

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Томский государственный педагогический
университет»

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего
образования «Национальный исследовательский Томский
политехнический университет»

На правах рукописи



Клишин Андрей Петрович

**ФОРМИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ В ОКСИДАХ
АЛЮМИНИЯ И ЦИРКОНИЯ В ПОСТОЯННОМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ
ПРИ СПЕКАНИИ КОМПАКТИРОВАННЫХ ПОРОШКОВ**

Специальность: 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, в.н.с
Гынгазов Сергей Анатольевич

Томск – 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. МОДЕЛИ СТРУКТУР ОКСИДНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ И ДИНАМИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВНЕШНИХ ФИЗИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ И СРЕД	11
1.1. Кристаллография оксида алюминия и диоксида циркония: структурно-фазовые состояния и механические свойства	11
1.2. Особенности нанокристаллических состояний оксидных систем	23
1.3. Влияние внешних физических полей и сред на структуру и свойства оксидов .	27
1.4. Методы моделирования и модели микроструктур оксидных керамических материалов.....	39
1.5. Постановка цели и задач работы	42
ГЛАВА 2. ХАРАКТЕРИСТИКА ИСХОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ. МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ И МОДЕЛИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР	45
2.1 Характеристика исходных материалов	45
2.1.1 Характеристики исходных порошков Al_2O_3 и ZrO_2	45
2.1.2 Характеристики порошка ВК-95.....	50
2.2 Методы и методики исследований свойств и структуры оксидных порошковых материалов.....	51
2.2.1 Измерение физико-механических характеристик.....	52
2.2.2 Методы рентгеновской дифракции	53
2.2.3 Сканирующая электронная и оптическая микроскопия.....	54
2.2.4 Дифференциальный термический анализ	55
2.2.5 Измерение электрофизических характеристик	58
2.3 Методы математического моделирования многоуровневой кристаллической структуры и кристаллических фаз оксидных керамических материалов.....	59
2.3.1 Кристаллогеометрический подход к моделированию оксидных кристаллических структур.....	60
2.4 Экспериментальные методы исследования	63
2.4.1 Установка для спекания кристаллических материалов в постоянном магнитном поле.....	63
2.4.2 Методика подготовки образцов	65
2.5 Структурно-методологическая схема диссертационного исследования.....	66
2.6 Выводы по Главе 2	68
ГЛАВА 3. МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУР КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ ОКСИДОВ Al_2O_3 , ZrO_2 В РИМАНОВОЙ МОДЕЛИ СПЛОШНОЙ СРЕДЫ.....	70
3.1 Замкнутая многоуровневая модель организации структуры кристалла.....	70

3.1.1 Особенности замкнутой многоуровневой модели организации структуры кристалла	73
3.1.2 Визуализация модельных построений с использованием R_E -интерпретации...	75
3.2 Моделирование организации решетчатых систем основных кристаллографических классов	77
3.2.1 F -алгоритм построения точечных систем	77
3.2.2 Моделирование роста кристалла из одного и нескольких центров кристаллизации	82
3.3 Моделирование электростатических полей ионов микроструктур кристаллических веществ и методика расчета электростатических характеристик	90
3.4 Моделирование кристаллических структур Al_2O_3 , ZrO_2	100
3.4.1 Методика сборки кристаллической структуры оксидных материалов	101
3.4.2 Компьютерное моделирование микроструктур Al_2O_3	102
3.4.3 Расчет критических размеров микроструктур Al_2O_3	104
3.5 Применение результатов моделирования кристаллических структур оксидных материалов для формирования физического воздействия симметричным постоянным магнитным полем	106
3.6 Выводы по Главе 3	108
ГЛАВА 4. СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ Al_2O_3 И ZrO_2 ПРИ СПЕКАНИИ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ СИММЕТРИЧНОГО ПОСТОЯННОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ	110
4.1 Экспериментальные исследования спекания оксидных систем Al_2O_3 , ZrO_2 под воздействием симметричного постоянного магнитного поля	110
4.2 Структурно-фазовые изменения оксидных систем при спекании под воздействием симметричного постоянного магнитного поля	113
4.2.1 Исследование физико-механических свойств оксидов	113
4.2.2 Исследование электрофизических свойств оксидов	130
4.2.3 Исследование ИК-спектров кристаллических фаз оксидов	136
4.3 Особенности влияния симметричного постоянного магнитного поля на морфологию алюмооксидных керамических материалов	142
4.4 Выводы по Главе 4	147
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	150
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ	152
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	154
ПРИЛОЖЕНИЕ	173

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Алумооксидные и циркониевые оксидные керамические материалы находят широкое применение в различных областях науки и техники благодаря уникальному сочетанию высоких показателей таких свойств, как огнеупорность, механическая прочность, химическая стойкость, диэлектрические и оптические характеристики. Однако для распространенных в отечественной промышленности способов получения оксидных материалов необходима высокая температура спекания, которая для различных типов оксида Al_2O_3 и ZrO_2 составляет более 1500 °С. Для активации процессов спекания оксидных материалов в настоящее время используется множество различных способов: механохимический, введение в состав спекающих добавок с появлением эвтектического сплава, обработка и предобработка в различных внешних физических полях (в микроволновом поле, ультразвуке, постоянных электрических и магнитных полях), а также обработка с использованием излучений различной природы (α -, γ -, лазерное, и др.).

Поиск новых технологических приемов для активации спекания и улучшения свойств оксидной керамики требует детального исследования фундаментальных закономерностей формирования физико-механических характеристик и разработки моделей структур оксидных материалов на различных мезо- и макромасштабных уровнях. Актуальным является исследование влияния магнитного поля на процессы спекания и формирования кристаллических структур полиморфного состава алумооксидных керамических материалов. Направленные изменения энергетических состояний кристаллических микроструктур (магнитное упорядочение, дефектная структура) в оксидных материалах, формируемые под действием постоянного магнитного поля, и термодинамический переход при магнитной активации способствуют эволюции упруго-пластической деформации материала, формированию полей механических напряжений и форм микроструктур и тем самым определяют режим управления процессом спекания и релаксации микроструктур.

Работа выполнялась при финансовой поддержке: Минобрнауки Российской Федерации (соглашение № 14.575.21.0139, идентификатор RFMEFI57517X0139) и Российского научного фонда (грант № 17-19-01082).

Степень разработанности темы

Термомагнитный метод спекания кристаллических материалов в постоянном магнитном поле показал свои уникальные возможности при спекании и обжиге некоторых диэлектриков (алмаз, топаз, полудрагоценные минералы), интерметаллидов $Al_{2-x}Fe$, а также при обогащении минерального сырья.

Существенный вклад в изучении механизмов формирования и модификации микроструктур диэлектриков (немагнитных кристаллов) под действием внешних электрических и магнитных полей внесли: С.В. Вонсовский, А.И. Ахиезер, Н.П. Лякишев, Е.В. Туров, Г.И. Дистлер, В.И. Альшиц, Е.В. Даринская, В.И. Громов, П.А. Чернавский, В.М. Финкель и другие ученые. Электрические и магнитные переходы в нанокластерах и наноструктурах исследовались: Суздалевым И.П., Буравцевым В.Н., Френкелем Я.И. и др.

На основе вычислительного моделирования физико-химических свойств и форм нано-, микрокристаллов оксидной керамики рассчитаны оптимальные размеры микроструктур и технические требования к установке для спекания. В работах Руднева С.В., Семухина Б.С., Сергеева А.Н., и др. разработан геометрический подход к интерпретации кристаллографических групп для физических процессов и явлений протекающих при термическом и магнитном воздействии на кристаллические структуры диэлектрика. На сегодняшний день не обнаружено работ по изучению влияния постоянного магнитного поля на физические свойства оксидов алюминия и циркония при спекании компактированных порошков промышленных марок или близких по составу к промышленным.

Объект исследования – структурно-фазовые состояния спекаемых компактированных порошков оксида алюминия и диоксида циркония.

Предмет исследования – физические процессы формирования полиморфного состава и структуры оксидов алюминия и циркония в постоянном магнитном поле при термической обработке компактированных порошков.

Цель работы: определение закономерностей формирования структуры кристаллических фаз в оксидах алюминия и циркония в постоянном магнитном поле при спекании компактированных порошков.

Для достижения указанной цели решались следующие **задачи:**

1. Разработка феноменологической модели формирования структуры реальных кристаллов оксидов алюминия и циркония на основе кристаллогеометрического подхода к решётчатым структурам.

2. Разработка алгоритма и компьютерной программы для моделирования микроструктур Al_2O_3 и ZrO_2 , а также выбора эффективных методик и режимов терромагнитного спекания оксидных материалов с целью улучшения их структурных характеристик (с целью управления их структурно-фазовым состоянием).

3. Построение физической модели процессов, протекающих в оксидных компактированных порошках при спекании 1200-1400 °С в постоянном магнитном поле.

4. Экспериментальные исследования терромагнитного эффекта воздействия внешнего постоянного магнитного поля на процессы преобразования кристаллических фаз и структурной релаксации, а также выявление особенностей процессов фазо- и структурообразования, протекающих при формировании микроструктур.

5. Разработка технологических основ спекания пористых компактированных порошков на основе оксидов (Al_2O_3 , ZrO_2) в постоянном магнитном поле.

