

УДК539.8:548.0

Двойниковый механизм твердотельных реакций

М. Ш. АКЧУРИН, Р. М. ЗАКАЛЮКИН, А. А. КАМИНСКИЙ

Институт кристаллографии РАН,
Ленинский проспект, 59, Москва 119333 (Россия)

E-mail: akchurin@ns.crys.ras.ru

Аннотация

Предложен новый механизм твердотельных реакций, основанный на массопереносе за счет пластической деформации. На примере зародышеобразования при механосинтезе сложных оксидов показана роль процессов двойникового образования в образовании зародышей шпинели ($MgAl_2O_4$), титаната свинца ($PbTiO_3$) и иттрий-алюминиевого граната ($Y_3Al_5O_{12}$) при измельчении порошков $MgO + Al_2O_3$, $TiO_2 + PbO$ и $Al_2O_3 + Y_2O_3$ соответственно. Сделано предположение, что механическое двойникование является основным механизмом механохимических твердотельных реакций.

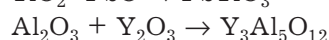
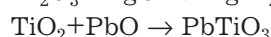
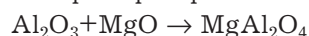
Ключевые слова: пластическая деформация, двойникование, механосинтез, твердотельные реакции

ВВЕДЕНИЕ

Влияние упругих и пластических деформаций на реакционную способность твердых тел изучается давно [1–5]. Механосинтез обычно осуществляется путем деформационного перемешивания реагентов в различных типах мельниц, в вибраторах, дезинтеграторах, холодным и горячим прессованием, давлением со сдвигом в алмазных наковальнях и т. д. Возможность без растворения и плавления реагентов синтезировать в твердой фазе тугоплавкие материалы и интерметаллиды, неорганические и органические соединения, создавать композиционные материалы, модифицировать полимеры привлекает широкий круг исследователей, особенно с развитием нанотехнологий. Достаточно подчеркнуть, что за последние годы заметно увеличилось число публикаций по механосинтезу сложных оксидов. В то же время механизмы самих процессов механосинтеза до сих пор не установлены, хотя необходимость их изучения отмечается во многих работах [4, 5]. Рассуждения о механизмах механосинтеза в основном сводятся к приведению системы к предплавленному состоянию и к использованию известных флуктуационных механизмов зародышеобразования

с диффузионным массопереносом отдельных атомов [3, 6, 7]. Однако механохимические синтезы осуществляются при сравнительно низкой температуре. Основной механизм массопереноса в этих условиях – пластическая деформация, поскольку диффузионные процессы при таких температурах малоэффективны, но могут облегчить структурную релаксацию.

В настоящей работе предложен новый механизм зародышеобразования, основанный на процессах механического двойникования. Фазовые превращения при двойниковании известны: например, кальцит $R3c$ – арагонит $Pc2n$; алмаз $Fd3m$ – лонсдейлит $P63/mmc$; пирит $Pa3$ – марказит $Pmnn$ [8]. Но это обычные фазовые переходы в пределах одной структуры, а в нашем случае рассмотрены сложные фазовые переходы, в результате которых из двух разных фаз образуется третья, т. е. реализуется твердотельная реакция. На примере протекания реакций



показана роль процессов двойникования в образовании зародышей новой фазы при деформационном перемешивании соответствующих компонентов.

