

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ТУГОПЛАВКИХ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ И СИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ (ТНСМ)

ЧАСТЬ 1 ХИМИЯ КРЕМНИЯ И ЕГО НЕСИЛИКАТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

(САМОСТОЯТЕЛЬНО)

www.pcrnasm.narod.ru

ЧАСТЬ 2 СИЛИКАТЫ И ДРУГИЕ ТУГОПЛАВКИЕ СОЕДИНЕНИЯ В РАЗЛИЧНЫХ СОСТОЯНИЯХ

ЧАСТЬ 3 УЧЕНИЕ О ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЯХ И ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ

СИЛИКАТНЫХ СИСТЕМ

ЧАСТЬ 4 ПРОЦЕССЫ ПРИ СИНТЕЗЕ СИЛИКАТНЫХ И ДРУГИХ ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ЛИТЕРАТУРА:

1. Горшков В.С., Савельев В.Г., Федоров Н.Ф. Физическая химия силикатов и других

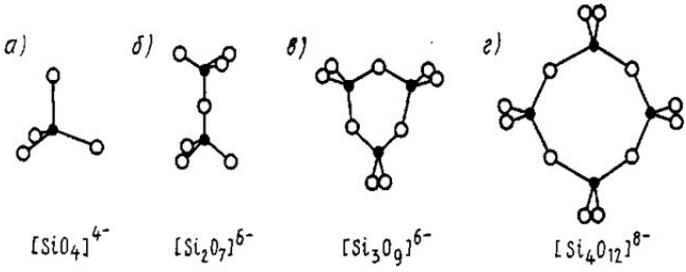
тугоплавких соединений: М., Высшая школа, 1988; 400 С

2. Рабухин А.И., Савельев В.Г. Физическая химия тугоплавких неметаллических и

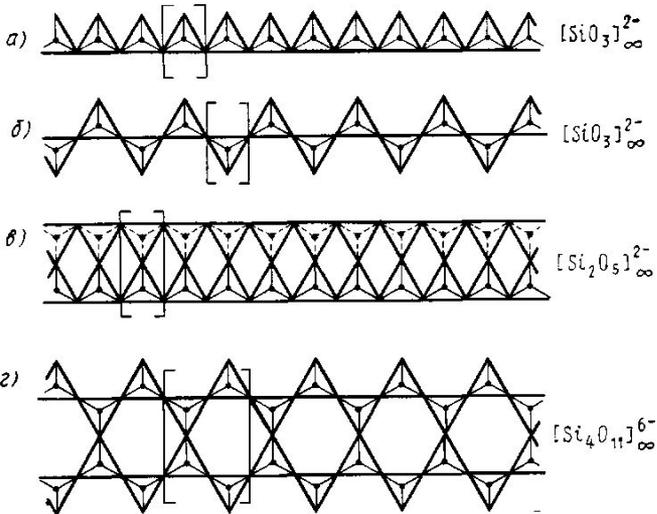
силикатных соединений: Учебник. – М.:ИНФРА- М. 2009.- 304 с

3.

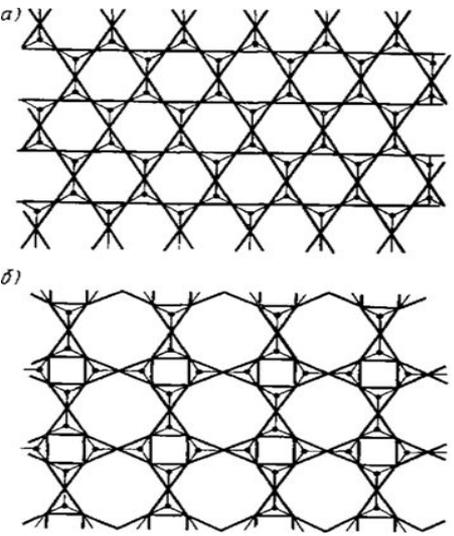
Структура силикатов с группами из тетраэдров $[\text{SiO}_4]^{4-}$ конечных размеров



Структуры с одномерными (бесконечными в одном измерении) цепочками или лентами из тетраэдров $[\text{SiO}_4]^{4-}$ — цепочечные и ленточные структуры



Структуры с двумерными слоями из тетраэдров $[\text{SiO}_4]^{4-}$ — слоистые структуры



Структуры с трехмерным непрерывным каркасом из тетраэдров $[\text{SiO}_4]^{4-}$ — каркасные структуры — кварц, альбит, микроклин, ортоклаз, анортит

**ЧАСТЬ 2 СИЛИКАТЫ И ДРУГИЕ ТУГОПЛАВКИЕ СОЕДИНЕНИЯ
В РАЗЛИЧНЫХ СОСТОЯНИЯХ
ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В СИЛИКАТАХ И ДРУГИХ ТУГОПЛАВКИХ
СОЕДИНЕНИЯХ**

СВЯЗЬ Si—O является ковалентно-ионной с преимущественным преобладанием доли ковалентной связи

Атом кремния в нормальном состоянии имеет электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$, а в возбужденном состоянии $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^3$

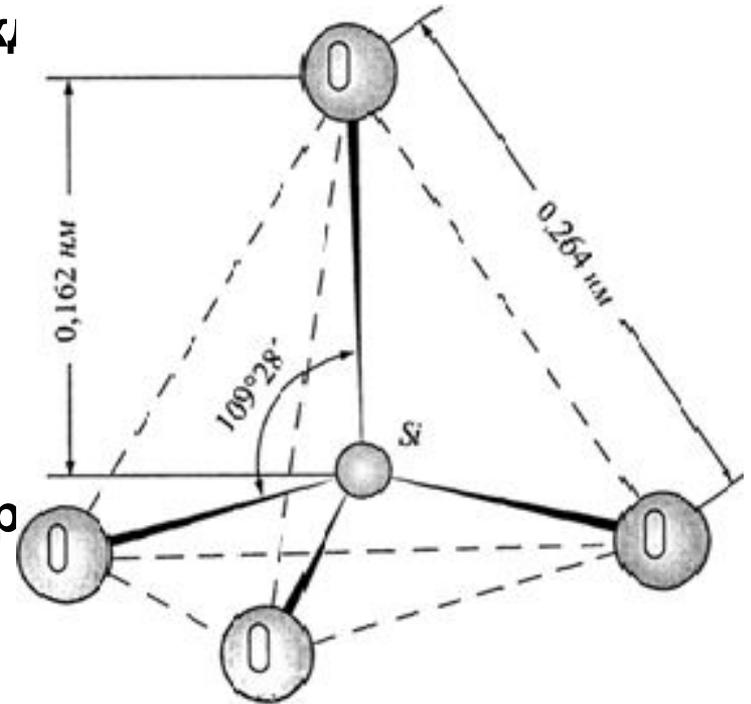
Атом кислорода: $1s^2 2s^2 2p^4$ [

При образовании связей для атома кремния характерна sp^3 -гибридизация этих орбиталей с образованием четырех равноценных гибридных sp^3 -орбиталей, ориентированных в пространстве к четырем тетраэдра под углом $109^\circ 28'$ друг к другу.

В $[SiO_4]^{4-}$ все 4 связи - σ

Si — O обладает высокой прочностью:

энергия связи 374 кДж/моль



Строение

Связь Si – O – Si (силоксановая) угол связи Si—O—Si изменяется в от 120 до 180° за счет сложной sp^n –гибридизации

При sp^3 -гибридизации орбиталей атома кислорода смешиваются одна 2s- и три 2p-орбитали с образованием четырех гибридных sp^3 -орбиталей, направленных тетраэдрически под углом 109 28' по отношению друг к другу. Эти орбитали образуют две σ -связи с двумя атомами кремния

При sp^2 -гибридизации орбиталей атома кислорода смешиваются 2s- и две 2p-орбитали с неспаренными электронами с образованием трех гибридных орбиталей, лежащих в одной плоскости и направленных к вершинам правильного треугольника под углом 120°. Две из этих гибридных орбиталей с неспаренными электронами образуют по одной σ -связи с каждым атомом кремния за счет перекрывания с его sp^3 -орбиталями (угол связи 120°). Третья гибридная орбиталь атома кислорода со спаренными электронами в связи не участвует. Негибридизированная 2p-орбиталь атома кислорода со спаренными электронами участвует в образовании донорно-акцепторной. Таким образом, sp^2 -гибридизация орбиталей атома кислорода обеспечивает образование двух σ -связей и одной π -связи с двумя атомами кремния $\pi_p-\pi_d$ связи за счет перекрывания со свободными d-орбиталями атомов кремния.

При sp -гибридизации атома кислорода образуются две гибридные орбитали под углом 180°, на каждой из которых находится по одному неспаренному электрону. Эти орбитали за счет перекрывания с sp^3 -орбиталями атома кремния образуют две σ -связи с двумя атомами кремния. Две оставшиеся негибридизированные орбитали кислорода с d-орбиталями атомов кремния

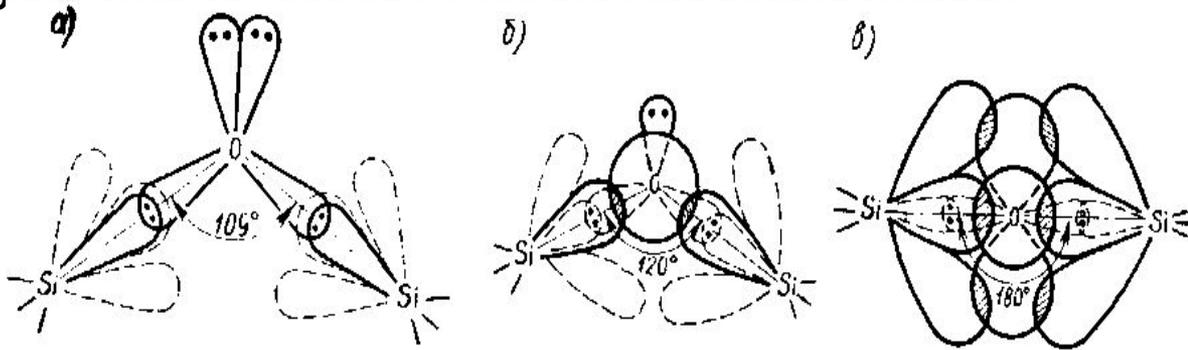
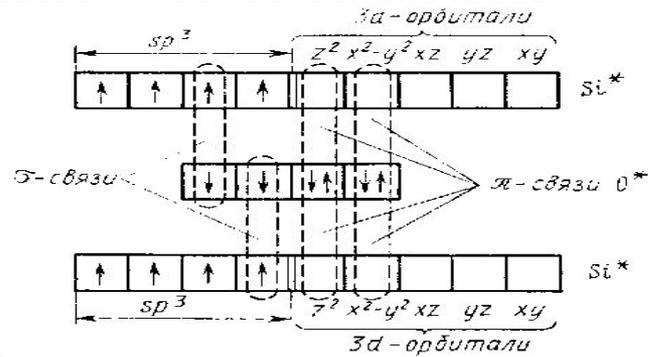


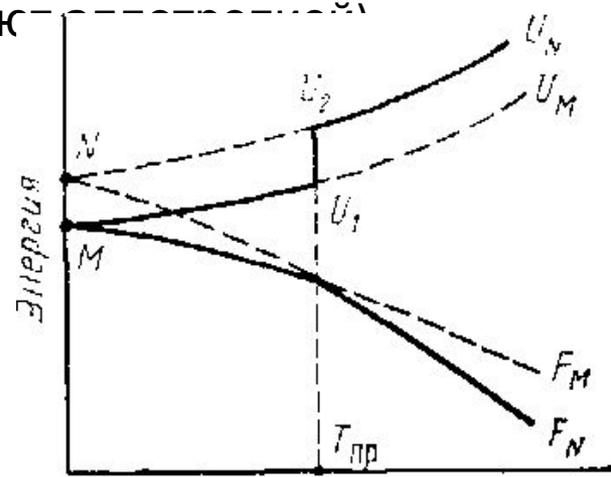
Рис. 2. Образование σ -и π -связей в группировке Si – O – Si с участием спаренных электронов кислорода и свободных d-орбиталей кремния: звездочкой обозначен атом в возбужденном состоянии

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

Силикаты и другие тугоплавкие соединения в кристаллическом состоянии

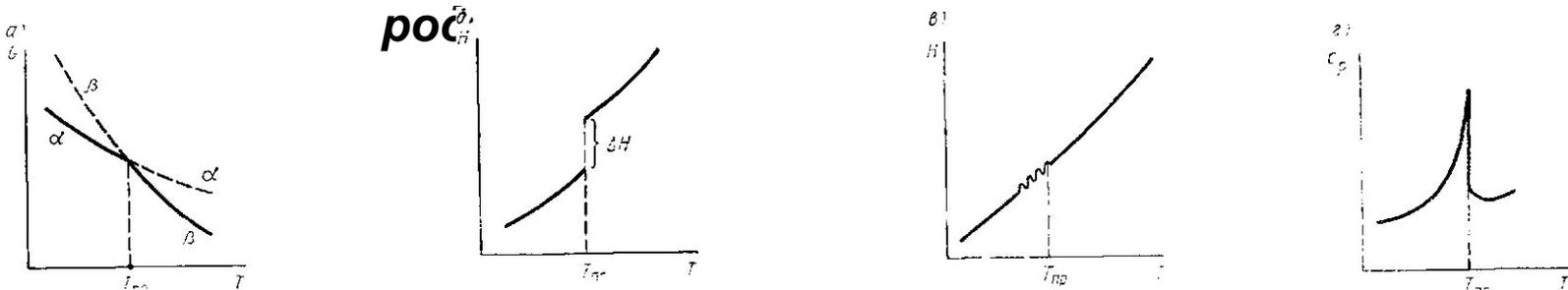


Полиморфизмом называется способность вещества одного и того же состава существовать в зависимости от внешних условий в нескольких кристаллических формах (полиморфных модификациях) с различной структурой (для простых веществ это явление иногда называют **Энергия Гельмгольца** $F=U-TS$



Изменение энергии Гельмгольца F и внутренней энергии U в зависимости от двух полиморфных модификаций M и N

Фазовые переходы первого и второго



Изменение энергии Гиббса G , энтальпии H и теплоемкости c_p в зависимости от температуры при фазовых переходах первого (а, б) и второго (а, в, г) рода ($T_{пр}$ — температура фазового превращения)

Структурная классификация типов полиморфизма

Тип полиморфного превращения	Скорость полиморфного превращения
1. Превращения, связанные с изменениями в первичной координационной сфере: а) деформационные превращения с растяжением) б) реконструктивные превращения (с перестройкой)	Высокая Низкая
2. Превращения, связанные с изменениями во вторичной координационной сфере: а) превращения со смещением б) реконструктивные превращения (с перестройкой)	Высокая Низкая
3. Превращения, связанные с разупорядочением структуры: а) ориентационные превращения б) позиционные превращения	Высокая Низкая
4. Превращения, связанные с изменением типа химической связи	

Энантиотропные и моноктропные полиморфные превращения

Энантиотропные превращения одной модификации вещества в другую имеют место, если обе модификации имеют при данном давлении температурные области стабильного существования, а температура их взаимного превращения $T_{пр}$ лежит ниже температур плавления $T'_{пл}$ и $T''_{пл}$ каждой из модификаций.

Моноктропные превращения происходят, если одна из модификаций не имеет при данном давлении области стабильного существования, а является во всем рассматриваемом диапазоне температур и давлений метастабильной. При этом температура $T_{пр}$ метастабильного перехода одной модификации в другую лежит выше температур плавления каждой из них (равновесной температуры плавления $T'_{пл}$ и неравновесной температуры плавления $T''_{пл}$).

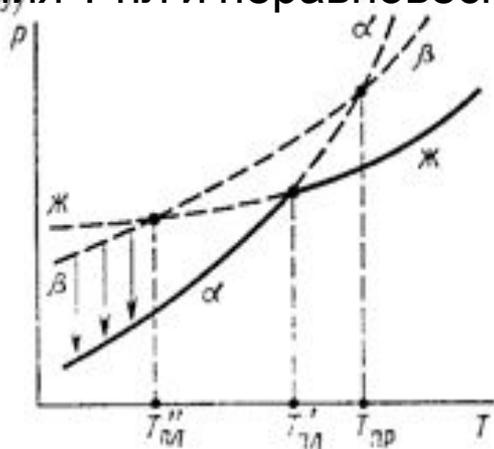
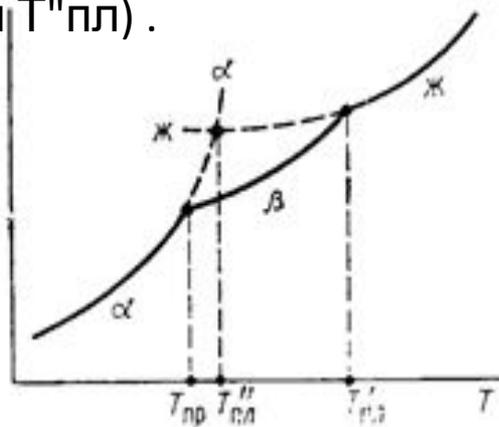


Диаграмма $p-T$ для энантиотропного (а) и моноктропного (б) превращений α - и β -модификаций ($ж$ — жидкая фаза)

Факторы, влияющие на скорость и последовательность полиморфных превращений:

1 Температура

правило ступенчатых переходов Оствальда, согласно которому образование вещества, существующего в нескольких полиморфных модификациях, протекает ступенчато таким образом, что сначала стремится образоваться неустойчивая (или менее устойчивая) форма с большей энергией Гиббса, которая затем при соответствующих условиях превращается в стабильную форму с минимальной энергией Гиббса.

2 Давление. С термодинамической точки зрения влияние давления на полиморфные превращения регулируется уравнением Клаузиуса — Клапейрона:

$dP/dT=Q/T\Delta V$ Если при полиморфном превращении, например, низкотемпературной модификации A_1 с удельным объемом V_1 в высокотемпературную модификацию A_2 с удельным объемом V_2 теплота фазового перехода Q положительна (теплота поглощается), то знак величины dp/dT будет зависеть от знака $\Delta V=V_2-V_1$. При $\Delta V>0$ (высокотемпературная форма имеет больший удельный объем) величина $dP/dT>0$, т. е. увеличение давления будет смещать температуру полиморфного превращения в сторону повышения, при $\Delta V<0$ (высокотемпературная форма имеет меньший удельный объем) величина $dP/dT <0$, т. е. увеличение давления будет облегчать полиморфный переход, приводя к снижению температуры полиморфного превращения.

3. Влияние нетепловых форм энергии

4. Влияние примесных веществ

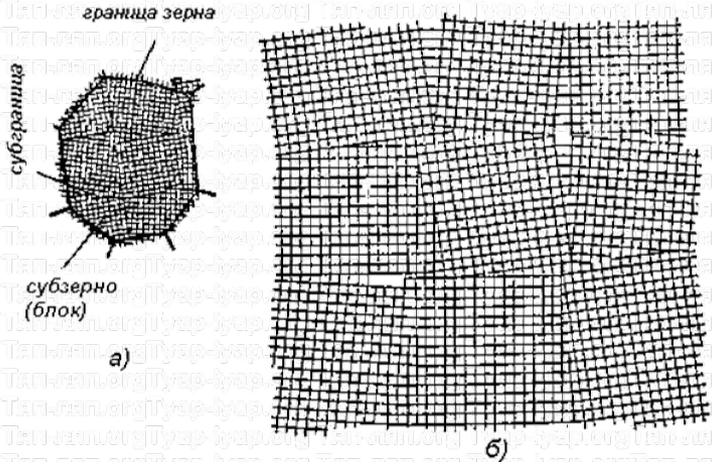
Политипизм: вещество может кристаллизоваться в нескольких модификациях, отличающихся типом упаковки атомов. Политипизм можно назвать условно полиморфизмом в одном направлении, поскольку политипные модификации имеют одинаковые параметры элементарной ячейки по двум кристаллографическим направлениям и разные по третьему направлению, что объясняется различием в способе упаковки атомных слоев в этом направлении

ДЕФЕКТЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ

Классификация дефектов тонкой структуры кристалла (микродефекты)

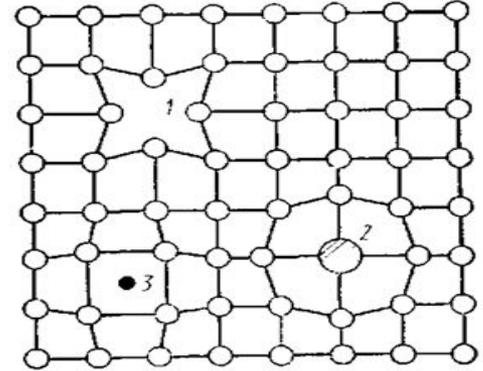


Дефекты грубой структуры (макродефекты). К ним относятся двумерные и поверхностные дефекты (границы зерен, межфазные границы, поверхность кристаллов), а также трехмерные или объемные дефекты (поры, включения другой фазы и т.д.). К двумерным относится *мозаичная структура кристаллов*.



К электронным нульмерным дефектам принадлежат избыточные электроны, дырки и экситоны.

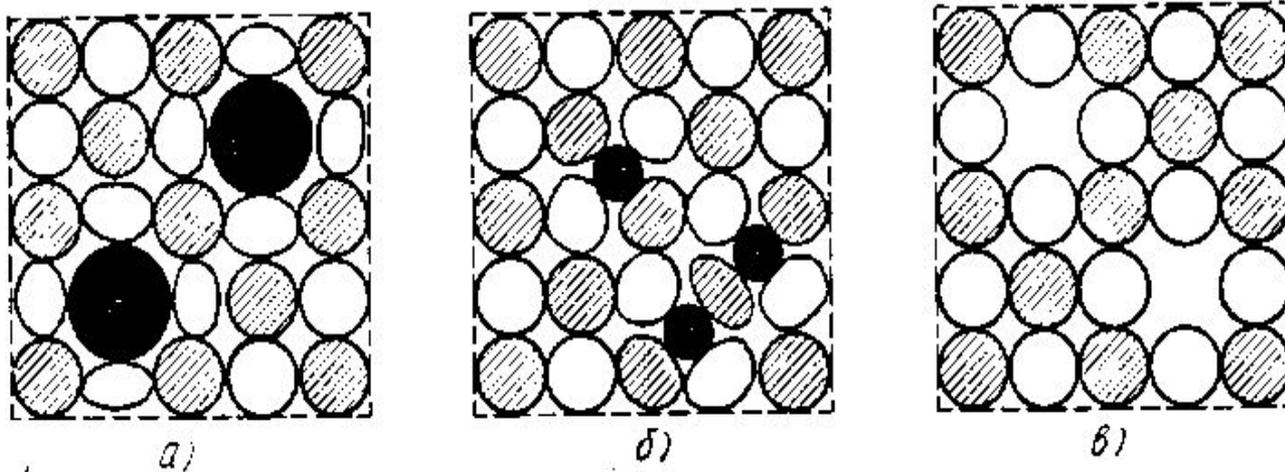
К атомным нульмерным дефектам относятся вакансии (незанятые узлы решетки), примесные атомы, замещающие собственные атомы вещества в их регулярном положении (в узлах решетки), и собственные или примесные атомы, находящиеся (дислоцированные) в иррегулярном положении в междоузлиях решетки (частицы, находящиеся в междоузлиях, иногда называют междоузельными).



1 — вакансия; 2 — примесный атом в узле решетки; 3 — примесный атом в междоузлии

Твердые растворы

Твердыми растворами (или смешанными кристаллами) называют однородные кристаллические фазы переменного состава



*Типы твердых растворов: а— замещения; б—
внедрения; в—вычитания*

Твердые растворы определенной структуры *представляют собой одну кристаллическую фазу*, состав которой в определенных пределах (в так называемой области гомогенности) может изменяться без появления новых фаз.

Твердые растворы замещения

твердыми растворами замещения называются такие растворы, которые образуются в результате статистического замещения атомов или ионов в структуре какого-либо кристаллического вещества (растворители или матрицы) атомами или ионами другого (растворенного) вещества, занимающими в результате этого регулярные узлы кристаллической решетки

оливины — тв. раствор между форстеритом $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ и фаялитом $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ — происходит взаимное замещение катионов Mg^{2+} и Fe^{2+} (замещение типа $\text{Mg}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$), а при образовании твердых растворов между КС1 и КВг имеет место замещение типа $\text{C1}^- \leftrightarrow \text{Bг}^-$.

условия, определяющие возможность образования твердых растворов замещения

1. размеры замещаемого и замещающего атомов или ионов не сильно отличались друг от друга
2. сходство электронного строения взаимодействующих атомов или ионов, определяющее близость типа химической связи и поляризационных свойств замещающих друг друга атомов или ионов
3. необходимость при изоморфных замещениях сохранения *электронейтральности* решетки, поскольку последняя в целом не может быть заряжена.

При этом могут реализоваться два пути подобной компенсации:

1) в кристалле могут растворяться одновременно несколько видов посторонних атомов с разной величиной эффективных зарядов, суммарное действие которых обеспечивает электронейтральность решетки.

2) в решетке кристалла при гетеровалентных замещениях может происходить такое разупорядочение, которое порождает собственные дефекты решетки с эффективным зарядом, противоположным по знаку и равным по абсолютной величине заряду примеси.

Твердые растворы внедрения - такие растворы, которые образуются в результате внедрения атомов или ионов одного вещества в свободные промежутки (междоузлия) кристаллической решетки другого вещества — растворителя.

Условия образования твердых растворов внедрения во многом противоположны условиям образования твердых растворов замещения

1. размер внедряющихся атомов должен соответствовать объему пустот в междоузлиях вещества-растворителя
2. атомы внедряющегося вещества могут заведомо отличаться от атомов основного вещества электронным строением, поляризационными свойствами и типом химической связи
3. условия сохранения электронейтральности решетки обычно достигается за счет образования вакансий, одновременного возникновения твердых растворов замещения или изменения в электронной структуре атомов
4. твердые растворы внедрения в отличие от твердых растворов замещения могут быть только ограниченными

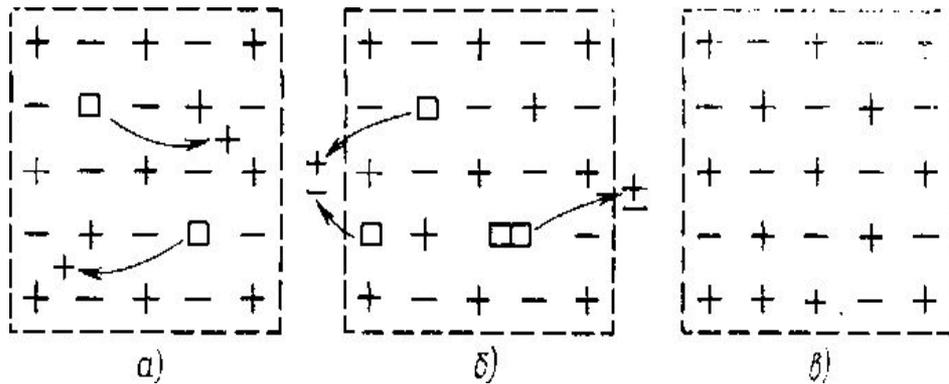
Дефекты нестехиометрии (растворы вычитания).

Область составов, лежащих внутри граничных значений нарушения стехиометрического состава, называется *областью гомогенности* или *областью нестехиометрии*. Постоянный и неизменный химический состав, соответствующий стехиометрической формуле, могут иметь только соединения с молекулярными решетками

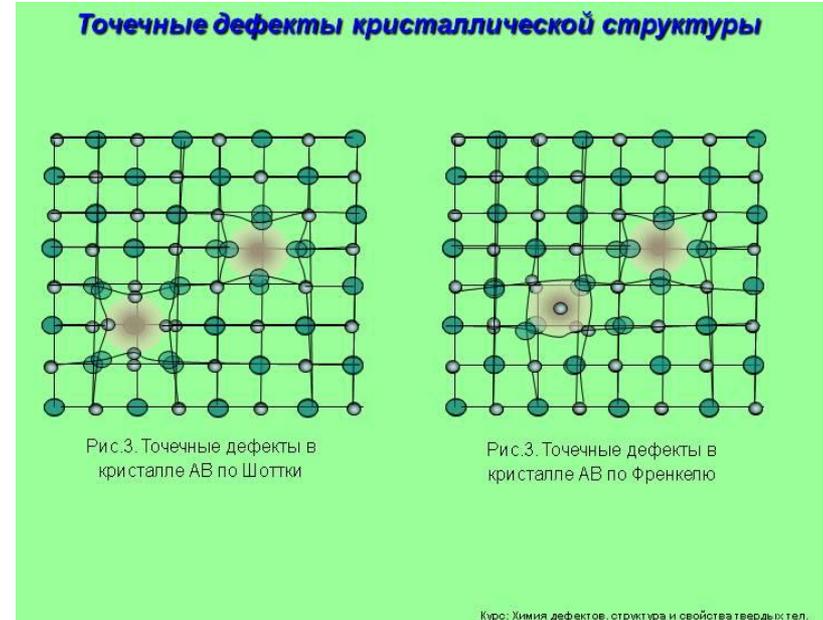
Дефекты по Шоттки и Френкелю

Атом или ион может переместиться из узла решетки, оставляя там вакансию, в междоузлие, удаленное от узла на некоторое расстояние. Такой дефект в виде пары вакансия — междоузельный атом (ион) называется *дефектом по Френкелю*. Если атом (ион) покидает узел решетки, оставляя в нем вакансию, и уходит за пределы решетки на поверхность кристалла, достраивая ее, то в решетке остаются только вакансии. Такой тип дефекта в виде незанятых (вакантных) узлов решетки называется *дефектом по Шоттки*

Энергия образования дефектов по Шоттки при прочих равных условиях меньше, чем дефектов по Френкелю, поскольку размещение атома в междоузлии требует обычно значительных энергетических затрат. В связи с этим дефекты по Шоттки образуются легче, чем дефекты по Френкелю.



