

ХИМИЯ И ФИЗИКА ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ

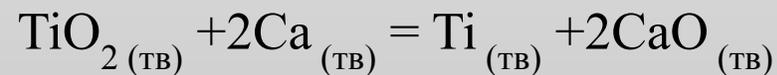
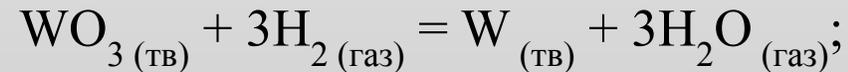
Ефремова Екатерина Игоревна

Образование соединений металлов с металлоидами (халькогениды, оксиды, галогениды, карбиды и др.)

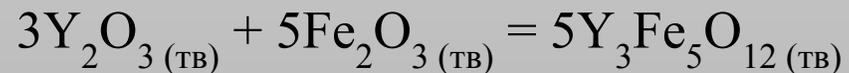
уникальная твердая смазка:



- Получение металлов из их твердых соединений восстановлением газообразными или твердыми восстановителями:



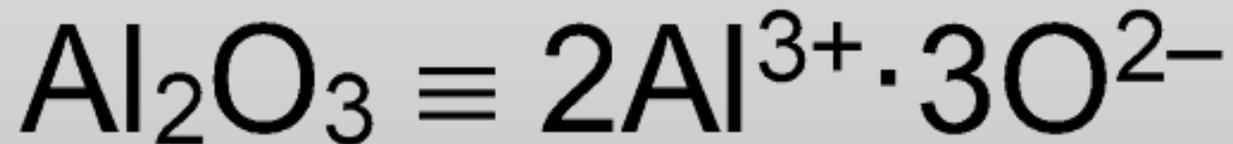
- Получение материалов типа сложных оксидов – ферритов, гранатов и др. с уникальными свойствами, в том числе материалов с высокотемпературной сверхпроводимостью, например, железо-иттриевого граната:



Цель данного курса в рассмотрении механизма и кинетики таких процессов и выработке умения предсказывать их закономерности.

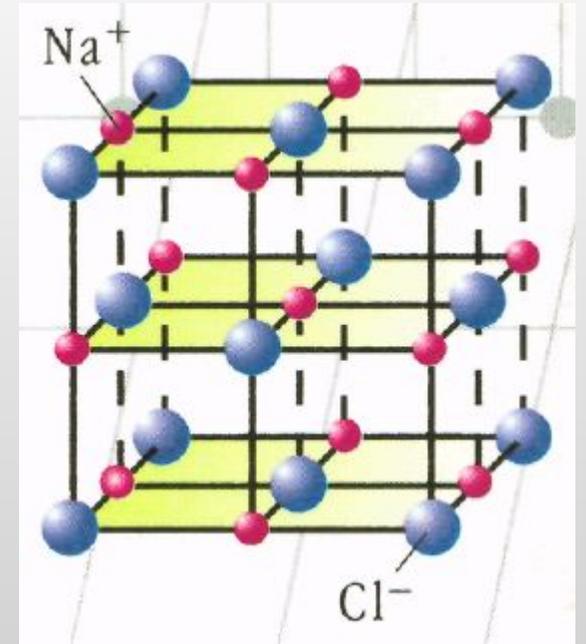
В продуктах преобладает **ионная связь**

КР состоит из двух взаимно проникающих подрешеток – катионной и анионной.