Научная новизна работы

1. Предложена феноменологическая модель организации наноструктурных систем Al_2O_3 и основных видов примесей, участвующих в формировании кристаллических подрешеток α -, β -, θ - и γ - Al_2O_3 на основе риманова представления (способа описания) электростатических полей ионов Al^{3+} , Zr^{4+} , O^{2-} , Ca^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} и Mg^{2+} для случая парных взаимодействий ионов с учетом распределения заряда на поверхности.

2. Впервые установлено, что воздействие кристаллографически симметризованным постоянным магнитным полем $B=0,02\text{--}1$ Тл, в оксиде алюминия при спекании $T=1200$ °С, повышает содержание фазы α - Al_2O_3 при пониженной темпе-

ратуре обработки и приводит к направленным преобразованиям кристаллической структуры в сторону повышения на 25% прочности образцов.

3. Установлено, что в процессе спекания в постоянном магнитном поле происходит частичное упорядочивание микроструктур оксидов алюминия и циркония (структурных единиц, блоков) за счет направленного действия собственного кристаллического поля, а также ориентационного воздействия, оказываемого постоянным магнитным полем, и последующей перекристаллизацией исходной структуры. Особенности упорядочения микроструктур определяются типом соответствия группы симметрии кристаллического поля и кристаллографической группы симметрии микрокристаллических структур.

Теоретическая значимость работы

Определены закономерности формирования кристаллических структур Al_2O_3 , ZrO_2 под действием постоянного магнитного поля при спекании компактированных порошков. Разработаны физические модели нано-, микроструктур оксида алюминия и диоксида циркония на основе римановых представлений сплошной среды с положительной метрикой.

Практическая значимость

Полученные в работе результаты, имеют важное практическое значение для технологии и материаловедения диэлектриков, вакуумной техники и в производстве конденсаторной и огнеупорной керамики. Практическая значимость заключается в следующем:

1. Разработана микроструктурная модель формирования наносистем Al_2O_3 и пакет компьютерных программ «rCrystal 1.0», обеспечивающий расчеты электростатических полей ионов в римановом представлении (эллиптическая геометрия Римана V^3 , $K=1$). Получено свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ №2011611307.

2. Разработаны физические приемы технологии спекания оксидных материалов в постоянном магнитном поле $B=0,02-1$ Тл с заданной симметрией C_3 на примере оксидов алюминия и циркония.

3. Разработаны технологические рекомендации по формированию и модификации кристаллических структур Al_2O_3 при спекании в постоянном магнитном поле, что позволило снизить температуру обработки сырья на 150°C . Рассчитаны параметры внешнего магнитного поля (B , симметрия) в установке для обжига корунда на основе моделирования геометрических параметров микроструктур Al_2O_3 . Разработан технологический регламент для термической обработки в постоянном магнитном поле оксидов алюминия и циркония.

Методология работы

Методология работы включает предварительное моделирование кристаллических решеток оксида алюминия и диоксида циркония, их микроструктур, моделирование электростатических полей ионов. Формирование кристаллических фаз осуществлялось методом спекания в постоянном симметричном магнитном поле на специальной созданной установке.

Методы исследования

Для изучения процессов спекания оксидных керамических материалов в постоянном магнитном поле использовались физико-математические модели кристаллических решеток оксида алюминия и диоксида циркония, их микроструктур, а также экспериментальные исследования физико-механических свойств: рентгеновская дифракция, сканирующая электронная микроскопия, оптическая микроскопия и термогравиметрический анализ. Были исследованы функциональные свойства полученных образцов: прочность, микротвёрдость, кристаллографических параметры, электрофизические характеристики. Все измерения выполнены в сертификационных центрах на современном оборудовании, внесенном в Государственный реестр измерительных приборов.

Положения выносимые на защиту

1. Структурная физическая модель формирования наносистем Al_2O_3 и ZrO_2 компактированных порошков, описывающая способы организации и упорядочения ионных систем и полученная на основе компьютерного моделирования римановых моделей электростатических полей ионов.

2. Механизм магнитного упорядочивания микроструктур Al_2O_3 и ZrO_2 при спекании в постоянном магнитном поле включающий направленное действие собственного кристаллического поля, а также ориентационное воздействие, оказываемого внешним постоянным магнитным полем. Особенности упорядочения микроструктур определяются типом соответствия группы симметрии кристаллического поля и кристаллографической группы симметрии микрокристаллических структур.

3. Структурно-фазовые изменения, обуславливающие изменения физико-механических характеристик (микротвёрдости, плотности, прочности) материалов в условиях терромагнитного спекания оксидов алюминия и циркония до $1400\text{ }^\circ\text{C}$ ($B=0,02\text{--}1\text{ Тл}$, $F_p = C_3$, $t = 12\text{--}72\text{ часов}$), способствуют совершенствованию кристаллических микроструктур и улучшению их механических свойств.

Достоверность полученных результатов обеспечена строгим математическим обоснованием предлагаемых методик моделирования на ЭВМ оксидных структур и совокупностью теоретических и экспериментальных результатов, полученных с привлечением современной экспериментальной техники, а так же согласием защищаемых научных положений с фундаментальными представлениями современной физики и химии твердого тела.

Апробация работы. Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на II и III Международных научно-технических конференциях молодых ученых, аспирантов и студентов «Высокие технологии в современной науке и технике» ВТСНТ (Томск, 2014, 2013 г.), German-Russian forum nanotechnology (Tomsk, Russia, 2013 г.), на 2dn International scientific conference European science and technology (Wiesbaden, Germany, 2012 г.), IV и VII Международной научно-практической конференции «Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности» (Санкт-Петербург, 2007 г., 2012 г.), Федоровских сессиях (Санкт-Петербург, 2012 г.), VI Всероссийской научно-практической конференции «Керамические материалы: производство и применение» (Великий Устюг, 2007 г.), XII и XIII Международных научно-практических конференциях

студентов, аспирантов и молодых ученых «Современные техника и технологии» (Томск, 2008 г.).

Личный вклад автора состоит в участии в постановке задач, решаемых в диссертационной работе и в разработке методики спекания оксидных компактированных порошков с использованием постоянного магнитного поля. Автором проведено моделирование кристаллических микроструктур на ЭВМ, а также обработка и интерпретация экспериментальных данных. Результаты, изложенные в диссертационной работе, получены лично автором или при его непосредственном участии.

Публикации. По материалам диссертации опубликованы 28 печатных работ, включая 10 статей в рецензированных научных журналах, рекомендованных ВАК РФ и 6 статей в международных журналах из базы SCOPUS, получен один патент РФ и одно свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ.

ГЛАВА 1. МОДЕЛИ СТРУКТУР ОКСИДНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ И ДИНАМИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВНЕШНИХ ФИЗИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ И СРЕД

1.1. Кристаллография оксида алюминия и диоксида циркония: структурно-фазовые состояния и механические свойства

Алюминий образует с кислородом устойчивое соединение Al_2O_3 , которое обладает большим количеством полиморфных модификаций. Растворимость кислорода в алюминии очень небольшая и не превышает 0,0067 % [1]. На основе обобщения литературных источников и экспериментальных данных фазовая диаграмма системы Al–O имеет вид, представленный на рис.1.1.

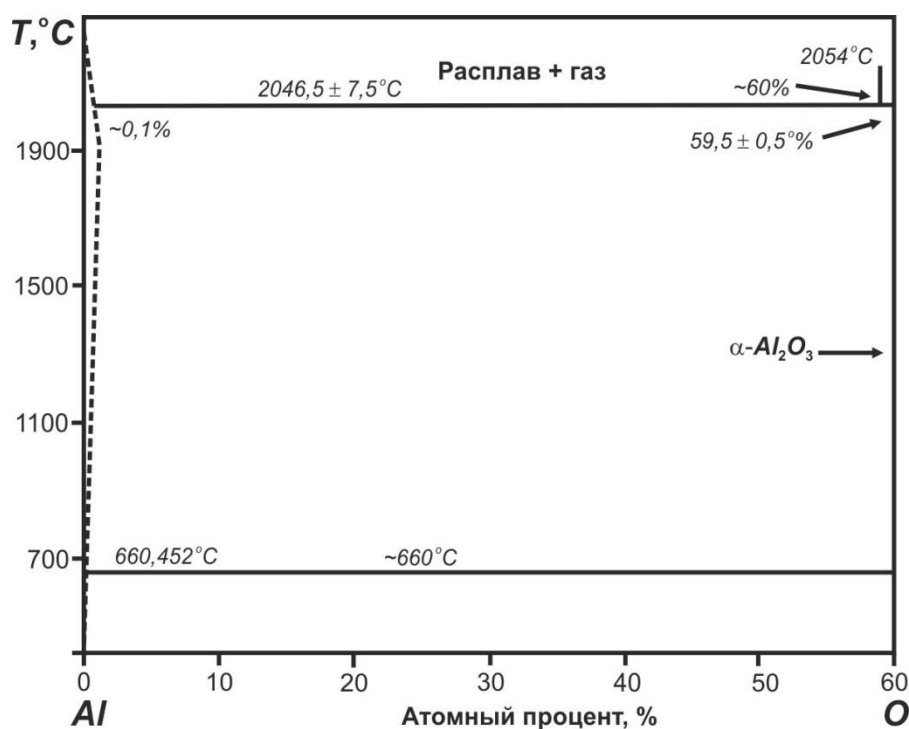


Рисунок 1.1 – Диаграмма состояния системы Al–O [1]

