газовой (газостатическое) среде. Неравномерное распределение давления в пресс-формах и вследствие этого неоднородная плотность заготовок, получаемых при полусухом прессовании, существенно ограничивают размеры изготавливаемых изделий. В известной степени обойти это затруднение можно с помощью так называемого гидростатического прессования (или изостатического). Сущность этого метода заключается в том, что давление на пресс-порошок передается со всех сторон через резиновую оболочку. Давление же на резиновую оболочку передается через жидкость. В таком случае исключается трение о стенки пресс-формы, и получаются изделия однородные по плотности. Гидростатическим прессованием удобно формировать тонкостенные изделия сложной формы.

На рис. показана схема установки для гидростатического прессования. При снятой крышке 1 пресс-порошок засыпают в резиновую форму 3. Для более полного заполнения формы установка смонтирована на виброплощадке 6. С одной стороны резиновую форму одевают на стальной сердечник 2, с другой стороны закрепление формы контролирует дырчатый каркас-ограничитель 4. После засыпки пресс-порошка крышку плотно закрепляют на камере высокого давления 5, и из системы откачивают воздух, затем через штуцер 7 подают воду под высоким давлением. Вода свободно проходит через каркас 4 и, действуя на резиновую форму 3, прижимает пресс-порошок к сердечнику. Происходит прессование изделия. После прессования воду спускают из камеры высокого давления, снимают крышку 1, извлекают сердечник 2 с изделием, которое снимают с сердечника и отправляют на дальнейшую обработку. Цикл прессования повторяется.

При гидростатическом прессовании требуется весьма равномерное заполнение формы пресс-порошком. По этой причине необходимо хорошее гранулирование порошков; часто применяют вибрацию при засыпке порошка в пресс-форму.

Гидростатическое прессование происходит под большим давлением, обычно в пределах 10^7 — 10^8 Па;

К недостаткам гидростатического прессования следует отнести сравнительно невысокую производительность и сложность устройств для прессования. Кроме того, поверхность изделия,

прилегающая к резиновой оболочке пресс-формы, часто получается неровной, шероховатой, что иногда недопустимо.

3. Пластичное формование

Существует несколько методов пластичного формования:

Пластичное формование. Оно осуществляется из тестообразной массы. Это самый древний способ производства керамических изделий. Способность природных глин давать с водой пластичные тестообразные массы, обладающие идеальной формуемостью, собственно и положила начало керамической технологии в древности.

Экструзия (или протяжка, выдавливание через мундштук) – это метод формования длинномерных, тонкостенных, сплошных и полых изделий (стержней, трубок) из их пластичных масс. На рис. показано получение трубчатых заготовок.

Формование вращением

4. Формование литьем (шликерное литье)

Шликер - суспензия твердых веществ в жидкости.

Жидкостью в этом случае является вода, органические жидкости, термопластичные полимеры.

Литейные шликеры представляют собой жидкотекучие системы. Под небольшим давлением, даже под действием собственной массы, они текут и заполняют форму любой конфигурации. Однако для того, чтобы отливка имела достаточную прочность, необходимо либо удаление части пластификатора, либо его затвердевание при охлаждении.

Различают несколько способов шликерного литья:

- Литье шликера в пористые формы
- Горячее литье в металлические формы под давлением (парафин).
- Литье тонких пленок

Широкое применение нашел метод разлива через фильеру керамического шликера на непрерывно движущуюся подложку. Материал подложки должен обеспечивать получение ровной, гладкой поверхности пленки и не допускать прилипания ее к подложке.

5. Горячее прессование.

В данном случае совмещаются процессы формования и спекания изделий в пресс-формах, нагреваемых до нужной температуры (как правило, - до реализации пластических свойств материалов).

Достоинства метода:

- очень хорошие прочностные характеристики получаемых изделий;
- относительно невысокие рабочие давления;
- сокращение времени спекания.

Недостатки метода:

- необходимость использования жаропрочных дорогостоящих пресс-форм, их быстрый износ;
- невысокая производительность.

Спекание

Спекание - это происходящий при высоких температурах процесс уплотнения (уменьшения пористости) пористого зернистого материала.

Этот процесс сопровождается, как правило, уменьшением внешних размеров спекающегося тела (усадкой).

Спеканию подвергаются изделия, полученные, например, прессованием порошкообразных масс. Такие прессовки в начале имеют пористость порядка 25...60%

В конечном итоге, спекание сводится, в сущности, к «удалению» пор из пористого тела за счет их зарастания

Движущая сила процесса спекания — это поверхностная энергия. В исходном состоянии пористое тело представляет собой систему, далекую от термодинамического равновесия. Это обусловлено повышенным запасом ее свободной поверхностной энергии.

Поверхностная энергия - это энергия нескомпенсированных атомных связей на поверхности дисперсных частиц и пор.

Как известно, любая система обладает тенденцией к сокращению межфазовой поверхности, что равносильно уменьшению поверхностной и, следовательно, общей энергии системы. При спекании такая тенденция и реализуется

Основной физический процесс при спекании — это процесс массопереноса (диффузии) вещества. Он обеспечивает заполнение пор веществом.

В зависимости от механизма массопереноса различают несколько видов спекания:

- твердофазное (диффузионное) спекание;
- жидкофазное спекание;
- спекание за счет процесса испарение—конденсация;
- спекание за счет пластической деформации под давлением;
- реакционное спекание

Твердофазное спекание

Твердофазное спекание осуществляется за счет переноса вещества в твердой фазе под действием только температуры. Последовательность процессов, происходящих при твердофазовом спекании можно условно разделить по чисто геометрическому признаку на три стадии.

Начальная стадия спекания. На этой стадии, пористость прессовки очень велика, и уплотнение зернистого тела сначала происходит за счет скольжения частиц по границам зерен. Таким образом, первая стадия уплотнения связана с перемещением зерен в целом. Данное перемещение заканчивается при достижении плотной упаковки частиц. На этой стадий спекания происходит также взаимное припекание зерен. Оно сопровождается увеличением площади контакта между ними.

Промежуточная стадия спекания. На этой стадии спекания места контактов между зернами интенсивно расширяются. Зерна постепенно сливаются друг с другом, теряя свою индивидуальность. В этот период спекающееся тело может быть представлено в виде совокупности двух беспорядочно чередующихся фаз - твердой фазы и «фазы пустоты». Поры вначале приобретают вид сообщающихся каналов (открытые поры). Уплотнение на этой стадии спекания не связывается с перемещением отдельных зерен, а осуществляется за счет массопереноса в объеме вещества и по поверхности зерен.

Теоретическое описание механизма этого процесса дали в 40-х годах XX в. советские ученые Я. И. Френкель и Б. Я. Пинес.

По Я. И. Френкелю, механизм твердофазового спекания чистых кристаллических тел заключается в вязком течении материала (аналогично жидкостям) или в явлении ползучести твердого вещества в поры при высоких температурах. Это происходит под действием сил поверхностного натяжения зерен твердой фазы.

По Б. Я. Пинесу процесс переноса вещества при твердофазовом спекании осуществляется за счет объемной и поверхностной самодиффузии. Б. Я. Пинес обратил внимание на то, что известная формула Томсона $p_r = p_0 \left(1 + \frac{2\sigma\Omega}{rkT} \right)$ не содержит массы частиц, поэтому решил применить ее к частицам, масса которых равна нулю, т. е. к вакансиям в кристаллической решетке.

В формуле Томпсона p_r - давление пара над изогнутой поверхностью жидкости с радиусом кривизны r , p_0 - давление пара над плоской поверхностью той же жидкости, σ — коэффициент поверхностного натяжения; Ω — объем, приходящийся на один атом; k — постоянная Больцмана; T - абсолютная температура.

Вакансии, о которых идет речь, можно рассматривать как своеобразный газ или пар вакансий в решетке над поверхностью раздела фаз. Последнее означает, что так же, как и давление над изогнутой поверхностью жидкости, концентрация вакансий в кристаллическом теле вблизи его поверхности зависит от кривизны этой поверхности:

$$\xi_r = \xi_0 \left(1 + \frac{2\sigma\sigma_0}{rkT} \right) \text{ или } \Delta = \xi_r - \xi_0 = \frac{2\sigma\sigma_0}{rkT} \xi_0$$

где ξ_r - концентрация вакансий вблизи искривленной поверхности с радиусом кривизны r ; ξ_0 — равновесная концентрация вакансий вблизи плоской поверхности в объеме кристалла; Δ — пересыщение вакансий вблизи искривленной поверхности; V_0 — объем, приходящийся на вакансию в кристалле.

Отсюда следует, что чем больше кривизна поверхности кристаллической фазы (т. е. чем меньше радиус кривизны r), тем больше концентрация вакансий вблизи этой поверхности.

Кроме того, концентрация вакансий вблизи выпуклой поверхности твердой фазы (с положительным радиусом кривизны) меньше, чем вблизи вогнутой поверхности (с отрицательным радиусом кривизны).

Таким образом, в твердой кристаллической фазе любого пористого тела, содержащего искривленные поверхности раздела фаз с различным радиусом кривизны, всегда существуют градиенты (перепады) концентраций вакансий. При нагревании эти градиенты стремятся выровняться. За счет такого процесса возникает направленный диффузионный поток вакансий из областей с их большей концентрацией в области с меньшей концентрацией. А это эквивалентно встречному потоку материальных частиц (атомов, ионов), т. е. их диффузии в противоположном направлении.

На рис. приведена схема зарастания свободного пространства (поры) между двумя зернами. Контактная граница между припекшимися зернами образует перемычку с вогнутой поверхностью с малым радиусом кривизны. Концентрация вакансий вблизи этой поверхности больше, чем вблизи выпуклой поверхности зерен. Поэтому вакансии диффундируют от перемычки к поверхности зерен и там погашаются. К перемычке же диффундирует поток материальных частиц, который расширяет ее, постепенно заполняя пору. Поскольку часть потока вещества, направленного к поверхности перемычки, выносится на области межзеренного контакта, зерна сближаются, т. е. происходит усадка материала.

Конечная стадия спекания. На конечной стадии спекания в спекающемся теле в основном имеются лишь замкнутые изолированные поры. В ходе спекания число и размер их постепенно уменьшаются за счет зарастания (заполнения веществом). Механизм такого зарастания в принципе тот же, что и

на промежуточной стадии спекания. Рассмотрим, например, изолированную пору в зерне (рис.). Радиус этой поры значительно меньше радиуса самого зерна. Поскольку концентрация вакансий вблизи искривленной поверхности поры с большой кривизной будет выше, чем у поверхности зерна с меньшей кривизной. Поэтому вакансии будут мигрировать от поры к поверхности зерна. Атомы или ионы мигрируют в обратном направлении, т. е. к поверхности поры, заполняя ее.

По некоторым данным, механизм вакансионного растворения поры наблюдается, если размеры поры значительно меньше размера зерна. Механизм вязкого течения может действовать при обратном соотношении, т. е. когда крупная пора окружена мелкими зернами

Между частицами возникают контактные перешейки (Рисунок 8.3), их образование происходит под действием капиллярных сил. Из соотношения Юнга-Лапласа на поверхности сферы (положительный радиус кривизны) действует сжимающее напряжение: $\Delta p = 2\gamma / r$. Растягивающее действие на перешеек:

$$p = \gamma(x^{-1} \cdot r^{-1}) = \gamma K.$$

Под действием этих сил происходит рост контактного перешейка, возможно несколько механизмов массопереноса в процессе его роста.

Механизм *вязкого течения* (Рис.8.3 а) чаще характерен для аморфных тел, например, стеклянных порошков. Расстояние между

центрами частиц уменьшается, они сближаются: Δl не равно 0. Размер контактного перешейка увеличивается пропорционально квадрату времени: $x^2 \sim t$. Эффективная вязкость течения при этом пропорциональна коэффициенту диффузии компонентов, составляющих твердое тело: $\eta \sim D_a$.

1. Механизм *объемной диффузии* (Рис.8.3 б), при котором стоком вакансий, возникающих вблизи вогнутой поверхности перешейка, является выпуклая его поверхность. Сближения частиц не происходит: $\Delta l = 0$. $x^5 \sim t$.

2. Механизм *объемной диффузии* (Рис.8.3 в), когда стоком избыточных вакансий служит немонокристаллическая (аморфизированная) граница между крупинками или дислокация внутри них. При этом частицы сближаются Δl не равно 0, а $x^5 \sim t$.

3. *Поверхностная диффузия* (Рис.8.3 г). $\Delta l = 0$. $x^7 \sim t$.

4. *Перенос через газовую фазу* (Рис.8.3 д) под действием разности равновесных давлений вблизи вогнутой и выпуклой поверхностей перешейка в соответствии с уравнением Лапласа:

$$\ln(P_r/P_{\text{беск}}) = \pm 2\gamma V_m / rRT.$$

В общем виде $\Delta l = 0$ и $x^5 \sim t$, при малых степенях спекания возможно: $\Delta l = 0$ и $x^3 \sim t$.

1. *Граничная диффузия* (Рис.8.3 е) вдоль границ раздела частиц: Δl не равно 0, а $x^4 \sim t$.

2. Спекание в присутствии жидкой фазы.

Представим себе два твердых зерна (рис.), между которыми находится прослойка жидкости. Когда зерна расположены близко друг к другу, пространство между ними можно рассматривать как капилляр с находящейся в нем жидкостью. Если жидкость смачивает зерна (а хорошее смачивание — обязательное условие жидкостного спекания), то в месте перехода от зерна к зерну образуется вогнутый мениск жидкости с небольшим отрицательным радиусом кривизны (r). Как известно, на жидкость в капилляре за счет поверхностного натяжения действует капиллярное давление, которое всегда направлено в сторону центра кривизны. Величина этого давления может оказаться весьма значительной, достигающей нескольких МПа. При вогнутом мениске центр кривизны (точка O' на рис.) находится вне жидкости. Поэтому капиллярное давление поднимает жидкость в капилляре, т. е. вытягивает жидкость из области контакта между зернами в поры (пространство между зернами). Поры постепенно заполняются жидкостью.

Если жидкости достаточно, этот процесс приводит к заполнению пор и стягиванию зерен друг к другу (усадке). В результате чего после охлаждения обжигаемого тела образуется плотная спекшаяся масса.

Наиболее важными факторами, определяющими скорость жидкостного спекания, являются поверхностное натяжение, вязкость жидкой фазы, а также размер частиц твердой фазы

Скорость жидкостного спекания прямо пропорциональна поверхностному натяжению на границе жидкость — твердая фаза (при условии хорошего смачивания, т. е. при малом поверхностном натяжении на границе жидкость — газ). Она также обратно пропорциональна вязкости жидкой фазы и размерам частиц твердой фазы. Например, при уменьшении размера частиц от 10 до 1 мкм скорость жидкостного спекания при прочих равных условиях увеличивается в 10 раз.

3. Спекание за счет процесса испарение — конденсация

Этот вид спекания происходит в результате испарения (возгонки) твердого вещества с одной поверхности зернистого тела, переноса вещества через газовую фазу и последующей его конденсаций на другой поверхности.

Механизм подобного переноса вещества с одной поверхности на другую связан с различием в величине упругости пара над поверхностями с разной кривизной. В частности, упругость пара над выпуклой поверхностью (над поверхностью с положительным радиусом кривизны) конденсированной фазы больше, чем над вогнутой поверхностью (над поверхностью с отрицательным радиусом кривизны).

На рис. приведена схема спекания двух соприкасающихся сферических частиц по механизму испарение — конденсация. При

соприкосновении зерен между ними образуется перемычка с вогнутой поверхностью с небольшим отрицательным радиусом кривизны. Упругость пара над этой вогнутой поверхностью меньше, чем над выпуклой поверхностью зерен. Поэтому при температуре, достаточной для возгонки твердой фазы, начнется перенос вещества через газовую фазу с поверхности зерен к поверхности перемычки и конденсация вещества на ней. За счет этого увеличивается площадь контакта между зернами и повышается прочность материала.

4. Спекание за счет пластической деформации под давлением (горячее прессование)

Это спекание можно рассматривать как разновидность твердофазового спекания. Хотя, в принципе, оно может осуществляться и при наличии жидкой фазы. Однако, в отличие от последнего, при котором спекающееся тело подвергается действию только температуры, при спекании за счет пластической деформации спекающееся тело подвергается одновременному воздействию температуры и внешнему давлению (прессованию). Происходит так называемое горячее прессование.

Механизм этого вида спекания заключается в том, что нагретое до высокой температуры кристаллическое тело под действием давления приобретает способность к достаточно интенсивной пластической деформации (вязкому течению). За счет этого происходит перераспределение вещества с заполнением пор. Кроме

того, в этом виде спекания действует (особенно на конечной стадии) и диффузионный механизм переноса вещества. Приложение давления вызывает появление в кристаллическом теле внутренних напряжений. Это способствует увеличению перепада концентраций вакансий и, следовательно, усилению диффузионного механизма переноса вещества

5. Реакционное спекание

Уплотнение вещества при реакционном спекании в отличие от других видов спекания происходит не за счет пространственного перераспределения вещества, а за счет образования новой фазы в результате химической реакции между твердым веществом и пропитывающей его газовой (паровой) фазой другого вещества. Если в результате такой реакции образуются продукты, которые имеют большую массу и объем по сравнению с исходными твердыми веществами, то они заполняют поры спекающегося тела и повышают его плотность.

Факторы, влияющие на процесс спекания

На процесс спекания влияют различные технологические факторы, позволяющие в практических условиях регулировать скорость этого процесса и степень спекания.

- Температура и время спекания
- Степень дисперсности исходного порошка

- Степень дефектности кристаллической решетки спекающегося порошка.

Глава. Методы получения монокристаллов

Кристаллы важны как для фундаментальных исследований твердых веществ, так и для производства приборов. Идеальные требования — большой размер, высокая чистота и максимальное совершенство. В соответствии с общими принципами образования и роста частиц выращивание крупных кристаллов должно проводиться, по возможности, при меньших значениях степени пересыщения исходной системы.

Те же методы, что и для роста монокристаллов, как правило, могут быть использованы и для роста эпитаксиальных (т.е. ориентированных относительно кристалла подложки) пленок (в случае проведения такого процесса на поверхности монокристалла другого вещества). Эпитаксиальность обуславливается близостью структуры поверхности подложки к определенной грани растущего кристалла осаждаемого покрытия. При этом увеличение толщины слоя выращиваемого покрытия может приводить к росту как моно-, так и поликристаллической пленки в зависимости от структурного рассогласования с подложкой и скорости процесса

1. Рост кристаллов из газовой фазы

Рост кристаллов по методу газотранспортных химических реакций можно разделить на две категории, в зависимости от того, какой характер носит процесс перехода от газа к кристаллу

физический или химический. Если состав пара и кристалла одинаков, процесс — физический. Примерами таких процессов являются сублимация — конденсация а также распыление. Процесс считается химическим, если во время роста идет химическая реакция. В этом случае состав твердого вещества отличается от состава пара.

Химический транспорт обычно выполняется путем поддержания разности температур между участком загрузки и ростовым участком в закрытой системе. Прямая реакция идет на участке загрузки, с образованием газообразных продуктов, а обратная — на ростовом участке, с выделением кристаллов. Температуры T_1 и T_2 подобранные соответственно для ростового участка и участка загрузки, зависят от того, какая реакция — эндо- или экзотермическая.

Выращивание монокристаллов возможно как с использованием монокристаллических затравок, так и спонтанно. Рост кристаллов на затравках одноименного материала называют гомоэпитаксиальным, на других подходящих по кристаллографическим параметрам поверхностях — гетероэпитаксией.

2. Выращивание монокристаллов из раствора в расплаве (спонтанная кристаллизация)

В качестве легкоплавких флюсов в этом случае используют обычно PbO (температура плавления 886°C), PbF_2 (824°C), B_2O_3

(450°C), Bi_2O_3 (817°C), V_2O_5 (670°C) и др. Кристаллизация происходит при охлаждении ниже точки насыщения.