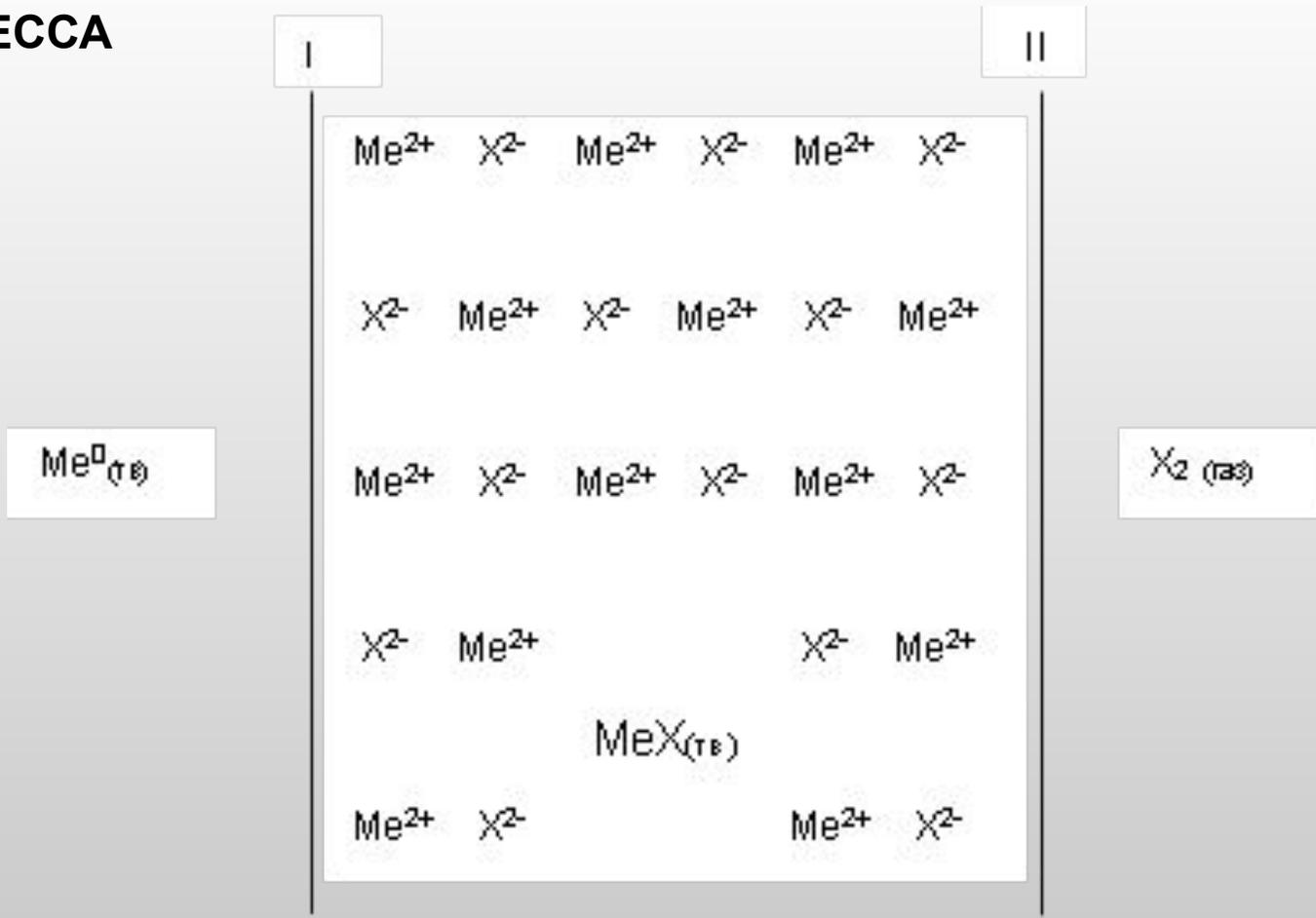


$$v_{\text{Me}} = v_{\text{X}}$$

$z_{\text{Me}} = z_{\text{X}}$, отвечающая формуле MeX ; $z_{\text{Me}} = z_{\text{X}} = 2$.



МЕХАНИЗМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕТАЛЛА С МЕТАЛЛОИДОМ И УСЛОВИЯ, НЕОБХОДИМЫЕ ДЛЯ ПРОТЕКАНИЯ ПРОЦЕССА