Известно [2], что при высокотемпературном нагреве Al и Al_2O_3 образуются два соединения Al_2O и AlO . Соединение Al_2O имеет кубическую структуру ($a = 0,498$) и наблюдается в интервале ($1100 - 1500^\circ\text{C}$), AlO также имеет кубиче-

скую структуру ($a = 0,567$) и существует в интервале (1100-1500 °C). Список полиморфных модификаций Al_2O_3 приведен в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Полиморфные модификации Al_2O_3 [2]

Фаза	Сингония / Тип решетки	Пространств. группа	a , Å	b , Å	c , Å	V , Å
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	тригональная корунда	$R\bar{3}c$	4,75	–	12,99	254,8
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	кубическая шпинели	$Fd\bar{3}m$	7,95	–	–	502,5
$\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$	кубическая шпинели	$Fd\bar{3}m$	5,58	3,24	4,57	82,6
$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$	тетрагональная деформ. шпинели	–	7,94	–	23,50	1482,6
$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	Моноклинная деформ. шпинели	$C2/m$	11,24	5,72	11,74	734,4
$\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$	гексагональная –	–	5,56	–	13,44	359,4
$\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$	гексагональная $\varepsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$	–	9,71	–	17,80	1451,7

Наиболее изученной модификацией является $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунд), отличающийся высокой огнеупорной стойкостью. Чистый корунд $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($a = 4,784 \pm 0,004$ Å, $c = 12,957 \pm 0,001$ Å) образует бесцветные оптически одноосные отрицательные кристаллы, обладающие спайностью по плоскости морфологического ромбоэдра.

Кристаллографическая решетка корунда состоит из трехвалентных ионов алюминия и двухвалентных ионов кислорода, где в октаэдрических пустотах размещаются ионы Al^{3+} (занимают 2/3 части этих пустот) между плотно упакованными ионами кислорода, формируя в совокупности корундовый мотив. В трехмерной модели плотнейшей гексагональной упаковки октаэдрические пустоты в каждом слое лежат точно друг на друге, образуя гексагональную решетку.

Повторение расположения структурных единиц вдоль оси третьего порядка происходит через расстояние $c_0 = 12,97$ Å (период гексагональной решетки), что содержит соответственно шесть слоев ионов кислорода и шесть промежуточных слоев ионов алюминия. Идеальная плотная упаковка из жестких шаров имеет отношение векторов трансляции $c/d = 1,63$, в то время как у кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ оно

равно 1,58. Расстояние между слоями $d=2,16 \text{ \AA}$, расстояние между атомами кислорода – $1,92 \text{ \AA}$. В элементарной ячейке идеальной ромбоэдрической структуры ромбоэдрический угол равен $53^\circ 47'$, а у кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ он больше и равен $55^\circ 17'$. Расхождение вызвано, по-видимому, наличием электростатического взаимодействия (силы притяжения) между катионами и анионами, что приводит к сближению слоев кислорода по сравнению с их расположением в идеальной плотнейшей упаковке. Координационное число z для ионов алюминия равно 6.

Кристаллическая решетка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ обладает значительной устойчивостью и прочностью из-за группы симметрии $Fd\bar{3}m$ и плотности гексагональной упаковки ионов, поэтому рекристаллизация корунда требует весьма высоких температур (порядка $1800\text{-}1900^\circ\text{C}$). При рекристаллизации в твердой фазе для развития обменных процессов или самодиффузии необходимо преодолеть значительный энергетический барьер [3].

Кристаллы корунда относятся к дитригонально-скалендрическому классу $\bar{3}m$ тригональной сингонии с элементами симметрии:

- а) одной осью шестого порядка $\bar{6}$, являющейся одновременно тройной инверсионной осью $\bar{3}$, перпендикулярными к ней тремя осями второго порядка 2;
- б) тремя плоскостями симметрии m , перпендикулярными к ней тремя осями второго порядка;
- с) центром симметрии $\bar{1}$ [4].

По данным исследований [4, 5-8] в огранке природных кристаллов корунда обычно присутствуют следующие грани: $c\{0001\}$, $a\{11\bar{2}1\}$, $r\{10\bar{1}1\}$, $n\{22\bar{3}3\}$, $m\{10\bar{1}0\}$, $S\{02\bar{2}1\}$, $R\{01\bar{1}1\}$, $p\{11\bar{2}3\}$ и др.

Морфологические исследования корунда [6] позволили установить, что его элементарная ячейка имеет угол $d = 85^\circ 42'$ и отношение осей гексагональной ячейки $a/c = 1:1,3652$. При изучении структуры корунда рентгенодифракционным методом [5] было обнаружено, что морфологическая элементарная ячейка по оси

c в два раза меньше структурной. Данные для структурной ячейки следующие: для ромбоэдрической $a = 5,12 \text{ \AA}$, $d = 55^\circ 17'$; для гексагональной $a = 4,75 \text{ \AA}$; $c = 12,97 \text{ \AA}$; $c/a = 2,73$.

При наличии свободного кислорода с парциальным давлением, близким к атмосферному, оксид алюминия можно считать стехиометрическим соединением. Тепловое расширение корунда обладает небольшой анизотропией [9, 10]. Плотность $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 4 г/см^3 , температура плавления корунда (по имеющимся данным) находится в интервале $2015 - 2050^\circ\text{C}$. Теплота образования, характеризующая химическую устойчивость вещества, равна $400,2 \pm 0,3 \text{ ккал/моль}$.

При температуре, близкой к точке плавления, расплавленный оксид алюминия обладает плотностью $2,54 \pm 0,04 \text{ г/см}^3$, что соответствует увеличению его объема при плавлении приблизительно на 33 %. Сжимаемость корунда $\Delta V/V_0$ была определена [11] и оказалась равной около $0,34 \cdot 10^{-6}$ для давлений порядка 2 кбар (для шпинели MgAl_2O_4 она была $0,39 \cdot 10^{-6}$ и для рубина $0,46 \cdot 10^{-6}$). Очень высокая парциальная плотность кислорода в корунде делает маловероятным его превращение в другую модификацию даже при очень высоких давлениях, что и подтверждается экспериментально. Твердость корунда по минералогической шкале Мооса равна 9 и твердость по Виккерсу – 21 ГПа.

Диэлектрические свойства $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ определяются количеством и природой примесей, специально вводимыми добавками, типом кристаллической структуры, фазовым составом. Корунд при комнатной температуре имеет удельное электро-сопротивление $1 \cdot 10^{18} \text{ Ом/см}$, которое, как и у других керамических материалов, понижается с увеличением температуры. Диэлектрическая проницаемость ϵ в среднем равна 11,3-11,5. Пробивная напряженность электрического поля корундовых материалов при нормальных условиях колеблется в пределах 45-60 кВ/мм.

Оксид алюминия в форме $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ устойчив при нагревании вплоть до температуры плавления и модифицированных превращений не имеет [1, 12].

Многочисленные исследования свойств и строения полиморфных модификаций оксида алюминия, играющего важную роль во многих отраслях промышленности, не привели к единому взгляду не только на свойства его модификаций,

но и на их число. По-видимому, это связано со сложным характером явлений, происходящих при процессах термического разложения, в которых существенную роль играют природа исходных соединений и режим их термической обработки. Анализ литературных источников [1, 2, 4, 8-19] по теме исследования структур и свойств полиморфных модификаций Al_2O_3 показывает, что их микроструктуры и физико-механические свойства сильно зависят от чистоты исходных материалов, способов получения, а также наличия и состава добавок и примесей.

Не существует также определенной согласованной точки зрения на ход термических превращений оксида алюминия, полученного из гидратных форм, недостаточно изучен ход термических превращений в условиях воздействия внешним магнитным полем.

В большинстве работ [13-15] в качестве исходных соединений для исследований выбирались различные гидроксиды алюминия (гидраргиллит, байерит, бемит, диаспор). Изучению процессов термического разложения других соединений алюминия уделялось недостаточное внимание [16, 17], однако проведение таких исследований, помимо своей практической ценности (выращивание качественных монокристаллов, направленная модификация кристаллических структур, катализ, хроматография, и т. д.), представляет и теоретический интерес. Управление параметрами кристаллической структуры Al_2O_3 , направленное формирование структурно-фазовых состояний в условиях воздействия постоянным магнитным полем и использование оптимальных режимов спекания, позволит сформировать комплекс заданных физико-механических свойств нанокристаллической системы, получить упорядоченные формы микроструктур (для одних фаз будут создаваться благоприятные условия для формирования, а другие подавляться).

На основе анализа и обобщения многочисленных исследований по полиморфным превращениям Al_2O_3 [1, 5, 18], фазовые превращения, протекающие при термообработке можно представить в виде схемы (рис. 1.2), откуда видно, что образование полиморфных модификаций и ход термических превращений существенным образом зависит от режима тепловой обработки и структурных особенностей исходных химических соединений.

