

РГБ ОН

11 MAR 2000

На правах рукописи

ИЩЕНКО ВЛАДИСЛАВ ВЛАДИМИРОВИЧ

ВЛИЯНИЕ АГРЕГАЦИИ НА ЭВОЛЮЦИЮ МИКРОСТРУКТУРЫ
ОКСИДНЫХ ПОРОШКОВ В ПРОЦЕССАХ СИНТЕЗА,
ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ И СПЕКАНИЯ.

Специальность 02.00.01 – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва 2000

Работа выполнена в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН и на Химическом факультете Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова.

НАУЧНЫЕ РУКОВОДИТЕЛИ: академик РАН,
доктор химических наук,
профессор Ю.Д. Третьяков

кандидат химических наук,
старший научный сотрудник
О.А. Шляхтин

НАУЧНЫЙ КОНСУЛЬТАНТ: доктор химических наук,
профессор Н.Н. Олейников

ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОППОНЕНТЫ: доктор химических наук,
заведующий лабораторией
В.П. Орловский

доктор технических наук,
профессор Е.С. Лукин

ВЕДУЩАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ: Институт металлургии
им. А.А. Байкова РАН

Защита состоится «28» марта 2000 г. в 11 час. на заседании Диссертационного совета К 002.37.01 в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова по адресу: 117907, Москва, Ленинский пр-т, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова.

Автореферат разослан «26» февраля 2000 г.

Ученый секретарь

Диссертационного совета К 002.37.01

кандидат химических наук

Минаева

Л.Х. Миначева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы.

Новые поколения керамических материалов представляют собой сложные многокомпонентные системы, и их функциональные свойства чрезвычайно чувствительны к химической неоднородности. Поэтому в настоящее время широко используются химические методы повышения однородности распределения компонентов в объеме синтезируемого материала. Высокая степень отклонения от равновесия, характерная для традиционных химических методов гомогенизации, обычно приводит к уменьшению размера синтезируемых частиц твердых фаз, к повышению их избыточной свободной энергии и, как следствие, к существенной самопроизвольной агрегации. По этой причине порошкообразные продукты, полученные таким способом, имеют высокую степень *морфологической гетерогенности*, которая определяет специфику эволюции их микроструктуры при дальнейшей термической обработке и спекании.

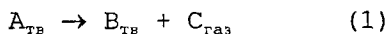
Сформировавшаяся в результате топохимических превращений агрегатная структура порошка оказывает существенное воздействие на основные фундаментальные (размер кристаллитов, концентрация в них точечных и пространственных дефектов и микронапряжений) и функциональные (электрические, магнитные, оптические и др.) свойства материала. Однако, межчастичные взаимодействия характеризуются относительно небольшой величиной энергии (порядка энергии межмолекулярного взаимодействия). Поэтому любая, даже незначительная флуктуация энергии, первоначально воздействующей на агрегатную структуру, может существенно изменить конечные свойства материала. Следовательно, воспроизводимость функциональных свойств любого синтезируемого материала оказывается напрямую связанной не только с физико-химическими свойствами порошкообразной системы (распределение кристаллитов по размерам, степень их агрегации и относительная плотность агрегатов), сформированной в результате топохимической реакции, но и с устойчивостью ее параметров на различных этапах синтеза конечного материала.

К настоящему времени в литературе имеется много экспериментальных данных и теоретических моделей, описывающих как морфологические аспекты топохимических реакций, так и процессы спекания порошков в компактированном виде. Следует подчеркнуть, что, как правило, исследовались лишь отдельные фрагменты многостадийного процесса синтеза керамического материала с использованием методов химической гомогенизации. Отсутствие единой системы представлений о морфологической эволюции продукта в ходе всего процесса в значительной степени затрудняет *эффективное управление* формированием и эволюцией микроструктуры конечного материала.

Цель настоящей работы заключалась в исследовании на примере модельных систем (Fe_2O_3 и BaZrO_3) влияния агрегации на эволюцию микроструктуры высокодисперсных оксидных порошков в процессах их синтеза, термической обработки и спекания, а также поиске эффективных методов управления формированием микроструктуры на различных стадиях эволюции.

Научная новизна выполненной работы заключается в разработке единой концепции влияния агрегации кристаллитов, сформированных в неравновесных условиях, на процессы, протекающие с участием оксидных порошков (топохимические реакции, термическая обработка и спекание), основные положения которой заключаются в следующем:

1). Размер кристаллитов формируемого продукта в основном определяется степенью неравновесности развития процесса в открытой системе



(например, реакция «*соль* $\rightarrow$ *оксид* + *газ*»). Размер агрегатов определяется как степенью неравновесности, так и характером микроструктуры солевого прекурсора. Степень неравновесности процесса термического разложения определяется условиями его проведения.

2). Агрегатная структура порошка, формируемая при высоких степенях отклонения системы (1) от равновесия, характеризуется мономодальным распределением кристаллитов по размерам и бимодальным распределением пор по размерам, которое включает как внутриагрегатные (первый максимум

бимодального распределения), так и межагрегатные поры (второй максимум).

Предельными (гипотетическими) состояниями порошкообразной системы являются ансамбль несвязанных между собой кристаллитов, с одной стороны, и ансамбль кристаллитов, полностью агрегированных в единый кластер, - с другой.

Формирование определенной агрегатной структуры эквивалентно «запоминанию» системой некой информации об условиях реализации топохимического процесса (1), в чем заключается одно из проявлений системой эффекта топохимической памяти [1].

3). Агрегатная структура порошкообразного продукта реакции (1) оказывает определяющее влияние на динамику процессов усадки и роста кристаллитов, протекающих при спекании компактированного порошка.

На начальном этапе спекания в качестве доминирующего процесса выступает стадия *гомогенизации пористости*, заключающаяся в преимущественном уменьшении размеров межагрегатных пор вплоть до размера внутриагрегатных за счет свободного скольжения агрегатов. Эффективность гомогенизации пористости в значительной степени определяет усадку компактированных образцов при спекании. В конце этой стадии практически исчезает бимодальность распределения пор по размерам, и дальнейшая усадка в режиме вязкого течения сменяется процессами диффузионного характера. Первичная и собирательная рекристаллизация происходят, главным образом, внутри исходных агрегатов. Совершенство образующихся кристаллитов определяется строением агрегатов и прочностью связи его отдельных элементов между собой, а также степенью отклонения от равновесия процесса спекания.