Схематическое изображение дефектов по Френкелю (а) и по Шоттки (б) (в — идеальная решетка)



Дислокации относятся к линейным дефектам решетки. По характеру искажений решетки дислокации делятся в чистом виде на **краевые (линейные)** и **винтовые**

Линией дислокации называется та воображаемая линия в кристалле, вдоль которой (в ее малой окрестности) концентрируются максимальные искажения решетки

Краевая дислокация

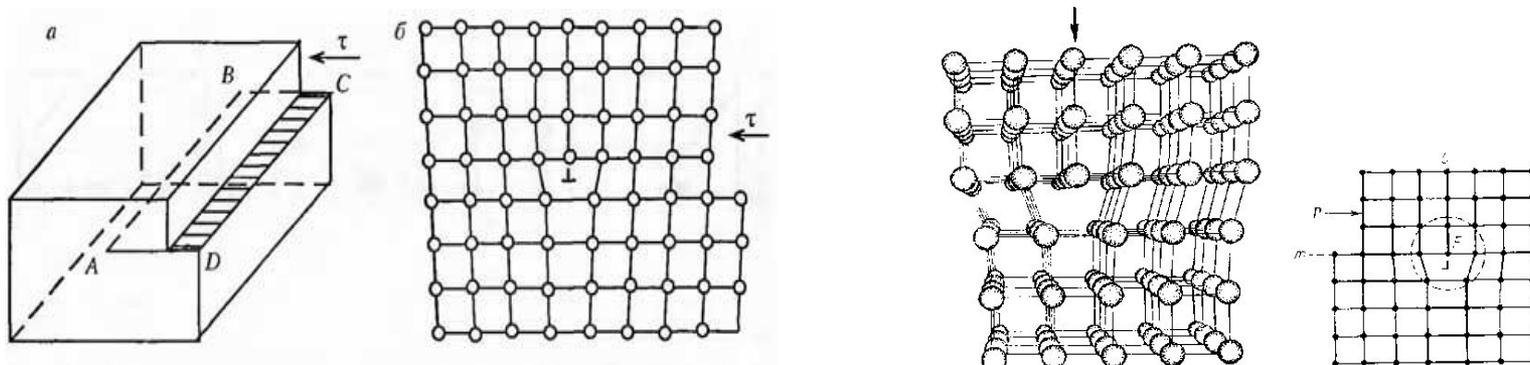
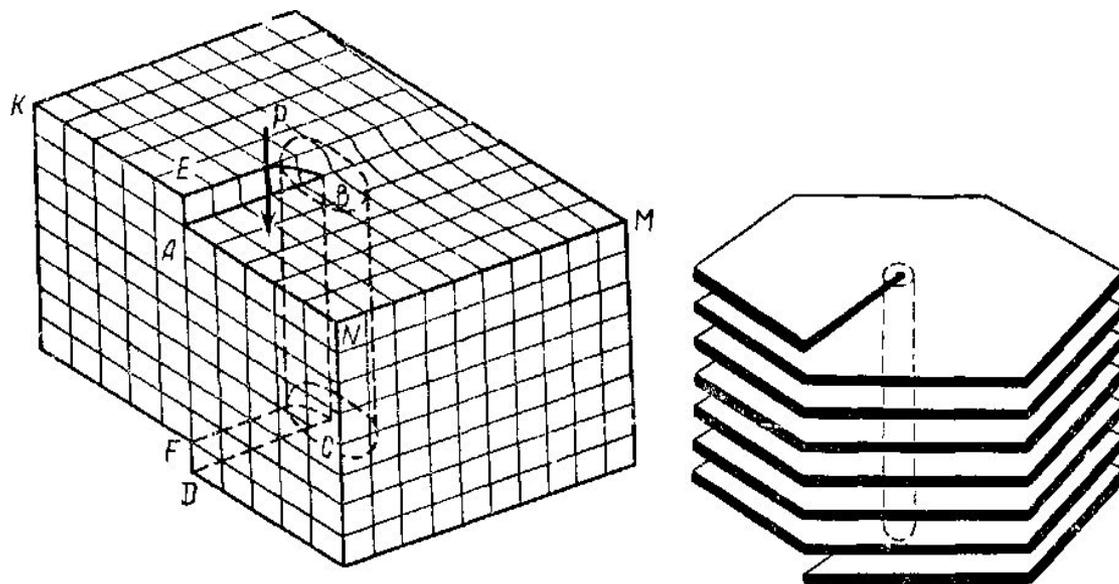
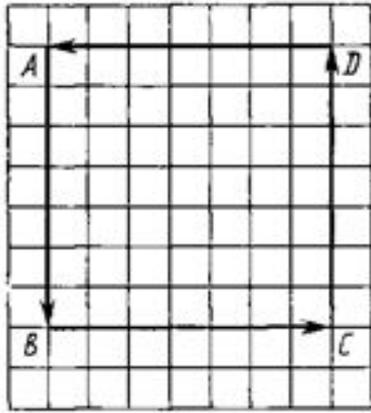


Рис. 2.3. Краевая дислокация AB в кристалле, стрелкой показано направление сдвигового напряжения

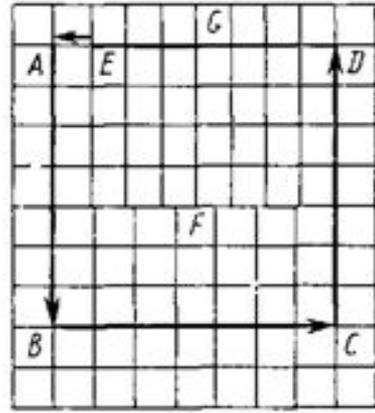
Винтовая дислокация



Вектор Бюргерса

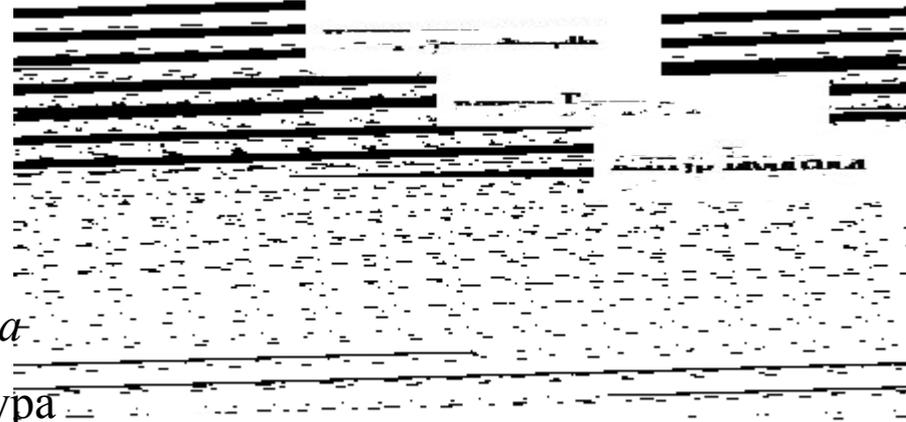


а)



б)

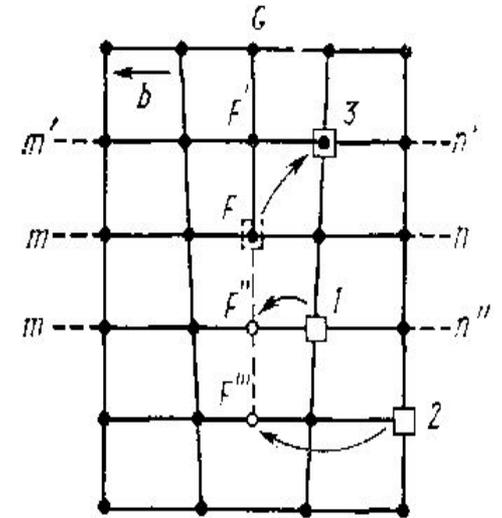
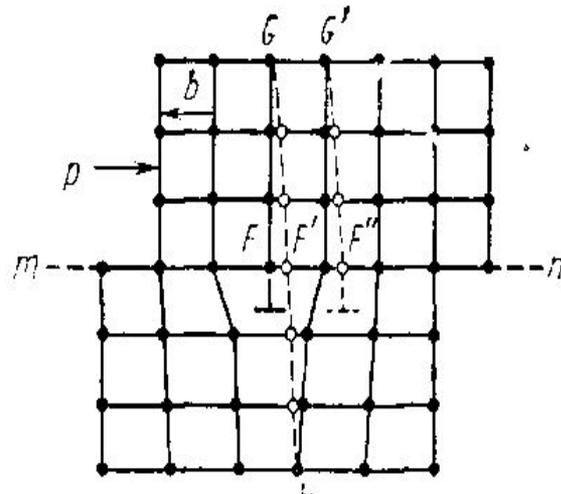
Построение вектора Бюргерса при краевой дислокации: а — идеальная решетка; б — решетка с краевой дислокацией



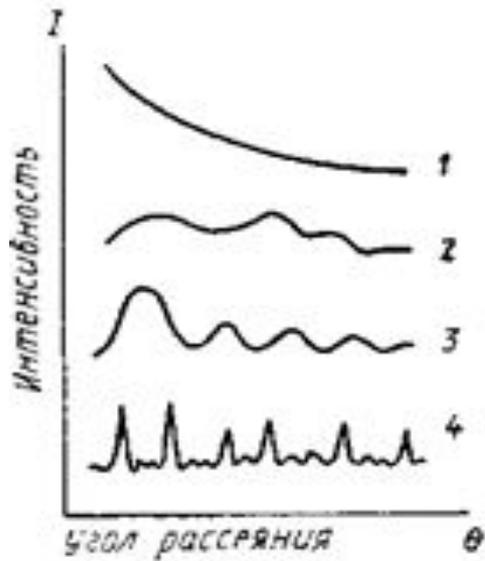
контур ABCDA называется *контуром Бюргерса*

Вектор EA, необходимый для замыкания контура Бюргерса, и является *вектором Бюргерса*

Дислокации могут перемещаться двумя существенно разными способами: *скольжением* (консервативное движение) и *переползанием* (неконсервативное движение).



СТРОЕНИЕ РАСПЛАВОВ СИЛИКАТОВ



Распределение интенсивности рассеяния рентгеновского излучения различными средами: 1 — газом; 2 — жидкостью; 3 — стеклом; 4 — кристалло

В жидкостях при отсутствии дальнего порядка может существовать *ближний порядок*, выражающийся в правильности расположения около каждой частицы частиц ближайшего ее окружения

Гипотеза бездефектной жидкости (Д. Бернал): жидкость имеет структуру, мало отличающуюся от геометрии кристалла, из которого она получена.

Квазикристаллическая гипотеза (И. Френкель): жидкость, особенно вблизи температуры кристаллизации, рассматривается как искаженный кристалл, в котором утрачен дальний порядок, но сохранен ближний и отличающаяся от кристаллов значительно большим числом дефектов. **Гипотеза «роев или сиботаксисов» (Г. Стюарт),** в жидкости существуют агрегаты, называемые сиботаксическими группами, представляющими собой псевдокристаллические образования, строение которых приближается к строению соответствующих кристаллов, выделяющихся из жидкости при кристаллизации. Структуру сиботаксических групп - искаженная структура кристаллов. Они подвижны и разрушаются при движении и создаются вновь. Эти группы разделены областями беспорядочного расположения частиц, однако резких переходов между областями с частично упорядоченным и неупорядоченным

СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ СИЛИКАТОВ И ОКСИДОВ

Вязкость расплавов.

Вязкость характеризует силу внутреннего трения жидкости и определяется *уравнением Ньютона* :

$$F = \eta (u_1 - u_2) / x \cdot S,$$

где F — приложенная сила;

η — коэффициент пропорциональности (вязкость);

u_1 — скорость движения первого слоя;

u_2 — скорость движения второго слоя;

x — расстояние между слоями;

S — поверхность соприкосновения слоев.

Коэффициент вязкости равен $\eta = (F/S) / (du/dx)$,

где du/dx — градиент скорости движения. η

измерность Па·с (СИ).

η — это *динамическая вязкость*, (η / ρ) — *кинематическая вязкость*, $(1 / \eta)$ — *текучесть*,

Влияние температуры на вязкость

уравнение Френкеля

$$\eta = A \cdot \exp(E\eta / RT)$$

где R — универсальная газовая постоянная;

$E\eta$ — энергия активации;

A — постоянная, рассчитываемая теоретически.

Поверхностное натяжение и смачивающая способность силикатных расплавов

Полная поверхностная энергия E_s представляет собой сумму свободной поверхностной энергии σ_s и скрытой теплоты образования поверхности q : $E_s = \sigma_s + q$.

Поверхностным натяжением σ называется сила, действующая на единицу длины тангенциально к поверхности (Дж/м² или Н/м)

Основными параметрами, определяющими поверхностное натяжение расплавов, так же, как и вязкость, являются состав и температура

*Способность к смачиванию характеризуют значением **краевого угла смачивания** или косинуса этого угла*

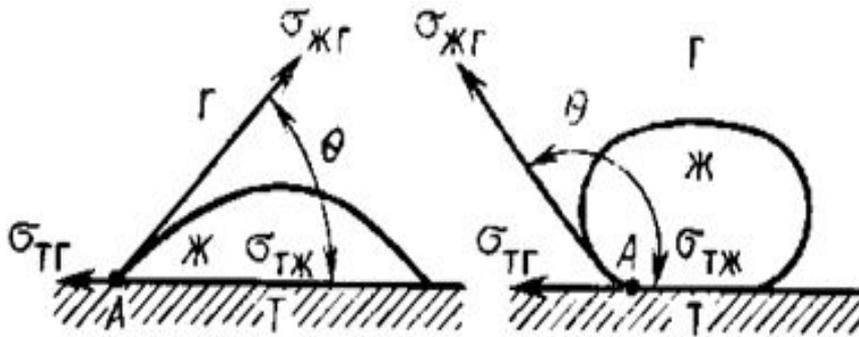


Схема действия сил на границе раздела трех фаз — твердой (т), жидкой (ж) и газообразной (г): а — расплав смачивает поверхность твердой фазы; б — расплав не смачивает поверхность твердой фазы

$$\sigma_{тг} = \sigma_{тж} + \sigma_{жг} \cos \Theta$$

$$\cos \Theta = \frac{\sigma_{тг} - \sigma_{тж}}{\sigma_{жг}}$$

Силикаты и другие соединения в стеклообразном состоянии

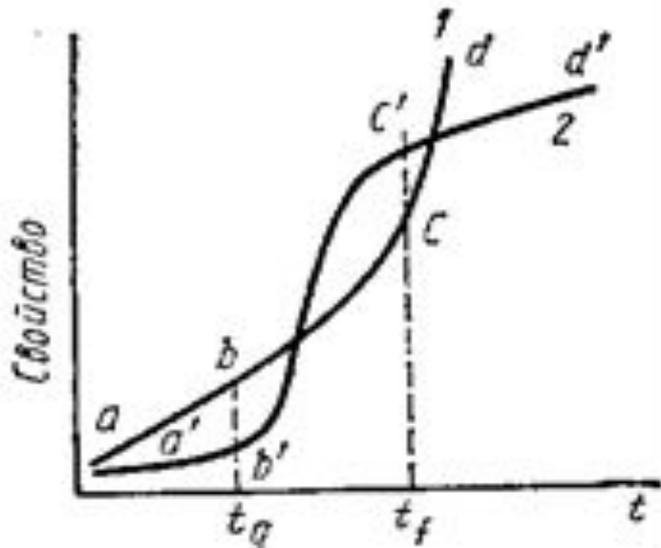
ОСОБЕННОСТИ СТЕКЛООБРАЗНОГО СОСТОЯНИЯ

1) *изотропность* стеклообразных веществ, что означает независимость значений свойств от направления их измерения.

2) *избыточный запасом внутренней энергии по сравнению с внутренней энергией того же вещества в кристаллическом состоянии.*

3) *поведение в процессе перехода из расплавленного в твердое состояние:* расплавы стекол при понижении температур делаются все более и более вязкими и в конце концов становятся механически твердым телом. *Процесс перехода из жидкого состояния в твердое стеклообразное совершается в более или менее широком интервале температур. Сам является обратимым.*

4) *Физико-химические свойства стекол при переходе из расплавленного жидкого в твердое состояние изменяются непрерывно.*



t_g и t_f называемая часто *аномальным интервалом*

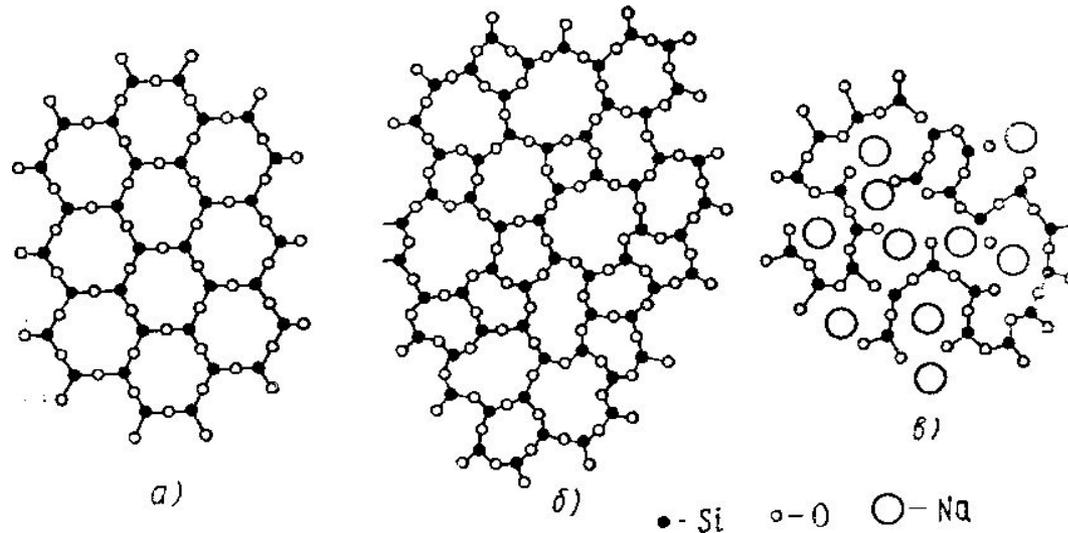
РАН: *стеклом* называются все аморфные тела, получаемые путем переохлаждения расплава, независимо от их химического состава и температурной области затвердевания, и обладающие в результате постепенного увеличения вязкости механическими свойствами твердых тел, причем процесс перехода из жидкого состояния в стеклообразное должен быть обратимым.

ASTM: *стекло* —неорганический продукт плавления, охлажденный до твердого состояния без кристаллизации

Зависимость удельного объема (1) и теплосодержания (2) стекла от температуры

Теория аморфной непрерывной структуры стекла, или структурно-координационная гипотеза Захариасена—Уоррена

Схема структурных решеток: а — кристаллического кремнезема; б — кварцевого стекла; в — натрий-силикатного стекла



Основные же различия между структурой стекла и кристалла :

- 1) в кристалле кремнекислородный каркас построен по определенным законам симметрии, в стекле — беспорядочно;
- 2) в кристалле внекаркасные катионы (Me^+ , Me^{2+}) занимают определенные места в решетке, в совершенном стекле они располагаются статически в межкаркасных полостях, балансируя отрицательные заряды кислорода;
- 3) в кристалле (за исключением кристаллических фаз переменного состава) исходные компоненты находятся между собой в определенных простых количественных соотношениях, в стекле оксиды могут вступать в соединение почти в любых соотношениях.

Кристаллитная гипотеза А. А. Лебедева

структуру стекол можно рассматривать как скопление микроструктурных образований с упорядоченным расположением атомов. Такие микроструктурные образования, или области, получили название *кристаллитов*. Центральная часть кристаллитов характеризуется упорядоченным расположением частиц, близких к такому у кристалла, а периферия является переходом от одной микрообласти к другой. Отличительной особенностью кристаллитов является отсутствие границ раздела фаз.

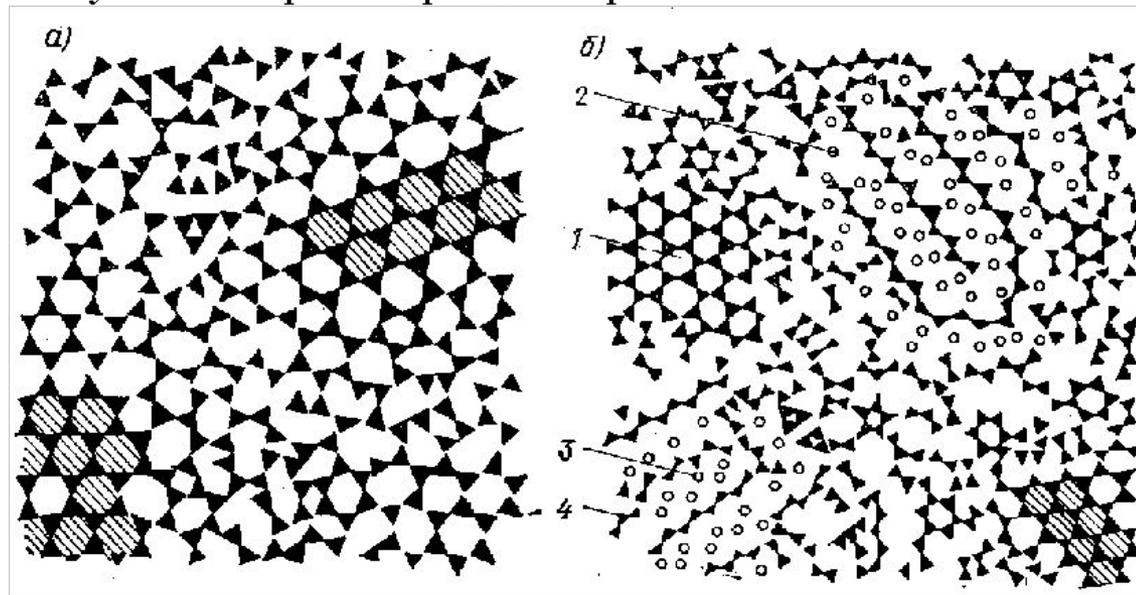


Схема кварцевого (а) и натриево-кремнеземистого (б) стекол по кристаллитной теории Лебедева

Условия стеклообразования (В. Захариассен)

В стеклах, как и в кристаллах, атомы должны быть увязаны в *единую трехмерную сетку*. Она должна быть весьма близка к трехмерной пространственной кристаллической решетке, отличаясь лишь отсутствием строгой периодичности. Это выполняется тогда, когда координационное окружение в первой координационной сфере будет одинаковым в стекле и кристалле, а стало быть, будут одинаковыми и основные структурные элементы. Однако если в кристалле эти структурные элементы расположены так, что создают правильную трехмерную решетку, то в стекле угловые связи настолько искажаются, что периодичность расположения структурных элементов не выдерживается, и сетка становится хаотичной. Энергия такой сетки сравнима с энергией, соответствующей кристаллической решетке.

Для создания такой структуры необходимо, чтобы

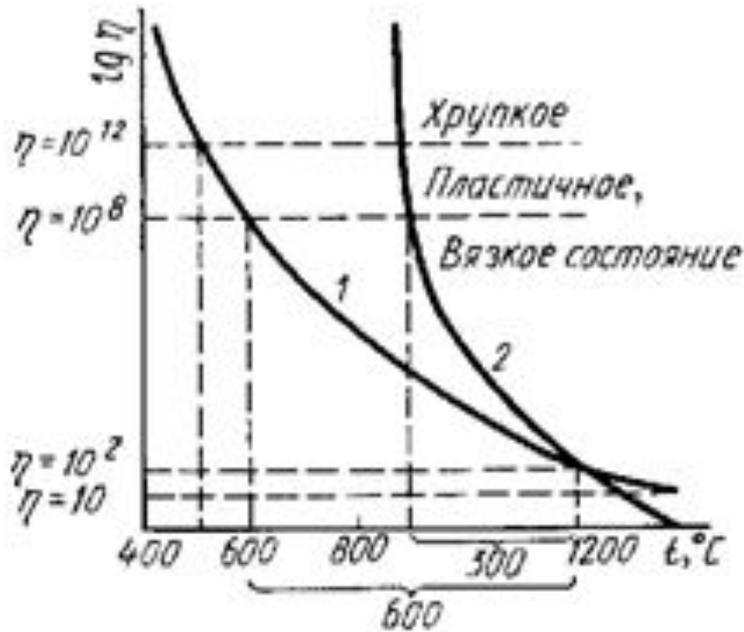
- 1) каждый ион кислорода должен быть связан не более чем с двумя катионами;
- 2) координационное число окруженных ионами кислорода центральных катионов должно быть небольшим, не более 4;
- 3) кислородные многогранники могут связываться друг с другом через общие углы таким образом, что образуются трехмерные пространственные решетки;
- 4) каждый многогранник должен быть связан с другими, по крайней мере, тремя общими углами.

Взаимосвязь некоторых кристаллохимических характеристик оксидов с их способностью к стеклообразованию

ВИД ОКСИДОВ	Катионы	КЧ	Ионный радиус, нм	Напря женность поля, z/r^l	Энергия диссоциац ии оксида, кДж/моль	Единичная сила связи, кДж/моль
Стеклообра- зователи	B^{3+}	3	0,020	75,0	1492	497
	P^{5+}	4	0,034	43,2	1852	465 ... 369
	Si^{4+}	4	0,041	23,8	1776	444
	Ge^{4+}	4	0,053	14,2	1806	452
	As^{5+}	5	0,047	22,6	1462	364 ... 293
Промежуточные	Be^{2+}	4	0,031	20,8	1048	264
	Al^{3+}	6	0,050	12,0	1328... 1684	222 ... 281
	Ti^{4+}	6	0,068	8,7	1823	309
	Zr^{4+}	8	0,080	6,3	2032	256
Модификаторы	Mg^{2+}	6	0,065	4,7	930	155
	Li^+	4	0,060	2,78	603	151
	Ca^{2+}	8	0,099	2,04	1077	134
	Na^+	6	0,095	1,11	503	84
	Ba^{2+}	8	0,135	1,10	1089	138
	K^+	8	0,133	0,57	482	54

СВОЙСТВА СТЕКЛА

Температурная зависимость вязкости



Френкель: $\eta = A \cdot \exp(E\eta/RT)$

Евстропьев: $\lg \eta = C + B/T^2$

Тамман—Фульчер: $\lg \eta = A + B/T_0$

Влияние химического состава на вязкость:

влияние однозарядных катионов на вязкость силикатных стекол выражается рядом $\text{Li}^+ \rightarrow \text{Na}^+ \rightarrow \text{K}^+ \rightarrow \text{Rb}$, т. е. в данном ряду Li^+ наиболее сильно снижает вязкость. Влияние же двухзарядных катионов характеризуется рядом $\text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Ba}^{2+} \rightarrow \text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$.

Силикаты в высокодисперсном состоянии

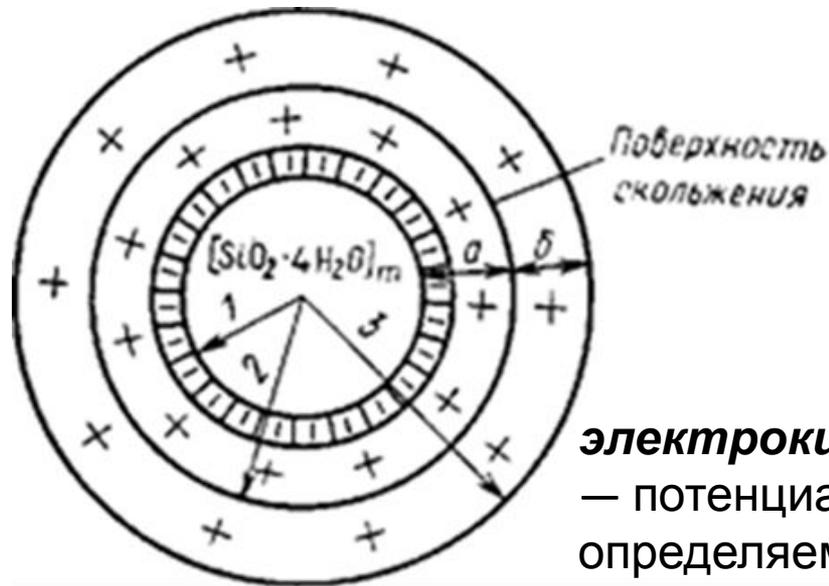


Схема строения мицеллы кремниевой кислоты: (—) - потенциалопределяющие ионы SiO_3^{2-} (+) - противоионы H^+ ; m — число молекул $\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ в ядре; a — адсорбционный слой; b — диффузный слой противоионов; 1 — ядро; 2 — коллоидная частица; 3 — мицелла

электрокинетический потенциал (ξ -потенциал). — потенциал границы скольжения фаз, определяемый как разность потенциалов между адсорбционным слоем жидкости, неподвижно связанным с поверхностью твердой фазы, и всей остальной (подвижной) массой жидкости

Электроосмосом называется перенос жидкости под действием внешнего электрического поля, наблюдаемый как в капиллярно-пористых телах, так и в одиночных капиллярах.

