

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА
ім.Л.М.ФРАНЦЕВИЧА

На правах рукопису



Власова Марина Василівна

**ФІЗИКО-ХІМІЧНІ АСПЕКТИ ФОРМУВАННЯ
УЛЬТРА- ТА ВИСОКОДИСПЕРСНИХ НЕМЕТАЛЕВИХ
ПОРОШКІВ**

02.00.04 - фізична хімія

05.16.06 - порошкова металургія та композиційні матеріали

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття вченого ступеня
доктора хімічних наук

Київ - 1996



00755173 (S)

AB 33.996

исом

Робота виконана у Інституті проблем матеріалознавства
Національної Академії наук України

Офіційні опоненти:

член-кор. НАН України
доктор хімічних наук, професор
В.И.Шаповал
доктор хімічних наук, професор
П.Ю.Бутягін
доктор технічних наук, професор
М.С.Ковальченко

Ведуча організація:

Інститут хімії твердого тіла та переробки мінеральної сировини РАН

Захист відбудеться "25" січня 1996 р. в 10⁰⁰ годин на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 01.88.01 при Інституті проблем матеріалознавства ім.І.М.Францевича НАН України по адресу: 252680, г. Київ - 142, вул. Кржижанівського, 3, кімн.

С дисертацією можна ознайомитися в науковій бібліотеці Інституту проблем матеріалознавства ім.І.М.Францевича НАН України

Автореферат розісланий "11" грудня 1996 р.

Вчений секретар
спеціалізованої ради,
кандидат хімічних наук

Л.В.Гончарук

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність проблеми. Високо- та ультрависокодисперсні неметалеві системи простого й складного складу є основою отримання кераміки різноманітного призначення. Існуюча оцінка дисперсії за розміром і формою частинок, ступеню їх агрегування не дозволяє розкрити причини розкиду властивостей керамічного матеріалу, який отримується по одній і тій же технології із порошків одного і того ж фракційного складу, подібній формі частинок, але різних поставок. Отже настав час розширити рамки "паспортизації" порошків і перейти до аналізу дисперсної системи як до системи ансамблю частинок, які володіють усілякими "мікровластивостями", що визначаються, а вірніше задаються, на стадії їх отримання.

Оскільки для дисперсних систем найбільш важливою характеристикою є поверхня, відмінність у властивостях порошків слід шукати у відмінності їх поверхневих властивостей. По мірі розширення використання тонких фізико-хімічних методів дослідження проблема поверхневих станів у матеріалознавстві дисперсних систем починає вимальовуватися як одна з основних. Визначальним фактором, який впливає не тільки на властивості готового порошку, а і продуктів його "переділу" при такому розгляді повинна виявитись дефектна структура індивідуальних частинок, так звана, тонка дефектна структура, а потім вже властивості ансамблю частинок. Кількісні та якісні зміни в тонкій дефектній структурі частинок у процесі їх одержання, тобто її еволюція, зв'язок з макровластивостями порошку і керамічного виробу - актуальне завдання матеріалознавства, яке тільки останнім часом стало знаходити своє відображення у вирішенні конкретних технологічних питань.

Мета роботи:

· виявлення основних фізико-хімічних процесів, які відповідають за формування дисперсії та встановлення просторово-структурної макро- та мікронеоднорідності ультра- та високодисперсних кристалічних неметалевих систем, отриманих різними способами: диспергуванням, хімічними методами, низько- та високотемпературним синтезом. Під мікронеоднорідністю припускається ступінь гомогенності і агрегування моно- і поліфазних дисперсних систем. У поняття мікронеоднорідності закладено уявлення про тонку дефектну структуру індивідуальних частинок, а саме, стан поверхневих і приповерхневих шарів частинок.

Для досягнення цієї мети необхідно було:

ЛНБ ім. В. Стефаника
АН України

- вивчити комплекс процесів, які відбуваються у реальних матеріалах в реальних умовах подрібнення, тобто прослідкувати за кінетикою дефекто- та фазоутворення при різних режимах та умовах диспергування;

- виявити механізми фазоутворення, які відбуваються при спеціальній обробці диспергованих порошків;

- вивчити кінетику відновлення та фазоутворення при карботермічному відновленні оксидів;

- виявити закономірності деградації тугоплавких високодисперсних частинок в оксидних розплавах.

Завдання дослідження:

- ідентифікація природи дефектних станів, їх локалізація в частинках, накопичення і перетворення в процесі отримання дисперсних середовищ;

- встановлення ролі поверхневої дефектної структури індивідуальних частинок у формуванні нових фаз;

- розвиток модельних уявлень про дисперсні системи, які отримані різними способами, з позиції макро- і мікронеоднорідності ансамблю частинок;

- встановлення зв'язку між дефектною структурою вихідної системи і синтезованої, тобто еволюції макро- і мікрodefектної структури в процесі отримання порошку нового фазового складу;

- встановлення впливу процесів, супутніх отриманню дисперсії.

Наукова новизна і практична значимість.

1. Розвинуті уявлення про формування ультра- чи високодисперсної неметалевої системи як про систему ансамблю частинок, що володіють складною дефектною структурою, яка безперервно перебудовується та визначається конкретними умовами (режимами) отримання дисперсії. Вперше показано, що суміші, отримані розчинним або золь-гелем способом при температурній обробці перетерпівають ряд послідовно-паралельних перетворень протилежного напрямлення - формування мікронеоднорідності суміші і в той же час зруйнування таких мікрообластей з одночасною мікрогомогенізацією суміші.

2. Виявлено фундаментальну властивість подрібнених крупних кристалічних порошків крихких матеріалів, які використовуються для отримання на їх основі нових дисперсних матеріалів: зонами зародження нових фаз виявляються поверхневі мікротріщини, заповнені високодефектним матеріалом (в переділлі аморфізова-

ною фазою). Якщо об'єм новоутвореної фази перевищує об'єм кристалічної фази власного матеріалу в мікротріщині, розвиваються мікронапруги, які приводять до руйнування первинної частинки з одночасним утворенням дрібніших частинок з новими мікротріщинами тощо. В результаті процес формування нового дисперсного матеріалу (наприклад $\text{Si} \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4$) носить самоактивуєчий характер.

3. Встановлений самоактивуєчий механізм карботермічного відновлення оксидів, який носить вільно-радикальний характер. Виявлені реакційно-активні форми вуглецю і оксидів, що дозволяє перейти до принципово нового уявлення про взаємодію компонентів оксид - вуглець як до "резонансного процесу" і наблизитись до реалізації умов "резонансного синтезу". Для карботермічного відновлення суміші оксидів виявлені два граничні випадки: а) процеси відтворення, які протікають незалежно для кожного із оксидів з подальшим утворенням нових фаз, які відповідають локальним концентраційним співвідношенням компонентів; б) змішаний механізм відновлення більш тугоплавкого оксиду, якщо в системі з'являється розграв, збагачений компонентами, які володіють відновлюючими властивостями (наприклад, карбо-боротермічне відновлення TiO_2 в системі $\text{TiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-C}$).

4. Виявлено ряд ефектів, які супроводжують процеси подріблення порошків, синтезу нових по фазовому складу дисперсій, які слід враховувати і використовувати на практиці, а саме, руйнування крупних частинок в місцях накопичення домішок і вихід продуктів забруднення в дрібнішу фракцію; схильність магнітних продуктів намолу (або у вигляді природної домішки) консолідувати і формувати навколо себе міцні агрегати; термомеханічне руйнування в низькотемпературній глянзі крупних частинок; руйнування активація крупних вуглецевих частинок і агрегатів газоподібними продуктами в процесі карботермічного відновлення оксидів; поява легкоплавкої дефектної по кисню фази кремнезему; стабілізація низькотемпературного фазового переходу двомірними вуглецевими утвореннями, локалізованими в ядрі частинок карбідів і нітридів кремнію і бору та інших.

Практична значимість результатів дисертації заключається в уявленні ультра- і високодисперсних неметалевих порошків як складних високодефектних систем, на формування яких накладає відбиток макро- і мікродфектна структура вихідних матеріалів і конкретні умови їх отримання, тобто, одержані дисперсії вміщують

в собі комплекс дефектних властивостей успадкованих і набутих. На основі узагальненої моделі дисперсної системи, встановлених механізмів зародження нових фаз, визначення конкретних залежностей дефектної структури частинок від умов і режимів подріблення розроблена технологія приготування фасадного покриття (фарби) на основі системи $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ та кислотостійкої кераміки на базі металургійного шлака і SiC або глини. Розробка уявлення про "резонансний синтез" при карботермічному відновленні SiO_2 дозволив здійснити отримання ультрадисперсних порошків SiC низької собівартості і розробити антикорозійне покриття для металевих поверхонь. Встановлення закономірностей поведінки тугоплавких частинок в розплаві багатокомпонентного скла дозволило оптимізувати технологію отримання деяких типів композицій, які використовуються для одержання резистивних товстих плівок.

Результати роботи використовуються в ПО ім. Корольова (м.Київ), МП "Пульсар-2" (м.Київ), АП "Кіївський будпроект" (м.Київ).

Тези, які виносяться на захист.

1. Нові уявлення про ультра- і високодисперсну неметалеву систему як сукупність ансамблів частинок, які володіють складною поверхневою дефектною структурою, яка визначається умовами отримання порошків;

2. Еволюція дефектної структури матеріалу (частинок) у процесі формування дисперсії;

3. Механізми карботермічного відновлення оксидів і утворення частинок і волокон тугоплавких безкишневих сполук;

4. Самоактивуючий механізм утворення високодисперсних частинок у місцях локалізації поверхневих мікротріщин;

Апробація роботи. Матеріали дисертації були докладені й обговорені на I, II, III, IV Всесоюзних семінарах "Дисперсні порошки в матеріалознавстві" (Київ, 1979 р.; Київ, 1982 р.; Новосибірськ, 1983 р.; Дрогобич, 1989 р.); VIII, IX, XI Всесоюзних симпозіумах по механохімії та механоемісії твердих тіл (Таллінн, 1981 р.; Ростовна-Дону, 1986 р.; Чернігів, 1990 р.); Всесоюзній нараді "Механохімія неорганічних речовин" (Новосибірськ, 1982 р.); Республіканському семінарі "Вплив високих тисків на речовину" (Київ, 1983 р.); Всесоюзній конференції по магнітному резонансу в конденсованих середовищах (Казань, 1984 р.); VI Всесоюзній науково-технічній нараді "Нові матеріали в мікроелектроніці" (Київ, 1984 р.); IV і VI Наукових семінарах "Бориди. Методи отримання. Фізико-хімічні власти-

вості й застосування боридів і сплавів" (Черкаси, 1985 р.; Черкаси, 1993 р.); Всесоюзному семінарі "Оптична спектроскопія і ЕПР домішок і дефектів у алмазі" (Київ, 1985 р.); IX Всесоюзній нараді по кінетиці й механізму хімічних реакцій у твердому тілі (Алма-Ата, 1986 р.); Радянсько-Японському семінарі по механохімії (Новосибірськ, 1986 р.); II Міжнародній конференції "Сучасні проблеми порошкової металургії" (Київ, 1986 р.); Всесоюзній конференції по застосуванню магнітного резонансу в народному господарстві (Казань, 1988 р.); у Науковому семінарі "Методи отримання, властивості та застосування силіцидів і матеріалів на їх основі" (Чернігів, 1989 р.); VIII Науковому семінарі "Методи отримання, властивості й області застосування тугоплавких карбідів і сплавів на їх основі" (Чернігів, 1990 р.); XI Науково-технічній нараді "Нові матеріали для товстошівкової технології" (Паланга, 1990 р.); VI Всесоюзному семінарі "Методи отримання, властивості й області застосування нітридів" (Рига, 1991 р.); XVII Всесоюзній конференції по порошковій металургії (Київ, 1991 р.); VI, VII, VIII Міжнародних конгресах по високотехнологічній кераміці (Італія, 1986, 1990, 1994 р.р.); Міжнародному конгресі "IMAT-92" (Італія, 1992 р.); Міжнародній науково-технічній конференції "Ресурсозберігаючі технології будівельних матеріалів, виробів і конструкцій" (Белгород, 1993 р.); Міжнародній конференції "Радіоспектроскопічні методи досліджень у фізиці, хімії, біології, медицині" (Київ, 1993 р.); IV Конференції Європейського керамічного товариства (Італія, 1995 р.) та ін.