4). Агрегатная структура порошка может быть изменена в результате подвода к системе различных форм энергии. В настоящей работе продемонстрирована эффективность использования ультразвукового воздействия для направленного изменения агрегатной структуры порошка и определяемого ей изменения керамической структуры синтезируемого материала.

Особое внимание в работе уделено изучению явления самопроизвольного фракционирования частиц по размеру, протекающего при длительном механическом перемешивании системы, состоящей из разнородных порошков. Данный процесс упорядочен во времени и сопровождается структурной организацией агрегатов сегрегирующихся компонентов. Показана эффективность использования аналитического аппарата теории детерминированного хаоса для анализа экспериментальных временных рядов значений параметра, характеризующего эволюцию данной системы.

Практическая ценность работы:

1. Разработаны методы управления агрегатной структурой высокодисперсных оксидных порошков, основанные на использовании ультразвукового воздействия на промежуточных стадиях синтеза. Указанное воздействие позволяет в широких пределах регулировать величину усадки и размер кристаллитов при спекании компактированных порошков.

2. Проведено критическое сопоставление различных методов анализа агрегатной структуры порошков. Установлена высокая эффективность нового метода количественного анализа микроструктуры, основанного на расчете фрактальной размерности порошков по данным электронной микроскопии.

3. Явление самопроизвольного фракционирования порошков при длительном смешении имеет, по-видимому, универсальный характер и должно учитываться при практическом использовании этого процесса при синтезе многокомпонентных материалов и в процессах химической технологии неорганических веществ.

Апробация работы.

По материалам выполненных исследований опубликованы 4 научные статьи. Основные результаты диссертации докладывались на IV-ом Международном семинаре по химии и технологии высокотемпературных сверхпроводников (Москва, Россия, 7-12 октября 1995 г.), на ежегодном собрании Общества Материаловедов (MRS) (Бостон, США, 1-5 декабря 1996 г.), на ежегодном собрании Общества по Материалам, Металлам и Минералам (TMS) (Орlando, США, февраль 1997 г.), на V-ой конференции по материаловедению и механизму

высокотемпературной сверхпроводимости (Пекин, Китай, 28 февраля - 4 марта 1997 г.), на VI-ой Европейской конференции по химии твердого тела (Цюрих, Швейцария, 17-20 сентября 1997 г.), на Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-97» (Москва, Россия, 12-14 апреля 1997 г.) и на V-ом Международном семинаре по химии и технологии высокотемпературных сверхпроводников (Москва, Россия, 24-29 марта 1998 г.).

Объем и структура работы.

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка цитируемой литературы (127 ссылок). Общий объем диссертации составляет 110 страниц, включая 48 рисунков и 3 таблицы.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Обзор литературы.

Обзор литературы включает пять разделов, в которых последовательно рассмотрены: а) химические методы получения, свойства, фазовые превращения и кристаллическая структура модельных объектов исследования - Fe_2O_3 и BaZrO_3 ; б) особенности морфологических изменений микроструктуры солей при их термическом разложении; в) методы количественного описания агрегированных оксидных порошков; г) модели описания процессов усадки и роста кристаллитов, происходящих при спекании компактированных порошкообразных материалов; д) некоторые модели реологического поведения порошка или смеси порошков как особого агрегатного состояния вещества, обладающего квазитекучестью.

2. Экспериментальная часть.

Для исследования изменений микроструктуры порошка, возникающей при термическом разложении и эволюционирующей при последующей термообработке, использовали соль Мора, полученную криохимическим методом и методом кристаллизации насыщенного раствора, а также смесь солей нитрата бария и

нитрата цирконила, полученную как механическим, так и криохимическим методом.

Термическое разложение исходных препаратов и отжиг получаемых оксидных порошков проводили на воздухе в трубчатой печи Nabertherm. Для проведения процесса использовали два основных режима:

А) Режим, при котором после политермического нагрева со скоростью 10 град/мин следовала стадия изотермической выдержки в течение 1 часа при заданной температуре;

Б) Режим, при котором нагрев проводили с максимально возможной скоростью за счет внесения образца в печь, нагретую до температуры изотермической выдержки, продолжительность которой составляла 1 час.

Для изучения изменения характера микроструктуры отжиг оксидных порошков проводили в режимах А и Б, используя температуры изотермической выдержки от 700 до 1300°C (в случае цирконата бария - до 1600°C).

Ультразвуковая обработка порошкообразных солевых и оксидных образцов проводилась на приборе УЗДН-А при мощности излучателя 130 Вт с использованием ультразвукового излучения частотой 22 кГц. Для исходных солевых препаратов в качестве рабочей жидкости использовали изобутанол. Диспергирование оксидных препаратов проводили в водной среде. Продолжительность диспергирования составляла от 15 до 150 минут. Полученные суспензии были высушены на воздухе в течение 5 часов.

Для механического измельчения оксидных порошков использовали также помол в шаровой мельнице Fritsch планетарного типа в водной среде (продолжительность помола 30-120 минут).

Термический анализ проводили с помощью дериватографа Q-1500D (скорость нагрева 10 град/мин). Для сканирующей электронной микроскопии использовался микроскоп JEOL JEM-2000FXII с ускоряющим напряжением 200 кВ, позволяющим достигать увеличений до $\times 100000$. Расчет распределения размеров частиц проводили по методу Салтыкова. Размер агрегатов определялся методом динамического светорассеяния с использованием прибора Fritsch

Analyssette-22. Морфологические превращения порошка *in situ* исследовались методом оптической микроскопии при помощи высокотемпературного нагревательного столика Wild Leitz 1200. Рентгенографический анализ порошков проводился на приборе ДРОН-3 (Co-K α).