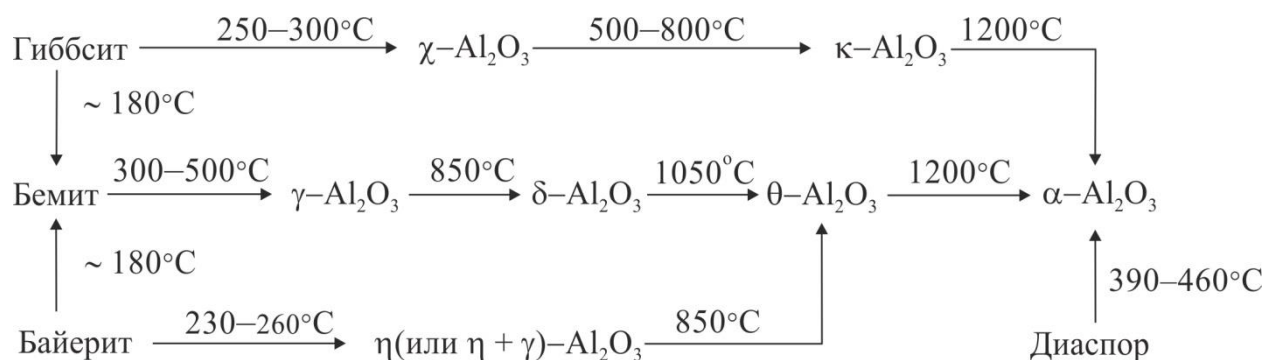


Рисунок 1.2 – Последовательность фазовых превращений при термообработке прекурсоров α - Al_2O_3

Известно, что при температурах $\sim 1000^\circ\text{C}$ наблюдается переход метастабильных модификаций оксида алюминия в α - Al_2O_3 [16, 18]. Сущность этого процесса состоит в изменении координационного числа алюминия по кислороду, вследствие превращения сопряженной системы, содержащей тетраэдры AlO_4 и октаэдры AlO_6 и стабилизированной протонами в чисто октаэдрическую систему AlO_6 . Этот переход сопровождается значительным увеличением степени ионности связи алюминий-кислород (примерно от 0,5 для γ - Al_2O_3 до 0,63 для α - Al_2O_3).

В настоящее время известны следующие безводные формы оксида алюминия: α -, β - и модификации γ -, χ -, ε -, δ -, θ -, ρ -, κ -, η - Al_2O_3 . Корунд (α -модификация) наиболее исследован и может быть получен прокаливанием гидратов или солей алюминия в области температур (850-1300 $^\circ\text{C}$).

Под термином “ β -глинозем” объединяется целый класс соединений оксида алюминия, содержащих незначительное количество оснований ($\text{MeO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{MeO} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$, где $\text{MeO} = \text{Na}_2\text{O}$, K_2O , CaO , BaO , SrO) [19]. В лабораторных условиях β -глинозем может быть получен, как из высокоглиноземных расплавов, содержащих соответствующие оксиды, так и методом катионного обмена – обработкой при высоких температурах какой-либо из форм β -глинозема расплавленными солями некоторых металлов [2, 4, 19].

Различные полиморфные модификации гидратированного оксида алюминия имеют различную симметрию окружения Al^{3+} , который занимает октаэдрические и тетраэдрические пустоты. Соотношение этих пустот для разных модификаций

может существенно различаться. Кристаллографические структуры промежуточных оксидов алюминия характеризуются структурным типом шпинели с различным уровнем деформации. По-видимому, анионы H^+ расположены не в тетраэдрических пустотах, а на поверхности в виде OH^- групп. Каждый из 8 ионов O^{2-} находится на поверхности в виде OH^- , а это значит, что кристаллиты имеют небольшие размеры и большая часть OH^- групп расположена на поверхности. Эти положения согласуются с наблюдениями, из которых видно, что площади поверхностей γ - и η - Al_2O_3 высоки ($250 \text{ м}^2/\text{г}$), и эти структуры содержат относительно большое количество “связной воды”.

Для γ -оксида алюминия известны 4 модификации: γ - Al_2O_3 – явнокристаллический (плотный), γ' - Al_2O_3 [20]; γ - Al_2O_3 – мелкодисперсный, кубический (η -алюминий); γ_n - Al_2O_3 (некубический) [21]. Известно, что γ -глинозем кристаллизуется в структуре шпинели дефектного типа и дает четкую дифракционную картину с резкими линиями. Параметр его элементарной ячейки равен $7,9 \text{ \AA}$ [22] с плотность $D = 3,6$. При температуре, превышающей 1600°C , γ -глинозем переходит в α - Al_2O_3 .

γ' -модификация, полученная на электродах при электролизе алюминия [20], отличается от явнокристаллического глинозема вдвое меньшим ребром элементарной ячейки ($3,95 \text{ \AA}$).

Мелкодисперсная форма γ - Al_2O_3 , образуется прокаливанием гидратных форм оксида или его солей в области температур 600 - 950°C [23] и имеет кубическую кристаллографическую структуру (расположение соответствует шпинели дефектного типа). Параметры элементарной ячейки для этой формы колеблются от $7,13$ до $8,06 \text{ \AA}$.

Образование некубической γ_n - Al_2O_3 формы зависит от приготовления моногидрата, получен ли он осаждением или дегидратацией гидраргиллита [24, 25]; значение плотности в среднем находится в диапазоне $3,29$ - $3,42 \text{ г/см}^3$.

Довольно близкую к структуре γ_n - модификации имеет χ - модификация Al_2O_3 . Модификация κ - Al_2O_3 наблюдалась в последовательных термических пре-

вращениях гидраргиллита из $\gamma_n\text{-Al}_2\text{O}_3$ формы в области температур 1000-1050 °С. При термическом разложении гиббсита и температурах более 920 °С образуются модификации χ - и $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$, которые имеют гексагональную укладку атомов кислорода.

При дальнейшем нагревании $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ наблюдается переход в тетрагональную структуру (δ -форма), а затем в моноклинную θ -форму, которая основана на кубической укладке атомов кислорода. Формы γ - и $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ могут быть первичными формами кристаллизации Al_2O_3 из расплава.

Модификации χ -, ε -, δ -, θ -, ρ -, κ -, $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, называемые переходными [26], имеют большое значение при исследовании превращений различных форм гидроксида алюминия, при этом отмечается, что свойства переходных модификаций изучены достаточно слабо. Относительно условий образования их из гидратных форм оксида алюминия существует несколько точек зрения [21, 24, 26, 27].

Диоксид циркония ZrO_2

Система Zr-O активно исследовалась в 50-х и 60-х годах двадцатого века [28-34]. Температура плавления ZrO_2 – $T=2687$ °С. Диоксид циркония ZrO_2 встречается в природе в виде минерала бадделеита и представляет собой тугоплавкое соединение с преимущественно ионным типом межатомной связи. ZrO_2 существует в трех основных модификациях: низкотемпературная моноклинная модификация, имеющая искаженную структуру флюорита; тетрагональная и кубическая (табл.1.2, табл.1.3.). Как видно из диаграммы (рис. 1.3), в системе Zr-O имеется несколько фаз: α - и β -твердые растворы кислорода и циркония, имеющие широкую область гомогенности.

Диоксид циркония существует в тетрагональной модификации $t\text{-ZrO}_2$ при $t > 970$ °С и до температуры мартенситного превращения T_{ms} , а при более низких температурах симметрия ZrO_2 переходит в моноклинную $m\text{-ZrO}_2$. Скорость превращения ZrO_2 сравнительно высокая и зависит от чистоты диоксида циркония.

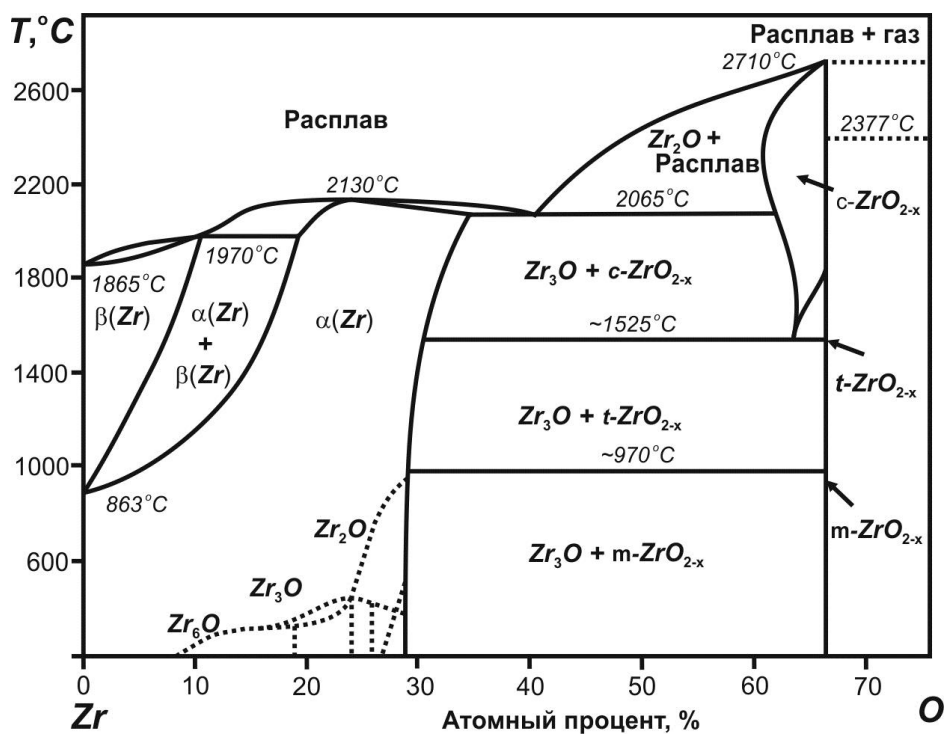


Рисунок 1.3 – Диаграмма состояния системы Zr–O [25, 32]

