

Р.Г.Гребенщиков

Некоторые актуальные вопросы физикохимии силикатов и тугоплавких оксидов.

Ключевые слова: Сравнительный расчет физико-химических свойств; моделирование новых химических соединений – силикатов, германатов, фосфатов и др. Стабильные и метастабильные фазовые равновесия, спинодальный распад кристаллических растворов, статика и кинетика нестехиометрии. Термодинамические параметры фаз переменного состава.

Аннотация: В традиционных рамках физико-химического анализа обсуждаются значения и дальнейшие перспективы развития методов сравнительного расчета физико-химических свойств силикатов и их неорганических аналогов. Оцениваются перспективы в ближайшем десятилетии исследований в области гетерогенных равновесий поликомпонентных систем с учетом влияния на них дисперсности и кинетических параметров взаимодействия.

Большое значение отводится изучению равновесных и метастабильных состояний и методам их графических изображений в особенности в случае проявления в них спинодального механизма распада твердых растворов.

Особое значение в вопросе графического изображения гетерогенных равновесий придается выявлению структурных изменений трансляционной регулярности соединений, до сих пор которые, как правило, не отражаются на диаграммах состояния.

Решение поднимаемых вопросов составляет основу дальнейшего развития научного направления – сравнительной физикохимии силикатных и неорганических веществ.

В рамках традиционной многоплановой научной дисциплины – физико-химического анализа – нами предлагается дальнейшее развитие пока еще относительно нового направления: «Сравнительной физикохимии силикатных и неорганических веществ (в том числе и тугоплавких оксидов)».

Основным научным содержанием данного направления предусматривается выявление количественных зависимостей изменения важнейших физических и физико-химических свойств (термодинамических, теплофизических, электрических, оптических, широкого комплекса прочностных и многих, многих других характеристик) в ряду структурных аналогов: силикатов и родственных им по технологии тугоплавких неорганических веществ [1-3].

В настоящее время теоретической основой подобного рода исследований являются методы сравнительного расчета физико-химических свойств, разработанные московскими профессорами В.А.Киреевым [4] и М.Х.Карапетьянцем [5]. Однако, применение данных методов в практике теоретических и прикладных исследований, к сожалению, не выходит за рамки простейших классов неорганических веществ, к примеру, галогенидов и некоторых других. Наиболее доступными в приложении данных методов расчета свойств оказались системы на основе органических, широкого круга элементарноорганических соединений и их многих производных. Отмеченное обстоятельство неслучайно, ибо систематика органических соединений и их многочисленных производных базируется, как правило, на объединении веществ в группы однотипных или же гомологических рядов, к которым широко применимы аддитивные схемы расчета физико-химических свойств.

Поскольку методы сравнительного расчета физико-химических свойств любых химических систем так или иначе вытекают из закономерностей, базирующихся на Периодическом законе элементов Д.И.Менделеева, то

естественно в ближайшие десятилетия необходимо разработать квантовохимический аппарат расчетов большинства свойств отдельных элементов, образованных ими соединений и в заключительной части материалов на их основе. Итак, очевидно, что расчетное (в настоящее время компьютерное) моделирование условий синтеза новых химических соединений и сопутствующих им гетерогенных равновесий существенно осложняется в случае силикатных и близких им неорганических веществ, которые имеют не только сложные поликомпонентные составы, но и не менее сложные кристаллические структуры, представленные, как правило, сочетанием в одном соединении нескольких различных типов химической связи.

Отмеченное убеждает в необходимости в ближайшие десятилетия стимулировать всестороннее развитие теоретических, квантовохимических и физико-химических основ силикатного и неорганического материаловедения. В этом плане принципиальное значение приобретает разработка квантовохимических основ количественного расчета прочности (энергии) химической связи атомов в молекулах, комплексных группировках и в целом в соединениях заданного агрегатного состояния. В разработке поднятых вопросов большое значение отводится изучению т.н. "модельных" соединений и систем, на которых можно было бы опробовать с применением компьютерных технологий оптимальные режимы синтеза новых соединений и материалов с заданным комплексом технических и эксплуатационных свойств [6-8].