Основным достоинством метода является то, что кристаллизацию можно проводить значительно ниже температуры плавления получаемого материала.

Недостатки: загрязнение элементами флюса, необходимость в очень точном регулировании температуры, использование дорогостоящих (платиновых и др.) материалов тиглей.

К флюсам предъявляются следующие требования: они не должны быть летучими и токсичными, по возможности минимально входить в состав монокристаллов (если не являются их компонентами). Должна быть умеренная вязкость расплавов. Например, для выращивания кристаллов железо-иттриевого феррограната $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ берут шихту, содержащую: 10 мольных. % Y_2O_3 , 20,4% Fe_2O_3 , 36,8% PbO , 27,1% PbF_2 , 5,5% B_2O_3 . Состав кристаллизующегося целевого продукта будет $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

По данному варианту температура выдержки расплава 1250-1300°C (15 часов), скорость охлаждения после этого до кристаллизации - 0,3-0,5 град/час. Кристаллизацию прекращают при 950-1000°C и удаляют оставшийся расплав. Полученные кристаллы очищают кипячением в азотной кислоте. Скорость вращения тигля при выращивании около 20 об/мин, вращение

осуществляют 15 секунд в одну сторону и 15 секунд в другую с 5-секундной паузой.

3. Метод Вернейля

Метод Вернейля реализуется путем просыпки маленьких порций порошковой шихты в трубчатую печь, где эта шихта расплавляется во время падения в кислородно-водородном пламени и питает каплю расплава на поверхности затравки. Затравка при этом вытягивается постепенно вниз, а капля пребывает на одном и том же уровне по высоте печи.

Преимущества данного метода: отсутствие флюсов и дорогостоящих материалов тиглей; отсутствие необходимости точного контроля температуры; возможность контроля за ростом монокристалла.

Недостатки: из-за высокой температуры роста кристаллы имеют внутренние напряжения; стехиометрия состава может нарушаться вследствие восстановления компонентов водородом и испарения летучих веществ. Скорость выращивания – несколько мм/час.

4. Метод Бриджмена

В соответствии с данным методом зарождающиеся в нижней части тигля с расплавом монокристаллы служат затравкой. Тигель

опускается в более холодную зону печи. Нижняя часть тигля – коническая. Скорость выращивания составляет несколько мм/час.

5. Метод Чохральского

По методу Чохральского производят вытягивание вверх на затравку монокристалл из ванны с расплавом. Нагрев обычно осуществляют при помощи СВЧ излучения. Для снятия возникающих напряжений используют дополнительную печь, через которую проходит выращиваемый кристалл.

6. Метод зонной плавки

Зонная плавка заключается в прогонке зоны расплава по длине заготовки материала. Одновременно с ростом монокристалла в зоне расплава концентрируются примеси и происходит очистка кристалла, конечную часть которого с примесями затем удаляют. Нагрев осуществляется индукционным, радиационно-оптическим или другими методами.

7. Рост кристаллов из растворов.

Выращивание кристаллов из растворов хотя и происходит, как правило, намного медленнее, чем рост из расплавов, однако имеет такие преимущества, как простота аппаратного оформления (часто проводится при комнатной температуре). Кроме того, при этом способе имеется возможность получать кристаллы,

плавящиеся инконгруэнтно или/и претерпевающие фазовые переходы при охлаждении от температур плавления.

8. Гидротермальное выращивание

Для реализации гидротермального метода исходные оксиды или готовый сложный оксид растворяют в водных растворах кислот или щелочей. Выращивание проводят в автоклавах с защитными коррозионно-стойкими вкладышами. Например, получение монокристаллов ферритов ведут при 375-725°C и давлении 1800-2000 атм. Из-за разницы температур в верхней и нижней зонах автоклава вверху выделяется кристалл. Выращиваемые монокристаллы обычно имеют высокое качество и характерную кристаллографическую огранку, т.к. растут в условиях более или менее близких к равновесным.

9. Метод твердофазной рекристаллизации

Для выращивания кристаллов путем твердофазной рекристаллизации приводят в соприкосновение поликристаллическую заготовку и монокристаллическую затравку. Между ними иногда помещают вещество, инициирующее процесс рекристаллизации. В частности, при получении ферритовых кристаллов – оксид железа (тонкий слой). Если скорость рекристаллизации превышает скорость выхода пор на поверхность, получаемый кристалл может быть довольно пористым.

Методы получения тонких пленок

Основными участниками процесса нанесения пленки являются кристаллическая подложка, которая должна удовлетворять ряду требований (например, возможности эпитаксиального роста продукта на ней), и источник паров целевого продукта или исходных компонентов (тогда одновременно с осаждением на подложке будет происходить и химическая реакция).

Получение качественных тонких пленок — сложная многопараметрическая задача. В качестве основных управляющих параметров процесса следует указать на кристаллографическую ориентацию подложки и качество ее поверхности, температуру подложки, скорость нанесения пленки, которая зависит как от величины пересыщения пара, так и от газодинамических особенностей реактора.

Чтобы образовалось покрытие на поверхности твердотельной подложки, частицы осаждаемого материала должны пролететь через среду-носитель и вступить в непосредственный контакт с подложкой. После попадания на поверхность значительная часть частиц должна адсорбироваться на ней либо за счет химической реакции с поверхностью образовать новое соединение, которое останется на поверхности. Эти частицы могут быть атомами, молекулам, ионами атомов, ионизированными молекулами или маленькими кусочками материала, как заряженными, так и незаряженными. Средой-носителем могут быть твердое вещество, жидкость, газ или вакуум.

Таким образом, характеризовать процессы осаждения могут :

- Среда-носитель (твердая, жидкая, газообразная, вакуум).
- Тип осаждаемых частиц (атом, молекула, ион, небольшие зерна материала).
- Метод введения осаждаемого материала в среду-носитель (перемешивание или растворение материала, введение перемешанного материала в виде осадка, испарение, электрохимическая реакция на

поверхности электрода-источника, бомбардировка его поверхности частицами).

- Реакция на поверхности подложки (конденсация материала, химическая реакция осаждаемых компонентов на поверхности подложки, испарение жидкого носителя, электрохимическая реакция на поверхности, имплантация).

- Механизм переноса осаждаемых частиц от источника к подложке (свободный полет, диффузия в газе, диффузия в жидкости).

Основные методы получения тонких пленок подразделяют следующим образом:

физические методы осаждения :

- термическое испарение за счет резистивного нагрева;

- электронно-лучевое испарение
- лазерное испарение;
- ионно-лучевое распыление.
- катодное распыление
- магнетронное распыление

химические методы осаждения

- осаждение из газовой фазы
- метод распылительного-пиролиза
- жидкофазная эпитаксия
- электролиз
- золь –гель метод

1. Испарение в сверхвысоком вакууме

Напыление конденсацией из паровой (газовой) фазы обозначает группу методов напыления тонких плёнок в вакууме, в которых покрытие получается путём прямой конденсации пара. Проблемы, связанные с загрязнениями в среде-носителе при получении пленок, легко решаются при использовании методов осаждения в сверхвысоком вакууме (при давлении менее 10^{-6} Па). Метод термического испарения заключается в нагреве исходных материалов с помощью какого-либо источника энергии до температуры испарения, и конденсации паров на поверхности твердого тела в виде тонких пленок и покрытий. В зависимости от температуры испарения материал нагревают резистивным способом, воздействием высокочастотного электромагнитного поля, бомбардировкой ускоренными электронами, лучем лазера и с помощью электрического разряда.

Преимущества метода генерации потока осаждаемого вещества термическим испарением.

- возможность нанесения пленок металлов (в том числе тугоплавких), сплавов, полупроводниковых соединений и диэлектрических материалов
- простота реализации
- высокая скорость испарения вещества и возможность регулирования ее в широких пределах
- возможность получения покрытий, практически свободных от загрязнения

Резистивный нагрев,

Нагрев резистивным способом обеспечивается за счет тепла, выделяемого при прохождении электрического тока непосредственно через напыляемый материал или через испаритель, в котором он помещается. Конструктивно

резистивные испарители подразделяются на проволочные, ленточные и тигельные. Способ применяется при испарении материалов, температура нагрева которых не превышает 1500 °С

Резистивный нагрев используемый во многих испарительных установках, имеет несколько существенных недостатков: загрязнение от нагревателя, тигля, ограничения по относительно низкой мощности нагревательных элементов. Это не позволяет напылять чистые пленки и испарять материалы с высокой температурой плавления.

Материалы испарителя должны удовлетворять следующим требованиям:

- давление пара материала испарителя при температуре испарения должно быть пренебрежимо мало по сравнению с упругостью пара напыляемого вещества
- материал испарителя должен хорошо смачиваться расплавленным напыляемым металлом с целью обеспечения хорошего теплового контакта и равномерного потока пара
- химическое взаимодействие между контактирующими материалами, обуславливающее загрязнение покрытий и разрушение испарителей, должно отсутствовать

Лодочки, или держатели для резистивного нагрева изготавливаются из тугоплавких металлов, которые могут нагреваться при прохождении через них электрического тока - это вольфрам, тантал, платина, графит.

Электронно-лучевое испарение

Принципиальная схема электронно-лучевого испарения в вакууме дана на рис. Испарение электронным лучом лишено недостатков присущих резистивному нагреву.

Механизм электронно-лучевого испарения : посредством нагрева нити накала которая служит катодом, происходит термоэмиссия электронов,

причем нить накала располагается не на одной линии с подложкой, таким образом, устраняется появление в пленке примесей от материала катода.

Лучшие результаты при напылении получаются, если испаряемый материал разместить в небольшом углублении охлаждаемого водой медного нагревателя. Электронный ток силой 100—500 мА эмитируется вольфрамовой нитью накала, находящейся вне поля прямого видения со стороны испаряемого вещества, и ускоряется высоким напряжением 3—10 кВ. Электронный луч с помощью магнитного поля направляется на маленький участок испаряемого вещества, которое локально плавится (рис). Некоторые соединения перед испарением подвергаются диссоциации и от испарителя в первую очередь отделяется компонент, который имеет более высокое давление пара. Для преодоления этого эффекта различные компоненты соединения испаряются из отдельных источников со скоростями, соответствующими молекулярному составу конденсата.

Испарение электронным лучом с ионным ассистированием

В некоторых методах испарения используют обработку ионным лучом подложки для улучшения качества пленки (рис.). В этом случае ионная пушка, генерирующая ионы с энергией порядка нескольких кэВ, применяется в сочетании с испарительным источником. В основном используются ионы инертных газов (например, Ar^+ или O^+_2), которые при контакте с поверхностью модифицируют пленочную структуру и состав, делая пленку более прочной и устойчивой.

Лазерная абляция

Лазерное излучение обеспечивает самую высокую плотность энергии на распыляемой поверхности. Это ставит метод лазерной абляции практически

безальтернативным методом получения сложных оксидных систем, в состав которых входят элементы с различными коэффициентами распыления. Этот метод успешно применяется для получения многокомпонентных оксидных систем. Данная методика получения различного рода сложных пленочных структур приобрела популярность после первого удачного ее применения для роста тонких пленок сверхпроводников в 1987 г.

Лазерная абляция - метод удаления вещества с поверхности лазерным импульсом.

При низкой мощности лазера вещество испаряется или сублимируется в виде свободных молекул, атомов и ионов, т.е. над облучаемой поверхностью образуется слабая плазма, обычно не светящаяся (этот режим часто называется *лазерной десорбцией*). При плотности мощности лазерного импульса, превышающей порог режима абляции, происходит микровзрыв с образованием кратера на поверхности образца и светящейся плазмы вместе с разлетающимися твердыми и жидкими частицами (аэрозоля). Режим лазерной абляции иногда также называется *лазерной искрой*.

Схема установки для проведения лазерной абляции изображена на рис . Мощный лазер располагается снаружи установки. При помощи оптической системы лазерный луч направляется в камеру и фокусируется на мишени. Говоря простыми словами, лазерная абляция – это процесс быстрого плавления и испарения материала мишени, при использовании высокоэнергетического лазерного излучения, с последующим переносом материи от мишени к подложке в вакууме. Глубина проникновения лазерного луча в поверхность мишени мала (приблизительно 10 нм). Это означает, что только тонкий поверхностный слой материала подвержен воздействию излучения в то время, как оставшаяся часть мишени остается незатронутой. Таким образом, лазерная абляция является неравновесным процессом. Говоря о ее достоинствах, можно отметить, что лазерная абляция – один из наиболее быстрых методов получения тонкопленочных покрытий, он предоставляет четко ориентированное направление распространения

плазмы, наряду со стехиометрическим переносом материи от мишени к подложке.

2. Получение тонких пленок распылением материалов ионной бомбардировкой.

Распыление – это явление передачи момента импульса от налетающей частицы частицам поверхности мишени с последующим отрывом атомов или молекул и переводом их в вакуум.

Ионное распыление – метод вакуумного напыления, в котором осаждаемый атомарный поток получают в результате бомбардировки ускоренными ионами поверхности исходного напыляемого материала и последующей инжекции распыленных атомов в газовую фазу.

Характер взаимодействия бомбардирующих ионов с поверхностью твердого тела определяется их энергией. При энергиях меньших 5 эВ, взаимодействие ограничивается физически и химически адсорбированными слоями, вызывая их десорбцию и обуславливая протекание различных химических реакций. При кинетических энергиях, превышающих энергию связи атомов в кристаллической решетке, бомбардировка вызывает разрушение приповерхностного слоя и выброс атомов в газовую фазу (распыление). Минимальная энергия ионов, приводящая к выбиванию атомов с поверхности, называется пороговой энергией распыления. Значение ее находится в интервале энергий от 15 до 30 эВ.

Характеристикой процесса ионного распыления служит коэффициент распыления, определяемый количеством атомов, выбитых с бомбардируемой поверхности падающим ионом. При возрастании энергии бомбардирующих ионов свыше 100 эВ коэффициент распыления резко увеличивается и в области 5-10 кэВ выходит на насыщение. Дальнейшее повышение кинетической энергии свыше 100 кэВ приводит к снижению распыления,

вызванному радиационными эффектами и внедрениями ионов в кристаллическую решетку. Распыление вызывается, в основном, передачей импульса энергии от бомбардирующей частицы атомам кристаллической решетки в результате серии последовательных столкновений. Передача импульса от падающих ионов происходит в первых атомных слоях решетки. Например, при бомбардировке поверхности поликристаллической меди ионами аргона с энергией 1000 эВ глубина проникновения равнялась трем атомным слоям.

Наибольшее распространение в качестве источника бомбардирующих ионов получил инертный газ аргон, имеющий массу, достаточную для распыления, и характеризующийся относительно малой стоимостью. В установках поток распыленных атомов создается либо в результате бомбардировки ионами плазменного разряда поверхности исходного напыляемого материала, находящегося под отрицательным потенциалом или являющегося катодом тлеющего разряда (ионно-плазменное распыление, разновидностями которого являются катодное, магнетронное распыления), либо за счет бомбардировки ускоренными ионами, эмитированными автономным источником (ионно-лучевое распыление).

Катодное распыление

В этом методе осаждения тонких пленок материал, который должен напыляться, используется в качестве катода в системе с тлеющим разрядом в инертном газе. Подложка, на которую нужно осадить пленку, располагается на аноде. Вакуумный объем, содержащий анод и катод, откачивают до давления 10^{-4} Па, после чего производят напуск инертного газа (обычно это Ar при давлении 1-10 Па). Для зажигания тлеющего разряда между катодом и анодом подается высокое напряжение 1-10 кВ. Положительные ионы газа, источником которых является плазма тлеющего разряда, ускоряются в электрическом поле по направлению к катоду и достигают его с большой энергией, возрастание которой происходит в прикатодной области (рис.). В

результате ионной бомбардировки материал с катода распыляется главным образом в виде нейтральных атомов, но частично и в виде ионов. Распыленное вещество конденсируется на всей окружающей площади, в том числе на подложках, расположенных на аноде. Скорость процесса напыления определяется удельной мощностью у поверхности мишени, размером зоны эрозии, расстоянием мишень-подложка, материалом мишени и давлением рабочего газа. Необходимо также учитывать тот факт, что для предотвращения растрескивания, сублимации или плавления мишень охлаждается по системе каналов в катоде. Поэтому для поддержания оптимальной температуры получения тонкопленочных покрытий необходимо найти оптимальную скорость подачи охладителя (что чаще всего обычная вода).

Достоинства метода: простота, легкость изготовления мишеней.

Недостатки метода: низкая скорость напыления, разогрев подложки из-за бомбардирования ее поверхности частицами, маленькие площади напыления.

Магнетронное распыление-напыление

Используя магнитное поле, эффективность ионизации около мишени может быть значительно улучшена. В обычных планарных диодных процессах ионы образуются относительно далеко от мишени и вероятность потери своей энергии в результате столкновений достаточно велика. Схема магнетронной распылительной системы приведена на рисунке 9.

Основными элементами являются : плоский катод, изготовленный из напыляемого материала, анод, устанавливаемый по периметру катода, магнитная система, обычно на основе постоянных магнитов, и система водоохлаждения. Силовые линии магнитного поля, замыкаясь между полюсами, пересекаются с линиями электрического поля. Принцип действия установки основан на торможении электронов в скрещенных электрических и магнитных полях. Таким образом, в магнетронных устройствах при одновременном действии электрических и магнитных полей изменяется

траектория движения электрона. Электроны, эмитированные катодом, и образующиеся в результате ионизации, под действием замкнутого магнитного поля локализуются непосредственно над поверхностью распыляемого материала. Они как бы попадают в ловушку, образуемую, с одной стороны, действием магнитного поля, заставляющего двигаться электроны по циклоидальной траектории вблизи поверхности, с другой – отталкиванием их электрическим полем катода в направлении к аноду. Вероятность и количество столкновения электронов с молекулами аргона и их ионизация резко возрастают. Из-за неоднородности действия электрических и магнитных полей в прикатодной зоне интенсивность ионизации в различных участках различна. Максимальное значение наблюдается в области, где линии индукции магнитного поля перпендикулярны вектору напряженности электрического поля, минимальное – где их направление совпадает. Локализация плазмы в прикатодном пространстве позволяет получить значительно большую плотность ионного тока при меньших рабочих давлениях, и, соответственно, обеспечить высокие скорости распыления.

Достоинства метода: высокая скорость напыления, низкий уровень бомбардировки подложки.

Недостатки метода: проблемы с выбором материалов мишени, а также сложности с ее производством.

Поскольку на небольшой участок площади мишени приходится большая мощность, мишени должны изготавливаться без пустот и пор, чтобы избежать локального плавления и разбрызгивания вещества.

Напыление воздействием высокочастотного электромагнитного поля

При помощи напыления воздействием высокочастотного электромагнитного поля появилась возможность получать пленки

непроводящих материалов из-за отсутствия эффекта накопления заряда на поверхности мишени. Большинство ионов немобильны в условиях высокочастотного напыления (5-30 МГц) в отличие от электронов, которые чувствительны к колебаниям прикладываемого потенциала. Если электрод подсоединяется к радиочастотному генератору, на электроде появляется отрицательное напряжение вследствие различия в подвижности между электронами и ионами. Напыление может производиться при достаточно низких давлениях (5 – 15 торр) в сравнении с планарным магнетронным напылением из-за более высокой частоты колебаний электронов и их большей энергии, следовательно, большее количество соударений может приводить к ионизации. (рис).

Ионно-лучевое распыление.

В данном методе для распыления используется пучок частиц высокой энергии. Для создания таких потоков частиц с контролируемой энергией разработаны системы ионных пушек (рис.)

