

На правах рукописи

Гусаров Виктор Владимирович



СТАТИКА И ДИНАМИКА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ
ТУГОПЛАВКИХ ОКСИДОВ

Специальность 02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Санкт-Петербург

1996

Работа выполнена в Санкт-Петербургском государственном технологическом институте (техническом университете)

Научный консультант – доктор технических наук, профессор
СУВОРОВ Станислав Алексеевич

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор БАЛАКИРЕВ Владимир Федорович
доктор химических наук, профессор ГРЕБЕНЩИКОВ Роман Георгиевич
доктор химических наук, профессор ФЕДОРОВ Николай Федорович

Ведущее предприятие:

Санкт-Петербургский государственный университет

Защита состоится "24" декабря 1996 г. в "14" ч. в а. 61 на заседании диссертационного совета Д 063.25.06 в Санкт-Петербургском государственном технологическом институте (техническом университете) по адресу: 198013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета).

Отзывы и замечания в одном экземпляре, заверенные печатью, просим направлять в адрес Ученого Совета.

Автореферат разослан "11" ноября 1996 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

 О.А. Кожевников

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Создание и применение материалов, способных функционировать при высоких температурах, требуют решения динамически противоположных задач: Обеспечение максимальной эволюционной подвижности системы на стадии синтеза и минимальной ее подвижности, т.е. максимальной стабильности характеристик материалов и изделий, на стадии эксплуатации. При высоких температурах реализация относительно стабильных состояний возможна только при приближении системы к равновесным или стационарным состояниям. Указанные задачи в теоретическом плане могут быть решены в рамках термодинамики обратимых и необратимых процессов, на основе формально-кинетических моделей и путем построения и анализа соответствующих диаграмм статических и динамических состояний. Разработка методов решения данных задач формирует теоретическую базу высокотемпературного материаловедения. Поскольку подавляющее большинство материалов являются поликристаллическими системами, то решение этих задач требует разработки термодинамических и кинетических методов исследования, максимально учитывающих специфику поликристаллического строения объектов.

Отличительной особенностью поликристаллов является наличие межзеренных границ, влияющих решающим образом на скорость твердофазных реакций, спекаемость, прочность, пластичность, электропроводность и многие другие свойства материалов. Разработка теоретических и экспериментальных методов исследования влияния межзеренных образований на свойства материалов особое внимание уделяется в последнее десятилетие. С одной стороны, стало ясно что известные методы управления синтезом и свойствами поликристаллических объектов, базирующиеся на варьировании химического состава и геометрических параметров зерен, во многом исчерпали свои возможности, с другой стороны, появились и активно развиваются методы синтеза материалов с крайне малыми размерами телесных областей фаз, свойства которых в значительной степени определяются свойствами межфазных и межзеренных образований.

Подобная тенденция в развитии твердофазных исследований наиболее отчетливо проявляются в работах, посвященных синтезу высокотемпературных сверхпроводников, в частности, в работах Ю.Д. Третьякова и его школы, а также в появлении новых областей в материаловедении и технологии: наноматериалов и нанотехнологий.

Теоретические исследования межфазных и межзеренных образований базируются в настоящее время в основном на концепции решеток совпадающих узлов. Экспериментальные исследования показали высокую степень прогностичности таких теорий при описании структуры и свойств материалов (главным образом, металлических) при низких температурах. В области повышенных температур – $T_T < T < T_m$ (T_T , T_m – температуры Тамманна и плавления, соответственно), обнаруживается поведения материала, которое не может быть описано в рамках указанной концепции. Это связано с тем, что толщина межфазных и межзеренных образований значительно увеличивается, а вещество в них приобретает свойство текучести.

Другая группа проблем высокотемпературного материаловедения связана с синтезом кристаллических материалов, обладающих заданным распределением ионов по структурно-неэквивалентным позициям. Указанные материалы являются базой современной микроэлектроники, оптического приборостроения, производства синтетических драгоценных камней и т.п.

Для решения этой группы проблем необходимо иметь аппарат теоретического описания статике и динамики распределения ионов по структурно-неэквивалентным положениям. Анализ попыток построения термодинамически внутренне непротиворечивого описания распределения ионов по позициям показал, что решение вопроса упирается в необходимость пересмотра сложившихся стереотипов, связанных с определением некоторых понятий термодинамике.

Использование термодинамического подхода для решения материаловедческих и технологических проблем наиболее эффективно, если найдена удобная в практическом применении форма представления результатов теоретических исследований. Традиционно считается, что наиболее наглядным и достаточно информационным является

диаграммный способ представления данных (фазовые диаграммы, карты механизмов деформации и т.п.). Вместе с тем, в подавляющем большинстве экспериментально или теоретически построенных фазовых диаграмм игнорируется тот факт, что рассматриваемые твердофазные системы представляют собой, как правило, поликристаллические образования.

Видимо, впервые вопрос о необходимости учета влияния размера зерен поликристаллической системы на вид ее диаграммы состояния встал после того, как И.В. Тананаевым была предложена четырехчленная формула физико-химического анализа: "состав – структура – дисперсность – свойство", инициировавшая появление большого числа публикаций, в которых фазовые диаграммы строились в координатах температура – состав – размер зерен. Недостатком указанных диаграмм было то, что в них отсутствовала информация о составе и свойствах межфазных и межзеренных образований, крайне важная для характеристики поликристаллических материалов. Наличие в фазовой диаграмме сведений о химическом составе, фазовом состоянии и доле межфазных и межзеренных образований в поликристаллической системе позволило бы на основе содержащихся в ней данных строить диаграммы динамических состояний например таких, как карты механизмов деформации материала.

Диссертационная работа выполнена в соответствии с Координационным планом АН СССР научно-исследовательских работ по проблемам "Физическая химия", "Теоретические основы химической технологии", "Неорганическая химия". На 1986-1990 гг.

Перечисленные факты свидетельствуют об актуальности проблемы изучения статики и динамики поликристаллических систем на основе тугоплавких оксидов, особенно ее термодинамического аспекта, и позволяет сформулировать цель работы как изучение влияния состава и микроструктуры поликристаллической системы на ее свойства в статических и динамических условиях, разработку адекватного диаграммного метода представления данных о фазовых равновесиях и динамических состояниях поликристаллических объектов, и основные задачи исследования:

- коррекция некоторых понятий феноменологической термодинамики твердофазных систем;

- построение термодинамических моделей фаз переменного состава для иерархически организованных объектов;

- изучение влияния состава и структуры межзеренных и межфазных образований на статические и динамические свойства поликристаллических систем;

- разработка методов решения обратной задачи термодинамики фазовых равновесий для поликристаллических объектов.

Научная новизна работы:

- развито направление, в рамках которого подрешетки в кристаллах, межфазные и межзеренные образования рассматриваются как неавтономные термодинамические фазы, что позволило, используя методы феноменологической термодинамики описать установление равновесия между подрешетками кристаллов, межзеренными образованиями и зернами;

- показано, что адекватное описание процессов в реальных физико-химических системах может быть осуществлено только при учете их связи с соответствующими измерительно-информационными системами;

- предложены и экспериментально обоснованы модели термодинамических функций смещения для 2- и 3-мерных неавтономных фаз переменного состава;

- выведены уравнения для расчета температуры плавления, химического состава и толщины 2-мерных неавтономных фаз и сравнение и сравнение с экспериментальными данными показана их справедливость;

- предложена и обоснована трансформационно-транспортная модель неупругой деформации поликристаллических тел при высоких температурах;

- разработана модель автокаталитического протекания твердофазных химических реакций без значительных тепловых эффектов и экспериментально показана ее адекватность при описании ряда оксидных соединений;

- теоретически и экспериментально построены фазовые диаграммы равновесных и локально-равновесных состояний для ряда квазибинарных разрезов систем $MeO-Me'O-Me''O_{1.5}-Me'''O_{1.5}$ (Me и Me' – Be, Mg, Ca, Fe, Co, Ni; Me'' и Me''' – Al, Ga, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni).

Практическая ценность работы:

- разработан комплекс алгоритмов и программ решения прямой и обратной задач фазовых равновесий;

- разработаны эффективные приемы повышения и понижения скорости спекания, фазовой трансформации и химического взаимодействия в твердофазных системах, использованные при синтезе функциональных материалов на основе оксида алюминия, титаната алюминия, муллита и хризоберилла;

- разработаны способы расчета распределения хромофорных примесей по структурно-неэквивалентным позициям в хризоберилле, что нашло практическое применение при синтезе драгоценных камней с "александритовым" эффектом и ОКГ-материалов;

- рассчитаны области термически стабильного, метастабильного и лабильного состояния для ряда фаз переменного состава, что было использовано при разработке люминофоров с повышенной стабильностью характеристик;

- результаты термодинамического анализа процессов осаждения фторидов были использованы при создании тонкопленочных покрытий.

На защиту выносятся:

- термодинамическое описание локально-равновесных поликристаллических систем;

- модели термодинамических функций смещения в многоподрешеточных кристаллических системах;

- термодинамическая модель плавления поликристаллической системы;

- транспортно-транспортный механизм спекания и неупругого деформирования поликристаллических систем;

- результаты теоретических и экспериментальных исследований по кинетике перехода вещества из автономной в 2-мерную неавтономную фазу;

- кинетическая модель автокаталитического протекания твердофазных реакций без значительных тепловых эффектов;

- результаты теоретического и экспериментального исследования фазовых равновесий в ряде квазибинарных разрезов поликристаллических

систем $\text{MeO-Me}'\text{O-Me}''\text{O}_{1.5}\text{-Me}'''\text{O}_{1.5}$ (Me и Me' – Be, Mg, Ca, Fe, Co, Ni; Me'' и Me''' – Al, Ga, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni).

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на выездной сессии АН СССР по неорганической химии (Тебарда, 1979) 30-и всесоюзных, всероссийских и международных конференциях. В их числе: V и VI Всесоюзные симпозиумы по проблеме изоморфизма (Черноголовка, 1981, Москва, 1988); V и VI Всесоюзные совещания по синтезу, свойствам, исследованию и применению люминофоров (Ставрополь, 1985, 1989); IX Всесоюзное совещание по кинетике и механизму химических реакций в твердом теле (Черноголовка, 1986); VIII Всесоюзная конференция "Планирование и автоматизация эксперимента в научных исследованиях" (Ленинград, 1986); Всесоюзная конференция по физической химии и электрохимии ионных расплавов и твердых электролитов (Свердловск, 1987); II Всесоюзный симпозиум "Термодинамика в геологии" (Миасс, 1988); VIII Всесоюзное совещание по физическому анализу (Фрунзе, 1988); I Всесоюзное совещание по физико-химии и технологии ВТСП материалов (Москва, 1989); Всесоюзная научно-техническая конференция "Технология проектирования программных и аппаратных средств вычислительных систем" (Ленинград, 1989); VII Международная конференция по поверхности и коллоидной химии (Компьень, Франция, 1991); VI Международная конференция по ферритам (Токио, Япония, 1992); II Международная конференция по науке и технологии наноразмерных материалов (Москва, 1993); Международная конференция по металлургическим покрытиям и тонким пленкам (Сан-Диего, Калифорния, США, 1994); I Международная конференция "Химия высокоорганизованных веществ и научные основы нанотехнологии" (Санкт-Петербург, 1996).

По тематике диссертации опубликована 101 работа.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, списка литературы и приложений. Объем диссертации составляет 598 страниц, включая 151 рисунок и 27 таблиц, список литературы насчитывает 571 наименование.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении анализируются основные направления исследования в области статики и динамики поликристаллических систем на основе тугоплавких оксидов и обосновывается актуальность темы.

Глава 1 содержит обзор подходов к теоретическому описанию статики и динамики поликристаллических систем. Анализируются проблемы, возникающие при использовании методов феноменологической равновесной термодинамики и кинетики. Показано, что многие из указанных проблем разрешаются, только в том случае, если поведение исследуемых объектов рассматривается в едином комплексе с измерительно-информационными и управляющими синтезом искусственных объектов системами. Предложены математические модели и алгоритмы анализа динамики подобных комплексов. На примере исследования магнитного поведения систем $AlO_{1.5} - MeO_{1.5}$ ($Me - Cr, Fe$), $MgO - FeO_{1.5}$ показано, что применение этого подхода позволяет существенно повысить информативность данных, получаемых методами магнетохимического и мессбауэровского анализов, и дает возможность использовать их для изучения процесса перехода вещества из твердых автономных (объемных) фаз в 2-мерные неавтономные. Данное явление было обнаружено Сиз с соавторами (1985 г.) и названо адсорбцией твердое/твердое и независимо от них нами (первая публикация в 1986 г.). Показана возможность использования аппарата феноменологической равновесной термодинамики для описания иерархических систем. При этом термодинамические фазы вещества подразделяются на автономные и неавтономные, как было предложено впервые Дефэем (1934 г.) и широко использовано при описании поверхностных явлений И.Р. Пригожиным, А.И. Русановым и другими авторами. Так неавтономные фазы по числу базисных направлений, по которым наблюдается трансляционная инвариантность, делятся на 1-мерные (тройные стыки и ребра зерен, дислокации и т.п.), 2-мерные (границы контакта автономных фаз и межзеренные образования) и 3-мерные (подрешетки в кристаллах, электронный газ в металлах и т.п.). Использование данной классификации

расширяет возможности феноменологической термодинамики при описании поликристаллических систем.