Реологическое поведение модельной системы /Al₂O₃ (1-5 μ m) и С_(графит) (20-40 μ m), объемное соотношение 1:2/ исследовали в процессе ее перемешивания в горизонтальном вращающемся цилиндре. Соотношение компонентов смеси было выбрано с учетом порога перколяции, определяемого по возникновению устойчивой проводимости смеси, предварительно гомогенизированной стохастическим встряхиванием цилиндра в различных плоскостях в течение 15 мин.

Для изучения эволюции состояния модельной смеси порошков цилиндр с исходной смесью вращали вокруг его горизонтальной оси со скоростью 120 об/мин. Изменения гомогенности смеси наблюдали на качественном уровне, по изменению цветовой гаммы смеси, и исследовали количественно, по зависимости величины электрической проводимости смеси σ от продолжительности перемешивания τ . Экспериментальные зависимости $\sigma = f(\tau)$ анализировали с помощью программного пакета Chaos Data Analyzer, переданного в МГУ в рамках выполнения совместного проекта с Ohio State University (USA).

3. Основные результаты и их обсуждение.

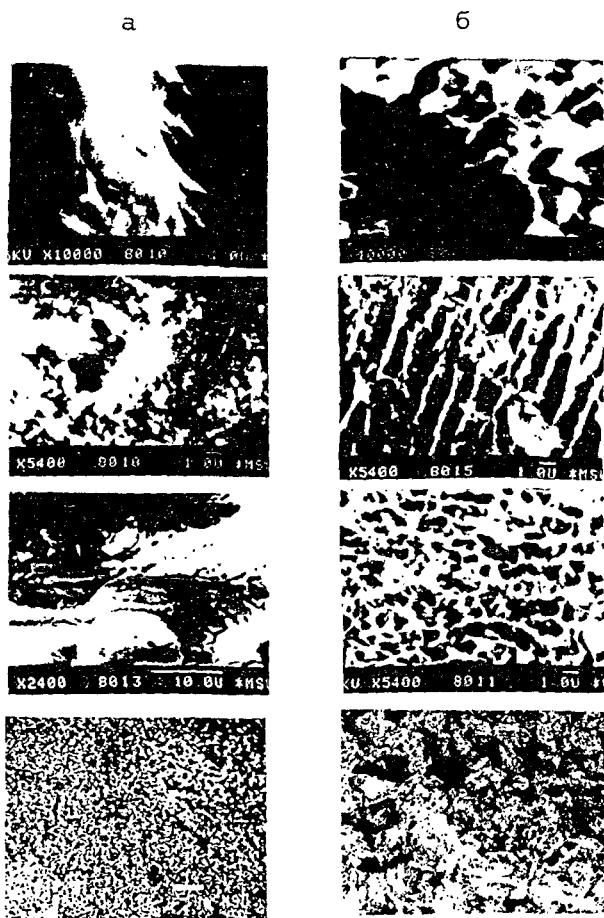
3.1. Термическое разложение солей и морфология формируемого продукта

Как показывают данные сканирующей электронной микроскопии, эволюция микроструктуры при термическом разложении является процессом упорядоченным во времени и в пространстве, о чем свидетельствует образование ориентированных структур на промежуточных стадиях (рис. 1).

Причиной подобного упорядочения, по-видимому, является топохимическая природа термического разложения [2], а ориентирующим фактором - кристаллическая структура солевого прекурсора, его

исходная микроструктура, а также потоки газообразных продуктов реакции.

Рис. 1. Изменения внутренней микроструктуры солевых частиц при термическом разложении соли Мора: (а) крупнокристаллический прекурсор, (б) криохимический прекурсор



В то же время данные, полученные методом оптической микроскопии, свидетельствуют о том, что при термическом разложении все основные микроструктурные изменения происходят, как правило, внутри исходных солевых частиц; морфология которых при этом практически не изменяется. Подобное сохранение морфологии наблюдается для солевых

частиц, обладающих исходными линейными размерами порядка 20-150 $\mu\text{м}$, что может соответствовать как отдельным несвязанным кристаллитам (в случае крупнокристаллического солевого прекурсора), так и агломератам большого числа микронных кристаллитов (криохимические солевые прекурсоры). Сохранение морфологии исходных солевых частиц на *макроуровне* приводит к значительной дифференциальной усадке на *микроуровне*, сопровождаемой процессами растрескивания, порообразования и последовательным развитием внутренней поверхности порошка.

Таким образом, эволюция микроструктуры внутри исходных солевых частиц, по-видимому, определяется не только процессами образования и роста индивидуальных зародышей продукта топокхимической реакции (микроуровень), но и их кооперативным взаимодействием с образованием ажурного каркаса продукта реакции. Взаимодействие зародышей сопровождается релаксацией напряжений (возникающих вследствие различий мольных объемов исходного вещества и продукта реакции), чем обеспечивается сохранение размеров системы на макроуровне.

Данные оптической и электронной микроскопии показали, что микроструктура солевого реагента в значительной степени определяет реальный (кажущийся) объем продукта реакции. Микроструктура солевого реагента, в свою очередь, определяется способом его приготовления. Общей тенденцией при этом является увеличение кажущегося мольного объема порошка при увеличении степени неравновесности процесса формирования солевого прекурсора; другими словами, в этих условиях увеличивается дисперсность элементов солевого каркаса.

Другим, не менее важным фактором формирования микроструктуры продукта реакции являются условия термического разложения. При этом наблюдается тенденция к увеличению степени усадки системы при термическом разложении *в более неравновесных условиях*. Так, увеличение скорости нагрева солевого реагента до температуры разложения (700°C) с 1°C/мин. до 1000°C/мин. приводит к увеличению усадки почти в 2 раза (рис. 2).

