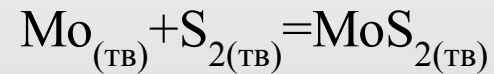


# ХИМИЯ И ФИЗИКА ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ

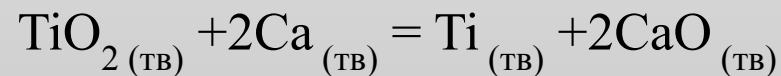
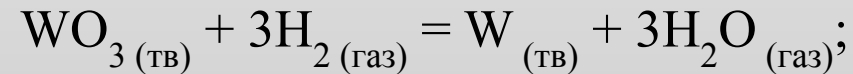
Ефремова Екатерина Игоревна

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

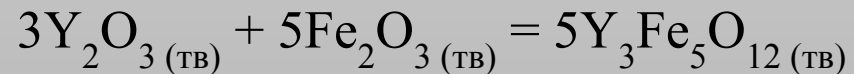
уникальная твердая смазка:



- 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.

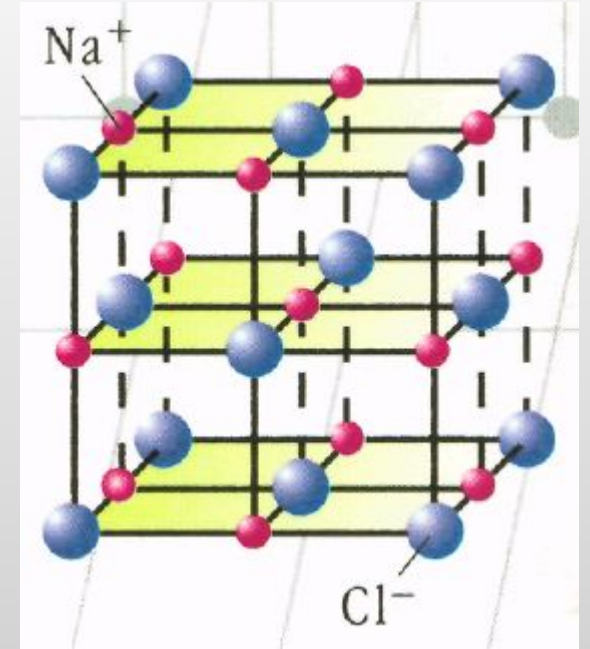
В продуктах преобладает **ионная связь**