Глава 2 посвящена рассмотрению способов теоретического описания релаксационных процессов и равновесия в твердофазных системах как иерархически организованных структурах. Практически все системы, содержащие твердые вещества, находятся в равновесном состоянии в отличие от газообразных и жидких сред, так как в последних, если они не находятся в состоянии далеко от равновесия, релаксационный процесс протекает достаточно быстро. При удалении от равновесия за некоторую критическую точку в таких системах также могут на длительное время стабилизироваться неравновесные состояния (вихревые гидродинамические структуры, колебательные химические процессы, типа реакций Белоусова). В системах, содержащих твердые вещества, даже находящихся в состояниях близких к равновесию, что приводит к множественности одновременно протекающих процессов и стабилизирует неравновесность и неоднородность всей системы. Особенно велико многообразие возможных состояний твердофазных систем из-за различия скоростей релаксационных процессов на разных иерархических уровнях по различным термодинамическим переменным. Для прогноза пути эволюции подобных систем в зависимости от их начального состояния и режима внешнего воздействия в работе выделены и описаны уровни системой иерархии твердофазного материала и соответствующие релаксационные процессы. Характеризация уровня иерархии заключается в определении элементарных составляющих для данного уровня и совокупности систем, состоящих из указанных элементарных составляющих. Задание уравнения состояния этих систем определяет их как соответствующие фазы. Описание релаксационного процесса включает не только границы пространственных областей, направления, в которых осуществляется релаксация, перечисление выравниваемых термодинамических потенциалов, но и задание шкал операциональной различимости. В качестве локально-равновесных областей могут выступать подрешетки кристаллов, поверхность зерен и межзеренные области, кристаллическое зерно в целом, система, содержащая газообразные, твердые и жидкие фазы вещества в элементарном объеме изделия. Времена релаксационных процессов,

порождающие перечисленные локально-равновесные области, согласно литературным данным имеют порядок от нескольких секунд до сотен и тысяч часов. В соответствии с указанным интервалом экспериментальное исследование эволюции систем и операционно локально-равновесных состояний проводилось при изотермических выдержках образцов $t_p \sim 10-10^6$ с. Приведена классификация релаксационных процессов по областям локализации и величинам времени релаксации. Проведен термодинамический анализ связи иерархических уровней друг с другом. Выведены уравнения, позволяющие связать значения химических потенциалов компонентов в неавтономных фазах со значениями химических потенциалов компонентов в неавтономных фазах со значениями химических потенциалов компонента в автономной фазе – системе пространственно сопряженных неавтономных 3-мерных фаз:

$$\begin{aligned}
\mu_{A^k} &= \left(\frac{\partial G}{\partial N_{A^k}} \right)_{T,P,\{A^l\}_{l \neq k}} = \left(\frac{\partial G^{(1n)}}{\partial N_{A_1^k}^{(1n)}} \right)_{T,P,\{A^l\}_{l \neq k}} \frac{\partial N_{A_1^k}^{(1n)}}{\partial N_{A^k}} + \\
&\left(\frac{\partial G^{(1n)}}{\partial N_{A_2^k}^{(1n)}} \right)_{T,P,\{A^l\}_{l \neq k}} \frac{\partial N_{A_2^k}^{(1n)}}{\partial N_{A^k}} + \left(\frac{\partial G^{(2n)}}{\partial N_{A_1^k}^{(2n)}} \right)_{T,P,\{A^l\}_{l \neq k}} \frac{\partial N_{A_1^k}^{(2n)}}{\partial N_{A^k}} + \\
&\left(\frac{\partial G^{(2n)}}{\partial N_{A_2^k}^{(2n)}} \right)_{T,P,\{A^l\}_{l \neq k}} \frac{\partial N_{A_2^k}^{(2n)}}{\partial N_{A^k}} + \left(\frac{\partial G^{(1-2n)}}{\partial N_{A_1^k}^{(1n)}} \right)_{T,P,\{A^l\}_{l \neq k}} \frac{\partial N_{A_1^k}^{(1n)}}{\partial N_{A^k}} + \\
&\left(\frac{\partial G^{(1-2n)}}{\partial N_{A_2^k}^{(2n)}} \right)_{T,P,\{A^l\}_{l \neq k}} \frac{\partial N_{A_2^k}^{(2n)}}{\partial N_{A^k}} + \left(\frac{\partial G^{(1-2n)}}{\partial N_{A_1^k}^{(1n)}} \right)_{T,P,\{A^l\}_{l \neq k}} \frac{\partial N_{A_1^k}^{(1n)}}{\partial N_{A^k}} + \\
&\left(\frac{\partial G^{(1-2n)}}{\partial N_{A_2^k}^{(2n)}} \right)_{T,P,\{A^l\}_{l \neq k}} \frac{\partial N_{A_2^k}^{(2n)}}{\partial N_{A^k}}
\end{aligned} \tag{1}$$

Здесь A_i^k - обозначение компонента порожденного k-тым компонентом автономной фазы и порождающего i-тую 3-мерную неавтономную фазу;

$N_{A_i^k} = \sum_{j=1}^m N_{A_i^k}^{(jn)}$ - содержание компонента A_i^k в системе m пространственно

сопряженных 3-мерных неавтономных фаз (в данном случае $m=2$);

$N_{A^k} = \sum_{i=1}^m N_{A_i^k}$ - содержание компонента A^k в автономной фазе. Так как рассматривается случай двух пространственно сопряженных 3-мерных неавтономных фаз то компонент A^k разбивается на A_1^k и A_2^k . Вследствие связи между количествами компонентов A_1^k , A_2^k и порождающего их A^k , выполняются равенства

$$\left(\frac{\partial G^{(fn)}}{\partial N_{A_i^k}^{(f_0^n)}} \right)_{T,P,\{A_i^k\}_{i \neq k}} = \left(\frac{\partial G^{(fn)}}{\partial N_{A_2^k}^{(f_0^n)}} \right)_{T,P,\{A_i^k\}_{i \neq k}} \quad (2)$$

где f заменяет символы 1, 2, 1-2, 2-1; $f_0=f$, если $f=1$ или 2 и $f_0=1$ или 2, когда $f=1-2$ или 2-1, так как по определению

$$\mu_{A^k}^{1n} = \left(\frac{\partial G^{(1n)}}{\partial N_{A_1^k}^{(1n)}} \right)_{T,P,\{A_i^k\}_{i \neq k}} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial G^{(1-2n)}}{\partial N_{A_1^k}^{(1n)}} \right)_{T,P,\{A_i^k\}_{i \neq k}} \quad (3)$$

$$\mu_{A^k}^{2n} = \left(\frac{\partial G^{(2n)}}{\partial N_{A_1^k}^{(2n)}} \right)_{T,P,\{A_i^k\}_{i \neq k}} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial G^{(2-1n)}}{\partial N_{A_1^k}^{(2n)}} \right)_{T,P,\{A_i^k\}_{i \neq k}} \quad (4)$$

то, из выражения (1) следует

$$\mu_{A^k} = \mu_{A_1^k}^{1n} \frac{\partial N_{A_1^k}^{(1n)}}{\partial N_{A^k}} + \mu_{A_1^k}^{2n} \frac{\partial N_{A_1^k}^{(2n)}}{\partial N_{A^k}} + \mu_{A_2^k}^{1n} \frac{\partial N_{A_2^k}^{(1n)}}{\partial N_{A^k}} + \mu_{A_2^k}^{2n} \frac{\partial N_{A_2^k}^{(2n)}}{\partial N_{A^k}} \quad (5)$$

Принимая во внимание условия равновесия, выражение (5) можно записать в виде

$$\mu_{A^k} = \mu_{A_1^k}^{1n} m_1^k + \mu_{A_2^k}^{2n} m_2^k. \quad (6)$$

Здесь

$$m_i^k = \frac{\partial N_{A_i^k}^{(1n)}}{\partial N_{A^k}} + \frac{\partial N_{A_i^k}^{(2n)}}{\partial N_{A^k}} = \frac{\partial N_{A_i^k}}{\partial N_{A^k}}. \quad (7)$$

Так как в силу аддитивности величины $N_{A_i^k}$ пропорциональны N_{A^k} , то (7) примет вид

$$m_i^k = \frac{N_{A_i^k}}{N_{A^k}}. \quad (8)$$

Проводя ряд преобразований, можно получить выражение, аналогичное (6), и для случая $n > 2$ пространственно сопряженных 3-мерных неавтономных фаз:

$$\mu_{A^k} = \sum_{i=1}^n \mu_{A_i^k}^{(in)} m_i^k. \quad (9)$$

Изменение в составе и структуре одной из регулярных фаз, сопряженное с эквивалентными изменениями в другой, отразится на значениях химических потенциалов через составляющие вида $\left(\frac{\partial G^{(jn)}}{\partial N_{A_i^n}^{(jn)}}\right)_{T,P,\{A_i^l\}_{l \neq k}}$, а несопряженные друг с другом изменения в регулярных фазах, например, приводящие к их пространственной разориентации, проявляются в изменении составляющей $\left(\frac{\partial G^{(j-j'n)}}{\partial N_{A_i^n}^{(j,j'n)}}\right)_{T,P,\{A_i^l\}_{l \neq k}}$. Возможность автономизации 3-мерной неавтономной фазы связана с предельным переходом

$$\left(\frac{\partial G^{(1-2n)}}{\partial N_{A_i^k}^{(1,2n)}}\right)_{T,P,\{A_i^l\}_{l \neq k}} \rightarrow 0 \quad (10)$$

Подобные переходы реализуются в тех случаях, когда неавтономные фазы 1 и 2 становятся эквивалентными, одна из регулярных фаз начинает проявлять себя как ведомая сосуществующей с ней пространственно сопряженной фазой при всех видах воздействия на систему, влияние k-той неавтономной фазы ослабевает вследствие того, что ее элементарные составляющие становятся операционально не различимыми. Вариантом данного случая являются системы с операциональной неразличимостью воздействия j-той неавтономной фазы на j'-тую неавтономную фазу вследствие их пространственной удаленности. Показано, что уравнение (6) справедливо только в условиях равновесия в системе пространственно сопряженных 3-мерных неавтономных фаз. При нарушении химического равновесия между неавтономными фазами вместо параметров m_i^k необходимо использовать величины

$$m_{ij}^k = \frac{\partial N_{A_i^k}^{(jn)}}{\partial N_{A_i^k}} = \frac{N_{A_i^k}^{(jn)}}{N_{A_i^k}} \quad (11)$$

Выражение (6) и его многоподрешеточный аналог, выведенные из концепции кристалла как системы пространственно сопряженных 3-мерных неавтономных фаз, по форме совпадают с уравнениями предложенными Брэггом, Орвиллом и Боргезе, но имеют перед ними ряд преимуществ. Во-первых, данная концепция имеет более общий характер и не требует введения таких понятий как гипотетическое соединение, квазикомпонент, виртуальный потенциал и т.п., т.е. все традиционные понятия и определения остаются неизменными. Уточняется только геометрический образ фазы. Во-вторых, параметр типа m в моделях указанных авторов являются постоянными величинами. В данной работе они в общем случае являются переменными, отражающими структурную эволюцию системы, проявляющуюся в k'' - k' автономизации или деавтономизации регулярных фаз (под k'' - k' автономизацией понимается выполнение соотношения (10) только для пары k'' и k' неавтономных фаз). Другим отличием выражения (1) является то, что параметр m , так же как и химический потенциал μ , имеет направление в пространстве. Это позволяет описывать на основе выведенных уравнений различные "поворотные" фазовые переходы. Например, поворот одной регулярной фазы относительно другой на угол φ , удовлетворяющий условию $\cos \varphi \neq \frac{m}{n}$, где m и $n \neq 0$ – целые числа, приводит к образованию, так называемых, несоразмерных фаз. Такой переход возможен, когда величина

$$\psi_{ijk} = \left(\frac{\partial G^{(k'-k''n)}}{\partial N_{A_i^m}^{(k,k'n)}} \right)_{T,P,\{A_i^l\}_{l \neq m}} \quad (12)$$

становится изотропной, т.е. не зависит от пространственных индексов i , j и k .

Установление равновесия в системе пространственно сопряженных 3-мерных неавтономных фаз, порождающих автономную фазу, является одним из этапов релаксационного процесса установления равновесия на более высоком иерархическом уровне.

Глава 3, посвящена теоретическому и экспериментальному изучению статики и динамики фаз переменного состава. Приводится анализ существующих моделей термодинамических функции смешения и предлагаются новые модели, базирующиеся на развитых в главах 1 и 2 положениях.