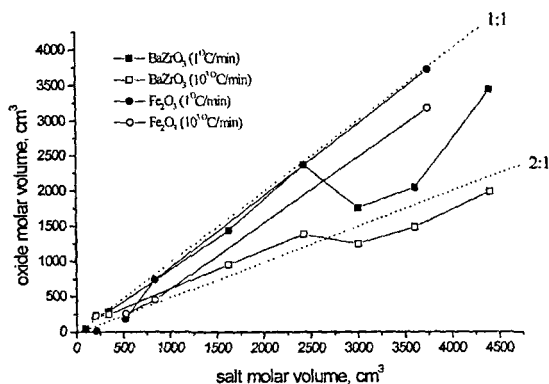


Рис. 2. Корреляции между кажущимися молярными объемами солевого реагента и образующегося из него оксида.

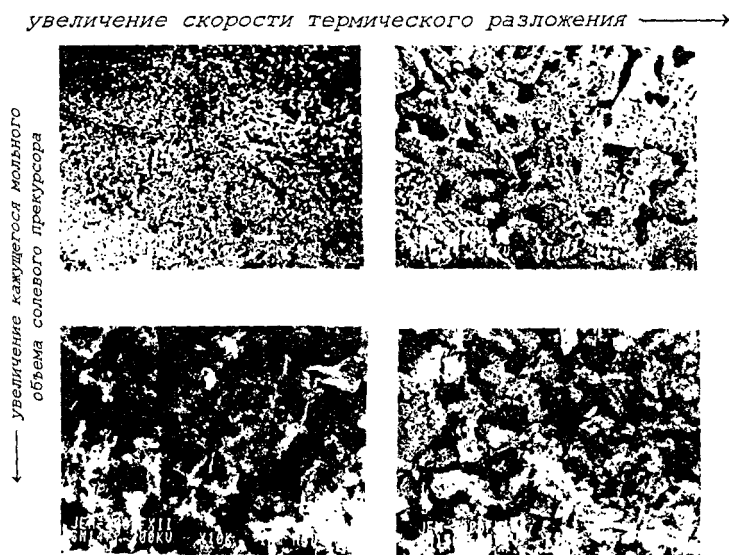


Рис. 3. Микроструктура образцов оксида железа (III), полученных из соли Мора с различной химической предысторией, при различных условиях термического разложения.

Таким образом, данные проведенных экспериментов указывают на то, что влияние микроструктуры солевого реагента и условий термического разложения на

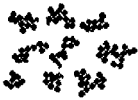
микроструктуру формируемого оксидного порошка выражено значительно сильнее, чем влияние химической природы исходных солей, и в большинстве случаев именно эти два фактора определяют общие особенности образования и эволюции микроструктуры порошков. Такая особенность поведения систем в топохимических процессах обуславливает возможность синтеза целой гаммы оксидных образцов с одним и тем же химическим составом, но с различной микроструктурой (рис. 3). Для удобства описания наблюдаемой морфологической неоднородности (гетерогенности) структуры и изучения процессов ее образования и дальнейшей эволюции при термической обработке при более высоких температурах представляется целесообразным рассматривать микроструктуру оксидного порошка как иерархический комплекс элементов (табл. 1). В качестве первичного элемента такой иерархии в данной работе рассматривается первичный кристаллит (зерно).

Связанность первичных кристаллитов (наличие перешейков между ними) обуславливает существование элементов второго уровня - агрегатов. В большинстве случаев существование мультимодального распределения пор по размерам позволяет выделить также более крупные образования следующего уровня иерархии - "агрегаты агрегатов", или агломераты. В конечном итоге, элементы микроструктуры порошка образуют квазинепрерывный трехмерный каркас, обеспечивающий существование порошка как физического тела в целом, обладающего неким конечным объемом.

Необходимо подчеркнуть, что предельными (гипотетическими) состояниями порошкообразной системы, рассмотренной в табл.1, являются: ансамбль несвязанных между собой кристаллитов, с одной стороны, и ансамбль кристаллитов, полностью агрегированных в единый кластер, - с другой. Формирование же реальной агрегатной структуры эквивалентно «запоминанию» системой некой информации об условиях реализации топохимического процесса, в чем заключается одно из проявлений системой эффекта топохимической памяти.

Табл. 1.

Иерархия микроструктурных элементов в агломерированных порошках

Первичные кристаллиты (ПК) $(D_{\text{grain}} \approx 0.1 \mu\text{m})$ 	Межкристаллитные поры $(D_{\text{pore}} \approx D_{\text{grain}})$
Агрегаты ПК $(D_{\text{aggr}} \approx 1-10 \mu\text{m})$ 	Межагрегатные поры $(D_{\text{pore}} \approx D_{\text{aggr}} > D_{\text{grain}})$
Агрегаты агрегатов (агломераты) $(D \approx 100-1000 \mu\text{m})$ 	

3.2. Эволюция микроструктуры оксидного порошка в процессах дополнительной термообработки и спекания.

Неоднородность микроструктуры оксидного порошка может быть количественно охарактеризована рядом методов. В основном в работе был использован *метод компьютерного анализа изображения*, полученного с помощью сканирующей электронной микроскопии. При этом в ходе анализа определяли фрактальную

размерность изображения (т.е. проекции микроструктуры на плоскость). Полученные результаты указывают на то, что фрактальная размерность исследуемых объектов приближается к целому значению $d=2$ по мере уменьшения степени неравновесности условий осуществления процесса термического разложения (снижение скорости нагрева), а также по мере уменьшения кажущегося мольного объема исходного солевого реагента. Таким образом, микроструктура оксидного порошка становится более однородной при уменьшении скорости нагрева и использовании более плотного солевого реагента.

При сопоставлении данных компьютерного анализа микрофотографий с данными измерений распределения элементов структуры по размеру в тех же образцах было установлено, что уменьшение скорости нагрева при разложении и уменьшение кажущегося мольного объема исходного солевого образца приводят к более узкому распределению пор по размерам.

Поскольку поры и вещество являются взаимодополняющими элементами микроструктуры и образуют взаимопроникающие подобные трехмерные каркасы, то изменение в распределении пор по размеру должно, в общем случае, коррелировать с распределением агрегатов по размерам. Действительно, такая корреляция была обнаружена: так, при получении Fe_2O_3 уменьшение скорости нагрева при термическом разложении и уменьшение кажущегося мольного объема исходного солевого реагента приводит к более узкому распределению агрегатов по размеру.