Таблица 1.2 – Кристаллическая структура Zr–O [32,34]

№	Фаза	Ат.% O	Кристаллографическая группа	Сингония / Тип решетки	Ссылка
1.	α Zr	0–35,0	$P6_1 / mmc$	гексагональная	[25, 32]
2.	β Zr	0–10,5	$Im3m$	кубическая	[25, 32]
3.	c -ZrO _{2-x}	61,0–66,6	$Fm3m$	кубическая / деформ. CaF ₂	[25, 34]
4.	t -ZrO _{2-x}	66,5–66,6	$P4_1 / nmc$	тетрагональная / деформ. CaF ₂	[25]
5.	m -ZrO _{2-x}	66,6	$P2_1 / c$	моноклинная / деформ. CaF ₂	[25]

Структура m -ZrO₂, как установлено в [28, 29], представляет собой деформированную структуру флюорита, координационное число z атомов циркония в которой равно 7. Расстояния между центрами атомов циркония и кислорода следующие: 2,057; 2,163; 2,051; 2,189; 2,220; 2,151 и 2,285 Å, таким образом, из атомов кислорода образуется неправильный полиэдр.

Таблица 1.3 – Параметры кристаллической решетки Zr–O [32,34]

№	Фаза	Ат.% O	Параметры решетки, Å			V_0 , Å
			a	b	c	
1.	α Zr	0–35,0	3,23	–	5,14	–
2.	β Zr	0–10,5	3,61	–	–	47,3
3.	c -ZrO _{2-x}	61,0–66,6	5,09	–	–	145,2
4.	t -ZrO _{2-x}	66,5–66,6	3,58	–	5,18	132,6
5.	m -ZrO _{2-x}	66,6	5,17	5,23	5,34	140,2

Кристаллическая структура t -ZrO₂ также является деформированной структурой флюорита, но координационное число z атомов циркония в ней равно 8. Атомы кислорода находятся от атомов Zr на расстоянии 2,065 Å и 2,455 Å. Полиэдр из атомов кислорода по Белову состоит из двух неправильных тетраэдров, повернутых друг по отношению к другу на 90°.

Кубическая модификация c -ZrO₂ имеет структурный тип CaF₂ и эта форма сохраняется до плавления. Аморфная форма ZrO₂ построена из слоев атомов циркония и кислорода по типу CaF₂.

Полиморфное превращение $m - t$ характеризуется несовпадением температурных интервалов прямого и обратного перехода, что свидетельствует о наличии гистерезиса. Гистерезис объясняется наличием напряжений в структуре, которые возникают при объемных изменениях в полиморфных превращениях. Превращение $m - t$ осуществляется равномерно и при этом наблюдается переходное состояние, характеризующееся заметным усилением рентгеновских рефлексов от плоскости (111), которое объясняется смещением атомов циркония и сопровождается двойникованием. При обратном переходе $t - m$ аналогичного переходного состояния не наблюдалось. Ионность матрицы ZrO₂ при этом не меняется, а происходит изменение диэлектрического экранирования взаимодействующих ионов. Таким образом, со структурной точки зрения, превращение заключается в закономерной перестройке кристаллической решетки, в которой атомы смещаются относительно друг друга на расстояния, не превышающие межатомные, без обмена атомов

местами. Из-за объемных изменений в процессе двойникования наблюдается понижение упругой энергии системы и сжатие структуры на 3,25%.

При обратном превращении метастабильной модификации $t\text{-ZrO}_2$ в стабильную $m\text{-ZrO}_2$ преобразование осуществляется бездиффузионным способом, поскольку взаимодействующие микроструктуры обладают близкими размерами элементарных ячеек [30,31]. Такая форма преобразования обуславливает положительное превращение объемного дилатационного эффекта на 4% и соответственно параметра сдвиговой деформации на 10%.

При температуре выше 2200 °С для ZrO_2 происходит $t - c$ -превращение, при этом необходимо отметить, что наиболее полный переход осуществляется при температуре 2350 °С с высоким парциальным давлением кислорода. Обратимое $c-t$ -превращение происходит в интервалах температур 2258–2350 °С в зависимости от среды (вакуум, воздух, азот, водород), при этом наблюдается небольшой гистерезис (рис.1.3). Наличие небольшого гистерезиса позволяет предположить, что превращение осуществляется за счет небольшого перемещения атомов в решетке и не связано с существенной перестройкой структуры. Как энантиотропное превращение, оно осуществляется с поглощением тепла, составляющим 13 кДж/моль, и характеризуется сжатием структуры и увеличением плотности. На основании накопленных данных и из анализа литературных источников [35,36] по превращению полиморфных модификаций ZrO_2 построена фазовая диаграмма (рис.1.4) в $P-T$ -координатах.

Особенностью полиморфных превращений ZrO_2 является то, что наблюдается уплотнение структуры от низкотемпературной m -формы к высокотемпературной c -форме в ряду: $m \rightarrow t \rightarrow c$.

При структурно-фазовых превращениях ZrO_2 могут формироваться модификации, которые термодинамически должны появляться в совершенно других интервалах температур, так например, $t - \text{ZrO}_2$ может существовать ниже 700 °С, а кубическая форма ниже – 2000 °С.

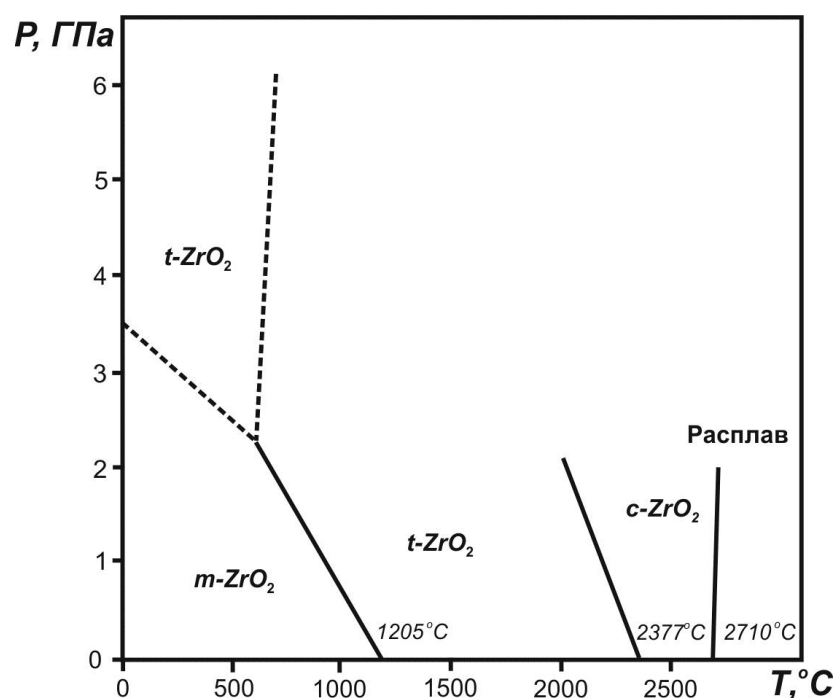


Рисунок 1.4 – Диаграмма P – T для ZrO_2

Метастабильные формы ZrO_2 обычно образуются при переходе аморфного диоксида циркония в кристаллическое состояние. Аморфный диоксид циркония может образовываться как промежуточная фаза при термодинамическом разложении солей циркония или гидроксида циркония. Причинами существования полиморфных модификаций в метастабильных состояниях ZrO_2 можно считать следующие: дефекты структуры, оказывающие стабилизирующее действие на полиморфные формы (высокотемпературные формы ZrO_2 стабилизируются анионными вакансиями, что сдвигает их область устойчивости в область низких температур); существование модификаций ZrO_2 вытекает из правила ступенчатых переходов Оствальда; примеси оказывают стабилизирующее действие на полиморфные модификации; влияние на запас энергии системы изменения поверхностной энергии дисперсных, поликристаллических систем. Во многом влияние этих факторов в конечном итоге определяют характер и значение внутренних напряжений в кристаллах. Необходимо отметить, что суммарное напряжение в кристалле может быть больше или эквивалентным тем, при котором в случае более низких температур становятся устойчивыми высокотемпературные модификации ZrO_2 .

Поскольку CaO , MgO , Y_2O_3 обладают значительной растворимостью в *c*- ZrO_2 , что позволяет им стабилизировать кубическую фазу относительно пре-

вращений в $t\text{-ZrO}_2$. За счет формирования ультрадисперсной структуры с размерами зерен 0,1-1,0 мкм, можно существенно снизить температуру T_{ms} – до комнатной и ниже. Стабилизированные материалы, состоящие из $t\text{-ZrO}_2$, имеют высокие прочностные характеристики. Используя добавки с разной концентрацией для частичной стабилизации диоксида циркония, применяя различные режимы термообработки, которые изменяют микроструктуру материалов, можно наблюдать широкий спектр его свойств.

