

УДК 541.124-16

## ОСОБЕННОСТИ ТВЕРДОФАЗНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ МУЛЛИТА В НАНОРАЗМЕРНОЙ ПЛЕНОЧНОЙ КОМПОЗИЦИИ

© 1997 г. В. В. Гусаров, Ж. Н. Ишутина, А. А. Малков, А. А. Малыгин

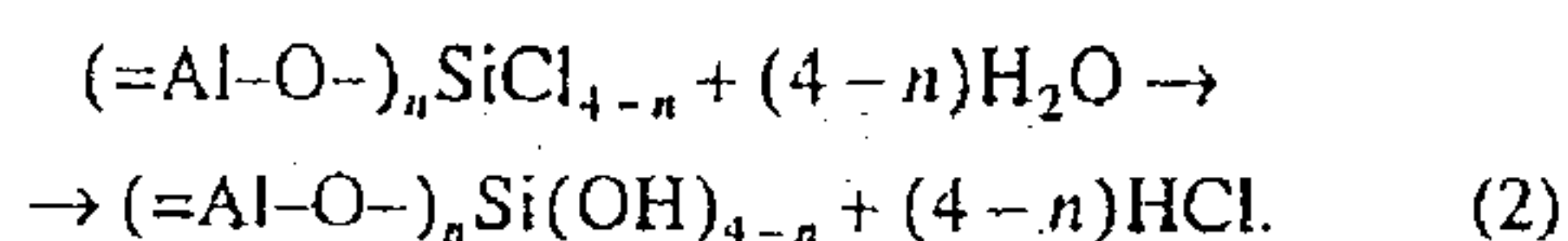
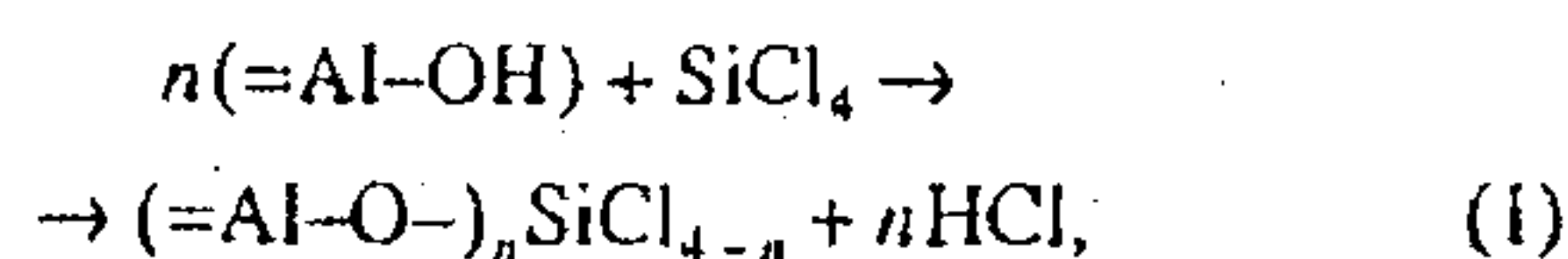
Представлено академиком М.М. Шульцем 18.06.97 г.

Поступило 09.07.97 г.

Многие физико-химические свойства существенно изменяются при уменьшении характеристических размеров частиц вещества до нанометровых значений [1]. В связи с этим представляет интерес изучение особенностей процессов химического взаимодействия в наноразмерных композициях.

В работе исследовано взаимодействие наноразмерной кремнийоксидной пленки, нанесенной на поверхность частиц оксида алюминия ( $\gamma$ -модификация), с веществом подложки. Для сравнения приведены данные о фазообразовании в традиционной для твердофазного синтеза порошковой композиции, полученной механическим смешением составляющих.