Для зависимости составляющая энергии смешения Гиббса не содержащей вклада, ответственного за конфигурационную энтропию смешения, от состава для многоподрешеточных кристаллических фаз переменного состава выведено выражение:

$$\begin{aligned}
 G^{\bar{M}} = & -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^2 \left\{ \left[\sum_{ij}^{N_L N_L} \frac{\partial^2 \sum_{rs} \tilde{m}_{rs}^k \mu_{Lrs}^k}{\partial a_{Li}^k \partial a_{Lj}^k} \frac{da'_{Li}}{dx_1} \frac{da'_{Lj}}{dx_1} \right. \right. \\
 & + \sum_{ij}^{N_L N_0} \frac{\partial^2 \sum_{rs} \tilde{m}_{rs}^k \mu_{Lrs}^k}{\partial a_{Li}^k \partial a_{0j}^k} \frac{da'_{Li}}{dx_1} \frac{da'_{0j}}{dx_1} + \sum_{ij}^{N_0 N_0} \frac{\partial^2 \sum_{rs} \tilde{m}_{rs}^k \mu_{Lrs}^k}{\partial a_{0i}^k \partial a_{0j}^k} \frac{da'_{0i}}{dx_1} \frac{da'_{0j}}{dx_1} \left. \right] x_k + \\
 & \left[\sum_{ij}^{N_S N_S} \frac{\partial^2 \sum_{rs} \tilde{m}_{rs}^k \mu_{Srs}^k}{\partial a_{Si}^k \partial a_{Sj}^k} \frac{da'_{Si}}{dx_1} \frac{da'_{Sj}}{dx_1} + \sum_{ij}^{N_S N_0} \frac{\partial^2 \sum_{rs} \tilde{m}_{rs}^k \mu_{Srs}^k}{\partial a_{Si}^k \partial a_{0j}^k} \frac{da'_{Si}}{dx_1} \frac{da'_{0j}}{dx_1} + \right. \\
 & \left. \sum_{ij}^{N_0 N_0} \frac{\partial^2 \sum_{rs} \tilde{m}_{rs}^k \mu_{Srs}^k}{\partial a_{0i}^k \partial a_{0j}^k} \frac{da'_{0i}}{dx_1} \frac{da'_{0j}}{dx_1} \right] x_k \left. \right\} x_1 x_2.
 \end{aligned} \tag{13}$$

где μ_{Lrs}^k и μ_{Srs}^k - две составляющие химического потенциала $\mu_{A_r}^{(sn)}$, отвечающие за взаимодействие ближнего и дальнего порядков, соответственно; $a_{S(L,0)i}^k$ - некоторые параметры, зависящие от дальнодействия (близкодействия или того и другого вместе) в k-том компоненте. Показано, что если в фазе переменного состава перераспределение элементарных составляющих по 3-мерным неавтономным фазам оказывается операционально неразличимым по сравнению с их положением в исходных компонентах, то с учетом симметрии позиций, занятых элементарными составляющими, множества $\{a_{Li}^k\}$, $\{a_{Si}^k\}$ и $\{a_{0i}^k\}$ разбиваются на подмножества $\{a_{Ci}^k\} = \bigcup_{t_c} \{a_{t_c i}^k\}$ (C=L, S, 0), где $\{a_{t_c i}^k\} = \bigcup_{p_{t_c}} \{a_{p_{t_c} i}^k\}$ (здесь t_c - индекс, приписываемый группе параметров, имеющих одинаковую физическую природу; p_{t_c} - индекс, приписываемый

параметрам, инвариантным относительно преобразований точечной (C=L, 0) и пространственной (C=S) групп симметрии; $n_{p_{iC}}^k$ - число соответствующих параметров), величину $G^{\bar{M}}$ можно представить в виде

$$\begin{aligned}
 G^{\bar{M}} \approx & -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^2 \sum_{rs} m_{rs}^k \left[\sum_{t_C} n_{p_{t_C}}^k \frac{\partial^2 \mu_{Lrs}^k}{\partial (a_{p_{t_C}}^k)^2} \left(\frac{da_{p_{t_C}}^k}{dx_1} \right)^2 + \right. \\
 & 2 \sum_{t_C > t'_C} n_{p_{t_C}}^k n_{p_{t'_C}}^k \frac{\partial^2 \mu_{Lrs}^k}{\partial a_{p_{t_C}}^k \partial a_{p_{t'_C}}^k} \frac{da_{p_{t_C}}^k}{dx_1} \frac{da_{p_{t'_C}}^k}{dx_1} + \sum_{t_C} n_{p_{t_C}}^k \frac{\partial^2 \mu_{Srs}^k}{\partial (a_{p_{t_C}}^k)^2} \left(\frac{da_{p_{t_C}}^k}{dx_1} \right)^2 + \\
 & \left. 2 \sum_{t_C > t'_C} n_{p_{t_C}}^k n_{p_{t'_C}}^k \frac{\partial^2 \mu_{Srs}^k}{\partial a_{p_{t_C}}^k \partial a_{p_{t'_C}}^k} \frac{da_{p_{t_C}}^k}{dx_1} \frac{da_{p_{t'_C}}^k}{dx_1} \right] x_k x_1 x_2
 \end{aligned} \quad (14)$$

Анализ выражения (14) показывает, что на величине $G^{\bar{M}}$ сказываются не только свойства взаимозамещающихся разноименных ионов, как это было в структуре известных уравнений, выведенных В.С. Урусовым, но и изменение свойств одноименных ионов, заряженных вакансий и т.п. при образовании фазы переменного состава. Впервые на значительность влияния изменения свойств одноименных ионов при образовании фазы переменного состава на величину энтальпии смешения обратил внимание В.В. Суриков при квантовохимическом анализе энергетики изоморфизма в системах CaO – SrO и SrO – BaO. Являясь операционально не различимыми в фазе переменного состава, одноименные частицы не вносят изменений в величину конфигурационной составляющей энтропии смешения, а вклад их в величину $G^{\bar{M}}$ проявляется в виде изменения соответствующих химических потенциалов $\mu_{A_i^k}^{(sn)}$ и параметров $\{a_i^k\}$ при образовании фазы переменного состава. Показано, что выражение (13) путем ортогонального преобразования параметров, $\{a_{Ci}^k\} \rightarrow \{\tilde{a}_{Ci}^k\}$ приводится к виду

$$\begin{aligned}
 G^{\bar{M}} \approx & -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^2 \sum_{rs} \left[\sum_{t_C} n_{p_{t_C}}^k \frac{\partial^2 (\tilde{m}_{rs}^k \mu_{Lrs}^k)}{\partial (\tilde{a}_{p_{t_C}}^k)^2} \left(\frac{d\tilde{a}_{p_{t_C}}^k}{dx_1} \right)^2 + \right. \\
 & \left. \sum_{t_C} n_{p_{t_C}}^k \frac{\partial^2 (\tilde{m}_{rs}^k \mu_{Srs}^k)}{\partial (\tilde{a}_{p_{t_C}}^k)^2} \left(\frac{d\tilde{a}_{p_{t_C}}^k}{dx_1} \right)^2 \right] x_k x_1 x_2
 \end{aligned} \quad (15)$$

На основе выражения (15) построены зависимости термодинамических функций смешения от состава и физико-химических свойств компонентов для некоторых бинарных оксидных систем. Проведено сравнение этих выражений с известными формулами В.С. Урусова. Показало, что различие между сопоставляемыми формулами увеличивается при повышении вклада в энергию смешения Гиббса близкодействующей составляющей, т.е. при увеличении степени ковалентности связи Me–A, при увеличении значений параметра $\alpha = \left| \frac{n_A}{n_{Me}} \frac{\tilde{D}_{SA}^i}{\tilde{D}_{SMe}^i} - 1 \right|$, где $n_{A(Me)}$ - число атомов A(Me) формульной единице соединения; $\tilde{D}_{SA(Me)}^i$ - параметры, входящие в составляющую химического потенциала μ_{rS}^k , отвечающую за дальное действие, и в случае высокой степени асимметрии ближайшего окружения. Аналогичным образом получены выражения для термодинамических функции смешения фаз с гетеровалентным изоморфным замещением элементарных составляющих.

В соответствии с подходом к анализу физико-химических объектов как элементов операциональной системы 2-мерные неавтономные фазы, образовавшиеся на границе контакта автономных или 3-мерных неавтономных (регулярных) фаз, могут быть представлены в виде системы пространственно сопряженных или разделенных фаз. Впервые близкое к указанному представление было использовано Дефэем, а впоследствии И.Р. Пригожиным, А.И. Русановым и др. при описании поверхностных фаз. В работе показано, что в 2-мерной неавтономной фазе можно выделить два слоя, частично сохраняющее структуру автономных фаз - II, II', и слой, обладающий собственной, отличной от автономной фазы структурой - III (рис. 1). Если контактируют автономные или пространственно разделенные регулярные фазы с близкими кристаллохимическими свойствами; соответствующих граней, то область III вырождается. Остаются области II, II', реализующие непрерывный переход от одной структуры к другой (двойники срастания, эпитаксиальные слои). Однако подавляющее большинство поликристаллических материалов в силу случайного характера взаимной ориентации граней содержит значительную долю 2-мерных неавтономных фаз общего вида. Такие 2-мерные неавтономные фазы, имея структуру существенно отличающуюся от структуры

автономных фаз, обладают рядом специфических свойств в значительной степени определяющих многие статические и динамические характеристики поликристаллических материалов. Области локализации локально-равновесного состояния в поликристалле и соответствующие релаксационные процессы проиллюстрированы на рис. 1.

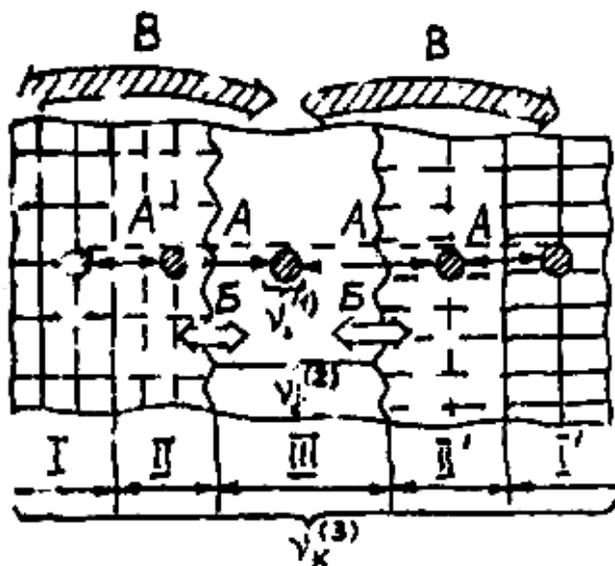


Рис. 1. Схематическое изображение 2-мерной неавтономной фазы и релаксационных процессов в поликристаллической системе. Обозначения в тексте.

На рисунке использованы следующие обозначения. Области: v_i - внутри автономных (I, I'), структурированных (II, II') и аморфизированной (III) зонах неавтономной фазы; $v_j^{(2)}$ - область, совпадающая с аморфизированной зоной 2-мерной неавтономной фазы; $v_k^{(3)}$ - два контактирующих друг с другом зерна вместе с межзерненным образованием. Процессы: A - установление локально-равновесного состояния в областях $v_i^{(1)}$ путем соответствующего изменения структуры и состава; B - установление локально-равновесной толщины области III без взаимного разворота зерен; B - разворот и смещение зерен до полного (в смысле операциональной неразличимости) трансляционного совпадения регулярных фаз - для поликристаллов на основе одной автономной фазы, или до минимизации энергии трансляционного несовпадения - для систем, состоящих из нескольких автономных фаз. В большинстве реальных поликристаллических систем процесс рекристаллизации, являющийся основным способом взаимной переориентации зерен в плотном поликристаллическом материале (релаксационный процесс B), проявляет

себя как наиболее кинетически затрудненный, и система релаксирует главным образом путем сближения значения термодинамических потенциалов в автономной и неавтономной фазах (в основном за счет изменения структуры и состава 2-мерных неавтономных фаз) - релаксационный процесс А, и установления локально-равновесной толщины 2-мерной неавтономной фазы - процесс Б.

Одним из основных видов изменения структуры фазы является переход из одного агрегатного состояния в другое. Для анализа динамических свойств поликристаллических систем наиболее интересен фазовый переход типа плавления 2-мерных неавтономных фаз. Впервые вопрос о поверхностном плавлении тел был поставлен Фарадеем (1860 г.). Впоследствии проблема плавления поверхностных и межзеренных фаз рассматривалась в работах Тамманна, Странского, Кикучи и Кана, Войцака, Ван дер Вина и Френкена, Дэша и др. В работе выведено соотношение, связывающее температуры плавления автономной фазы и аморфизированной области 2-мерной неавтономной фазы, на основе структурных представлений:

$$T_{m2n} \approx (1 - \alpha_H) / (1 - \alpha_S) T_m = \gamma T_m, \quad (16)$$

где $\alpha_H = \Delta H_{am} / \Delta H_m$; $\alpha_S = \Delta S_{am} / \Delta S_m$; T_m - температура плавления автономной фазы; T_{m2n} - температура плавления 2-мерной неавтономной фазы того же состава, К; ΔH_{am} - энтальпия аморфизации, ΔH_m - энтальпия плавления; ΔS_{am} - энтропия аморфизации; ΔS_m - энтропия плавления; γ - некоторый безразмерный параметр. Рассчитаны значения параметров α_H , α_S и γ . Сравнение расчетных и экспериментальных данных дало хорошее совпадение результатов (см. табл. 1).

Таблица 1.

Значения параметров формулы (16).

Вещество	α_H	α_S	$\gamma_{расч.}$	$\gamma_{эксп.}$
H ₂ O	0.32	-	0.68 ^{*)}	0.66
BO _{1.5}	0.22	~ 0	0.78	0.74
AlO _{1.5}	0.35±0.15	-	0.65±0.15 ^{*)}	0.69
SiO ₂	0.25±0.05	~ 0	0.75±0.05	0.70
FeO _{1.5}	0.46	-	0.54 ^{*)}	0.62

Примечание: ^{*)} значения рассчитаны в предположении $\Delta S_{m(кол)} \gg \Delta S_{m(конф)}$.