Следует, однако, отметить, что при получении BaZrO_3 изменение характера микроструктуры исходного солевого реагента и условий термического разложения практически не отражается на характере распределения агрегатов по размерам. Предполагается, что в данном случае существенную роль играют твердофазное взаимодействие между компонентами, сопровождающее их термическое разложение, и возможное подплавление нитратов при нагревании. Протекание указанных процессов может приводить к значительной структурной перестройке исходной солевой микроструктуры. Таким образом, различия в кажущихся мольных объемах и структурной неоднородности,

возникающие при получении цирконата бария, скорее всего обусловлены локальной структурой агрегатов, т.е. их плотностью, прочностью и степенью внутренней структурной неоднородности. Это ведет к усложнению наблюдаемых закономерностей для BaZrO_3 по сравнению с Fe_2O_3 .

Представленные на рис. 4 и 5 данные свидетельствуют о противоположных тенденциях, развивающихся в выбранных моделях. Максимальная степень относительной усадки при термическом разложении в случае Fe_2O_3 наблюдается при уменьшении кажущегося мольного объема исходного солевого реагента и скорости термического разложения, а в случае BaZrO_3 - при увеличении кажущегося мольного объема и скорости термического разложения. Аналогичным образом при уменьшении скорости термического разложения и увеличении кажущегося мольного объема наблюдается максимальная плотность сырой прессовки для Fe_2O_3 и минимальная - для BaZrO_3 .

Это косвенно указывает на то, что при получении BaZrO_3 образование более прочных агрегатов связано с сохранением морфологии исходного солевого каркаса: увеличение кажущегося мольного объема исходного солевого реагента (увеличение пористости) и уменьшение скорости нагрева обеспечивают меньшую степень неравновесности удаления газообразных продуктов разложения из зоны реакции. В случае же Fe_2O_3 причиной образования прочных агрегатов является сравнительно легкое разрушение ажурной микроструктуры исходного солевого реагента и более плотная укладка ее фрагментов с последующим образованием связей между ними. При этом увеличение скорости нагрева способствует более интенсивному разрушению исходного солевого каркаса, а уменьшение кажущегося мольного объема исходного реагента предопределяет более плотную укладку образующихся оксидных частиц и способствует образованию большего числа связей между ними.

В отличие от термического разложения, процессы усадки и роста кристаллитов в порошках Fe_2O_3 и BaZrO_3 при их термообработке имеют значительно больше общего (рис.6 и 7). Так, увеличение усадки оксидного

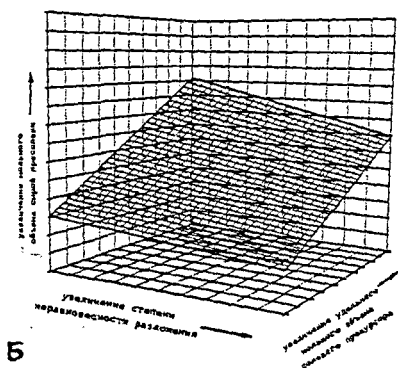
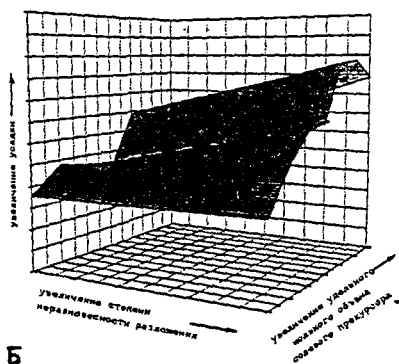
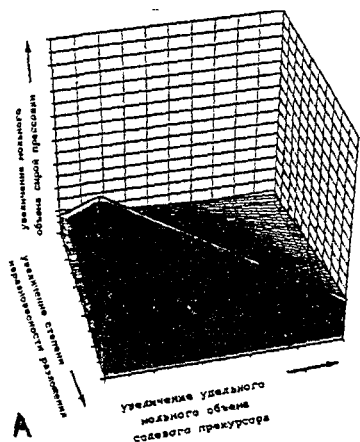
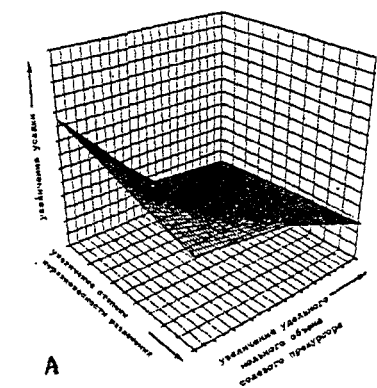


Рис.4. Усадка порошка при термическом разложении с образованием оксида железа (а) и цирконата бария (б)

Рис.5. Кажущийся мольный объем сырой прессовки порошков, полученных после термического разложения:
а) оксид железа; б) цирконат бария.