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано: 1 монографія, 1 довідник, 69 статей, 3 авторських свідоцтва.

Об'єм і структура роботи. Зміст дисертації викладено на сторінках машинописного тексту. Дисертація містить 87 малюнків, 28 таблиць. Список літератури включає 329 назв. Дисертація складається із вступу, п'яти глав, загального заключення і висновків.

Особиста участь автора. У дисертації узагальнені результати багаторічних досліджень, виконаних автором особисто, а також у співавторстві (головним чином, із співробітниками ПІМ НАН У). Загальна постановка та обґрунтування завдання досліджень, безпосереднє керівництво наведеним у дисертації напрямком досліджень, а також заключення дисертації та положення, які виносять на захист, належать особисто дисертанту.

Об'єкти та методи дослідження.

У роботі проведені дослідження трибохімічних процесів, які протікають при подрібненні різними методами крупних кристалічних порошків Si, B, SiC, CaO, Al₂O₃, бінарних і більш складних оксидних систем на основі CaO і SiO₂; особливостей синтезу порошків карбідів і силіцидів бору із елементів, нітриду кремнію на основі диспергування і плазмохімічних порошків Si, модифікованих добавками оксидів Zn, Sn і Al; порошків, отриманих у результаті карботермічного відновлення SiO₂, B₂O₃, Cr₂O₃, TiO₂, SiC, Si₃N₄, B₄C, BN, TiB₂, карбідів і силіцидів хрому. Для встановлення механізмів і закономірностей формування поверхневого шару частинок у модифікованих добавками порошках проведено дослідження поведінки тугоплавких оксидних (SnO₂, продукти розпаду глинистого матеріалу) та безкисневих частинок CrB₂, Mo₂B₅, SiC) у багатокомпонентному легкоплавкому оксидному розплаві. Ці процеси наближаються до тих, які мають місце при синтезі кераміки функціонального (варистори, резистори) і конструктивного призначення.

Основними методами дослідження кінетики дефекто- та фазоутворення були: рентгенівські методи аналізу, електронний парамагнітний резонанс (ЕПР), інфра-червона спектроскопія (ІЧС), хімічний аналіз, метод БЕТ, порометрія. Лазерний та седиментаційний методи використані для визначення розміру частинок, а різні методики електронної мікроскопії у сукупності з електронографією для оцінки розміру, форми та особливостей будови частинок та волокон. Для уточнення тих чи інших речовин залучали ДТА, мас-спектрометрію, рентгенівський спектральний мікроаналіз та ряд інших методів. Всі закономірності змін в дисперсній системі побудовані в рамках "технологічних розрізів", під якими підрозумівається послідовний аналіз кількісних і якісних змін будь-якого найбільш інформативного і достовірного параметру(ів) у наборі використаних методів вимірювань під впливом лише одного змінного зовнішнього технологічного параметру при постійності інших.

ЗМІСТ РОБОТИ

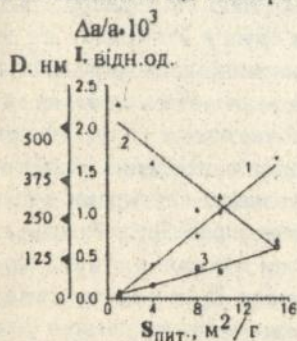
Глава 1. Трибохімічні аспекти формування дефектної структури порошків.

Трибохімічні процеси, які протікають при подрібненні матеріалів, охоплюють широкий круг явищ. ЕПР-дефектоскопія кристалічних порошків виявила тонку дефектну структуру індивідуальних частинок. Розроблені методи її ідентифікації й оцінки дозволяють

перейти до аналізу закономірностей дефектоутворення в реальних, а не модельних об'єктах і умовах отримання дисперсій.

Ряд дисперсних тугоплавких безкисневих сполук на основі кремнію (карбіди, нітриди, силіциди та ін.) синтезовані на основі порошків Si, отриманих подрібненням. Помічено, що механообробка крупнокристалічних порошків, яка супроводжується збільшенням площі контактування компонентів, дозволяє понизити температури та час синтезу нових сполук. Проте умови подрібнення вносять помітні корективи в ці значення. Більше того, навіть при одних і тих же значеннях питомої поверхні порошків кремнію, які використовуються, температури початку фазоутворення можуть значно відрізнитись. В рамках традиційних уявлень про дисперсну систему як сукупність частинок і агрегатів важко пояснити відмінності, які спостерігаються, тому були проаналізовані властивості порошків кремнію з позиції тонкої дефектної структури. Дефектну структуру індивідуальних частинок кремнію оцінювали, виходячи із двошарної моделі частинок кремнію: недеформованого ядра і деформованого поверхневого шару частинок, пронизаного мікротріщинами з аморфізованим матеріалом.

Диспергування кристалічних порошків Si здійснюється в подрібниках різноманітного типу при 300 і 77 K і обробці тиском. Комплексні дослідження показали, що із зменшенням розміру частинок (зростанням $S_{\text{пит.}}$) збільшується інтенсивність сигналу ЕПР (1), величина мікроспотворень ($\Delta a/a$), зменшується розмір блоків когерентного розсіяння (D) (Мал. 1). Характер зміння вказаних величин не залежить від температури подрібнення. Використовуючи



Мал.1. Змінювання інтенсивності сигналу ЕПР (1), розміру областей когерентного розсіяння (2) та величини мікроспотворень (3) в залежності від питомої поверхні порошків кремнію

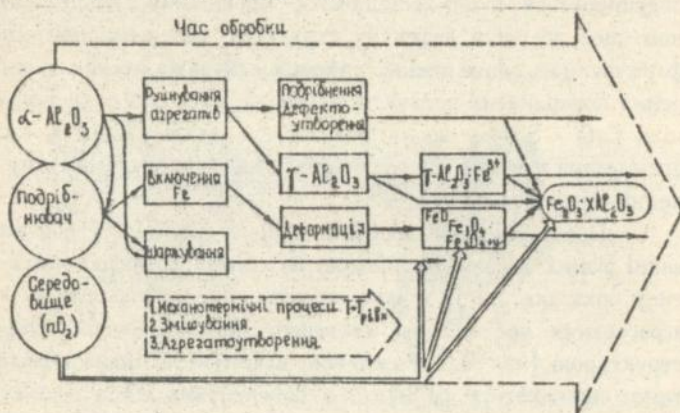
двошарну модель дефектної структури частинок Si по змінню ширини рентгенівських ліній в частинках різного розміру була проведена оцінка параметрів, які характеризують поверхневий шар

частинок. Незалежно від способу і середовища диспергування товщина поверхневого шару частинок Si склала 0,05-0,1 мкм, D-0,08 мкм, $\Delta a/a \sim 1 \cdot 10^{-3}$. В ІЧ-спектрах із збільшенням $S_{\text{пит}}$ в залежності від середовища диспергування проявляються і ростуть за інтенсивністю смуги поглинання, характерні для Si - O і Si - N сорбованих комплексів, які поступово перетворюються на смуги поглинання маловпорядкованих (аморфних) сполук, які відповідають (SiO_2 і Si_3N_4). Експерименти по магнітній, а потім хімічній очистці таких порошоків вказали, що частина хімічного намолу знаходиться на зовнішній поверхні частинок і легко усувається, що призводить до помітного звуження лінії ЕПР, а частина продукта намолу локалізується в приповерхневому шарі (в зонах мікротріщин). Аналогічні результати отримані для диспергованого SiC. Подрібнення тиском крупнокристалічних порошоків кремнію і карбиду кремнію дозволяє уникнути забруднень такого типу. Більш того, зберігаючи зовнішню щільність частинок після обробки високим тиском ($\sim 4,5$ ГПа), можна протягом тривалого часу уникнути сорбції газів в зоні мікротріщин, які насправді пронизують частинки та по яким частинки легко руйнуються при докладанні зсувних навантажень (розтирання). Таким чином, проведені дослідження показали, що реальна дефектна структура частинок Si (SiC та ін.) багатощарова. В залежності від режиму й умов диспергування індивідуальні частинки консолідуються в агрегати різного розміру і густини.

Подрібнення крупних частинок, в тому числі й кристалічних, насамперед здійснюється в місцях локалізації домішок на межі зерен (кристали бору, частинки гранульованого шлаку - силікату кальцію з домішками заліза). Якщо на першому етапі даний ефект дозволяє відокремити більш крупну й очищену від домішок фракцію, то при тривалому диспергуванні, коли здійснюються руйнування зерен, процес подрібнення реалізується в рамках диспергування дво- або багатокomпонентної системи з різною мікротвердістю її складаючих. В разі наявності або виділення магнітних продуктів подрібнення саме вони виявляються центрами консолідації міцних агрегатів і принципової трансформації-перебудови дисперсної системи. Агрегати можуть бути такими густими, що навіть травлінням зразків неможна вилучити із центру агрегатів скопичення магнітних частинок (як у випадку диспергованого шлаку).

Подрібнення оксидних сполук простого й складного складу на диспергаторах різного типу супроводжується комплексом одно-

часно протікаючих процесів. Так, обробка CaO в дезінтеграторі або вібростирачеві спочатку призводить до спотворення кристалічної решітки, подрібнення частинок, утворення в них об'ємної і поверхневої дислокаційної і вакансійної структури, протікання в місцях утворення нової поверхні іонізаційних процесів і валентних перебудов (наприклад, $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$). Інтенсифікація механообробки створює сприятливі умови для фазової перебудови ($\text{CaO} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2$), розвитку термічних ефектів, які призводять до відпіку наведеної дефектної структури ($\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$), агрегуванню-припіканню частинок, які утворилися (зменшення $S_{\text{плт.}}$), забрудненню порошку продуктами намолу (уширення ліній ЕПР центрального переходу в спектрі іонів Mn^{2+} і Mn^{4+}) (Мал. 2).



Мал. 2. Схема розвитку процесу еволюції дисперсної системи при ІМО $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ у нешаржованому барабані.

При інтенсивній механообробці (диспергуванні) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, окрім процесів подрібнення частинок, наступного їх агрегування, в якому основну роль відіграють магнітні продукти намолу, збільшення ступеню спотворення кристалічної решітки, виявлено, що в поверхневих шарах частинок в зонах розкриття мікротріщин відбувається $\alpha \rightarrow \gamma$ фазовий перехід і входження в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ продуктів намолу (Fe) з наступним утворенням продуктів взаємодії, стимульованих проявом в системі термічних ефектів. В самому продукті намолу при подрібненні глинозему проходить ланцюг перетворень: $\text{Fe} \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_{4+y} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, ступінь розвитку яких визначається режимом обробки і наявністю кисню в об'ємі, який

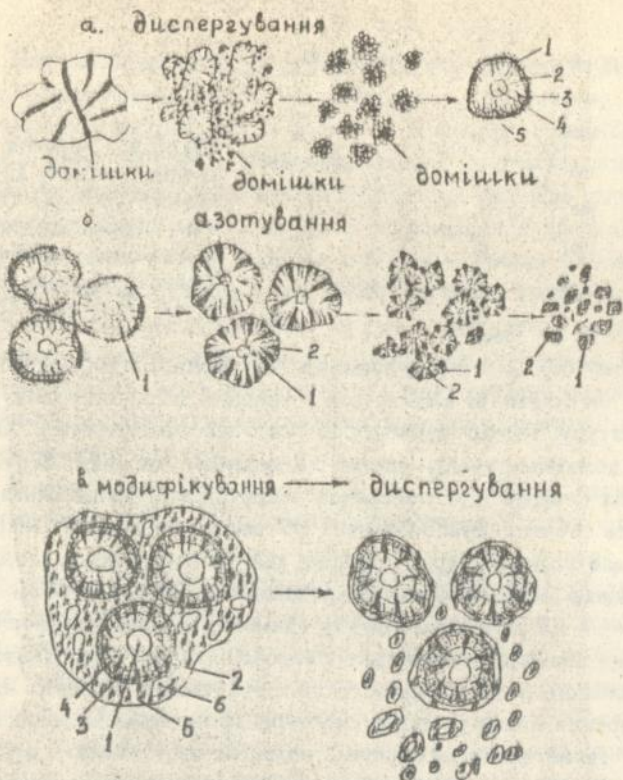
диспергується, та температурою в системі подрібник - тіло, яке подрібнюється. Загальна схема процесів представлена на мал. 2.