При изучении любых проявлений пластической деформации сразу встает вопрос об участии в этих процессах дислокаций. Однако с помощью сложившихся представлений о дислокациях невозможно объяснить возникающие структурные изменения. Кроме того, роль дислокаций в условиях высоких напряжений и относительно низких температур незначительна. Ранее [9, 10] мы изучали закономерности бездислокационной пластичности ионных кристаллов (щелочно-галлоидные кристаллы, MgO , CaF_2 , Y_2O_3 , Al_2O_3 , $Y_3Al_5O_{12}$, $Lu_3Al_5O_{12}$ и др.) в полях высоких механических напряжений и при $T < 0.5T_{пл}$. Показано, что основные механизмы пластической деформации, по которым реализуются фрагментация и развороты структуры при действии сосредоточенной нагрузкой (аналог деформационного перемешивания), это процессы двойникования, причем размер образующихся нанокристаллитов обратно пропорционален твердости образцов. Выявляемые вокруг отпечатков и царапин дислокации лишь релаксируют напряжения на границе нанокристаллической области и исходного монокристалла. Дальнейшие исследования показали, что образование межзеренных границ в лазерных керамиках также связано с процессами двойникования, которые приводят к развороту кристаллической структуры и сопряжению зерен [11, 12]. Изучены строение и свойства двойниковых межзеренных границ, предложены модели их образования и “залечивания” пор [13, 14] и т. д. В основном эти исследования посвящены процессам образования монокристаллов и практически не касаются механизмов зародышеобразования. Естественно полагать, что механическое двойникование может лежать и в основе твердотельных реакций, протекающих при совместном деформировании соответствующих порошков. Более того, образование новой кристаллической фазы происходит в системе контактирующих частиц. В данной работе показано, каким образом двойникование может привести к зародышеобразованию новой фазы.

ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЕ $MgAl_2O_4$

В процессе механосинтеза шпинели образование новой фазы осуществляется при со-

вместном деформировании соответствующих компонентов [5, 7, 15]. В работе [7] показано, что при деформационном перемешивании в шаровой мельнице порошков монокристаллов корунда и оксида магния выход шпинели может достигать почти 80 %. Как упоминалось выше, основной механизм массопереноса в этих условиях – пластическая деформация, а при высоких напряжениях и относительно низких температурах изучаемые монокристаллы пластически деформируются преимущественно двойникованием [10]. Двойникование – это соединение двух кристаллических индивидов элементами симметрии, которых нет в данной структуре. Вообще говоря, двойникование может происходить по любой плоскости и/или оси, которые не являются плоскостью или осью симметрии данной структуры, но с разной вероятностью.

Рассмотрим структурные особенности участвующих в твердотельной реакции монокристаллов с точки зрения их способности к двойникованию и изучим возможность образования структурных элементов шпинели в процессе пластической деформации исходных монокристаллов. Кристаллы шпинели имеют кубическую структуру, пр. гр. $Fd\bar{3}m$. Анионы кислорода образуют плотнейшую кубическую упаковку, 1/2 октаэдрических и 1/8 тетраэдрических пустот которой заполнены ионами Al и Mg соответственно. Кристаллы оксида магния имеют структуру типа NaCl; пр. гр. $Fm\bar{3}m$. Каждый ион магния окружен шестью ионами кислорода в октаэдрической конфигурации. Оксид алюминия (α -модификация) имеет тригональную структуру и принадлежит к классу симметрии $3m$. Ионы кислорода образуют гексагональную плотнейшую упаковку. Две трети октаэдрических пустот между кислородными слоями заняты ионами алюминия.

Таким образом, в структуре шпинели ионы алюминия находятся в октаэдрическом окружении ионами кислорода, как и в корунде, а ионы магния – в тетраэдрическом, хотя в MgO они находятся в октаэдрическом окружении. Исследуем возможность перевести ионы Mg в тетраэдрическое положение двойникованием MgO . Неметаллические кристаллы кубической сингонии обычно двойникуются по плоскости (111), поскольку они не те-

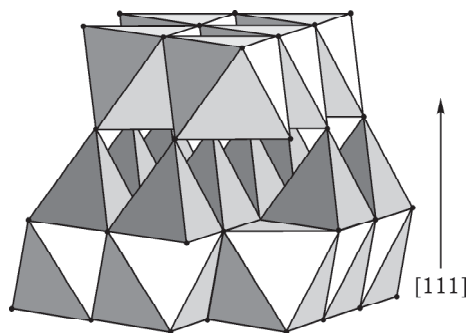


Рис. 1. Кислородные тетраэдры $[\text{MgO}_4]^{6-}$ в плоскости двойникового MgO. Кислородные октаэдры обозначены светло-серым цветом, а тетраэдры – темно-серым.