В качестве исходных твердофазных компонентов были использованы оксид алюминия ( $\gamma$ -модификация) с удельной поверхностью  $200 \pm 5 \text{ м}^2/\text{г}$  и содержанием примесей по катионам не выше 0.05 мас. % и аморфный диоксид кремния (силохром) с удельной поверхностью  $155 \pm 5 \text{ м}^2/\text{г}$ . Средний эффективный размер частиц  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  составлял  $\sim 5 \text{ нм}$ . Наноразмерные кремнийоксидные слои наносили на поверхность оксида алюминия методом молекулярного наслаивания (МН) [2-3]. При этом в качестве реагентов использовали тетрагидрид кремния квалификации ОСЧ и пары воды. Процесс МН осуществляли при  $470 \pm 10 \text{ К}$  в реакторе проточного типа с использованием в качестве газа-носителя азота, осушенного до остаточного влагосодержания не более  $16 \text{ мг}/\text{м}^3$ . Как известно, толщина кремнийоксидного слоя в указанном процессе определяется числом циклов МН [2-4]. Один цикл МН включает последовательную обработку носителя парами тетрагидрида кремния и воды по схемам:



Исследования проводили на образцах, полученных после 12 циклов МН, толщина кремнийоксидного слоя в которых, согласно данным работ [3, 4], составляет 1.5-2 нм.

Кинетику процесса взаимодействия в описанных композициях исследовали методом "изотермического отжига-закалки". Фазовые изменения в системе регистрировали методом количественного рентгенофазового анализа на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3. Результаты представлены на рис. 1.

Анализ полученных данных показывает следующие отличительные особенности процесса фазообразования в наноразмерных слоях. При температурах ниже определенного критического значения  $T_c$  (в данном случае значения  $T_c$  лежат в интервале 1520-1570 К) фазовые изменения в системе практически не наблюдаются. При  $T > T_c$  в системе регистрируется химическая реакция между оксидами алюминия и кремния с образованием муллита (см. рис. 1). При этом реакция протекает со скоростью, в десятки и сотни раз превышающей значения скорости, характерные для твердофазных химических реакций, хотя рассматриваемый температурный интервал полностью находится в субсолидусной области, как следует из данных о фазовой диаграмме системы [5]. Вместе с тем величина  $T_c$  хорошо коррелирует со значением температуры плавления двумерной неавтономной фазы ( $T_{m2n}$ ), так как  $T_{m2n} \approx 1500-1550 \text{ К}$  — см., например, [6, 7] (в работе используется терминология, принятая в ставших классическими термодинамических работах Дефэя, Пригожина, А.И. Русанова [8-10], согласно которой под автономными понимаются объемные фазы, а под неавтономными — фазы, образующиеся на контакте

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)