Технология ионно-лучевого распыления заключается в бомбардировке мишени заданного состава пучком ионов с энергией до 5000 эВ с последующим осаждением распыленного материала на подложку. При этом стехиометрия формируемого покрытия идентична мишени. Эта современная технология предназначена для нанесения прецизионных нанослойных покрытий с высокой плотностью и низкой шероховатостью

Дополнительными преимуществами технологии ионно-лучевого распыления являются возможность проведения реактивных и неактивных процессов в одной камере без переналадки (например, из мишени Si можно получать покрытия Si, SiO₂, Si₃N₄), возможность нанесения покрытий на термочувствительные подложки (пластики и т. д.) (так как процесс нанесения характеризуется низкими температурами до 90⁰С). Кроме того возможен

перенос нанокompозитных материалов мишени на подложку без изменения их свойств.

В большинстве случаев ионно-лучевое распыление проводится при энергии ионов 100—1000 эВ, что обеспечивает поддержание низкой температуры подложки и ограничивает ее радиационное повреждение. При энергии свыше 1000 кэВ ионы проникают так глубоко, что лишь небольшое количество поверхностных атомов распыляется, коэффициент распыления уменьшается. Распыление, таким образом, является процессом, в котором увеличение энергии ионов неэффективно. Коэффициент распыления материала зависит от типа бомбардирующих его ионов. Атомная масса падающего иона является одним из факторов, определяющих величину импульса, которая может быть передана атомам подложки. Инертный газ аргон наиболее широко используется в ионно-лучевом распылении, поскольку обеспечивает высокий коэффициент распыления, дешев и легко доступен. Коэффициент распыления зависит не только от природы бомбардирующих ионов, но и от природы материала мишени, причем определяется положением распыляемого элемента в периодической системе и обратно пропорционален теплоте сублимации. Часто используемые в микроэлектронике материалы: палладий, платина, золото – имеют сравнительно высокий коэффициент распыления, тогда как углерод, титан и тантал – низкий.

Есть установки ионно-лучевого распыления содержащие два ионных источника: источник ионов с холодным полым катодом на основе самостоятельного двухкаскадного разряда низкого давления для распыления мишеней и источник ионов Кауфмана холловского типа с открытым торцом для создания ассистирующего потока низкоэнергетических ионов. Основные компоненты установки и их взаимное расположение внутри вакуумной камеры схематично показаны на рис. 4.

Ионно-лучевое распыление является методом анизотропного распыления с очень высоким разрешением, который обеспечивает хорошее качество покрытий, воспроизводимость и вносит минимальное загрязнение.

Молекулярно-лучевая эпитаксия

Молекулярно-лучевая эпитаксия - эпитаксиальный рост в условиях сверхвысокого вакуума. Этот метод позволяет выращивать гетероструктуры заданной толщины с моноатомно гладкими гетерограницами и с заданным профилем легирования. Для процесса эпитаксии необходимы специальные хорошо очищенные подложки с атомарногладкой поверхностью. В основе метода лежит осаждение испаренного в молекулярном источнике вещества на кристаллическую подложку. Источник, в котором формируются молекулярные и атомные пучки, представляет собой камеру, соединённую с высоковакуумным объёмом при помощи отверстия в тонкой стенке или узкого капилляра в толстой стенке. Исследуемые молекулы или атомы вводятся в камеру источника в виде газа или пара при давлении несколько *мм рт. ст.* Для увеличения интенсивности пучков применяют источники с несколькими отверстиями или капиллярами, расстояние между которыми должно быть несколько больше их диаметра. Соударения с частицами остаточного газа разрушают молекулярные и атомные пучки, тем быстрее, чем хуже вакуум. Длина молекулярных и атомных пучков в идеальном вакууме была бы чрезвычайно велика, т. к. возможны были бы только соударения «догона». Несмотря на достаточно простую идею, реализация данной технологии требует чрезвычайно сложных технических решений. (рис) .

Основные требования к установке эпитаксии следующие:

- В рабочей камере установки необходимо поддерживать сверхвысокий вакуум (около 10^{-8} Па).
- Чистота испаряемых материалов должна достигать 99,999999 %.

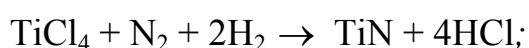
- Необходим молекулярный источник, способный испарять тугоплавкие вещества (такие как металлы) с возможностью регулировки плотности потока вещества.

Особенностью эпитаксии является невысокая скорость роста пленки (обычно менее 1000 нм в минуту).

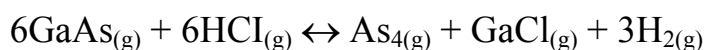
3. Методы химического осаждения пленок. Химическое осаждение из газовой фазы. Газотранспортные реакции.

Метод **химического осаждения пленок** основан на гетерогенных химических реакциях в парогазовой среде, окружающей подложку, в результате которых образуются покрытия.

Исходными продуктами служат, например, газообразные галогениды, при взаимодействии которых с другими составляющими смесей (водородом, аммиаком, окисью углерода и т.д.) образуется покрытие. Разложение галогенида происходит вследствие термической химической реакции ($T = 1000 \dots 1100 \text{ }^\circ\text{C}$), например для случая получения нитрида титана имеем



Другой пример реакции химического переноса. Осаждение арсенида галлия с помощью хлоридного процесса зависит от следующей обратимой реакции:



Для этих процессов перенос GaAs от источника к подложке зависит от разности равновесных постоянных между источником GaAs и газоносителем, с одной стороны, и подложкой и газоносителем—с другой, (рис) . Каждая из

этих областей поддерживается при разных температурах. T_1 — температура источника GaAs, T_2 — температура подложки, на которой осаждается GaAs. $T_1 > T_2$. Это позволяет испарять арсенид галлия из горячего источника при температуре T_1 в направлении к более холодной подложке при температуре T_2 через промежуточную газообразную среду различного химического состава.

Реакция восстановления. Водород является наиболее распространенным восстановительным элементом. Примерами являются осаждение кремния при восстановительной реакции тетрахлорида кремния с водородом, которое происходит при 1000 °C

Реакция окисления. Пленки двуокиси кремния можно осаждать, используя реакцию силана с кислородом.

Химическое осаждение из газовой фазы для получения пленок происходит в процессе химической реакции вещества на горячей поверхности подложки. Осаждаемый материал находится в газообразном состоянии и смешан с инертным газом-носителем. Важность этого метода заключается в возможности его использования для осаждения разнообразных элементов и соединений при относительно низких температурах и атмосферном давлении.

Приведем еще примеры:

- пиролитическое осаждение графита из метана CH_4 , которое происходит при температуре подложки 2200 °C;
- осаждение кремния из силана (SiH_4) при температурах (800—1350 °C)
- осаждение никеля из его карбонильных соединений, которое проводится приблизительно при 100 °C.

Химическое газофазное нанесение пленок . CVD (Chemical Vapor Deposition) метод.

Химическое газофазное нанесение пленок (CVD метод) осуществляется путем направления одного или нескольких летучих прекурсоров на подложку где они разлагаются или вступают в реакции образуя требуемые пленки

Формирование покрытий CVD методом происходит за счет протекания на нагретой поверхности изделий гетерогенных процессов разложения (водородного восстановления) металлсодержащих химических соединений, находящихся в реакционном объеме в газообразном состоянии. Механизм осуществления CVD метода показан на рис. Благодаря высокой подвижности и интенсивности процессов массопереноса, присущих газообразным средам, метод CVD покрытий обладает исключительной "кроющей" способностью. Возможность обеспечивать высокие массовые потоки металлсодержащего соединения в газообразном состоянии к покрываемой поверхности позволяет реализовать высокую производительность процессов нанесения покрытия, в которых скорость роста может достигать от нескольких сотен микрон в час до нескольких миллиметров в час. Высокая поверхностная подвижность адсорбированных металлсодержащих соединений позволяет в CVD процессах получать покрытия с плотностью, близкой к теоретической, при температурах $\sim 0,15-0,3$ от температуры плавления материала, что недоступно для других методов нанесения покрытий, а также формировать совершенные эпитаксиальные покрытия.

Мощным инструментом воздействия как на кинетику CVD процессов нанесения покрытий, так и свойства покрытий является метод CVD с **плазменной поддержкой (PECVD)**. Применение различных приемов возбуждения плазмы в реакционном объеме и управление ее параметрами позволяет интенсифицировать процессы роста покрытий, сдвигать их в область более низких температур, делает более управляемыми процессы формирования заданного микрорельефа и структуры покрытия, примесного состава и других характеристик покрытия.

Схемы установок CVD и PECVD показаны на рис

Таким образом, среди известных методов нанесения покрытий высокого качества методы CVD и PECVD находятся вне конкуренции в большинстве случаев, когда необходимо:

- наносить равномерные по толщине, высокоплотные покрытия на изделия сложной формы с развитой поверхностью, в том числе, на внутренние поверхности, протяженные и глухие полости, отверстия
- получать покрытия из тугоплавких, труднообрабатываемых металлов, сплавов и соединений с плотностью близкой к теоретической и высокой чистоты, формировать из них самонесущие изделия различной геометрии.
- наносить покрытия на порошки и другие сыпучие материалы, пропитывать (уплотнять) пористые структуры (рис).

Разновидностью CVD метода является метод металлоорганического химического газофазного нанесения пленок - MOCVD - это процесс нанесения пленок из газовой фазы в котором используются металлоорганические летучие прекурсоры (например, $Ta(OC_2H_5)_5$, чтобы получить пленку Ta_2O_5).

Метод распылительного-пиролиза

Среди химических методов получения пленок последнее время довольно широко развивается метод распылительного-пиролиза, заключающийся в распылении на разогретые подложки аэрозолей, включающих термически разлагающиеся соли соответствующих компонентов сложных или простых оксидов. Применяя данный способ, следует считаться с тем, что солевые компоненты в силу разной устойчивости к нагреванию могут разлагаться либо ещё на подлете к подложке и тогда часть компонентов будет оседать уже в виде твердых частиц и агломератов, либо подвергаться пиролизу только после достижения микрокапель заданной температуры подложки. Такое явление может приводить к снижению химической и фазовой гомогенности пленок, также как и возможная высокая летучесть некоторых

солевых форм, при этом приходится корректировать состав исходных растворов, повышая в них долю летучих компонентов. Введение в рабочие растворы растворимых в данном растворителе (например, воде) полимеров позволяет снизить отрицательное влияние указанных факторов, т.к. температуры разложения солей нивелируются.

Жидкофазная эпитаксия

Жидкофазная эпитаксия стала важнейшим методом получения различных пленок и полупроводниковых кристаллов. В целом, тонкопленочный рост например пленок феррит-гранатов методом жидкофазной эпитаксии состоит из следующих этапов сперва, смесь оксидов (например, Re_2O_3 , Fe_2O_3 , PbO , B_2O_3 для получения железотриевого граната) нагревается до температуры выше, чем температуры насыщения ($T_{\text{нас}}$) и выдерживается в течение длительного промежутка времени, чтобы достичь максимальной гомогенности расплава. Затем температура понижается (меньше, чем $T_{\text{нас}}$) так, что система некоторое время пребывает в состоянии пересыщения и после этого вводится подложка. В конце процесса роста подложка с пленкой извлекается из системы. (рис).

Методы исследования твердофазных систем

МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исключительно важное значение в исследовании твердофазных систем имеют методы прямого изучения геометрической организации системы. Невооруженный человеческий глаз способен (в среднем) различать детали, находящиеся на минимальном расстоянии около 0,1 мм. Этого, как правило, недостаточно для решения задач химии твердого тела. Простейшие оптические приборы (лупы), состоящие из одной или нескольких линз, дают увеличение до 20 раз, которого для исследования морфологии твердофазных систем также оказывается недостаточно. Существенно большее увеличение и разрешение обеспечивают более сложные приборы — микроскопы. Так, оптические микроскопы могут давать увеличение до 2000 раз, а просвечивающие электронные микроскопы высокого разрешения — увеличение в несколько миллионов раз с разрешением около 0,1 нм, что позволяет наблюдать атомное строение исследуемого материала.

Оптическая микроскопия. Основными частями оптического микроскопа являются осветительная система, объектив и окуляр, обеспечивающий дополнительное увеличение и формирующий изображение, видимое глазом наблюдателя.

По способу освещения объекта оптические микроскопы делят на работающие в проходящем и отраженном свете. Микроскопические исследования в проходящем свете широко используются в биологии и минералогии.

Оптическую микроскопию в отраженном свете применяют для исследования микроструктуры материалов, размер характерных деталей в которых имеет порядок нескольких долей микрометра. Исследования обычно проводят на тщательно отшлифованных с последующим травлением образцах. Травление образцов необходимо для выделения границ зерен (поскольку протекает на них с большей скоростью). Травление также позволяет наблюдать некоторые протяженные дефекты (например, выходы дислокаций на поверхность зерна).

Просвечивающая электронная микроскопия.

Здесь используют электроны, электростатически ускоренные до различных энергий и фокусируемые магнитным полем в специальных электромагнитных линзах.

Длина волны электрона связана с его импульсом (p) соотношением де Бройля: $\lambda = h/p$. Импульс в свою очередь в случае малых энергий однозначно определяется ускоряющим напряжением (U):

$$p = \sqrt{2meU}$$

в случае больших энергий (с учетом релятивистской поправки):

$$p = \sqrt{\left(\frac{eU}{c}\right)^2 + 2meU}$$

где h — постоянная Планка; c — скорость света в вакууме; e — заряд электрона; m — масса электрона.

Для используемого в просвечивающей электронной микроскопии ускоряющего напряжения 200 кВ последняя формула дает длину

волны 0,0025 нм, для широко применяемого в микроскопах высокого разрешения ускоряющего напряжения 400 кВ длина волны — 0,0016 нм, а для минимального ускоряющего напряжения, используемого в ряде моделей современных растровых электронных микроскопов (0,1 кВ), — 0,123 нм. Как видно, даже для низкоэнергетических электронов длина волны допускает получение атомного разрешения. Однако разрешающая способность электронных микроскопов определяется другими факторами (сферической абберацией, связанной с разным положением фокальной плоскости для центра и краев линзы, и хроматической абберацией, определяемой небольшими колебаниями ускоряющего напряжения) и достигает значений порядка 0,1 нм в высоковольтных микроскопах высокого разрешения. Строение просвечивающего электронного микроскопа функционально сходно с оптическим микроскопом, работающим в проходящем свете (рис.). *Он имеет* осветительную систему, состоящую из электронной пушки и конденсора, определяющего форму падающего на образец пучка; объективную линзу, формирующую изображение; систему из промежуточных и проекционной линз, обеспечивающих требуемое увеличение и проецирующих изображение на флуоресцентный экран для наблюдения или на фотопленку (или матрицу цифровой фотокамеры) для регистрации.

Возможность прохождения через образец пучка электронов существует только при достаточно малой толщине образца (не более нескольких десятков нанометров), что требует специальной подготовки исследуемых образцов. При решении материаловедческих задач наиболее распространены исследования с помощью ПЭМ

образцов в виде тонкой фольги, получаемых механическим утонением плотных образцов и последующим химическим, электрохимическим или плазменным травлением до образования сквозного отверстия, по краям которого и наблюдаются участки требуемой толщины. Другим более простым способом подготовки является нанесение порошка образца на покрытую тонкой полимерной пленкой металлическую сетку с последующим микроскопическим рассмотрением тонких краев частиц.

Растровая электронная микроскопия. В химии твердого тела и материаловедении широко применяется и другой микроскопический метод исследования с использованием потока электронов — растровая (или сканирующая) электронная микроскопия (РЭМ). Метод заключается в сканировании поверхности образца максимально сфокусированным электронным пучком с одновременной регистрацией возбужденного этим пучком излучения. В качестве такого излучения чаще всего (из-за возможности достижения наибольшего разрешения) используют низкоэнергетические (до 50 эВ) вторичные электроны. Вторичные электроны генерируются материалом образца при релаксации вызванного облучением возбуждения внешних электронных оболочек. Кроме вторичных электронов большинство приборов позволяет получать изображение и в упругоотраженных электронах, а приборы, оборудованные устройствами рентгенолокального анализа — изображения в характеристическом рентгеновском излучении. Это карты распределения элементов по поверхности образца.

Таким образом, изображение во вторичных электронах позво-

ляет наблюдать рельеф поверхности исследуемого образца. А только на тщательно отшлифованных объектах появляется контраст, связанный с различием химического состава или ориентации кристаллографических осей отдельных зерен.

Сканирующая туннельная и атомно-силовая микроскопия.

В последнее время в связи с развитием тонкослойных полупроводниковых технологий интенсивно развивается группа методов, основанных на механическом сканировании поверхности образца тонкой иглой (кантелевером). Происходит также определение ее взаимодействия с этой поверхностью. К таким методам относят сканирующую туннельную микроскопию (СТМ). При ее применении измеряют (или поддерживают постоянным) туннельный ток между иглой на которую подают некоторый электрический потенциал и поверхностью.

Например, считая электрон мячиком или шариком, мы можем иногда наблюдать странный эффект, при котором этот «мячик» пронзает стенку. Это необычное квантовое явление получило название «туннельного эффекта» и не имеет никаких аналогов в привычном нам мире классической физики, однако оно является совершенно естественным и понятным в рамках квантовой механики атомов, развитой в начале XX века. Электрон как бы находит в стене какой-то «туннель» и проскакивает через него.

Сканирующий туннельный микроскоп в качестве зонда использует иглу с исключительно тонким кончиком. Этот кончик подключают к положительному полюсу источника напряжения и приближают к

изучаемой поверхности на расстояние порядка 1 нм. Электроны, принадлежащие конкретным атомам на поверхности образца, притягиваются положительно заряженным кончиком и перепрыгивают (туннелируют) на него, образуя тем самым слабый электрический ток. Зонд перемещается по поверхности образца для получения раstra так же, как и электронный луч в предыдущем случае. Обычно используется либо перемещение на постоянной высоте, либо так, чтобы постоянным был туннельный ток. В режиме постоянного тока цепь обратной связи поддерживает постоянное расстояние между зондом и поверхностью, а изучаемым сигналом является вертикальное смещение зонда. Такой режим работы поддерживает туннельный барьер при движении вдоль поверхности одним и тем же. В режиме постоянной высоты расстояние от зонда до поверхности все время меняется, что отражается в изменениях измеряемого туннельного тока в процессе сканирования. Цепь обратной связи используется для установки первоначальной высоты над поверхностью, а затем отключается. Сканирующий зонд показывает картину распределения атомов на поверхности.

Сканирующая туннельная микроскопия может быть применена не только для исследования, но и для модифицирования гладких поверхностей на атомном уровне. В этом случае возможна перегруппировка поверхностных атомов в нужное оператору место. Она является одним из основных лабораторных методов создания двумерных наноструктур.

Применение туннельной микроскопии ограничено

проводящими материалами и требует вакуумирования рабочей камеры. В то же время применение атомно-силовой микроскопии не имеет таких ограничений. Атомно-силовая микроскопия (АСМ) позволяет измерять силы межатомного взаимодействия между кантелевером и поверхностью (радиус действия этих сил также соответствует атомарной точности). В этом случае устанавливается положение кантелевера, определяемое с помощью отраженного от него лазерного луча.

В таком микроскопе изображение создается за счет взаимодействия острия иглы с атомами поверхности исследуемого образца. Но при этом используется отличный от туннелирования квантовый эффект взаимодействия атомов на малых расстояниях, за счет так называемой дисперсионной силы. Эта сила является одной из самовозбуждающихся сил и возникает из-за корреляции флуктуаций электронной плотности атомов и молекул. Флуктуация в атоме (молекуле) может вызвать появление у него мгновенного дипольного момента. Взаимодействие индуцированных моментов вызывает притяжение атомов, которое подавляется при приближении атомов друг к другу из-за отталкивания их электронных оболочек.