ряют в плотности упаковки (кубическая плотнейшая упаковка переходит в гексагональную плотнейшую) [16]. В работе [12] проведено моделирование двойников в кубических кристаллах путем вращения части структуры вокруг оси третьего порядка на 60° , что соответствует сдвигу плотно упакованного слоя по плоскости (111) вдоль направления [112] на расстояние $a/\sqrt{6}$, где a – параметр решетки. В результате сдвига катионы переходят из октаэдрических пустот в тетраэдрические, т.е. в структуре MgO образовался фрагмент структуры шпинели – кислородный тетраэдр вокруг катиона магния. На рис. 1 приведена структура двойниковой границы.

Под действием достаточных напряжений сдвиги могут произойти и в последующих слоях, что приведет к перемещению двойниковых границ согласно модели двойникового ГЦК-структур [11]. Разрастание двойников наблюдается также и при отжиге деформированных образцов [16]. С одной стороны, двойникование приводит к повышению симметрии (появление новых элементов симметрии), а с другой, – к возникновению дефекта (двойниковая граница). Однако двойниковая граница обладает одной особенностью: к ней из соседних зерен притягиваются дефекты, создающие напряжения противоположного знака, которые могут аннигилировать на границе. Как следствие, двойниковая граница при своем перемещении не вносит заметных напряжений.

Необходимо отметить, что в структурах типа NaCl катионы располагаются над тетраэдрическими пустотами, а на границе двой-

ника – друг над другом. В результате возникают напряжения, которые могут релаксировать за счет нарушения стехиометрии, причем чем тверже материал, тем больше недостаток катионов. В MgO недостаток катионов вблизи двойниковой границы может достигать нескольких процентов [10]. Следовательно, можно полагать, что механическая активация, в первую очередь, связана с пластической деформацией кристаллов двойникованием, а это приводит к фрагментации исходных монокристаллов. Наличие двойниковых границ (увеличение поверхности, появление особенных стоков для дефектов, нарушение стехиометрии вблизи границы раздела и т. д.) определяет активность материала.

Для кристаллов корунда характерны два основных типа двойников: по базисной плоскости (0001) и по плоскости морфологического ромбоэдра $(10\bar{1}1)$ [17]. Ионы Al в шпинели и корунде находятся в октаэдрических окружениях ионами кислорода, и нет необходимости в двойниковании корунда по базисной плоскости вращением части структуры вокруг оси третьего порядка на 60° , за счет чего часть ионов Al переходит в тетраэдрическое положение. Двойникование по системе $(10\bar{1}1)[\bar{1}012]$ раскрывает поверхности ромбоэдра $(\bar{1}\bar{1}01)$, где проявляются структурные возможности встраивания магниевых тетраэдров (рис. 2). Следует отметить, что расстояния между ионами магния и кислорода в двойниковом состоянии ($\text{MgO}\perp$) уменьшились с 2.11 \AA в исходной структуре до 1.83 \AA в $\text{MgO}\perp$ и стали близки соответствующим значениям для шпинели (1.74 \AA). Степень превращения зависит от размера вступающих в твердотельную реакцию частиц, который, в свою очередь, определяется их способностью к двойникованию. Корунд и оксид магния сильно различаются по твердости ($H = 18$ и 6 ГПа соответственно), поэтому предварительная активация исходных компонентов деформационным перемешиванием, в особенности корунда, должна приводить к повышению выхода шпинелевой фазы, что и наблюдается в эксперименте [7].