Формула (16) может быть использована и при расчете температуры плавления 1-мерных неавтономных фаз. Задача определения температуры плавления 2-мерной неавтономной фазы тесно связана с задачей определения состава 2-мерных неавтономных фаз.

Изменение состава поверхностных фаз по отношению к составу объемных фаз рассматривается в литературе обычно как явления адсорбции или сегрегации примеси на поверхности, межфазных и межзеренных границах. Показано, что при отнесении содержания компонентов к единице поверхности, принятом при описании указанных явлений, идет потеря информации о распределении составляющих в 2-мерных неавтономных фазах и искажение ее. В связи с этим в работе проблема расчета состава 2-мерных неавтономных фаз решается на основе их представления в виде областей конечной толщины с переменными по толщине структурой, составом и свойствами. В работе показано, что величина составляющей энергии смешения Гиббса - $G^{\bar{M}}$ для области III 2-мерной неавтономной фазы может быть представлена в виде

$$G^{\bar{M}} \approx -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^2 \sum_{rs} \sum_{t_c} n_{p_{tc}}^{1k} \frac{\partial^2 (\bar{m}_{rs}^k \mu_{Lrs}^k)}{\partial (\bar{a}_{p_{tc}}^{1k})^2} x_k x_1 x_2. \quad (17)$$

На основе выражения (17) выведены уравнения зависимости $G^{\bar{M}}$ от состава для ряда частных случаев. Показано, что для случаев, когда в качестве идеализированных состояний может быть использована модель разупорядоченного распределения составляющих внутри автономной фазы и области III 2-мерной неавтономной фазы, распределение компонентов определяется из выражения

$$RT \ln \frac{x^{III2n} (1-x^{ak})}{(1-x^{III2n}) x^{ak}} = (M_2^{oIII2n} - \mu_2^{oak}) + \mu_2^{\bar{M}III2n} (x^{III2n}) - \mu_2^{\bar{M}ak} (x^{ak}), \quad (18)$$

где $x^{(*)} = x_2^{(*)} = 1 - x_1^{(*)}$. Из уравнения (18) в совокупности с остальными условиями химического равновесия к соотношениям баланса вещества вытекают принципиально разные решения для случаев контакта зерен, состоящих из разных и одноименных автономных фаз. В работе показано, что в первом случае состав 2-мерной неавтономной, фазы не зависит от доли 3-мерных неавтономных фаз, если изменение данного параметра не

ведет к изменению значений химических потенциалов компонентов, и при температурах $T > T_{m2n}$ близок к эвтектическому составу. Полученный вывод может быть обобщен на случай систем, состоящих из k компонентов и k' автономных фаз. Принципиально отличается от рассмотренного случай контакта зерен на основе одной автономной фазы. При установлении локального химического равновесия в такой системе для определения состава фаз уравнение (18) необходимо дополнить выражением для баланса вещества в системе:

$$x^{III2n} m_{III2n} + x^a m_a = x, \quad (19)$$

где

$$m_{III2n} = \frac{N_{III2n}}{N_{III2n} + N_a}, \quad m_a = \frac{N_a}{N_{III2n} + N_a} = 1 - m_{III2n}. \quad (20)$$

Здесь $x = x_2$ - мольная доля второго компонента в бинарной системе; $N_{III2n(a)}$ - число молей элементарных составляющих локализованных в области III 2-мерной неавтономной фазы (в автономной фазе). Исходя из соотношения (19) с учетом выражения (20) уравнение (18) примет вид

$$RT \ln \frac{x^{III2n} (1 - m_{III2n} (x - x^{III2n} m_{III2n}))}{(1 - x^{III2n}) (x - x^{III2n} m_{III2n})} = (M_2^{oIII2n} - \mu_2^{oa}) + \mu_2^{MIII2n} (x^{III2n}) - \mu_2^{Ma} \left(\frac{(x - x^{III2n} m_{III2n})}{(1 - m_{III2n})} \right). \quad (21)$$

Из полученного выражения следует, что в рассматриваемом случае распределения компонентов между автономной и 2-мерной неавтономной фазами будут зависеть от доли 2-мерных неавтономных фаз в системе - m_{III2n} . Наибольшая разница между составами автономной и 2-мерной неавтономной фаз наблюдается при $m_{III2n} \rightarrow 0$. Увеличение доли 2-мерных неавтономных фаз $m_{III2n} \rightarrow 1$ ведет к сближению составов автономной и 2-мерной неавтономной фаз. Для случая малых количеств второго компонента в системе, уравнение (21) принимает вид

$$Y = RT \ln \frac{x^{III2n} (1 - x^a)}{(1 - x^{III2n}) x^a} = A + B \left(\frac{\Delta R}{R^1} \right)^2, \quad (22)$$

где А и В некоторые параметры, зависящие от свойств компонентов, образующих автономную и 2-мерную неавтономную фазы. Сопоставление экспериментальных и теоретических данных, полученных из выражения (22), показывает хорошее совпадение результатов (рис. 2).

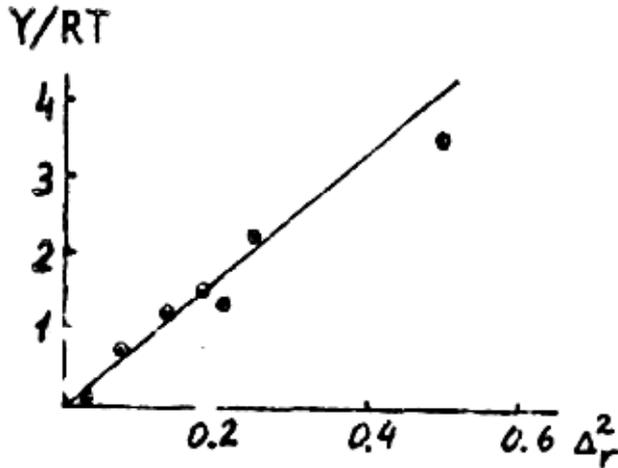


Рис. 2. Зависимость величины Y от размерного параметра

$$\Delta_r^2 = (\Delta R / R^1)^2.$$

Точки – экспериментальные данные Кингери и соавторов.

Важной характеристикой 2-мерных неавтономных фаз является их толщина. Расчету зависимости толщины 2-мерных неавтономных фаз от температуры посвящено значительное число публикаций. Это работы А.И. Русанова, Кларка, Дэша и др. В работе выведено уравнение для толщины 2-мерной неавтономной фазы переменного состава исходя из описанных ранее структурных представлений

$$h_p(t) = \left(1 - t - (t_{m2n} - t)H(t_{m2n} - t) \right) / \left(1 + \Delta S_{m(\text{конф})} / \Delta S_{m(\text{кол})} \right) + \left(\Delta G^{Ma \rightarrow 2n} + \Delta G^{oa \rightarrow 2n} \right) / \left(T_m \Delta S_m^{oa} \right) \quad (23)$$

где h_p - толщина локально-равновесной 2-мерной неавтономной фазы (точнее ее области III); $t = T/T_m$ - гомологическая температура; T_m - температура плавления автономной фазы, К; $\Delta S_{m(\text{конф})} / \Delta S_{m(\text{кол})}$ - конфигурационный [колебательный] вклад в энтропию плавления; $\Delta G^{Ma \rightarrow 2n}$ - разница между энергиями смешения Гиббса 2-мерной неавтономной фазы и жидкой автономной фазы (значение последней экстраполировано в область температур ($T < T_m$)); $\Delta G^{oa \rightarrow 2n}$ - изменение стандартного значения энергии Гиббса при переходе компонентов из жидкой автономной в

2-мерную неавтономную фазу; ΔS_m^{oa} - энтропия плавления автономной фазы; $\varphi(\dots)$ - некоторая функция, удовлетворяющая условию $\varphi(x) \xrightarrow{x \rightarrow 0} +\infty$. Характер зависимости $\varphi = \varphi(x)$ определяется зависимостью избыточной свободной энергии, которой обладает 2-мерная неавтономная фаза, от расстояния между границам контактирующих друг с другом зерен или фаз: когда избыточная энергия связана с ван-дер-ваальсовым взаимодействием фаз и зерен, $\varphi \sim x^{-1/n}$, когда избыточная свободная энергия определяется, главным образом, структурными силами в 2-мерной неавтономной фазе, введенными Б.В. Дерягиным, зависимость которой от расстояния между контактирующими областями автономных фаз имеет экспоненциальный характер, $\varphi \sim \ln(x)$. Зависимость толщины 2-мерной неавтономной фазы от температуры, выраженная уравнением (22), проиллюстрирована на рис. 3.

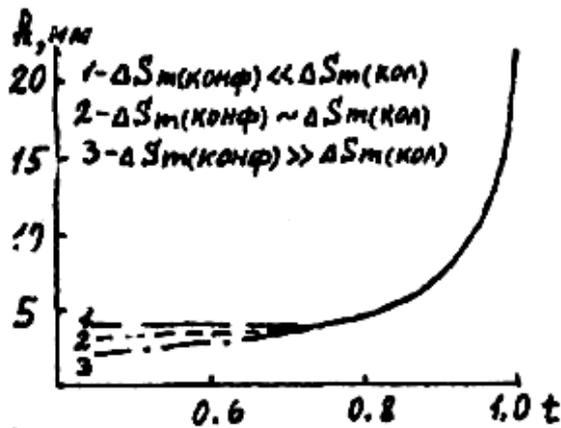


Рис. 3. Зависимость толщины 2-мерной неавтономной фазы h_p от гомологической температуры t .

Уравнение (22) описывает зависимость толщины области III 2-мерной неавтономной фазы от температуры. Учет зависимости от температуры толщин областей II, II' может внести некоторые поправки в уравнение (22), но так как при увеличении $h_p(t)$ ($t \rightarrow 1$) доля областей II и II' будет уменьшаться, то в области гомологических температур t близких к единице этими различиями можно пренебречь.

В работе рассмотрено течение в 2-мерных неавтономных фазах при наличии источников вещества. Источниками являются межзеренные пространства, в которых происходит трансформация автономная фаза \rightarrow жидкая 2-мерная неавтономная фаза. Показано, что даже при относительно

небольших сжимающих усилиях F ($F/S \sim 0.01$ МПа) справедливо допущение о точечном характере источников вещества и течение в межзеренных пространствах можно описать как ползущее течение в канале с точечными источниками на границе. Анализ решения данной задачи показал, что при трансформационно-транспортном массопереносе формируются вихревые образования, близкие по строению к зернограницным дислокациям. Вихревые потоки, возникающие как динамические образования (диссипативные структуры) в силу химического расслоения в вихре могут стабилизировать свою структуру и сохраняться в статических условиях. Подобное расслоение является причиной изменения эффективной вязкости жидкости 2-мерной неавтономной фазы, которое отмечалось в ряде экспериментальных работ. Полученный результат сближает два подхода к описанию процессов плавления, кристаллизации и стеклообразования: дислокационный механизм, основанный на модели Мотта-Гарнея, и трансформационно-транспортный механизм, рассматривающий монокристалл, расплав, стеклообразное состояние как предельные состояния динамической поликристаллической системы. Существенным преимуществом последней модели является возможность прогноза на ее основе режимов течения, а, следовательно, механизмов и скоростей пластической деформации и спекания материалов в зависимости от структурно-динамических параметров и состава 2-мерной неавтономной фазы.

В главе 4 рассматривается динамика поликристаллических систем, включая процесс их плавления. Особенности данного процесса является наличие эффекта предплавления, отсутствие явления перегрева плавящегося тела (или крайне слабая его выраженность) и др. Объяснению указанных явлений посвящена многочисленная литература. Наиболее обстоятельными работами на данную тему являются ставшие классическими работы В.Е. Панина и соавторов, В.М. Денисова и соавторов, Е.С. Филиппова и др. В работе рассматривается плавление поликристаллических систем. Предлагаемая модель плавления локально-равновесных поликристаллических систем базируется на следующих свойствах 2-мерных неавтономных фаз: при температуре $T_{m2n} = \gamma T_m < T_m$ 2-мерная неавтономная фаза переходит в жидкое состояние; с ростом

температуры, как следует из уравнения (23), толщина 2-мерной неавтономной фазы растет, принимая свое максимальное значение при $T=T_m$, которое по порядку величины становится сопоставимым с расстояниями между центрами телесных областей твердых автономных фаз. В связи с приведенными свойствами неавтономных фаз, плавление представляется как процесс автоматизации 2-мерных неавтономных фаз в точке $T=T_m$. При этом, как следует из уравнения (23), кристаллические области не исчезают окончательно, а принимают некоторые конечные по величине минимальные размеры. Если предлагаемая модель верна, то в расплавах, по крайней мере вблизи точки плавления, должны наблюдаться ставшие неавтономными твердые частицы, размер которых имеет порядок $h_p(T_{m2n})$, т.е. ~ 1 нм. Подтверждением прогнозируемого факта являются многочисленные экспериментальные данные по структуре расплавов (В.М. Глазов и соавторы, Уббелоде, Мойнинан и др.). Полученные результаты не только подтверждают предлагаемую модель плавления, но и свидетельствуют о необходимости учета малого размера $\delta(t)$ в уравнении зависимости $h_p=h_p(t)$ (23), который отсутствует в уравнениях, предлагавшихся другими авторами. Наряду с полученным выводом о микроструктуре расплава вблизи точки $T=T_m$ предложенная модель позволяет объяснить эффекты, связанные с процессом плавления, указанные выше. Так как при температурах $T>T_{m2n}$ в системе уже существует жидкая фаза (жидкая 2-мерная неавтономная фаза), то процесс плавления неавтономной фазы не требует образования зародыша жидкости ($T_m=\gamma^{-1}T_{m2n}>T_{m2n}$), т.е. не требует перегрева выше точки T_m . Перегрев становится возможным только при крайне высоких скоростях нагрева системы от температур $T<T_{m2n}$: скорость поднятия температуры в промежутке $[T_{m2n}>T>T_m]$ должна быть такой, чтобы 2-мерная неавтономная фаза не успела перейти в жидкое состояние. Указанный вывод подтверждается экспериментальными данными. Результаты численных расчетов дифференцированных и интегральных тепловых эффектов при плавлении поликристаллических систем с различным размером зерен, осуществленных в соответствии с указанной моделью, приведены на рис. 4. Анализ модели показал, что уменьшение размера зерен до величин, близких к нетрансляционному размеру 2-мерной неавтономной фазы, сдвигает

температуру локально-равновесного плавления поликристаллической системы до температуры $T=T_{m2n}$. Указанный факт с учетом численного совпадения температуры T_{m2n} с температурой T_g стекла свидетельствует о возможности трактовки стеклообразного состояния как предельного состояния поликристаллической системы с размером зерен $d \rightarrow h_p = h_p(t_{m2n})$.