Для получения полезного сигнала расстояние от острия кантелевера до поверхности должно быть очень мало, что ограничивает область применения этих методов поверхностями с высокой степенью гладкости. Разрешения этих методов существенно различны в плоскости образца и перпендикулярном ему направлении. В последнем случае разрешение составляет доли ангстрема и позволяет различать отдельные атомы. Разрешение в плоскости

определяется размером острия кантелевера (порядка нескольких элементарных ячеек) и составляет несколько нанометров.

Дифракционные методы исследования

Дифракционные методы используются в химии твердого тела для исследования фазового состава и структуры **и некоторых видов отклонения от идеальности** кристаллических материалов. Они основаны на дифракции различных типов волн на периодической решетке кристалла. Кристалл при этом рассматривают как набор атомных плоскостей, от которых падающий луч отражается с соблюдением равенства углов падения и отражения (рис). Несложный вывод позволяет для геометрии дифрагированного луча получить уравнение Брегга — Вульфа:

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \Theta_{hkl}$$

где d_{hkl} — расстояние (деленное на целое число n — порядок рассеяния, являющееся общим множителем чисел k, l) между параллельными атомными плоскостями с индексами Миллера h, k, l ; расстояние d_{hkl} однозначно определяется симметрией и размерами элементарной ячейки;

Θ_{hkl} — угол между падающим лучом и нормалью к плоскостям (половина угла между падающим и отраженным лучами).

Дифракция рентгеновского излучения. Из упомянутых выше дифракционных методов наиболее распространенным (в первую очередь из-за своей доступности) является дифракция характери-

ческого рентгеновского излучения. Для получения такого излучения используют рентгеновские трубки разного типа, в которых разогнанные до энергии порядка 40 кэВ электроны бомбардируют мишени (аноды) из различных металлов (наиболее распространены аноды из Cu, Co, Fe, Cr и Mo). Это приводит к появлению спектров, подобных приведенному на рис.

Поскольку положение дифракционных линий характеризует геометрию элементарной ячейки, а их интенсивность — расположение в ней атомов, то совокупность этих данных можно рассматривать как «рентгенографический паспорт» кристаллической фазы. Тогда анализ наличия в образце тех или иных фаз может быть сведен к сравнению экспериментальной дифрактограммы с эталонными, представленными в базе данных. Наиболее полной и регулярно пополняемой является база дифракционных стандартов PDF2 ICDD (ранее — PDF JCPDS, еще ранее — ASTM), содержащая информацию о почти сотне тысяч неорганических и органических кристаллических фаз. Сейчас распространение базы происходит преимущественно в электронном виде, и поиск проводится с использованием разных алгоритмов автоматизации.

Дифракция электронов. Метод электронной дифракции реализуется чаще всего в просвечивающих микроскопах, **в которых электроны линейно разгоняются до энергий 100—1000 кэВ.** Пучок электронов фокусируется при помощи системы электромагнитных линз и затем проходит сквозь специальным образом приготовленный тонкий образец, где и происходит процесс дифракции.

Электронная дифракция как метод структурного анализа неорганических соединений обладает рядом специфических черт. Для получения необходимой структурной информации образец вещества может иметь поперечные размеры порядка 1 мкм.

К недостаткам метода (по сравнению с рентгеноструктурным анализом) могут быть отнесены:

- значительно меньшая точность определения межплоскостных расстояний (относительная точность порядка 2 —5 %);
- локальность метода — при получении интегральной информации об образце возможна некоторая степень произвола оператора.

Дифракция тепловых нейтронов. Этот метод значительно реже, чем рентгено- и электронография, применяется для исследования твердофазных материалов, что связано с исключительно высокой стоимостью используемого оборудования. Основными источниками нейтронов с требуемой энергией являются ядерные реакторы. Нейтронографические эксперименты осуществляют лишь в небольшом числе ядерных центров. Следует особо упомянуть Лабораторию нейтронной физики им. И.М.Франка Объединенного института ядерных исследований (г. Дубна, Россия) и Институт Лауэ—Ланжевена (ILL, г. Гренобль, Франция).

Методы определения элементного состава

Наиболее точным и надежным методом определения усреднен-

ного по объему образца элементного состава является растворение образца с последующим анализом качественного и количественного состава раствора стандартными методами аналитической химии. В то же время специфика задач химии твердого тела обуславливает необходимость исследования не только усредненного элементного состава образца в целом, но и локального — усредненного по некоторому малому элементу объема образца.

Рентгеноспектральные методы анализа

Рентгеноспектральный количественный анализ основан на зависимости интенсивности характеристического излучения некоторого элемента от концентрации его атомов в образце. В первом (или даже «нулевом») приближении пропорциональности интенсивности характеристического излучения объемной концентрации элемента можно записать

$$C_{об} = \frac{I_{об}}{I_{эт}} C_{эт} \quad (7.6)$$

где $C_{об}$, $I_{об}$ — соответственно концентрация рассматриваемого элемента в исследуемом образце и интенсивность отвечающей ему спектральной линии;

$C_{эт}$, $I_{эт}$ — соответственно концентрация того же элемента и интенсивность той же спектральной линии, измеренные в тех же условиях, для некоторого эталона известного состава.

Однако формула (7.6) не учитывает ряд процессов взаимодействия с веществом как первичного, так и рассеянного излучения, которые могут изменить наблюдаемую в эксперименте интенсивность

спектральной линии. В связи с этим при расчетах элементного состава из рентгеноспектральных данных обычно применяют метод «трех поправок» (в англоязычной литературе — метод ZAF), в котором формула (7.6) заменена на соотношение

$$C_{об} = ZAF \frac{I_{об}}{I_{эм}} C_{эм} \quad (7.7)$$

где Z — поправка, зависящая от среднего атомного номера исследуемого образца и определяемая процессами отражения и поглощения электронов первичного пучка;

A — поправка на поглощение излучения, *которая зависит от угла выхода и коэффициента поглощения генерируемого излучения в образце, а также от его распределения по толщине образца;*

F - поправка на флюоресценцию (возбуждение характеристического излучения анализируемого элемента характеристическим излучением других присутствующих в образце элементов).

При использовании для возбуждения характеристического излучения сфокусированного электронного пучка рентгеноспектральный анализ применяют как метод исследования локального элементного состава (рентгенолокальный анализ) образца. Локальность этого анализа в большинстве методик (при исследовании толстых образцов) определяется не степенью сжатия первичного пучка (которая может быть менее 1 нм), а процессами рассеяния и поглощения электронов в исследуемом материале. Поэтому локальность составляет величину порядка 1 мкм.

Количественный рентгеноспектральный элементный анализ

проводят главным образом начиная от натрия в периодической системе элементов.

Оже-электронная спектроскопия.

Снятие возбуждения после удаления одного из внутренних электронов атома может происходить не только путем излучения кванта рентгеновского излучения, но и через испускание электрона (Оже-электрона) с соответствующей кинетической энергией ($E_{кин}$). Набор таких значений кинетической энергии является характеристическим для каждого элемента. Оже-электронная спектроскопия дает информацию об элементном составе тонкого приповерхностного слоя образца. Это часто приводит к необходимости исследовать методом Оже-электронной спектроскопии только свежие сколы образца, сделанные под вакуумом.

Методы исследования ближнего окружения и окислительного состояния атома

Информация о химическом состоянии образующих твердое тело атомов (это степень окисления в ближайшем координационном окружение) часто оказывается необходимой для понимания причин проявления тех или иных свойств материала и природы происходящих с ним химических процессов. Эффективная степень окисления атома может быть определена на основании данных об энергиях его внешних электронных уровней. Наиболее распространенным и

универсальным методам исследования которых является: рентгенофотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) и анализ тонкой структуры края поглощения рентгеновского излучения (в англоязычной литературе — XANES). Универсальным методом исследования координационного окружения атомов является анализ протяженной тонкой структуры спектра поглощения рентгеновского излучения (в англоязычной литературе — EXAFS). Рентгеноструктурный анализ в данном случае не дает требуемую информацию, поскольку позволяет определять только средние характеристики для системы [позиций в кристалле, которые в реальном материале могут быть заняты разными атомами с несколько различным координационным окружением»](#)

Исключительно точная информация как об эффективных степенях окисления, так и о координационном окружении атомов может быть получена методом спектроскопии ядерного гамма-резонанса (ЯГР), или мессбауэровской спектроскопии. Однако применение этого метода ограничено лишь небольшим числом элементов (в большинстве случаев - Fe или Sn).

Термоаналитические методы

К термическому анализу относят большую группу методов исследования, основанных на непрерывном измерении той или иной физико-химической характеристики образца в зависимости от температуры. Наиболее распространены измерения массы исследуемого образца при нагреве или охлаждении его с постоянной

скоростью (термогравиметрический (ТГ) анализ) и разности температуры образца и температуры инертного образца в условиях эксперимента (дифференциальный термический анализ (ДТА)). Часто такие измерения проводят одновременно в одной установке, в которой также может измеряться и скорость изменения массы образца (дифференциальная термогравиметрия (ДТТ))

Термический анализ

Введение

Термоаналитические методы служат для исследования химических реакций, фазовых и других физико-химических превращений, происходящих под влиянием тепла в химических соединениях, или (в случае многокомпонентных систем) между отдельными соединениями. Термические процессы, будь то химические реакции, изменение состояния или превращение фазы, сопровождаются всегда более или менее значительным изменением внутреннего теплосодержания системы. Превращение влечет за собой поглощение тепла - **эндотермическое превращение** либо выделение тепла - **экзотермическое превращение**. Эти тепловые эффекты могут быть обнаружены методами **термического анализа** или **дифференциально-термического анализа** (ДТА). Превращения во многих случаях связаны также с изменением массы образца, которое может быть, в свою очередь, с большой точностью определено при помощи **термогравиметрического** метода (ТГ). Эти классические термоаналитические методы успешно применяются в науке уже более ста лет.

ИСТОРИЯ ПОЯВЛЕНИЯ И РАЗВИТИЯ МЕТОДА ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ВЕЩЕСТВА

Исходной точкой появления самого принципа термического анализа можно считать 1887 г. Тогда этот метод был применен Ле-Шателье для испытания глинистых минералов. Небольшое количество глины с равномерной скоростью быстро нагревалось до температуры 1300 К, в то время как Ле-Шателье с помощью вложенной в пробу термопары и подключенного к ее клеммам гальванометра наблюдал за тем, в какой степени температура пробы следует темпу нагревания. Результаты измерения были зарегистрированы фотографированием через равномерные промежутки времени узкой световой полосы, отраженной на фотопластинку от зеркала гальванометра.

Известно, что каолинит ($\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_6$) – минерал, из которого состоит белая глина, теряет воду при температуре около 900 К. Данный процесс является эндотермическим. Полученные при разложении аморфные продукты кристаллизуются с выделением тепла при температуре около 1200 К.

Согласно указанным превращениям, на фотопластинке Ле-Шателье (рис. 1)

4

в случае, когда ничто не оказывало влияния на равномерное повышение температуры пробы, были получены линии, расположенные на одинаковом расстоянии друг от друга. Однако при потере каолинитом структурной воды (поглощение тепла) линии сгустились, а при кристаллизации продукта, происходящей с выделением тепла, они появились на больших расстояниях друг от друга. По густоте линий Ле-Шателье мог сделать приближенный вывод об относительном содержании каолинита в глине.

Современная ДТА-термограмма
Шателье
Эндотермическое превращение
Экзотермическое превращение
Разница между температурой пробы и температурой печи
ΔT+0-Температура печи

Рис. 1. Метод Ле-Шателье

Метод вначале был применен по предложению Аустена для изучения диаграмм состояния металлов и сплавов, а затем применен Валлахом для испытания глинистых минералов и пород. С 1939 г. метод термического анализа применяется для исследования наравне с рентгеновскими исследованиями.

Принцип измерения используемых в настоящее время приборов для термического анализа несколько отличается от простого метода Ле-Шателье. В современной аппаратуре измерение энтальпии пробы осуществляется по так называемой “дифференциальной схеме”, предложенной Аустеном и усовершенствованной Хоулдсворсом и Каббом в 1923 г.

5

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Измерительная часть приборов для термического анализа по методу ДТА состоит обычно из трех термопар (рис. 2). Одной из них (термопара №3) измеряется температура печи, а остальными двумя включенными навстречу друг другу термопарами при помощи высокочувствительного гальванометра измеряется разность температур между печью и пробой. Последняя помещается в одно из трех отверстий блока держателя пробы и в нее укладывается спай первой термопары. Спаи второй и третьей термопар, измеряющих температуру печи, окружают инертным веществом, не претерпевающим никаких изменений под влиянием тепла, но создающим условия теплопередачи, почти тождественные условиям, в которых находится исследуемое вещество.

Инертное веществоПробаТермопара№3Термопара№2Термопара№1+---+-

ДержательпробыМилливольтметрПрецизионный гальванометр

Рис. 2. Дифференциальная схема термического анализа

Держатель пробы нагревается с помощью регулируемой электрической печи. При такой схеме, если температуру держателя равномерно увеличивать, температура как пробы, так и инертного вещества равномерно повышается до тех пор, пока в исследуемом веществе не начнется химическая реакция или другое превращение с тепловым эффектом. С этого момента, в зависимости от того, является ли реакция экзотермической или эндотермической, начинается, соответственно, повышение или снижение температуры пробы.

6

Таким образом, разность потенциалов между полюсами первой термопары останется неизменной или же начнет повышаться быстрыми темпами. Поскольку эта разность компенсироваться равномерно увеличивающимся напряжением второй термопары не будет, гальванометр даст показания, по знаку и величине соответствующие разности температур.

Если показания гальванометра снимают в зависимости от температуры, наблюдаемой по милливольтметру (например, через каждые 5 или 10 K), и полученные таким способом данные изображают графически, то получают кривые, подобные графику, представленному на рис. 1. По оси ординат отложена разность температур (пропорциональная отклонению гальванометра), наблюдаемая между пробой и инертным веществом. По оси абсцисс отложено время, которое пропор-

ционально температуре в печи в том случае, если температура последней увеличивалась равномерно во времени. Прямая горизонтальная часть кривой и ее дополнительный отмеченный пунктирной линией участок являются основной линией, которая была бы получена, если бы в исследуемом веществе не произошло никакого термического превращения. Кривые ДТА условно строят так, что эндо-термический максимум откладывают от основной линии вниз, а экзотермический максимум – вверх. Минимумом кривой считается наиболее приближенная к основной линии точка между двумя эндотермическими или экзотермическими процессами, плотно сопровождающими или перекрывающими друг друга. В том случае, если реакции сильно перекрывают друг друга, возможно, что на кривой минимум не проявится, а появится только точка перегиба. Термические превращения характеризуют как пиковыми температурными значениями (точка b на рис. 1), иными словами, температурой, при которой скорость процесса достигает максимального значения, так и температурами начала (точка a) и конца термического (точка c) процесса.

Кривые ДТА на практике регистрируются автоматически. Разностный сигнал с термопар подается на какое-либо регистрирующее устройство, фиксирующее его величину через определенный временной интервал. Градуировка термограммы производится, обычно, по температурной кривой, измеренной в инертном материале и зафиксированной на том же регистраторе. Описанный выше классический вариант аппарата для ДТА наряду с другими, более современными типами, широко применяется еще и сегодня, хотя правильность принципа измерения у не-

7

го весьма сомнительна. Следует отметить, что пиковые значения температуры, измеряемые аппаратом данного типа, представляют собой не действительную температуру превращения, а только температуру инертного вещества в тот момент, когда скорость превращения в пробе достигает своего максимума. На указанную ошибку метода обратили внимание Берг, Смит и Баршед. Идея же измерения температуры в самом исследуемом материале долгое время оставалась нереализованной.

С самого начала создания этого метода специалисты стремились использовать кривые ДТА для определения количественных соотношений. Количественные оценки кривых ДТА научно обосновывались исследователями Шпейлом, Беркелгаммером, Паском и Дэвисом, а попытки усовершенствования метода нашли отражение в работах Керра и Купа, Баршеда, Берга, Фельдварине, Клибурски и многих других. Вначале исследователи искали надежные зависимости между высотой пика кривой ДТА и содержанием искомого компонента в пробе. Основанием количественной оценки в настоящее время является площадь, ограниченная кривыми и основной линией. Такой метод количественной оценки является правильным, но весьма неточным и затруднительным. На практике оказывается, что количественная оценка кривых ДТА этим методом может производиться лишь с точностью, не превышающей 5...10%. Повысить точность количественного определения теплового эффекта можно увеличив точность определения разности температур между пробой и инертным веществом. На практике это достигается заменой термопар №1 и №2 (см. рис. 2) на блоки термопар, которые увеличивают сигнал на регистрирующем разность температур приборе и тем самым повышают точность ее определения. Развитие метода ДТА в направлении повышения точности количественного определения тепловых эффектов привело к созданию нового метода исследования – **дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК)**.

ТЕРМОГРАВИМЕТРИЯ

Наряду с методом дифференциально-термического анализа веществ активно развивалась и вторая ветвь термического анализа – метод **термогравиметрии**. С помощью последнего можно с высокой степенью точности проследить за изменением массы пробы при повышении температуры.

Термогравиметрия – это развитие метода исследования, заключающегося в

измерении изменения массы образцов при нагревании. Первоначальную схему метода можно представить следующим образом: пробу нагревали до определенной температуры, затем охлаждали и после охлаждения взвешивали с аналитической точностью. Процесс повторяли циклически, каждый раз увеличивая температуру. Если результаты взвешивания, относящиеся к отдельным температурным значениям, представить в координатах температура – масса образца и соединить полученные точки, то получится кривая, именуемая **термогравиметрической** (ТГ).

Описанный метод является исключительно длительным и неточным, но применяется и сегодня, например при аналитическом определении потери массы при прокаливании вещества. Значительно быстрее и точнее проводить измерения с помощью **термовесов**, непрерывно регистрирующих изменение массы пробы.

Печь Термопара Тигель с пробой Милливольтметр Фарфоровый стержень

Рис. 3. Термовесы

Принцип работы термовесов следующий. Пробу помещают в тигель (рис. 3), опирающийся на коромысло весов. Затем тигель нагревают в электрической печи так, чтобы его температура равномерно повышалась. Температура печи измеряется с помощью находящейся в ней термопары, к концам которой подключен милливольтметр, и время от времени (например, каждые 5...10 К) масса образца фиксируется.

Графически изображенные результаты измерения дают термогравиметрическую кривую (рис. 4). Если изменение массы регистрируется автоматически,

9

кривая ТГ строится в зависимости не от температуры, а от времени, однако такая замена оси абсцисс обратима, если одновременно фиксируется и зависимость температуры в печи от времени. Наиболее просто замена оси абсцисс осуществляется в том случае, когда повышение температуры в печи происходит равномерно во времени.

$\Delta m, \text{ мг}$ 4005006007008009005007009001100Т, К $\text{Ca}(\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{Ca}(\text{COO})_2$ CaCO_3
 $\text{CaOCO}_2\text{CON}_2\text{O}$ 4003001000

Рис. 4. Термогравиметрическая кривая

На основании кривой ТГ можно судить о том, каким образом изменялась при нагревании масса пробы, например, при каких температурах и на сколько миллиграммов менялась масса пробы осадка ацетата кальция, а следовательно, при каких температурах происходили химические превращения $\text{Ca}(\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{Ca}(\text{COO})_2$ CaCO_3 CaO .

Степень изменения массы определяется в зависимости от типа термовесов с точностью, примерно, от 0.5 до 0.1%, поэтому на основании результатов измерения можно производить довольно точные стехиометрические расчеты.