Полностью стабилизированный $c\text{-ZrO}_2$ обладает низкой прочностью и вязкостью и практически не пригоден для применения в конструкционных целях.

Спеченные материалы из частично стабилизированного диоксида циркония имеют двухфазную структуру: матрицу из кубической фазы с повышенным содержанием легирующих добавок, в которой находятся дисперсные выделения тетрагональной фазы. В таблице 1.4 приведены свойства полностью/частично стабилизированного ZrO_2 [30].

Таблица 1.4 – Свойства полностью/частично стабилизированного ZrO_2

Свойства	Полностью стабилизированный ZrO_2	Частично стабилизированный ZrO_2
Предел прочности при изгибе, МПа	185	1020
Модуль упругости, ГПа	160	205
Критический коэффициент интенсивности напряжений, $\text{МПа}\cdot\text{м}^{0,5}$	1,1	8,4

К недостаткам частично стабилизированных циркониевых керамик относят: хрупкость (меньше единицы), а также низкотемпературную деградацию (прочность и стойкость на излом уменьшается при температурах около 250 °С, особенно в водной среде) [34].

1.2. Особенности нанокристаллических состояний оксидных систем

Физико-механические свойства высокодисперсных оксидных порошков, тугоплавких соединений металлов и др. характеризуются в той или иной мере

наличием в их частицах наноструктурных состояний, что подтверждается данными рентгеноструктурного анализа. Одной из актуальных задач современной керамической технологии является сохранение нанокристаллической структуры в консолидированном состоянии. В последнее время для решения этой задачи широкое развитие получило направление, связанное с изучением генезиса и эволюции различных уровней структуры (табл.1.5) исходных оксидных порошков под действием различных внешних физических полей и сред.

Таблица 1.5– Структурные уровни и детали кристаллических структур

№	Наименование	Размеры	Структурные элементы
I.Макро-уровень структуры			
1.	Макрокристаллический	$>1\text{ м}^{-2}$	Трещины, поры, зоны разрушения
II. Мезо-уровень структуры			
2.	Микрокристаллический	$1\text{ мкм} - 1\text{ м}^{-2}$	Зерна, морфология, фазы, агрегаты, кристаллические комплексы
3.	Ультрадисперсный	$250\text{ нм} - 1\text{ мкм}$	Морфология высокодисперсных фаз, структура субзерен, границы, блоки, частицы
4.	Субмикрокристаллический	$100\text{ нм} - 250\text{ нм}$	Дислокации, дефекты 2-D, 3-D, блочные структуры
III. Нано-уровень структуры			
5.	Нанокристаллический	$<100\text{ нм}$	Кристаллическая и межзёренная структура, точечные дефекты, наночастицы, кластеры

Формирование свойств твердого тела, а также значительные их изменения наблюдаются в нанометровом масштабе, поскольку длины, на которых проявляются основные физические взаимодействия (в электронной, фононной и магнетонной подсистемах) в веществе, варьируются в диапазоне 1–100 нм. Строительными блоками нанокристаллических оксидных материалов являются кристаллические частицы или зерна. Наноматериалы часто не обладают совершенной кристаллической структурой и в большинстве случаев являются термодинамически неравновесными системами. Далее будем рассматривать поликристалл как трехмерный наноматериал, в котором весь объем заполнен нанозернами. Свободная поверх-

ность при этом у нанозерен практически отсутствует, имеются только границы разделов (интерфейсы).

Ультрадисперсная среда представляет собой скопление агрегатов, каждый из которых может рассматриваться как пористая частица, имеющая кроме внешней геометрическую развитую внутреннюю поверхность [36]. Агломераты в порошке образуют иерархическую структуру из первичных и вторичных агломератов. Первичные агломераты, имеющие размеры 4,5-100 нм, формируются из первичных частиц порошка и объединены в более крупные образования (агломераты второго порядка) размером 1,6-2,5 мкм [12, 37, 38]. Агломераты можно разделять на «твердые» (частично спеченные) и мягкие (группы частиц, соединённых под действием сил Ван-дер-Ваальса) [32, 34]. Присутствие агломератов в синтезированном порошке приводит к формированию крайне неоднородной упаковки частиц в порошковых компактах, получаемых традиционными методами керамической технологии, что негативно сказывается на физико-механических характеристиках спеченного материала [41].

Известно [42], что все ультрадисперсные частицы Al_2O_3 и ZrO_2 являются многофазными. Поверхностные слои частиц обогащены высокотемпературными модификациями, имеющими сравнительно более высокую симметрию структур и величины объемов элементарных ячеек.

В работах [44,45] проанализировано влияние избыточной поверхностной свободной энергии на термодинамические условия фазовых равновесий. Доля поверхностных атомов в частицах ультрадисперсных порошков может достигать несколько десятков процентов, что оказывает существенное влияние на решётчатые и электронные свойства вещества. Из общих соображений, очевидно, что в ультрадисперсных порошках температуры фазовых переходов и границы областей существования фаз могут быть иными, чем в частицах других уровней (табл.1.5).

Физические и химические методы формирования нано-, микроструктур оксидных материалов

Основные методы формирования нано-, микроструктур оксидных материалов можно разделить на 3 основные группы: физические, механические, химиче-

ские (табл.1.6). Формирование порошков подразделяется на твердофазные, жидкофазные и газофазные способы с различным типом химической реакции:

- процессы образования твердых фаз с участием паровой фазы;
- взаимодействие в твердой фазе:
- процессы образования твердых фаз с участием жидких фаз [30].

Таблица 1.6 – Методы получения ультрадисперсных порошков тугоплавких оксидов

Метод	Соединение	Ссылки
Физические методы		
1. Испарение–конденсация:		
в инертном газе (вакууме),	Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , ZrO_2 , Y_2O_3 Fe_2O_3 , MnO_2 , I_2O_3	44,45
в реактивном газе	Al_2O_3 , ZrO_2 , Y_2O_3 , SiO_2 , Fe_3O_4 TiO_2 , ZnO_2 , B_2O_3 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3	45
Механические методы		
2. Высокоэнергетическое разрушение:		
размол,	Al_2O_3 , MgO , ZrO_2 , Y_2O_3	44
механосинтез	Al_2O_3 , MgO	49
Химические методы		
3. Синтез:		
плазмохимический,	Al_2O_3 , ZrO_2	42,50
лазерный,	Al_2O_3 , MgO	49
термический (СВС, золь-гель технология),	ZrO_2 , Al_2O_3 , MgO	53,52
электрохимический,	ZrO_2 , Al_2O_3	50
в растворах	ZrO_2 , Al_2O_3	45,50
4. Термическое разложение:		
конденсированные прекурсоры,	ZrO_2 , Y_2O_3 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , ThO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4	49
газообразные прекурсоры	ZrO_2 , TiO_2 , MgO , Cr_2O_3 , ThO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO	49,50

1.3. Влияние внешних физических полей и сред на структуру и свойства оксидов

На состояние и свойства твердых тел существенное влияние оказывают внешние: электрическое, магнитное и микроволновое поля, а также поле упругих напряжений, возникающее под влиянием объемных и поверхностных сил, приложенных к телу. Скорость проникновения в твердое тело внешних полей (электрических, магнитных, микроволновых, упругих) сравнительно велика и, как правило, можно считать, что изменения напряженности поля протекает безинерционно. Однако время установления нового состояния твердого тела после приложения поля почти во всех случаях может значительно отличаться для различных оксидных керамических материалов.

Влияние электромагнитных полей ВЧ и СВЧ на структурные свойства керамических материалов

Обработка традиционных корундовых материалов при спекании в электромагнитном поле ВЧ и СВЧ позволяет повысить прочностные характеристики за счет объемного разогрева поверхности частиц исходного порошка путем поглощения микроволновой энергии. Такой подход позволяет понизить вязкость системы, а также обеспечивает перекристаллизацию твердой фазы и формирование связей между исходными зернами по принципу контактного сваривания [54].

В настоящее время известны два способа преобразования веществом микроволнового поля в тепловую энергию [30, 55, 56]:

- 1) выделение Джоулевой теплоты при протекании в веществе наведенных токов;
- 2) диэлектрические потери при поляризации в микроволновом поле.

При наложении внешнего электромагнитного поля в диэлектрике происходит поляризация зарядов. Полную величину поляризации P можно представить как сумму:

$$P = \sum_{i=1}^4 P_i, \quad (1.1)$$

где: P_1 – электронная, P_2 – атомная, P_3 – дипольная и P_4 – поверхностная поляризации. Поляризация P определяет величины действительной ε' и мнимой ε'' частей составляющих диэлектрической проницаемости:

$$\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon'', \quad (1.2)$$

где ε – комплексная диэлектрическая проницаемость.

Таким образом, величина тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg}\delta$ может служить мерой способности вещества преобразовывать поглощенную при поляризации энергию электромагнитного поля в тепловую. Диэлектрические потери зависят от интенсивности и частоты электромагнитного поля, а также от температуры нагрева диэлектрика.