Вплив мікротвердості компонентів на розвиток процесів дефектоутворення при подрібненні ілюструють суміші $\text{CaO} \cdot \text{CaCO}_3$, $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $(\alpha+\gamma)\text{Al}_2\text{O}_3$ та ін. Додавання в суміш міцнішого компонента інтенсифікує деформованість, а потім і руйнування м'якшого компонента. М'якший матеріал відіграє роль гластифікатора для міцнішого матеріалу. Основні деформаційні зміни відбуваються в початковий період обробки, а потім, незважаючи на приріст поверхні, послаблюються. Це обумовлено, головним чином, відліком дефектної структури через підвищення температури в системі, яка подрібнюється. Якщо здійснювати подрібнення сумішей таким чином, щоб зберегти дефектну структуру, між компонентами окрім формування міцних міжчастинкових контактів не виключено утворення поверхневих продуктів взаємодії. Так, при диспергуванні суміші $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ у воді в зоні поверхневих тріщин в частинках кремнезема формується гідросилікат кальцію, а при сухому подрібненні - силікат кальцію.

Проведені дослідження порошоків, отриманих при диспергуванні різних за своєю природою матеріалів на подрібниках різного типу показали, що їх можна описати єдиною моделлю як систему агрегованих частинок зі складною (багатошаровою) дефектною структурою (мал. 3а). Важливою властивістю індивідуальних частинок виявляється формування поверхневих мікротріщин, в яких локалізується високодефектна фаза, яка є реакційно-активним компонентом дисперсної системи. Для збереження "активності" частинок необхідно уникати відліку дефектної структури в процесі диспергування, яке відбувається через розвиток термічних ефектів.

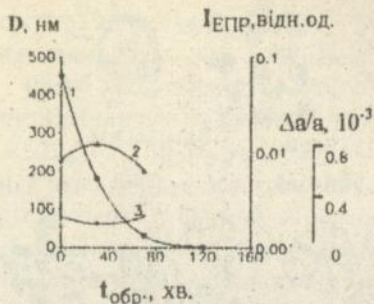
Глава II. Роль дефектних станів і мікронеоднорідності в синтезі й модифікуванні властивостей дисперсних систем.

Уявлення про тонку дефектну структуру індивідуальних частинок лягли в основу синтезу ультра- і високодисперсних порошоків Si_3N_4 . Азотування порошоків кремнію, отриманих подрібненням, показали, що саме поверхневі дефектні стани частинок Si є зонами зародження нітриду кремнію. При видаленні (стравленні) поверхневого шару частинок азотуванням в зоні 1473-1673 К не відбувається. Характер змінення вмісту азоту (C_N) в зразках корелює не з питомою поверхнею зразків, а із середнім розміром присутніх в матеріалі агрегатів. В початковий період температурної об



Мал. 3. Ідеалізована схема формування частинок: а) при диспергуванні [1 - поверхневий шар, 2 - приповерхневий шар, 3 - пластично деформований шар, 4 - ядро частинки, 5 - продукти сорбції]; б) при азотуванні порошків Si, одержаних подрібненням [1 - частинка Si, 2 - фаза Si_3N_4]; в) при модифікуванні домішковими добавками порошків Al_2O_3 , отриманих подрібненням [1 - ядро частинки Al_2O_3 , 2 - фаза Cr_2O_3 , 3 - продукт взаємодії Cr_2O_3 з Al_2O_3 , 4 - $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$, 5 - склофаза, 6 - включення кристалічних фаз].

робки в струмі азоту відзначається відтік парамагнітних центрів, зростання розміру областей когерентного розсіяння (D), зменшення величини мікроспотворень ($\Delta a/a$). Із збільшенням часу азотування відзначається зменшення D, збільшення $\Delta a/a$, що вказує на появу нового джерела напруг (мал. 4). В ІЧ-спектрах з'являються смуги поглинання, відповідні Si-N зв'язкам, які поступово перетворюються в систему смуг, відповідних аморфному, а потім криста



Мал. 4. Змінення інтенсивності сигналу ЕПР (1), розміру ОКР (2) та величини мікроспотворень (3) в порошках кремнію в залежності від часу обробки в тоці азоту при 1470 К.

лічному Si_3N_4 . Згідно з даними електронної мікроскопії на крупних частинках Si з'являється нітридний шар, який має зеренну структуру. Розмір частинок Si поступово зменшується. Отримані дані дозволили уявити наступний механізм утворення Si_3N_4 на межі газ - тверде тіло: поверхневі мікротріщини на частинках Si являють собою дифузійні канали об'ємного (на глибину мікротріщини) азотування. Нітрид кремнію, який утворюється в каналі, перешкоджає заліковуванню мікротріщини. Оскільки об'єм нітриду майже в 1.2 раза більше об'єму кремнію, із якого він сформований, нітрид кремнію виявляється джерелом напруг, яке призводить до подальшого розвитку мікротріщин, руйнування вихідних частинок, утворення нових зі своєю системою поверхневих мікротріщин (Мал. 36). Такий хіміко-механічний механізм азотування - руйнування носить самоактивуючий характер. Умови отримання кристалічних порошків Si накладають відбиток на характер їх азотування. Так, подрібнені в азоті порошки кремнію азотуються, за інших рівних умов, краще тих, які містять кисень. В свою чергу, присутність кисню і SiO_x , де $x \leq 2$, сприяє формуванню волокон Si_3N_4 .

В плазмохімічних порошках Si, які містять в поверхневому шарі продукти взаємодії Si з плазмоутворюючими газами, найшвидшому азотуванню схильні ті порошки, які проходять "суто" азотну плазму. При проходженні крупних частинок кремнію через низькотемпературну плазму відбувається їх руйнування в місцях локалізації первинних мікротріщин, через прояв градієнта температур в системі "поверхня - ядро частинки" та виникнення механічних напруг. Всі синтезовані порошки Si_3N_4 , які містять кремнієве ядро, представлені α -фазою. Ультра- і високодисперсні частинки, які пройшли азотування по всьому об'єму, вміщують β -фазу.

Поверхнева дефектна структура частинок в системі $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, а саме, поверхневі мікротріщини в частинках кремнезему чи силікату кальцію, відіграє таку ж роль, як і в частинках подрібненого кремнію. Зони, заповнені невпорядкованою (аморфізованою) фазою, при термопаровій обробці суміші служать основою формування гідросилікатів кальцію, створення мікронапруг в частинках, їх руйнування тощо, тобто і в даному випадку має місце самоактиву-ючий механізм формування нової фази. Існування концентраційного градієнта в розподілі компонентів суміші обумовлює одночасне формування гідросилікатів кальцію різного складу (низько- і високованієних). Відповідно обезводнення і температурна обробка такого продукту призводять до одночасної появи в дисперсії силікатів кальцію різного складу.

У модифікованих порошках Al_2O_3 , ZnO , SnO_2 , отриманих спільною температурною обробкою з домішками оксидів спостерігається: а) дифузія домішкових іонів в приповерхневі шари частинок основного компоненту; б) формування міжфазних продуктів в поверхневих шарах частинок, склад яких визначається температурами плавлення компонентів суміші, їх дефектністю, локальними концентраційними співвідношеннями. В результаті формується макро- і мікронеоднорідна дисперсна система. Зонами дифузії домішкових іонів, утворення міжфазних продуктів в частинках основного компоненту, отриманого подрібненням, виявляються поверхневі мікротріщини, заповнені високодефектною фазою (Таб. 1 і мал. 3в). При приготуванні порошків хімічним способом, коли частинки основного продукту формуються безпосередньо в процесі їх отримання через дефектні стани, наприклад, розкладом солей, дифузія домішкових іонів в основну матрицю полегшена, макро- і мікронеодфектність дисперсної системи може відрізнятись від тієї, яка має місце про модифікуванні подрібнених частинок. Проте, загальною властивістю індивідуальних частинок в таких дисперсіях є неоднорідність розподілу домішок від центру частинок до периферії і присутність в поверхневих шарах частинок міжфазних продуктів. При додатковій обробці таких порошків (подрібненні, травленні) можна частково видалити міжфазні продукти, зруйнувати агрегати-агломерати, тобто перевести систему в більш моно- і високодисперсний стан, але із збереженням приповерхневого модифікованого шару частинок (мал. 3б).

Порошки, отримані синтезом із елементів з наступним подрібненням продукту (силіциди і карбіди бору), несуть в собі інфор-

Таблиця 1

Дані рентгенофазового аналізу композицій, оброблених на повітрі на протязі 2 г. у вільній насипці

№ п/п	Склад композиції	Домішка	T _{обр} , К			
			473	873	1273	1473
1	Al ₂ O ₃		α-, δ-, θ - Al ₂ O ₃	α-, δ-, θ - Al ₂ O ₃	α-, δ-, θ - Al ₂ O ₃	α - Al ₂ O ₃ , Сл. θ - Al ₂ O ₃
2	Al ₂ O ₃ +Mg(NO ₃) ₂	MgO	α-, δ-, θ - Al ₂ O ₃	α-, θ-, δ - Al ₂ O ₃	α - Al ₂ O ₃ ; Сл. θ - Al ₂ O ₃ ; Сл. MgAl ₂ O ₄	α - Al ₂ O ₃ , MgAl ₂ O ₄
3	Al ₂ O ₃ +Cr ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	α-, δ-, θ - Al ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃	α-, θ-, δ - Al ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃	α-, θ - Al ₂ O ₃ , М. Cr ₂ O ₃	α - Al ₂ O ₃
4	Al ₂ O ₃ +H ₂ SiO ₃	SiO ₂	α-, δ-, θ-, γ - Al ₂ O ₃	α-, δ-, θ - Al ₂ O ₃	α-, θ - Al ₂ O ₃	α - Al ₂ O ₃ , α - кристобаліт
5	Al ₂ O ₃ +H ₃ BO ₃	B ₂ O ₃	α-, δ-, θ-, γ - Al ₂ O ₃ , B ₂ O ₃ (А., Г.)	δ-, θ-, α - Al ₂ O ₃ , B ₂ O ₃ (Г.)	θ-, α - Al ₂ O ₃ , 9Al ₂ O ₃ *2B ₂ O ₃ , Сл. B ₂ O ₃	α - Al ₂ O ₃ , 9Al ₂ O ₃ *2B ₂ O ₃
6	Al ₂ O ₃ +Mg(NO ₃) ₂ + +H ₃ BO ₃	MgO, B ₂ O ₃	α-, δ-, θ-, γ - Al ₂ O ₃ , B ₂ O ₃ (А., Г.)	α-, θ - Al ₂ O ₃	α - Al ₂ O ₃ , 9Al ₂ O ₃ *2B ₂ O ₃ , MgAl ₂ O ₄	α - Al ₂ O ₃ , MgAl ₂ O ₄ , 9Al ₂ O ₃ *2B ₂ O ₃
7	Al ₂ O ₃ +Cr ₂ O ₃ +H ₃ BO ₃	Cr ₂ O ₃ , B ₂ O ₃	α-, δ-, θ-, γ - Al ₂ O ₃ , B ₂ O ₃ (А., Г.), Cr ₂ O ₃	θ-, α - Al ₂ O ₃ , B ₂ O ₃ (Г.), Cr ₂ O ₃	α - Al ₂ O ₃ , 9Al ₂ O ₃ *2B ₂ O ₃ , М. Cr ₂ O ₃	α - Al ₂ O ₃ , 9Al ₂ O ₃ *2B ₂ O ₃
8	Al ₂ O ₃ +H ₂ SiO ₃ +H ₃ BO ₃	SiO ₂ , B ₂ O ₃	α-, δ-, θ-, γ - Al ₂ O ₃ , B ₂ O ₃ (А., Г.)	α-, θ - Al ₂ O ₃ , М. B ₂ O ₃ (Г.)	α - Al ₂ O ₃ , 9Al ₂ O ₃ *2B ₂ O ₃	α - Al ₂ O ₃ , 9Al ₂ O ₃ *2B ₂ O ₃
9	Al ₂ O ₃ +Mg(NO ₃) ₂ +Cr ₂ O ₃ + +H ₃ BO ₃ +H ₂ SiO ₃	MgO, Cr ₂ O ₃ , B ₂ O ₃ , SiO ₂	α-, γ-, δ-, θ - Al ₂ O ₃ , B ₂ O ₃ (А., Г.), Cr ₂ O ₃	α-, θ - Al ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃	α - Al ₂ O ₃ , MgAl ₂ O ₄ , Сл. Cr ₂ O ₃ , θ - Al ₂ O ₃	α - Al ₂ O ₃ , 9Al ₂ O ₃ *2B ₂ O ₃ , MgAl ₂ O ₄ , Сл. Cr ₂ O ₃

Примітка. Порядок перелічування фаз відповідає зменшенню їх розмісту. Позначення:
Сл. - сліди, М. - мало, А. - аморфна, Г. - гідратована.