Принцип измерения в методе ДТА и устройство соответствующего прибора

10

весьма просты. Возможно, этим объясняется то, что они в течение длительного времени применялись исследователями почти без изменений. Зато конструкция термовесов постоянно модифицировалась. В частности, были предложены конструкции, использующие различные ухищрения для подавления колебаний весов, а также конструкции, позволяющие автоматически регистрировать изменение массы. Первый экземпляр термовесов сконструировал японский исследователь Гонда в 1915 г. Впоследствии многие исследователи шли по пути совершенствования именно его конструкции. Среди используемых в настоящее время есть весы, качающиеся по призмам, весы с подвешенным коромыслом, весы с тормозящей нитью, весы пружинного типа, весы, снабженные жидкостным, воздушным или электромагнитным затуханием. Но, рассуждая объективно, ни одному из многочисленных типов нельзя отдать безусловное предпочтение.

Как изучение процессов, происходящих при нагревании глинистых минералов и пород, потребовало широкого распространения и развития метода ДТА, так и нерешенные вопросы определения постоянного состава аналитических осадков ускорили распространение метода термогравиметрии. Для исследования же иных вопросов последний метод долгое время применялся очень редко.

На проблему термической обработки аналитических осадков обратили, в свое время, внимание Винклер, а затем Шулек и Больдигар. Они указали на то, что многочисленные осадки могут быть высушены при комнатной температуре простым просасыванием воздуха. Но эксперименты ставились с помощью простых опытных приспособлений, доступных в то время, и ученые не смогли доказать правоту своего предположения. Лишь после распространения термогравиметрии стало возможным проведение качественных исследований в этой области. Так, Дювал и его сотрудники в 1946 г. исследовали почти 1000 аналитических осадков с помощью термовесов системы Шевенара – Ваше де ла Тюллая. Ученые выбирали температурные интервалы, в пределах которых исследуемый осадок имел постоянную массу и его химический состав мог считаться стехиометрическим, т. е. диапазоны температур, при которых высушивание или прокаливание могло производиться без опасности разложения данного вещества. Иными словами, лабораторию Дювала интересовали в первую очередь горизонтальные участки термогравиметрической кривой. С точки зрения поставленной ими цели, менее важным было то, каким образом происходили отдельные процессы разло-

11

жения, разложился ли осадок в одной или в нескольких ступенях и каким был химический состав промежуточных продуктов в последнем случае и т. п. Недостатки термогравиметрии обнаруживаются только тогда, когда целью испытания является именно определение хода процесса разложения. Кроме того, в тех случаях, когда две реакции следуют плотно друг за другом либо перекрывают друг друга или же чередуются реакции с большими и небольшими изменениями массы, тогда метод термогравиметрии оказывается неопределенным и оценка кривой становится затруднительной и неточной.

Указанные трудности попытались устранить конструированием вакуумных термовесов. Сущность термогравиметрических испытаний в вакууме заключается в том, что выделившиеся газообразные побочные продукты немедленно удаляются из внутренней части материала, вследствие чего равновесие реакций разложения смещается в сторону разложения. Между твердой и газообразной фазами всегда

устанавливается равновесие, изменяющееся в соответствии с парциальным давлением газовых продуктов. Термическое разложение в вакууме обычно происходит в узких температурных пределах и быстро, поэтому плотно следующие друг за другом реакции лучше отделяются друг от друга.

Эти же проблемы вынудили Преттре, Имелика, Бланшена, Петижана и Брефора разработать новый статический метод термогравиметрии, который был назван ими методом **ступенчатого изотермического нагревания**. Такой метод испытания несмотря на применение в нем автоматически работающих современных термовесов в действительности означал возвращение к старому **методу периодического нагревания и взвешивания**. Температуру печи при испытании не увеличивали до тех пор, пока масса пробы не становилась постоянной. Затем, незначительно увеличив температуру, опять дожидались постоянства массы. Таким способом удалось достичь того, что даже в случае медленно происходящих процессов устанавливалось равновесие, соответствующее данной температуре, и реакции, происходящие при более низкой температуре, не смешивались с реакциями, протекающими при более высокой. Полученные кривые показывают резкие и определенные переломы, значительно облегчающие оценку. Однако применение этого метода целесообразно лишь в исключительных случаях, так как процесс измерения является весьма длительным. Кроме того, при статическом способе измерения получают термограммы, отличающиеся от результатов динамиче-

12

ских термогравиметрических измерений. Отметим, что этот недостаток наблюдается и в случае термогравиметрических испытаний в вакууме.

Точно так же - только в определенных случаях - мог применяться и метод, предложенный Жибо и Железо. При разработке своего метода они использовали тот факт, что температуры разложения двух соединений, разлагающихся на газообразные побочные продукты тождественного качества, смещаются в сторону более высоких температур не в одинаковой степени, если в печи увеличивают концентрацию образующегося газа. Если, например, исследуется разложение двух карбонатов в атмосфере углекислого газа, то полученная этим способом термогравиметрическая кривая более селективно показывает интервалы разложения отдельных составных частей.

Таким образом, несмотря на всевозможные ухищрения, предпринимаемые для устранения трудностей оценки кривой ТГ, исследователям стало ясно, что необходим качественно новый подход к измерению.

Дифференциальная термогравиметрия

Де Кейзер искал свой, совсем иной путь для устранения трудностей оценки кривой ТГ. Им был разработан **дифференциальный метод**, во многом подобный методу ДТА. Де Кейзер укрепил на оба конца коромысла весов (рис. 5) по одному тиглю для пробы. На коромысле весов он также установил зеркальце и с помощью отраженного от последнего светового сигнала фотографически регистри-

Зеркало Лампа Фотопластинка
Рис. 5. Дифференциальный метод де Кейзера

ровал характерное движение весов. В оба тигля помещались одинаковые по мас-се пробы, которые нагревались при помощи двух точно регулируемых электриче-ских печей так, чтобы температура нагрева одной отставала на 4 К от температу-ры другой. В результате этого тождественные реакции в пробах происходили смещенно друг относительно друга во времени. Весы Де Кейзера по сути дела обнаружили фазовый сдвиг (рис. 6). Если, например, масса пробы, находящейся в печи более высокой температуры (кривая 1), начала при данной температуре (точка а) уменьшаться, тогда в соответствии с уменьшением массы, на весах на-блюдалось отклонение. После увеличения температуры на 4 К начиналось раз-ложение и во втором тигле (точка а на кривой 2).

Равновесное положение весов определялось результирующей двух момен-тов вращения противоположного направления – непрерывно изменяющейся ве-

Т, К Скорость изменения веса $\frac{dm}{dT} = -415376 \text{ abcdee}^{-d} \text{ c}^{-b} \text{ a}^{-24} \text{ a}^{-b} \text{ c}^{-d} \text{ e}^{-3} - T - 84 - T - 161 - T$, К Изменение веса

Рис. 6. Результаты исследований методом де Кейзера

14

личиной. Таким образом, вначале по мере ускорения разложения увеличивалось и отклонение весов (кривая 5). Однако с момента понижения скорости разложения пробы более высокой температуры отклонение весов становилось меньше (рис. 6). Поскольку в пробе еще до окончания разложения началась и вторая ре-акция разложения, весы возвращались в исходное равновесное положение e^{-} по-сле отклонения сначала в увеличивающуюся $c^{-}-d^{-}$, а затем в уменьшающуюся $d^{-}-e^{-}$ стороны.

В области инструментальной аналитики конструкторы стремились улучшить возможность оценки основной кривой исследуемого изменения двумя путями: разработкой, с одной стороны, **дифференциальных методов** (дифференциаль-ный термоанализ, дифференциальная полярография и т. д.), а с другой – разра-боткой **деривативных методов** (деривативная полярография). Заслугой де Кейзера является то, что разработанный им дифференциальный метод натолкнул исследователей на мысль о возможности применения вычислительных методов в области термогравиметрии.

С точки зрения математики, отраженный от зеркала весов световой сиг-нал записал на фотопленке примитивную разность зависимостей изменения веса, отстоящих друг от друга на температурный интервал в 4 К. Полученная кривая, несомненно, аналогична зависимости производной, но не тождественна ей, как можно судить об этом на основании рис. 6. Здесь изображены кривые изменения массы (кривые 1 и 2), относящиеся к температурным значениям Т и Т-4, а также их разность (кривая 5). Кроме того, на рисунке представлены также кривые, кото-рые могли бы получиться при разности температур двух печей не 4 К, а 8 К (кри-вые 3 и 6) или же 16 К (кривые 4 и 7). Как следует из анализа данных, проиллюст-рированных рис. 6, ход "разностной" кривой зависит от величины смещения тем-ператур в печах (кривые 5, 6 и 7).

Это означает, что разница температур в 4 К между обеими печами должна все время точно соблюдаться. Кроме того, при заполнении тиглей необходимо следить, чтобы оба материала были уплотнены в одинаковой мере для соблюде-ния неизменности смещения фаз между процессами разложения обоих образцов, и, как следствие, отсутствия перекрытия или перекрещивания процессов разло-жения. В предложенном методе безусловно неблагоприятным моментом является

15

то, что аппаратом записывается только "разностная" кривая, а соответствующая ей кривая ТГ должна определяться отдельным испытанием.

Деривативная термогравиметрия

Затруднительность выполнения оценки термогравиметрических кривых вынудила Ф. Паулика, И. Паулика и Л. Эрдеи в 1954 г. приступить к разработке метода **деривативной термогравиметрии** (ДТГ). Ученые исходили не из принципа дифференциального разрешения вопроса, а из принципа вычислительных методов измерения. Вначале они попытались выполнить графическое дифференцирование кривой ТГ. Были установлены значения изменения массы между отдельными, по возможности наиболее густо расположенными и разбитыми на строго равномерные промежутки времени точками кривой ТГ. Полученные таким образом значения изменения массы откладывались на новом графике параллельно ординате системы в соответствующих точках времени, отмеренных по абсциссе, а построенные указанным способом точки соединялись линией.

Графическое дифференцирование, однако, оказалось при том уровне развития ЭВМ исключительно затруднительным и неточным. Поэтому для инструментального определения производной кривой ТГ изобретатели сконструировали установку, работающую на принципе индукции (рис. 7).

Соленоид Постоянный магнит Гальванометр

Рис. 7. Деривативная установка Паулика, Паулика и Эрдеи

С коромысла термовесов одна чашка была удалена и вместо нее подвешена катушка с большим числом витков, которая помещалась в однородное поле

16
двух подковообразных постоянных магнитов и подключалась к клеммам гальванометра высокой чувствительности.

Очевидно, что посредством указанного простого устройства можно точно определить наряду с кривой ТГ и ее производную (скорость отклонения весов). Если весы вышли из состояния равновесия, то вместе с ними движется и катушка, витки которой пересекаются силовыми линиями магнита. Как следствие, в катушке возникает ток, сила которого пропорциональна скорости движения. Изменения силы индуцированного тока фиксируются отклонением гальванометра.

Испытания этой конструкции были выполнены таким образом, что при повышении температуры, наблюдаемой посредством милливольтметра, подключенного к полюсам расположенной в зоне печи термопары, через каждые 5...10 К по шкале весов отсчитывались изменение массы пробы и одновременно отклонение гальванометра. Результаты измерения представлены на рис. 8.

Отклонение стрелки гальванометра DTGTG10009509008505007009001100T, KΔm, mg400

Рис. 8. Результаты проведенных на деривативной установке исследований

Проведенные испытания показали, что истолкование основной кривой значительно облегчается одновременной записью **деривативной термогравиметрической кривой** (ДТГ). Анализ последней дает более полную и правильную

17
картину происходящих в пробе термических превращений. Следующие почти непрерывно друг за другом процессы на кривой термогравиметрии смешиваются, на деривативной же кривой они четко разделены.

ДЕРИВАТОГРАФИЯ

При помощи метода ДТА легко установить направление и величину изменения энтальпии, связанной с химическими реакциями и другими процессами, происходящими в исследуемом веществе под влиянием тепла. С другой стороны,

посредством метода ТГ можно с высокой степенью точности определить характер и величину изменения массы пробы с ростом температуры. На основании кривой ТГ можно также производить стехиометрические расчеты или вычисления процентного содержания. Исходя из перечисленных возможностей упомянутых методов возникла идея их одновременного использования для изучения превращений в веществе, происходящих под действием повышенных температур. Аппарат, в котором были совмещены различные варианты термического метода анализа – ДТА, ТГ, ДТГ, получил название **дериватографа**.

Несмотря на кажущуюся очевидность идеи совмещения методов дифференциально-термического анализа и термогравиметрии они в течение десятилетий применялись порознь. Это неслучайно. Сопоставление кривых ТГ и ДТА, означающих изменение массы и энтальпии, в силу разных причин, было весьма затруднительно. Паулик, Паулик и Эрдеи столкнулись с этим при проведении одновременно с термогравиметрическим испытанием дифференциально-термического анализа различных аналитических осадков.

Характер и ход обеих кривых существенно отличаются друг от друга, как это следует, например из анализа термограммы боксита месторождения "Нежа" (рис. 9 – пунктирные линии изображают кривые, полученные по отдельности аппаратами ДТА и ТГ, а непрерывные – кривые, полученные дериватографом). С математической точки зрения, кривая ТГ, выражая зависимость изменения массы от температуры, является интегральной кривой, а кривая ДТА, означающая зависимость частного дифференциала изменения энтальпии от температуры, является производной от интегральной зависимости изменения энтальпии с ростом температуры. Используя метод ДТГ, удалось ликвидировать связанные с этим трудности: производная кривая изменения массы (кривая ДТГ) во многом сходна с

18

кривой производной изменения энтальпии (кривая ДТА) вследствие математического сродства обеих зависимостей, и, таким образом, их сопоставление уже не встречает затруднений (см. рис. 9).

Отклонение стрелок гальванометров DTATG5007009001100T,
 KΔm,%DTG121081464201640040060060065062073082087090093012501260820860900ИспарениеГ
 идрагиллитБокситГеоцитКаолинит400

Рис. 9. Сопоставление результатов разрозненных и совмещенных исследований

Совместному применению методов ДТГ и ТГ препятствовало и то обстоятельство, что характеристические температурные значения отдельных превращений, фиксируемые при помощи дифференциально-термоаналитического аппарата, обычно на 50...100 К выше значений, полученных посредством термовесов. Причина этого явления заключается в том, что при деривативных определениях температура измеряется в инертном материале или в пробе, в то время как в методе ТГ температура измеряется во внутренней зоне печи. Кривая, построенная в зависимости от изменений температуры печи, несомненно, должна значительно отличаться от кривой, полученной измерением температуры в инертном материале или пробе, обладающих в общем случае низкими значениями теплопроводности.

19

Еще более значительную ошибку измерения температуры вызывает явление, заключающееся в том, что в результате различия опытных условий равновесия реакций термического разложения при использовании указанных двух методов смещены по фазе одно относительно другого (см. рис. 9). Дело в том, что в случае

испытаний методом ДТА пробой заполняется с уплотнением узкий глубокий тигель. Газообразные побочные продукты, выделившиеся при реакциях разложения, вытесняют воздух из уплотненного материала. Парциальное давление этих побочных продуктов может сравняться с атмосферным, вследствие чего, естественно, задерживается реакция разложения. С другой стороны, при измерениях ТГ проба находится в неглубоком тигле в рыхлом состоянии, что противодействует образованию атмосферы из побочных газообразных продуктов, и реакция разложения протекает без задержек. Таким образом, измерения, проведенные порознь обоими методами, несовместимы друг с другом.

Как следует из приведенного анализа, сопоставление соответствующих точек кривых ДТА и ТГ, полученных в самостоятельных аппаратах, или же восстановление действительного хода термических превращений на основании обеих кривых встречают исключительно большие затруднения. Именно этим объясняется причина крайне редкого числа случаев совместного использования обоих классических методов испытания. Решить перечисленные проблемы стало возможным только после создания единого аппарата, в котором были объединены методы ДТА, ТГ, ДТГ.

ПРИНЦИП РАБОТЫ И УСТРОЙСТВО ДЕРИВАТОГРАФА

В связи с тем, что одновременное измерение изменений массы и энтальпии обещало большие преимущества, были начаты работы по созданию такого прибора. В 1955 г. Паулик, Паулик и Эрдеи предложили конструкцию аппарата для сложного термического анализа, посредством которого внутри одной пробы измерялась температура, и, одновременно, измерялись изменение массы, скорость изменения массы и изменение энтальпии исследуемого вещества. Позднее в аппарат была добавлена возможность проведения квазиизотермических и квазиизобарных ТГ исследований до температур 1300 К. Схематическое устройство нового аппарата, названного создателями **дериватографом**, приведено на рис. 10.

20

1- + 2 345~ ТГДТГ~ 6 78 9 10+ - - ДТАТ

Рис. 10. Принципиальная схема дериватографа: 1 – печь; 2 – держатель для инертного вещества; 3 – держатель пробы; 4 – термopара; 5 – керамическая трубка; 6 – регулятор нагрева; 7 – весы; 8 – магнит; 9 – катушка; 10 – дифференциальный трансформатор преобразования ТГ

Установка работает автоматически. Кривые, характеризующие наблюдаемые изменения (кривые ДТГ, ТГ, ДТА), записываются универсальным микровольтовым регистратором.

Сигнал ТГ, соответствующий изменению массы образца, в предложенной схеме вырабатывается дифференциальным трансформатором, прикрепленным ко второму коромыслу весов (см. рис. 10).

Скорость изменения массы измеряется в аппарате с помощью катушки с высоким числом витков, подвешенной к коромыслу весов и движущейся в гомогенном поле постоянного магнита. Силовое поле магнита наводит в движущейся катушке ток, сила которого пропорциональна отклонению коромысла весов. Фиксация напряжения на клеммах катушки и дает кривую деривативной термогравиметрии (ДТГ).

21

Измерение тепловых эффектов, происходящих в пробе вещества при химических и физических превращениях, производится так же, как и в классической установке для дифференциально-термического анализа. Устройство тигля, содержащего пробу, изображено на рис. 10. Дно его имеет впадину, для того, чтобы спайная точка термодпары, вдетая в двойное отверстие фарфорового стержня держателя тигля, могла расположиться внутри образца. Если эта термодпара включена навстречу второй, расположенной в центре тигля, наполненного инертным веществом, то измерение напряжения на свободных концах термодпар дает возможность построить кривую ДТА.

В ранних моделях сигналы, поступающие от измерительной системы дериватографа, регистрировались с помощью различных самописцев на бумаге, перемещающейся с постоянной скоростью.

Перечисленные кривые по самому способу их фиксации являются функциями времени. Целью испытаний, однако, является выяснение значений температуры, при которых происходят наблюдаемые превращения. Поэтому прибор устроен с таким расчетом, чтобы фиксировались и изменения температуры образца, для чего с зажимов термодпары, протянутой внутри пробы, снимается сигнал, именуемый температурной кривой (Т).

Пример кривых ДТА, ДТГ, ТГ, снимаемых с помощью дериватографа, приведен на рис. 9.

Квазиизотермический режим работы дериватографа создается при помощи регулятора нагрева, подключенного к катушке термовесов (см. рис. 10). Таким образом, нагревом управляет сигнал ДТГ. Этот режим работы обеспечивает гораздо большую селективность метода. Кроме того, вид кривых при таком режиме работы дериватографа практически не зависит от условий исследования (в случае использования изобарного тигля). Квазиизотермический режим обеспечивается следующей последовательностью операций: 1) быстрое повышение температуры пробы до начала изменения массы; 2) крайне медленное увеличение температуры (с постоянной скоростью) до окончания превращения, происходящего с изменением массы пробы. Операции 1) и 2) повторяются до тех пор, пока температура в печи не достигнет максимального значения. Преимущества такого подхода проиллюстрированы на рис. 11.

22

400Δm, %10203040Квазиизотермическийрежим нагреваДинамический нагрев450Т,

$\text{KFeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2$ 350500

Рис. 11. Сопоставление результатов ТГ (штриховая линия) и квазиизотермического (сплошная кривая) исследований

Использование квазиизотермического режима работы позволяет определить порядок следования процессов, связанных с изменением массы вещества, и судить о кинетике и механизме этих процессов, что затруднительно сделать в случае неизотермического (равномерного) нагрева образца.