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

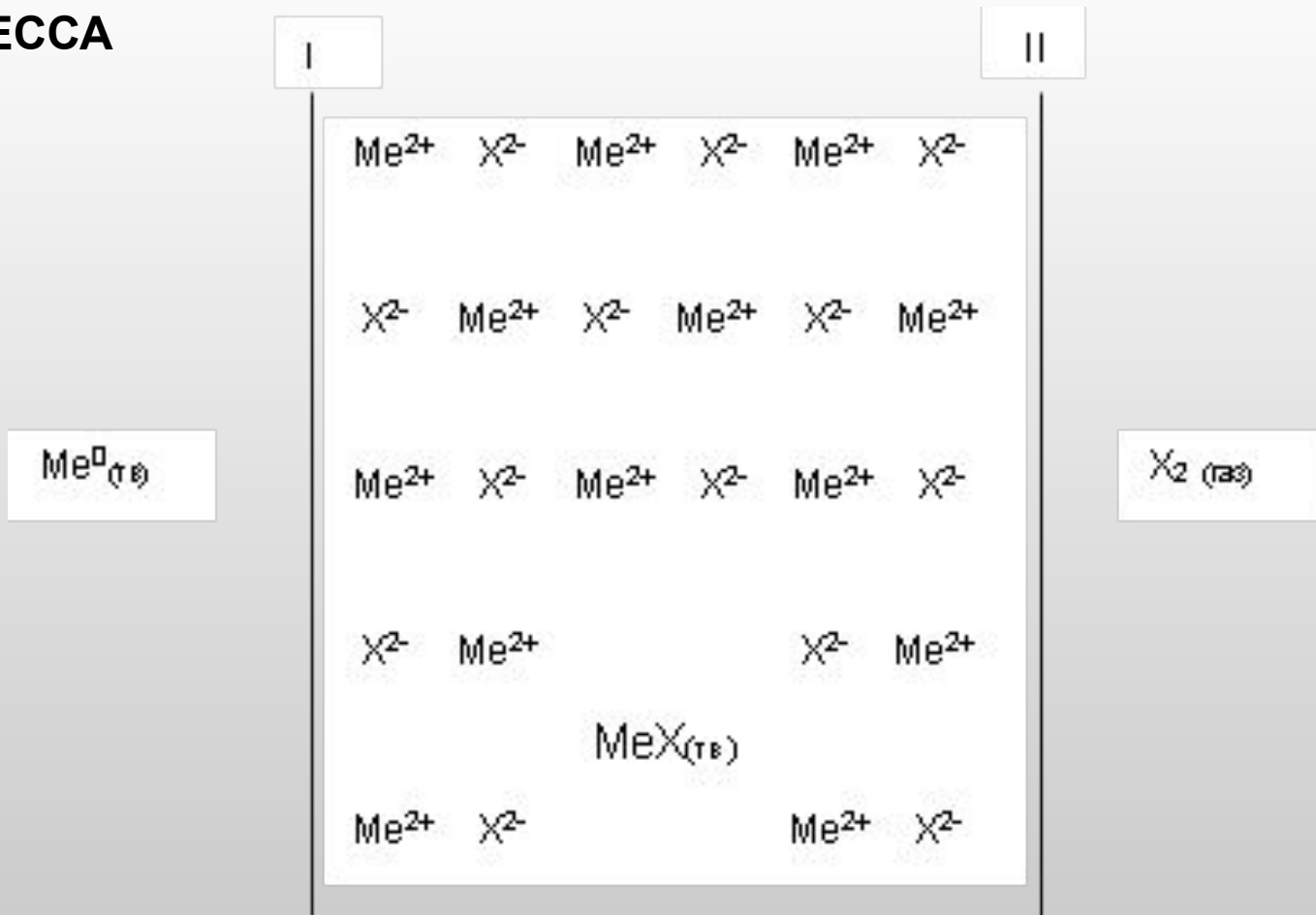


$$\nu_{\text{Me}} = \nu_{\text{X}}$$

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

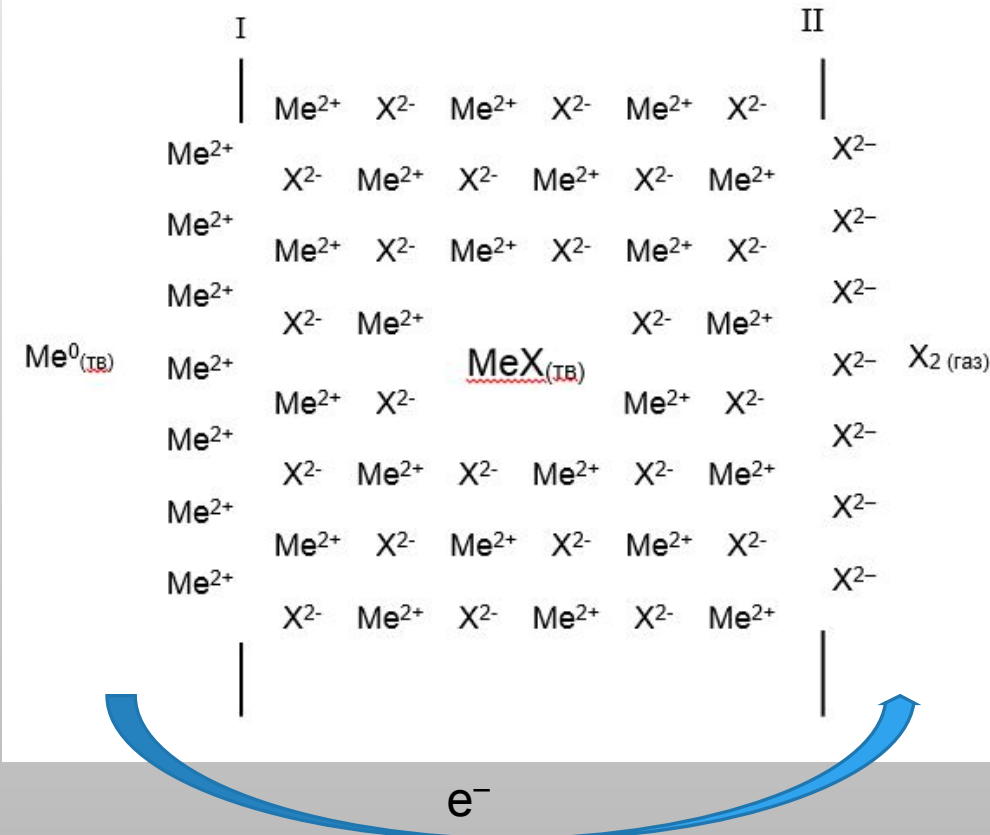
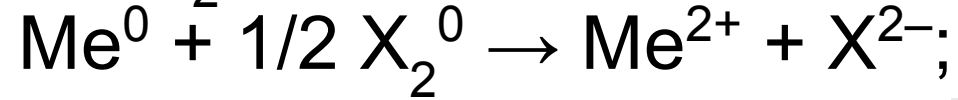
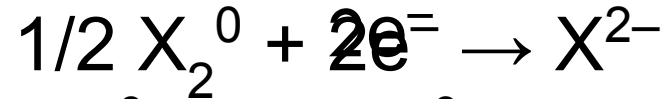
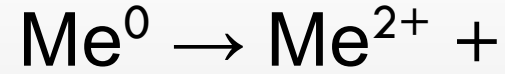
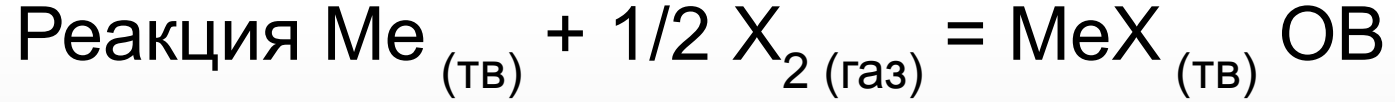


# МЕХАНИЗМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕТАЛЛА С МЕТАЛЛОИДОМ И УСЛОВИЯ, НЕОБХОДИМЫЕ ДЛЯ ПРОТЕКАНИЯ ПРОЦЕССА



Начальное состояние системы металл ( $Me^0_{(тв)}$ ) – твердый продукт ( $MeX$ ) – газообразный металлоид ( $X_2_{(газ)}$ )

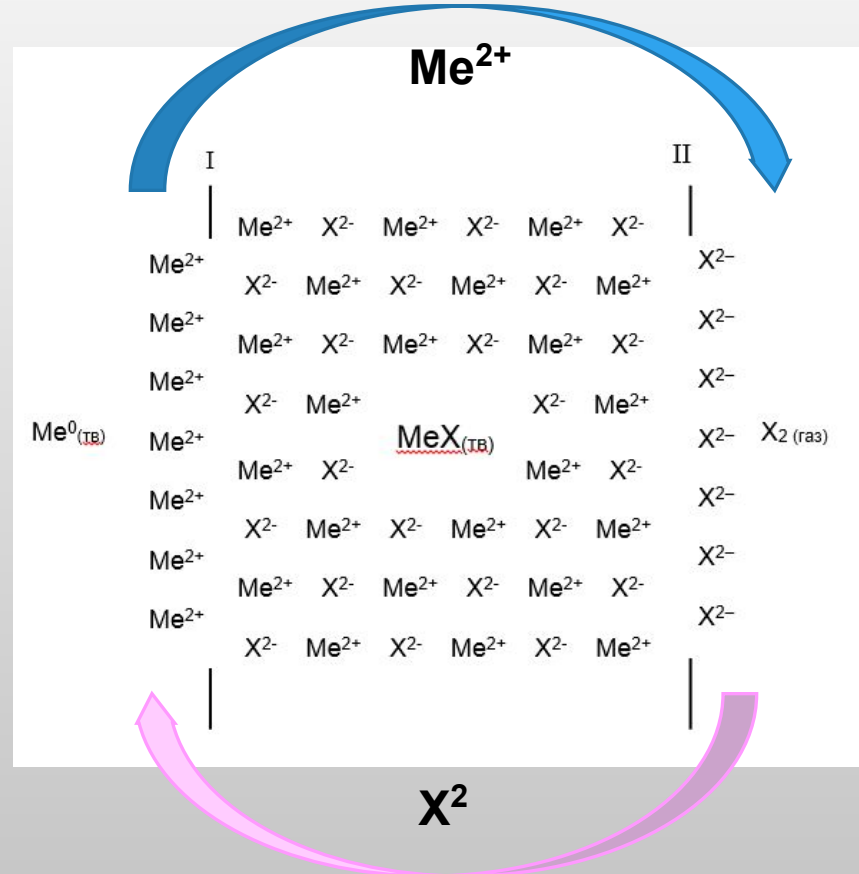
I и II – поверхности (границы) раздела фаз (соответственно  $Me^0/MeX$  и  $MeX/X_2$ )



## 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.