При этом частицы переносятся в электрическом поле с постоянной скоростью, которая тем больше, чем выше разность потенциалов и диэлектрическая проницаемость среды.

Электрофорезом называется перемещение частиц дисперсной фазы в электрическом поле.

Потенциал течения — явление, обратное электроосмосу, представляет собой разность потенциалов между концами одиночного капилляра при протекании через него воды или разбавленного раствора под действием внешнего давления.

Структуры, образующиеся в высокодисперсных системах (П. А. Ребиндер)

коагуляционные (тиксотропно-обратимые) образуются при сцеплении частиц ван-дер-ваальсовыми силами в звенья, цепочки, пространственные сетки, агрегаты.

конденсационно-кристаллизационные (необратимо-разрушающиеся) структуры возникают в результате срастания частиц химическими силами с формированием жесткой структуры. При срастании аморфных частиц образуется структура, называемая конденсационной, кристаллических частиц — кристаллизационной.

Коагуляционные структуры. Достигнув определенного размера, агрегированные частицы образуют коагуля.). При вовлечении дисперсионной среды в пространственную сетку агрегирующихся частиц имеет место гелеобразование, т. е. переход коллоидного раствора из свобододисперсного состояния (золя) в связнодисперсное (гель). В зависимости от природы вещества различают хрупкие (неэластичные) гели и эластичные гели (студни).

Конденсационно-кристаллизационные структуры. Эти структуры, формирующиеся в результате образования прочных химических связей между частицами (конденсационные структуры) либо вследствие срастивания кристаллов в 'процессе возникновения новой фазы (кристаллизационные структуры), не проявляют тиксотропии, пластичности и эластичности, а обладают упруго-хрупкими свойствами.

КРЕМНЕЗЕМ В ВЫСОКОДИСПЕРСНОМ СОСТОЯНИИ

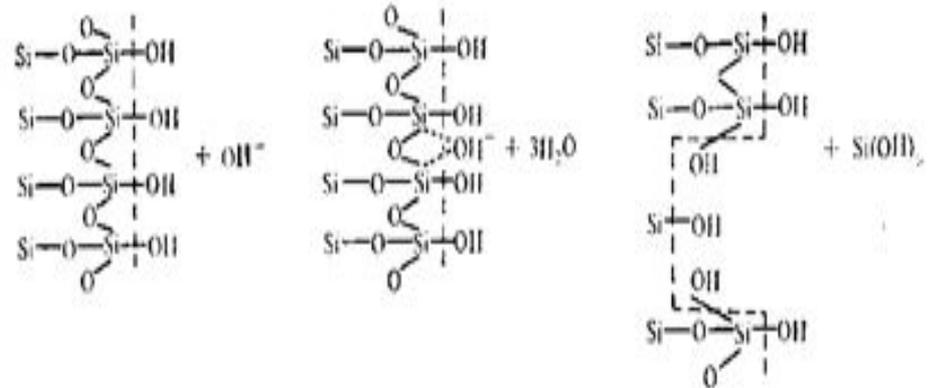
В химии кремнезема принята следующая терминология:

- растворимый кремнезем (или монокремниевая кислота) $\text{Si}(\text{OH})_4$;
- поликремниевая кислота (олигомеры), представляющая собой полимер с относительной молекулярной массой (по SiO_2) до 1000;
- коллоидный кремнезем, имеющий более высокую молекулярную массу, чем поликремниевая кислота, с диаметром частиц более 5 нм;
- золь кремнезема — термин, относимый как к поликремниевым кислотам, так и к коллоидному кремнезему.

Разновидности кремнезема :

- безводный кристаллический кремнезем SiO_2 ;
- гидратированный кристаллический кремнезем $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$;
- безводный аморфный кремнезем, имеющий микропористое анизотропное строение (волокнистого или пластинчатого строения);
- безводный и содержащий воду кремнезем, имеющий изотропное строение (золи, гели, тонкодисперсные порошки);
- аморфное кварцевое стекло.

Растворение и осаждение кремнезема в воде, катализируемое ионами OH^- , протекает по схеме $(\text{SiO}_2)_x + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow (\text{SiO}_2)_{x-1} + \text{Si}(\text{OH})_4$



Процесс полимеризации: конденсация
силанольных групп по схеме
 $\equiv \text{SiOH} + \text{HOSi} \equiv \rightarrow \equiv \text{SiOSi} \equiv + \text{H}_2\text{O}$

ЧАСТЬ 3 УЧЕНИЕ О ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЯХ И ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ СИЛИКАТНЫХ СИСТЕМ

Общие понятия о диаграммах состояния и правило фаз

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

внешние параметры - температура и давление,

внутренние параметры - концентрация, удельный объем или другие удельные величины

изобарно-изотермический потенциал или *энергия Гиббса* для закрытых систем является функцией независимых параметров—температуры T и давления p :

$G = H - TS = U - TS + pV$, где H —энтальпия; U — внутренняя энергия; S —энтропия.

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

Простые или сложные вещества, наименьшее число которых необходимо и достаточно для образования всех возможных фаз данной системы, находящейся в равновесии, называются **независимыми компонентами системы**

Число независимых компонентов K системы определяется по формуле $K = K_0 - n$, где K_0 — общее число соединений, существующих в системе; n — число независимых уравнений, с помощью которых можно связать концентрации веществ, составляющих фазы системы. ПРИМЕР: MgO , SiO_2 , $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ и $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$. В этой системе возможны две независимые реакции: $\text{MgO} + \text{SiO}_2 \leftrightarrow \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ и $2\text{MgO} + \text{SiO}_2 \leftrightarrow 2 \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$. Для данной системы $K_0 = 4$, $n=2$ и число независимых компонентов $K = 4 - 2 = 2$, т. е. система двухкомпонентная. В рассматриваемой системе возможна еще одна реакция: $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{MgO} \leftrightarrow 2 \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$, но она зависима от $C(\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2)$

Равновесным называется такое состояние системы, которое характеризуется при постоянных внешних условиях неизменностью во времени термодинамических параметров и отсутствием в системе потоков вещества и теплоты. Оно обладает минимальной энергией Гиббса G . Для равновесных систем $dG = 0$ и $d^2G > 0$. Признаком равновесного состояния является неизменность в системе с течением времени числа и природы существующих фаз.

Термодинамическими степенями свободы (f) называются независимые параметры системы находящейся в равновесии, изменение которых в определенных пределах не вызывает нарушения фазового равновесия, т. е. не приводит к изменению природы и числа существующих фаз.

ПРАВИЛО ФАЗ ГИББСА $f=K+m-P$, т. е.

число степеней свободы (f) равновесной системы равно числу независимых компонентов (K) плюс число внешних параметров (m), влияющих на состояние системы, минус число фаз в системе (P).

Диаграмма состояния представляет собой графическое изображение всех возможных в данной системе равновесных состояний, соответствующих данному соотношению ее параметров.

СТРОЕНИЕ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ $f = K+2-P=3-P$

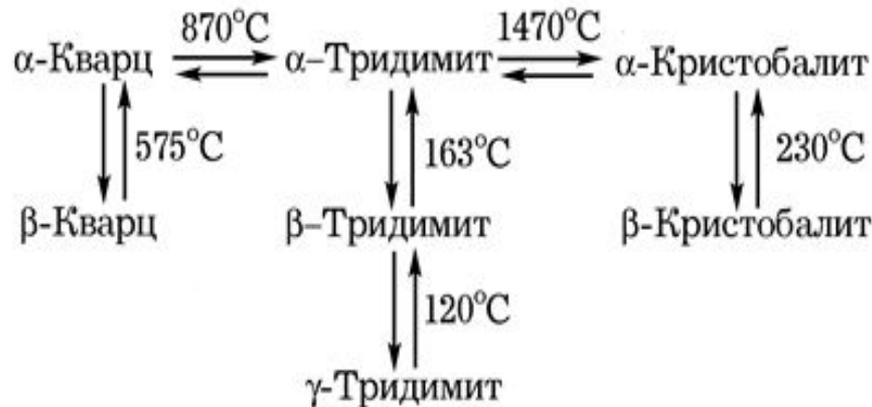
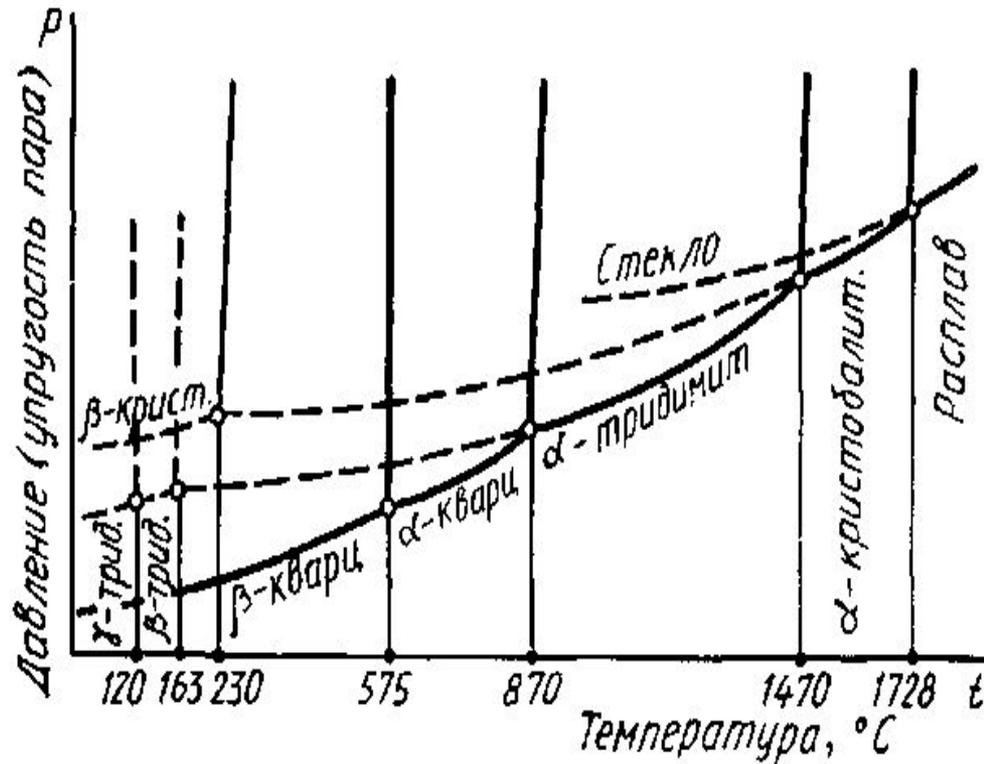
Угол наклона линий упругости пара BE и CF к оси температур зависит от характера изменения удельного объема и, следовательно, плотности при фазовых превращениях. Тангенс угла наклона этих линий к оси температур равен dp/dT . В соответствии с уравнением Клаузиуса—

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

если высокотемпературная фаза имеет меньший удельный объем, то с повышением давления температура фазового перехода падает, т. е. увеличение давления ускоряет фазовое превращение (угол наклона соответствующей линии упругости пара тупой), и на оборот.



СИСТЕМА SiO_2

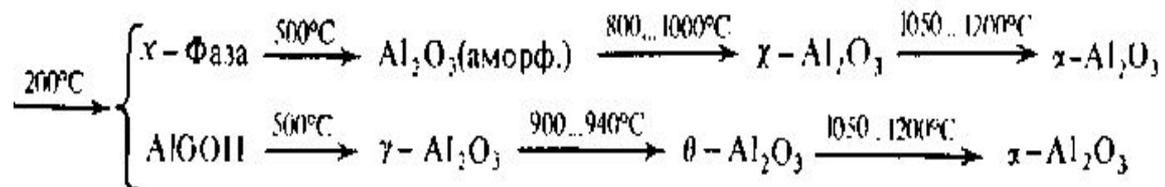


характерные для системы SiO_2 отклонения:

1. фазовые превращения между главными модификациями происходят очень медленно, при достаточно быстром нагревании более низкотемпературные, чем α -кристобалит, формы SiO_2 (кварц, тридимит) могут непосредственно перейти в расплав, минуя фазу кристобалита..
2. Расплав SiO_2 очень легко переохлаждается, образуя кремнеземистое (кварцевое) стекло, которое при температуре $<1000^{\circ}\text{C}$ практически не способно кристаллизироваться и может находиться в метастабильном состоянии неопределенно долгое время..
3. Из кварца при нагревании или из кварцевого стекла при охлаждении в качестве первичной фазы в широком интервале температур стремится выделиться кристобалит.

СИСТЕМА Al_2O_3

разновидности глинозема, например δ -, η -, θ -, χ -, ρ Al_2O_3 , были обнаружены при изучении процесса дегидратации гидроксидов алюминия — гидраргиллита $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ или $Al(OH)_3$, бемита и диаспора $Al_2O_3 \cdot H_2O$ или $AlOOH$. Их следует рассматривать как неустойчивые промежуточные образования, возникающие при переходе гидратов в безводный Al_2O_3



α - Al_2O_3 , встречающийся в природе в виде минерала **корунда**

γ - Al_2O_3 -**технический глинозем**

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

СИСТЕМА MgO

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

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

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

Спеченный MgO как керамический материал обладает достаточно хорошей прочностью, высокими огнеупорностью и щелочестойкостью.

ДВУХКОМПОНЕНТНЫЕ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ

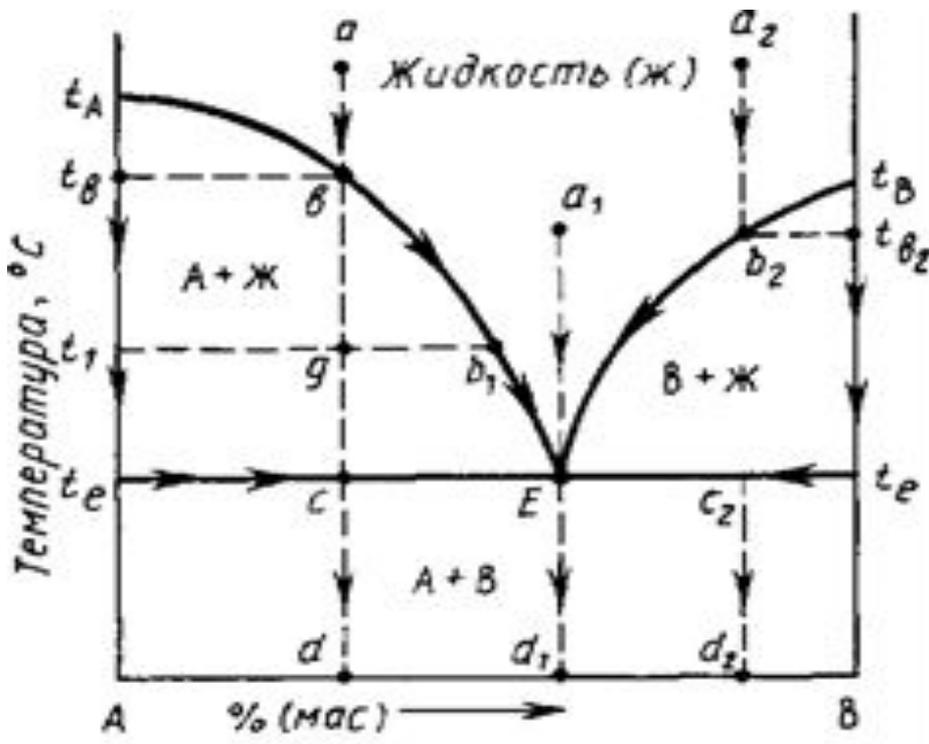
правило фаз Гиббса $f=K+1—P=2+1-P=3-P$

Координатные оси. Двухкомпонентные диаграммы состояния строятся в координатах температура (ось ординат) — концентрация (содержание) компонентов (ось абсцисс). Под концентрацией в системах без твердых растворов понимается исключительно концентрация твердой фазы (кристаллов А, В) в расплаве. Если жидкая фаза отсутствует (ниже температуры ликвидуса), то концентрация, как переменный параметр отсутствует и нужно говорить просто о составе смеси двух кристаллов. Не нужно путать два понятия «концентрация» и «состав»

Вертикали составов. Вертикалью состава называется перпендикуляр, опущенный из любой точки диаграммы на ось концентраций или восстановленный к ней из какой либо точки этой оси (например, вертикали ab , $d—A_2B_2$, a_1b_1). Всем точкам этого перпендикуляра соответствует один и тот же состав с одинаковым содержанием компонентов. **Изотермами** на двухкомпонентных диаграммах состояния являются прямые, проведенные параллельно оси концентраций..

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

Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с эвтектикой без химических соединений и твердых растворов



Кривые $t_A E$ и $t_B E$, которые называются **кривыми ликвидуса**. Точки кривых ликвидуса показывают:

1. состав жидкой фазы, насыщенной при соответствующей температуре (температуре ликвидуса) по отношению к одной твердой кристаллической фазе, т. е. существующей с ней в равновесии

2. Точки кривых ликвидуса показывают также температуру начала кристаллизации расплава при его охлаждении или температуру конца плавления твердого вещества при его нагревании.

3. Поскольку в точках ликвидуса в равновесии находятся две фазы – один вид кристаллов и насыщенная жидкость, то система в них будет **моновариантной**

Закон Рауля- Вант-Гоффа: при прибавлении до определенной концентрации к любому веществу другого вещества, не образующим с первым твердого раствора, во всех случаях наблюдается понижение температуры плавления при нагревании смеси, или понижение температуры кристаллизации расплава при охлаждении.

Эвтектика

Ветви кривых ликвидуса пересекаются в точках, называемых точками *эвтектики*, а составы, соответствующие этим точкам, называются эвтектическими. *Эвтектический состав* строго постоянен для каждой данной частной двухкомпонентной и расположен между точками составов соединений, образующих эту частную систему. Плавление или кристаллизация *любого состава* таких систем происходит (начинается и заканчивается) при одной и той же строго постоянной и наинизшей (по сравнению со всеми другими составами этой частной системы) температуре, называемой эвтектической температурой (в данном случае, температура t_e).

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

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

Любая смесь кристаллов А и В начинает плавиться при эвтектической температуре, а заканчивает плавление при своей индивидуальной, которая определяется конкретным составом смеси.

ПРАВИЛО РЫЧАГА И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННЫХ РАСЧЕТОВ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

ФОРМУЛИРОВКА ПРАВИЛА РЫЧАГА

если одна фаза при изменении параметров системы разлагается на две другие фазы, то количественное соотношение образующихся фаз будет обратно пропорциональным длинам отрезков от точки состава исходной фазы до точек составов образующихся фаз.



$$\frac{\text{содержание фазы } k}{\text{содержание фазы } n} = \frac{\text{длина отрезка } Mn}{\text{длина отрезка } Mk}$$

Поскольку $Mk + Mn = kn$, количественное содержание фаз, выраженное в процентах, можно найти из следующих выражений:

$$\text{содержание } k = \frac{Mn}{kn} 100\%; \quad \text{содержание } n = \frac{Mk}{kn} 100\%;$$

где Mn , Mk и kn — длины соответствующих отрезков, мм или см.

Применение правила рычага в двухкомпонентных системах

$$\text{содержание жидкой фазы } n = \frac{Mk}{nk} 100\%;$$

$$\text{содержание кристаллов } AB = \frac{Mn}{nk} 100\%;$$

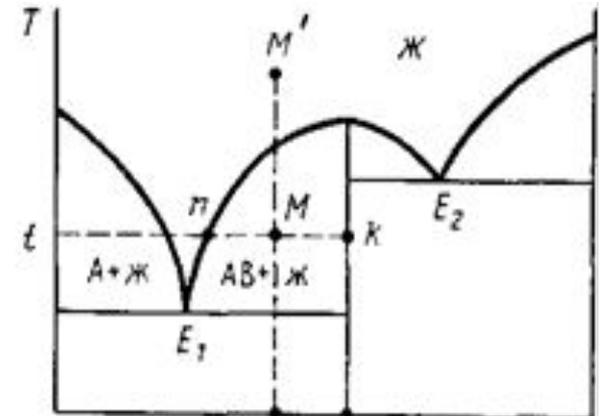
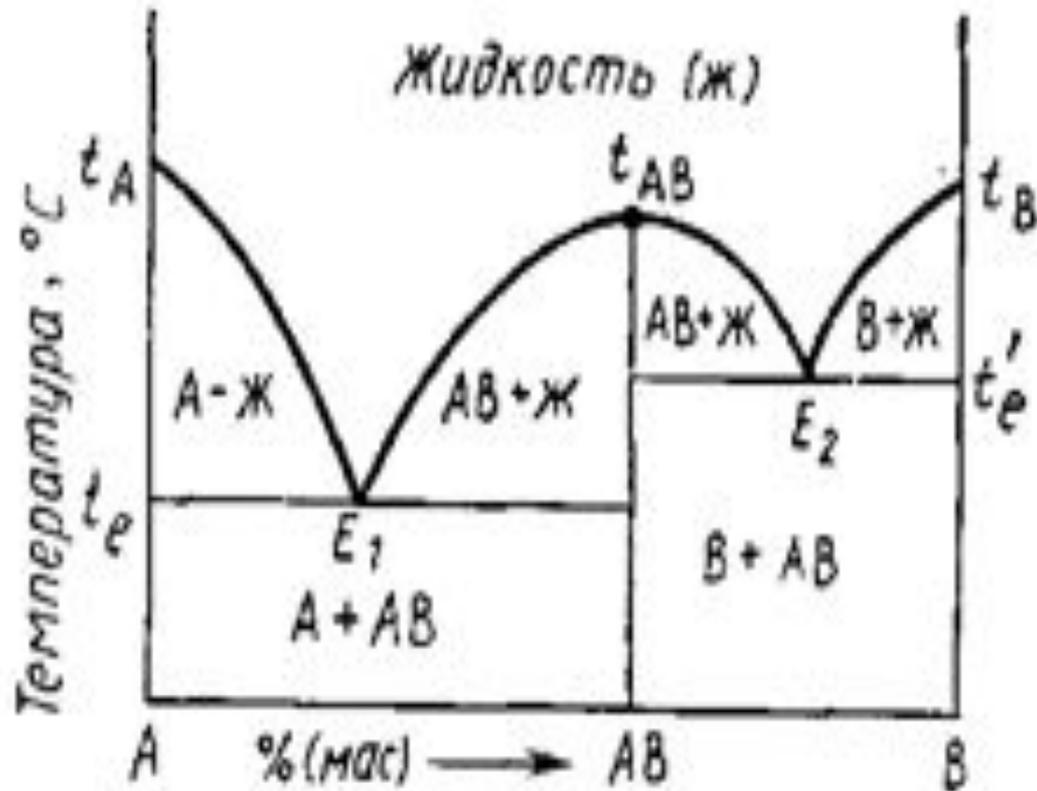


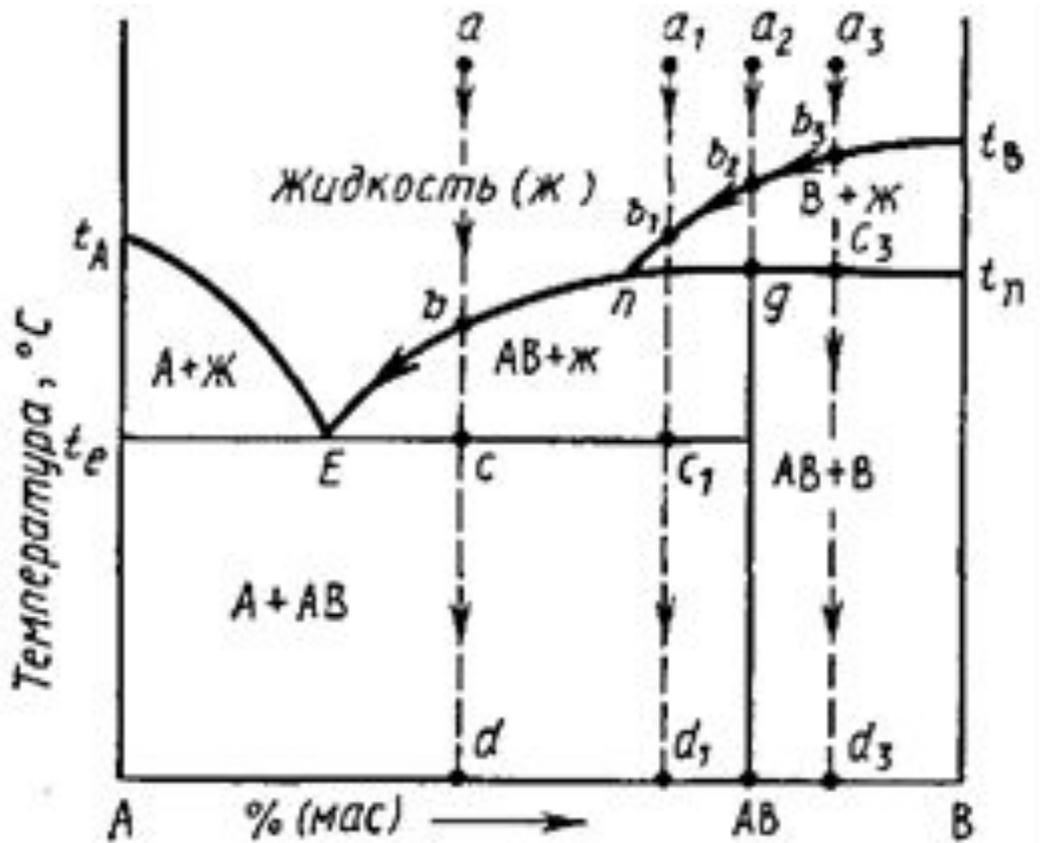
Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с химическим соединением, плавящимся без разложения (конгруэнтно)



Признаком конгруэнтного плавления на диаграмме является тот факт, что вертикаль состава ($AB-t_{AB}$) соединения AB доходит до кривой ликвидуса, которая в точке их пересечения имеет максимум (точка t_{AB}). Точка температурного максимума на кривой ликвидуса называется **дистектикой**

Для определения конечных фаз кристаллизации необходимо из точки состава исходного расплава опустить вертикаль состава на ось концентраций. Конечными фазами кристаллизации являются те кристаллические фазы (соединения), между точками составов которых (на оси концентраций) попадает указанная вертикаль состава.

Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с химическим соединением, плавящимся с разложения (инконгруэнтно)

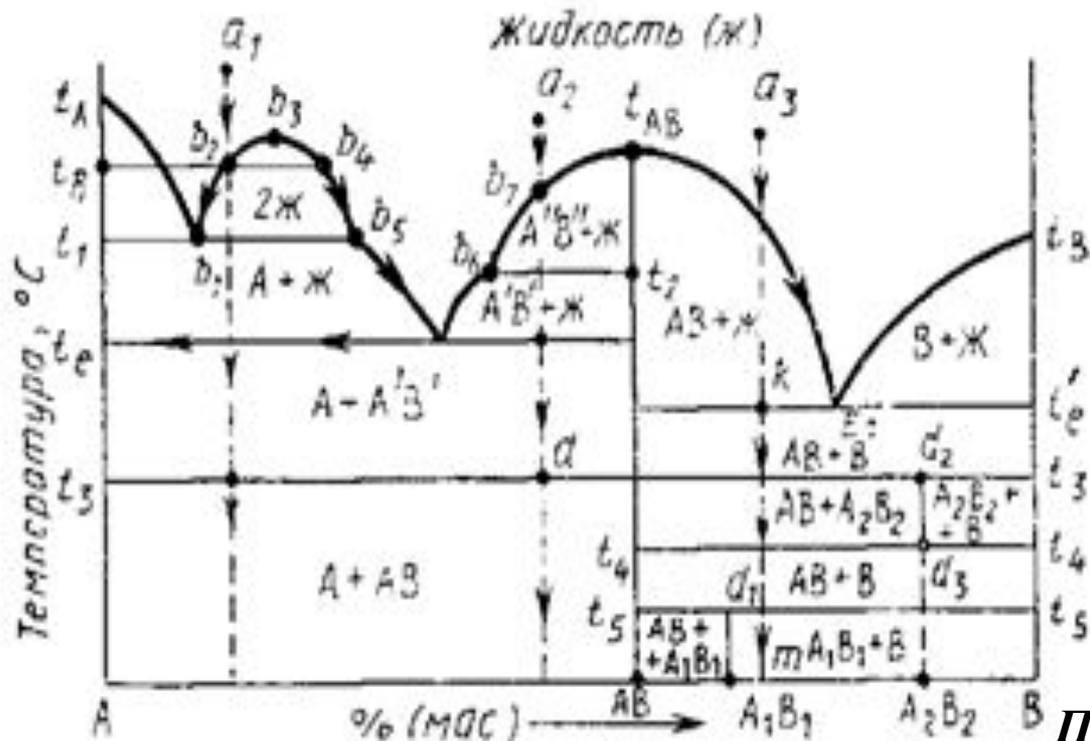


Признаком инконгруэнтно плавящегося соединения является то, что вертикаль состава (например, АВ—q) соединения (АВ) не доходит до кривой ликвидуса, а ограничена изотермой (q- t_n), пересекающей кривую ликвидуса, которая имеет в точке пересечения **n** перегиб.