Можно констатировать, что при деформационном перемешивании частиц MgO и Al_2O_3 в результате механического двойникования в системе контактирующих частиц об-

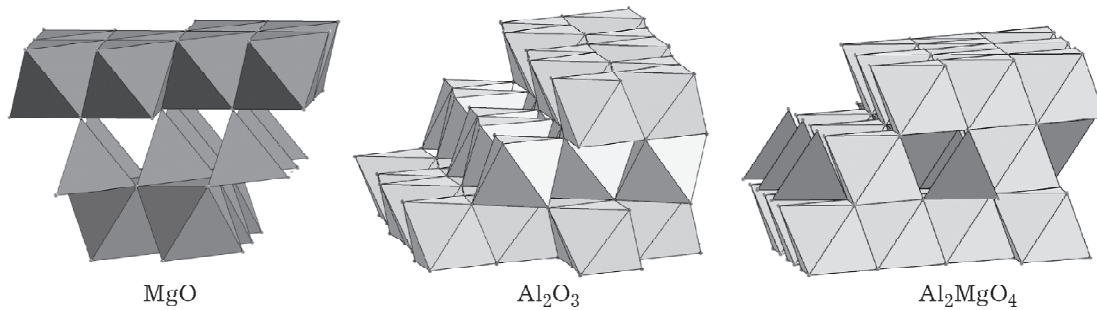


Рис. 2. Схема образования шпинели из оксида магния и корунда при механохимическом синтезе. Оксид магния представлен двойниковой структурой (111)[112]. Корунд представлен плоскостью двойникования (1011).

разуются зародыши новой фазы – MgAl_2O_4 . Это также свидетельствует о возможности образования кристаллов не только за счет диффузии отдельных атомов, но и сформированными фрагментами структуры, которые имеют соответствующие углы и расстояния между атомами.

ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЕ PbTiO_3

Синтез титаната свинца (PbTiO_3) также происходит в результате механохимической реакции при совместном деформировании оксидов титана и свинца [2, 5]. И в этом случае основным механизмом массопереноса является пластическая деформация двойникованием. По аналогии с зародышеобразованием шпинели рассмотрим механизмы деформации исходных компонентов, в результате которых происходит механосинтез перовскитов. Титанат свинца PbTiO_3 имеет тетрагональную структуру (пр. гр. $P4mm$) при $T < 490^\circ\text{C}$ и кубическую при более высоких температурах (до $T_{\text{пл}} = 1285^\circ\text{C}$). Ионы титана расположены в октаэдрическом окружении ионами кислорода, кислородный полиэдр вокруг ионов свинца – кубоктаэдр.

Кристаллическая структура рутила TiO_2 (пр. гр. $P4/mnm$) относится к тетрагональной сингонии и состоит из октаэдров (TiO_6), связанных между собой двумя общими ребрами. При этом образуются цепочки, параллельные оси c ; последняя лежит в плоскости, соответствующей слоям плотнейшей гексагональной упаковки. Этим объясняется частое двойникование по плоскости (011).

Тетрагональная модификация оксида свинца ($\alpha\text{-PbO}$ – глет) имеет слоистую структуру (пр. гр. $P4/nmm$), устойчива при комнатной и более низкой температурах. Слои располагаются перпендикулярно оси c . Обычно двойниковается по системе (001) [100].

Как упоминалось ранее, пластическая деформация указанных оксидов осуществляется механическим двойникованием. При двойниковании рутила по системе (101) $[\bar{1}01]$ и глета по плоскости (001), перпендикулярной оптической оси, обнажаются слои, которые при взаимодействии друг с другом образуют зародыши новой фазы – PbTiO_3 . Свинцовые слои встраиваются в искаженные ромбоэдрические пустоты рутила, где кислородное окружение свинца достраивается до кубоктаэдрического, характерного для титаната свинца. Как справедливо замечено в работе [1], свежая поверхность, которая раскрывается в данном случае при двойниковании, будто предназначена для участия в химических реакциях. Атомы ее координационно не насыщены, и проблема состоит лишь в том, чтобы подобрать им нужных партнеров по реакции. На рис. 3 приведена схема образования титаната свинца при взаимодействии двойниковых структур PbO и TiO_2 . Кислородные полиэдры вокруг ионов свинца имеют темный цвет, а вокруг титана – светлый. Глет представлен плоскостью двойникования (001), перпендикулярной оси c . Рутил представлен плоскостью двойникования по системе (101) $[\bar{1}01]$.