В итоге после наиболее общих оценок перспектив и динамики развития на ближайшие десятилетия исследований в области гетерогенных равновесий и в целом физикохимии оксидных систем остановимся на конкретных предложениях, реализация которых позволит существенно обогатить наши познания в науке о природных и технических силикатах и их ближайших неорганических аналогах.

Оценивая перспективу развития на ближайшие десятилетия исследований в области фазовых равновесий силикатных и оксидных систем необходимо уделить большое внимание не только собственно вопросам термодинамики стабильных и метастабильных равновесий, но также и взаимосвязи данных состояний с механизмом и кинетикой их фазообразования. Как предлагал в свое время академик И.В.Тананаев, давно назрела необходимость разработки т.н. “четырёхчленной формулы” физико-химического анализа, учитывающей при изучении диаграмм состояния дисперсность химической системы.

В настоящее время необходимо найти приемлемое для восприятия графическое изображение диаграмм состояния в зависимости от кинетического параметра образования отдельной фазы и системы в целом. Задача весьма непростая, т.к. до сих пор не решены однозначно вопросы графического изображения 5-ти компонентных и более систем. Разработка рациональных методов графического изображения многокомпонентных систем, от пяти и более и их триангуляция остаются одной из сложнейших задач в вопросах физико-химического анализа сложных диаграмм состояния.

В ряду соединений и фаз переменного состава большое внимание следует уделить вопросам нестехиометрии с целью изучения физико-химической природы данного явления и обоснования атомного механизма дефектообразования, ответственного, в частности, за полупроводниковые и многие другие полезные физико-технические свойства вещества и материалов [9]. Равным образом в будущем следовало бы существенно расширить кинетический аспект в исследованиях нестехиометрических оксидов и систем на их основе, ибо до сих пор основное внимание уделяется вопросам статики дефектообразования, тогда как в службе материала большое значение имеют вопросы трансформации дефектных структур, определяющие диффузию, электропроводность и в целом массоперенос в химических системах.

Анализ современного состояния в вопросах выбора силикатных и оксидных химических систем, наиболее перспективных в материаловедческом отношении показывает, что в ближайшие десятилетия не потеряют значения системы на основе тугоплавких двуокисей циркония и гафния в комбинации с редкоземельными, переходными и др. элементами с постоянной и переменной валентностью. В проблематике физико-химии оксидов необходимо существенно расширить фронт исследований по монокристалльному синтезу веществ с ценными физико-техническими свойствами: силикатов, германатов, фосфатов, алюминатов и галлатов щелочноземельных и редкоземельных элементов, титанатов, ванадатов, оксидов титана и ванадия различных степеней окисления и многих других соединений.

В исследованиях данного цикла необходимо расширить перечень силикатных и др. оксидных систем, представляющих интерес в теоретическом и практическом аспектах. В этом же плане следует не только расширять, но и углублять изучение т.н. «модельных» систем: германатных, германосиликатных, фосфатных, германофосфатных, титанатных, германотитанатных и др. в комбинации с силикатными [2, 6, 7]. Располагая обширными данными по фазовым равновесиям и кристаллохимии, и некоторым физическим свойствам подобного круга систем можно будет существенно продвинуться в разработке актуального научного направления – **«Сравнительной физикохимии силикатов и неорганических веществ»**, основным содержанием которой, как уже отмечалось, явится изучение закономерностей взаимосвязи фазово-химических и структурных отношений с использованием аппарата термодинамики и кристаллоэнергетики с целью количественного описания важнейших свойств силикатов и их неорганических аналогов [10]. Исследования в этом плане активно проводятся в Институте с середины 50-х годов, и они должны быть продолжены в будущем на новом экспериментальном материале.