МЕТОДЫ ДОСТИЖЕНИЯ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР

Термические методы анализа веществ развиваются в нескольких направлениях. В первую очередь – это расширение температурного диапазона, в котором исследуются образцы. Обычно нагрев пробы до высоких температур осуше-

ствляется в электрических печах. Обмотки из проволоки или ленты, изготовленные из сплавов железа, хрома и алюминия (например, кантал) применимы для температур, приблизительно, до 1600 К. Использование благородных металлов позволяет поднять этот предел до 1900 К (платина), 2100 К (родий) и 2400 К (иридий). Еще более высокие температуры обеспечивают молибден (порядка 2500 К), тантал (2800 К) и вольфрам (3000 К), но нагревательные элементы из этих металлов могут работать лишь в вакууме или в атмосфере, не содержащей

23

кислорода. Стержни и трубки из карбида кремния или дисилицида молибдена (су-перкантал MoSi_2) могут использоваться на воздухе до температур 1800...2000 К.

Температуры около 3300 К, и даже более высокие, достижимы в так называемых печах Таммана с нагревательными элементами, изготовленными в виде труб из графита или вольфрама, однако эти печи могут работать только в бескислородной атмосфере.

Другим часто применяемым способом является индукционный нагрев, при котором возможно достижение температур до 3300 К. Оригинальным методом нагрева материалов, основанном на этом принципе, является так называемая **плавка в "холодном тигле"**. Данный метод разработан в 70-х гг. Ю. Б. Петровым и сотрудниками. В дальнейшем его активно использовали для выращивания монокристаллов тугоплавких оксидов (например, академиком Осико и сотрудниками Физического института им. П. И. Лебедева АН СССР (ФИАН) этим методом были выращены монокристаллы на основе стабилизированного диоксида циркония со структурой флюорита, названные в честь института, в котором они были впервые синтезированы, фианитами и применяющиеся как искусственные драгоценные камни) и других технологических целей. Кроме того, метод плавки в "холодном тигле" активно используется для изучения фазовых равновесий в области высоких температур (например, Бешта с сотрудниками исследовали данным методом процессы плавления-кристаллизации многокомпонентных расплавов, содержащих оксиды урана).

Такие же, а при определенных условиях – и более высокие температуры, могут быть получены в электродуговых печах.

Образцы, которые являются электрическими проводниками могут нагреваться до очень высоких температур непосредственным пропусканием тока. Этот способ, описанный в 1923 г. Пирани и Олтертьюмом, имел дополнительное преимущество – возможность нагрева образцов практически без контейнеров в атмосфере любого типа. Рюди с сотрудниками спроектировали печь типа Пирани, которая применялась для исследований карбидов переходных металлов при температурах до 4300 К.

Верещагиным и Фатеевой были описаны две различные камеры высокого давления для работы при давлениях, соответственно, до 3 и до 100 кбар (300 МПа и 10 ГПа). Образцы нагревались пропусканием через них переменного

24

тока в течение нескольких секунд с достижением температур до 5000 К. Экспериментально определены кривые зависимостей температур плавления от давления для ряда тугоплавких металлов (вольфрама, платины, тантала, молибдена, карбида вольфрама и графита) при давлениях до 90 кбар (9 ГПа).

Близким к описанному является способ нагрева короткими импульсами, согласно которому электропроводный образец нагревается очень кратковременным импульсом электрического тока. Образец может иметь форму трубки, проволоки или

ленты. Типичными условиями эксперимента являются токи от 1000 до 3000 А при мощности от 5 до 15 кВт и скорости нагрева от 3000 до 9000 К/с для эксперимента длительностью от 0.3 до 0.9 с. Ток, напряжение и температура измерялись с интервалами порядка 1 мс. Проведя расчеты, Зейдель с коллегами сообщили о скоростях нагрева до 10^9 К/с, что соответствует времени нагрева образца от комнатной температуры до нормальной температуры кипения за 1.5 мкс с переходом из твердого состояния в жидкое, приблизительно, за 50 нс.

Сопоставимые скорости нагрева (порядка 10^7 К/с) получили Можаров и Савватимский, которые применили данный метод для измерений удельной теплоты твердого и жидкого ниобия. Для измерений температур в этом случае необходимы пирометры с чрезвычайно высоким быстродействием. Данный способ может быть использован для высокотемпературных исследований при условии возможности придания образцам соответствующей формы. Его полезность была продемонстрирована путем определения температур плавления и перехода из одного твердого состояния в другое для ряда тугоплавких металлов и сплавов с погрешностями в пределах от 5 до 10 К. Вероятно, он применим и для определения температур инвариантного равновесия и интервалов плавления для многокомпонентных металлических систем. Цезарьян сообщил также об успешных экспериментах с оксидом урана (UO_2), доказавших применимость нагрева короткими импульсами для неметаллических электропроводящих твердых веществ (оксидов, нитридов, карбидов, боридов и т. д.).

Очень высокие температуры могут быть достигнуты фокусированием энергии источника света на подлежащем нагреву материале, причем источником света может быть либо солнце (солнечные печи), либо искусственный источник. Значительным преимуществом этого способа является возможность нагрева образцов практически без контейнера в атмосфере любого типа, а теоретический верхний

25

предел температуры определяется температурой самого источника.

Попытки достижения высоких температур фокусированием солнечного света делались еще в глубокой древности. Однако первые удачные эксперименты в 1921 г. провел Штройбель, который достиг температур порядка 4300 К. За последние десятилетия возможности солнечной печи были использованы несколькими группами ученых из СССР (Узбекистан), Франции, Японии и др. Например, Фэкс и Кутюрс с сотрудниками Музино, Ямада и Ногучи с сотрудниками при исследовании оксидных систем нагревали образцы до заданной температуры в вакуумированном или заполненном инертным газом контейнере из стекла "Пирекс", фокусируя солнечное излучение сферическими или параболическими зеркалами. Затем образец быстро охлаждали или исследовали при заданной температуре различными физико-химическими методами.

У солнечных печей есть существенный недостаток – зависимость от погодных условий. Поэтому были разработаны устройства с использованием искусственных источников излучения. Подобные печи с применением в качестве источника света, например электрической дуги, используются уже несколько десятков лет. Достижимые температуры лежат в диапазоне от 2500 до 4000 К. Примером такой печи может служить спроектированная Ницше с сотрудниками лучевая печь. Образец размещался в одном из общих фокусов сегментов двух эллипсоидальных зеркал (полированный алюминий), а источник излучения (две галогеновые лампы номинальной мощностью 400 Вт и с температурой спирали 2500 К) были размещены в двух других фокусах. В последние годы такой тип нагрева часто использовался и

при термическом анализе. Киши с сотрудниками разработали устройство для термического анализа с быстрым нагревом, основанное на фокусировке инфракрасного излучения в печах с двумя или четырьмя галогеновыми лампами. Максимальная температура (при использовании четырех ламп) составляла 1700 К, скорость нагрева от 0.01 до 1000 К/мин при точности регулирования от ± 0.1 до ± 0.5 К в зависимости от скорости нагрева. Использование печей этого типа для термогравиметрии (примерно, до 1600 К) и для дилатометрии (1500 К) было описано Мэсоном и сотрудниками. Аналогично, Эммерих и другие отметили преимущества новой системы DTA с лучевым нагревом посредством одной галогенной лампы с максимальной мощностью 100 Вт в качестве источника тепла. Достигнутая максимальная температура составляла 1100 К, однако упоминалось о воз-

26

можности достижения температур до 1800 К.

Относительно новый метод нагрева сделался возможным с появлением лазеров, позволяющих достичь температур свыше 5000 К. Это CO_2 -лазеры и лазеры на ИАГ, работающие в импульсном режиме.

В тех случаях, когда в рабочей камере необходимо точное соблюдение заданного состава газа, часто используют электродуговые или индукционные плазменные печи.

Электронные пучки также могут быть использованы для нагрева материалов до очень высоких температур. В принципе, достижимые температуры ограничены только потерями тепла вследствие излучения, вторичной эмиссии и испарения материала.

Интересным методом точного поддержания необходимых температур с заданной длительностью и в конкретной зоне является использование печей с тепловыми трубами. Тепловая труба – это замкнутая вакуумированная камера, внутренние стенки которой облицованы капиллярной структурой (фитилем), пропитанной летучей рабочей жидкостью. Жидкость испаряется в более горячей и конденсируется в более холодной зонах камеры, чем обеспечивается очень эффективное выравнивание перепадов температур. Обзор конструкций и возможностей использования тепловых труб приведен в работах Финлея и Грина. В их же работах описаны попытки расширения диапазона использования принципа тепловых труб до температур, превышающих 2300 К. Баумюллер и другие описали конструкцию особо точной печи для температур от 873 до 1273 К на основе тепловых труб (точность поддержания температуры 0.1 К в течение 5 ч при разбросе 0.05 К в зоне протяженностью 145 мм и 0.15 К – в зоне 300 мм). Еще более точная печь такого типа (с натрием в качестве рабочей жидкости) для температур от 903 до 1337 К описана Бассани и др. (при температуре 1123 К колебания температуры в зоне длиной 300 мм составляли менее 0.005 К).

ВОПРОС ИЗМЕРЕНИЯ ТЕМПЕРАТУР

С поднятием температурного потолка встает проблема измерения высоких температур. Для точных измерений необходима тщательная стандартизация измерительных приборов, обеспечивающая оценку точности результатов и их сопоставляемость с данными других авторов. Для стандартизации используют точки

27

плавления (замерзания), кипения и тройные точки определенных "эталонных" веществ. Первичные эталонные точки определены в Международной практической шкале температур 1968 г. (ITS-68). Выше 1273 К указана только температура плавления золота, равная 1337.58 К (1064.43 °C). Между температурами плавления сурьмы (903.905 К) и золота в качестве стандартной используется термopара - платина-платина с добавкой 10% родия, а при более высоких температурах для поверок по ITS-68 применяется закон Планка. Имеется также ряд вспомогательных эталонных температур для облегчения поверок в пределах больших интервалов между первичными эталонными температурами, а также выше точки плавления золота. В последнем интервале известны точки плавления меди (1358.03 К), никеля (1728 К), кобальта (1768 К), палладия (1827 К), платины (2042 К), родия (2236 К), оксида алюминия (2327 К), иридия (2720 К), ниобия (2750 К), молибдена (2896 К) и вольфрама (3695 К).

Критический обзор химических аспектов выбора вторичных эталонов точек плавления для интервала температур от 2300 до 3300 К сделан Элконом. Он показал, что нужны материалы, точки плавления которых постоянны при изменениях парциального давления кислорода в широких пределах. Оказывается, что металлы и оксиды не удовлетворяют этому требованию (за исключением измерений в вакууме и в инертной атмосфере). По этой и иным причинам можно ожидать, что оксиды групп IIA, IIIA, и IIIB предпочтительнее для использования в качестве эталонов по сравнению с оксидами более высоких групп. Пара таких оксидов – Al_2O_3 (2327 К) и Y_2O_3 (2712 К) – уже использовалась для этой цели, причем особым преимуществом было низкое давление их паров. Другим возможным материалом является La_2O_3 (2584 К). Для использования в качестве вторичных эталонов температуры перспективны также эвтектические смеси, например бинарные оксидные составы типов $\text{MO} \cdot \text{XO}_2$ и $2\text{MO} \cdot \text{XO}_2$. В этом случае дифференциальное испарение одного оксида по сравнению с другим не будет изменять температуру эвтектики до полного прекращения испарения.

Как уже упоминалось, термopара платина-платина с добавкой 10% родия является стандартным прибором для измерения температур в интервале между 903.905 и 1337.58 К в соответствии с ITS-68. Однако термopары, несомненно, являются весьма полезными и практичными устройствами для измерения температур в значительно более широком диапазоне. Например, использование термopар

28

пар на основе никеля обычно ограничено относительно низкими температурами, но Бэрли и др. разработали ряд новых сплавов (нихросил и нисил), которые могут использоваться при температурах до 1500 К. Предельные температуры для различных платинородиевых термopар составляют от 1900 до 2100 К. Например, максимальная температура для наиболее часто используемой термopары – платина-платина с добавкой 10% родия – составляет, примерно, 2050 К. Наиболее высокая температура допустима для комбинации платина с добавкой 20% родия-платина с добавкой 40% родия, но термоЭДС этой пары очень низка (около 5 мВ при 2100 К). Самая большая термоЭДС достигнута в паре платина-платина с добавкой 30% родия и составляет 24.007 мВ при 1873 К по сравнению с 16.716 мВ для термopары платина-платина с добавкой 10% родия при той же температуре.

Термopары из сплавов иридия и родия использовались для измерений в окислительной атмосфере при температурах до 2400...2500 К. Однако такие тер-

мопары дороги, имеют относительно плохие механические параметры, относительно малую ЭДС (10.995 мВ для пары иридий–иридий с добавкой 60% родия при 2273 К), низкую стабильность и малую долговечность, поэтому для точных измерений температур их оценивают как неудовлетворительные.

Для очень высоких температур (превышающих 3000 К) применяются различные сплавы вольфрама. Наиболее часто используется пара вольфрам с добавкой 3% рения–вольфрам с добавкой 25% рения с термоЭДС, близкой к 40 мВ при предельной температуре 2573 К. Комбинация молибден–тантал обеспечивает предельную температуру порядка 2800 К, а термопара вольфрам–вольфрам с добавкой 50% молибдена работоспособна до 3300 К, но имеет очень малую термо-ЭДС (8.24 мВ при 3273 К). Все эти термопары могут работать только в водороде, в чистых инертных газах или в вакууме.

Возможные источники погрешностей, связанные с использованием термо-пар различных типов, подробно рассмотрены Гильднером и Бернсом.

При очень высоких температурах оптические измерения пирометрами являются наиболее надежным, а часто и единственно возможным, методом. Данный метод применим и при температурах менее 1200 К, но основной областью его использования является измерение температур, превышающих это значение. Таблица выбора, показывающая, в каких случаях и какого типа пирометры следует применять при заданных условиях, приведена в работе Кунца.

29

Преимуществами пирометра являются измерения без физического контакта с объектом и с большой скоростью, недостатками – проблемы, связанные с излучением: образец должен быть или черным телом (коэффициент излучения равен 1), или находиться в тепловом равновесии с черным телом либо должен быть известен коэффициент излучения образца. Необходимо отметить, что коэффициент излучения жидких сплавов может значительно изменяться в зависимости от их состава. Методы компенсации изменений коэффициента излучения или внесения поправок на эффект излучения при пирометрии рассмотрены Руффино. Влияние излучательной способности реальных тел на результаты измерений пирометрами всех типов подробно описано в работе Баттуэлло и Рикольфи.

Пирометрия требует измерения потока излучения, что осуществимо или визуальным сравнением неизвестного потока с потоком от лампы с известными характеристиками (визуальные или субъективные пирометры), или использованием для этой цели физического приемника (фотоэлектрические или объективные пирометры).

С учетом законов излучения, пирометры можно разделить на следующие типы:

1. Спектральные пирометры, работающие в настолько узкой полосе спектра, что эффективная длина волны почти не зависит от температуры. Зная спектральную излучательную способность, можно вычислить истинную температуру. Поскольку измеренная радиация соответствует закону Планка, эти пирометры можно градуировать в одной фиксированной точке.

2. Пирометры тотальной радиации, охватывающие весь эффективный спектральный диапазон, излучаемый образцом, независимо от длины волны. Замеренная радиация подчиняется закону Стефана–Больцмана и истинная температура может быть вычислена по общему коэффициенту излучения образца.

3. Пирометры спектральной полосы, работающие в более широкой полосе спектра. Они имеют сильно зависящую от температуры эффективную длину волны.

Поправки на температуру возможны только численной интеграцией экспериментальной кривой спектрального коэффициента излучения.

4. Двухцветные (цвет или соотношение) пирометры. Это пирометры спектра или спектральной полосы, использующие для определения температуры соотношение замеренной радиации в двух различных полосах спектра. При узких спек-

30

тральных полосах температурные поправки могут быть вычислены по отношению спектральных коэффициентов излучения для двух эффективных длин волн.

Чувствительность цветных пирометров в диапазоне от 1300 до 4000 К, по данным Хеннинга и Мозера, составляет от 2 до 10 К. Если имеется сильное поглощение излучаемой радиации, цветные пирометры превосходят пирометры всех иных типов. Однако предположение о равных коэффициентах излучения для двух различных длин волн очень часто не соответствует действительности.

При оптимальных условиях эксперимента точность, обеспечиваемая стандартным пирометром, равна 0.04 К при 1230 К и 2 К при 3800 К. Очевидно, что достижение такой точности при обычных исследованиях невозможно. Верхний предел измерения пирометров может быть поднят использованием нейтральных фильтров. Финкельштейн и Кандьба описали прецизионный прибор, допускающий измерения при температурах до 10 000 К.

Для сравнения потоков излучения от образца и от лампы вместо человеческого глаза может быть использован физический приемник (датчик). Это повышает быстродействие и точность измерений, а также расширяет их диапазон в направлении более низких температур благодаря чувствительности датчика к инфракрасному излучению. Такой фотоэлектрический пирометр успешно использовал Цезарьян для динамических измерений термофизических параметров при высоких температурах. Его спектральный пирометр позволяет выполнить 1200 измерений температуры образца в секунду. Потоки излучения от образца и от лампы с вольфрамовой лентой за точно определенные интервалы времени попеременно пропускались сквозь интерференционный фильтр в фотоусилитель, и в течение каждого интервала времени сигнал фотоусилителя интегрировался и регистрировался. Другие высокоскоростные пирометры были разработаны Щербиной с соавторами и Кослови, который достиг выполнения до 13 000 измерений температуры в секунду. Хотя скорость этого пирометра и оказалась значительно выше, простота калибровки и эксплуатации делают предпочтительным прибор Цезарьяна.

Для уменьшения погрешностей, зависящих от формы и ширины полосы интерференционных фильтров, Котс предложил формулу, применимую для фильтров всех типов. Прецизионный фотоэлектрический пирометр для осуществления измерений, согласно IPTS-68, при температурах, превышающих точку плавления золота, описали Джонс и Тэппинг. Высокоскоростная пирометрия в экспериментах

31

с импульсным лазерным нагревом с особенно интенсивным испарением описана Охсе и др. При этих условиях пирометрия наиболее удобна для измерения температур до 5000 К. Для более высоких температур рекомендуются спектроскопические методы.

Очень точным спектральным пирометром является разработанный Штурмом и Мюллером прибор, основанный на принципе подсчета фотонов. Он обеспечивает измерения в диапазоне от 1400 до 2200 К с точностью, соответственно, от 0.5 до 1.0 К, согласно требованиям IPTS-68. В большинстве пирометров поток неизвестного

(измеряемого) излучения сопоставляется с потоком излучения лампы и точность измерения зависит от характеристик лампы, причем главным источником погрешностей является смещение ее параметров излучения. В пирометре с подсчетом фотонов поток излучения образца измеряется непосредственно и для калибровки необходимы только одна фиксированная точка (температура плавления золота) и регулируемый, но не калиброванный источник излучения.

Существует также ряд нетрадиционных методов измерения, которые используются, когда применение обычных методов невозможно или погрешности слишком велики. Это использование температурной зависимости уширения линий в излучателе и в поглотителе (верхний предел температуры всего 1300 К). Это и шумовой термометр, основанный на зависимости напряжения шума электрического сопротивления от температуры (практический предел 1800 К). Термометры такого типа успешно применяются при измерениях криогенных температур. Точность измерения составляет 1%, а по данным Эдера, наилучший результат в диапазоне от 300 до 1300 К равен даже ± 0.1 К. Это также акустические или ультразвуковые термометры, использующие зависимость скорости звука от температуры.