Инвариантная точка **n** **перитектики**: в равновесии находятся три фазы: жидкая — состава этой точки — и две твердые — кристаллы соединений АВ и В. В отличие от эвтектической точка перитектики является точкой химической реакции и в зависимости от исходного состава кристаллизация в этой точке перитектики может закончиться (жидкая фаза исчезнет) или продолжится дальше (исчезнет одна твердая фаза) до точки эвтектики. Различие между точками эвтектики и перитектики заключается также в том, что первые всегда лежат ниже температур кристаллизации (или плавления) чистых компонентов, а вторые между указанными температурами.



Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с ликвацией, полиморфными превращениями и химическими соединениями, разлагающимися или образующимися при изменении температуры в твердом состоянии

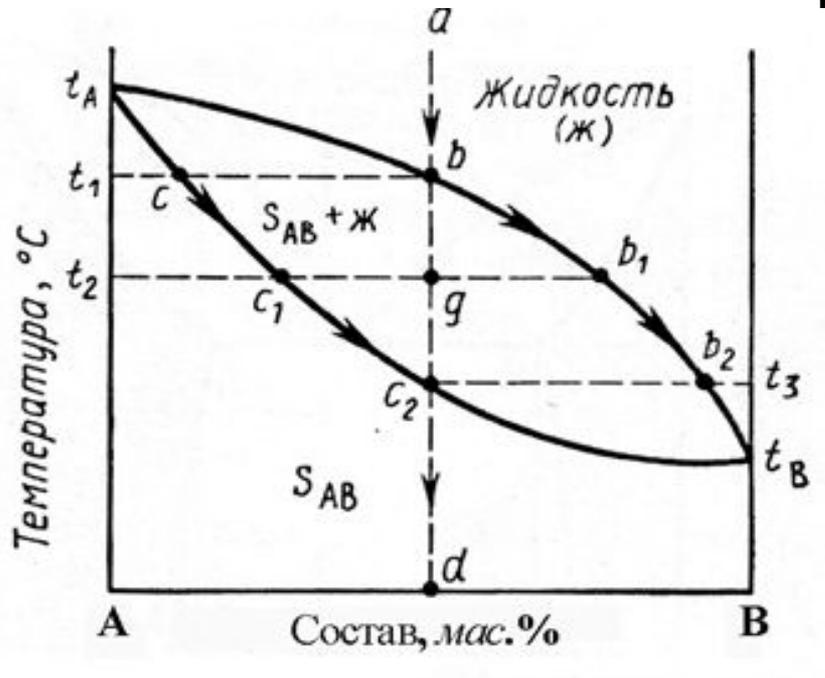


При наличии в двухкомпонентной системе соединений, существующих в нескольких **полиморфных модификациях**, на диаграмме состояния появляется изотермы, разделяющая температурные области стабильного существования этих форм

Явление расслоения расплава на два слоя несмешивающихся жидкостей с различным составом, структурой и свойствами называется **ликвацией**. Признаком этого явления является то, что на кривой ликвидуса появляется **бинодальная кривая**. В области ликвации до начала кристаллизации расплава двухкомпонентная система моноварианта, а после начала кристаллизации — инвариантна

Признаком соединения образующегося или разлагающегося в твердой фазе является наличие вертикали состава, которая не доходит до изотермы эвтектической температуры, а ограничивается изотермами, определяющими температурную область его существования

Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с непрерывным рядом твердых растворов



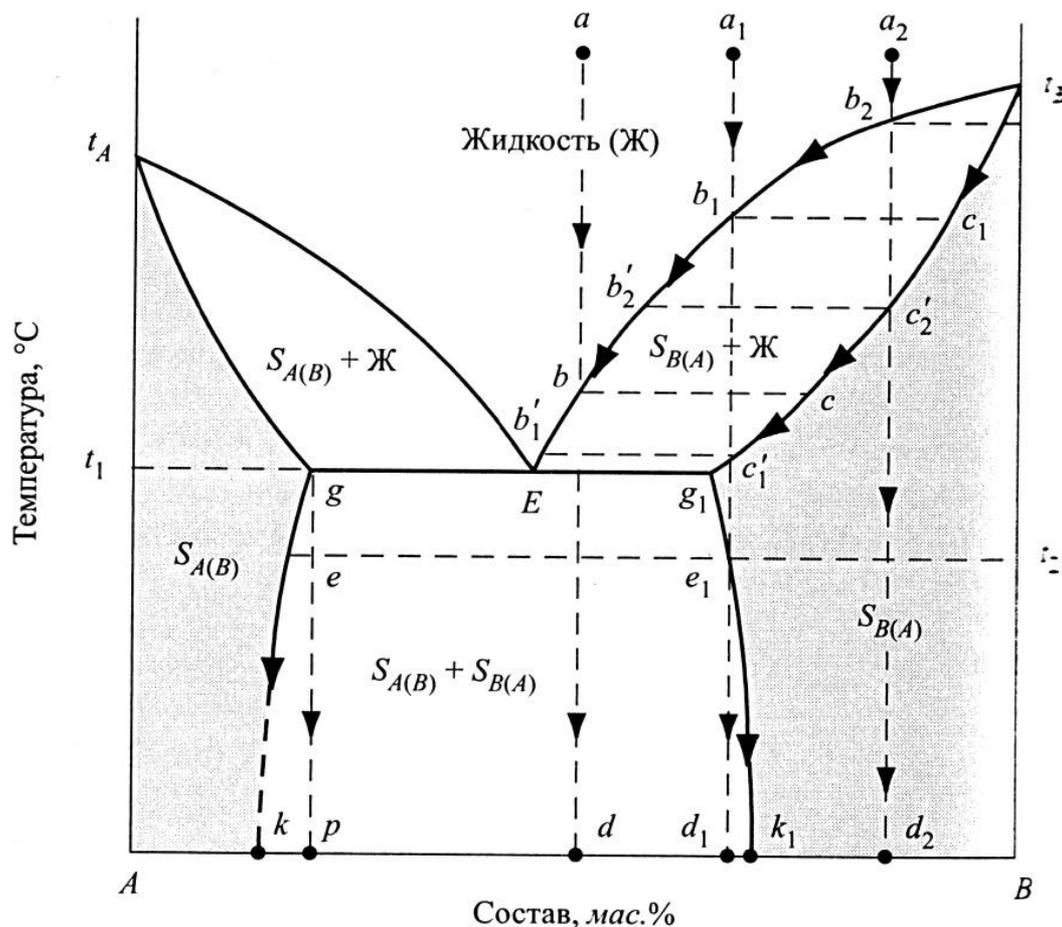
Точки на кривой солидуса показывают состав твердой фазы, в частности насыщенного твердого раствора ($t_A c_2 t_B$), находящейся в равновесии с жидкой фазой (состав которой показывают точки кривой ликвидуса), а также температуру начала плавления твердой фазы при ее нагревании или конца кристаллизации при охлаждении расплава. Салидус может быть представлен также и ломаной линией.

расплав состава a . При температуре t_1 жидкая фаза окажется насыщенной по отношению к твердому раствору, состав которого определится концом проведенной из точки b хорды be , лежащим на кривой солидуса (точка c). При дальнейшем охлаждении состав жидкой фазы будет изменяться по кривой ликвидуса (от точки b к точке b_2), а состав кристаллизующегося твердого раствора — по кривой солидуса (от точки c к точке c_2). Когда состав твердого раствора окажется одинаковым с исходным составом жидкости, т. е. когда точка состава твердого раствора, в данном случае точка c_2 окажется на вертикали исходного состава (abc_2d), при температуре t_3 произойдет окончательное затвердевание расплава, который в этот момент будет иметь состав b_2 . путь изменения состава жидкой фазы изобразится как $a \rightarrow b \rightarrow b_2$, а твердой — $c \rightarrow c_2 \rightarrow d$.

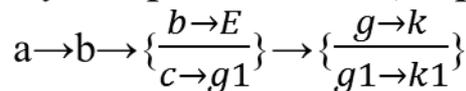
Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с ограниченным рядом твердых растворов

точка E в системах с ограниченным рядом твердых растворов называется *эвтектоидной точкой*, а соответствующая ей температура — эвтектоидной температурой.

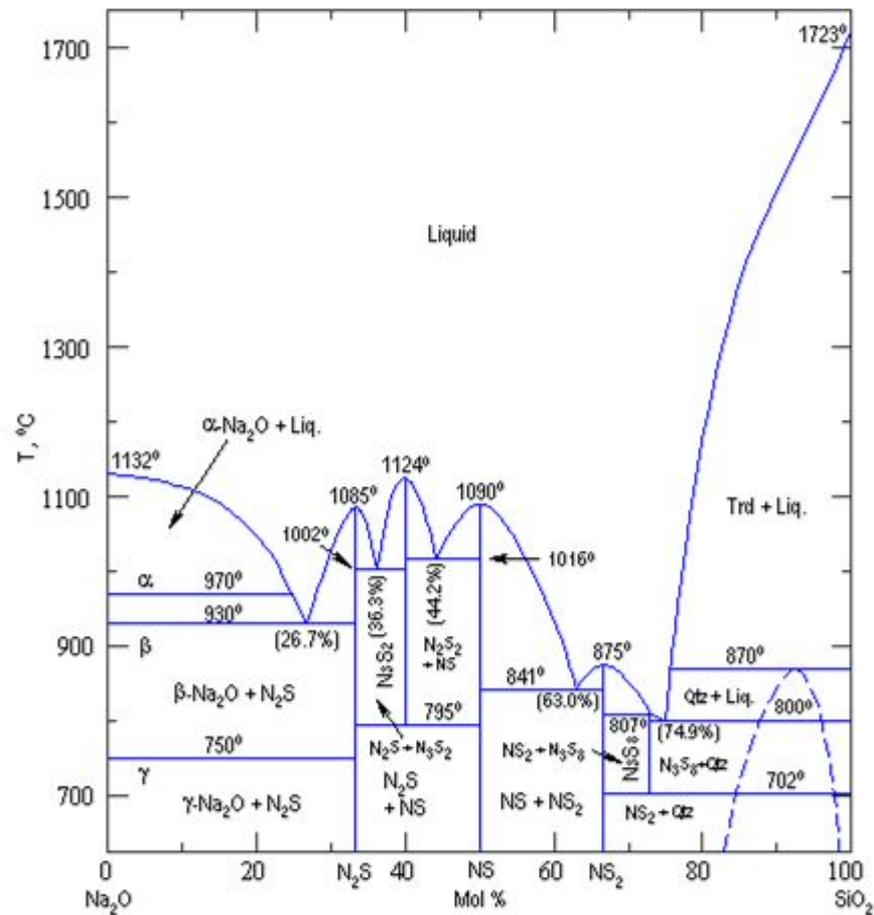
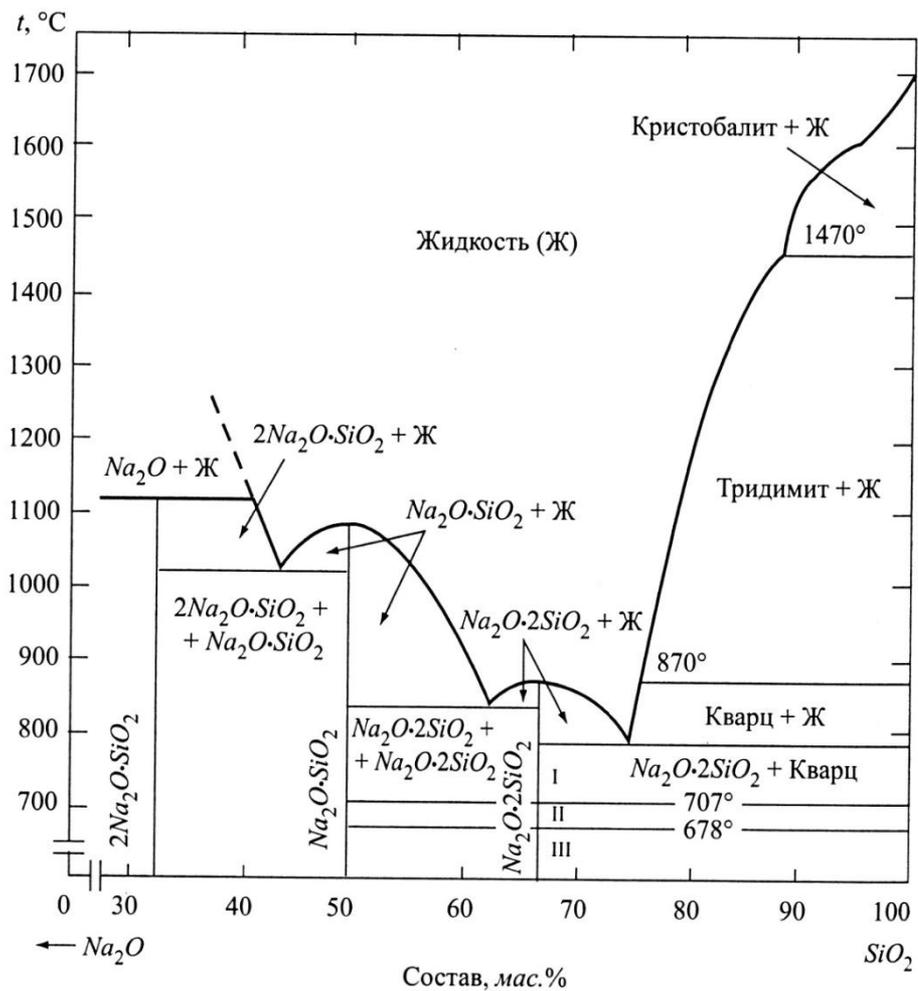
В системах с образованием ограниченного твердого раствора бинодальными кривыми или *линиями сольвуса* называют также кривые (например, gk), характеризующие составы находящихся в равновесии твердых растворов ниже эвтектоидной температуры (t_1).



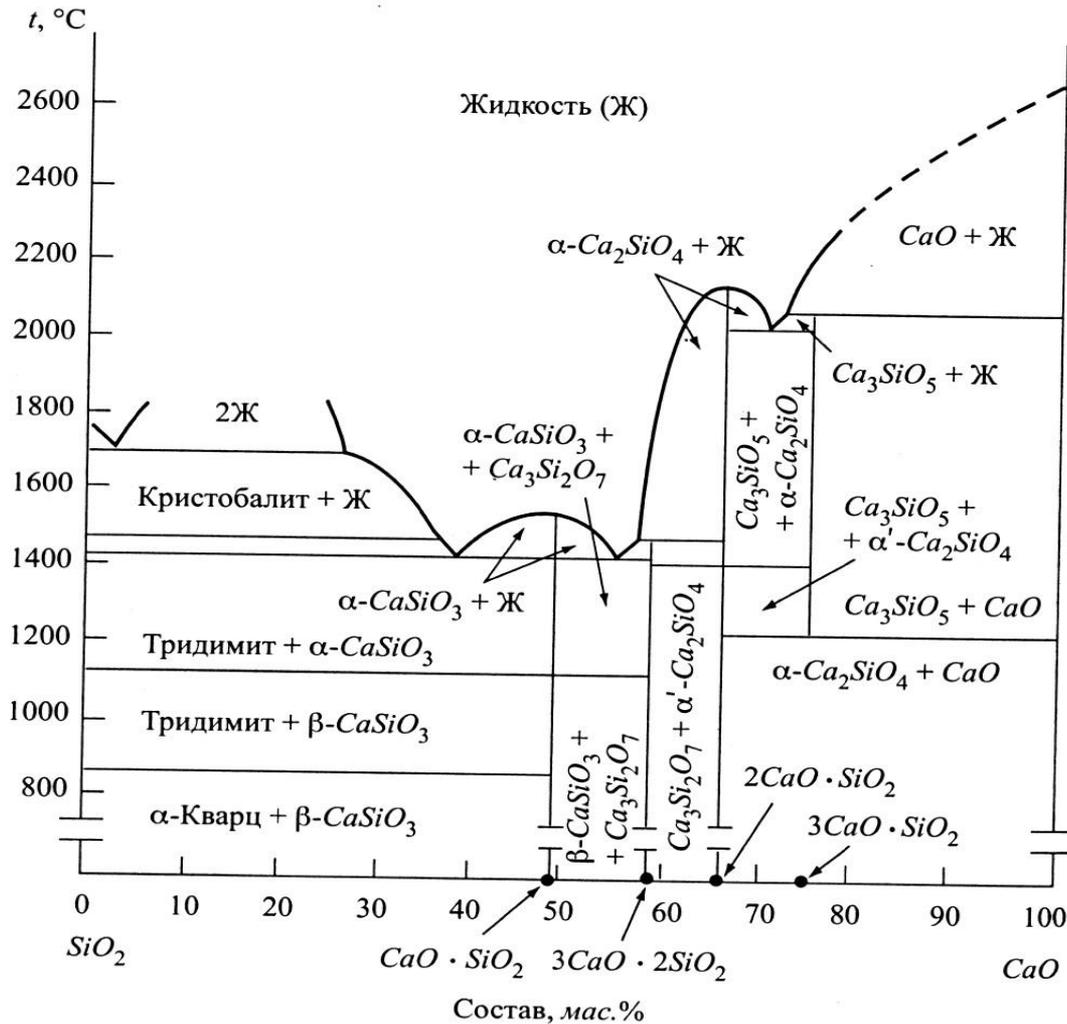
Путь кристаллизации расплава a



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



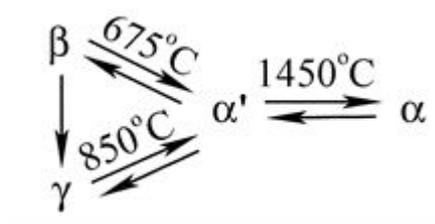
СИСТЕМА CaO- SiO₂



Метасиликат кальция
CaO·SiO₂ имеет две полиморфные модификации: низкотемпературную форму **β-CaO·SiO₂** (**воластонит**), устойчивую до температуры 1125°C, выше которой она переходит в высокотемпературную форму **α-CaO·SiO₂** (**псевдоволастонит**), плавящуюся конгруэнтно при 1544° С. Природный воластонит называется **дощатым шпатом**.

Трехкальцевый дисиликат 3CaO·2SiO₂ плавится инконгруэнтно при 1464°C, разлагаясь на жидкость состава 58,2% (мас.) CaO и 41,8% (мас.) SiO₂ и кристаллы 2CaO·SiO₂. Имеются данные о существовании двух полиморфных модификаций 3CaO·2SiO₂ — **ранкинита** и низкотемпературной разновидности — **килхоанита** (

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



при охлаждении α' -форма сначала переходит в метастабильную β -форму, а последняя в устойчивую при низкой температуре γ -форму.

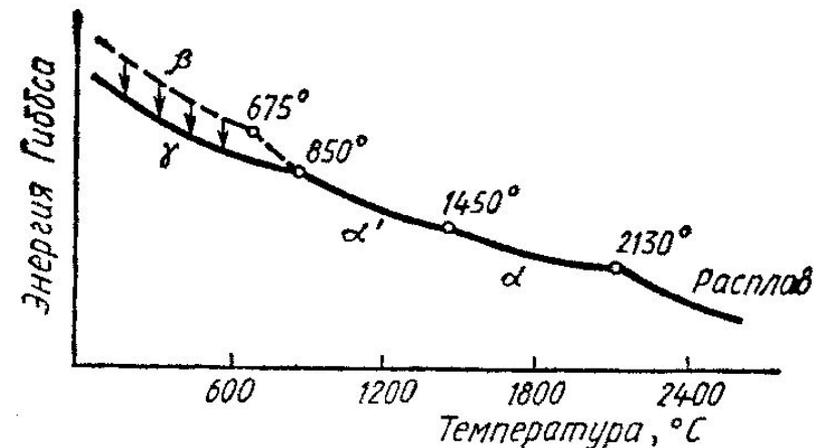
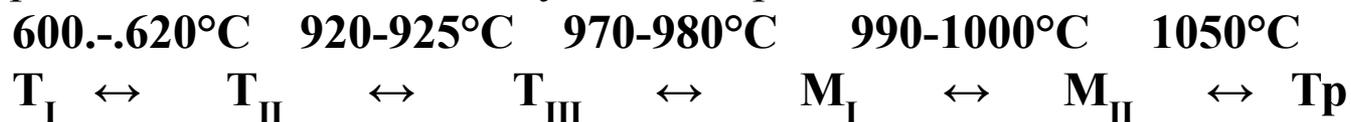
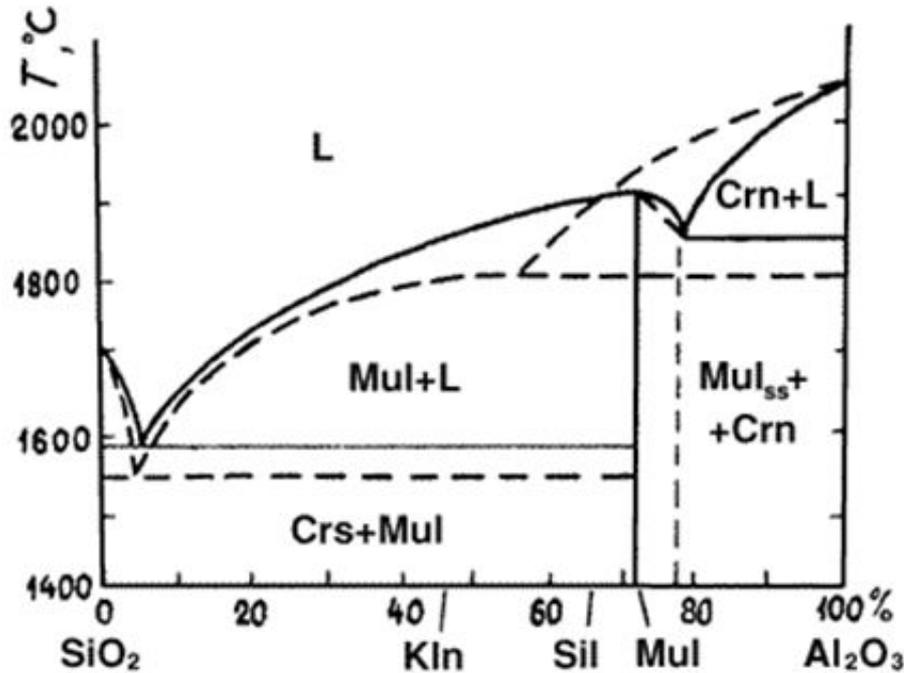


Диаграмма состояния $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ по Х. Бредигу

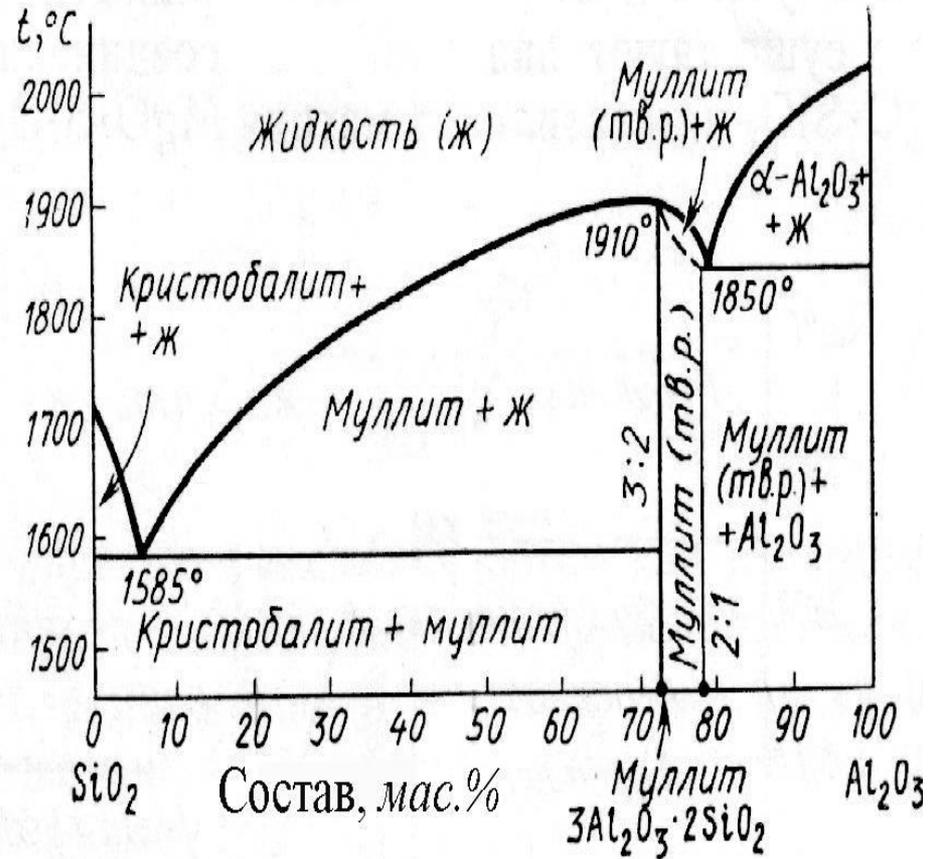
Трехкальциевый силикат $3CaO \cdot SiO_2$. Это соединение имеет область стабильного существования от 1250 до 2070°C. Ниже температуры 1250°C оно не стабильно и разлагается в твердом состоянии на α' - $2CaO \cdot SiO_2$ и CaO, а при 2070°C плавится инконгруэнтно на жидкость состава: 73,6% (мас.) CaO и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



СИСТЕМА $Al_2O_3-SiO_2$



по Н. Боуэну и Дж. Грейгу



по Н.А. Торопову и Ф.Я. Галахову

муллит, состав которого соответствует формуле $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$. По Н. Боуэну и Д. Грейгу, муллит плавится инконгруэнтно при 1810, а по Торопову – конгруэнтно при 1910

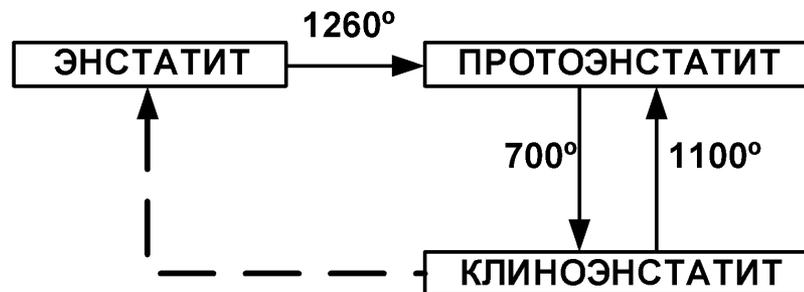
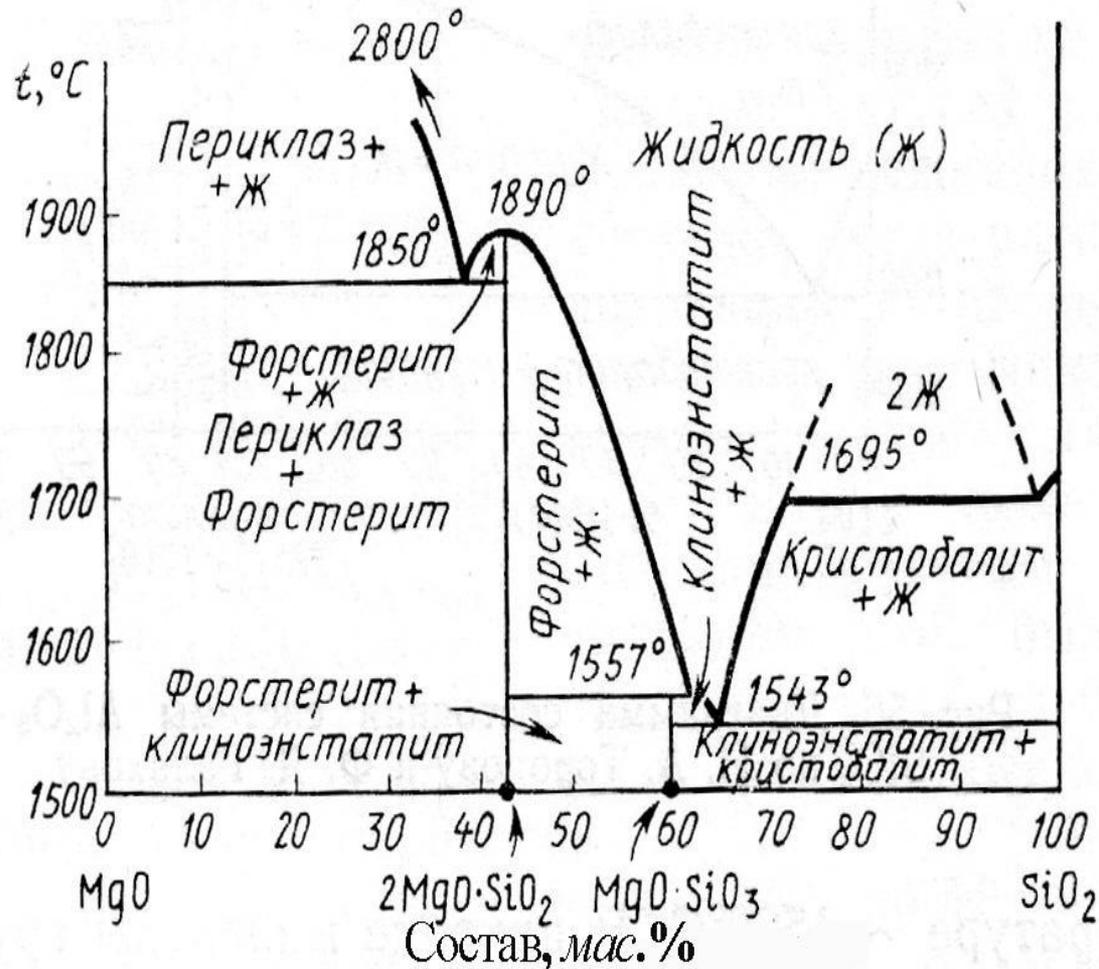
СИСТЕМА MgO—SiO₂