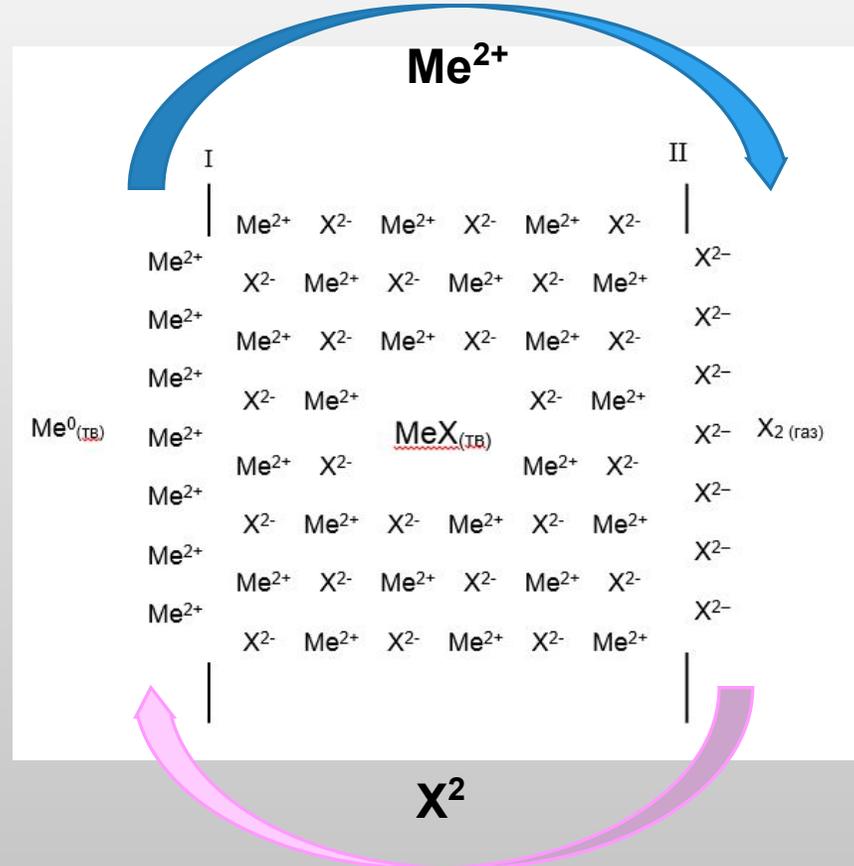
Начальное состояние системы металл ($\text{Me}^0_{(ТВ)}$) – твердый продукт (MeX) – газообразный металлоид (X_2 (газ))

I и II – поверхности (границы) раздела фаз (соответственно Me^0/MeX и MeX/X_2)

Переход от Me к X не является достаточным условием для протекания процесса

1. образование Me^{2+} и X^{2-} само по себе не приводит к росту толщины MeX (возникновение новых плоскостей КР, в каждой из которых одновременно присутствуют ионы Me^{2+} и X^{2-} , располагающиеся в шахматном порядке)
2. появление на границе I катионов, а на границе II анионов приводит к появлению электрического поля, препятствующего перемещению электронов.

Для образования новых плоскостей **KP** необходимо– чтобы катионы Me^{2+} переходили от границы I к границе II или анионы X^{2-} переходили от границы II к границе I и анионы X^{2-} .



Протекание процесса возможно только при направленном перемещении в кристаллической решетке продукта катионов от границы I к границе II или анионов от границы II к границе I.

Перемещения ионов в КР возможно за счёт теплового движения.

Ион получает E , достаточную для того, чтобы перейти из своего узла в другое возможное место.

При отсутствии движущей силы направления перемещения ионов случайные, и их блуждания хаотичны; эти блуждания лежат в основе диффузии – процесса выравнивания состава кристалла при наличии катионов и анионов разных видов.

К образованию твердого (MeX) продукта при взаимодействии Me и X приводит только направленное перемещение ионов в КР продукта.

Характер перемещения ионов в идеальной кристаллической решетке



перемещение Me^{2+} из занимаемого им узла в соседний возможно только путем обмена местами с соседним катионом

Но при этом пространственное расположение катионов не изменяется – т.е. направленное перемещение под действием электрического поля не происходит.

Перемещение ионов в неидеальной кристаллической решетке

- 1) не занятые (вакантные) узлы в катионной подрешетке («вакансии в катионной подрешетке»), или кратко «вакансии катионов»;
 - 2) вакансии в анионной подрешетке (вакансии анионов);
 - 3) катионы в междоузлиях;
 - 4) анионы в междоузлиях;
- дефекты антиструктуры

Перемещение катионов при наличии вакансий в катионной подрешетке

*Последовательное
перемещение
катионов
при наличии вакансии
в катионной
подрешетке*



Перемещение катионов при возможности их нахождения в междоузлиях



Чем больше точечных структурных дефектов присутствует в данном объеме КР, тем **большее число ионов** может перемещаться в этом объеме одновременно, и тем **быстрее** будут **возникать новые плоскости КР** продукта, т.е. скорость процесса непосредственно связана с концентрацией точечных структурных дефектов.

Для анализа закономерностей процесса образования твердого продукта необходимо знать, как образуются в кристаллической решетке точечные структурные дефекты и от чего зависит их концентрация.