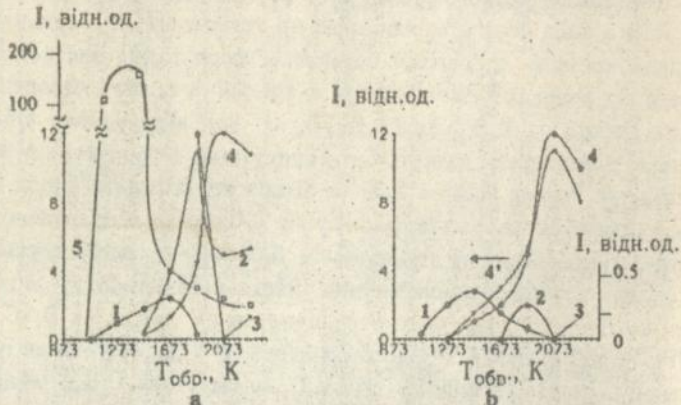
мацію про макро- і мікронеоднорідність вихідних компонентів і їх суміші. Складність гомогенізації суміші В-Si, яка складається із агрегованих частинок з дефектною структурою, притаманній подрібненим кристалічним порошкам кремнію і бору, визначає варіанти входження атомів в решітку бору і бору - в частинки кремнію, а наприкінці - склад продукту, який утворюється. Існування крайньої концентрації твердого розчину Si в борі, відносна простота входження атомів бору в високодефектні поверхневі мікротріщини частинок кремнію обумовлює переважне формування висококонцентрованих твердих розчинів бору в кремнії, а потім і утворення таких сполук як B_6Si , B_4Si і $B_{14}Si$, які при відповідному співвідношенні компонентів можуть бути присутніми в продукті синтезу одночасно. Розпад B_4Si на B_6Si та Si можуть посилити умови формування однофазного матеріалу. Суміш В-С також являє собою суміш агрегатів, відповідних компонентів. Для бору характерне утворення твердих розчинів впровадження. Входження атомів вуглецю в решітку бору призводить до утворення таких сполук як $B_{12}C$, $B_{12}C_2$ (B_6C), $B_{12}C_3$ (B_4C), $B_{13}C_2$. В принципі, для їх формування потрібні певні локальні співвідношення В:С, температури і, що найважливіше, певний дефектний стан вуглецевих частинок. Складність дотримання цих умов, особливо для сумішей з великим вмістом вуглецю, призводить до багатофазності синтезованого продукту.

Глава III. Структурно-просторові особливості формування високодисперсних систем при карботермічному відновленні оксидів.

Пошук дешевих джерел сировини, зниження енергозатрат на диспергування стимулює пошук технологій, які забезпечують безрозмольний метод отримання ультра- і високодисперсних безкисневих сполук (боридів, карбідів, нітридів, силіцидів та ін.). Поєднання розчинного та золь-гель методу отримання порошків з карботермічним відновленням оксидів здавалось би вирішило цю проблему. Проте, маловивченність даного синтезу з позицій фізико-хімічних уявлень про відновлення оксидів вуглецем і утворення нових сполук, значно ускладнює керування технологічним циклом, який забезпечує отримання дисперсії необхідного складу з потрібними розміром і формою частинок.

В даній роботі дослідженню підлягали суміші аеросил-сахароза, H_2SiO_3 -сахароза; аеросил-сажа, H_2SiO_3 -сажа, які відрізняються за дисперсним складом компонентів і їх станів. Встановлено, що

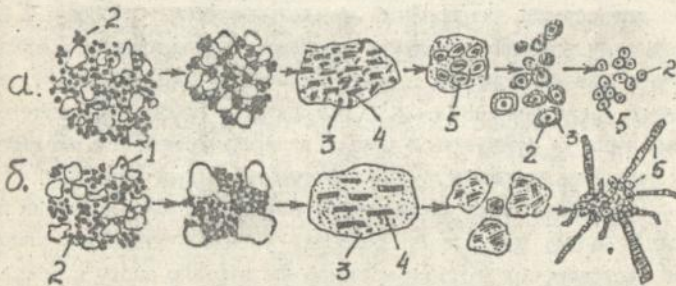
всі суміші, отримані ретельним змішуванням-гомогенізацією або золь-гель методом, не являють собою гомогенні суміші. Можна говорити тільки про перехід системи SiO_2 -C від макро- до мікронеомогенності. Компоненти суміші консолідується в мікроагрегати, всередині яких при температурній обробці протікають процеси впорядкування і фазових перетворень (мал. 5). Карботермічне віднов-



Мал. 5. Змінення інтенсивності дифракційних ліній (а, б) в залежності від температури синтезу сумішей аеросила з сажею (а), аеросила та H_2SiO_3 з сахарозою (б). 1 - фаза кварца; 2 - кристобаліта; 3 - SiO_2 ; 4 - SiC ; 4' - SiC з суміші H_2SiO_3 з сахарозою; 5, 6 - впорядкована і неупорядкована фаза вуглецю.

лення кремнезему починається в зонах контакту агрегатів вуглецю і оксиду, супроводжується руйнуванням первинних агрегатів, додатковою гомогенізацією суміші продуктами відновлення, які виділяються. В основі процесу відновлення кремнезему лежить радикальний механізм взаємодії кремнезему з вуглецем. Реакція відновлення носить самоактивуючий характер, який виражається в руйнуванні C-C і Si-O зв'язків з одночасною появою нових вільних реакційно-активних C-, Si- і Si-O-зв'язків. Температура початкових актів відновлення визначається ступенем дефектності компонентів. Чим вона вища, тим раніш починається відновлюючий процес. В ряді композицій, які досліджуються, дефектність сумішей при температурній обробці зростає: аеросил - сажа $\rightarrow \text{H}_2\text{SiO}_3$ - сахароза $\rightarrow \text{H}_2\text{SiO}_3$ - сажа. Реакційно-активні форми SiO_2 виникають при обезводнюванні-руйнуванні частинок кремневої кислоти, а вуглецю - при термодеструкції органічного компоненту або руйнуванні-активації частинок сажі, причому найактивнішими виявляються двомір-

ні вуглецеві структури. Найбільш важливим результатом відновлення є поява легкоплавкого високодефектного кремнезему (SiO_x , де $x < 2$), який можна розглядати як фазу оксиду, збагачену кремнієм. Розвиток процесу карбідоутворення здійснюється в зоні контакту розплаву SiO_x з вуглецевими частинками-агрегатами шляхом формування $\text{Si} \cdot \text{O} \cdot \text{C}$ зв'язків, а потім і $\text{Si} \cdot \text{C}$ зв'язків, тобто карбиду кремнію. В результаті розвитку процесу карбідоутворення на вуглецевих частинках відбувається гальмування процесу відновлення. Для завершення реакції відновлення-карбідоутворення в повному об'ємі потрібні температури, які забезпечать взаємодію оксиду з карбідом кремнію. В залежності від дефектної структури компонентів суміші $\text{SiO}_2 \cdot \text{C}$, ступеню мікрогомогенності суміші, умов температурної обробки продукт, який утворюється, представлений частинками та волокнами або тільки частинками карбиду кремнію (Мал. 6). Аж до $T_{\text{обр.}} = 2273 \text{ K}$ частинки можуть містити вільний кремнезем і (або) вуглець. Якщо перший локалізується в поверхневих шарах частинок SiC , то вуглець - всередині частинок. Таким чином, існує прямий зв'язок між дефектною структурою частинок карбиду кремнію та можна говорити про спадкування (або еволюції) макро- і мікродефектної структури продуктами синтезу нової дисперсії.



Мал. 6. Схематичне зображення формування частинок (а) та волокон з частинками SiC (б) при карботермічному відновленні кремнезему.

Утворення рідкої оксидної фази, формування двомірних вуглецевих структур, схильних до впорядкування в ламілі в присутності рідкої фази, карбідоутворення на вуглецевих площинах, яке супроводжується виділенням газу, - всі ці факти дозволили уявити механізм зародження волокон SiC у вигляді "пострілу", при якому із відносно великої локальної області розплаву SiO_x , в якій знаходяться латі чи поодинокі двомірні частинки структур, "викидається" волокно

гетерофазного складу ($\text{SiO}_x(\text{SiO}_2)$, SiC , C), яке поступово перетворюється на монофазне волокно SiC . Цьому переходу відповідає зміна вигляду волокон: від смугастого до однорідного. Покращення гомогенізації суміші, зниження розміру рідких областей SiO_x супроводжується зникненням волокон і збільшенням вмісту частинок SiC .

Розроблені уявлення про механізм карботермічного відновлення оксиду Si і карбідоутворення, про роль агрегування частинок компонентів суміші, тобто макро- і мікронеоднорідності, дозволили визначити дві основні умови реалізації цих процесів при низьких температурах: наявність вільних реакційно-активних зв'язків у компонентах і максимально досяжна площа контактування компонентів. Виходячи з умов, стають очевидними підходи до модифікування технології. Так, введення в суміш, яка містить сажу, органічної добавки, яка схильна до термодеструкції в області низьких температур обробки, сприяє руйнуванню-активації сажових частинок. Вуглецеві продукти термодеструкції першими вступають в процеси відновлення, продовжуючи активувати частинки сажі, залучаючи їх до відновлюючого процесу "Блокування" вуглецевих частинок шаром карбіду (або проміжним продуктом) від активного процесу відновлення виявляється легко здоланим при ступеневому введенні органічної добавки, або додатковій механообробці (подрібненні-гомогенізації) суміші, яка пройшла низькотемпературну обробку. В першому випадку газоподібні продукти термодеструкції нової добавки відіграють роль диспергатора, а вільні вуглецеві зв'язки, які виникають, ініціюють вступ зовнішніх оксидних шарів в процес відновлення. В другому випадку руйнуються складні агрегати-комплекси, які містять в собі вуглецеві частинки, суміш гомогенізується-активується.

Утворення рідкої високодефектної фази оксиду кремнію при карботермічному відновленні дозволяє увести процес азотування суміші та утворення нітриду кремнію як дифузію азоту в розплав, формування Si-O-N , а потім Si-N зв'язків. Введення в суміш H_2SiO_3 - сахароза добавок, які перешкоджають впорядкуванню продуктів термодеструкції в ламілі і вуглецеві мікрочастинки, сприяють збільшенню площі контактування реакційно-активних компонентів, як наслідок, збільшенню вмісту рідкої оксидної фази, що призводить до швидкого азотування продукту і формування нітриду кремнію. В частинках $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ присутній вуглець у вигляді залишків зруйнованих вуглецевих мікрочастинків. В частинках β -фази він відсутній.