Ортосиликат магния 2MgO·SiO₂ (форстерит) — соединение, не имеющее полиморфных разновидностей, плавится конгруэнтно при 1890°C. В природе форстерит встречается главным образом в виде твердых растворов с ортосиликатом железа фаялитом 2FeO·SiO₂, называемых **оливинами**,

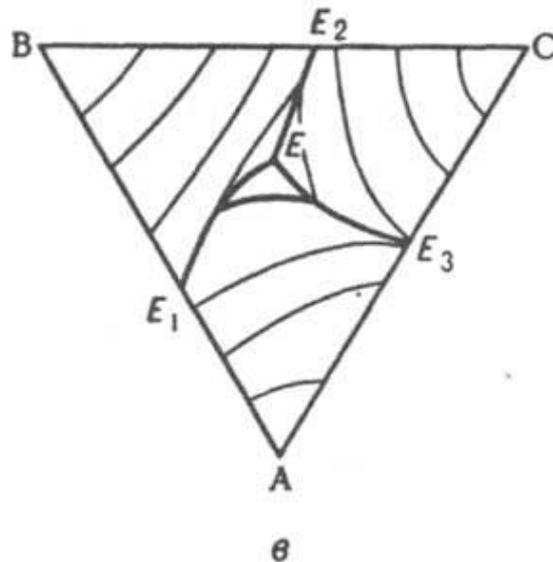
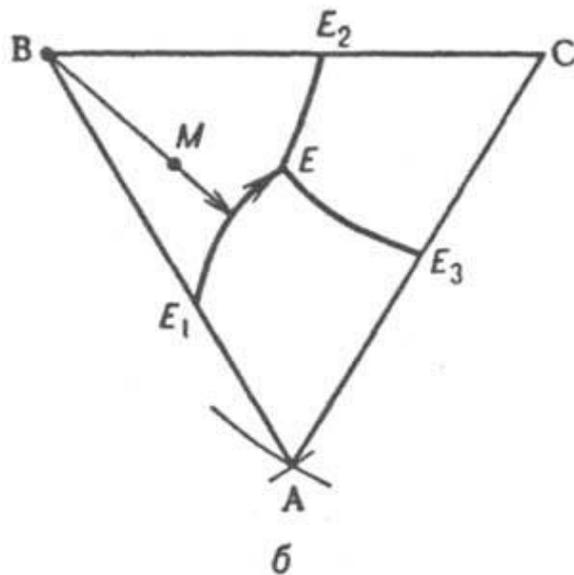
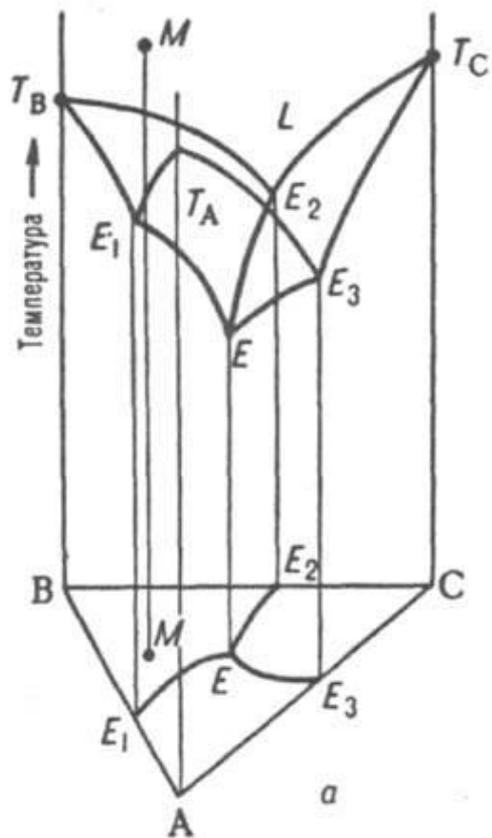
Метасиликат магния MgO·SiO₂ плавится инконгруэнтно при 1557°C, разлагаясь на жидкость состава 37,5% (мас.) MgO и 62,5% (мас.) SiO₂ и кристаллы 2MgOSiO₂. И имеет три полиморфные разновидности:

энстатитом, клиноэнстатитом и протоэнстатитом.

схема полиморфных превращений метасиликата магния В. Фостера:



ТРЕХКОМПОНЕНТНЫЕ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ $f=K+m-p=3+1-p=4-p$



Для построения плоскостной проекционной диаграммы все элементы строения объемной фигуры прямо проецируются на **плоскость концентрационного треугольника**. Параметр температуры при этом отображается на плоскости **линиями изотерм**

ЭЛЕМЕНТЫ СТРОЕНИЯ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ ДИАГРАММ

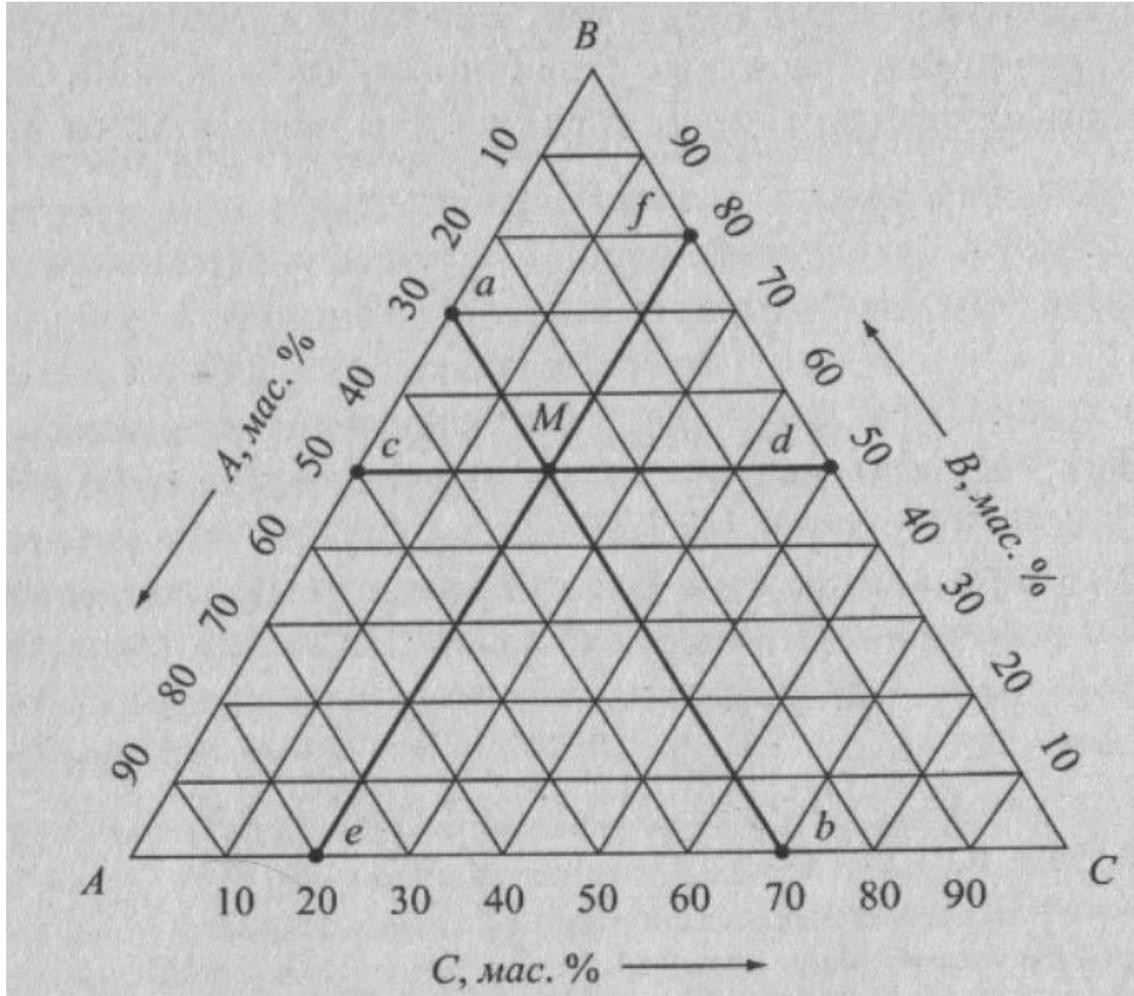
1. Все поле треугольника концентраций разделяется *пограничными кривыми* на отдельные области - *поля первичной кристаллизации* (AE_1EE_3 , BE_1EE_2 и CE_2EE_3), которые представляют собой проекции плоскостей ликвидуса. Каждому химическому соединению в данной системе соответствует свое поле первичной кристаллизации. Система в пределах полей первичной кристаллизации дивариантна.

2. Вдоль *пограничных линий* в равновесии находятся три фазы – расплав состава точки, лежащей на ней и два вида кристаллов, поля которых разделяет эта линия. Система на пограничных линиях моновариантна

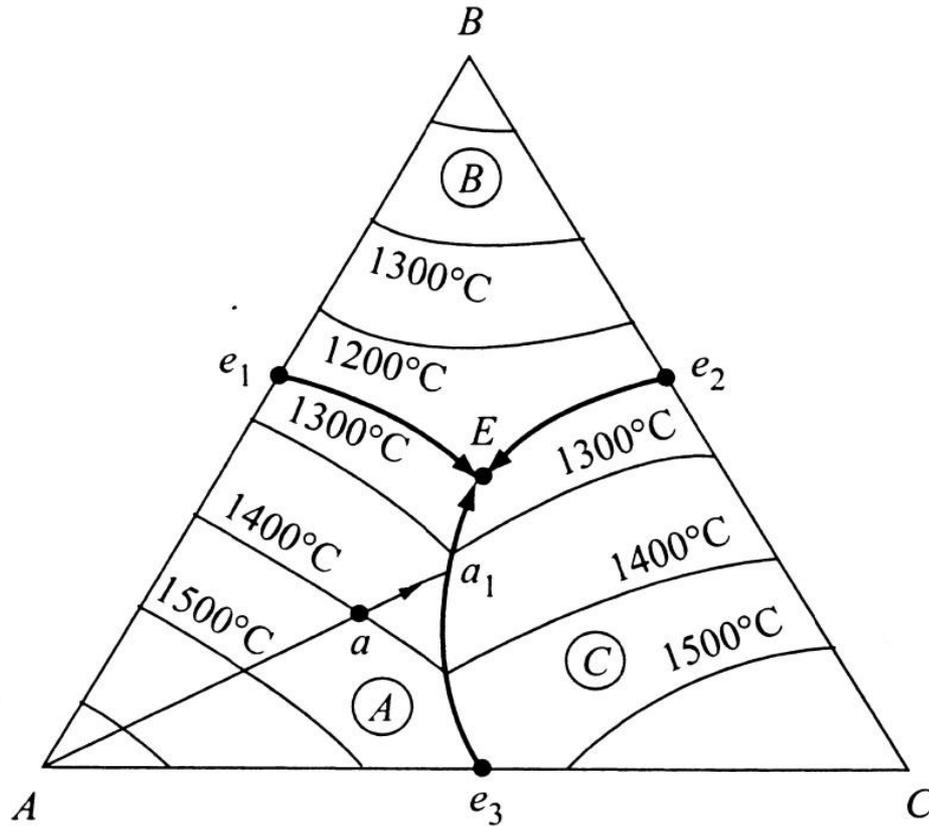
3. *Точки составов соединений*, являющихся компонентами, образующими данную систему, находятся в углах треугольника концентраций, точки составов двойных соединений, располагаются на сторонах треугольника концентраций и точки составов тройных соединений, образуемых тремя компонентами системы, находятся внутри треугольника концентраций

3. Прямые линии, соединяющие точки составов индивидуальных химических соединений, имеющих смежные поля первичной кристаллизации, называются *соединительными прямыми*. Соединительные прямые можно проводить только между точками составов соединений со смежными полями первичной кристаллизации, т. е. поля кристаллизации которых, соприкасаются по какой-либо пограничной кривой. Необходимо также иметь в виду, что каждой пограничной кривой на диаграмме состояния соответствует своя соединительная прямая, соединяющая составы кристаллических фаз, которые находятся в равновесии вдоль этой пограничной кривой,. Каждой соединительной прямой соответствует своя пограничная кривая.

Треугольник концентраций. На его сторонах откладывается содержание компонентов, выражаемое обычно в % (мас). Вершины треугольника (А, В и С) соответствуют чистым компонентам. Отсчет содержания данного компонента ведется по любой из двух сторон треугольника, образующих угол с обозначением этого компонента, в направлении от угла с его нулевым содержанием.



Трехкомпонентная диаграмма состояния системы с эвтектикой без химических соединений и твердых растворов

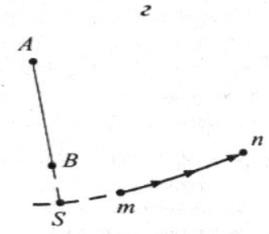
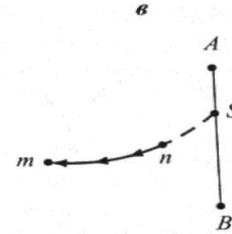
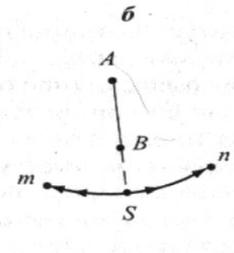
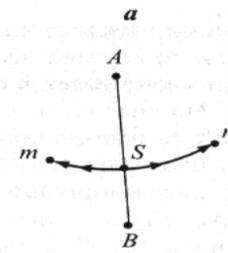


Признаком эвтектики является то, что по всем трем пограничным линиям, сходящимся в тройной точке, температура падает к ней. В точке эвтектики при отводе теплоты происходит физический процесс одновременной кристаллизации твердых фаз, поля которых сходятся в этой точке. Кроме того, в эвтектике кончают кристаллизоваться (при охлаждении) или начинают плавиться (при нагревании) любые составы, содержащие все три компонента.

Направление падения температуры на 3-х пограничных кривых, образующих точки эвтектики (а), двойного подъема (б) и двойного опускания (в).



Правило №1 *Определение направления падения температуры на пограничных кривых (правило температурного максимума): Температура на пограничной кривой всегда падает от точки пересечения этой пограничной кривой или ее продолжения с соответствующей этой пограничной кривой соединительной прямой или ее продолжением (эта точка на пограничной кривой является точкой температурного максимума).*

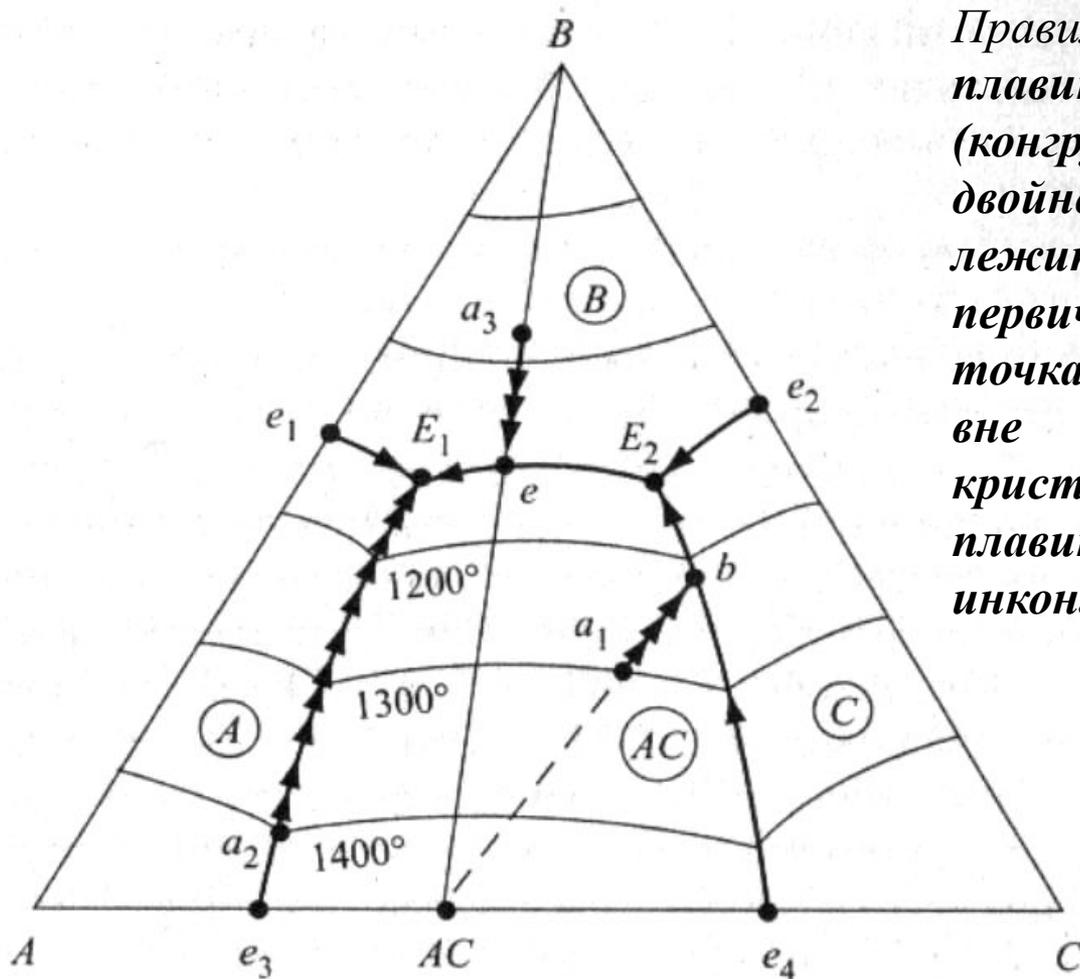


Правило №2 *Определение температуры начала кристаллизации расплава: Температурой начала кристаллизации расплава (или конца плавления твердой смеси) будет температура, соответствующая той изотерме, на которую попадает точка состава этого расплава.*

Правило №3 *Определение состава первично кристаллизующейся из расплава твердой фазы Первично выпадающей при кристаллизации фазой будут кристаллы того соединения, в поле первичной кристаллизации которого лежит точка состава исходного расплава*

Правило №4 *Определение первичного пути изменения состава жидкой фазы после начала кристаллизации. При кристаллизации из расплава одной твердой фазы состав жидкой фазы (расплава) изменяется (т. е. путь кристаллизации проходит) от точки состава исходного расплава по продолжению прямой, проведенной через точку состава кристаллизующегося соединения и точку состава исходного расплава, в сторону понижения температуры*

Диаграмма состояния трех компонентной системы с двойным (бинарным) химическим соединением AC, плавящимся конгруэнтно



Правило №5 Химическое соединение плавится без разложения (конгруэнтно), если точка состава двойного или тройного соединения лежит в собственном поле первичной кристаллизации. Если точка состава соединения лежит вне поля его первичной кристаллизации, то это соединение плавится с разложением, т. е. инконгруэнтно

Правило №6 Определение состава конечных кристаллических фаз после завершения кристаллизации трехкомпонентного расплава определяется по правилу элементарного треугольника.

Конечными продуктами кристаллизации являются те три соединения, точки составов которых лежат в вершинах элементарного треугольника, внутри которого находится точка состава исходного расплава.

Правило №7 Расположение тройной эвтектики

Тройная эвтектика всегда располагается внутри того элементарного треугольника, в вершинах которого находятся фазы. Кристаллизующиеся в этой эвтектике, т.е. точка эвтектики всегда лежит в собственном элементарном треугольнике.

Правило №7 определение конечной точки кристаллизации

Конечной точкой кристаллизации трехкомпонентного расплава является та тройная точка, в которой сходятся поля первичной кристаллизации конечных фаз кристаллизации

ПРИМЕНЕНИЕ ПРАВИЛА РЫЧАГА В ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

1. *Определение количественного содержания фаз образовавшихся за весь путь кристаллизации, при наличии в системе жидкой и одной твердой фазы*

$$\frac{\text{содержание жидкой фазы}}{\text{содержание кристаллов A}} = \frac{AC-M}{M-m}$$

2. *Определение количественного содержания фаз, образовавшихся за весь путь кристаллизации при наличии в системе жидкой и двух твердых фаз*

2.1. содержание жидкой и всей твердой фазы (суммарное содержание кристаллов B + AC)

$$\frac{\text{содержание жидкой фазы}}{\text{суммарное содержание твердой фазы (B + A)}} = \frac{M-k}{M-n}$$

2.2. содержание кристаллов B и AC в отдельности в общей массе твердой фазы

$$\begin{aligned} \text{содержание A в твердой фазе} &= \frac{k-B}{AC-B} \cdot 100\%; \\ \text{содержание B в твердой фазе} &= \frac{AC-k}{AC-B} \cdot 100\%; \end{aligned}$$

3. *Определение количественного соотношения твердых фаз, выделяющихся из расплава в данный момент кристаллизации*

$$AC:B = k'-B : k'-AC$$

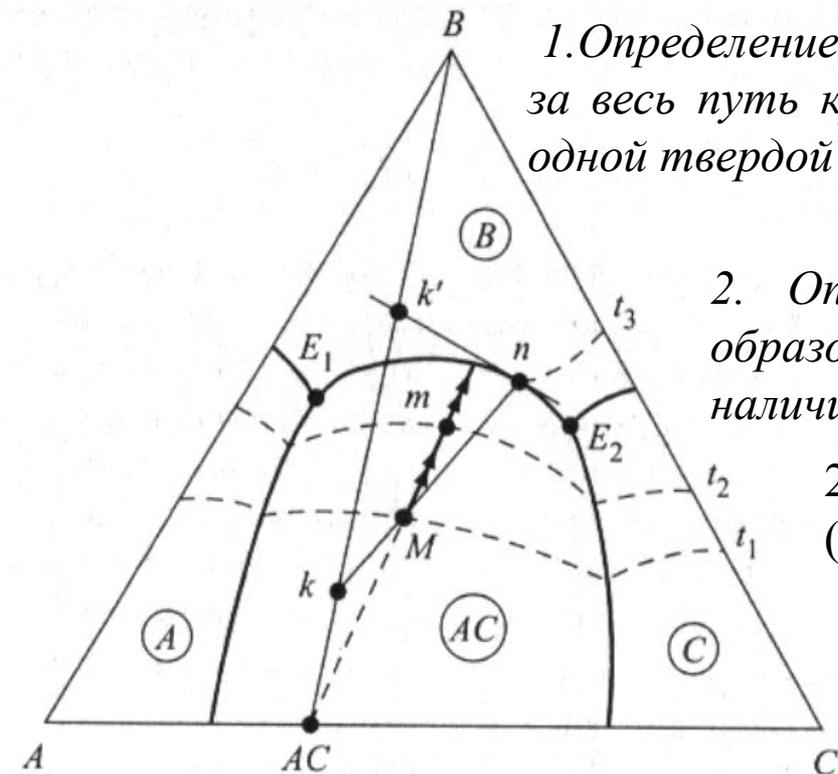
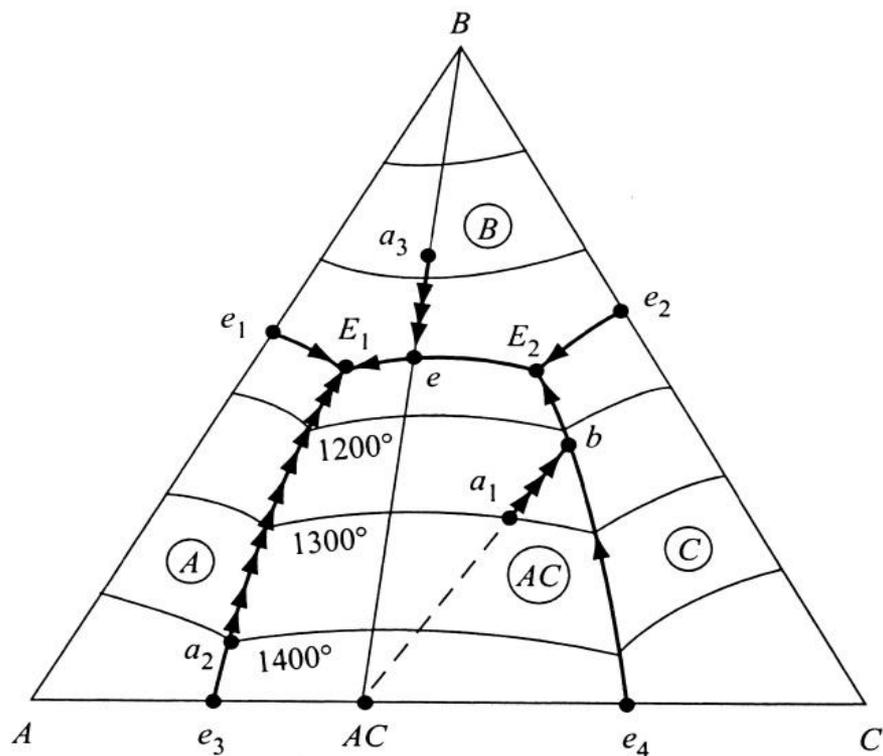


Диаграмма состояния трехкомпонентной системы с двойным химическим соединением (АС), плавящимся инконгруэнтно



Правило №9. Химическое соединение плавится с разложения (инконгруэнтно), если точка состава двойного соединения лежит вне поля его первичной кристаллизации, а последнее примыкает к той стороне концентрационного треугольника, на которой лежит сама точка бинарного соединения.

Для определения состава фаз, на которые разлагается при плавлении соединение AC, рекомендуется определить **конечную точку кристаллизации** этого вещества. AC будет при плавлении разлагаться на расплав, состава этой точки и кристаллы, находящиеся в равновесии с этим расплавом. Изотерма, на которой лежит эта конечная точка, определит температуру плавления AC.

конгруэнтные и инконгруэнтные пограничные линии: На конгруэнтных пограничных кривых происходит физический процесс кристаллизации (при понижении температуры) или плавления (при повышении температуры). Инконгруэнтные кривые в отличие от конгруэнтных являются кривыми, на которых происходит химическая реакция, сопровождающаяся исчезновением одних и появлением других фаз в системе. Конгруэнтные и инконгруэнтные пограничные кривые отличаются также тем, что путь кристаллизации с первых никогда не сходит, а со вторых может (хотя и не обязательно) сойти, покинув инконгруэнтную кривую.

Правило №10. Определение характера пограничной линии.

Для определения характера пограничной линии необходимо в точках, ограничивающих этот участок, провести касательные в этой кривой. Если эти касательные пересекают соответствующую соединительную прямую, соединяющую точки состава твердых фаз, находящиеся в равновесии вдоль этой пограничной кривой, то она будет на данном участке конгруэнтной, а если не пересекает — инконгруэнтной.

Следует отметить, что одна и та же пограничная кривая на разных участках может иметь разный характер, то есть линия может менять свой характер, а значит и менять суть процессов, которые на ней происходят.

Правило №11. Определение характера процесса вдоль инконгруэнтной пограничной линии.

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

На данной диаграмме линия e_3G носит инконгруэнтны характер и вдоль нее происходит реакция $A + \text{жидкость} \leftrightarrow AC$, причем при охлаждении реакция идет слева направо, а при нагревании – в обратном направлении

Правило №12 Чтобы определить, сойдет ли путь кристаллизации с инконгруэнтной пограничной кривой, а если сойдет, то в какой ее точке, необходимо соединить прямой линией точку состава исходного расплава с точкой состава того соединения, которое выделяется в результате реакции при охлаждении, и продолжить эту прямую в направлении указанной пограничной прямой. Если эта прямая не пересекает пограничную кривую, путь кристаллизации с нее не сойдет и будет продолжаться до ближайшей тройной точки. Если же эта прямая пересекает пограничную кривую, то в точке пересечения путь кристаллизации покинет пограничную кривую и пойдет по продолжению указанной прямой, пересекая поле первичной кристаллизации соединения, выделяющегося в результате реакции на этой пограничной кривой.