Особый интерес представляет взаимодействие микроволнового поля с оксидными материалами, обладающими ионной проводимостью. Поскольку ионы тяжелее электронов и значительно менее подвижны, то нагревание диэлектрика за счет протекания ионных токов играет существенную роль при микроволновой обработке оксидных материалов. При наложении электромагнитного поля низкой частоты происходит перемещение ионов по вакантным позициям, что приводит к возникновению объемного заряда в веществе. Воздействие полем с более высокой частотой приводит к возбуждению колебаний ионов решетки [56].

Плотные корундовые материалы (на основе глинозема с удельной поверхностью $11 \text{ м}^2/\text{г}$, средний размер частиц $d = 0,5 \text{ мкм}$) синтезировались в микроволновой печи (2,45 ГГц, 6кВт) при 1600°C в работе [54]. Получены материалы, имеющие плотность 99% от теоретической и микроструктура представлена закрытыми порами и кристаллами 5-50 мкм.

В работе [57] синтезировался материал из субмикронных порошков корунда ($d=0,3 \text{ мкм}$) при температурах 1300, 1500, 1700 °C. Исходная плотность составляла 55%, а плотность синтезированных материалов 75 %, 88 %, 96 % соответственно. Микроструктура образцов была представлена кристаллами $<5 \text{ мкм}$. Еще более высокие плотности керамических материалов 97-99,81% удалось достигнуть в работе [58], где обрабатывались образцы корундовых материалов с ультратонкой структурой: CR30, CR20, CR15 с добавкой 0,25 мас.% MgO при температурах 1500-1900 °C.

В работе [58] проводился обжиг электроплавленного корунда и корундового сферического заполнителя с добавками оксидов MgO , SiO_2 , ZrO_2 и TiO_2 (рис. 1.5).

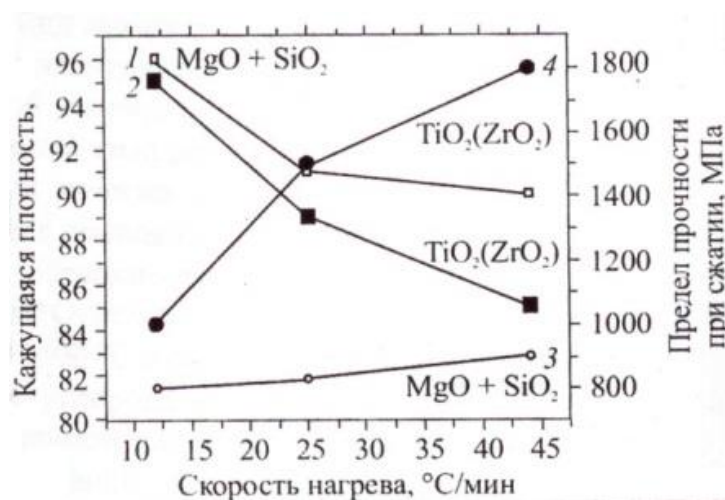


Рисунок 1.5 – Зависимость плотности и прочности синтезированных материалов от темпа нагрева в микроволновом поле 2,45 ГГц

Сравнительный анализ размеров кристаллов в центральной части и на периферии образцов показал, что рост кристаллов в центральной части происходит быстрее, что связано с микроволновым эффектом – объемным разогревом материалов, в результате которого возможен перегрев центральной части образца относительно его поверхности вследствие различия в условиях теплоотдачи.

Влияние электрического поля на структуру и свойства оксидных кристаллических материалов при термическом воздействии

Изучению влияния электрического поля (ЭП) на различные физико-химические свойства кристаллических оксидов уделяется большое внимание [59-61], так как этот метод управления свойствами кристаллов сравним по эффективности с методами введения примесей при кристаллизации.

Использование внешнего электрического поля, как способ воздействия на кристаллическую структуру, позволяет создавать условия объемной статической и динамической деформации кристаллической решетки. Такой способ можно эффективно использовать для управления структурно-фазовыми состояниями в оксидных материалах. Таким образом, исследование воздействия динамического и статического электрического полей на элементарную ячейку, на нано-, микро- и макроструктуру представляет, с одной стороны, крайне важную задачу для разви-

тия методов управления структурными, физико-химическими свойствами керамических материалов, а с другой стороны – самостоятельную область с массой фундаментальных и прикладных структурных задач по формированию керамических материалов с заданными свойствами.

Установлено, что электрическое поле оказывает существенное влияние на образование зародышей кристаллов и на кинетику кристаллизации. Несмотря на слабую изученность этого вопроса можно выделить три возможных пути влияния электрического поля на формирование кристаллов:

1. Изменение свойств воды (при выращивании кристаллов из водного раствора) под действием электрического поля.
2. Влияние ЭП на габитус и структуру формирующихся кристаллов.
3. Инициирование ЭП химической реакции между растворителем и растворенным веществом, что приводит к захвату растущими кристаллами различных примесей.

При наложении электрического поля на обрабатываемые кристаллы в предзародышевых группах атомов возникают различные виды поляризации: электронная, ионная и дипольно-ориентационная. Ориентация полярных молекул в поле не происходит мгновенно, что способствует формированию кристаллов с полярными частицами. В электрическом поле число центров кристаллизации вначале быстро растет, затем рост замедляется и, наконец, может полностью остановиться, достигая насыщения. Ориентирующее действие электрического поля часто влечет за собой структурные изменения растворителя, что осложняет понимание механизма влияния поля на процесс кристаллизации. Характер изменения скорости образования центров кристаллизации под действием поля зависит от температуры [62]. В литературе [62, 63] также отмечается, что постоянное и переменное электрические поля могут снижать температуру начала кристаллизации. Так, твердость кристаллов по Моссу значительно ниже у образцов, выращенных без поля, что связано с влиянием электрического поля на плотность дислокаций. Авторами [63-65] отмечается, что электрическое поле может влиять на кинетику кристаллизации большого класса оксидных материалов.

Если через электронные процессы осуществляется перераспределение химических связей, то через ионные процессы происходит перенос и перераспределение массы при термическом воздействии на твердое тело. Ионные процессы, лежащие в основе образования и роста зародышей новой фазы (ионные кристаллы), происходят гораздо медленнее, чем электронные, поэтому они часто являются лимитирующими при термообработке. Естественно, что электрическое поле, влияя на коэффициент диффузии и подвижность ионов, будет влиять и на кинетику изменения структурно-фазовых состояний при полиморфных превращениях в ионных кристаллах.

В работах [66,67] наблюдали эффект влияния постоянного электрического поля напряженностью 100 В/см на кинетику развития диффузионной пористости в щелочно-галогенидных кристаллах при температуре 650 °С. Электрическое поле, влияя на направленную диффузию заряженных вакансий, будет влиять и на процесс порообразования. Наряду с этим явлением постоянное электрическое поле может влиять на фазовый состав твердых растворов [68]. Величина этого эффекта зависит от напряженности поля и энергетического состояния образцов.

Не менее актуален в практическом отношении вопрос влияния электрического поля на процесс легирования. В работе [69] обнаружено, что скорость легирования кремния бором из газовой фазы зависит от электрического поля, причем электрическое поле при высокой температуре дополнительно ионизирует бор в зазоре между электродами и при положительном потенциале на электроде вызывает ускоренную диффузию бора в кремний. В работе [70] показано, что поле, ориентированное вдоль поверхности монокристалла NaCl, может изменить скорость самодиффузии ионов натрия и хлора. Поле, ориентированное перпендикулярно поверхности, может влиять на интенсивность перемещения ионов, диффундирующих по поверхности в объем кристалла.

Приложенное электрическое поле в работе [70] напряженностью 27-100 В/см увеличивало коэффициент диффузии ионов в направлении поля. Этот эффект объясняется увеличением вероятности диффузионных скачков ионов в электрическом поле.

Влиянию электрического поля на структурные изменения твердых веществ посвящены работы [71-73]. Установлено, что заряженные дислокации могут перемещаться на измеряемые расстояния, а значительная часть механического напряжения имеет электростатическую природу. Перемещение дислокаций под влиянием постоянного электрического поля напряженностью до 15 кВ/см приводит к уменьшению оптического пропускания NaCl света с длиной волны 220 нм [71]. Движение заряженных дислокаций в электрическом поле наблюдали [72] по движению фигур травления под микроскопом. Авторы [73-76] полагают, что электрическое поле снижает потенциальный барьер для термического освобождения дислокаций от центров закрепления.

Влияние слабых магнитных полей $B < 3$ Тл на структуру и механические свойства алюмооксидных и оксид циркониевых керамических материалов

Влияние магнитного поля можно описать на основе четырех основных эффектов, посредством которых можно обнаружить это поле:

- 1) постоянное однородное магнитное поле заставляет поворачиваться магнитный диполь; говорят, что на диполь действует вращающий момент;
- 2) однородное постоянное магнитное поле искривляет траекторию движения электрического заряда;
- 3) если поле неоднородно, т. е. каким-то образом меняется в пространстве, то оно заставляет магнитный диполь двигаться;
- 4) если поле непостоянно во времени, то оно заставляет двигаться электрический заряд.