Ефективність карботермічного відновлення бінарної суміші $\text{SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$, яка відрізняється тим, що початок відновлювальних процесів для оксидів різняться за температурами, також залежить від дефектності компонентів, які приймають участь. В першу чергу здійснюється відновлення-карбідоутворення в системі $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-C}$, а потім $\text{SiO}_2\text{-C}$. Складність гомогенізації суміші, її формування у вигляді різних монофазних агрегатів, одночасне існування областей з різним локальним співвідношенням компонентів призводить до того, що при певних температурах одночасно можуть утворюватись карбіди хрому різного складу. В області високих температур обробки одночасно з утворенням карбідів хрому і кремнію, перетвореннями в системі карбідів хрому, взаємодії оксидів з карбідами, має місце утворення високодисперсних силіцидів хрому різного складу. (Табл. 2).

Глава IV. Фізико-хімічні аспекти формування тугоплавких дисперсних систем в оксидному розплаві.

Карботермічне відновлення оксиду бору дозволяє здійснити синтез високодисперсних порошків карбіду і нітриду бору. Вважається, що при використанні розчинних у воді H_2BO_3 і сахарози (або ін. вуглеводів), тобто розчинним методом, можна отримати високоомогенні суміші $\text{B}_2\text{O}_3 + \text{C}$, що призводить до інтенсивного розвитку процесу відновлення. Однак встановлено, що розчинний метод приготування суміші, подібно золь-гель технології, не дозволяє уникнути формування мікронеоднорідності суміші: при температурній обробці присутність розплаву B_2O_3 полегшує впорядкування двомірних вуглецевих частинок, які утворюються при термодеструкції сахарози, у вуглецеві ламілі й мікрокристаліти. Низькотемпературне відновлення включає в себе стадію збагачення розплаву бором, а також перехід частини ангідриду в B_6O . При підвищенні температури процес відновлення носить самоактивуючий характер, супроводжується руйнуванням вуглецевих мікрокристалітів до двомірних вуглецевих утворень, переходом $\text{B}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{B}_6\text{O} \rightarrow \text{V}_4\text{C}$ (або BN) на вуглецевих частинок або поблизу них. Формування карбідних частинок на вуглецевих утвореннях призводить до гальмування реакції відновлення оксиду бору. Процес відновлення завершується в області температур взаємодії оксиду з карбідом бору (вище 1573 К). При температурній обробці в струмі азоту в області 1673-1723 К саме ця реакція виявляється відповідальною за формування основної маси нітриду кремнію. Роль введених у склад сумішей добавок, які впливають на термодеструкцію сахарози і здатність двомірних вуглецевих площин до тримірного

Таблиця 2.

Дані рентгенофазового аналізу термообработлених сумішей, одержаних зі сахарози, оксиду хрому, оцето-кислого хрому і кремнієвої кислоти

Склад суміші, % (мас.)	T _{обр} , К	Фазовий склад
Обробка в аргоні		
40 сахарози - 60 Cr ₂ O ₃	1073-1173	Cr ₂ O ₃ , Cr ₇ C ₃ (Сл.)
	1273	Cr ₇ C ₃ , Cr ₂ O ₃
45 сахарози - 55 Cr ₂ O ₃	1173	Cr ₂ O ₃ , Cr ₇ C ₃ (Сл.)
	1273	Cr ₇ C ₃ , Cr ₂ O ₃
	1373	Cr ₇ C ₃ , Cr ₂ O ₃ (М.)
	1473	Cr ₇ C ₃ , Cr ₂ O ₃ (Сл.), Cr ₂ O ₃ (Сл.)
67 сахарози - 33 Cr ₂ O ₃	1473	Cr ₃ C ₂ , Cr ₇ C ₃ , Cr (М.)
21 сахарози - 79 оцето-кислого хрому (ОКХ)	973-1073	Cr ₂ O ₃ , Cr ₇ C ₃
	1173	Cr ₇ C ₃ , Cr ₂ O ₃ , Cr ₃ C ₂ (Сл.)
	1273	Cr ₇ C ₃ , Cr ₃ C ₂ , Cr ₂ O ₃ (М.)
	1373	Cr ₃ C ₂ , Cr ₇ C ₃ (М.), Cr ₂ O ₃ (Сл.)
	1473	Cr ₂ O ₃ , Cr ₇ C ₃ (М.)
1573	Cr ₃ C ₂ , Cr ₇ C ₃ (Сл.)	
40 сахарози - 20 Cr ₂ O ₃ - 40 H ₂ SiO ₃	1173	Cr ₂ O ₃ , SiO ₂ , Cr ₇ C ₃ (Сл.)
	1273	Cr ₂ O ₃ , SiO ₂ , Cr ₇ C ₃
	1473	SiO ₂ , Cr ₃ C ₂ , Cr ₇ C ₃ , Cr ₂ O ₃ , SiC (Сл.), Cr ₅ Si ₃ (Сл.)
	1573	Cr ₃ C ₂ , SiO ₂ , Cr ₂ O ₃ (М.), SiC (М.), Cr ₅ Si ₃ (Сл.)
	1673	Cr ₃ C ₂ , Cr ₅ Si ₃ (М.), SiO ₂ (М.), SiC (М.), Cr ₂ O ₃ (Сл.)
32 сахарози - 48 ОКХ - 20 H ₂ SiO ₃	1173	Cr ₇ C ₃ , Cr ₃ C ₂ (М.), Cr ₂ O ₃
	1273	Cr ₇ C ₃ , Cr ₃ C ₂ , SiO ₂ , Cr ₂ O ₃ (Сл.)
	1373	Cr ₃ C ₂ , Cr ₇ C ₃ , SiO ₂ , Cr ₅ Si ₃ (Сл.)
	1473	Cr ₃ C ₂ , Cr ₅ Si ₃ , SiO ₂ , SiC (Сл.)
	1573	Cr ₅ Si ₃ , Cr ₃ C ₂ , SiC (М.), SiO ₂
	1673	Cr ₅ Si ₃ , Cr ₃ C ₂ , SiC, SiO ₂ (Сл.)
Обробка в вакуумі (0.5 г.)		
Теж	1273-1373	Cr ₅ Si ₃ , SiC, Cr ₃ C ₂ (М.), SiO ₂ (Сл.)
	1473	Cr ₅ Si ₃ , SiC
	1573	Cr ₅ Si ₃ , SiC, CrSi (Сл.)
	1673	Cr ₅ Si ₃ , CrSi, SiC
34 сахарози - 44 ОКХ - 22 H ₂ SiO ₃	1273	Cr ₅ Si ₃ , Cr ₃ C ₂ , SiC, SiO ₂ (Сл.)
	1373	Cr ₅ Si ₃ , Cr ₃ C ₂ , SiC, CrSi (Сл.), SiO ₂ (Сл.)
	1473-1573	Cr ₅ Si ₃ , CrSi, SiC, SiO ₂ (Сл.)
35 сахарози - 44 ОКХ - 21 H ₂ SiO ₃	1473	Cr ₅ Si ₃ , CrSi, SiC (М.)
43 сахарози - 31 ОКХ - 26 H ₂ SiO ₃	1473	Cr ₅ Si ₃ , CrSi, SiC (Сл.)

Примітка. Сл. - сліди сполуки, М. - її мала кількість.

впорядкування, зводиться, як правило, до управління процесом $B_2O_3 \rightarrow B_6O \rightarrow B_4C$. Чим менша ступінь впорядкування вуглецевого компоненту, тим більша його реакційна здатність і тим раніше й при більш низьких температурах утворюється карбід бору (Табл. 3). Одним із шляхів зниження реакційної здатності вуглецю в низькотемпературній області обробки, тобто в області зародження карбіду бору, виявилось введення добавок, які утворюють з найдефектнішим борним ангідридом борати чи сполуки, які розкладаються в області високих температур синтезу. Так, тільки при розпаді боратів літію активізується відновлювальний процес, який використовується для синтезу нітриду бору (див. Табл. 3). Проведення температурної обробки в струмі NH_3 , коли розплав збагачується NH -групами, які легко організують комплекси типу $[NH \cdot BO(OH)]_n$ процес формування BN значно полегшується (Табл. 3).

Карботермічне відновлення бінарної суміші на основі борного ангідриду ($B_2O_3 \cdot TiO_2$) також слід розглядати в рамках мікронеоднорідної агрегованої суміші твердих компонентів (TiO_2 та B_2O_3). Процес відновлення оксидів зароджується в зонах контакту з вуглецевими частинками, супроводжується формуванням високодефектного борного розплаву, збагаченого бором (B_6O), і частинок рутилу з високодефектним за киснем поверхневим шаром (Ti_nO_{2n-1}). Відсутність карбідів бору і титану, незначне збільшення вмісту B_6O і Ti_nO_{2n-1} , формування боратів титану, гальмування відновлювальних властивостей вуглецю вказують на розвиток локальної субмікронеоднорідності поблизу вуглецевих частинок. Тільки з розпадом боратів активується відновлювальний процес. Проте відсутність в області високих температур синтезу (до 1673 К) карбідів бору і титану та високодефектних форм оксидів та поява TiB_2 дозволили уявити формування частинок TiB_2 як результат карботермічного (тобто змішаного) відновлення: в збагаченому бором в результаті карботермічного відновлення розплав відбувається відновлення вже бором поверхневих дефектних шарів рутилу з утворенням бориду на частинках рутилу. Такі уявлення про формування частинок дибориду титану дозволяють відкрити причини складної будови боридних частинок і їх агломерування при незавершеності реакції боридування.

Глава V. Поведінка тугоплавких дисперсних систем в розплаві.

Характер взаємодії на межі тверде тіло - розплав, а саме, на межі оксидна рідка фаза - поверхня тугоплавкої безкисневої сполу

Таблиця 3

Фазовий склад порошків згідно даних рентгенівського аналізу

Т _{обс.} , К	Середовище N ₂				Середовище NH ₃			
	Суміш H ₃ BO ₃ +C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁		Суміш H ₃ BO ₃ +C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ + оцтова кислота		Суміш H ₃ BO ₃ +C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ +LiOH		Суміш H ₃ BO ₃ + C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ +LiOH	
	фаза	характеристика	фаза	характеристика	фаза	характеристика	фаза	характеристика
673	B ₂ O ₃	аморфний, гідратований	B ₂ O ₃	аморфний, мало гідратований	B ₂ O ₃	кристалічний, гідратований		гало
1073	B ₂ O ₃ B ₆ O	гідратований	B ₂ O ₃ B ₆ O	гідратований сильно розупорядкований	B ₂ O ₃ Li ₂ B ₆ O ₁₃	кристалічний, мало гідратований, гало сліди		гало, слоюка із структурою NH ₄ B ₅ O ₈
1273	B ₂ O ₃ B ₆ O	гідратований розупорядкований	B ₂ O ₃ B ₆ O B ₄ C	гідратований дуже сильно розупорядкований сліди, дуже сильно розупорядкований	B ₂ O ₃ Li ₂ B ₆ O ₁₃	кристалічний, мало гідратований, сліди	BN	гексагональний
1473	B ₂ O ₃ B ₆ O BN B ₄ C	гідратований дуже сильно розупорядкований сліди сліди, сильно розупорядкований	B ₂ O ₃ B ₆ O BN B ₄ C	гідратований дуже сильно розупорядкований сліди сильно розупорядкований	B ₂ O ₃ BN	кристалічний, гідратований, інтенсивне гало сліди	BN	гексагональний, ромбодричний
1673	BN B ₄ C B ₂ O ₃ B ₆ O	сильно розупорядкований (17.7 %) розупорядкований гідратований сильно розупорядкований	B ₂ O ₃ BN B ₄ C	гідратований 12.4 % дуже сильно розупорядкований	BN B ₂ O ₃	гексагональний кристалічний, гідратований	BN	" "
1723	BN B ₄ C B ₂ O ₃	гексагональний, ромбодричний (39.4 %) розупорядкований гідратований	BN B ₄ C B ₂ O ₃	гексагональний, ромбодричний (28.9 %) сильно розупорядкований гідратований	BN B ₂ O ₃	гексагональний, ромбодричний, сліди	BN	" "

Примітка: фази перелічені у порядку зменшення їх вмісту.

ки - найменш вивчений процес. Системи "легкоплавкі оксидні стекла - порошки боридів хрому, молібдену або SnO_2 " вибрані як модельні об'єкти, які дозволяють проявити характер взаємодії компонентів суміші в макромасштабі. З іншого боку, знання цих процесів необхідне для того, щоб зрозуміти формування резистивних властивостей товстих плівок, модифікування поршків та ін.