ТОЧКА ДВОЙНОГО ПОДЪЕМА

Тройная инвариантная точка G отличается от тройной эвтектики E, тем, что по двум пограничным линиям температура падает к точке G, а по одной – от точки. Такая ситуация соответствует точке двойного подъема(б).

Правило №13 . Определение характера процесса, происходящего в точке двойного подъема

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

При нагревании процесс идет в обратном направлении.

В данном случае в точке G при охлаждении с расплавом состава этой точки взаимодействуют кристаллы А, а выделяются кристаллы АС и В.

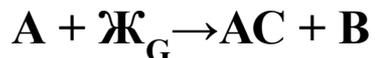
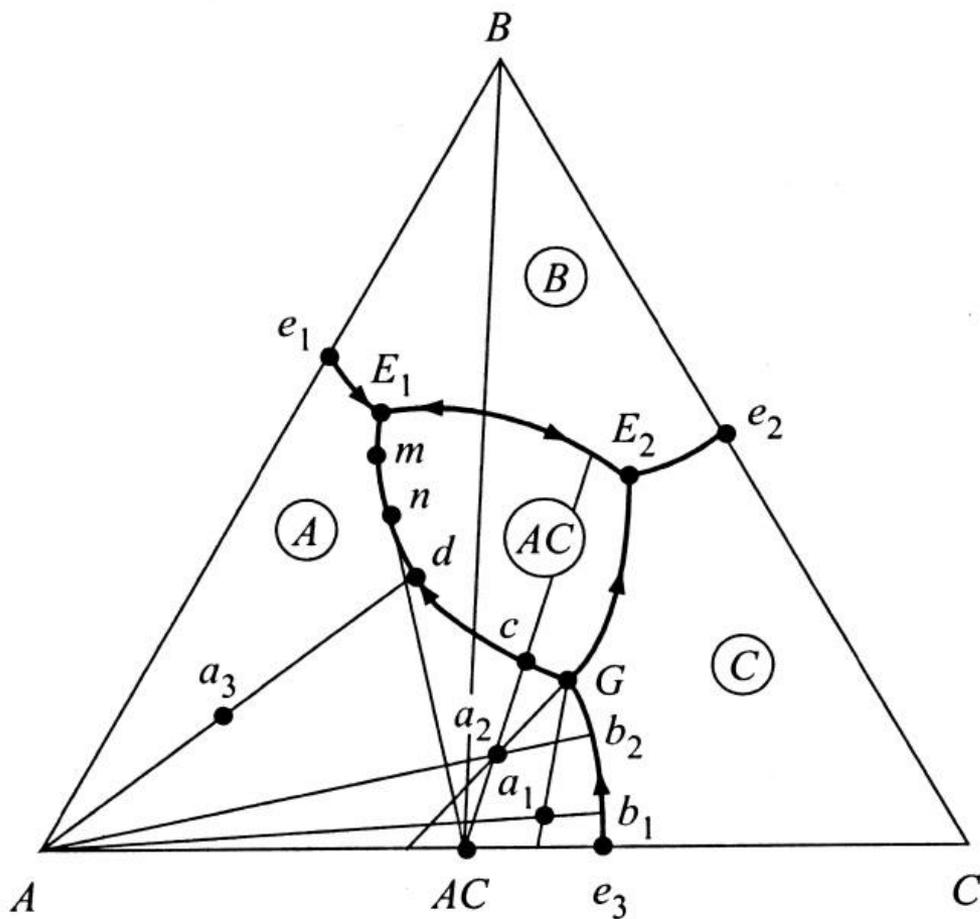


Диаграмма состояния трехкомпонентной системы с двойным химическим соединением (AC), разлагающимся при нагревании в твердом состоянии



Правило № 14 Признак двойного химического соединения, разлагающегося при нагревании в твердом состоянии

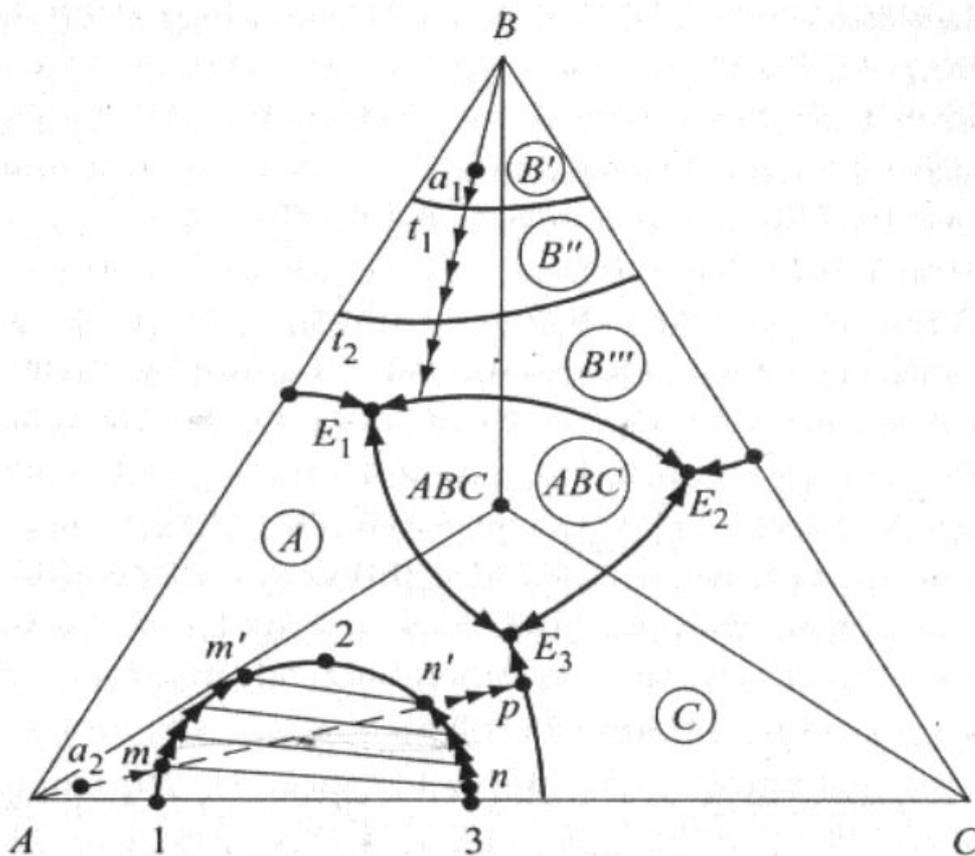
Если точка состава двойного соединения лежит вне поля его первичной кристаллизации, а последнее расположено внутри треугольника концентраций, не примыкая к стороне треугольника, на которой лежит точка состава этого двойного соединения, то оно при нагревании разлагается в твердом состоянии.

инвариантная тройная точка двойного опускания G , для которой по одной пограничной линии температура падает к точке, а по двум другим – от нее (в)

Правило № 15 Определение характера процесса, протекающего в точке двойного опускания В точке двойного опускания при постоянной температуре, отвечающей этой точке, происходит химическая реакция взаимодействия жидкой фазы состава этой точки с двумя из трех кристаллических соединений, находящихся в равновесии в этой точке, в результате чего эти реагирующие соединения полностью или частично исчезают, а третье соединение кристаллизуется из расплава. С жидкостью взаимодействуют те два соединения, которые находятся в равновесии с жидкостью вдоль единственной пограничной кривой с падающей к точке двойного опускания температурой, а выделяется из расплава то соединение, поле первичной кристаллизации которого граничит с двумя пограничными кривыми с падающей от точки двойного опускания температурой. При нагревании процесс идет в обратном направлении. В данном случае: Жидкость_G + A + C ↔ AC

Правила № 16 Сначала находят две соединительные прямые, соответствующие двум пограничным кривым с падающей от точки двойного опускания температурой. Затем соединяют прямой линией точку двойного опускания и точку состава исходного расплава и определяют, какую из двух указанных соединительных прямых пересекает продолжение этой прямой. Дальнейший путь кристаллизации пойдет по той пограничной кривой, которой соответствует именно эта соединительная прямая, т. е. по той пограничной кривой, вдоль которой в равновесии находятся соединения, точки составов которых соединяет эта прямая.

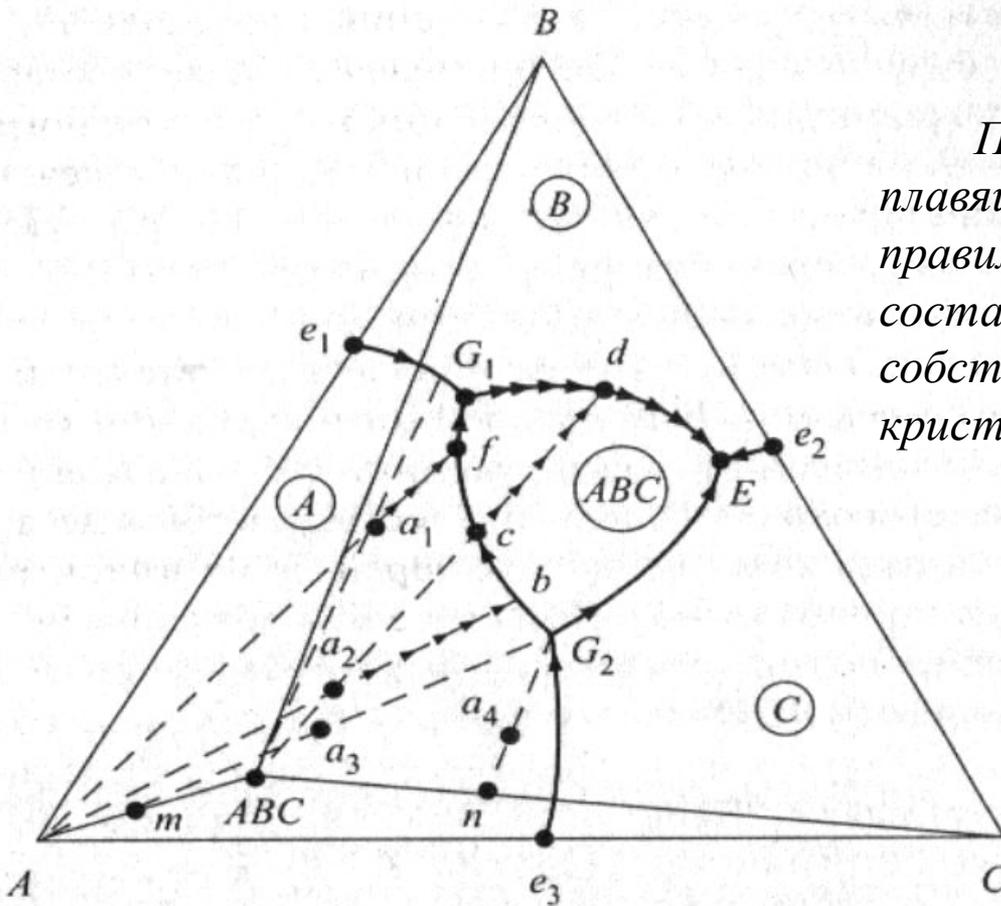
Диаграмма состояния трехкомпонентной системы с тройным химическим соединением, плавящимся конгруэнтно, полиморфными превращениями и ликвацией



В этом случае на диаграмме появляется область расслоения жидкой фазы, ограниченная **бинодальной кривой 1-2-3**. Точки ветвей этой кривой (mm_1 и nn_1) показывают составы двух образующихся при расслоении жидких фаз, находящихся в равновесии. Составы этих фаз определяются экспериментально и точки этих составов соединяются прямыми — коннодами (например, mn), концы которых лежат на ветвях бинодальной кривой. Таким образом, например, жидкая фаза состава m находится в равновесии с другой несмешивающейся с ней жидкой фазой состава n .

Точка a_2 Путь: $a_2 \rightarrow m \rightarrow \left\{ \begin{matrix} m \rightarrow m' \\ n \rightarrow n' \end{matrix} \right\} \rightarrow n' \rightarrow p \rightarrow E_3$

Диаграмма состояния трехкомпонентной системы с тройным химическим соединением, плавящимся инконгруэнтно



Признаком тройного соединения, плавящегося инконгруэнтно, согласно правилу №5, является нахождение точки состава ABC этого соединения вне собственного поля первичной кристаллизации $G_1 G_2 E$

Точка a_1 . $a_1 \rightarrow f \rightarrow G_1 \rightarrow E$

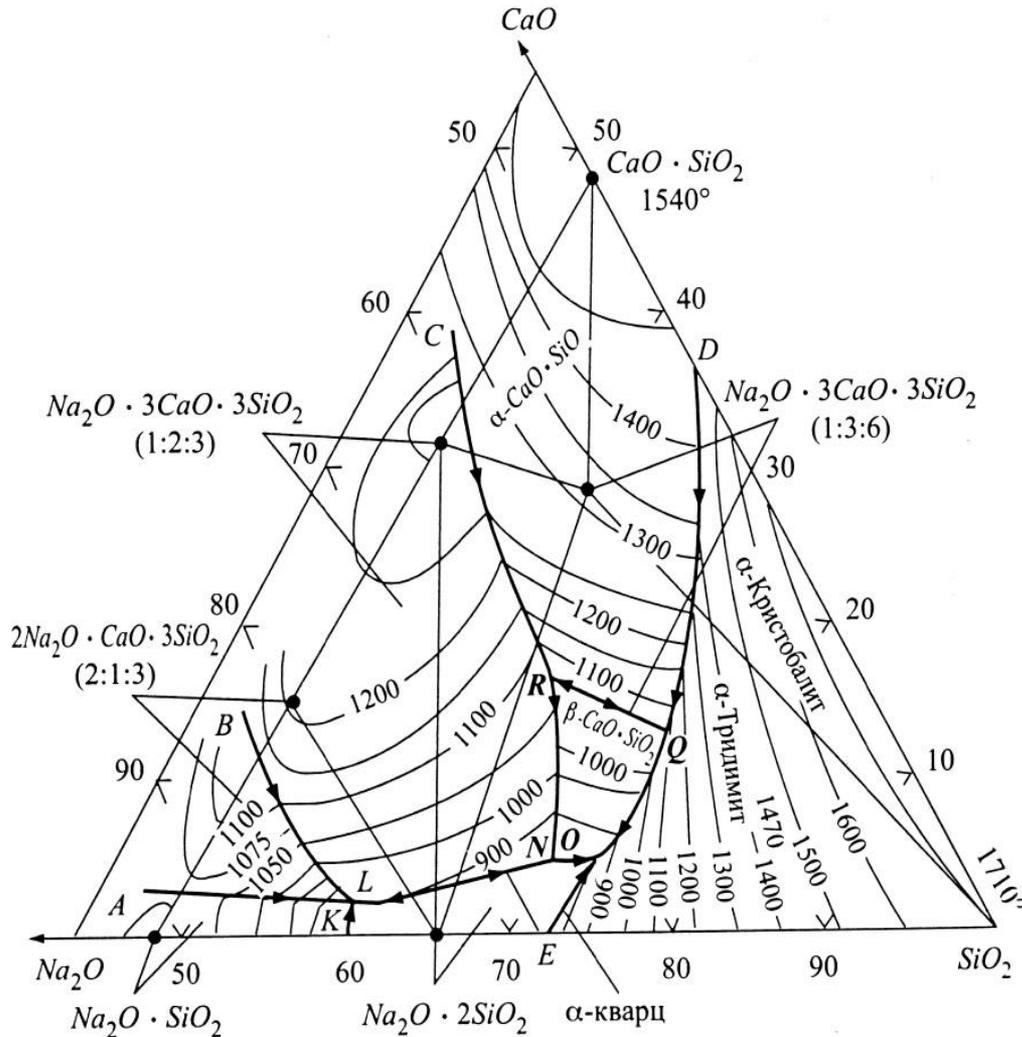
Точка a_2 . $a_2 \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow d \rightarrow E$

Точка a_3 . $a_3 \rightarrow G_2 \rightarrow G_1 \rightarrow E$

Последовательность операций для определения пути кристаллизации

1. Определить химический состав исходного расплава, соответствующей данной точке на диаграмме.
2. Определить температуру начала кристаллизации.
3. Определить состав первично выпадающей фазы.
4. Определить конечные фазы и конечную точку кристаллизации. (Определять конечную точку кристаллизации рекомендуется сразу для того, чтобы с самого начала ограничить весь путь кристаллизации начальной точкой, которая дана, и конечной точкой, что позволит избежать ошибки при определении пути кристаллизации).
5. Определить первичный путь изменения состава жидкой фазы. (В поле всегда выделяется один вид кристаллов)
6. Когда точки состава жидкой фазы дойдут до пограничной кривой, определить ее характер (конгруэнтный или инконгруэнтный).
7. Определить характер процесса, происходящего на пограничной кривой (кристаллизации 2-х фаз или химическая реакция; в последнем случае определить какая реакция).
8. При движении точки состава жидкой фазы вдоль пограничной кривой, проверить (или определить, если на ней не нанесены стрелки) направление падения температуры на этой кривой.
9. В случае, если путь кристаллизации идет по инконгруэнтной кривой, определить сойдет ли с нее путь кристаллизации и, если сойдет, то в какой точке этой кривой и как он пойдет дальше.
0. При попадании в тройную точку определить ее характер (точка эвтектики, двойного подъема или опускания).
1. Определить характер процесса, происходящего в тройной точке (совместная кристаллизация 3-х фаз или химическая реакция, в последнем случае определить какая реакция).
2. В случае, если путь кристаллизации попадает в точку двойного опускания определить дальнейший путь кристаллизации, т.е. по какой из двух пограничных кривых с падающей от точки температурой пойдет путь кристаллизации при дальнейшем понижении температуры.

СИСТЕМА $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$

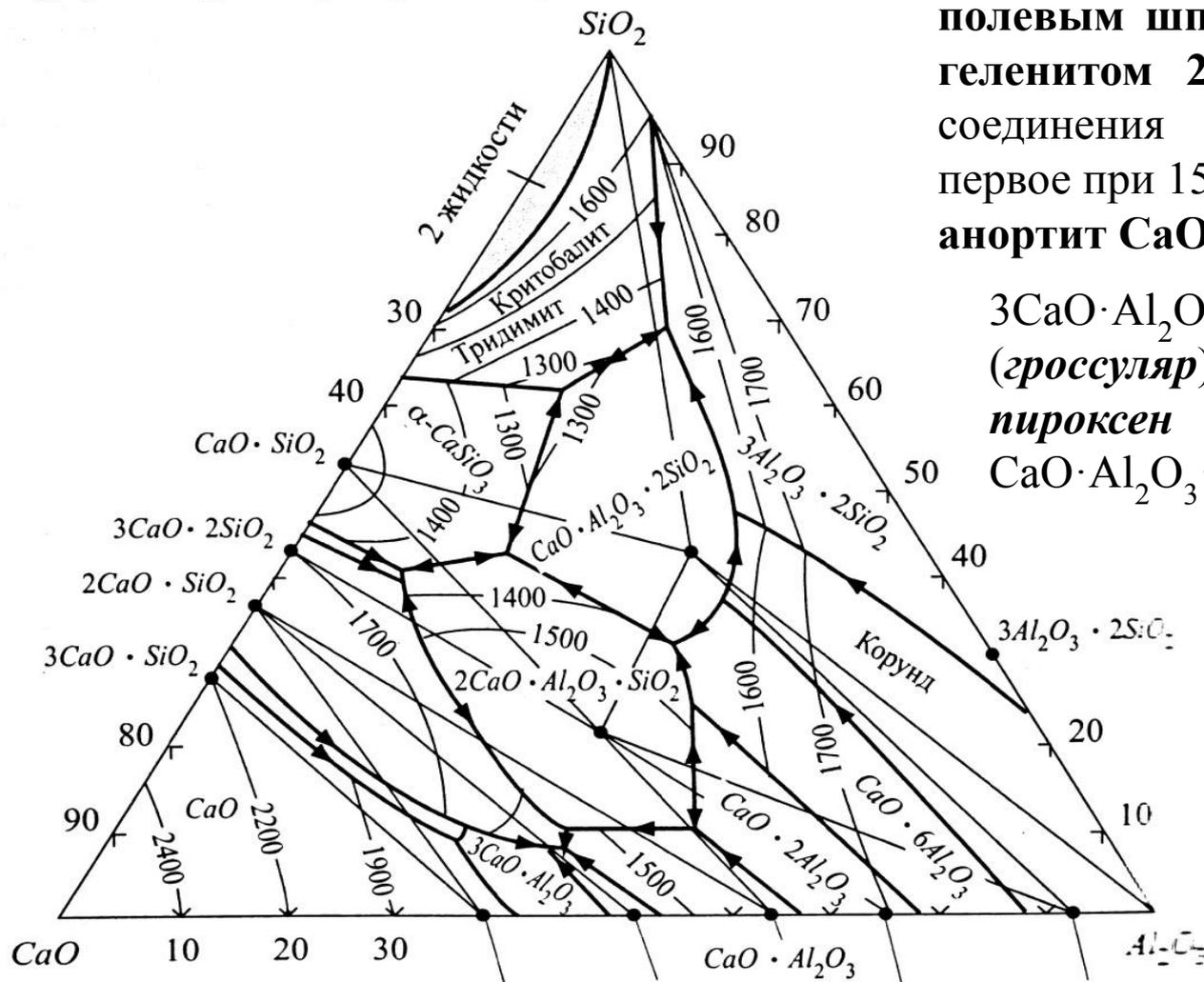


Богатое кремнеземом тройное соединение **девитрит** $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$ плавится инконгруэнтно при 1047°C , разлагаясь на кристаллы $\beta\text{-CaO} \cdot \text{SiO}_2$ и расплав. Девитрит в виде шарообразных кристаллических сростков (сферолитов) или тонких игольчатых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

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

Соединение $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ плавится при 1284°C без разложения

СИСТЕМА $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$



Тройные соединения в этой системе представлены анортитом (известковым полевым шпатом) $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$ и геленитом $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$. Оба эти соединения плавятся без разложения: первое при 1550 и второе при 1590°C.

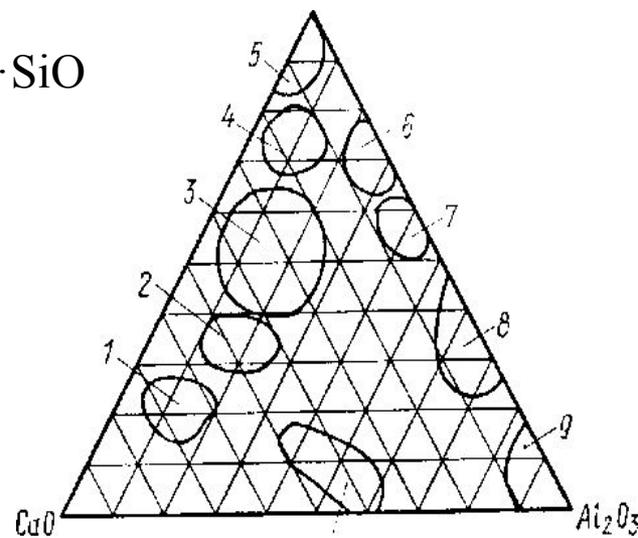
анортит $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$

$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{SiO}_2$

(гроссуляр) и

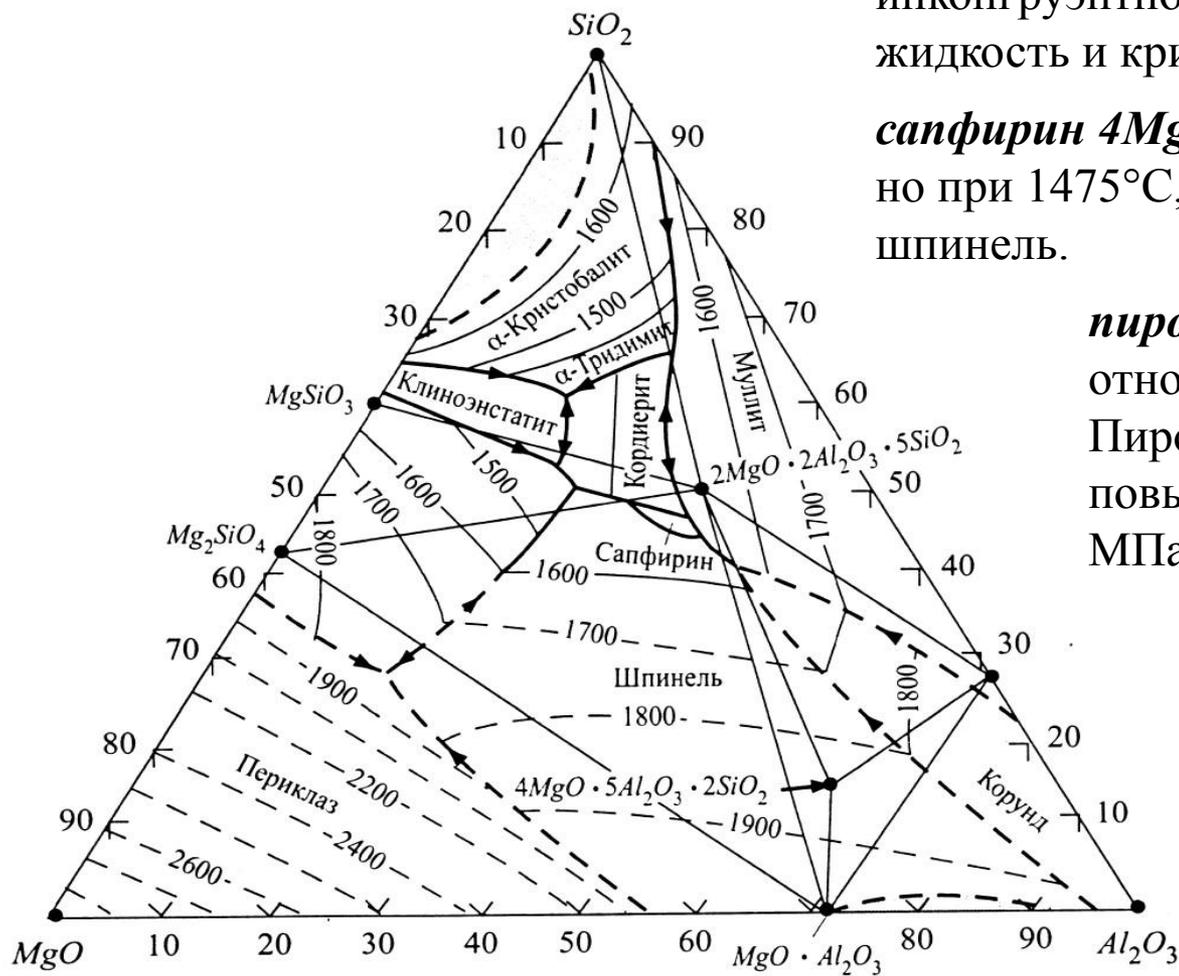
пироксен

$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}$



Области составов технических продуктов в системе $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$: 1 – портландцемент; 2 – основные шлаки; 3 – кислые шлаки; 4 – стекло; 5 – дина-совые огнеупоры; 6 – фарфор; 7 – шамотные огнеупоры; 8 – муллитовые огнеупоры; 9 – корунд; 10 – глиноземистый цемент

СИСТЕМА $MgO-Al_2O_3-SiO_2$



Кордиерит $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ плавится инконгруэнтно при $1540^\circ C$, разлагаясь на жидкость и кристаллы муллита.

сапфирин $4MgO \cdot 5Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ инконгруэнтно при $1475^\circ C$, разлагаясь на жидкость и шпинель.

пироп $3MgO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$ относящийся к группе гранатов. Пироп был синтезирован при повышенном давлении — $(6-12 \cdot 10^3$ МПа и температуре $1500 \pm 150^\circ C$.