Таким образом, при совместном деформировании порошков PbO и TiO_2 в результате механического двойникования образуются зародыши новой фазы – PbTiO_3 .

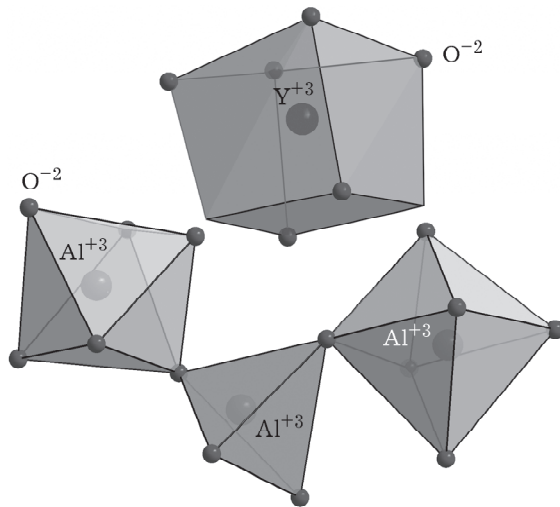


Рис. 4. Схема образования зародыша фазы $Y_3Al_5O_{12}$ из полиэдров иттрия и двойниковой структуры корунда при механохимическом синтезе.

ружения, характерного для $Y_3Al_5O_{12}$. За счет этого осуществляется твердотельная реакция с образованием иттрий-алюминиевого граната. Расстояния между ионами кислорода в двойниковой структуре корунда и плоскости двойникового оксида иттрия близки между собой и составляют 3.76 и 3.82 Å соответственно. На рис. 4 показано образование структуры $Y_3Al_5O_{12}$ из двойниковых элементов Al_2O_3 и Y_2O_3 .

Можно констатировать, что при совместном деформировании Al_2O_3 и Y_2O_3 в результате механического двойникового в системе контактирующих частиц образуются зародыши новой фазы – $Y_3Al_5O_{12}$. Дальнейшие стадии обработки приводят к их разрастанию и получению монолитных образцов.

Полученные экспериментальные данные и результаты моделирования требуют теоретических обоснований возможности образования двойниковых структур в исследованных монокристаллах. Энергетические оценки основаны на сравнении статической энергии решетки монокристалла с двойником и без. Статическая энергия оценивалась с помощью парных полумпирических потенциалов: кулоновский потенциал, потенциал Борна–Майера, отвечающий за короткодействующее отталкивание, потенциал Ван-дер-Ваальса и потенциал Морзе, имитирующий ковалентное взаимодействие [19]. Вычисления производились с помощью программного пакета MatLab. Расчеты показали (табл. 1), что появление двойника заметно изменяет энергию решетки, причем для ГЦК-структур характерна прямая корреляция с твердостью материала. Это свидетельствует о преимущественном их двойниковании по системе (111) [112], тогда как другие структуры могут двойниковаться и по другим системам с примерно равной вероятностью. Необходимо отметить, что энергия образования двойников заметно меньше по сравнению с энергией образования дислокаций. Даже в щелочно-галоидных кристаллах она меньше примерно на порядок. Это объясняется тем, что при дислокационной пластичности сдвиг обычно осуществляется на параметр решетки, тогда как при двойниковании – только на его часть (в рассматриваемом случае примерно на 0.4a).

Таким образом, пластическая деформация двойникованием приводит не только к фрагментации кристаллов исходных веществ (ме-