Методом ЕПР встановлено, що в оксидному розплаві реалізуються процеси взаємодії компонентів, які полягають в деградації і/або окисленні поверхневих шарів частинок тугоплавкого матеріалу й взаємної дифузії іонів, атомів, угруповань компонентів суміші. Глибина розвитку дифузійних процесів визначається, окрім суто технологічних параметрів, такими факторами, як розмір частинок (площа контактування компонентів), дефектний стан поверхні тугоплавких частинок, мікронеоднорідності розплаву; здатність тугоплавкого компоненту окислюватись і утворювати багатокомпонентні оксидні склоподібні системи і/або системи, які кристалізуються при охолодженні. Кількість дифузанта в зразку одиничної маси описується виразом:

$$N = S_{ef} \times C_0 \left[t \times \operatorname{erfc} \frac{l}{\sqrt{Dt}} + \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \left(1 - \exp\left(-\frac{l^2}{Dt}\right) \right) \right],$$

де S_{ef} - ефективна поверхня, C_0 - гранична концентрація дифузанта, D - коефіцієнт дифузії, $2l$ - товщина прошарку олофази між частинками, t - час температурної обробки. Цей вираз досить повно описує експериментальні дані й дозволяє оцінити коефіцієнти дифузії атомів бору і хрому в скло (композиція CrB_2 - скло) і миш'яку та олова в скло (композиція $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ - скло) (мал. 7). При $T_{обр} = 1073 \text{ K}$ $D_{\text{B}} \approx 4 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, $D_{\text{Cr}} \approx 4 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$; $D_{\text{Sb}} \approx 10^{-11} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, $D_{\text{Sn}} \approx 10^{-12} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ при умові, що початковий розмір частинок подрібненого скла менший за розмір тугоплавких частинок. В результаті дифузійних процесів частинка тугоплавкого компоненту виявляється оточеною шарами продуктів взаємодії різного складу. В залежності від режиму температурної обробки процеси окислення, дифузії, взаємодії компонентів можуть проходити настільки інтенсивно, що первинні частинки деградують (Табл. 4). Поява поверхневого оксидного шару на тугоплавких частинках (SiC , Mo_2B_5) зі специфічним формуванням складних комплексів, які сприяють зменшенню куту змочування, тобто розподілу рідини тонкішим шаром, по-

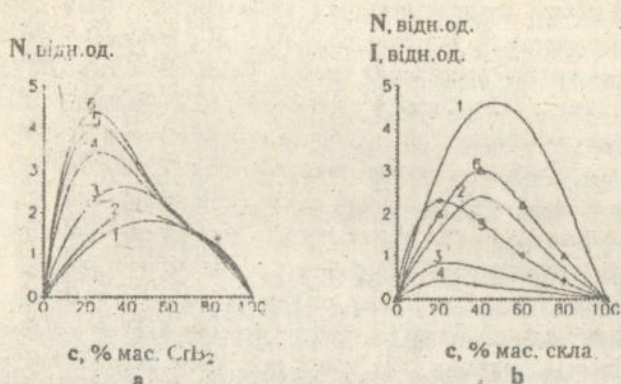
Таблиця 4

Дані рентгенофазового аналізу в термооброблених композиціях, які складаються з
50 мас. % Mo_2B_5 + 50 мас. % молибденвищуючого скла*.

Тобр., К	Вміст MoO_3 в стеклах, мас. %		
	5	10	30
473	Mo_2B_5	Mo_2B_5	Mo_2B_5
773	Mo_2B_5 ; сліди оксидів Mo , B_2O_3 , β - MoB	Mo_2B_5 сліди оксидів Mo , B_2O_3 , β - MoB	Mo_2B_5 сліди оксидів Mo , B_2O_3 , β - MoB
973	багато Mo_2B_5 , MoO_2 ; присутні β - MoB , B_2O_3 ; сліди молибдатов Zn , Cd , Mo_4O_{11}	багато Mo_2B_5 ; присутні β - MoB , B_2O_3 ; сліди боратів Zn , MoO_2	багато Mo_2B_5 ; присутні β - MoB , MoO_3 , MoO_2 ; сліди B_2O_3 , Mo_4O_{11}
1073	багато β - MoB , MoO_2 ; присутні борати Zn , Mo_2B_5 , Mo ; сліди B_2O_3 , боратів Cd	багато Mo_2B_5 , β - MoB ; присутні борати Zn , сліди B_2O_3 , Mo , MoO_2 , боратів Cd	багато Mo_2B_5 , β - MoB ; присутні MoO_3 , MoO_2 ; сліди боратів Zn , B_2O_3 , Mo , Mo_4O_{11}
1123	багато Mo , β - MoB ; присутні борати Zn ; сліди B_2O_3 , боратів Cd , Mo_2B_5	багато Mo , β - MoB ; присутні борати Zn ; сліди B_2O_3 , боратів Cd , Mo_2B_5	багато Mo , β - MoB ; присутні Mo_2B_5 ; сліди MoO_2 , B_2O_3 , боратів Zn
1173	багато Mo , β - MoB ; присутні борати Zn , B_2O_3 ; сліди Mo_4O_{11} , боратів Cd	багато Mo , β - MoB ; присутні борати Zn , B_2O_3 ; сліди MoO_2 , Mo_4O_{11} , боратів Cd	багато Mo , β - MoB ; присутні борати Zn , B_2O_3 ; сліди MoO_2 , MoO_3 , Mo_4O_{11} , боратів Cd

*Фази приведені у порядку зменшення їх вмісту

ясное отримання міцного керамічного матеріалу навіть при малому вмісту склофази в суміші.



Мал. 7. Розраховані змінення кількості дифузанта (N) у склофазі при температурній обробці сумішей CrB_2 -скло (а) і SnO_2 :Sb-скло (б) в залежності від складу композицій.

Для а: $T_{обр.} = 1073$ К, $t_{обр.} = 15$ хв., $d_{част.} = 30$ мкм. 1 - $D = 4 \cdot 10^{-9}$; 2 - $5.3 \cdot 10^{-9}$; 3 - $2.1 \cdot 10^{-8}$; 4 - $8.4 \cdot 10^{-8}$; 5 - $4 \cdot 10^{-7}$; 6 - $1.6 \cdot 10^{-6}$.

Для б: $T_{обр.} = 1273$ К, $t_{обр.} = 15$ хв., $d_{част.} = 2$ мкм. 1 - $D = 10^{-14}$; 2 - 10^{-15} ; 3 - 10^{-16} ; 4 - 10^{-17} ; ($[D] = m^2 \cdot c^{-1}$).

Експериментально отримана інтенсивність (I) сигналу ЕПР Fe^{3+} при введенні SnO_2 (5) та Sn -13 % ат. Sb -O (6)

При достатньо високій дисперсності вихідних компонентів суміші тугоплавких матеріалів з подрібненим склом (або шлаком) розвиток процесів взаємодії компонентів слід розглядати між агрегатами і розплавом. В системах SiC-шлак, глина-шлак найбільш чітко просліджуються структурно-фазові перебудови всередині моноагрегатів, а потім процеси взаємодії. Так, всередині агрегатів глинистого мінералу при температурній обробці відбуваються процеси його розпаду й утворення мулиту. В області контакту з рідкою склофазою формується анортит. В агрегованих частинках шлаку, консолідованих навколо накопичення частинок оксиду заліза, по мірі збільшення температури, відбувається взаємодія між агрегованими частинками $Fe_{11}O_{11}$ і рідким розплавом. Поява фази геденбергіту різного складу впливає на існування концентраційного градієнту в розподілі іонів заліза.

ЗАКІНЧЕННЯ ТА ВИСНОВКИ

В дисертації досліджені процеси та механізми утворення ультра- і високодисперсних неметалевих порошоків, вивчені макро- і мікрodefektnі структури індивідуальних частинок при формуванні

нової дисперсії, установлені закономірності дефектоутворення при різних методах одержання порошків.

В роботі використовуються уявлення про тонку дефектну структуру частинок, яка була розвинута М.Г.Каказеєм¹ на основі ЕПР-дефектоскопії дисперсних систем. Розроблена загальна ідеологія досліджень, яка полягає у наступному: а) в уявленні кількісних та якісних змін параметрів, найбільш інформативних для обраного методу дослідження, у вигляді технологічних "сіток-розрізів", коли змінною є лише один зовнішній фактор при незмінності інших; б) у порівнянні результатів різних методів досліджень, представлених у вигляді "сіток-розрізів". Розроблена методологія дозволила здійснити більш повну й коректну оцінку як структурно-фазового та дисперсного стану ультра- і високодисперсних систем в цілому, так і складових її частинок. Не менш важливим результатом такого підходу з'явилася розробка методик вимірювання, яка привела до ЕПР- та РС-фазового аналізу, що особливо важливо для ідентифікації метастабільних, неупорядкованих станів.

Основні висновки роботи полягають у наступному:

1. Показано, що усі ультра- і високодисперсні неметалеві системи являють собою ансамблі агрегатів (або більш великих утворень), які складаються із індивідуальних частинок зі складною дефектною структурою. Поверхнева дефектна структура індивідуальних частинок обумовлюється способом та режимом отримання дисперсії, тобто є суцільно специфічною для конкретних умов їх отримання. На дефектній структурі індивідуальних частинок та їх ансамблю відбивається дефектна структура вихідного матеріалу; тобто існує зв'язок: властивості вихідного матеріалу → властивості дисперсії з цього матеріалу → властивості новоутвореної дисперсної системи іншого фазового складу.

2. Запропонована модель тонкої дефектної структури частинок, отриманих при подрібненні крихких матеріалів, яка передбачає формування поверхневого шару, пронизаного мікротріщинами, заповненими аморфізованим матеріалом, що дозволила представити наступний механізм зародження нових фаз. Поверхневі мікротріщини є каналами входження (дифузії) домішкових атомів, іонів, комплексів, тобто зонами фазоутворення. Якщо об'єм останньої

¹ Каказей Н.Г. Эволюция дефектной структуры в микрокристаллических системах, подвергнутых механическим и термическим воздействиям (по данным ЭПР-исследования). Дисс. на соискание уч. степени доктора физ.-мат. наук. Рига, 1931.

більше власного кристалічного аналога, з'являються напруги, які призводять до руйнування первинних частинок та виникнення більш дрібних частинок з власною структурою поверхневих мікротріщин тощо. В результаті процес фазоутворення має самоактивуючий характер. По такому механізму відбувається азотування порошків кремнію та утворення нітриду кремнію, формування гідросилікату кальцію у системі $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Механізм модифікування поверхні порошків введенням добавок аналогічен вищезгаданому, але без ефекту самоактивування (порошки Al_2O_3 , ZnO).

3. Встановлено, що карботермічне відновлення оксидів носить самоактивуючий характер, який супроводжується руйнуванням найбільш слабких зв'язків з утворенням реакційно-вільних зв'язків в оксидній та вуглецевій підсистемах (радикальний характер). Активатором вуглецевого компонента служать газоподібні продукти відновлення, які руйнують вуглецеві частинки до двомірних фрагментів та агрегатів, одночасно додатково гомогенізуя суміш. Завершуючим актом появи вільних зв'язків є карбідоутворення при умові проведення процесу в інертному (нейтральному) середовищі. Отже, карбідоутворення також носить самоактивуючий характер.

4. Встановлено що, карботермічне відновлення оксидних сумішей реалізується у рамках самоактивуючих процесів, які проходять на межі оксидних монофазних агрегатів з вуглецевими, з одночасною гомогенізацією суміші. Широкий розкид локальних концентраційних співвідношень оксид/вуглець обумовлює утворення широкого набору продуктів відновлення-взаємодії як між оксидом і вуглецем, так і між оксидами та новоутвореними карбідами (система $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$).

5. Показано, що рідка високодефектна за киснем оксидна фаза, яка утворюється при карботермічному відновленні та у яку дифундує азот, являється зоною зародження нітридів Si та B. В бінарних оксидних сумішах розплав, збагачений елементом, який володіє властивостями відновника, інтенсифікує процес карботермічного відновлення оксиду, перетворюючи його в змішаний (ступінчастий), як це мале місце при карботермічному відновленні суміші $\text{TiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$.