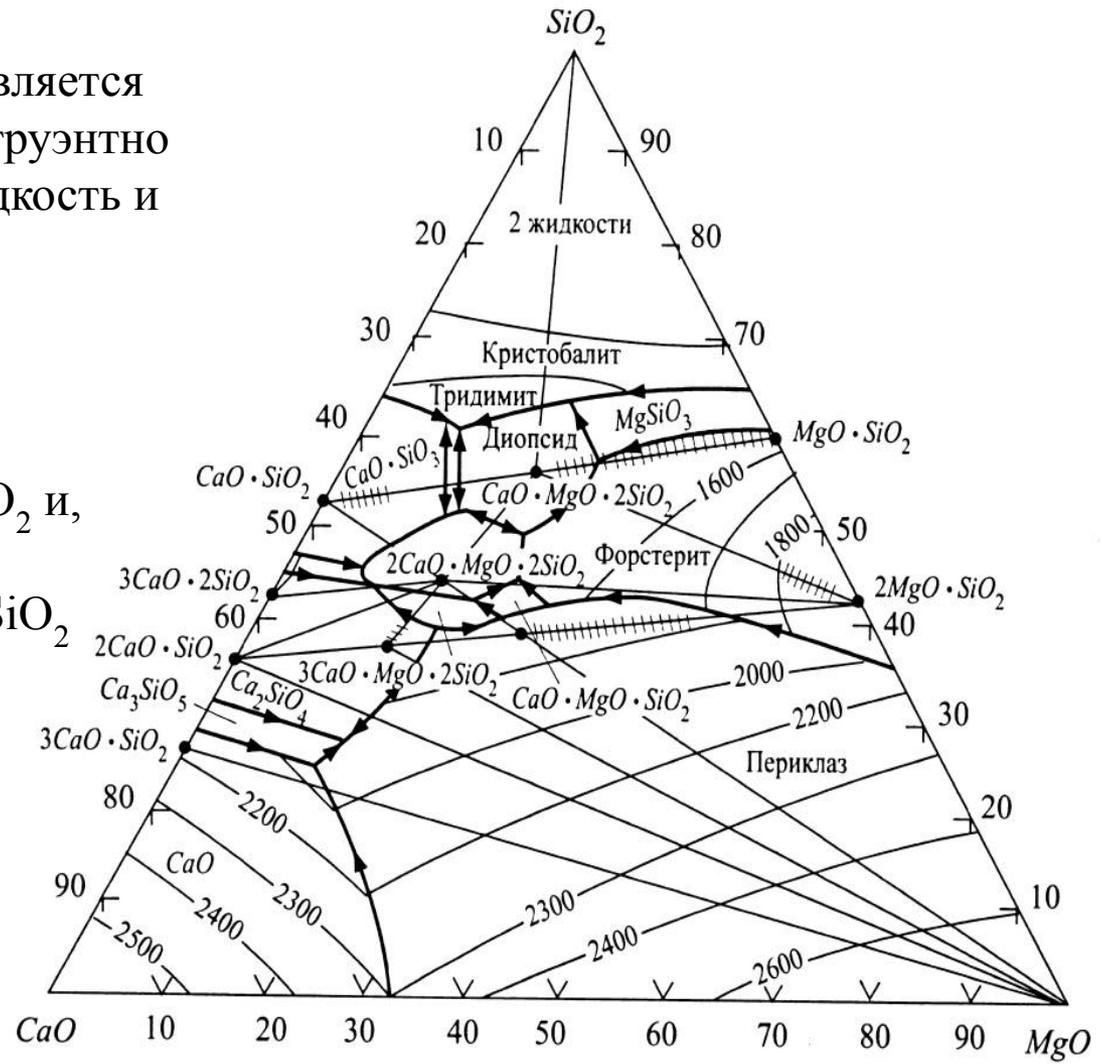
СИСТЕМА CaO—MgO — SiO₂

Монтичеллит $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ является соединением, плавящимся инконгруэнтно при 1485°C с разложением на жидкость и периклаз MgO.

Мервинит $3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ — соединение, плавящееся инконгруэнтно при 1575°C, разлагаясь на жидкость, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ и, по некоторым данным, MgO. По структуре напоминает $\alpha' \cdot 2\text{CaO} \cdot \alpha\text{SiO}_2$

Окерманит $2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ — соединение, плавящееся конгруэнтно при 1454°

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



МЕТОДЫ ПОСТРОЕНИЯ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ

ДИНАМИЧЕСКИЙ МЕТОД ПОСТРОЕНИЯ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ

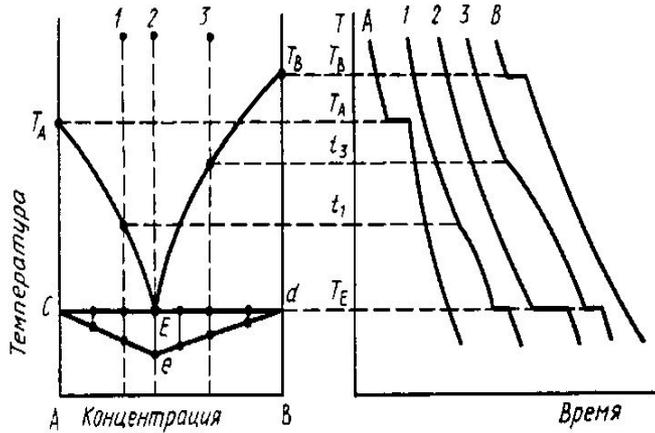


Рис. 77. Построение диаграмм состояния динамическим методом

$G = (1-x)G_i + xG_j + RTx \ln x + RT(1-x) \ln (1-x)$, где G_i и G_j — энергии Гиббса чистых компонентов i и j ; x — молярная доля компонента u в данной фазе.

уравнения Шредера

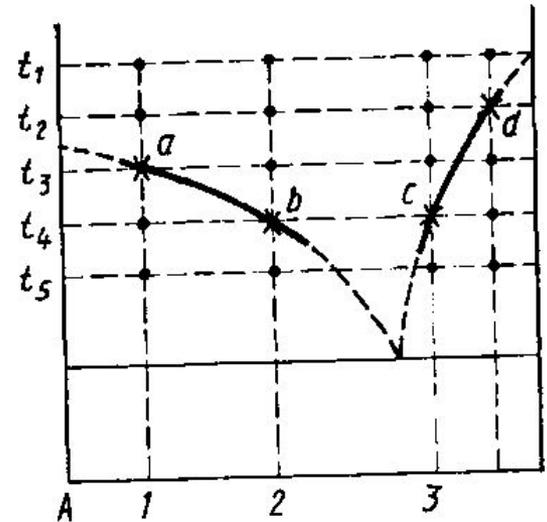
$$\ln x_a = \frac{\Delta H_{a(\text{пл})}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_{a(\text{пл})}} - \frac{1}{T} \right)$$

$$\ln x_b = \frac{\Delta H_{b(\text{пл})}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_{b(\text{пл})}} - \frac{1}{T} \right)$$

СТАТИЧЕСКИЙ МЕТОД ПОСТРОЕНИЯ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ

Принцип этого метода заключается в фиксации равновесных при данной температуре фаз в системе и последующего определения их состава и содержания в системе.

ПРИНЦИПЫ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО РАСЧЕТА ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ



ЧАСТЬ 4 ПРОЦЕССЫ ПРИ СИНТЕЗЕ СИЛИКАТНЫХ И ДРУГИХ ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ДИССОЦИАЦИЯ

Диссоциация – химический процесс распада молекул, радикалов, ионов на несколько частиц, имеющих меньшую молекулярную массу

$aA = bB + dD$ $K_p = \frac{p_B^b \cdot p_D^d}{p_A^a}$, где p – парциальное давление (упругость пара) веществ, участвующих в реакции

$K_p = p_D^d$ p - давление (или упругость) диссоциации температурой диссоциации (разложения) называется такая температура, при которой парциальное давление газообразного продукта достигает величины 1 атм

$\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$		$\text{MgCO}_3 = \text{MgO} + \text{CO}_2$	
Температура , °C	P, Па	Температура , °C	P, Па
600	$2,3 \cdot 10^2$	450	$9,0 \cdot 10^2$
700	$3 \cdot 10^3$	490	$8,0 \cdot 10^3$
800	$2,4 \cdot 10^4$	640	10^5
898	10^5	730	$7,5 \cdot 10^6$

Температура диссоциации зависит от природы вещества, например для карбонатов щелочноземельных металлов повышается в ряду:



Реальная температура разложения зависит от: степени дисперсности вещества, степени дефектности кристаллической решетки вещества и наличия примесей.

Механизм диссоциации рассмотрим на примере разложения кальцита CaCO_3 .

1. При подводе к системе тепла процесс начинается с распада в решетке кальцита карбонатного аниона $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_2 + \text{O}^{2-}$
2. Ионы O^{2-} диффундируют в решетке кальцита из объема к поверхности зерна очень медленно и в ней они накапливаются. При этом анионы кислорода реагируют с Ca^{2+} с образованием CaO , но он в этот момент не представляет собой самостоятельной фазы, а образует твердый раствор с CaCO_3 . По мере развития процесса в этом твердом растворе увеличивается концентрация CaO , и со временем достигается пересыщение раствора, что приводит к массовому образованию и росту зародышей новой фазы CaO .
3. Как только возникла новая фаза CaO , так и образовалась граница раздела фаз $\text{CaO}-\text{CaCO}_3$, и это приводит к интенсификации диссоциации, поскольку распад CO_3^{2-} на границе идет намного легче.
4. Молекулы CO_2 вначале адсорбируются твердой фазой, образуя комплексы $\text{CaCO}_{3(\text{ТВ})} \cdot \text{CO}_{2(\text{Г})}$
5. После достижения предельной концентрации адсорбции происходит обратный процесс десорбции молекул углекислого газа. Эти молекулы диффундируют к поверхности зерен и удаляются в атмосферу

ДЕГИДРАТАЦИЯ

В зависимости от вида и роли воды в структуре ее можно разделить на

- *Конституционную,*
- *Кристаллизационную,*
- *Адсорбционную.*

При этом конституционная и кристаллизационная относится к химически связанной, а адсорбционная – к физически связанной воде.

Конституционная вода входит в структуру соединений в виде аниона OH^- и реже иона гидроксония H_3O^+ , которые являются элементами строения кристаллической решетки. Соединения, содержащие OH^- называются *гидроксидами*. Удаление такой воды сопровождается полным разрушением структуры исходного соединения и образованием оксида с совершенно иной структурой.

Кристаллизационная вода входит в состав минералов в виде молекул H_2O , а сами вещества называются *гидратами*. При этом, гидраты могут иметь в своем составе либо строго постоянное содержание молекул воды (*кристаллогидраты*), либо ее содержание может варьироваться.

В кристаллогидратах молекулярная вода входит в состав кристаллической решетки, занимая в ней определенные кристаллографические положения. Удаление такой воды, как и в случае гидроксидов, сопровождается полным разрушением структуры исходного соединения с образованием соединения с иной структурой.

Адсорбционная (гигроскопическая) вода содержит физически связанную воду, которая удерживается на поверхности частиц, а также в порах и капиллярах зерен за счет сил межмолекулярного и электростатического взаимодействия

Дегидратация – процесс удаления из минералов связанной воды, который происходит под воздействием внешних факторов

Дегидратацию может инициировать нагревание вещества, понижение влажности окружающей среды, взаимодействие с другим веществом, связывающим воду (осушителем). Термин ***дегидратация*** обычно применяется в отношении удаления конституционной и кристаллизационной воды, в отношении удаления адсорбционной воды принят термин ***обезвоживание***, а если речь идет об удалении капельно-жидкой воды, то говорят о ***сушке***.

Потеря конституционной воды является частным случаем реакции диссоциации

Есть такие кристаллогидраты, которые при нагревании сначала *плавятся в своей кристаллизационной воде*. При этом возможны два случая.

1. Кристаллогидрат может плавиться без разложения (конгруентно), образуя насыщенный раствор. При нагревании раствор закипает, и его температура повышается до тех пор, пока раствор не станет насыщенным, после чего он кипит при постоянной температуре, пока не образуется безводный продукт. Так ведет себя гипосульфит натрия $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
2. Кристаллогидрат может плавиться инконгруентно, образуя безводную соль или гидрат с меньшим содержанием воды и насыщенный по отношению к ним раствор, который выкипает при постоянной температуре. Так дегидратируется мирабилит $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ или медный купорос $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

РЕАКЦИИ ВЕЩЕСТВ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ (ТВЕРДОФАЗОВЫЕ РЕАКЦИИ)

Под *твердофазовыми реакциями* понимают реакции, протекающие за счет непосредственного взаимодействия между частицами твердых веществ без участия жидкой или газовой фазы.

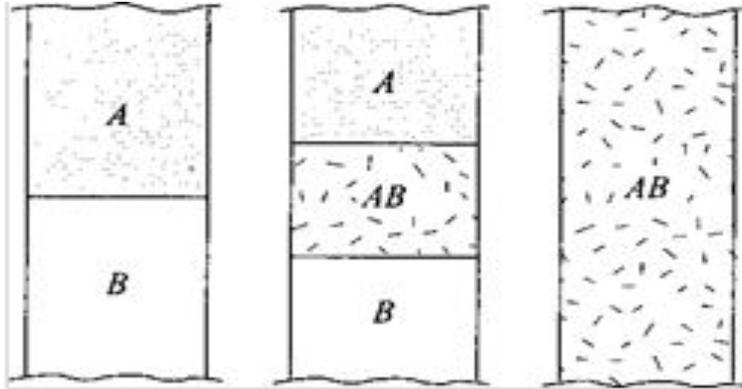


Рис. 61. Схема твердофазовой реакции: а — система контактирующих веществ А и В до начала реакции; б — образование слоя продукта реакции АВ; в — система

В реальных условиях твердофазовые реакции обычно протекают в порошкообразных смесях. При этом одно из реагирующих веществ называют *покрывающим*, а другое — *покрываемым компонентом*. Покрывающий компонент, как правило, обладает большим коэффициентом диффузии (обычно, но не всегда он имеет более низкую температуру плавления). При реакции частицы покрывающего компонента как бы обволакивают, покрывают зерна покрываемого компонента.

Диффузионные процессы при твердофазовых реакциях

Количество вещества, диффундирующего в направлении, перпендикулярном какой-то плоскости в образце, определяется *первым законом Фика*: $G = -D \frac{dc}{dx} dS dt$

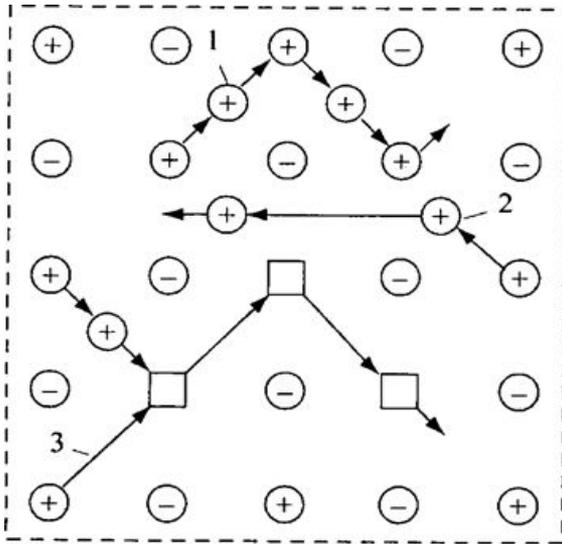
где G — количество переносимого вещества, моли; dc/dx — градиент концентраций диффундирующего вещества в диффузионном слое (c — концентрация, моль/см³); x — расстояние в направлении диффузии, см; S — площадь, см²; t — время, с; D — коэффициент диффузии в диффузионном слое, см²/с.

Обозначив $dG/(dS dt)$ через I , получаем $I = -D \frac{dc}{dx}$

В зависимости от пути перемещения диффундирующих частиц различают *объемную диффузию* (в глубине решетки), *диффузию по «внутренним» поверхностям* (вдоль граней кристаллов, входящих в состав зерна) и *поверхностную диффузию* (по внешней поверхности зерен). Соотношение величин коэффициента диффузии D и энергии активации Q для этих видов диффузии определяется так:

$$Q_{\text{пов}} < Q_{\text{гр.крист}} < Q_{\text{объемн}};$$
$$D_{\text{пов}} > D_{\text{гр.крист}} > D_{\text{объемн}},$$

Механизм диффузии в твердых телах



Механизм диффузии катиона в кристаллической решетке (0 — анион, © — катион): 1 — из узла в междоузлие и далее в узел; 2 — по междоузлиям; 3 — диффузия по вакансиям (□ — вакантный узел)

1. Перемещение иона из узла решетки (регулярное положение) в междоузлие (иррегулярное положение), а затем вновь в узел за счет выталкивания находящегося там иона

2. Перемещение иона из узла решетки в междоузлие и диффузия по междоузлиям.

3. Перемещение иона из узла или междоузлия в вакантный (незанятый) узел. При этом перемещение иона из узла в вакансию равносильно движению последних в противоположном направлении.

Особенности реакций в твердом состоянии

1. *Направление химической реакции* в смесях твердых веществ может не совпадать с направлением реакции в жидкой фазе. Например, в обычных условиях в водных растворах угольная кислота сильнее кремниевой, а при твердофазовом взаимодействии кремниевая кислота вытесняет угольную из ее солей.
2. Процесс взаимодействия твердых компонентов имеет *ступенчатый характер*.
3. Твердофазовые реакции *всегда идут с выделением тепла, т.е. являются экзотермическими*.
4. Если при твердофазовом взаимодействии не образуются твердые растворы и не возникает значительных количеств газовой и жидкой фаз, то *термодинамическое равновесие в реакции практически не может быть достигнуто*, т.е. реакция идет в одном направлении до конца, пока не будет полностью израсходован по крайней мере один из реагирующих компонентов
5. Равновесие может быть достигнуто при малой теплоте реакции и значительной разнице между суммой теплоемкостей исходных веществ и продуктов реакции, но эти условия в реальных силикатных системах, как правило, не выполняются. Следует, однако, подчеркнуть, что степень завершенности реакции определяется не только термодинамическими, но и чисто кинетическими факторами, поэтому практически твердофазовые реакции могут и не доходить до конца.

Кинетика твердофазовых реакций

Уравнение Яндера, выведенное исходя из закона Фика, для стадии твердофазовой реакции, контролируемой процессом диффузии, имеет для изотермических условий

вид: $\frac{dx}{d\tau} = D \frac{c_0}{x}$ (1), Где x — толщина слоя продукта реакции на покрываемом,

менее подвижном компоненте; τ — время; D — коэффициент диффузии при данной температуре; c_0 — концентрация диффундирующего компонента на границе со слоем продукта реакции. Принимая величины D и c_0 постоянными и обозначая $Dc_0 = k$ после интегрирования уравнения (1) получаем: $x^2 = 2k\tau$ (2)

т.е. в изотермических условиях квадрат толщины слоя продукта реакции пропорционален времени.

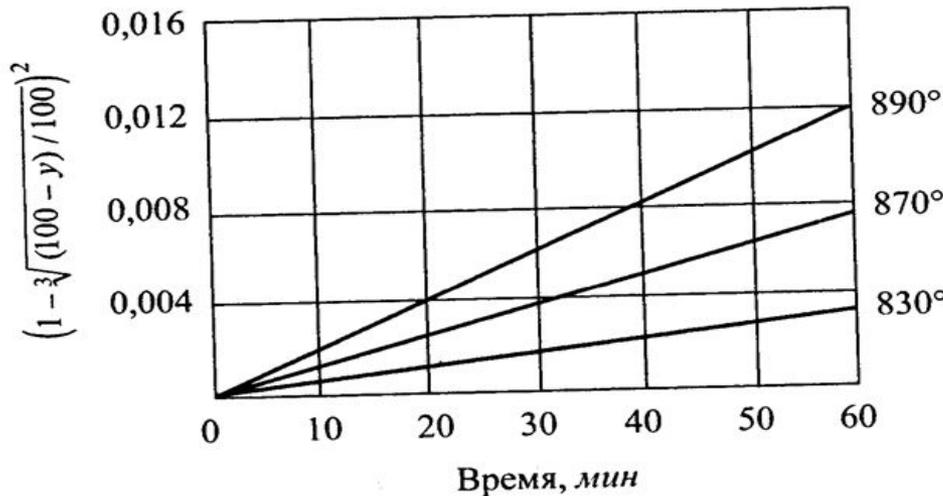
Видоизмененная формула Яндера

для изотермических условий имеет вид:

$$\left(1 - \sqrt[3]{\frac{100 - y}{100}}\right)^2 = k'\tau,$$

(3), Где y - степень превращения

покрываемого компонента, т.е. его количество, вошедшее в реакцию, мас.%; k - постоянная.

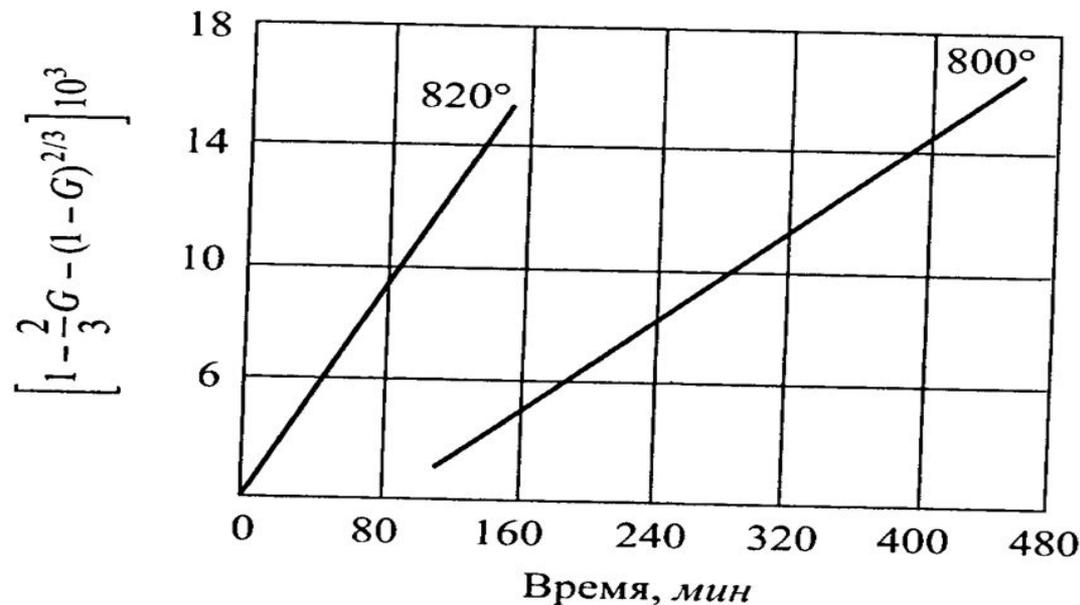


А.М. Гинстлинг и Б.И. Броунштейн рассмотрели кинетическую модель процесса твердофазового взаимодействия, учитывающую сферичность реагирующих зерен в смеси, и предложили следующее уравнение кинетики твердофазовых реакций для изотермического процесса:

$$1 - \frac{2}{3}G - (1-G)^{2/3} = k''\tau, \quad (4)$$

где G — степень превращения покрываемого компонента в долях единицы; τ — время; k постоянная.

Уравнения Яндера и Гинстлинга — Броунштейна, основанные на одном и том же исходном положении: *скорость твердофазовой реакции обратно пропорциональна толщине слоя продукта реакции*, были получены исходя из предположения об образовании продукта реакции путем односторонней диффузии покрывающего компонента в глубь зерен покрываемого компонента



Факторы, влияющие на скорость твердофазовых реакций

1. ***Температура.***
$$D = Ae^{\frac{Q}{RT}}, \quad (5)$$

где A - коэффициент, формально равный коэффициенту диффузии при $T=\infty$, Q - энергия активации процесса диффузии или энергия «разрыхления» решетки, зависящая от сил связи между ее структурными элементами; R — газовая постоянная; T — абсолютная температура

температура Таммана которую для силикатов с очень грубым приближением можно принять равной $0,8T_{пл}$, где $T_{пл}$ — температура плавления вещества

2. ***Гранулометрический состав порошков***

3. ***Давление.***

4. ***Присутствие газовой или жидкой фазы***

СПЕКАНИЕ

Сущность, движущая сила и виды спекания

В общем случае под спеканием понимается происходящий при высоких температурах процесс получения из слабосвязанного пористого зернистого материала плотного и прочного камневидного тела, сопровождающийся, как правило, уменьшением внешних размеров спекающегося тела (усадкой).

Степень спекания можно характеризовать *относительной плотностью* $\rho_{\text{отн}} = \rho_{\text{каж}} / D_{\text{ист}}$ или *относительной пористостью* $\Pi_{\text{отн}} = \Pi_2 / \Pi_1$,

$\rho_{\text{каж}}$ — *кажущаяся плотность* (отношение массы тела к его объему, включая объем пор); $D_{\text{ист}}$ — *истинная плотность* (отношение массы тела к его объему, исключая объем пор); Π_1 и Π_2 — *общая пористость*, соответственно, до и после спекания.

При $\rho_{\text{отн}} = 1$ и $\Pi_{\text{отн}} = 0$ достигается абсолютное спекание материала, при котором его общая пористость становится равной нулю.

С термодинамической точки зрения спекание представляет собой нестационарный необратимый процесс перехода системы в более стабильное, устойчивое состояние за счет самопроизвольного уплотнения дисперсного пористого тела. Движущей силой процесса спекания является поверхностная энергия.

Твердофазовое спекание

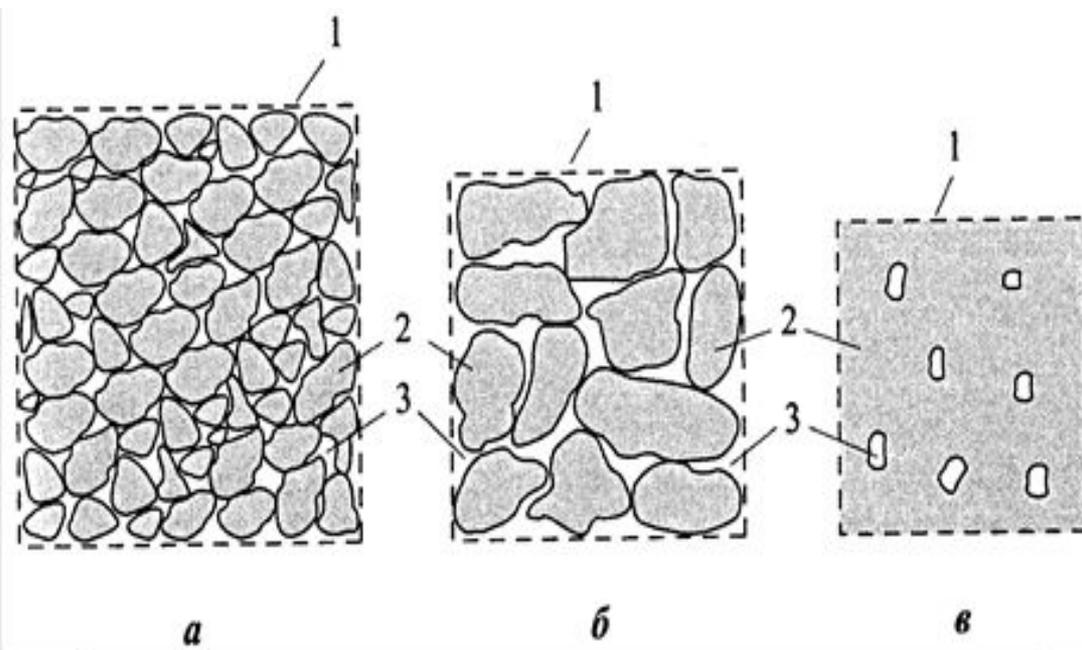


Рис. 66. Стадии процесса спекания: 1 — граница спекающегося

Величину этого всестороннего давления сжатия (p) можно оценить из соотношения

$$p = \sigma / r \cdot \Pi(1 - \Pi_0),$$
 где σ — величина поверхностного натяжения на границе твердой фазы; r — радиус зерен; Π_0 — начальное значение пористости (в долях единицы); Π — значение пористости при данной температуре (в долях единицы). Если $r \sim 2 \cdot 10^{-6}$ м, $\sigma \sim 1$ Н/м, $\Pi_0 = 0,5$ и $\Pi = 0,4$, то величина давления окажется равной $p \sim 10^5$ Па (~ 1 атм), т.е. довольно значительной величиной

Механизм твердофазового спекания

По Френкелю, твердофазовое спекание осуществляется за счет диффузионной ползучести твердого тела при высокой температуре под действием сил поверхностного натяжения. На искривленной поверхности зерен возникают силы избыточного давления, зависящие от поверхностного натяжения и размера зерен. Это давление достаточно велико и может достигать нескольких десятых долей *МПа*. Под его действием частицы твердого тела перемещаются и в конечном итоге сливаются подобно слиянию капель вязкой жидкости. Такое перемещение частиц, названное Френкелем вязким течением, представляет собой кооперативное движение атомов или ионов диффузионным путем.

Механизм твердофазового спекания

Б.Я. Пинес дал механизму твердофазового спекания атомистическое объяснение, исходя из чисто диффузионной трактовки этого процесса без привлечения представлений о вязком течении вещества. Сущность представлений Пинеса сводится к тому, что перенос вещества при твердофазовом спекании осуществляется за счет его перераспределения путем направленной диффузии в противоположном направлении материальных частиц (ионов, атомов) и вакансий.

Пинес исходил из того, что *концентрация вакансий в кристаллическом теле вблизи его поверхности (так же как и давление пара над поверхностью любой конденсированной фазы) зависит от кривизны этой поверхности:*

где ξ_r - концентрация вакансий вблизи искривленной поверхности с радиусом кривизны r , ξ_0 - равновесная концентрация вакансий вблизи плоской поверхности в объеме кристалла, не пересекающей поры; σ — поверхностное натяжение; V_0 — объем, приходящийся на одну вакансию в кристалле; k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура.

$$\xi_r = \xi_0 \left(1 + \frac{2\sigma V_0}{rkT} \right),$$

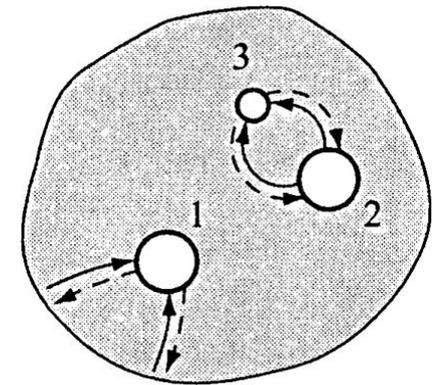
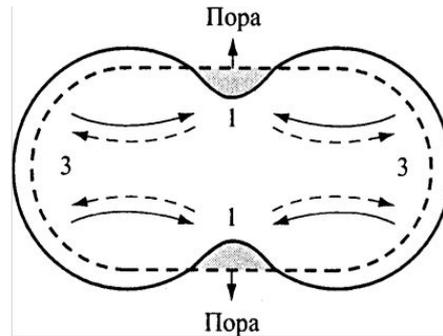


Рис. 67. Схема и направление диффузии ионов (сплошные стрелки) и вакансий (пунктирные стрелки) при твердофазовом спекании: 1 — перемычка с вогнутой поверхностью; 2 — граница зерна до спекания; 3 — граница зерна после спекания

Кинетика твердофазового спекания

Я.И. Френкель описал кинетику спекания на стадии, характеризующейся исчезновением открытых и образованием замкнутых пор, уравнением:

$$\frac{dr}{d\tau} = \frac{3\sigma}{4\eta},$$

где r — радиус поры; τ — время; σ и η — соответственно поверхностное натяжение и вязкость среды, окружающей пору.