Позволю еще раз остановиться на очень важной для практического материаловедения, а также технологии силикатов – проблеме равновесных и метастабильных фазовых диаграмм оксидных и силикатных систем, их дифференциации, выявлении закономерностей их взаимосвязи. Нами данная проблема уже однозначно была поставлена с начала 60-х годов при изучении германатных и германосиликатных систем. Истекшие десятилетия существенно обогатили научное содержание данной проблемы как в экспериментальном, так и в теоретическом плане. Теперь возникла необходимость в “наведении порядка” во множестве фазовых диаграмм, характеризующих, подчас, по разному одни и те же химические системы.

Типичное для силикатных и близких им материалов проявление высокой устойчивости неравновесных состояний ставит вопрос о систематизации широкого спектра метастабильных состояний отдельных соединений, фаз переменного состава и в целом фазовых диаграмм [11].

Главное в данной проблематике - изучение кинетических и других физико-химических параметров, обеспечивающих воспроизводимость заданных неравновесных и метастабильных состояний, являющихся большим резервом необычных свойств вещества по сравнению с равновесными состояниями. В исследованиях диаграмм состояния оксидных систем большое значение имеет детализация кристаллохимии фаз переменного состава: явлений сверхструктуры, порядка-беспорядка, дислокаций разного уровня дефектности, микро - и -макроэпитаксиальных когерентных срастаний, политипных образований и многих, многих других случаев нарушений трансляционной регулярности кристаллического строения вещества. Теоретически перечисленные нарушения в регулярности кристаллического строения на атомном и макроатомном уровнях соединений должны находить свое отражение в фазовых диаграммах. Однако, пока этот вопрос остается открытым и для решения его необходимо привлечение широкого круга химических систем как «модельных», так и практически

важных диаграмм с твердыми растворами различной физико-химической природы.

Большое значение в познании физикохимии фаз переменного состава приобретает изучение термодинамики и кинетики механизма спинодального распада кристаллических растворов, как наиболее общего и типичного явления в системах природных [12] и технических силикатов и оксидов, определяющего целенаправленное формирование микроатомной структуры вещества.

Решение данных вопросов потребует существенного расширения методического уровня физико-химических исследований, использования в эксперименте различных газовых сред, температур (от сверхнизких до предельно высоких), давлений в широком интервале значений и т.д. Изучение подобных вопросов целесообразно проводить в тесной взаимосвязи с разработкой криогенных методов синтеза неорганических веществ и тугоплавких оксидов.

В неорганическом материаловедении и силикатной технологии достаточно хорошо разработаны самые различные высокотемпературные и керамические методы синтеза, в том числе характерные для порошковой металлургии (с прессованием образцов), тогда как криогенные методы еще очень мало применяются. В настоящее время в стране важнейшие результаты в криогенной технологии керамики достигнуты научной школой академика Ю.Д.Третьякова (МГУ им.Ломоносова).

Целенаправленная реализация заданных неравновесных и метастабильных состояний веществ в существенной мере зависит не только от выбранных термобарометрических условий воздействия на систему, использования различных по химической природе стабилизирующих добавок, но и от выбранного метода синтеза, который должен быть оптимальным для получения заданных параметров свойств.

Данные примеры необходимости расширения физико-химических исследований неравновесных состояний имеют большое значение в работах

по кинетике и механизму гетерофазных процессов в системах цементных минералов, в системах на основе двуокисей циркония и гафния с оксидами редкоземельных элементов, для систем нестехиометрических оксидов, в работах по монокристалльному синтезу и практически во всех исследованиях, связанных с получением, в первую очередь, новых химических веществ.

В проблематике физикохимии твердого тела не получили еще должного развития теоретические исследования в области физико-химической природы фаз переменного состава, хотя системы с твердыми растворами и в целом проявления изоморфизма широко представлены в различных кристаллохимических группах силикатов и оксидов, простых и сложных [13-15].