6. Розвинено уявлення про карботермічне відновлення як процес взаємодії C-C і M-O зв'язків (M: Si, B, Cr та ін.), які руйнуються, паралельно з яким проходять процеси упорядкування та фазової перебудови у монофазних областях (агрегатах) взаємодіючих компонентів, дозволили реалізувати різноманітні варіанти "резонансного синтезу" карбіду та нітриду кремнію та бору. Цей

"синтез" забезпечує формування реакційно-активних двомірних вуглецевих структур та "дефектного кремнезем," з ослабленими (деформованими) або які розриваються при низькотемпературній обробці Si - O - Si зв'язками.

7. На основі уявлень про механізм карботермічного відновлення - карбідоутворення SiC і мікронеомогенності суміші SiO₂-C розглянута стадія швидкого росту (зародження) волокнин SiC, яка включає утворення рідких локальних областей кремнезему, збагачених кремнієм, в яких знаходяться двомірні вуглецеві частинки (або руйнуються до такого стану більш значні частинки), здатні "організувати ламелі". "Викид-постріл" таких частинок з розплавом газоподібних продуктів взаємодії, який супроводжується процесом карбідоутворення, завершується формуванням високодефектної волокнини.

8. Показано, що на межі тугоплавка частинка - оксидний розплав реалізуються дифузійні процеси, завдяки яким навколо частинок формуються різні по складу зони і решті продукти взаємодії. Дифузійні процеси залежать від розміру частинок, їх дефектності і концентрації, температури та часу обробки. Ступінь розвитку дифузійних процесів та утворення продуктів взаємодії визначає властивості керамічного матеріалу, одержаного на основі таких систем.

9. Показано, що при проходженні низькотемпературної азотної плазми великі частинки кремнію руйнуються на дрібніші за місцями локалізації поверхневих мікротріщин, в які дифундує азот. Частинки набувають сферичну форму і містять в поверхневому шарі продукти взаємодії з плазмоутворюючим газом, що свідкує про оглавлення у плазмі.

Крім того, при проведенні досліджень виявлено ряд ефектів:

1. Очистка від скупчення домішкового матеріалу при подрібненні;
2. "Трансформація" макроструктури агрегатів у присутності магнітної домішки при диспергуванні (у центрі агрегатів виявляються скупчення частинок магнітного матеріалу);
3. Фазові перетворення у продуктах намелу за рахунок розвитку температур у системі подрібнювач - диспергуємий матеріал (Fe → FeO → Fe₂O₃ при подрібненні Al₂O₃ у сталевих кульових млинах);
4. Формування мікронеоднорідності при температурній обробці сумішей, одержаних золь-гель чи розчинним методом;
5. Руйнування агрегатів та гомогенізація суміші продуктами газовиділення при карботермічному відновленні оксидів;

6. Руйнування-активація вуглецевих мікрокристалітів сажних частинок газоподібними продуктами до двомірних утворень при карботермічному відновленні оксидів;

7. Упорядкування двомірних вуглецевих утворень в ламелі та мікрокристаліти при карботермічному відновленні оксидів;

8. Утворення рідкої оксидної фази, збідненої киснем при карботермічному відновленні SiO_2 та B_2O_3 ;

9. Стабілізація відновних властивостей реакційно-активних вуглецевих структур уведенням лужноземельних добавок и формування субмікронеоднорідності у розплаві (утворення боратів літію поблизу/на поверхні вуглецевих частинок при карботермічному відновленні B_2O_3);

10. Гальмування формування вуглецевих мікрокристалітів при карботермічному відновленні оксидів уведенням добавок, які змінюють термодеструкцію вуглеводів (добавки кислот, луг та ін.).

11. Стабілізація низькотемпературного фазового стану у частинках карбідів і нітриду кремнію та бору двомірними вуглецевими частинками, які локалізовані у їх ядрі, при карботермічному відновленні та ін.

Виконані дослідження показали, що усі ультра- та високодисперсні неметалеві порошки незалежно від методу їх отримання представлені частинками зі складною дефектною структурою, яка вміщує в собі як складну дефектну структуру поверхневих шарів, так і ядерну частину частинок.

Здається, що відкриття таких властивостей ультра- та високодисперсних систем дозволить значно розширити уявлення про процеси, які проходять при компактуванні та спіканні, дозволить урахувати роль дефектної структури у пороутворенні, міцності та ін. властивостях керамічного матеріалу.

ПРАЦІ, ОПУБЛІКОВАНІ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Власова М.В., Казакей Н.Г. Электронный парамагнитный резонанс в механически разрушенных твердых телах. - Киев: Наук. думка. - 1979. - 200 с.

2. Власова М.В., Казакей Н.Г., Калиниченко А.М., Литовченко А.С. Справочник. Радиоспектроскопические свойства неорганических материалов. Киев: Наукова думка, 1987. - 719 с.

3. Казакей Н.Г., Власова М.В. Исследование тонкой структуры спектра ЭПР Mn^{2+} в поликристаллическом MgO // Журн. прикл. спектроскопии. - 1976. -24, N 1. - С.150-152.

4. Власова М.В., Каказей Н.Г. О формировании линий ЭПР Mn^{2+} в поликристаллическом MgO с переменной концентрацией примеси // Там же. - 1976. - 25, N 25. - С.931-934.

5. Власова М.В., Каказей Н.Г., Саввакин Г.И. ЭПР в синтетических алмазах, разрушенных взрывом // Алмазы и сверхтврд. материалы. - 1978. - N 2. - С.1-3.

6. О структуре парамагнитных центров в системе В-С /М.В.Власова, Н.Г.Каказей, Т.Я.Косолапова и др. // Физика и техника полупроводников. - 1979. - 13, N 1. - С.187-190.

7. Власова М.В., Каказей Н.Г., Саввакин Г.И. О некоторых свойствах ультрадисперсных алмазов, полученных в условиях высокотемпературного взрывного синтеза // Изв. АН СССР, Неорг. материалы. - 1979. - 15, N 7. - С.1303-1304.

8. О некоторых физических свойствах системы В-С по данным ЭПР /Н.И.Бондарук, М.В.Власова, Н.Г.Каказей и др. // Журн. прикл. спектроскопии. - 1979. - 31, N 1. - С.154-157.

9. Исследование методом ЭПР процесса дефектообразования в кристаллах MgO , подвергнутых механической активации в УДА /М.В.Власова, Н.Г.Каказей, Б.М.Кипнис и др. // УДА-универсальная дезинтеграторная активация. - Таллинн: Валгус, 1980. - С.16-24.

10. Исследование ЭПР диспергированно-фракционированных порошков бора /К.П.Цома, Н.Г.Каказей, М.В.Власова и др. // Порошковая металлургия. - 1980. - N 9. - С.104-107.

11. The structure of paramagnetic centres and the formation of defects in the В-С, В-С-Тi and В-С-Сr systems /М.В.Власова, N.G.Kakazey, T.Y.Kosolapova et al. // J.Mater.Sci. - 1980. - 15, N 6. - P.1041-1048.

12. Власова М.В., Григорьев Б.А., Каказей Н.Г. и др. Особенности кристалло-химических преобразований в глинах при термической обработке // Bull. de la Societe Chimique Beograd. - 1980. - 45, N 11. - P.565-575.

13 Власова М.В., Каказей Н.Г. Применение метода ЭПР для изучения дефектной структуры неметаллических дисперсных порошков /Дисперсные кристаллические порошки в материаловедении. Киев: ИПМ, 1980. - С.71-75.

14. Исследование методом ЭПР процесса дефектообразования в кристаллах MgO , подвергнутых дезинтеграторному разрушению /М.Ристич, М.В.Власова, Н.Г.Каказей и др. // Glas CCCXXII de l'Academie Serbe des Sciences et des Arts, Class des Sciences techniques. - 1980. - N 17. - P.35-42.

15. Власова М.В., Каказей Н.Г., Ристич М.М. Радиоспектроскопическое исследование твердофазного взаимодействия в системе $MgO-Fe_2O_3$ // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. - 1981. - 17, N 5. - С.854-859.

16. Власова М.В., Каказей Н.Г., Кипнис Б.М., Хинт И.А. ЭПР в механически разрушенных кристаллах карбида кремния // Журн. прикл. спектроскопии. - 1981. - 35, N 3. - С.476-479.

17. Влияние высоких давлений на особенности и консолидации дисперсного порошка окиси магния / М.В.Власова, С.И.Горбачук, С.И.Громыко и др. // Гласник химического друштва Београд. - 1982. - 47, N 4. - С.111-124.

18. Власова М.В., Каказей Н.Г. Образование комплексов высоковалентная примесь в вакансиях в поверхностных слоях частиц MgO // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. - 1982. - 18, N 4. - С.633-636.

19. Деформационное уширение центральных переходов в спектре ЭПР Mn^{2+} в поликристаллическом MgO / М.В.Власова, С.И.Горбачук, Н.Г.Каказей и др. // Укр. физич. журнал. - 1982. - 27, N 8. - С.1201-1205.

20. Характер распределения примесей в диспергированных кристаллах β -бора по данным ЭПР / Т.Ш.Балзагуа, М.В.Власова, Д.Л.Габуния и др. // Порошковая металлургия. - 1983. - N 1. - С.60-63.

21. Vlasova M.V., Kakazey N.G. Some features of surface formation during brittle failure of covalent crystals with diamond-type lattice according to the EPR data // Solid State Commun. - 1983. - 47, N 4. - P.255-257.

22. EPR study of the pressing process of polycrystalline MgO / M.V.Vlasova, S.I.Gorbachuk, N.G.Kakazey et al. // J.Mater. Sci. - 1983. - 18, N 3. - P.245-249.

23. Власова М.В., Каказей Н.Г. Изучение процесса механического активирования твердых тел методом ЭПР // Изв. СО АН СССР. Сер. химич. - 1983. N 5. - С.40-46.

24. Иницирование F-центров сильным всесторонним сжатием поликристаллического MgO / М.В.Власова, С.И.Горбачук, Н.Г.Каказей др. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. - 1983. - 19, N 7. - С.1213-1215.

25. Особенности формирования дефектной структуры кристаллических частиц MgO , подвергнутых всестороннему сжатию, по данным ЭПР / М.В.Власова, С.И.Горбачук, Н.Г.Каказей и др. // Физико-химия и технология дисперсных порошков. - Киев: ИПМ АН УССР, 1984. - С.55-60.

26. Особенности разрушения поликристаллического карбида кремния по данным ЭПР /М.В.Власова, С.И.Горбачук, Н.Г.Каказей и др. //Порошковая металлургия. - 1985. - N 2. - С.73-76.

27. Исследование методом ЭПР закономерностей дефектообразования в поликристаллическом СаО после обработки в дезинтеграторе /М.В.Власова, А.П.Домарев, Н.Г.Каказей и др. //Изв. АН СССР. Неорг. материалы.-1985. - 21, N 6. - С.945-948.

28. Электронный парамагнитный резонанс Mn^{2+} в литографском камне, деформированном при высоких давлениях /М.В.Власова, С.И.Горбачук, Н.Г.Каказей и др. //Физика и техника высоких давлений. - 1985. - N 18. С.77-82.

29. EPR study of the influence of defect structure on electrical properties of ZnO varistors /Vlasova M.V., Kakazey N.G., Kostic et al. //J.Mater.Sci. - 1985. - 20, N 5. - P.1660-1670.

30. Акулова Л.Т., Власова М.В., Каказей Н.Г. Исследование методом ЭПР структурных изменений при термообработке легкоплавких стекол //Физика и химия стекла.- 1986.-12, N 2.-С.235-238.

31. Акулова Л.Т., Власова М.В., Каказей Н.Г. Взаимодействие легкоплавкого стекла с диборидом хрома //Там же. - 1986. - 12, N 5.- С.574-578.

32. Особенности трещинообразования при разрушении кристаллов MgO /М.В.Власова, С.И.Горбачук, Н.Г.Каказей и др. //Докл. АН СССР. 1987 - 288, N 4. - С.873-876.