ТАБЛИЦА 1

Энергии образования двойников в кубических структурах

| Кристаллы | Твердость, ГПа | Энергия решетки, эВ | Энергия решетки с двойником, эВ | Изменение энергии, % | Энергия двойникового, эВ |
|------------------|----------------|---------------------|---------------------------------|----------------------|--------------------------|
| $Lu_3Al_5O_{12}$ | 16.5 | -625.65 | -602.64 | 3.7 | 23.01 |
| $Y_3Al_5O_{12}$ | 14.5 | -620.11 | -589.90 | 4.9 | 30.21 |
| Lu_2O_3 | 9.5 | -139.98 | -135.82 | 3.0 | 4.16 |
| Y_2O_3 | 7.6 | -131.42 | -122.67 | 6.7 | 8.75 |
| MgO | 6.0 | -41.38 | -41.13 | 0.6 | 0.25 |
| LiF | 1.0 | -10.61 | -10.46 | 1.4 | 0.15 |
| NaF | 0.65 | -9.43 | -9.35 | 0.9 | 0.08 |
| NaCl | 0.25 | -7.94 | -7.90 | 0.5 | 0.04 |

ханическая активация), но и к формированию новых кристаллических структур в смесях твердых реагентов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что механическая активация реагентов и зародышеобразование новой фазы при механохимических реакциях в системе контактирующих частиц оксидов могут протекать по новому механизму, в котором решающую роль играют процессы двойниковогоания. Можно надеяться, что в будущем будет разработан новый подход к синтезу сложных оксидов с учетом способности твердотельных реагентов к механическому двойниковоанию. Многие, еще не известные свойства двойников и двойниковых границ окажутся полезными, как сейчас – свойства монокристаллов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Бутягин П. Ю. // Усп. химии. 1994. Т. 63, № 12. С. 1031–1043.
- 2 Механохимический синтез в неорганической химии: Сб. СО АН СССР / Под ред. Е. Г. Аввакумова. Новосибирск: Наука, 1991.
- 3 Meyers M. A., Mishra A., Benson D. // J. Prog. Mater. Sci. 2006. Vol. 51. P. 247.
- 4 Болдырев В. В. // Усп. химии. 2006. Т. 75, № 3. С. 203–216.
- 5 Зырянов В. В. // Усп. химии. 2008. Т. 77, № 2. С. 107–137.
- 6 Современная кристаллография / Гл. ред. Б. К. Вайнштейн. М.: Наука, 1980. Т. 3. 407 с.
- 7 Каневский В. М. // Кристаллография. 2011. Т. 56, № 4. С. 711–718.
- 8 Акчурин М. Ш., Каминский А. А. // ДАН. 2009. Т. 424, № 4. С. 465–468.
- 9 Акчурин М. Ш., Галстян В. Г., Регель В. Р. // ФТТ. 1995. Т. 37, № 5. С. 845–849.
- 10 Akchurin M. Sh., Regel V. R. // Chem. Rev. 1998. Vol. 23. P. 59–83.
- 11 Акчурин М. Ш., Гайнутдинов Р. В., Закалюкин Р. М., Каминский А. А. // Докл. РАН. 2007. Т. 415, № 3. С. 1–3.
- 12 Акчурин М. Ш., Закалюкин Р. М. // Кристаллография. 2006. Т. 51, № 6. С. 1059–1062.
- 13 Каминский А. А., Акчурин М. Ш., Гайнутдинов Р. В., Такайчи К., Ширакава И., Яги Х., Янагитани Т., Уеда К. // Кристаллография. 2005. Т. 50, № 5. С. 935–939.
- 14 Акчурин М. Ш., Гайнутдинов Р. В., Купенко И. И., Яги Х., Уеда К., Ширакава А., Каминский А. А. // ДАН. 2011. Т. 441, № 6. С. 743–746.
- 15 Reichel U. and Kemnitz E. // Abstr. 8th Laser Ceramics Symp., Nizhny Novgorod, Russia, 2012. P. 44.
- 16 Классен-Неклюдова М. В. Механическое двойниковоание кристаллов. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 261 с.
- 17 Рубин и сапфир / Отв. ред. Л. М. Беляев. М.: Наука, 1974. 236 с.
- 18 Акчурин М. Ш., Закалюкин Р. М. Роль двойниковоания в твердотельных реакциях // Кристаллография. 2013. Т. 58, № 3. С. 439–442.
- 19 Акчурин М. Ш., Закалюкин Р. М., Купенко И. И. // Поверхность. 2013. № 5. С. 92–94.