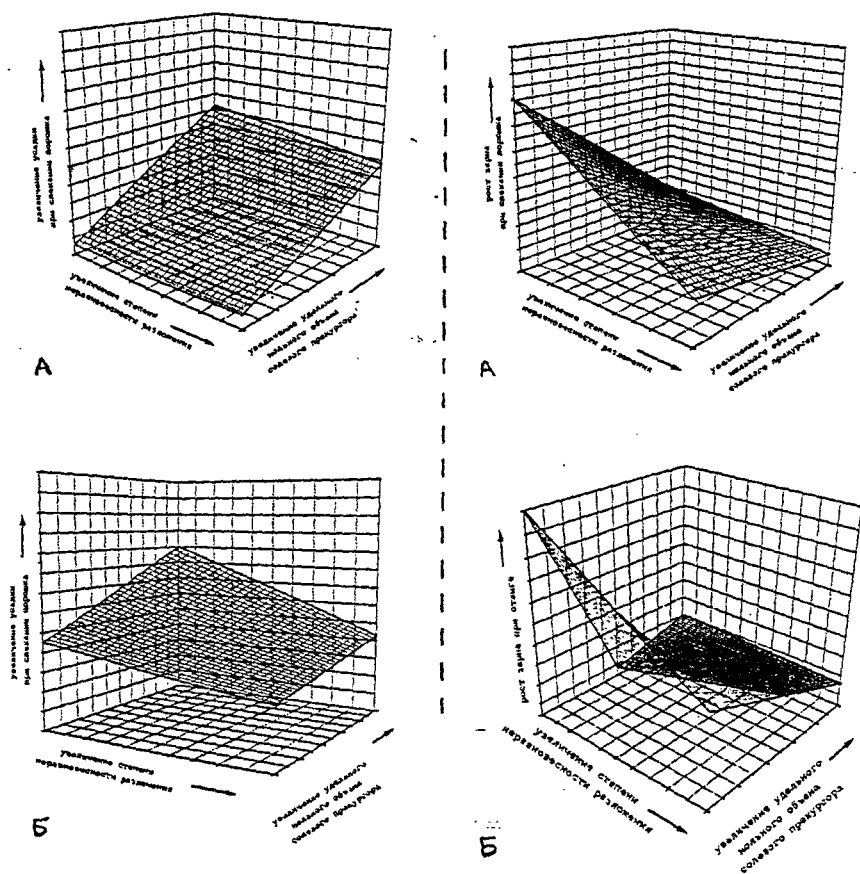


Рис.6. Усадка порошкообразных оксидов при отжиге при 1300°C в течение 1 часа: а) оксид железа; б) цирконат бария.

Рис.7. Рост зерна при отжиге порошкообразных оксидов при 1300°C в течение 1 часа: а) оксид железа; б) цирконат бария.

порошка происходит при больших значениях кажущегося мольного объема и меньших скоростях нагрева до температуры отжига, а более интенсивный рост кристаллита наблюдается при меньших значениях кажущегося мольного объема и меньших скоростях нагрева.

Рассмотренные результаты показывают, что уменьшение скорости нагрева приводит на первой стадии отжига к *морфологической гомогенизации пористости* (сужению распределения пор по размеру), а в дальнейшем – к более равномерному и полному удалению пор. Эффект влияния кажущегося мольного объема сводится к следующему: рост кристаллита как в процессах термообработки порошков, так и их спекания, по-видимому, происходит в локальных объемах с повышенной плотностью (т.е. в пределах агрегата, см. рис.8а,б). Рост кристаллита в образцах с малым размером агрегата ограничен некоторым критическим значением его размера, по достижении которого кристаллит не растет даже при дальнейшем значительном увеличении температуры (рис.8б). В то же время кристаллит достигает большего размера при спекании образцов с большим размером агрегатов (рис.8а).

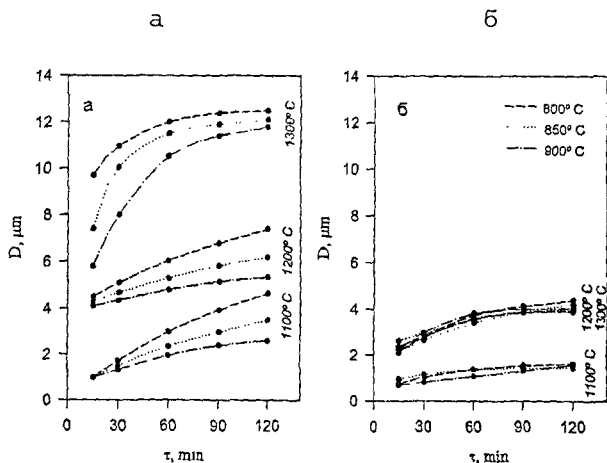


Рис. 8. Влияние промежуточных низкотемпературных отжигов на рост кристаллитов в порошке оксида железа (III), полученного из а) крупнокристаллического прекурсора; б) криохимического прекурсора.

Значительно более интенсивная усадка порошков с большими значениями кажущегося мольного объема при их термообработке является закономерным явлением: определяющим процессом в данном случае является удаление межагрегатной пористости, составляющей значительную долю в высокопористых образцах.

Определяющее влияние характера агрегатной структуры оксида на ее дальнейшую эволюцию при высокотемпературном спекании может послужить основой поиска новых методов управления характером эволюции микроструктуры путем целенаправленной модификации исходной микроструктуры оксидного порошка.

Среди большого количества деструктивных методов воздействия на порошок наиболее часто используется помол. Однако, как известно, основным недостатком этого метода является загрязнение материала продуктами намола, что особенно критично при получении функциональных материалов, чувствительных к изменению состава. Поэтому в данной работе был проведен ряд экспериментов по изучению эффективности ультразвукового воздействия для изменения агрегатной структуры порошкообразных оксидов. Так, было показано, что УЗ-обработка суспендированного оксидного порошка позволяет получить образцы с меньшими значениями среднего размера частиц (в данном случае - агрегатов), исключая при этом загрязнение образца продуктами намола.

Ультразвуковое воздействие, разрушая межзеренные перешейки и уменьшая размер агрегатов, способствует более плотной укладке последних и удалению значительной части межагрегатной пористости. Последующая реагрегация свободных частиц порошка приводит к образованию агрегатной структуры с меньшей объемной долей пористости и более узким распределением их по размерам. При спекании таких порошков при более высоких температурах наблюдается более интенсивный рост кристаллитов (рис. 9).

К эффекту противоположной направленности по отношению к УЗ-обработке приводят низкотемпературные промежуточные отжиги оксидного порошка в тех интервалах температур, где рост кристаллитов еще не наблюдается. Увеличение температуры промежуточного отжига, а также его продолжительности приводят к

уменьшению активности роста зерна при последующих отжигах при более высоких температурах (рис.8).

Очевидно, что при низкотемпературных отжигах происходит образование и упрочение межзеренных перешейков, препятствующих перестройке агрегатной структуры, исходно содержащей значительную объемную долю негомогенной пористости, и, таким образом, удаление межагрегатной пористости, усадка и образование более крупных агрегатов (областей с высокой локальной плотностью) затрудняются.