33. Власова М.В., Горбачук С.И., Каказей Н.Г. О взаимосвязи процесса хрупкого разрушения с образованием парамагнитных центров в материалах со структурой алмаза //Оптическая спектроскопия и электронный парамагнитный резонанс примесей и дефектов в алмазе. - Киев: ИСМ УССР, 1986. - С.77-83.

34. Власова М.В., Каказей Н.Г., Минаков В.Н., Трефилов В.И. Закономерности дефектообразования в дисперсных средах при механической обработке /Изв. СО АН СССР. Сер. химических наук. - 1987. - вып.5.- С.67-73.

35. EPR Investigation of Crysstallochemical Transformations in Clays During Their Firing /M.V.Vlasova, N.G.Kakazey, R.Narakovic et al. /Silicates Industriels. - 1987. - N 3-4. - P.51-56.

36. Use of EPR for the evaluation of interaction in ceramic systems /V.I.Trefilov, L.T.Akulova, M.V.Vlasova et al. //High Tech. Ceramics, ed. by P.Vincenzini, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 1987. - P.1091-1099.

37. Власова М.В., Каказей Н.Г., Ковтун В.И. Разрушение самосвязанного карбида кремния при динамических давлениях // Порошковая металлургия. - 1988. N 4. - С.78-83.

38. Особенности формирования силицидов бора при синтезе из элементов /М.В.Власова, Н.Г.Каказей, Г.Н.Макаренко и др. //Изв. АН СССР. Неорган. материалы.-1988.- 24, N 7.-С.1116-1119

39. EPR spectroscopy in solution to some problems of physics of sintering /V.I.Trefilov, M.V.Vlasova, N.G.Kakazey et al. //Sci. Sinter. - 1988.- 20, N 1. - P.41-60.

40. Карбидообразование в системе оксид хрома - углеродсодержащая компонента /М.В.Власова, Н.Г.Каказей, В.И.Минаков и др. //Изв. АН СССР. Неорган. материалы - 1988. - 24, N 12. - С.1998-2004.

41. Бартницкая Т.С., Власова М.В., Крушинская Л.А., Тимофеева И.И. Особенности взаимодействия в системе $\text{SiO}_2\text{-C-N}_2$ /Материалы на основе нитридов. Киев: ИПМ, 1988.- С.37-41.

42. Образование карбида кремния в реакции восстановления кремнезема углеродом /М.В.Власова, Н.Г.Каказей, В.Н.Минаков и др. //Порошковая металлургия. - 1989.- N 9. - С.57-62.

43. Electronic paramagnetic resonance (EPR) study structure of ZnO varistors prepared by various chemical methods /M.V.Vlasova, N.G.Kakazey, O.Milosevic et al. //J.Mater.Sci.- 1990.- 25, N 10.- P.4324-4330.

44. Власова М.В., Дышель Д.Е., Каказей Н.Г. Процессы взаимодействия дисперсного SnO_2 легированного сурьмой, с расплавом стекла при формировании резистивных композиций //Порошковая металлургия. - 1990. - N 11. - С.28-32 .

45. Образование нитрида бора в процессе карботермического восстановления /Бартницкая Т.С., Власова М.В., Косолапова Т.Я., Костюк Н.В., Тимофеева И.И. //Там же.-1990.-N2.-С.55-60.

46. Власова М.В., Дышель Д.Е., Каказей Н.Г. Процесс формирования дисперсных частиц при термической обработке смесей гидроксидов олова и сурьмы //Изв. АН СССР. Неорган. материалы. - 1990. - 26, N 7. - С.1486-1490.

47. Синельникова В.С., Власова М.В., Попова О.И., Гордиенко В.П. Силицидообразование в системе $\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2+\text{C}$ /Силициды и их применение в технике. Киев: ИПМ, 1990. - С.24-34.

48. Исследование процесса измельчения-активации смесей на основе кальцита методом ЭПР /М.В.Власова, Н.Г.Каказей,

А.Г.Карнаух и др. //Изв. АН СССР. Неорган. материалы. - 1990. - 26, N 5. - С.1020 - 1024.

49. Власова М.В., Домасевич Л.Г., Прилуцкий Э.В., Олейник Г.А. Влияние состояния углерода и SiO_2 на дефектную структуру высокодисперсного карбида кремния //Карбиды и материалы на их основе. Киев: ИПМ, 1992. - С.17-24.

50. Роль структурного упорядочения исходных компонентов в образовании нитридов бора /Т.С.Бартницкая, М.В.Власова, Т.Я.Косолапова и др. //Порошковая металлургия. - 1991. - N 6. -С.54-61.

51. Власова М.В., Синельникова В.С. Углетермическое восстановление высокодисперсной смеси оксидов хрома и кремния //Там же. - 1991. - N 1. - С.59-64.

52. Vlasova M.V., Pavlenko N.P., Ristic M.M. The influence of procedure parameters on the formation of SiC in silica - highly dispersive graphite system //J.Serb. Chem. Soc.- 1991.-56, N 11.-P.641-651.

53. Процесс карбидообразования в системе SiO_2 - высокодисперсный углерод - фенолформальдегидная смола - углеродное волокно /М.В.Власова, В.С.Синельникова, В.П.Кондратьев и др. //Карбиды и материалы на их основе. Киев: ИПМ, 1991. - С.10-17.

54. Akulova L.T., Vlasova M.V., Voropaeva I.V., Horpyakov O.T. Behaviour of molybdenum diboride in resistive thick film //J.Mater. Sci. - 1992.- 27. - P.3293 -3296.

55. Исследование процесса образования нитрида кремния из рисовой шелухи /Т.А.Людвинская, М.В.Власова, А.В.Курдюмов и др. //Latvijas Kimijas Zurnals. - 1992. - N 6. -1.724-728.

56. Структура и фазообразование в дисперсной системе Al_2O_3 , содержащей оксиды хрома, кремния, магния, бора /М.В.Власова, Э.Т.Мамыкин, В.М.Мельник и др. //Порошковая металлургия. - 1992. - N 6. - С.44-51.

57. Структура порошков карбида кремния, полученных при взаимодействии кремнезема с сажей /М.В.Власова, Д.П.Зяткевич, Н.Г.Каказей и др. //Там же. - 1992. - N 7. - С.47-52.

58. Peculiarities of Formation of Calcium Hydrosilicates Used in Aqueous Emulsion Coatings /M.V.Vlasova, Yu.V.Zadiraka, E.T.Mamykin и др. //Silicates Industriels. - 1992.- LVII, N 9-10. - P.141 - 148.

59. Особенности формирования дефектной структуры порошков кремния при измельчении /Т.С.Бартницкая, М.В.Власова, В.В.Зелявский и др. //Порошковая металлургия.-1992.-N 11. С.1-7.

60. Образование высокодисперсного нитрида бора в присутствии добавок лития /Т.С.Бартницкая, М.В.Власова, В.И.Ляшенко и др. // Там же. - 1993. - N1. - С.64-73.

61. EPR Study of Tribochemical Phenomena in Active Mechanical treatment of Powder Alpha-Alumina /М.В.Власова, S.I.Gorbachuk, N.G.Kakazey et al. // Science of Sintering. - 1993. - 25, N 37. - P.117-134.

62. Влияние исходного состояния компонентов синтеза в реакции карботермического восстановления кремнезема на структуру частиц карбида кремния. I. Система аэросил-сажа. /М.В.Власова, Л.Г.Домасевич, Н.Г.Каказей и др. // Порошковая металлургия. - 1993. N 4. - С.87-97.

63. Влияние исходного состояния компонентов синтеза в реакции карботермического восстановления кремнезема на структуру частиц карбида кремния. II. Система аэросил-сахароза. /М.В.Власова, Л.Г.Домасевич, Н.Г.Каказей и др. // Там же. - 1993. - N 7. - С.54-61.

64. Свойства порошков кремния, полученных измельчением в жидком азоте /Т.С.Бартницкая, М.В.Власова, Ю.Л.Гальчинская и др. /Неорганич. материалы. - 1993. - 29, N 7. - С.894-897.

65. Bartritskaya T.S., Vlasova M.V., Kakazey N.G., Tomila T.V. The role of silicon - particle defect structure during low-temperature nitriding // J.Mater. Sci. - 1994. - 29. - P.1701-1706.

66. Роль механической обработки системы $\text{SiO}_2\text{-C}$ в активации процесса карбидообразования /М.В.Власова, Л.Г.Домасевич, Н.Г.Каказей и др. // Порошковая металлургия. - 1994. - N 11/12. - С.43-50.

67. Власова М.В., Серебрякова Т.И., Ляшенко В.И. Пространственно-структурные аспекты формирования дисперсных порошков TiB_2 при карботермическом восстановлении оксидов /Бориды и материалы на их основе. Киев: ИПМ, 1994, С.62-69.

68. Механизм формирования высокодисперсного дибрида титана /М.В.Власова, Т.И.Серебрякова, А.А.Килимник, и др. // Порошковая металлургия. - 1994. - N 5/6. - С.70-75.

69. А.С. 1726373. Способ получения нитрида кремния. /Т.С.Бартницкая, М.В.Власова, Т.А.Людвинская и др. (СССР). - Заяв. 11.03.1990, Зарегистрировано в Гос. реестре 15.12.1991 г.

70. А.С. 1795631. Способ получения нитрида кремния. /Г.Я.Акимов, Т.С.Бартницкая, М.В.Власова и др. (СССР). - Заяв. 16.07.1990, Зарегистрировано в Гос. реестре 08.10.1992 г.

71. А.С. 1813707. Способ получения нитрида кремния. /Т.С.Бартницкая, М.В.Власова, С.П.Гофдиенко и др. (СССР). - Заяв. 17.06.1990, Зарегистрировано в Гос. реестре 11.10.1991 г.

72. Акулова Л.Т., Власова М.В., Каказей Н.Г. Исследование методом ЭПР физико-химических преобразований в процессе получения резистивного материала на основе дихорида хрома.

I. Влияние термообработки на исходные свойства стекла. II. Влияние термообработки на свойства композиции CrV_2 -стекло. III. Роль органического связующего в формировании системы CrV_2 -стекло /Рукопись деп. ЦНИИ "Электроника". Реферат рукописи опублик. в сб. "Электронная техника". Сер.6. Вып.6(235), 1988. Справка о деюнировании рукописи N P4742.

Власова М.В. Физико-химические аспекты формирования ультра- и высокодисперсных неметаллических порошков.

Рукопись диссертации на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 - физическая химия. 05.16.06 - порошковая металлургия и композиционные материалы, Институт проблем материаловедения НАН Украины, г.Киев, 1995 г.

Защищается 69 научных работ, 3 авторских свидетельства, которые содержат экспериментальные результаты и научно обоснованные выводы о сложной дефектной структуре ультра- и высокодисперсных частиц, консолидированных в агрегаты, которая видоизменяется в зависимости от метода и режима получения дисперсии. Предложены механизмы формирования новых дисперсных фаз с участием поверхностных дефектных состояний. Установлены закономерности деградации тугоплавких частиц в оксидных расплавах.

Vlasova M.V. Physico-Chemical Aspects of Formation of the Ultra- and Fine Nonmetallic Powders.

Dissertation is presented as the manuscript of the doctor thesis in chemistry, specialities 02.00.04 - physical chemistry, 05.16.06 - powder metallurgy and composite materials. The Institute for Materials Science Problems, National Academy of Sciences, Ukraine, Kiev, 1995.

69 scientific research papers and 3 patents are defended. They contain experimental and scientific grounded conclusions on complex defect structure of the ultra- and fine particles consolidated into aggregates, these structure are changed depending on the technique and regime of dispersion production. The mechanism of formation of the new dispersed phases involving surface defect are suggested. Regularities of refractory particles degradation in oxide melts were found out.

Ключові слова: дефектна структура, ультра-, високодисперсні частинки, подрібнення, карботермічне відновлення, карбіди, нітриди, бори́ди, силіциди.

Подписано в печать 27.11. 95 г.

Формат 60×94/16 буз. офс. печ.

Тираж 70 экз.

ГП «Артезиополграф»

Зак. № 05229 1995 г.

AB 33 330

U59759

AB 33.996

AB 33.996