Много нерешенных вопросов требует постановка **структурных** исследований ближнего и дальнего порядка в системах с твердыми растворами, а также калориметрических исследований термодинамических параметров смешения, главным образом, энтальпий смешения. Без решения этих вопросов не продвинутся в разработке количественной теории смесимости в кристаллических растворах, в особенности для случаев гетеровалентных замещений, наиболее типичных для оксидных и силикатных систем, используемых в практике. Поясним отмеченное: количественная теория изоморфизма (смесимости в твердой фазе) разработана пока лишь применительно к Борновской ионной модели взаимодействия, корректируемой в каждом отдельном случае и в, особенности, для сложных структур введением подгоночных параметров, фактически “поглощающих” константу Маделунга. Поэтому без строгих и достоверных определений (расчетов) константы Маделунга и ее разностных значений, необходимых для расчета экспериментальных теплот смешения не удастся решить поставленные вопросы.

Актуальных проблем в области физики, химии, физикохимии твердого состояния применительно к силикатным и оксидным системам остается еще превеликое множество, которые представляли бы большой интерес для

теоретического и прикладного материаловедения в настоящем и будущем. К примеру, мною не затронуты очень заманчивые перспективы использования высоких и сверхвысоких давлений в плане синтеза и исследования свойств оксидных и силикатных материалов. Эти исследования требуют солидной материально-технической базы, как и возможные другие подходы в плане расширения методик используемых для решения поставленной задачи.

Поэтому в предлагаемых прогнозах мне представлялось целесообразным затронуть лишь реализуемые в наших условиях вопросы расширения и углубления оксидной и силикатной проблематики с целью приближения ее к нуждам современного материаловедения.

Приводимая литература не претендует на полноту поднятого вопроса и подобрана таким образом, чтобы можно было крайне выборочно на примере лишь базовых источников продемонстрировать те из затрагиваемых в статье направлений структурной физической химии, которые в наибольшей степени связаны с термодинамическими свойствами и фазово-химическим состоянием конденсированного вещества.

Литература

1. Белов Н.В. Очерки по структурной минералогии. М.: Недра, 1976. 344 С.
2. Пущаровский Д.Ю. Структурная минералогия силикатов и их синтетических аналогов. М.: Недра, 1986. 160 С.
3. Либау Ф. Структурная химия силикатов (перевод с англ. под редакцией Д.Ю.Пущаровского). М.: Мир, 1988. 410 С.
4. Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. М.: Химия, 1970. 519 С.
5. Карапетьянц М.К. Методы сравнительного расчета физико-химических свойств. М.: Наука, 1965. 402 С.
6. Гребенщиков Р.Г. Сравнительная кристаллохимическая систематика и морфотропные превращения силикатов и их аналогов

(германатов и фторобериллатов) // Журн. Всесоюзн. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева. 1968. Т.13. N 2. С.160-164.

7. Гребенщиков Р.Г. Структурная аналогия соединений типа $A^mB^nO_4$ с полиморфами кремнезема // Успехи физики и химии силикатов. Л.: Наука, 1978. С.162-192.

8. Никитина Л.П., Гребенщиков Р.Г. Термодинамика твердых растворов силикатов и германатов // Химия силикатов и оксидов. Л.: Наука, 1982. С.20-51.

9. Третьяков Ю.Д. Химия нестехиометрических окислов. М.: МГУ им.Ломоносова, 1974. 364 С.

10. Саксена С. Термодинамика твердых растворов порообразующих минералов (перевод с англ. под редакцией Л. Л. Перчука). М.: Мир, 1975. 204 С.

11. Гребенщиков Р.Г. Гетерогенные равновесия в силикатных и тугоплавких оксидных системах // Физикохимия силикатов и оксидов (под ред. М.М.Шульца). С.-Пб.:Наука, 1998. С. 7-19.

12. Хисина Н.Р. Субсолидусные превращения твердых растворов порообразующих минералов. М.: Наука. 1987. 207 С.

13. Сб. Соединения переменного состава. Под редакцией проф.Б.Ф.Ормонта. Л.: Химия, 1969. 519 С.

14. Сирота Н.Н. Физико-химическая природа фаз переменного состава. Минск : Наука и техника, 1970. 242 С.

15. Урусов В.С. Теория изоморфной смесимости. М.: Наука, 1977. 251 С.