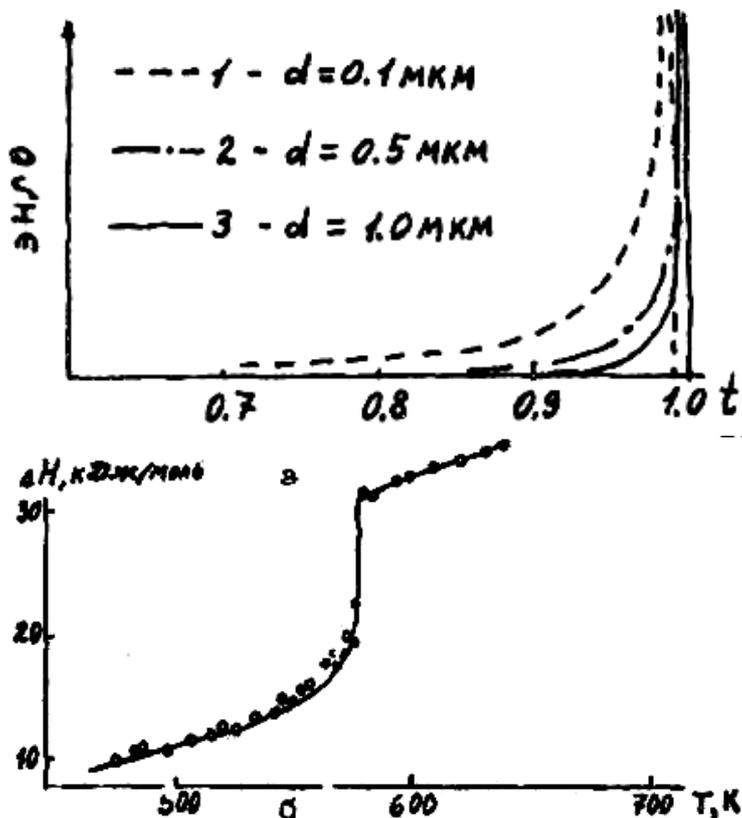


Рис.4. Тепловой эффект плавления поликристаллических тел.
а) – дифференциальный;
б) – интегральный.
Точки – экспериментальные данные работы Уббелоде.

Подобная трактовка имеет и кинетическое подтверждение, так как сближает структурное описание расплава и стеклоподобного состояния. Первое реализуется за счет увеличения $h_p(T)$ при $T \rightarrow T_m$ и вследствие этого уменьшения размера телесных областей кристаллических фаз до минимальных значений. Второе – в результате стабилизации размеров телесных областей кристаллических фаз на уровне минимальных значений в силу кинетических причин при охлаждении расплавов до температур $T < T_{m2n}$, так как при $T < T_{m2n}$ величина h_p у веществ, удовлетворяющих условию склонности к реализации стеклоподобного состояния, как показано в работе, не изменяется (см. рис. 3). Близкая к вышеописанной, обобщенная трактовка процессов плавления, кристаллизации и стеклования была предложена Коттериллом и основывалась на модели Мотта-Гарнея,

рассматривающей жидкость как поликристалл с размером дислокационной сетки, сопоставимой с размером элементарной ячейки. Проведено сопоставление экспериментальных данных и рассчитанных на основе предложенной модели значений интегрального теплового эффекта плавления. Хорошее соответствие рассчитанных и экспериментальных данных об эффекте предплавления (рис. 4б) свидетельствует о достаточно высокой степени точности предложенной модели предплавления, несмотря на сделанные при его выводе допущения об изотропности и монодисперсности зерен твердой фазы.

В работе рассматриваются начальные стадии процесса твердофазного спекания. Тамманом было показано, что процесс слипания порошкообразных частиц друг с другом, который является началом спекания порошкообразной системы, активизируется только при достижении определенной температуры $T_T \approx 2/3T_m$. Нами показано, что температура Таммана (T_T) по величине совпадает с температурой плавления 2-мерных неавтономных фаз. Численное совпадение $T_T \approx T_{m2n}$ в совокупности с тем фактом, что процесс слипания частиц при $T \geq T_{m2n}$ становится объяснимым фактом с точки зрения механизма сцепления двух твердых тел, покрытых жидкими слоями, позволяет предложить новый подход к описанию процесса спекания. Отметим, что предлагавшиеся ранее трактовки слипания частиц при $T=T_T$, базирующиеся на том, что при $T \geq T_T$ резко увеличивается скорость диффузии в твердых телах, не отвечают реальной ситуации, так как многочисленными исследованиями показано, что никакого скачкообразного увеличения скорости диффузии при $T \approx T_T$ в кристаллических телах не наблюдается. В работе показано, что термически стимулированное уплотнение материала может быть описано на основе трансформационно-транспортной модели. Основные положения данной модели приводятся ниже: характеристическая толщина локально-равновесных неавтономных фаз имеет определенные значения, зависящие от термодинамических параметров состояния, в частности, от температуры, характеристик пространственно сопряженных с ними телесных областей автономных фаз и др. (см. формулу 23); температура плавления локально-равновесной 2-мерной неавтономной фазы меньше температуры плавления автономной фазы (см. выражение 16); массоперенос в телесных областях

жидкой неавтономной фазы осуществляется, главным образом, под действием сил поверхностного натяжения путем проскальзывания зерен друг относительно друга по жидкой неавтономной фазе до образования плотной упаковки частиц (начальная стадия) и за счет перепада давления в неавтономных фазах путем их вязкого течения; при сближении телесных областей автономных фаз под действием внешних сил на расстояния, меньше толщины локально-равновесной неавтономной фазы, происходит трансформация соответствующих областей в неавтономные фазы; при удалении телесных областей автономных фаз на расстояния, больше толщины локально-равновесной неавтономной фазы, происходит трансформация соответствующей области, приводящая к росту пространственно сопряженных телесных областей автономных фаз или к появлению новых телесных областей автономных фаз; последний процесс активизируется при удалении на расстояния, больше толщины метастабильной 2-мерной неавтономной фазы; скорости перечисленных выше трансформационных и транспортных процессов в общем случае различны. На основе приведенных положений построена количественная модель уплотнения материала, выведены соответствующие уравнения для усадки и проведено их сравнение с известными формулами Кингери, Коубла, Джонсона и соавторов. Показано, что данная модель позволяет объяснить явления, не имевшие однозначного толкования: скачкообразное изменение скоростей транспортных процессов при определенных температурах, повышенное содержание аморфизированных межкристаллитных образований в материалах, полученных горячим прессованием и др., и предложить способы быстрого уплотнения материалов путем спекания. Под спеканием понимается технологический прием, основанный на термообработке технических объектов, инициирующий совокупность процессов, отвечающих стремлению исходной дисперсной твердофазной системы к равновесному (через локально-равновесные) или стационарному состоянию и приводящих к изменению соотношения объемных долей и пространственного распределения телесных областей 3-, 2-, и 1-мерных фаз в системе, что проявляется в уплотнении материала, повышении его прочности и (или) изменении других технических характеристик. Приведены примеры

управления скоростью спекания ряда конкретных материалов. На основе предложенной модели проанализировано влияние способа введения спекающей добавки на скорость спекания композиций. Показано, что в случае высоких скоростей установления локального равновесия в поверхностных областях, связанных с большой разницей в поверхностных энергиях основного и примесного компонентов и низкими значениями вязкости жидкой неавтономной фазы, способ введения добавки практически не влияет на скорость спекания. Данный вывод подтвержден результатами сравнительного экспериментального исследования твердофазных процессов в системах на основе оксида алюминия и оксида бериллия. На основе предложенной модели выведены уравнения для определения оптимального количества спекающей добавки в зависимости от способа введения в композицию.

В работе анализируется особенность протекания химических реакций в твердофазных системах, заключающаяся в том, что, с одной стороны, химическая реакция осуществляется в неавтономных фазах твердофазной системы, а с другой, - твердофазные реагенты и продукты пространственно локализованы, главным образом, в телесных областях автономных фаз. В связи с этим изменение объемных долей автономных и неавтономных фаз в исходной композиции и в процессе химического взаимодействия будет существенно влиять на скорость процесса. В работе показана возможность самоускорения твердофазной реакции, связанная с увеличением в ходе реакции области контакта реагентов – объемной доли неавтономных фаз, и экспериментально изучено протекание таких реакций на примере синтеза хризоберилла. Показано, что начальные стадии многих твердофазных реакций протекают в режиме подобного самоускорения. Увеличение доли неавтономных фаз в подобных реакциях проявляется как увеличение доли рентгеноаморфных состояний, что связано с соответствующей структурой области III 2-мерных неавтономных фаз. Указанное явление – один из основных признаков самоускоряющегося характера протекания твердофазной реакции. Это подтверждается как видом решения системы уравнений, описывающей предложенную модель ускорения,

$$V_n = V_{n0} \exp \left[k_0 k_1 \exp \left(-\frac{\Phi + E}{RT} \right) \tau \right], \quad (24)$$

$$V_a = (V_{n0}/k_1) \exp \left(\frac{E}{RT} \right) \cdot \left[\exp \left(k_0 k_1 \exp \left(-\frac{\Phi + E}{RT} \right) \tau \right) - 1 \right] \quad (25)$$

(здесь $V_{a(n)}$ – объемная доля автономной (неавтономной) фазы, образующейся в ходе химической реакции, τ – время, T – температура (К), k_0 , k_1 , E , Φ – кинетические параметры процесса), свидетельствующем об экспоненциальном (лавинообразном) увеличении объемной доли неавтономных фаз в системе, так и полученными экспериментальными данными. Наиболее показательна в этом отношении твердофазная реакция



Взаимная "аморфизация" исходных реагентов в процессе синтеза хризоберилла впервые была отмечена Е.Г. Семиным. Впоследствии указанное явление исследовалось и в других работах с использованием различных методов, но объяснение его получено только на основании описанной выше модели самоускорения твердофазной реакции. Анализ времен релаксации элементарных процессов в химически реагирующих твердофазных системах показал, что перечисленные выше условия могут быть соблюдены при температурах $T > T_{m2n}$, наличии зародышеобразующих центров, в частности, когда один или оба реагента близки по кристаллической структуре продукту реакции (для образования нового соединения не требуется реконструктивных изменений в первых координационных сферах), вязкость 2-мерной неавтономной фазы мала и значения поверхностной энергии продукта существенно превышают значения поверхностной энергии реагентов. Несоблюдение хотя бы одного из перечисленных условий приводил к невозможности самоускорения твердофазной реакции. Характерная отличительная особенность самоускорения твердофазной реакции, выраженного моделью (24)-(25), связана с увеличением в ходе реакции объемной доли 2-мерных неавтономных фаз, т.е. самой реакционной зоны. Показано, что самоускорение химической реакции, связанное с увеличением доли 2-мерных неавтономных фаз, может быть инициировано также температурными вынужденными или автоколебаниями. Проведен

системный анализ возможных способов управления твердофазными реакциями. Показало, что наиболее перспективными композициями с точки зрения проведения твердофазной химической реакции с высокой скоростью являются композиции, удовлетворяющие следующим условиям; 1) реагенты обладают максимальной степенью пространственного сопряжения; 2) размеры областей контактирующих друг с другом реагентов, при температуре синтеза сопоставимы с размером 2-мерной неавтономной фазы; 3) по крайней мере один из реагентов является зародышеобразующим центром для продукта реакции (близок с ним по кристаллической структуре). Использование таких композиций практически изымает из эволюции системы этапы увеличения поверхности соприкосновения реагентов, зародышеобразования и роста зародышей. При температурах синтеза $T_c > T_{m2n}$ химическая реакция будет заключаться во взаимодействии ионов (атомов) компонентов у зародышеобразующих центров с образованием новой фазы. Поскольку размеры областей реагентов сопоставимы с толщиной 2-мерной неавтономной фазы, то время релаксации будет определяться, главным образом, вязкостью неавтономной фазы. Следовательно, дальнейшее повышение скорости реакции в таких композициях связано с понижением вязкости жидких неавтономных фаз. Композиции подобного типа классифицированы по характеру пространственного расположения фаз на одномерные, двумерные (слоистые) и ячеистые – стохастические и регулярные. Показано, что синтез регулярных слоистых структур может быть осуществлен методом молекулярного наслаивания. Этим методом получены композиции $\gamma\text{-AlO}_{1.5} - \text{TiO}_2$, $\gamma\text{-AlO}_{1.5} - \text{SiO}_2$, в которых синтезировали титанат алюминия.