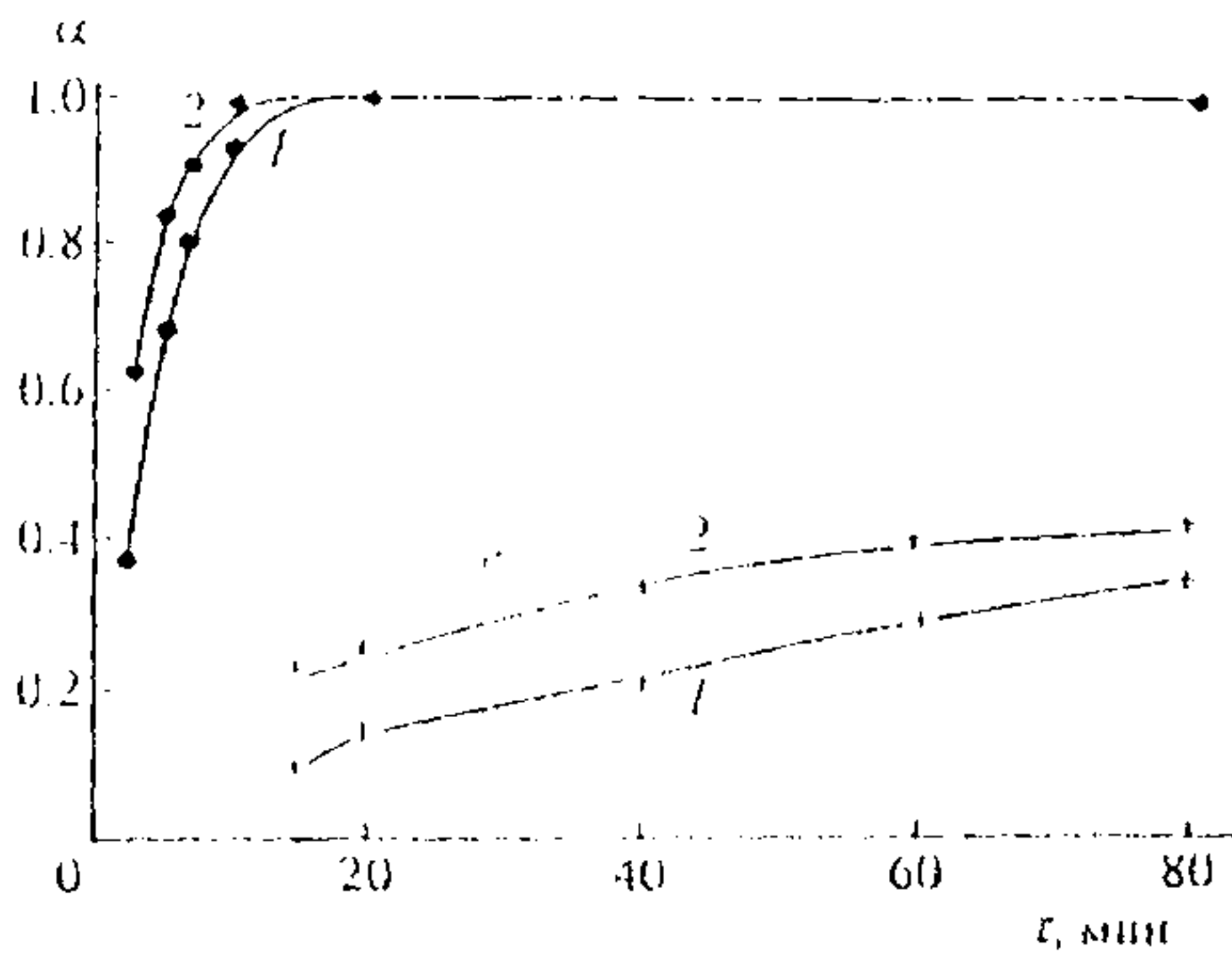


Рис. 1. Кинетика образования муллита.  $\alpha$  – степень превращения;  $\tau$  – время. 1 –  $T = 1573$  К; 2 –  $T = 1623$  К (при  $T = 1523$  К отсутствуют даже следовые количества муллита). Кружки – фазообразование в наноразмерной пленочной композиции; кресттики – фазообразование в смеси оксидов.