Отсюда **время полного зарастания поры**

$$\tau = \frac{3\eta r_0}{4\sigma},$$

где r_0 — начальный радиус поры при $\tau = 0$.

Б.Я. Пинес вывел следующее кинетическое уравнение спекания:

$$\frac{dr}{d\tau} = \frac{2\sigma a^3}{r^2 kT} \cdot D,$$

где a — постоянная кристаллической решетки спекающегося материала; D — коэффициент диффузии

продолжительность (τ) полного зарастания поры имеет вид:

$$\tau = \frac{r^3 kT}{a^3 6D\sigma}.$$

Процесс слияния мелких пор в крупные («поедание» мелких пор крупными) называется **процессом коалесценции** пор («внутренним» спеканием в отличие от «внешнего» спекания, сопровождающегося уменьшением общей пористости)

Я.Е. Гегузин дает следующее выражение для критерияльного (граничного) размера пор ($r_{кр}$), определяющего, какие по размеру поры будут в результате коалесценции **зарастать**, а какие **увеличиваться в размере**:

$$r_{кр} = 2\sigma \frac{V_0 \xi_0}{kT\Delta},$$

$\Delta = x_r - x_0$ — величина пересыщения вакансий вблизи поверхности поры.

$$p = p_0 \left(\frac{r_0}{r} \right)^3, \quad p_1 = 2\sigma/r$$

Жидкостное спекание

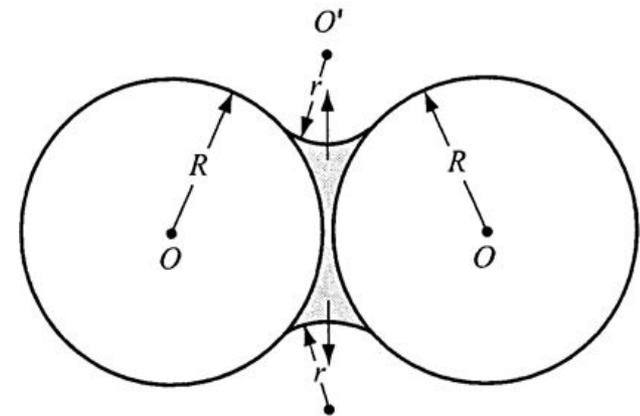
Спекание с участием жидкой фазы (расплава), образующегося в твердом зернистом теле за счет плавления его компонентов, легкоплавких примесей, специально вводимых добавок (плавней) или за счет возникновения эвтектик, называется **жидкофазовым спеканием**. Обязательным условием жидкостного спекания является способность расплава смачивать зерна твердой фазы.

Если расплав смачивает зерна, то в месте перехода от зерна к зерну образуется вогнутый мениск жидкости с отрицательным радиусом кривизны. В капилляре за счет поверхностного натяжения действует капиллярное давление, направленное в сторону центра кривизны. При вогнутом мениске центр кривизны (точка O') находится вне жидкости, и поэтому капиллярное давление будет поднимать жидкость в капилляре и вытягивать ее из области контакта между зернами в пору (пространство между зернами), которая постепенно заполняется жидкостью

Величину избыточного капиллярного давления (Δp), вытягивающего жидкость из пространства между зернами, можно оценить по выражению

$$\Delta p = \sigma_{\text{жг}} \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{R} \right),$$

где $\sigma_{\text{жг}}$ — поверхностное натяжение на границе жидкость — газ; r и R — радиусы кривизны жидкости и зерна твердой фазы, соответственно



Спекание за счет процесса “испарение — конденсация”

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

Условием развития такого механизма является то, чтобы при температуре обжига упругость пара составляла порядка 1...10 Па

Центры зерен при этом виде спекания практически не сближаются, т.е. ощутимая усадка отсутствует, а общая пористость материала не уменьшается, происходит только перераспределение пор по размерам и изменение их формы, т.е. спекание не сопровождается существенным уплотнением материала, хотя его прочность за счет увеличения контактов между зернами повышается

Реакционное спекание представляет собой процесс уплотнения и упрочнения материала за счет химической реакции при высокой температуре в зернистом теле между спекаемым материалом и внешним (газовым, паровым или жидким) реагентом.

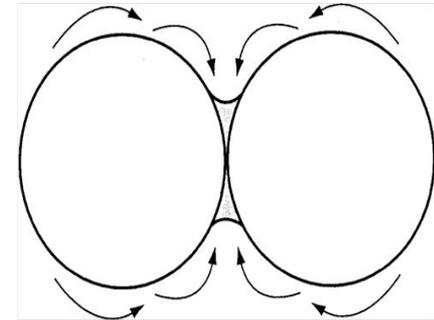


Рис. 70. Схема спекания за счет процесса испарение — конденсация (стрелками показано направление переноса вещества через газовую фазу)

Спекание за счет пластической деформации под давлением - горячее прессование

Факторы, влияющие на процесс спекания

1. Температура и время спекания

Скорость и степень спекания растут с увеличением температуры, а при данной температуре, если она достаточно велика, — с увеличением продолжительности выдержки.

2. Гранулометрический состав порошков

Скорость и достигаемая степень спекания сильно возрастает при уменьшении размера зерен, в связи с чем, для интенсивного спекания требуется очень тонкое измельчение материала (вплоть до получения порошка с преобладающим размером зерен -1 мкм).

Это объясняется рядом факторов:

- увеличением начальной общей поверхности зернистого тела, что равносильно повышению свободной поверхностной энергии, т.е. движущей силы процесса спекания;
- сокращением пути диффузии вакансий и атомов за счет уменьшения расстояния между источником и поглотителями вакансий;
- увеличением числа контактов между зернами в единице объема, т.е. числа перемычек, перемещение которых приводит к заполнению пор материалом.

3. Степень дефектности кристалл. решетки компонентов спекающегося материала

4. Вязкость и поверхностное натяжение расплава

Уменьшение вязкости, ускоряют процесс спекания, однако вязкость не должна быть излишне низкой, поскольку в этом случае может произойти деформация изделий под действием собственного веса. Повышение поверхностного натяжения жидкой фазы, стягивающего пору, при условии хорошего смачивания ею зерен твердой фазы также способствует жидкостному спеканию.

РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

Рекристаллизация — происходящий в твердой фазе процесс роста одних кристаллов твердого тела при его термической обработке за счет других кристаллов

Первичная рекристаллизация представляет собой процесс, при котором в твердом теле, подвергнутом пластической деформации, при нагревании происходит образование центров кристаллизации и последующий рост кристаллов, свободных от искажений, за счет кристаллов, искаженных при деформации

Градиент искажений (ΔH):

$$\Delta H = \frac{H_1 - H_2}{L_{1-2}} \quad i = k \cdot \Delta H \cdot n$$

где H_1 и H_2 — степень искажения решетки в первом и втором сравниваемых пунктах тела, определяемая, например, плотностью дислокаций; L_{1-2} — расстояние между этими пунктами, i — интенсивность процесса зародышеобразования при данной температуре; k — коэффициент пропорциональности; n — число искажений в единице объема

$$n = n_0 \exp \left(-\frac{Q_n}{RT} \right), \quad \text{где } Q_n \text{ и } Q_c \text{ — энергии активации скорости зародышеобразования и скорости роста кристаллов соответственно; } n_0 \text{ и } c_0 \text{ — константы; } R \text{ — газовая постоянная}$$
$$c = c_0 \exp \left(-\frac{Q_c}{RT} \right),$$

Вторичная рекристаллизация

Вторичная рекристаллизация представляет собой происходящий при нагревании твердого тела процесс роста небольшого числа крупных кристаллов за счет более тонкозернистой массы.

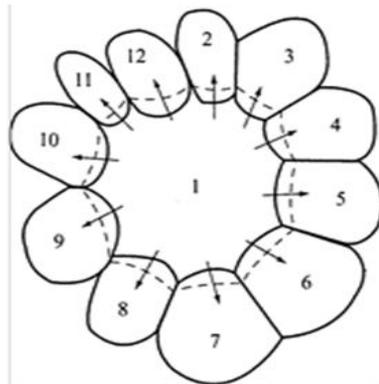
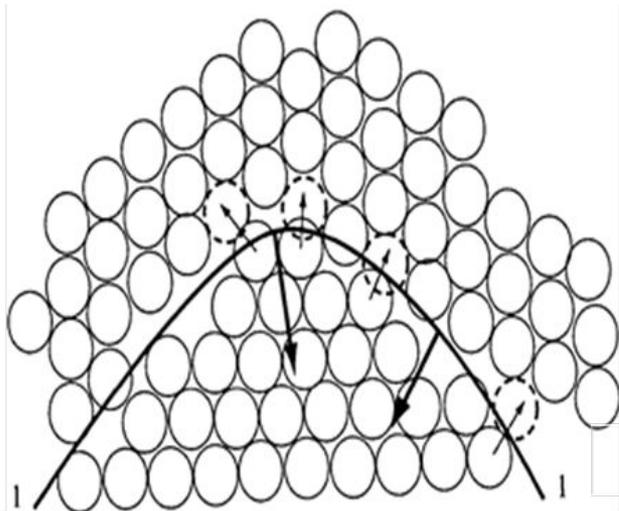
Движущей силой процесса вторичной рекристаллизации является стремление системы к уменьшению внутренней энергии за счет уменьшения поверхностной энергии, поскольку превращение мелких кристаллов в крупные приводит к уменьшению суммарной поверхности зерен

Скорость (I) перемещения границ между зернами в основном определяется двумя факторами: величиной межфазной поверхностной энергии (σ) и степенью кривизны поверхности между соприкасающимися зернами, характеризуемой радиусом кривизны r :

$$I = m \cdot \frac{\sigma}{r},$$

m - коэффициент, характеризующий подвижность частиц

Механизм роста зерен при вторичной рекристаллизации, обусловленного перемещением межзеренных границ, заключается в переносе вещества через границу соприкосновения зерен, который происходит путем перескока атомов или ионов через межзеренную границу. **СХЕМА Д. Бурке**



Кривизна поверхности зерен в реальных порошках зависит от числа их сторон (граней): чем большее число сторон имеет данное зерно по сравнению с соседними зернами, т.е. чем оно крупнее, тем больше кривизна поверхности каждой стороны и, следовательно, больше скорость его роста

Рис. 71. Диффузия атомов через границу зерен при вторичной рекристаллизации: 1 — граница между зернами; тонкие стрелки — перемещение атомов, толстые стрелки — перемещение границ между зернами

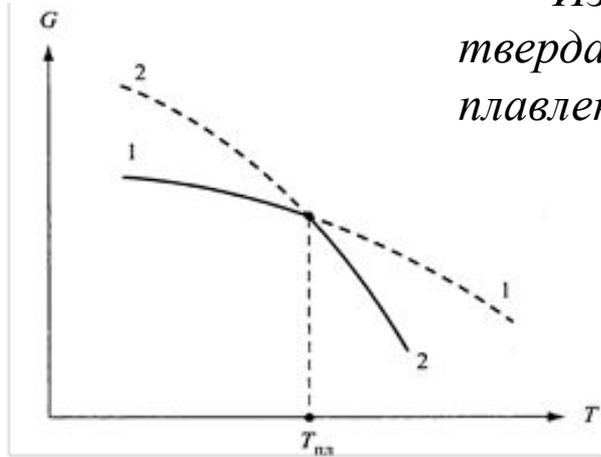
Кинетика процесса вторичной рекристаллизации

$$\frac{dD}{d\tau} = \frac{1}{D}, \quad D - D_0 = k \cdot \tau^{0,5},$$

где τ — время рекристаллизации; D_0 — диаметр зерна до начала роста; D — диаметр зерна, выросшего за время τ ; k — коэффициент пропорциональности

ПЛАВЛЕНИЕ

Плавление — происходящий при нагревании фазовый переход вещества из твердого состояния в жидкое.



Изменение энергии Гиббса в процессе плавления: 1—1 — твердая фаза; 2—2 — жидкая фаза; $T_{пл}$ — температура плавления

Переход из твердого состояния в жидкое представляет собой фазовый переход первого рода, обусловленный скачкообразным изменением внутреннего строения вещества и связанным с ним изменением его физико-химических свойств.

Со структурной точки зрения процесс плавления представляет собой разупорядочение структуры — утрату решеткой кристалла **дальнего порядка** в расположении атомов или ионов при возможном сохранении (особенно при температурах, ненамного превышающих температуру плавления) **ближнего порядка**. Этот фазовый переход связан с предварительной структурной подготовкой — **предплавлением**, представляющим собой процесс усиленного разупорядочения, т.е. переход в жидкое структурно менее упорядоченное состояние небольших объемов кристалла, особенно вблизи межкристаллитных границ.

Зависимость температуры плавления ($T_{пл}$) некоторых оксидов от энергии решетки (U)

Температура плавления, определяющая их тугоплавкость. Условием высокой температуры плавления ($T_{пл}$) является соотношение $T_{пл} = H_{пл}/S_{пл}$, где $H_{пл}$ и $S_{пл}$ **энтальпия** и **энтропия** плавления.

Зависимость температуры плавления ($T_{пл}$) некоторых оксидов от энергии решетки (U)

Соединение	U , кДж/моль	$T_{пл}$, °C	Тип решетки
<i>MgO</i>	3940	2800	Кубическая
<i>CaO</i>	3530	2570	
<i>SrO</i>	3315	2430	
<i>BaO</i>	3130	1923	
<i>BeO</i>	5170	2530	Гексагональная
<i>ZnO</i>	4095	1975	
<i>ZnS</i>	3427	1850	

Плавление является **эндотермическим процессом**, т.е. сопровождается поглощением теплоты, называемой **скрытой теплотой плавления** и представляющей собой количество тепла, которое необходимо сообщить веществу, нагретому до температуры плавления, чтобы полностью его расплавить.

Связь между температурой плавления ($T_{пл}$), давлением (P), теплотой плавления (Q) и изменением объема (ΔV) при плавлении выражается, как и для других фазовых переходов, **уравнением Клаузиуса — Клапейрона**

$$\frac{dP}{dT} = \frac{Q}{T\Delta V}$$

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

Кристаллизация представляет собой фазовое превращение, в результате которого из структурно неупорядоченной фазы — газа, раствора, расплава, аморфного твердого тела образуется структурно упорядоченная кристаллическая фаза

Кристаллизация может происходить только из пересыщенных растворов или переохлажденных расплавов **Степень переохлаждения** определяется величиной $T_0 - T$, где T_0 — температура ликвидуса, T — температура, при которой при данных условиях начинается кристаллизация расплава

Различают две связанные друг с другом стадии кристаллизации: образование центров (зародышей) кристаллизации и рост кристаллов

Гомогенное образование центров кристаллизации

Флуктуационная теория рассматривает процесс гомогенного зародышеобразования как результат флуктуации свойств жидкости, представляющих собой мгновенные локальные изменения средних значений свойств, например плотности в отдельных микрообъемах, вызываемые непрерывным тепловым движением атомов, ионов и других частиц. При флуктуациях в отдельных точках жидкости происходит случайное сближение частиц и образование динамичных группировок с кристаллоподобной структурой, напоминающей расположение частиц в кристаллическом теле.

Гомогенное образование центров кристаллизации

Образование любой новой поверхности требует затрат энергии, что для сферического зародыша сопровождается увеличением свободной энергии (ΔG_s) системы на величину:

$\Delta G_s = 4\pi r^2 \sigma = 4\pi r^2 \Delta f_s$, где r — радиус зародыша; σ — поверхностное натяжение на границе раздела фаз; Δf_s — изменение (увеличение) свободной энергии на единицу образующейся поверхности.

Возникновение в жидкости микрообъемов с более упорядоченным расположением структурных элементов, наоборот, приводит к уменьшению свободной энергии ΔG_v системы на величину: $\Delta G_v = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta f_v$, где Δf_v — изменение (уменьшение) свободной энергии на единицу объема образующейся более упорядоченной фазы.

Суммарное изменение свободной энергии (ΔG) при гомогенном зародышеобразовании для сферического зародыша радиуса r будет, таким образом, равно:

$$\Delta G = \Delta G_s - \Delta G_v = 4\pi r^2 \Delta f_s - \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta f_v$$

$$\frac{d(\Delta G)}{dr} = 0 \quad r = 2 \frac{\Delta f_s}{\Delta f_v}$$

$\Delta G'_{\max}$, называемое *энергией активации* процесса гомогенного зародышеобразования, выражающееся в виде:

$$\Delta G'_{\max} = \frac{16\pi (\Delta f_s)^3}{3 (\Delta f_v)^2}$$

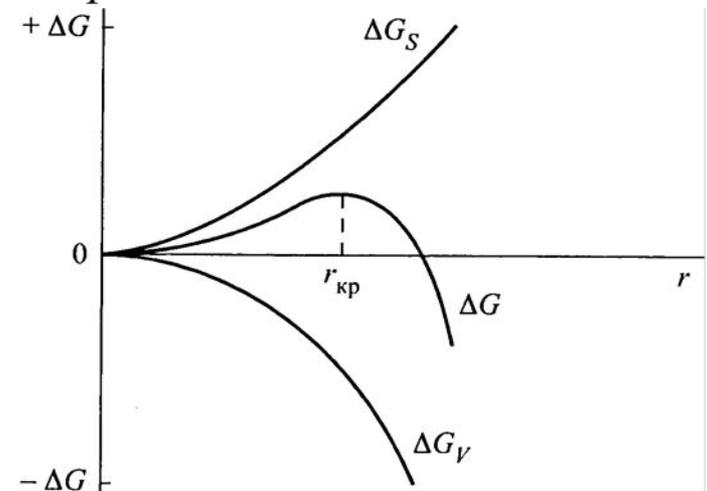


Рис. 74. Зависимость изменения энергии Гиббса системы АС от размера зародыша r

Гетерогенное образование центров кристаллизации

По Фольмеру, энергию активации $\Delta G''_{\max}$ процесса гетерогенного зародышеобразования можно выразить в виде:

$$\Delta G''_{\max} = \Delta G'_{\max} \cdot f(\theta),$$

где $\Delta G'_{\max}$ — энергия активации процесса гомогенного зародышеобразования; $f(\theta)$ — функция от краевого угла смачивания θ

Если зародыш представляет собой шаровой сегмент, то $f(\theta)$. — (*функция Фольмера*) равна:

$$f(\theta) = \frac{(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2}{4}, \quad \Delta G''_{\max} = \frac{16\pi(\Delta f_S)^3}{3(\Delta f_V)^2} \cdot \frac{(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2}{4}.$$

наиболее эффективными затравками, выполняющими роль центров кристаллизации, могут служить:

- 1) частицы кристаллизующегося вещества;
- 2) частицы другого вещества, изоморфного с кристаллизующимся;
- 3) частицы, дающие с кристаллизующимся веществом закономерно ориентированные сростки (*эпитаксии*);
- 4) частицы вещества, которые легко адсорбируют на своей поверхности атомы кристаллизующегося вещества.

Рост кристаллов

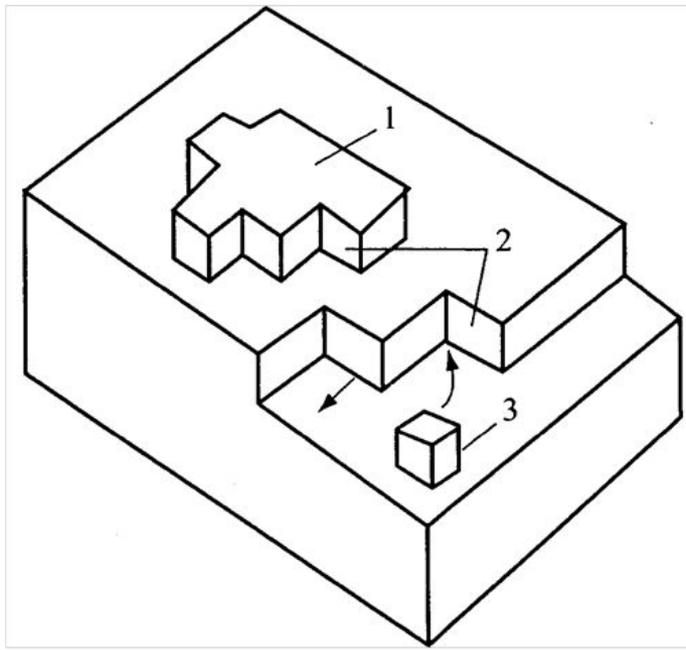
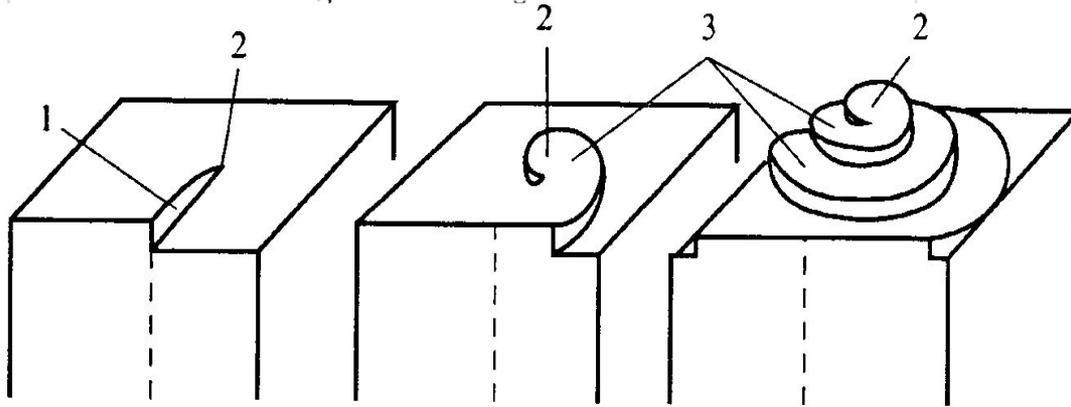


Рис. 75. Рост совершенного кристалла: 1 — двухмерный зародыш нового слоя; 2 — ступенька роста;



Для роста грани кристалла необходимо последовательное наращивание на ней отдельных атомных слоев. Для образования нового слоя на грани должен возникнуть двухмерный (толщиной в один атомный слой) зародыш этого который образует на грани кристалла атомную ступеньку роста. После этого атомы, адсорбированные гранью из окружающей жидкости, мигрируют (диффундируют) по ней и пристраиваются к этой ступеньке, за счет чего она разрастается и заполняет всю грань, образуя новый атомный слой. Затем процесс повторяется

Дислокационный механизм роста кристаллов: 1 — атомная ступенька на грани кристалла (выход винтовой дислокации); 2 — выход линии дислокации; 3 — наращиваемые на грани кристалла атомные слои за счет вращения атомной ступеньки

Кинетика процесса зародышеобразования и роста кристаллов

Скорость гомогенного образования центров кристаллизации I характеризуется числом зародышей N , возникающих в единицу времени τ в единице объема b кристаллизующегося вещества:

$$I = \frac{1}{b} \cdot \frac{dN}{d\tau}, \quad \text{см}^{-3}\text{с}^{-1}$$

Линейная скорость роста кристаллов U определяется величиной изменения линейного размера l кристалла в направлении, перпендикулярном поверхности грани, в единицу времени τ :

$$U = \frac{dl}{d\tau}, \quad \text{см} \cdot \text{с}^{-1}$$

Скорость гомогенного образования центров кристаллизации, пропорциональная вероятности появления устойчивого зародыша, выводится с помощью методов статистической механики. При этом исходят из того, что скорость образования устойчивых центров новой фазы определяется числом центров критического размера, возникающих в единице объема, и скоростью диффузии, т.е. скоростью, с которой атомы присоединяются к этому центру.



Рис. 77. Спиральная ступенька роста на кристалле SiC

Кинетика процесса зародышеобразования и роста кристаллов

Уравнение *Р. Беккера*, для скорости гомогенного зародышеобразования в конденсированных системах имеет вид:

$$I = A \exp\left(-\frac{\Delta G'_{\max} + Q}{kT}\right),$$

Где: G'_{\max} — энергия активации процесса гомогенного зародышеобразования; Q — энергия активации процесса диффузии частиц через фазовую границу раздела между зародышем и раствором или расплавом; A — константа

$$U = \lambda \cdot f$$

где λ — диаметр частиц вещества, переходящего из жидкой фазы в твердую; f — частота захвата частиц поверхностью кристалла

Частота захвата частиц поверхностью кристалла зависит от трех факторов:

1. термодинамической движущей силы этого процесса,
2. частоты столкновения частиц с поверхностью кристалла \
3. числа атомов, внедряющихся в структуру кристалла (поскольку часть частиц может вновь уйти с поверхности кристалла).

Термодинамическая движущая сила выражается величиной $\Delta G_V/RT$, частота столкновения — величиной $3D/\lambda^2$ (D — коэффициент диффузии). Если, кроме этого, через α обозначить число частиц, приобретающих на поверхности кристалла необходимую структурную ориентацию, т.е. число частиц, внедряющихся в кристалл, то выражение для скорости роста кристаллов приобретает вид:

$$U = \alpha \frac{3D}{\lambda} \cdot \frac{\Delta G_V}{RT}, \quad \Delta G_V = \frac{\Delta H_V (T_0 - T)}{T_0},$$

$$U = \alpha \frac{3D_0}{\lambda} \cdot \frac{\Delta H_V (T_0 - T)}{T_0} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta Q}{RT}\right)$$

где ΔH_V — теплота фазового превращения, отнесенная к единице объема; T_0 — равновесная температура фазового перехода; T — температура поверхности раздела фаз; $(T_0 - T)$ — степень переохлаждения,
 $D = D_0 \exp(-\Delta Q/RT)$,

кривые Таммана

Кривые зависимости линейной скорости роста (ЛСР) кристаллов и числа центров кристаллизации (ЧЦК) от степени переохлаждения характеризуются наличием максимума. Появление этого максимума объясняется тем, что, с одной стороны, для гомогенного зародышеобразования и роста кристаллов необходима определенная степень переохлаждения, и, с другой стороны, тем, что сильное повышение вязкости при значительном переохлаждении расплава препятствует перераспределению атомов и замедляет процесс диффузии, необходимый для зародышеобразования и роста кристаллов.

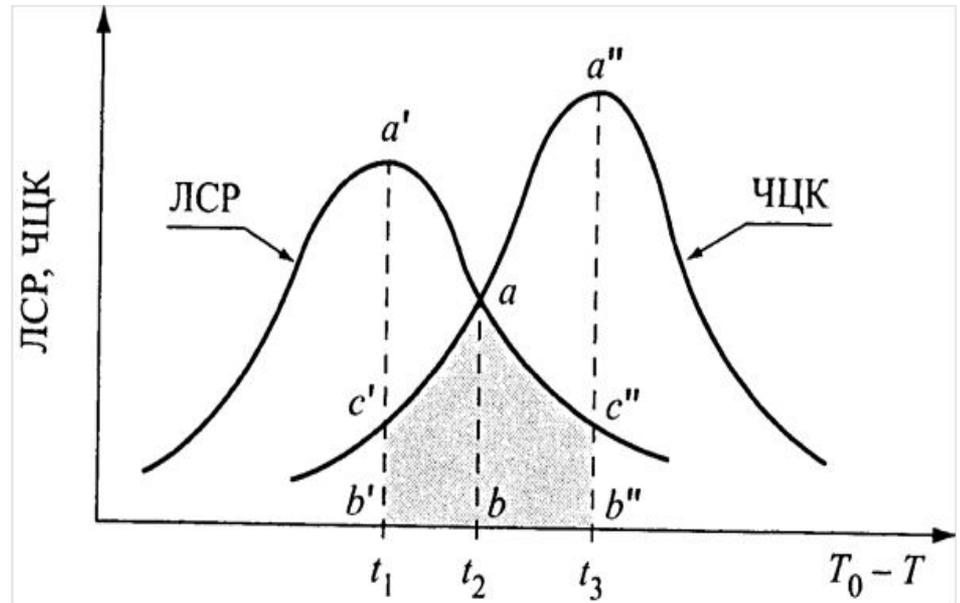


Рис. 78. Зависимость числа центров кристаллизации (ЧЦК) и линейной скорости роста (ЛСР) кристаллов от степени переохлаждения расплава ($T - T_0$)