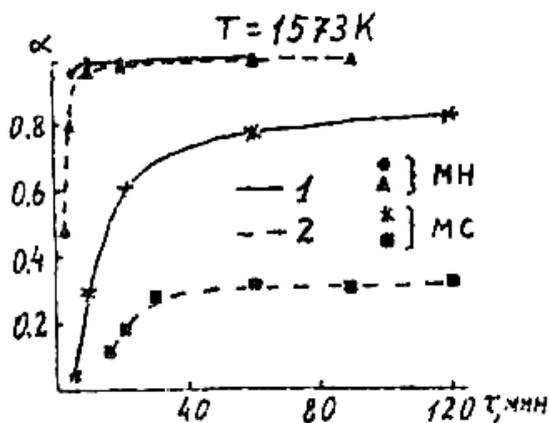


Рис. 5. Кинетика синтеза титаната алюминия (1) и муллита (2). МН – исходные композиции синтезированы методом молекулярного наслаивания; МС – исходные композиции получены механическим смешением компонентов.

Кинетическое исследование показало, что продукт химического взаимодействия начинает образовываться в данных системах в заметных количествах только при $T > T_{m2n}$, причем синтез при этих температурах заканчивается практически за 5 минут (рис. 5). В работе рассматриваются и другие способы повышения скорости твердофазных реакций.

В главе 5 рассматриваются диаграммы статических и динамических состояний поликристаллических систем. В развитии представлений о связях состав \rightleftharpoons свойство выделяются два основных направления; экстенсивное – пополнение множества исследуемых систем, переход от двухкомпонентных к многокомпонентным системам, увеличение набора физико-химических свойств, для которых исследуется их зависимость от состава системы, и интенсивное – переход от двухчленной формулы (состав – свойство) к трех- (состав – структура – свойство) и четырехчленной (состав – структура – дисперсность – свойство). В соответствии с предложенной в работе структурной формулой физико-химического анализа системы и их представление на диаграммах состояния подразделяются на динамические и статические. Показано, что простое накопление экспериментальных данных существенно сужает возможности применения диаграмм фазовых равновесий. Расширить область их применения можно в случае организации алгоритмизированных связей – диаграмма фазовых равновесий \rightleftharpoons термодинамические свойства фаз. Специфика решения обратной задачи термодинамики фазовых равновесий в случае твердофазных систем состоит в том, что дополнительно к указанным проблемам решение приходится искать на малых выборках криптонеоднородных массивов данных. В работе развивается физико-химический подход к решению данной задачи. При такой постановке рассматриваемая проблема с математической точки зрения представляет собой задачу теории анализа данных, в которой требуется идентифицировать модель и настроить вектор параметров модели. В работе предложены соответствующие алгоритмы, отличающиеся тем, что массив экспериментальных данных и множество модельных представлений рассматриваются как равноправные источники информации в процедурах идентификации и оценивания, а в качестве критерия выбора адекватной системы "модель (вид модели, параметры модели) – подмножество

исходного массива данных" использовали критерии устойчивости итерационной процедуры и экстраполяционной прогностичности модели. Результаты некоторых расчетов приведены в табл. 2. Показано, что при термодинамическом анализе фазовых диаграмм необходимо учитывать неоднородность массива данных, связанную прежде всего с неоднородностью объекта. На основе полученных термодинамических данных с использованием выведенных зависимостей термодинамических функций смешения от состава и температуры рассчитаны фазовые диаграммы для ряда оксидных систем. Сравнение рассчитанных и экспериментально построенных фазовых диаграмм показало, что в интервале температур $T_{m2n} < T < 0.9T_e$ наблюдается хорошее согласование данных. Сопоставление рассчитанных и экспериментально найденных пределов смесимости в системе TiO_2-SnO_2 показывает, что адекватное описание термодинамических свойств фаз переменного состава наблюдается только при учете асимметричности ближайшего окружения изоморфно замещающихся ионов.

Таблица 2

Термодинамические свойства некоторых оксидных фаз переменного состава.

Система $A_1 - A_2$	Энергия смешения компонентов, кДж/моль					
	Термодинамический анализ фазовых диаграмм		Экспериментальные данные других авторов		Теоретический расчет по уравнениям, выведенным в работе	
	Q_1	Q_2	Q_1	Q_2	Q_1	Q_2
MgO–CaO	113.9±7.3	62.7±5.1	118.4* 96.9**	90.4* 73.9**	115.2	69.7
CaO–CoO	56.2±2.5	34.5±2.3			60.9	44.6
CaO–NiO	79.0±2.0	52.1±1.8			76.1	60.1
AlO _{1.5} – CrO _{1.5}			18.7***	15.8***	18.3	14.1
AlO _{1.5} – FeO _{1.5}	40.0±2.0	23.6±1.8			32.2	21.0
TiO ₂ –SnO ₂	25.4±4.6	20.1±3.8			20.2	18.6

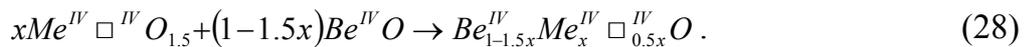
Примечания: *, ** - термодинамический анализ фазовых диаграмм без фильтрации аномальных точек (* - Хиллерт и Вонг, 1989; ** - Джин и Ду, 1992); *** - метод ЭДС (Джакоб, 1987).

Учет асимметрии дает значительный вклад в энергию смещения Гиббса в тех системах, в которых близки радиусы взаимозамещающихся ионов, из рассмотренных в работе к таким системам относятся $\text{AlO}_{1.5}\text{--CrO}_{1.5}$, $\text{TiO}_2\text{--SnO}_2$. Учет асимметрии позволил описать непонятное с точки зрения энергетической теории изоморфизма понижение критических температур распада в системах $\text{AlO}_{1.5}\text{--CrO}_{1.5}$ и $\text{TiO}_2\text{--SnO}_2$ с увеличением давления. Проведен термодинамический анализ фазовых диаграмм систем $\text{BeO--MeO}_{1.5}$ ($\text{Me} = \text{Al}$, 3d-элемент), который показал, что так же как и в изовалентных твердых растворах, надежные сведения о пределах смесимости компонентов можно получить только для $T > T_{m2n}$. В указанной области температур экспериментальные и расчетные данные совпадают с хорошей точностью. Показано, что энергетическая схема образования фазы переменного состава на основе оксида бериллия представляется в виде;

1) гипотетическое структурное превращение



2) растворение $\text{Me}^{IV} \square_{0.5}^{IV} \text{O}_{1.5}$ в Be^{IV}O с образованием твердого раствора



Верхние индексы VI и IV указывают на координацию ионов (катионной вакансии - \square) в структуре. Согласно схеме (27)-(28) с учетом крайне ограниченных пределов смесимости парциальная мольная энтальпия смещения представлена в виде

$$\bar{H}_{\text{MeO}_{1.5}}^M \approx \Delta E_{\text{MeO}_{1.5}}^{VI \rightarrow IV} + 0.5\Delta E_{\square} + Q \left(\frac{\Delta R}{R} \right), \quad (29)$$

где $\Delta E^{VI \rightarrow IV}$ - энергия перехода Me^{3+} из октаэдрической в тетраэдрическую координацию, ΔE_{\square} - энергия растворения вакансий; $R = R_{\text{Be}^{2+}(IV)} + R_{\text{O}^{2-}(IV)}$; $\Delta R = R_{\text{Me}^{3+}(IV)} - R_{\text{Be}^{2+}(IV)}$; $R_{II^n(N)}$ - радиус иона II в зарядном состоянии n с координационным числом N; Q - константа, зависящая от некоторого параметра с. Термодинамический анализ фазовых диаграмм $\text{BeO} - \text{MeO}_{1.5}$ позволил рассчитать значения $s = (1.1 \pm 0.2) \cdot 10^3$ кДж/моль, которое хорошо коррелирует с величиной $s = (1.2-1.8) \cdot 10^3$ кДж/моль, полученной с учетом степени ионности связи в рассматриваемых оксидах из ранее найденной

зависимости. Предполагая, что при растворении вакансии по схеме (28) происходит локальная компенсация заряда, можно оценить

$$\Delta E_{\square} \approx Q \left(\frac{\Delta R_{\square}}{R} \right)^2 = (0.0679 \pm 0.012) \cdot 10^3 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}, \quad (30)$$

что хорошо коррелирует с величиной $\Delta E_{\square} = (0.0662 \pm 0.002) \cdot 10^3$ кДж/моль, поручаемой из анализа фазовых диаграмм с учетом значений $\Delta E_{\text{MeO}_{1.5}}^{\text{VI} \rightarrow \text{IV}}$. Рассчитанные из анализа фазовых диаграмм значения парциальной, мольной, избыточной энтропии, меняющиеся в пределах

$$\bar{S}_{\text{MeO}_{1.5}}^E = -35 \pm 5 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}, \quad (31)$$

свидетельствуют о сильном упорядочении ионов в твердом растворе, причем величина упорядочения говорит об образовании трехчастичного ассоциата. Наличие указанных ассоциатов подтверждается данными ЭПР и мессбауэровского исследований. Наиболее вероятным ассоциатом является $\text{Me}^{3+} - \square - \text{Me}^{3+}$ в оксиде бериллия, что объясняет и локальную компенсацию заряда на вакансии, положенную в основу расчета (30). Образующийся ассоциат по структуре близок к соединению, выделяющемуся при распаде твердого раствора. Аналогичная закономерность обнаружена и при мессбауэровском исследовании растворения ионов железа (III) в периклазе. Полученные результаты позволили предположить, что в качестве примесных компонентов в гетеровалентных растворах надо рассматривать структурные элементы, близкие к структурной единице данного компонента, находящегося в индивидуальном состоянии после претерпевания им гипотетического превращения типа (27). Полученные результаты показали, что для систем с гетеровалентным замещением ионов, по крайней мере, в случае узких областей смесимости компонентов, предложенные термодинамические модели позволяют с высокой точностью рассчитать области равновесных и метастабильных состояний фаз. В работе экспериментально исследованы фазовые равновесия в системах $\text{BeMe}^{\text{I}}\text{Me}^{\text{II}}\text{O}_4 - \text{BeMe}^{\text{I}}\text{Me}^{\text{II}}\text{O}_4$ и проведен термодинамический анализ изоморфизма. На основе данных о распределении ионов по 3-мерным неавтономным фазам были решены задачи идентификации и оценивания параметров предложенных в работе термодинамических моделей

многоподрешеточных кристаллических фаз переменного состава. Сравнение параметров, найденных экспериментально и рассчитанных из данных о степени ионности связи $\text{Me}^{\text{I(II)}} - \text{O}$ и средних межатомных расстояниях $R_{\text{Me}^{\text{I}} - \text{O}}$, $R_{\text{Me}^{\text{II}} - \text{O}}$, показано их совпадение в пределах точности эксперимента и метода расчета (табл. 3).

Таблица 3

Термодинамические свойства 3-мерных неавтономных фаз переменного состава в системах $\text{BeAl}^{\text{I}}\text{Al}^{\text{II}}\text{O}_4 - \text{V eMe}^{\text{I}}\text{Me}^{\text{II}}\text{O}_4$

Изоморфная смесь	Энергия смешения компонентов в регулярных фазах				Изменение энтальпии при переходе компонентов из фазы I в фазу II, кДж/моль	
	Q^{I} , Дж/моль		Q^{II} , кДж/моль			
	эксп.	теор.	эксп.	теор.	эксп.	теор.
$\text{BeAl}_{1-x}^{\text{I}}\text{Ti}_x^{\text{I}}\text{Al}_{1-y}^{\text{II}}\text{Ti}_y^{\text{II}}\text{O}_4$	-	54.3	-	25.7	-	-1.5
$\text{BeAl}_{1-x}^{\text{I}}\text{V}_x^{\text{I}}\text{Al}_{1-y}^{\text{II}}\text{V}_y^{\text{II}}\text{O}_4$	-	35.1	-	13.2	-	-1.2
$\text{BeAl}_{1-x}^{\text{I}}\text{Cr}_x^{\text{I}}\text{Al}_{1-y}^{\text{II}}\text{Cr}_y^{\text{II}}\text{O}_4$	20±6	25.4	9±4	9.7	-5±4	-1.2
$\text{BeAl}_{1-x}^{\text{I}}\text{Fe}_x^{\text{I}}\text{Al}_{1-y}^{\text{II}}\text{Fe}_y^{\text{II}}\text{O}_4$	41±2	41.5	24±2	23.1	-0.2±1.1	-1.1
$\text{BeAl}_{1-x}^{\text{I}}\text{Ga}_x^{\text{I}}\text{Al}_{1-y}^{\text{II}}\text{Ga}_y^{\text{II}}\text{O}_4$	-	25.4	-	9.7	-	-1.2

Полученные данные были использованы для построения кривых фазовых равновесий в 3-мерных неавтономных фазах систем $\text{BeAl}_{1-x}^{\text{I}}\text{Me}_x^{\text{I}}\text{Al}_{1-y}^{\text{II}}\text{Me}_y^{\text{II}}\text{O}_4$ (Me – Ti, V, Cr, Fe, Ga) (для примера на рис. 6 приведены кривые распределения ионов Fe^{3+} по 3-мерным неавтономным фазам) и диаграмм

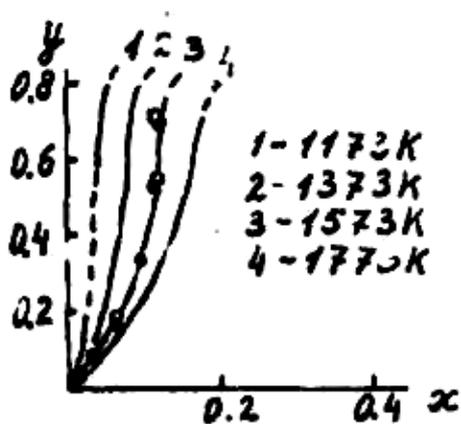


Рис. 6. Распределение ионов железа (III) по 3-мерным неавтономным фазам I и II в хризоберилле.