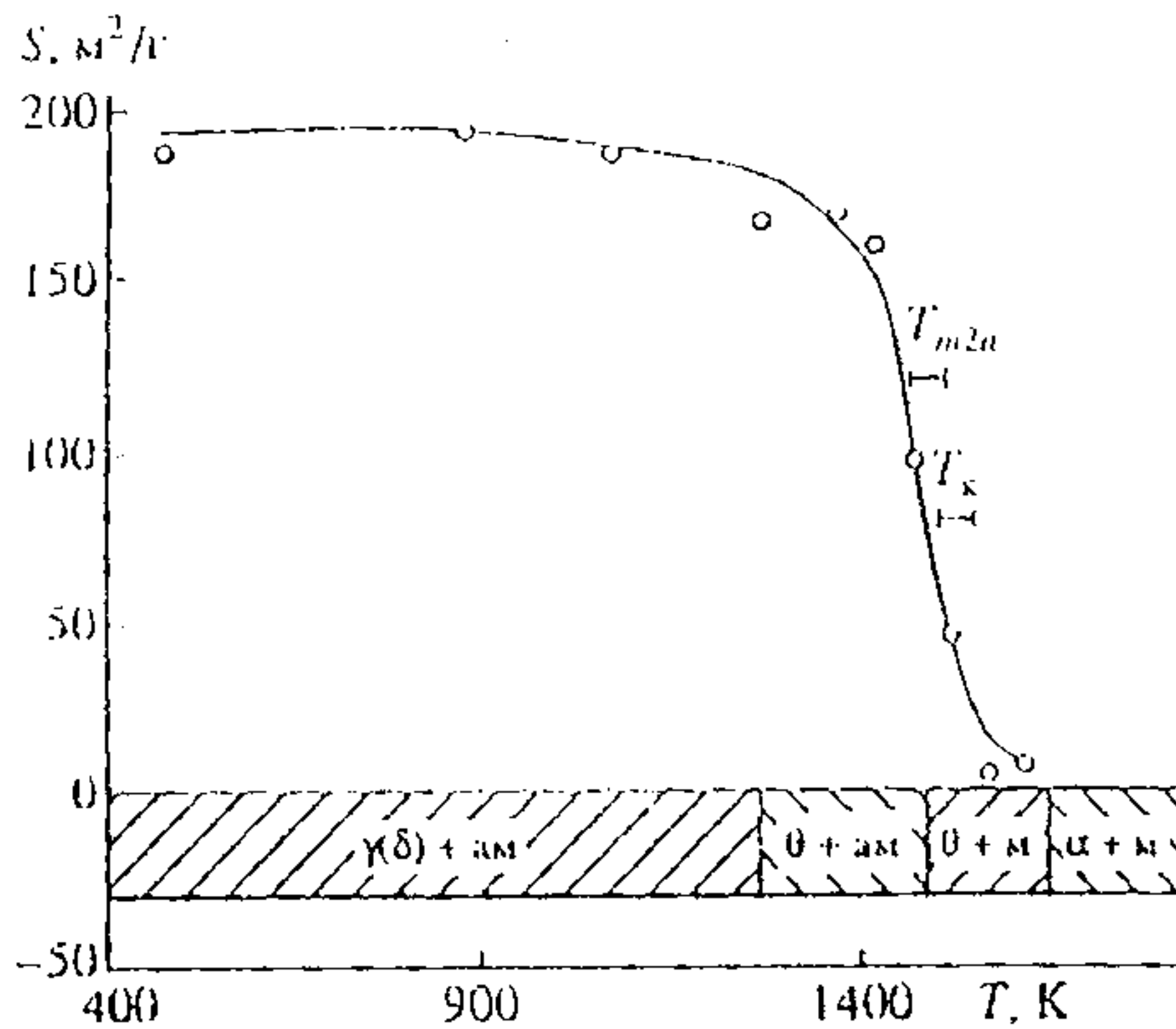


Рис. 2. Зависимость удельной поверхности наноразмерной пленочной композиции от температуры обжига. Время обжига 2 ч. Внизу приведена диаграмма фазовых состояний системы.  $S$  – удельная поверхность;  $T$  – температура;  $T_k$ ,  $T_{m2n}$  – интервалы значений критической температуры и температуры плавления двумерной неавтономной фазы соответственно;  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\theta$ ,  $\alpha$  – модификации оксида алюминия, ам – аморфный оксид кремния, м – муллит.

телесных областей объемных фаз, в частности поверхностные фазы). Отметим, что в этом же температурном диапазоне активизируется процесс спекания, о чем можно судить по скачкообразному уменьшению удельной поверхности порошковой композиции (см. рис. 2). Полученные данные хорошо согласуются с тем, что при плавлении двумерной неавтономной фазы происходит

резкое повышение скорости процессов массопереноса из-за увеличения коэффициента диффузии, значения которого в жидкой неавтономной фазе обычно на четыре порядка выше, чем в твердой [11], и появления возможности кооперативного движения вещества вследствие течения в двумерной неавтономной фазе и скольжения телесных областей автономных фаз. Заметим, что соответствующие механизмы спекания и неупругого деформирования материалов были впервые предложены и использованы для получения быстро спекающихся композиций в [12–14]. Впоследствии аналогичный подход использован в работе [15] для описания ползучести материалов.