Интересный косвенный способ измерения температур предложил Хит. Способ основан на определении кривой нагрева соответствующего термометра за определенное время без необходимости достижения конечной равновесной температуры, которая может быть недопустимой для данного термометра.

32

СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ ТЕРМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

Итак, одним из направлений развития стандартной аппаратуры для термического анализа является разработка приборов с более высоким верхним пределом температур. Серийно выпускаемые приборы DTA имеют сегодня верхний предел измеряемых температур до 1850 К (таким прибором являются и рассмотренный ранее дериватограф), но есть ряд моделей, применимых до температур порядка 2700 К. По мере повышения температуры выбор наилучшего материала для тиглей становится ключевой проблемой, особенно при необходимости изучения химически активных веществ или материалов, содержащих более или менее летучие компоненты. Хотя имеются данные об использовании кварцевых тиглей до температур порядка 1800 К, температура надежной их эксплуатации представляется значительно меньшей (порядка 1500 К). В большинстве случаев при более высоких температурах кварц заменяют огнеупорными оксидами или металлами для высокотемпературных измерений, а то и вовсе отказываются от тиглей.

В частности, разработан ряд способов исследований левитирующих (парящих без опоры) образцов. До начала 90-х гг. наиболее часто использовалась левитация электропроводного (в основном, металлического) образца в неоднородном магнитном поле в сочетании с индукционным нагревом. Этим обеспечивалась возможность исследования твердых и жидких материалов (в том числе с высокой химической активностью) без прямого контакта с материалом тигля. Данный способ был использован, в частности при термодинамических измерениях параметров химически активных веществ. Например, при исследованиях системы ниобий–германий Джордоем и сотрудниками было обнаружено, что при содержании германия в образцах менее 22% тигли обычных приборов DTA, изготовленные из ок-

сидов циркония, тория, алюминия и бериллия, а также из вольфрама, вступают в реакции с исследуемыми образцами. Поэтому был разработан способ, позволяющий определять кривые нагрева левитирующих образцов массой порядка 1 г. Аппарат обеспечивал нагрев до 3300 К со скоростью до 50 К/мин. Испарение образцов было существенно уменьшено использованием давления аргона до 4 бар ($4 \cdot 10^5$ Па). Температура измерялась двухцветным пирометром с контролем по-

33

средством термопары вольфрам с добавкой 3% рения–вольфрам с добавкой 25% рения. Погрешность измерения температуры составляла около 8 К при 2300 К.

Интересен несколько иной способ левитации, предложенный Хеммингером с сотрудниками: образец удерживается в заданном положении ультразвуковым полем. Сходный способ предлагался также Льерке и др. Ли и Фэнг описали акустический левитационный прибор для очень малых (доли миллиметра) образцов.

Еще один подход к левитации твердых и жидких материалов основан на аэродинамическом принципе. Такая левитация осуществлялась в сочетании с различными способами нагрева. Например, Оран и Берге описали аэродинамическую систему левитации для сыпучих образцов с размерами частиц 2–3 мм в сочетании с эллиптической печью лучевого нагрева. Нордин и Эткине сообщили об аэродинамической левитации частиц сопоставимых размеров в струях газа при лазерном нагреве до 2300 К. Оуайда и Бадье создали аэродинамический левитационный аппарат в сочетании с солнечной печью для исследования жидких образцов размерами порядка 4 мм.

Почти во всех приборах для термического анализа, предназначенных для работы при очень высоких температурах, используются, как отмечалось в предыдущем разделе, оптические методы измерений температуры. Уже в 1965 г. Хеетдеркс и др. описали прибор DTA для температур до 3900 К. Образец и инертное вещество, помещенные в соответствующие тигли, нагревались в графитовой трубке. Температура определялась электронным пирометром, который измерял излучение цилиндрических отверстий в образцах. Пирометр также использовался и для контроля температуры в печи. Разность температур измерялась одним фотодиодом, на который поочередно направлялось излучение от образца и от эталонного материала.

Во время исследования иттриево–алюминиевого граната (ИАГ) Каславский и Вехницкий обнаружили ярко выраженное явление увеличения и уменьшения яркости во время плавления. На основе этого эффекта они сконструировали устройство для **оптического дифференциального термического анализа (ODTA)**, поскольку обычный DTA оказался неудовлетворительным вследствие нестабильности ЭДС термопары вольфрам с добавкой 3% рения–вольфрам с добавкой 25% рения. Посредством этого аппарата была получена кривая ΔT по разностям сигналов двух оптических пирометров, один из которых измерял температуру полос-

34

ти черного тела, содержащей образец (а также служил в качестве эталонного), второй же – измерял температуру самого образца.

Высокотемпературный DTA для измерений в диапазоне от 1200 до 2500 К описан в работе Кнотека и др. Его основой являлась высокотемпературная вакуумная печь с использованием в качестве материала для тиглей графита или диоксида циркония. Для определения температур образца и эталона использовались два пирометра. Разработанный дифференциальный усилитель напряжения сглаживал и

выпрямлял выходные сигналы двух пирометров и таким образом форми-ровал сигнал разности проградуированный температурами плавления пяти чистых металлов в диапазоне от 1683 К (кремний) до 2133 К (хром). Точность в указанном диапазоне была равной 4...8 К. В СССР об аналогичных экспериментах с использованием **высокотемпературного оптического DTA** (ODTA) и кварцевых фотодиодов в качестве датчиков температуры упоминал также Кочержинский. Термический анализ молибдена и его сплавов выполнялся в тиглях из диоксида гаф-ния.

Другим направлением развития термических методов исследования является разработка приборов, в которых химические и фазовые изменения в системе при нагреве фиксируются измерением иных – нетепловых и негравиметрических – характеристик образца. Одной из групп таких методов являются акустические. Та-ков, например, **метод термосониметрии** – согласно которому, излучаемый веществом звук измеряется в функции от температуры, изменяемой по заданной программе. Кларк описал прибор, в котором акустический сигнал передавался волноводом к детектору системы, состоящему из пьезоэлектрического кристалла-преобразователя. В функции от температуры измерялась или частота (число цик-лов в секунду), или амплитуда (энергия). Кларк и Гарлик сопоставили измерения DTA и термосонометрические измерения по различным стандартам NBC–ICTA приблизительно до 1300 К. Однако метод должен быть применим и при более вы-соких температурах.

Еще одним акустическим методом является **термоакустометрия** (по терминологии Хейде – термосониметрический анализ), которая основана на влиянии температуры на упругость, а следовательно, и на скорость звука в мате-риале. Лэнвик, например, использовал этот метод для исследования фазового перехода $\alpha \rightarrow \beta$ -кварц.

35

При **термомеханическом анализе** (ТМА) деформация образца измеряет-ся в функции от температуры. Гомозов и др. применили этот метод для определе-ния температуры застывания тугоплавких карбидов, например карбидов урана и ниобия, по температурному коэффициенту ползучести.

Дилатометры являются хорошо известными приборами для научных и промышленных целей. Принцип работы этих приборов основан на определении изменения размеров исследуемых образцов под действием температуры. Розе предложил специальный дилатометр для материалов малой прочности, который был испытан на железном эталоне до температуры 1470 К.

Измерения магнитных свойств в функции от температуры (**термомагни-тометрия**) также часто дают полезную информацию. Многие магнитные пре-вращения, хотя они и происходят при относительно низких температурах, могут быть выявлены только этим методом. Возможность его использования при очень высоких температурах была доказана Мюллером и Гюнтеродтом, которые разра-ботали маятниковые весы для измерений магнитных параметров при температу-рах до 2000 К.

Упрощенный прибор для выявления превращений в твердом состоянии по индукции переменного тока (примерно, до 1500 К) был предложен Валенцуэла и Мюллером. Такое выявление основано на изменениях магнитной проницаемости и/или электрического сопротивления, происходящих в результате различных пре-вращений в твердом состоянии.

Существуют методы **анализа выделяемых газов** (EGA) и **термического анализа выделения** (ETA), которые используются совместно с DTA и TG.

Фазовые превращения могут быть выявлены и всеми способами, согласно которым, термодинамические параметры (ЭДС, давление паров и т. п.) определяются как функция температуры. К этой категории должны быть отнесены все методы высокотемпературных рентгеновских исследований, если они выполняются в динамическом режиме. Последние удастся совместить с методами DTA и TG, что позволяет расширить и уточнить получаемую информацию.

Таким образом, представляют значительный интерес совмещенные методы исследования. Например, уже давно известна высокотемпературная микроскопия, позволяющая визуально наблюдать фазовые превращения, в особенности, процессы плавления и кристаллизации. При умеренных температурах этот способ

36

признан стандартным для определения точки плавления, но он вполне применим при температурах до 2000 К и выше. Возможно совмещение высокотемпературной микроскопии и методов термического анализа. В работе Шульце рассмотрены две возможные комбинации таких установок: необычные микроскопы в сочетании с "классическими" системами нагрева и необычные держатели образцов в сочетании с "классическими" микроскопами. Исследование процессов плавления различных фосфатных систем до 1550 К описано у Каминского и у Бема как пример использования таких методов.

Размещение в одной печи сразу нескольких образцов позволяет значительно ускорить процесс исследования при необходимости проведения большого числа экспериментов.

Все методы, рассмотренные в данном разделе, относятся к группе динамических. Но для наиболее точного установления свойств исследуемых веществ и процессов, протекающих в них при определенной температуре, необходим иной подход к измерению. Так, в разделе, посвященном устройству дериватографа, был кратко рассмотрен квазиизотермический режим работы прибора, при котором становится доступной дополнительная информация об исследуемом веществе. Это так называемый квазистатический метод измерения.

В принципе, все способы, при использовании которых в образцах, содержащих различные вещества, для определения их фазового состава устанавливается равновесие при определенной температуре, могут быть названы статическими (нединамическими) способами. Образцы исследуются или при заданной температуре, что часто создает в ходе эксперимента значительные затруднения (особенно при высоких температурах), или быстро охлаждаются (режим закалки) и затем изучаются при комнатной температуре. Одним из недостатков режима закалки является опасность того, что равновесие не будет "заморожено": часто после или во время закалки происходят превращения, ведущие к образованию дополнительных, а иногда и совершенно новых фаз. Поэтому все методы, позволяющие изучать материал в состоянии равновесия, обеспечивают более достоверные результаты. Рентгеновские методы, а также оптическая и электронная микроскопия относятся к числу наиболее эффективных статических методов. Кроме того, эти методы могут быть дополнены измерениями различных иных па-

37

раметров, например, электрических и магнитных свойств, микротвердости, упругости и т. п.

Существует группа методов представляющих попытку разделения фаз, существующих при определенной температуре, с целью независимого определения их состава. Это высокотемпературные центрифуги для определения интервалов

плавления. Другой подход основан на управляемой кристаллизации расплавленного образца, ведущей к характерной последовательности расположения фаз. Например, Шиндо исследовал систему оксид магния–диоксид титана с использованием так называемого метода медленного охлаждения. Образец в форме стержня подвергался локальному плавлению в своей средней части, и в процессе охлаждения его концы оттягивались в разные стороны при вращении в противоположных направлениях. Различные зоны, формируемые в процессе кристаллизации, анализировались электронным микроскопом.

Изящным способом выявления фаз системы является метод диффузионных пар, при котором исходные материалы взаимно диффундируют при определенной температуре. Полученные образцы могут быть исследованы методами микроанализа или образцы могут быть разрезаны для отдельного анализа частей.

Очень точно границы фаз часто определяются термодинамическими измерениями, особенно в случае определения парциальных молярных характеристик при определенной температуре в функции от состава. Этими характеристиками могут быть парциальные молярные энтальпии по данным калориметрических измерений или парциальные молярные энергии Гиббса по данным измерений ЭДС либо давления паров. В одном из специальных методов ряд образцов уравнивался по градиенту температуры с парами летучего компонента из резервуара. Границы фаз в пределах конкретного интервала температур могли определяться непосредственно по так называемым кривым равновесия (температура образца в зависимости от его состава). Данный метод был экспериментально проверен Комареком и др. Информацию о гомогенных зонах также могут дать интегральные термодинамические параметры, но точность при этом будет значительно меньшей.

Интересный электрохимический метод предложили Веппнер и др. Одна и та же гальваническая ячейка использовалась для изменения концентрации компо-

38

нента кулонометрическим титрованием и определяла термодинамическую активность путем измерения ЭДС. Тем самым, при небольшом числе образцов охватывался широкий диапазон составов.

Тран и др. использовали термогравиметрию в статическом режиме. Были определены фазовые границы при определенных температурах до 1100 К в системах $V_2O_5-VO_2$ и $Na_2SO_4-Na_2S$ методом редукционной термогравиметрии (изменения наклона кривых зависимости потери веса от времени определяли расположение фазовых границ).

Следует отметить и такое направление развития термического анализа, которое связано с многократным повышением точности (прецизионности) измерения термических эффектов. Развитие данного направления привело к созданию нового метода исследования веществ и материалов – дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Метод ДСК позволяет не только получать количественную информацию о величине тепловых эффектов, связанных с химическими и фазовыми переходами в системе, но и с высокой точностью определять зависимость теплоемкости системы от температуры.

Однако наиболее примечательным и широким направлением развития стандартной и нестандартной аппаратуры для термического анализа за последние годы является его все более широкая автоматизация, т. е. применение микрокомпьютеров и микропроцессоров. Например, крайне неудобны при термическом анализе широко распространенные системы прямой регистрации типа самописцев. При современных революционных технологиях сбора и обработки данных такие

нецифровые способы регистрации использовать не рационально. Замена систем прямой регистрации на цифровую систему сбора данных, использующую возможности современной вычислительной техники, избавит исследователя от рутинной работы приведения полученных данных к требуемому виду. Дополнив систему сбора подпрограммами обработки полученных выборок, можно добиться выдачи оптимальной информации и оставить исследователю лишь вопрос формирования выводов о проведенном эксперименте.

Сегодня во многих лабораториях развернуты работы по накоплению информации об экспериментах в соответствующих банках данных, использование которых существенно облегчает работу по получению максимально полной и достоверной экспериментальной информации об интересующем исследователя

веществе.

Возможность компьютерной обработки данных о термических превращениях позволила повысить точность определения температуры начала превращения, значительно облегчила проведение кинетического анализа результатов эксперимента, осуществленного в неизотермических условиях, и увеличила наглядность представления результатов за счет возможности соответствующей обработки экспериментальных результатов, сравнения наложением различных изображений, в том числе взятых из базы данных, и т. п.

Список рекомендуемой литературы

- Уэндлан У. Термические методы анализа. М.: Мир, 1978.
Шестак Я. Теория термического анализа. М.: Мир, 1987.
Зломанов В. П., Новоселова А. В. Р-Т-х-диаграммы состояния систем металл-халькоген. М.: Наука, 1987.
Гесс Г. И. Термохимические исследования. Л.: Изд-во АН СССР, 1958.
Труды Первого совещания по термографии /Под ред. Л. Г. Берга. М.: Наука, 1953.
Аграпович Г. И., Коршунов Ю. Н., Ляликов Ю. С. Справочник по физико-химическим методам анализа веществ. Л.: Судостроение, 1979.