- - экспериментальные данные автора;
- - данные Ньюнхэма и соавторов.

фазовых равновесий систем автономных фаз BeAl_2O_4 – BeMe_2O_4 , включая случаи, когда вторая фаза является гетерогенной смесью. В качестве примера приведена фазовая диаграмма системы BeAl_2O_4 – $[\text{BeFe}_2\text{O}_4]$ (см. рис. 7). Термодинамический анализ фазы хризоберилла в области температур, близких к точке плавления, показал, что при температуре

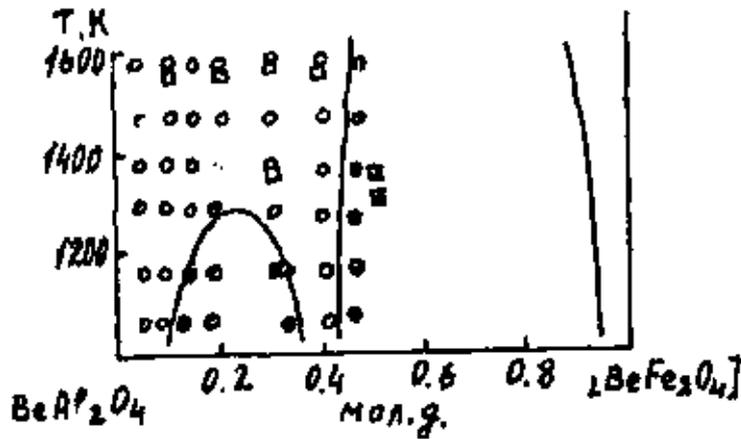
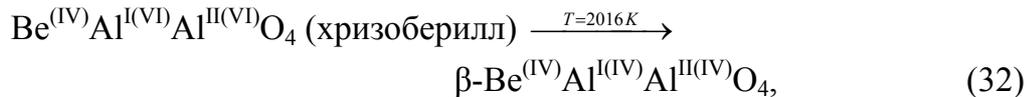


Рис. 7. Диаграмма состояния системы BeAl_2O_4 – $[\text{BeFe}_2\text{O}_4]$.
 ◦ - экспериментальные данные автора
 ◻ - данные других исследователей.

$T=2016$ К вследствие трансформации неавтономных фаз I и II хризоберилл претерпевает фазовый переход



где верхние индексы в скобках указывают координацию ионов. Наличие высокотемпературной фазы $\beta\text{-BeAl}_2\text{O}_4$ в области, близкой к точке плавления, объясняет сложность выращивания хризоберилла из расплава того же состава. Сведения о структурном состоянии $\beta\text{-BeAl}_2\text{O}_4$, полученные термодинамическим анализом фазового перехода (32), подтверждают экспериментальные данные. Так, в ряде работ было замечено практически полное отсутствие ионов Cr^{3+} в $\beta\text{-BeAl}_2\text{O}_4$ при достаточно большом их содержании в расплаве. Это можно объяснить только в случае тетраэдрической координации ионов алюминия: из-за высокой энергии предпочтения Cr^{3+} к октаэдрической координации даже при очень малом значении размерного параметра $(\Delta R/R)^2$ изоморфное замещение тетраэдрически координированных ионов алюминия ионами хрома будет крайне незначительно. Согласованность различного рода данных о составе, структуре и свойствах фаз, полученных на основании иерархической термодинамической модели системы $\text{BeAl}^{\text{I}}\text{Al}^{\text{II}}\text{O}_4$ – $\text{BeMe}^{\text{I}}\text{Me}^{\text{II}}\text{O}_4$, показывает

надежность построенных фазовых диаграмм и эффективность подхода базирующегося на рассмотрении подобных систем как многоуровневых иерархических структур.

При рассмотрении локально-равновесных состояний как относительно статистических на соответствующих фазовых диаграммах выделены границы резкого изменения скорости релаксации системы. Указанные границы связаны с переходом телесных областей автономных фаз переменного состава из метастабильного состояния в лабильное (спинодаль) или со скачкообразным уменьшением скорости релаксационного процесса, вызванным понижением температуры за точку плавления локально-равновесной 2-мерной неавтономной фазы. Выделение подобных границ является шагом к построению диаграмм динамических состояний. Поликристаллические системы, даже состоящие из телесных областей одной автономной фазы, на определенном уровне операциональной различимости фазового состояния не могут быть представлены как однофазные. В системе появляется некоторое количество (объемная доля V) 2-мерных неавтономных фаз, которые, отличаясь от автономной фазы по составу и структуре, могут оказать существенное влияние на физико-химические свойства систем. В этом случае диаграмму фазовых состояний в системе предлагается изобразить как $(n+1)$ -мерное построение, где n – число компонентов в системе. Дополнительное измерение связано с новым параметром – объемной долей 2-мерных неавтономных фаз, в системе. Учитывая, что одним из требований, налагаемых на диаграмму фазовых состояний, является наглядность представления результатов, на значение n накладывается ограничение $n \leq 2$ (более чем двухкомпонентные системы могут быть представлены только в виде соответствующих разрезов). Для повышения наглядности диаграммы фазовых состояний локально-равновесных систем изображаются как непрерывное продолжение соответствующих диаграмм равновесных состояний ($V \rightarrow 0$). Получить информацию о составе 2-мерных неавтономных фаз при предложенном построении можно путем сопоставления данных, отвечающих локально-равновесному разрезу с определенным значением V и равновесному разрезу ($V=0$). В связи с задачами исследования конкретных оксидных систем в работе рассматриваются

фазовые диаграммы, порожденные двумя типами диаграмм состояния равновесных систем: диаграммы с эвтектикой, диаграммы с непрерывными твердыми растворами в субсолидусной области. В работе рассчитаны и экспериментально построены фазовые диаграммы систем $\text{MeO}-\text{Me}'\text{O}_n$. Сравнение рассчитанных и экспериментально полученных данных показало хорошее совпадение результатов. Диаграммы локально-равновесных состояний для систем $\text{MeO}-\text{Me}'\text{O}_{1.5}$ ($\text{Me} - \text{Be}, \text{Mg}; \text{Me}' - \text{Al}, 3d\text{-элемент}$) построены для субсолидусной области, обогащенной MeO , что вызвано прежде всего большим практическим значением данной области для направленного синтеза материалов. Сравнение расчетных и экспериментальных данных показало высокую степень их совпадения. На рис. 8 для примера изображена диаграмма локально-равновесных состояний системы $\text{AlO}_{1.5}-\text{FeO}_{1.5}$.

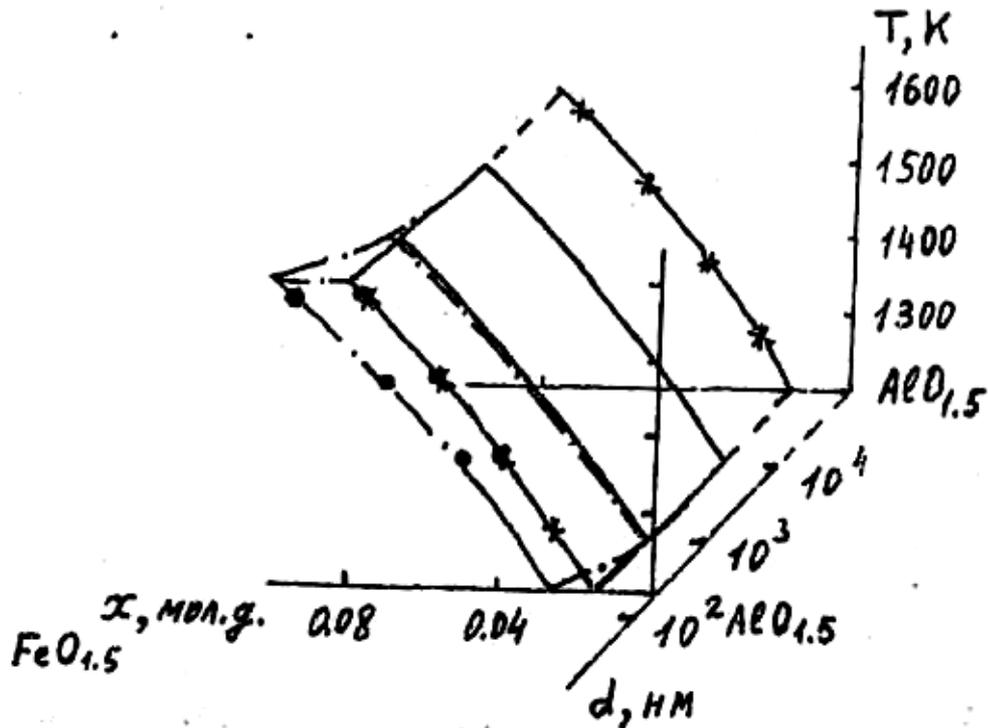


Рис. 8. Диаграмма локально-равновесных состояний системы $\text{AlO}_{1.5}-\text{FeO}_{1.5}$.

• - экспериментальные данные автора.

В работе рассмотрено влияние на динамическое состояние поликристаллической системы, находящейся под действием внешних механических нагрузок, двух факторов – температуры (гомологической

температуры $t=T/T_m$) и дисперсности ($\delta=d/h(T_{m2n})$, где d – среднее расстояние между центрами зерен, $h(T_{m2n})$ – толщина 2-мерной неавтономной фазы в точке ее плавления). Построены диаграммы динамических состояний, на которых выделены области на плоскости с координатами ($A = \lg \delta$, t) с различным характером механического поведения материала. На рис. 9 приведен пример подобной диаграммы.

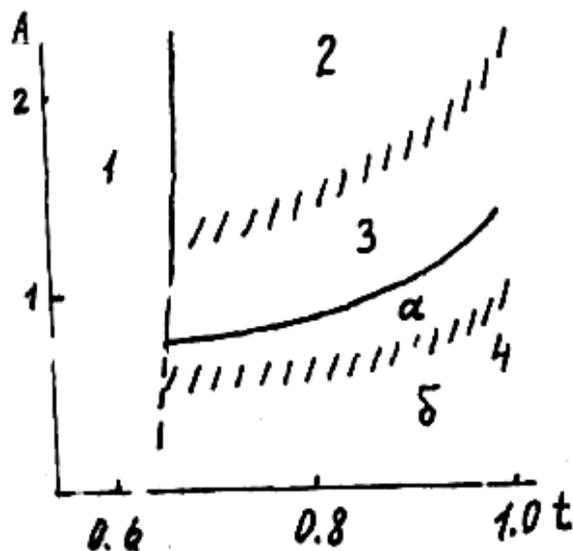


Рис. 9. Диаграмма механического поведения поликристаллической системы. Области: 1 – упругое поведение, 2 – диффузионное течение и трансформационно-транспортная ползучесть, 3 – аккомодационно-вязкое течение, 4 – вязкое течение дисперсии (а – объединенная модель свободной поверхности и смазки, б – модель свободного объема).

ВЫВОДЫ

1. Предложен подход к описанию распределения ионов между подрешетками в кристаллах, межзеренными образованиями и зернами путем распространения на данные объекты методов феноменологической термодинамики, причем, адекватное описание указанных процессов в реальных физико-химических системах может быть осуществлено только при учете их связи с соответствующими измерительно-информационными системами.

2. Разработаны и экспериментально обоснованы модели термодинамических функций смешения для 2- и 3-мерных неавтономных фаз переменного состава.

3. Выведены и экспериментально проверены уравнения для расчета температуры плавления, толщины и состава 2-мерных неавтономных фаз в

условиях локального равновесия. Предложена модель плавления локально-равновесных поликристаллических систем и описан эффект предплавления.

4. Предложена и обоснована модель неупругой деформации поликристаллических тел при высоких температурах, базирующаяся на динамике трансформаций автономная фаза – неавтономная фаза и массопереноса путем течения в неавтономных фазах. Показано, что в процессе этого течения в 2-мерных неавтономных фазах может идти процесс вихреобразования. Выведено уравнение для скорости течения жидкой 2-мерной неавтономной фазы по поверхности.

5. Построена модель автокаталитического протекания твердофазных химических реакций без значительных тепловых эффектов и экспериментально показана ее адекватность при описании синтеза ряда оксидных соединений.