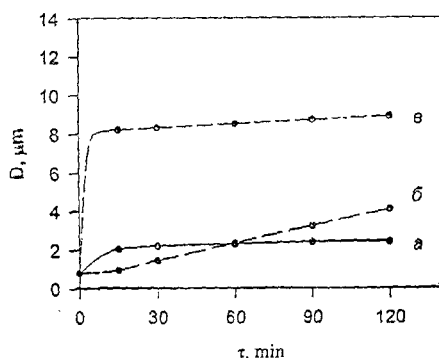


Рис.9 Влияние ультразвуковой обработки порошка оксида железа на рост кристаллитов в порошке: (а) без обработки, (б) 30 мин. УЗ-обработка, (в) 150 мин. УЗ-обработка.

Таким образом, комбинирование УЗ обработки и промежуточных низкотемпературных отжигов - методов разнонаправленного воздействия на микроструктуру оксидного порошка - позволяет использовать их в качестве эффективного инструмента для целенаправленного формирования заданной микроструктуры оксидного порошка.

3.3. Особенности реологического поведения порошков.

Порошкообразное состояние является особым состоянием твердого тела, которое по физическим свойствам приближается к жидким телам, но отличается от жидкостей в силу изначально присущей порошкам микроструктурной неоднородности. Это обуславливает существующие особенности динамики движения порошков

и наличие такого явления как кластерообразование в движущихся порошках.

В данной работе было исследовано поведение модельной смеси порошков Al_2O_3 и С (графита) при их перемешивании в горизонтальном цилиндрическом барабане. Наблюдавшийся процесс эволюции указанной системы во времени можно описать как процесс агрегации (кластерообразования) несвязанных частиц порошка, ведущий к нарушению объемной гомогенности и к пространственному разделению исходных порошков.

Агрегация несвязанных частиц движущегося порошка – явление, описанное в литературе, хотя до настоящего времени не существует единых моделей, объясняющих физические причины данного явления [3]. Четкий цветовой контраст компонентов смеси (Al_2O_3 и С) позволял наблюдать при вращении барабана постепенное разделение смеси с образованием *кольцевых и полосчатых пространственных структур*, устойчивых в течение ограниченных промежутков времени.

Количественно процесс эволюции состояний системы может быть описан по изменению электропроводности изучаемой смеси порошков. Физически система гомогенно смешанных проводящего и непроводящего компонентов может быть представлена как цепь, состоящая из большого числа сопротивлений, соединенных параллельно и последовательно. Стохастическая перестройка цепи с сохранением равномерной плотности связей между элементами по объему (*перемешивание без разделения*), по-видимому, должна приводить к стохастическим колебаниям величины суммарной проводимости цепи. В то же время *процесс пространственного разделения и структурной организации*, наблюдавшийся в ходе эксперимента, приводит к образованию эволюционирующих дорожек проводимости (перколяционных дорожек), обуславливая нестохастическую, детерминированную хаотичность изменений величины суммарной проводимости цепи.

Анализ временных рядов экспериментальных величин проводимости исследуемой смеси порошков показал наличие нескольких временных интервалов различной протяженности, обозначенных стрелками на рис.10,

которые могут быть охарактеризованы различными значениями средней величины проводимости.

Фурье-преобразование экспериментальной зависимости $R = f(\tau)$ и последующий анализ полученных частотных спектров позволили установить существование характеристических (доминирующих) частот для каждого из указанных интервалов.

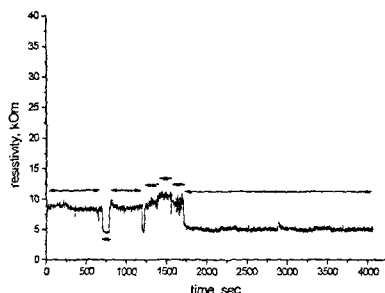


Рис. 10. Временной ряд значений сопротивления смеси порошков при ее перемешивании (стрелками обозначены временные интервалы стационарных состояний системы).

Результаты анализа хаотической последовательности методом разложения по основным компонентам показали возможное наличие структуры временного ряда, скрытой наложенным стохастическим шумом (рис.11).

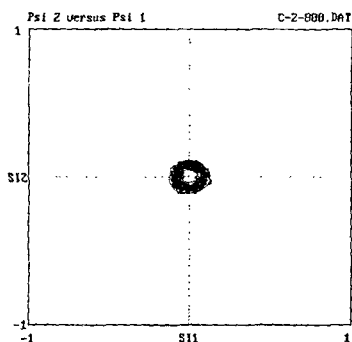


Рис. 11. Анализ по основным компонентам хаотической последовательности (singular value decomposition) для интервала от 1718 до 4059 сек.

Дополнительное изучение временных последовательностей значений проводимости для каждого из указанных временных интервалов при помощи программы Chaos Data Analyzer подтвердило наличие скрытой внутренней структуры данных. При этом результаты компьютерного вейвлет-анализа указывают на то, что с течением времени происходит уменьшение стохастического шума в массиве данных и увеличение степени их упорядочения (рис 12).

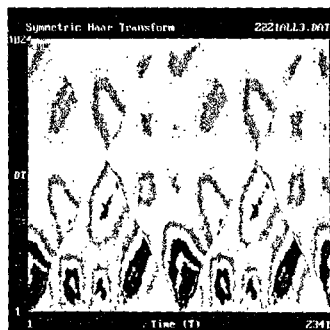


Рис.12 Данные вейвлет-анализа временного ряда для интервала от 1718 до 4059 сек.

Таким образом, проведенные эксперименты по изучению реологического поведения порошков показали, что нарушение морфологической гомогенности, сопровождающееся изменением характера агрегации и образованием пространственных структур, является общим свойством порошкообразных материалов, возникающим независимо от химической природы вещества. Движущей силой данного процесса является высокая свободная поверхностная энергия порошкообразных материалов, а структуроорганизующей силой – диссипация энергии, например, тепловой (при термообработке) или кинетической (при механическом движении).

4. Выводы.