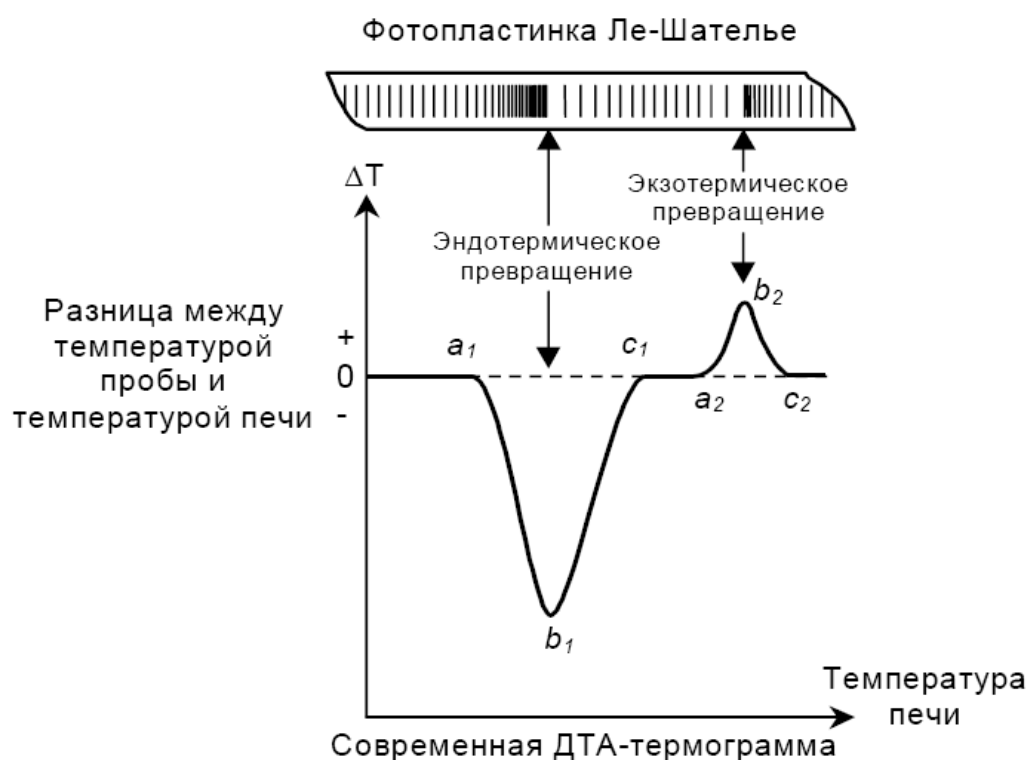


Рис. 1. Метод Ле-Шателье

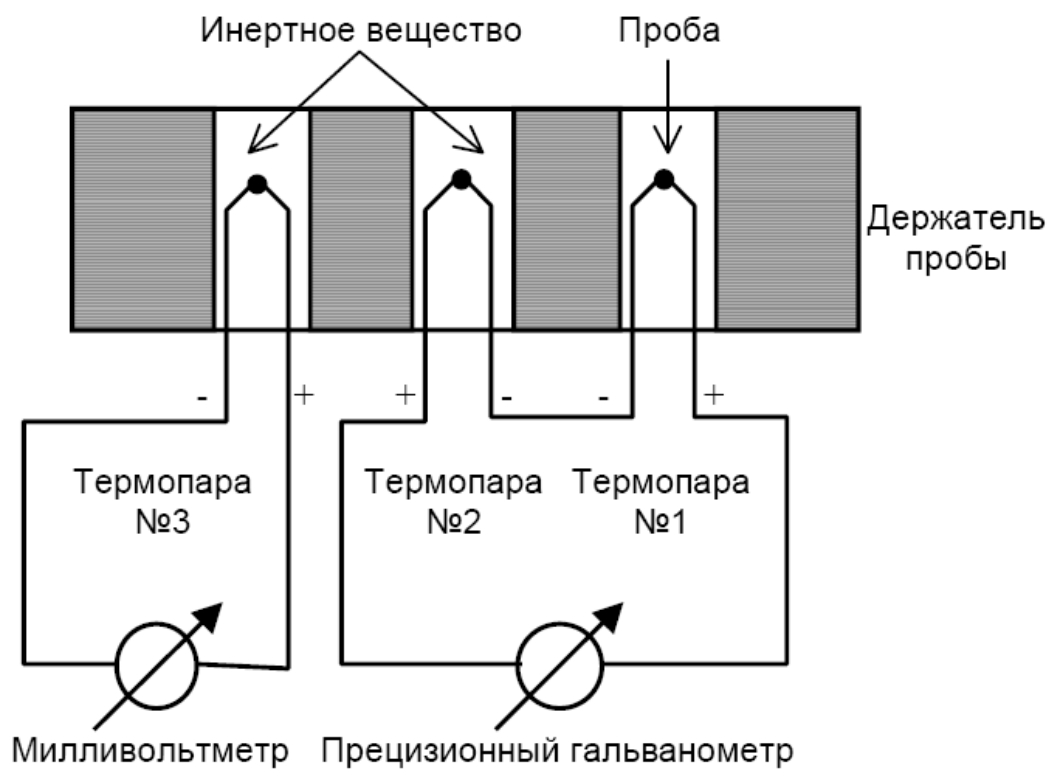


Рис. 2. Дифференциальная схема термического анализа

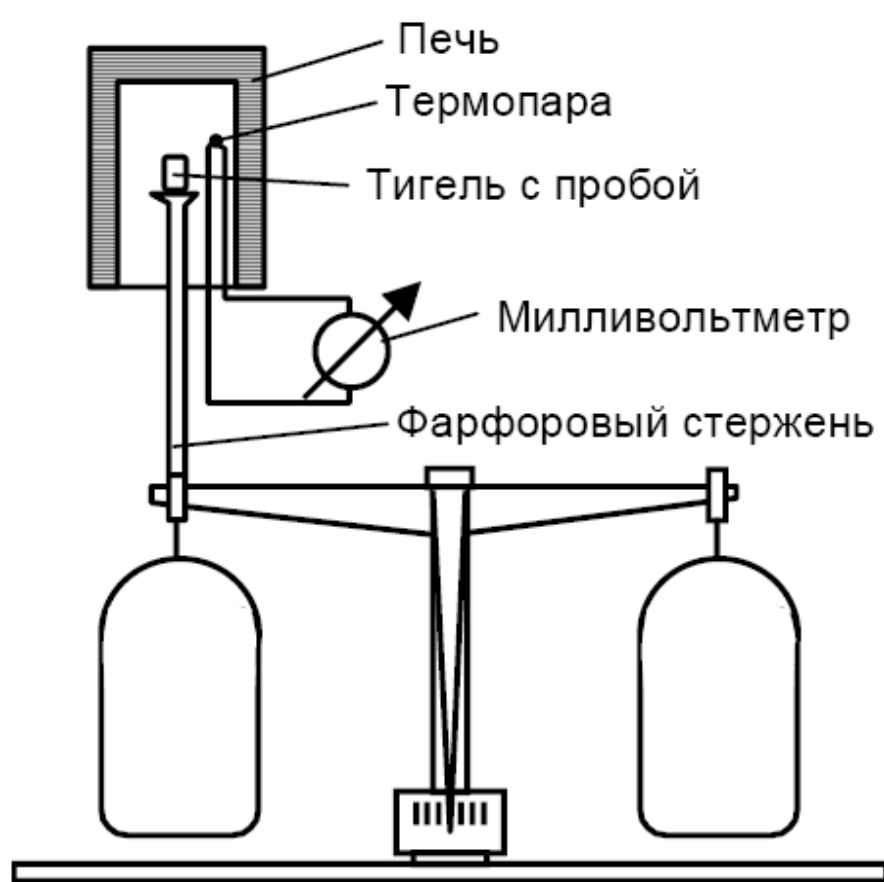


Рис. 3. Термовесы

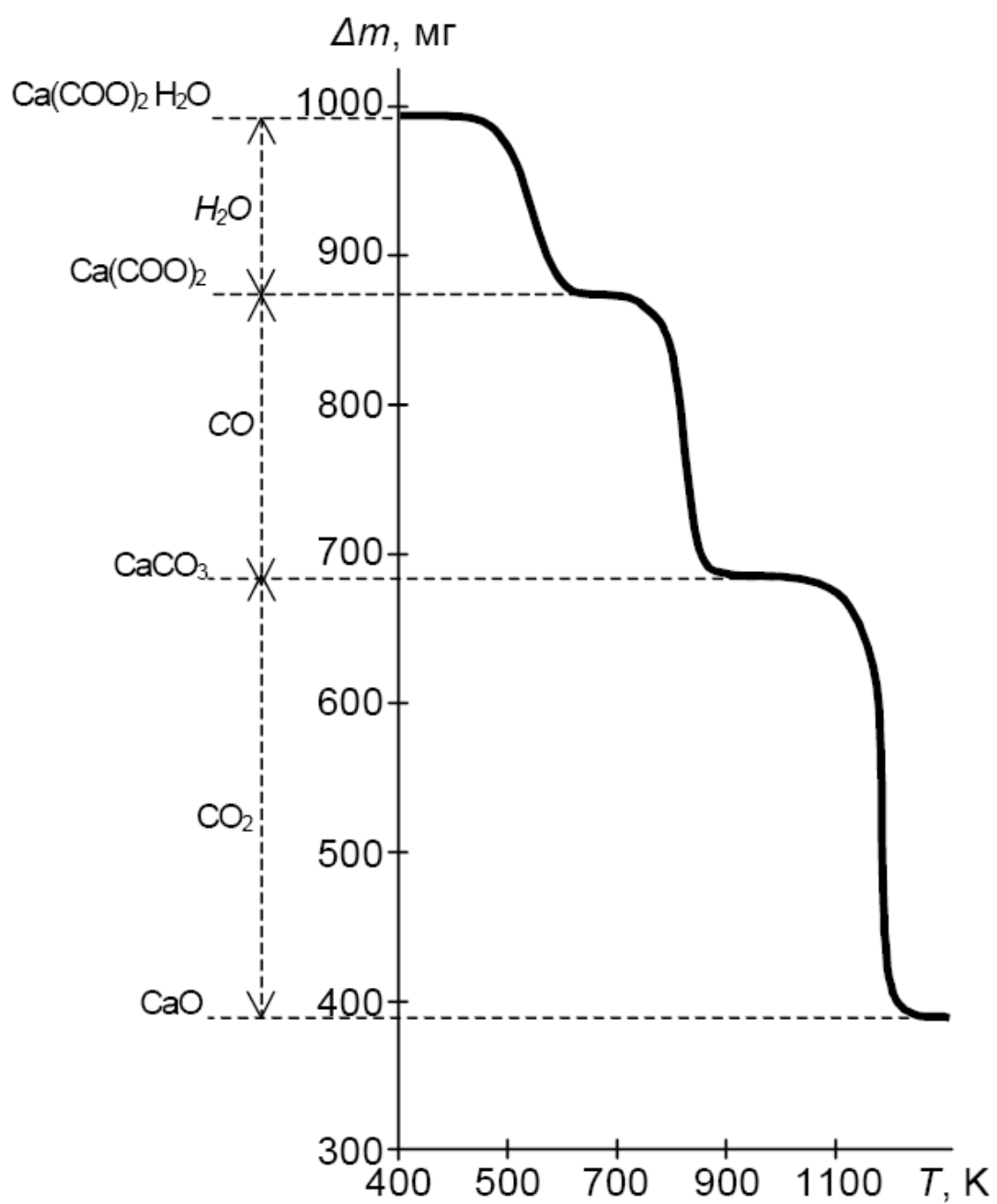


Рис. 4. Термогравиметрическая кривая

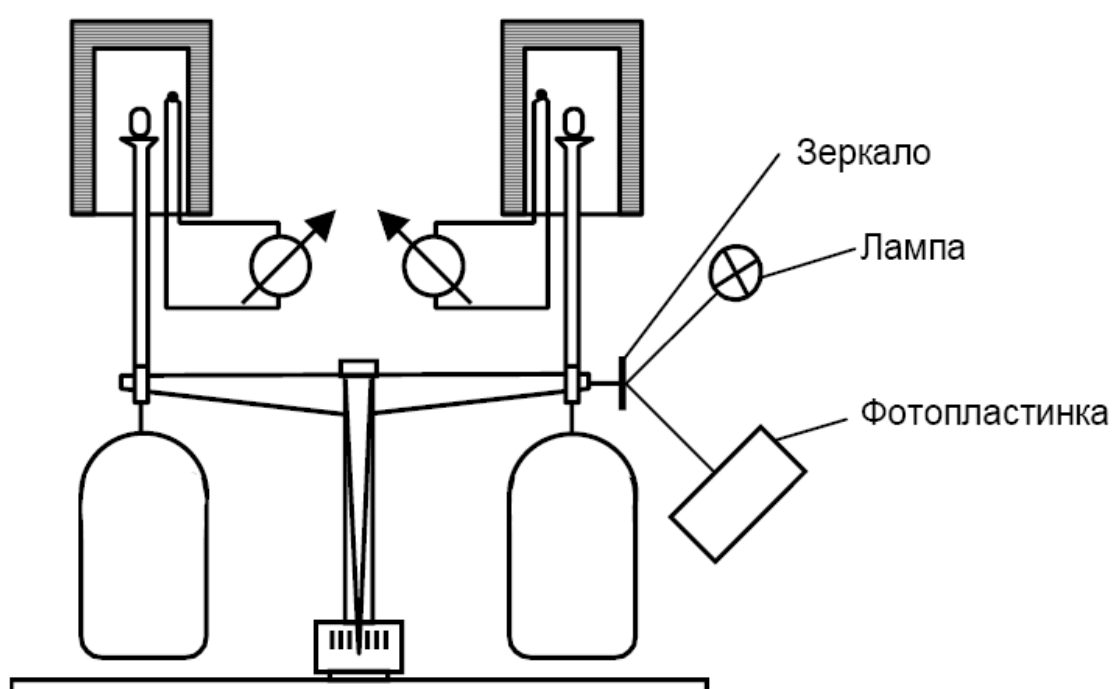
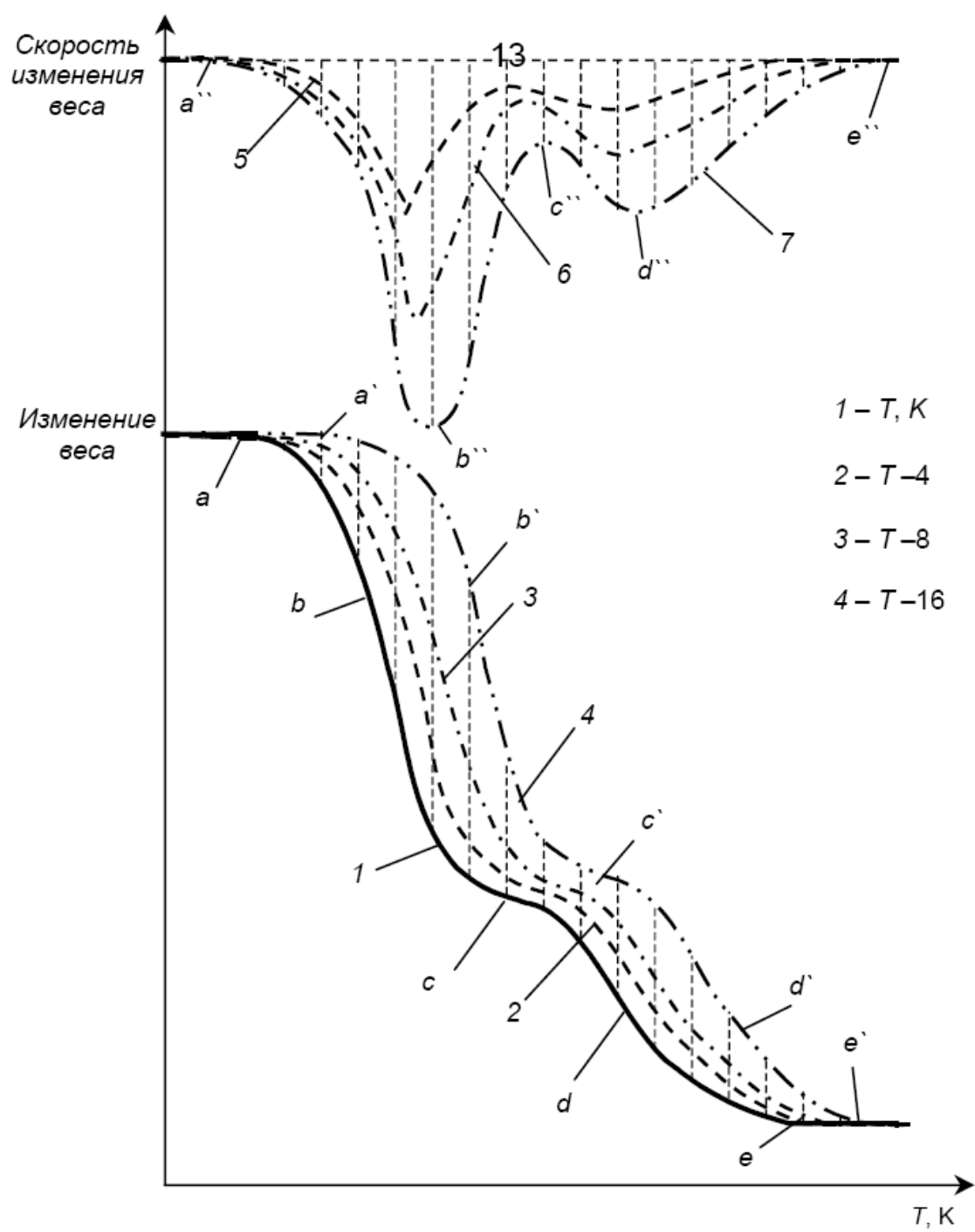


Рис. 5. Дифференциальный метод де Кейзера



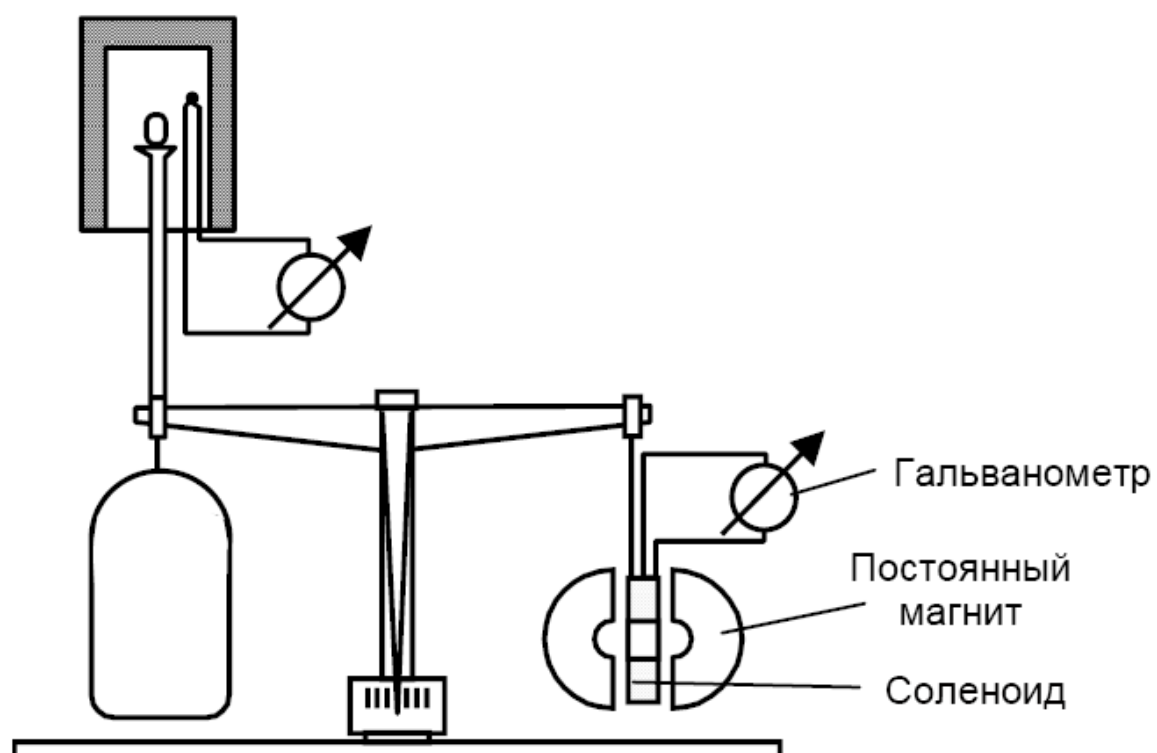


Рис. 7. Деривативная установка Паулика, Паулика и Эрдеи

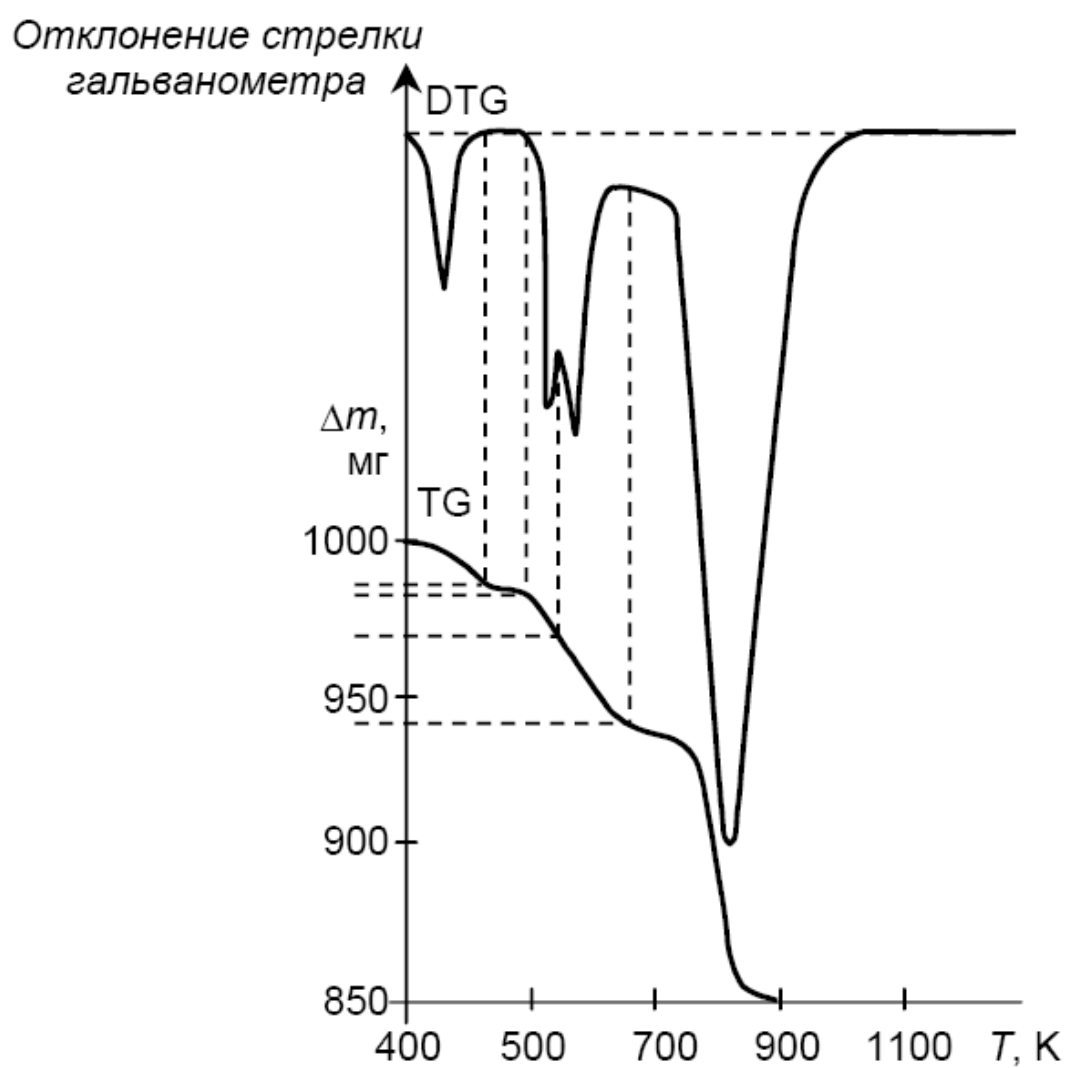


Рис. 8. Результаты проведенных на деривативной установке исследований