6. Теоретически и экспериментально построены фазовые диаграммы равновесных и локально-равновесных состояний для ряда квазибинарных разрезов систем $MeO-Me'O-Me''O_{1.5}-Me'''O_{1.5}$ (Me и Me' – Be, Mg, Ca, Fe, Co, Ni; Me'' и Me''' – Al, Ga, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) и определены параметры моделей термодинамических функций смешения для данных систем.

7. Разработан комплекс алгоритмов и программ решения прямой и обратной задач термодинамики фазовых равновесий и показана их эффективность при анализе локально-равновесных поликристаллических систем.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Азизов А.М., Гусаров В.В., Тартаковский Д.Ф. К анализу динамических свойств термоприемников в условиях переменных потоков жидкостей и газов // Исследования в области гидродинамических измерений. Труды метрологических институтов СССР. Вып. 157 (217). М.: Изд-во стандартов. 1975. С. 36–40.
2. Гусаров В.В. Термодинамика оксидных фаз переменного состава. Л., ЛТИ им. Ленсовета. 1986. Деп. в ОНИИТЭХИМ г. Черкассы. №1423 хп-86. 44 с.
3. Гусаров В.В. Термодинамика систем сопряженных и пространственно разделенных регулярных фаз переменного состава // Тезисы докладов 6 Всесоюзного совещания по изоморфизму. М., АН СССР. 1988. С.64.
4. Гусаров В.В. Системно-операционный подход к построению аксиоматики феноменологической равновесной термодинамики // Изв. вузов. Физика. 1990. Т. 33, N 11. С. 125.

5. Гусаров В.В. Кинетика проявления теплового эффекта плавления в поликристаллических системах // Журн. прикл. химии. 1994. Т. 67, N 3. С. 525–530.
6. Гусаров В.В. Влияние способа введения малых добавок на спекание порошковых композиций // Всероссийское совещание. Наука и технология силикатных материалов в современных условиях рыночной экономики. Тезисы докладов. М., РХТУ им. Д.И.Менделеева. 1995. С.128.
7. Гусаров В.В. Термодинамика наноразмерных систем // Химия высокоорганизованных веществ и научные основы нанотехнологии. 1-ая Международная конференция. Авторефераты докладов. Ч. 1. Санкт-Петербург. 1996. С. 82 - 84.
8. Гусаров В.В., Егоров Ф.К., Екимов С.П., Суворов С.А. Мессбауэровское исследование кинетики образования пленочных состояний при взаимодействии оксидов магния и железа // Журн. физич. химии. 1987. Т. 61, N 6. С. 1652–1654.
9. Гусаров В.В., Малков А.А., Малыгин А.А., Полякова Е.В., Петрова Л.И., Суворов С.А. Влияние фазовой и технологической предыстории на эволюцию системы $\text{AlO}_{1.5}\text{-TiO}_2$ // Журн. прикл. химии. 1993. Т. 66, N 6. С. 1234–1241.
10. Гусаров В.В., Малков А.А., Малыгин А.А., Суворов С.А. Образования титаната алюминия в композициях с высоким уровнем пространственного и структурного сопряжения компонентов // Журн. общей химии. 1994. Т. 64, N 4. С. 554–557.
11. Гусаров В.В., Малков А.А., Малыгин А.А., Суворов С.А. Термически стимулированные трансформации 2-мерных неавтономных фаз и уплотнение оксидных поликристаллических материалов // Неорган. материалы. 1995. Т. 31, N 3. С. 346–350.
12. Гусаров В.В., Полякова Е.В. Термодинамический анализ Т-Р-х диаграмм систем $\alpha\text{-AlO}_{1.5}$ - $\text{MeO}_{1.5}$ (Me - Cr, Fe) // Тезисы докладов 2 Всесоюзного симпозиума "Термодинамика в геологии". Т.1. Свердловск, УрО АН СССР, 1988. С. 117-118.
13. Гусаров В.В., Полякова Е.В., Суворов С.А. Кинетический анализ твердофазных процессов в условиях локальной неизотермичности // Журн. прикл. химии. 1987. Т. 60, N 6. С. 1233–1234.
14. Гусаров В.В., Попов И.Ю. Динамическое структурообразование в процессе высокотемпературной деформации поликристаллических оксидов // Изв. вузов. Физика. 1995 Т. 38, N 8. С. 69–75.
15. Гусаров В.В., Попов И.Ю., Гугель Ю.В. Трансформационно-транспортные процессы формирования динамических структур в 2-мерных неавтономных фазах при термомеханической обработке оксидных и поликристаллических систем // Журн. прикл. химии. 1994. Т. 67, N 7. С. 1116–1120.
16. Гусаров В.В., Семин Е.Г. Эволюция твердофазных систем в процессе синтеза и функционирования неорганических люминофоров // 6-ое Всесоюзное совещание "Физика, химия и технология люминофоров". Тезисы докладов. Ч. 2. Ставрополь, АН СССР. 1989. С.166.
17. Гусаров В.В., Семин Е.Г. Диаграмма состояния субсолидусной области квазибинарной системы $\text{BeAl}_2\text{O}_4\text{-[BeFe}_2\text{O}_4]$ // Журн. неорган. химии. 1992. Т. 65, N 9. С.2092–2096.
18. Гусаров В.В., Суворов С.А. Автокаталитические твердофазные реакции // Журн. прикл. химии. 1987. Т. 60, N 12. С. 1953–1956.

19. Гусаров В.В., Суворов С.А. Автокаталитическая твердофазная реакция образования хризоберилла // Журн. общей химии. 1988. Т. 58, N 4. С. 932–934.
20. Гусаров В.В., Суворов С.А. Фазообразование и свойства материалов в системах $\text{BeO} - \text{AlO}_{1.5} - \text{MeO}_n$ (Me - 3d-элемент, Ga). Л., ЛТИ им. Ленсовета. 1988. Деп. в ОНИИТЭХИМ (Депонированная монография) г.Черкассы. № 787ХП-88. 104 с.
21. Гусаров В.В., Суворов С.А. Температура плавления локально-равновесных поверхностных фаз в поликристаллических системах на основе одной объемной фазы // Журн. прикл. химии. 1990. Т. 63, N 8. С. 1689–1694.
22. Гусаров В.В., Суворов С.А. Самоускоряющиеся процессы развития твердофазных систем (синтез и функционирование) // Перспективные направления химии и химической технологии. Л.: Химия, 1991. С. 153-158.
23. Гусаров В.В., Суворов С.А. Высокоскоростное термическое уплотнение поликристаллических систем // Журн. прикл. химии. 1993. Т. 66, N 3. С. 525–530.
24. Гусаров В.В., Суворов С.А. Толщина 2-мерных неавтономных фаз в локально-равновесных поликристаллических системах на основе одной объемной фазы // Журн. прикл. химии. 1993. Т. 66, N 7. С. 1529–1534.
25. Гусаров В.В., Суворов С.А. Трансформационно–транспортные процессы в поликристаллических системах и ползучесть материалов // Журн. прикл. химии. 1993. Т. 66, N 10. С. 2377–2380.
26. Долгушев Н.В., Гусаров В.В., Малков А.А., Малыгин А.А., Полякова Е.В., Петрова Л.И., Суворов С.А. Влияние предыстории дисперсной системы на термическое компактирование материалов, содержащих $\alpha\text{-AlO}_{1.5}$ и TiO_2 // Журн. прикл. химии. 1992. Т. 65, N 5. С. 1117–1121.
27. Долгушев Н.В., Гусаров В.В., Малков А.А., Егорова Е.Ю., Шукарев А.В., Малыгин А.А., Суворов С.А. Состав и влияние поверхностного слоя оксида алюминия, обогащенного натрием, на его взаимодействия с парами TiCl_4 и H_2O // Неорган. матер. 1995. Т. 31, N 2. С. 226–229.
28. Малков А.А., Петрова Л.И., Малыгин А.А., Гусаров В.В. Способ получения смешанных оксидов алюминия и титана // А. с. СССР № 1713886, зарегистрировано 22 октября 1991 г.
29. Миняев А.И., Гусаров В.В., Денисов И.А., Сороко В.Е. Влияние твердофазных процессов на границе раздела фаз оксид ванадия (V)– SiO_2 на свойства поверхности композиции $\text{V}_2\text{O}_5\text{--SiO}_2$ // Журн. прикл. химии. 1987. Т. 60, N 3. С. 615–617.
30. Семин Е.Г., Головлев Г.А., Гусаров В.В., Андреева Н.А. Федоров С.В. Кинетика уплотнения и роста зерен оксида бериллия в присутствии оксида алюминия // Неорган. материалы. 1992. Т. 28, N 4. С. 793–799.
31. Семин Е.Г., Кораблев Н.М., Пяртман А.К., Михитарьян В.Б., Гусаров В.В., Федоров С.В., Виноградова Е.В. Концепция равновесности и синтез люминисцентных материалов // 6-ое Всесоюзное совещание "Физика, химия и технология люминофоров". Тезисы докладов. Ставрополь, АН СССР. 1989. Ч.1. С. 7.
32. Смирнова Ж.Н., Гусаров В.В., Малков А.А., Фирсанова Т.В., Малыгин А.А., Суворов С.А. Высокоскоростной синтез муллита // Журн. общей химии. 1995. Т. 65, N 2. С. 199–204.
33. Смирнова Ж.Н., Гусаров В.В., Малков А.А., Малыгин А.А., Суворов С.С. Стабилизация γ -формы оксида алюминия в системе $\text{AlO}_{1.5}\text{--SiO}_2$ с

- различным уровнем пространственного сопряжения компонентов // Журн. прикл. химии. 1995. Т. 68, N 12. С. 1950–1954.
34. Суворов С.А., Мигаль В.П., Гусаров В.В. Электрические свойства материалов на основе фаз системы $\text{LaCrO}_3\text{--}[\text{CaCrO}_3]\text{--}\text{YO}_{1.5}$ // Журн. прикл. химии. 1988. Т. 61, N 8. С. 1910–1912.
35. Суворов С.А., Мигаль В.П., Гусаров В.В. Изменение состава и структуры материалов системы $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3\text{--}\text{YO}_{1.5}$ при термообработке на воздухе // Журн. прикл. химии. 1989. Т. 62, N 12. С. 2649–2653.
36. Суворов С.А., Семин Е.Г., Гусаров В.В. Фазовые диаграммы и термодинамика оксидных твердых растворов. Л.: Изд-во Ленинградского университета. 1986. 140с.
37. Фурман Ш.А., Левина М.Д., Гусаров В.В., Семин Е.Г. Получение пленок с требуемыми физико-химическими и оптическими характеристиками // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1985. Т. 21, N 9. С. 1575–1577.
38. Чебраков Ю.В., Гусаров В.В. Магнетохимический анализ фаз переменного состава в системе $\text{AlO}_{1.5}\text{--}\text{MeO}_{1.5}$ (Me – Cr, Fe) // Журн. прикл. химии. 1988. Т. 61, N 7. С. 1694.
39. Чебраков Ю.В., Гусаров В.В. Использование операциональных представлений для повышения эффективности и информативности научных исследований // Технология проектирования программных и аппаратных средств вычислительных систем. Материалы научно-технической конференции. Л.: ЛДНТП. 1989. С. 91.
40. Чебраков Ю.В., Гусаров В.В. Сравнение различных подходов к анализу данных прецизионного физического эксперимента // Изв. вузов. Физика. 1990. Т. 33, N 1. С.126.
41. Чебраков Ю.В., Гусаров В.В. Аппроксимация исследуемых зависимостей одним и двумя обобщенными законами Кюри-Вейсса // Информационный бюллетень. Алгоритмы и программы. М., АН СССР. 1990. № 8. С. 7.
42. Gusarov V.V. The thermal effect of melting in polycrystalline systems // Thermochim. Acta, 1995. V.256, N2 P. 467-472.
43. Gusarov V.V., Malkov A.A., Malygin A.A., Suvorov S.A. The powder compounds with nanostructures on the surface (synthesis, properties, application) // Second International Conference on Nanometers Scale Science and Technology. Moskow, Russia. Abstracts. M., 1993. P. 10.
44. Gusarov V.V., Malkov A.A., Malygin A.A., Suvorov S.A. Powders with Coatings for Rapid Synthesis and Sintering // International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films. San Diego, California, USA. 1994. P. 21.
45. Gusarov V.V., Suvorov S.A., Malkov A.A. Material synthesis through cyclic chemical reactions localized in surface phases // 7-th International Conference on Surface and Colloid Science. Abstracts. Compiègne, France. 1991. P. 17.
46. Gusarov V.V., Popov I.Yu. On the dynamics of phase decomposition // 4-th International Conference on Integral Methods in Science and Engineering. Oulu, Finland. June 17-20, 1996. Abstracts. Oulu. Finland. 1996. P.20.
47. Gusarov V.V., Popov I.Yu. Flows in two-dimensional nonautonomous phases in polycrystalline systems // Nuov. Cim. D. 1996, V. 18D, N 7. pp. 799 –805.
48. Gusarov V.V., Suvorov S.A. Transformation and transport in non-autonomous phases and synthesis and sintering of materials in systems $\text{MO}_m\text{--}\text{M}'\text{O}_n\text{--}\text{FeO}_{1.5}$ (M, M' - Be, Mg, Al, Si, Ti) // 6-th International Conference on Ferrites. Abstracts. Tokyo, Japan. 1992. P. 25.