Плавление двумерной неавтономной фазы, по-видимому, является единственной общей причиной, приводящей к резкому повышению скоростей химической реакции и спекания. Связывать активацию этих процессов с проявлением эффекта Хедвала (Hedwall) в данном случае нет оснований, так как фазовый переход  $\gamma(\delta) \rightarrow \theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  происходит в той температурной области, где не наблюдается ни образования муллита, ни спекания композиции, а фаза корунда ( $\gamma \rightarrow \theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) появляется при температурах, существенно превышающих значения  $T_k$  (см. рис. 2).

Другой особенностью фазообразования в данной композиции является отсутствие заметной зависимости кинетики протекания процесса от температуры при  $T > T_k$  (см. рис. 1). Это свидетельствует о крайне низких значениях энергии активации, что не характерно для твердофазных химических реакций [16].

Полученные результаты позволяют следующим образом охарактеризовать специфику фазообразования в наноразмерной пленочной композиции. Взаимодействие компонентов в такой системе активируется только после плавления двумерной неавтономной фазы, образованной контактом автономных фаз реагентов, т.е. при  $T > T_{m2n}$ . Вследствие того, что скорость диффузии в жидкой двумерной неавтономной фазе велика, в системе существенно облегчен транспорт реагентов в зону реакции. В этом смысле химическая реакция – твердофазный процесс (по классификационным признакам [16] реагенты и продукты – твердые вещества) – в системе, находящейся в наноразмерном состоянии, может в определенной степени рассматриваться как жидкофазная. Наличие зародышеобразующих центров (шпинельные модификации оксида алюминия являются близкими структурными аналогами муллита), относительно высокая скорость транспорта ( $T > T_{m2n}$ ) и малая длина пути реагентов в зону реакции (порядка 1 нм) приводят к тому, что скорость релаксационного процесса в такой наноразмерной композиции на один–два порядка выше, чем для твердофазной реакции в аналогичной по химическому составу

композиции, состоящей из порошкообразной смеси реагентов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований. Грант № 96-01-00074.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Birringer R., Gleier H. In: Encyclopedia of Mater. Sci. and Eng. Oxford, 1988. V. 1. P. 3339.
2. Malygin A.A., Malkov A.A., Dubrovinski S.D. In: Adsorption on New and Modified Inorganic Sorbents. Amsterdam: Elsevier, 1996. V. 99. P. 213-238.
3. Алексеевский В.Б. Химия надмолекулярных соединений. СПб.: Изд-во С.-Петербургского университета, 1996. 256 с.
4. George S.M., Ott A.W., Klaus J.W. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 13121-13131.
5. Торопов Н.А., Барзаковский В.Н., Липин В.В., Курцева Н.Н. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. В. 1. Двойные системы. Л.: Наука, 1969. 822 с.
6. Гусаров В.В., Суворов С.А. // ЖПХ. 1990. Т. 63. № 8. С. 1689-1694.
7. Gixarov V.V. // Thermochim. acta. 1995. V. 256. № 2. P. 467-472.
8. Defay R. Etude Thermodynamique de la Tension Superficielle. Paris: Gauntier-Vellarg & Cie, 1934. 372 s.
9. Defay R., Prigogine I. Tension Superficielle et Adsorption. Liege: Edition Desoer, 1951. 295 s.
10. Русинев А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 388 с.
11. Kaur I., Gust W. Fundamentals of Grain and Interphase Boundary Diffusion. Stuttgart: Ziegler Press, 1989. P. 324.
12. Гусаров В.В., Суворов С.А. // ЖПХ. 1992. Т. 65. № 7. С. 1478-1488.
13. Гусаров В.В., Суворов С.А. // ЖПХ. 1993. Т. 66. № 3. С. 525-530.
14. Гусаров В.В., Малков А.А., Малыгин А.А., Суворов С.А. // Неорган. матер. 1995. Т. 31. № 3. С. 346-350.
15. Yang F // J. Phys. D: Appl. Phys. 1997. V. 30. P. 286-288.
16. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. М.: Химия, 1978. 360 с.