1. Изучены особенности изменения микроструктуры агрегированных оксидных порошков при их синтезе, термической обработке и спекании. Разработана концепция влияния агрегации кристаллитов,

сформированных в неравновесных условиях, на процессы, протекающие с участием оксидных порошков.

2. Показано, что размер агрегатов, формирующихся в топохимической реакции термического разложения, определяется как степенью неравновесности процесса термического разложения, так и характером микроструктуры исходного солевого продукта.
3. Формирование определенной агрегатной структуры эквивалентно «запоминанию» системой некой информации об условиях реализации топохимической реакции термического разложения, в чем заключается проявление системой эффекта топохимической памяти.
4. Агрегатная структура порошкообразного продукта реакции оказывает определяющее влияние как на динамику процессов усадки на начальной стадии спекания, протекающих в режиме свободного скольжения, так и роста кристаллитов при спекании компактированного порошка.
5. Продемонстрирована эффективность использования ультразвукового воздействия для направленного изменения агрегатной структуры порошка и определяемого ей изменения керамической структуры синтезируемого материала.
6. Установлено, что явление самопроизвольного фракционирования порошков при длительном смешении, имеющее, по-видимому, универсальный характер, должно учитываться при практическом использовании этого процесса для синтеза многокомпонентных материалов.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. В.В.Ищенко, О.А.Шляхтин, Н.Н.Олейников, «Особенности формирования микроструктуры оксидных порошков, образующихся при термическом разложении соли Мора» // Неорг.мат-лы, 1997, 33(9), с.1100-1105
2. V.V.Ischenko, O.A.Shlyakhtin, A.L.Vinokurov, H.Altenburg, N.N.Oleinikov, «Controllable preparation of Bi-2223 phase through directed

- modification of precursors» //Physica C, 1997, 282-287, pp.855-856
3. O.A.Shlyakhtin, A.L.Vinokurov, V.V.Ischenko, H.Altenburg, N.N.Oleynikov, «Modification of Bi-2223 precursors by powder engineering methods», in: «High-Temperature Superconductors: Synthesis, Processing, and Applications» vol.II /ed.: U.Balachandran and P.J.McGinn/, TMS, 1997, pp.73-80
 4. В.В.Ищенко, О.А.Шляхтин, Н.Н.Олейников, И.С.Соколов, Х.Альтенбург, Ю.Д.Третьяков, "Особенности роста зерна при спекании керамики на основе оксида железа (III)"// ДАН, 1997, 356(5), с.645-648
 5. O.A.Shlyakhtin, R.V.Shpanchenko, E.V.Antipov, V.V.Ischenko, A.P.Mozhaev, « $\text{RCu}_6\text{NO}_{11}$ - new intermediate product of $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ nitrate synthesis» //1st International Conference on Materials Chemistry, Aberdeen, UK, July 1993
 6. V.V.Ischenko, O.A.Shlyakhtin, N.N.Oleynikov, Yu.D.Tretyakov, «Morphological evolution of powders during thermal decomposition» //IV International Workshop on Chemistry and Technology of High-Temperature Superconductors, Moscow, Oct.1995
 7. V.V.Ischenko, O.A.Shlyakhtin, N.N.Oleynikov, «Effect of Precursor Treatment on Microstructure Evolution During Sintering» // MRS 1996 Fall Meeting, Boston, Dec. 1996
 8. O.A.Shlyakhtin, V.V.Ischenko, O.A.Brylev, H.Altenburg, N.N.Oleinikov, «Freeze-drying synthesis of oxide powders: a step to powder engineering» //TMS Annual Meeting, Orlando, Feb.1997
 9. V.V.Ischenko, O.A.Shlyakhtin, A.L.Vinokurov, N.N.Oleinikov, «Controllable preparation of Bi-2223 phase through directed modification of precursors» //5th International Conference M²S-HTSC-V, Beijing, China, Feb. 1997
 10. V.V.Ischenko, O.A.Shlyakhtin, N.N.Oleinikov, H.Altenburg, Yu.D.Tretyakov, «Morphological evolution of oxide powders» //VIth European

Conference on Solid State Chemistry, Zuerich, Switzerland, Sept. 1997

11. T.M.Kruppa, V.V.Ischenko, O.A.Shlyakhtin, N.N.Oleinikov, H.Altenburg, «Controlled formation of microstructure of BaZrO₃ fine powders and ceramics» //VIth European Conference on Solid State Chemistry, Zuerich, Switzerland, Sept. 1997
12. V.V.Ischenko, O.A.Shlyakhtin, N.N.Oleinikov, Yu.D.Tretyakov, «Factors Affecting Grain Growth in Oxide Materials» //International Student and Post-Graduate Student Conference on Basic Sciences «Lomonosov-97», Moscow, April 12-14, 1997
13. V.V.Ischenko, A.Yu.Tolbin, O.A.Shlyakhtin, N.N.Oleinikov, Yu.D.Tretyakov, «Synthesis of BaZrO₃ ceramics by freeze-drying method: specific morphology of oxides prepared from diluted solutions» //5th International Workshop MSU-HTSC V, Moscow, March 24-29, 1998

БЛАГОДАРНОСТИ.

Автор благодарен А.Кнотько за исследование образцов методом SEM, В.Иванову за исследование с использованием метода ртутной порометрии, а также студенту Химического факультета МГУ А.Ю.Толбину за помощь в проведении ряда экспериментов. Автор признателен Российскому Фонду Фундаментальных Исследований (проекты 96-03322, 98-03-32585 и 99-03-32627), фонду Сороса, программам NATO (Linkage Grant 970608) и INTAS (проект 94-1399) за финансовую поддержку данной работы.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Yu.D.Tretyakov, N.N.Oleinikov, O.A.Shlyakhtin, "Cryochemical Technology of Advanced Materials", Chapman&Hall, 1997, p.190
2. Ю.Д.Третьяков, «Твердофазные реакции», М., Химия, 1978
3. В.Н.Kaye, "Powder mixing", Chapman&Hall, 1997

Формат 60x84/16.Объем *1,5* печ.л.
тираж *100* экз.Заказ *826*

Отпечатано в МГУ