Согласно современным представлениям физики конденсированного состояния – магнитные поля являются дипольными по своей природе [61,76]. Их можно приписать электрическим зарядам, движущимся по окружности. Теоретически в природе должны существовать отдельные магнитные полюсы – монополи, но экспериментально они еще не обнаружены. Ток атомного диполя обусловлен спиновым и орбитальным вращением заряженных частиц (протонов или электро-

нов), а так как вращающиеся заряженные частицы обладают массой и, следовательно, моментом количества движения, то атомный диполь ведет себя во внешних полях как гироскоп. Он не устанавливается строго параллельно приложенному магнитному полю, а прецессирует или поворачивается вокруг силовой линии поля с характеристической частотой. Синхронная прецессия большого числа атомных диполей в твердом теле проявляется в виде макроскопического эффекта, известного как «магнитный резонанс».

Эффект состоит в том, что тело поглощает электромагнитные волны на так называемой «резонансной частоте», пропорциональной напряженности приложенного магнитного поля. В полях, получаемых на обычных лабораторных магнитах, резонансная частота лежит в микроволновой области электромагнитного спектра; более сильные поля могут поднять её до инфракрасной области. В кристаллических телах резонансная частота зависит от сложного взаимодействия атомных диполей. Большая часть наших знаний об атомных диполях и их взаимодействиях получена благодаря явлению магнитного резонанса. Другое важное применение магнитного поля основано на его способности выстраивать параллельно атомные диполи, что позволяет получать очень низкие температуры с помощью адиабатического или теплоизолированного размагничивания.

В процессе адиабатического размагничивания отчетливо проявляются определенные законы статистической физики, согласно которым случайность проявляет себя даже ценой энергии, и для установления порядка в системе требуется затрата энергии. Способность магнитного поля создавать порядок в системе является одним из полезнейших его свойств. Второй эффект, с помощью которого проявляется действие магнитного поля, а именно, искривление траектории движущегося электрического заряда, замечателен тем, что сила, с которой магнитное поле действует на заряд, направлена всегда под прямым углом к направлению его движения. Именно это свойство магнитного поля позволяет управлять заряженными частицами.

Магнитное поле может также управлять заряженными частицами, движущимися хаотически внутри проводника. Под действием приложенного магнитно-

го поля частицы, продолжая двигаться поступательно в разных направлениях с разными скоростями, будут также вращаться по круговым орбитам как в циклотроне. Частота вращения зависит от отношения заряда к массе, поэтому, если это отношение одинаково для всех частиц, то частота вращения у них будет одинакова и, только более быстрые частицы будут вращаться по широким орбитам, а менее быстрые – по орбитам меньшего радиуса. Таким образом, в случайном движении устанавливается некоторая гармония. Эта гармония (если только частицы сталкиваются друг с другом не настолько часто, чтобы разрушить ее) проявляется в виде макроскопического эффекта (так называемого «циклотронного резонанса»). Это явление можно обнаружить даже в немагнитных веществах, если только число носителей заряда в них не настолько велико и время свободного пробега этих носителей меньше их периода вращения. Для некоторых веществ, например, для полупроводников с большим количеством примесей, требуются сильные магнитные поля, чтобы соответствующие периоды вращения были малы по сравнению с временем свободного пробега, поэтому циклотронная частота у таких веществ очень высока.

Третий эффект магнитного поля, заключающийся в том, что на магнитный диполь в неоднородном поле действует сила, проявляется, например, в притяжении или отталкивании двух прямых магнитов или двух кусков магнитной руды. Именно благодаря этому эффекту человек впервые обратил внимание на явление магнетизма. Этот эффект используется в современных исследованиях главным образом для разделения ядер атомов или молекул, отличающихся друг от друга дипольным моментом. Когда пучок атомов проходит через неоднородное магнитное поле, атомы с большим магнитным моментом отклоняются больше, нежели атомы с меньшим моментом. В сущности, этому эффекту мы обязаны большим количеством информации об атомах и молекулах, благодаря ему было также открыто, что электрон вращается и что нейтрон, не имеющий никакого электрического заряда, тем не менее, обладает магнитным моментом.

Четвертый и последний эффект магнитного поля, заключающийся в том, что на стационарный электрический заряд в переменном во времени поле действует сила, есть просто явление электромагнитной индукции.

Достоверно установлено влияние малых магнитных полей $B < 3\text{Тл}$ на неупругие и пластичные свойства твердых тел (LiF , KCl , KBr , CsI , InSb , NaNO_3 , ZnS , $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ и др.) на различных масштабных уровнях и степени деформации (10^{-5} –1), особенно в связи с открытием магнитопластического эффекта (МПЭ) [77, 78]. В этом направлении обнаружены несколько сходных по своей физико-химической природе эффектов: фотопластический эффект [79,80], магнитопластический эффект в металлах и ионных кристаллах [77, 78, 81-85], электропластический эффект [86]. Получены строгие экспериментальные доказательства влияния спин-зависимых процессов на пластическую деформацию ионных кристаллов в магнитном поле [87,88]. Можно предполагать, что причиной движения дислокаций является действие внутренних механических напряжений кристаллического поля всегда присутствующих в кристаллах, а роль магнитного поля сводится к ослаблению взаимодействия дислокаций с препятствиями [89]. Были выявлены следующие изменения в ионных кристаллах под действием магнитного поля: скорость сверхпластического течения [90], ползучесть [91,92], предел текучести [93, 94], микротвёрдости [95, 81], кинетики электрической поляризации [96], внутреннего трения [97], что послужило обоснованием теоретических и экспериментальных положений при выборе магнитного поля и режимов термической обработки предлагаемой работы.

Особенности влияния постоянного симметричного магнитного поля на формирование кристаллической структуры оксидов

Вопрос о связи между симметрией кристаллов и их физическими свойствами периодически обсуждался рядом авторов [98-111]. Во всех таких исследованиях физические свойства материальной системы описываются тензорами, выражающими связь между двумя физическими величинами – воздействием и эффектом, которые также представляются тензорами соответствующего ранга и вида. Такое представление позволяет проводить широкую классификацию физических

свойств. Поскольку данная симметрия оказывает одинаковое влияние на физические свойства, представленные одним и тем же тензором, независимо от физической природы каждого из них, то использование внешних полей и сред с различной симметрией дает мощный инструмент для изучения её влияния на физические свойства кристаллов.

Гальваномагнитные или термомагнитные эффекты возникают при протекании в кристалле электрического тока или теплового потока при одновременном действии магнитного поля (электрического) или температурного полей. Феноменологическое описание эффектов в анизотропных средах дается набором совместных тензорных уравнений, которые выражают электрическое поле E и плотность теплового потока q как линейную функцию плотности электрического тока j и отрицательного градиента температуры G . Эти уравнения подобны уравнениям, определяющим термоэлектрические явления в анизотропных средах, тензорные коэффициенты которых теперь являются функциями магнитного поля H . Уравнения записываются в следующем виде, применяя обычное правило суммирования:

$$\left. \begin{aligned} E_i &= \rho_{ik} j_k + \alpha_{ik} G_k \\ q_i - \frac{\xi}{e} j_i &= -\beta_{ik} j_k + K_{ik} G_k \end{aligned} \right\} \quad (1.3)$$

где, ξ – химический потенциал электронов, e – заряд электрона. Применяя принцип Ознагера к уравнениям (1.3), можно получить следующие соотношения симметрии для тензорных коэффициентов (Ландау и Лифшиц, 1960).

$$\rho_{ik}(H) = \rho_{ki}(-H) \quad (1.4)$$

$$K_{ik}(H) = K_{ki}(-H) \quad (1.5)$$

$$\beta_{ik}(H) = \beta_{ki}(-H) \quad (1.6)$$

где, T – абсолютная температура, и все тензоры могут быть разложены в степенной ряд по степеням H , чтобы получить эффект различного порядка величины относительно H , следовательно, можно написать

$$\rho_{ik}(H) = \rho_{ik}^0 + \rho_{ikl} H_l + \rho_{iklm} H_l H_m + \rho_{iklmn} H_l H_m H_n + \rho_{iklmnp} H_l H_m H_n H_p + \dots \quad (1.7)$$

$$K_{ik}(H) = K_{ik}^0 + K_{ikl}H_l + K_{iklm}H_lH_m + K_{iklmn}H_lH_mH_n + K_{iklmnp}H_lH_mH_nH_p + \dots \quad (1.8)$$

$$\alpha_{ik}(H) = \alpha_{ik}^0 + \alpha_{ikl}H_l + \alpha_{iklm}H_lH_m + \alpha_{iklmn}H_lH_mH_n + \alpha_{iklmnp}H_lH_mH_nH_p + \dots \quad (1.9)$$

$$\beta_{ik}(H) = \beta_{ik}^0 + \beta_{ikl}H_l + \beta_{iklm}H_lH_m + \beta_{iklmn}H_lH_mH_n + \beta_{iklmnp}H_lH_mH_nH_p + \dots \quad (1.10)$$

Рассмотрение гальваномагнитных и термомагнитных эффектов обычно ограничивается разложением тензоров до членов четвертой степени относительно H . Коэффициент определенной степени относительно H в разложении тензора дает тот же порядок эффекта магнитного поля на физическое свойство, выражаемое этим тензором (табл.1.7). Например, первый член ρ_{ik}^0 в разложении $\rho_{ik}(H)$ по степеням H не зависит от H и представляет собой удельное электрическое сопротивление в отсутствии H . Коэффициент ρ_{ikl} во втором члене дает эффект первого порядка влияния H на удельное электрическое сопротивление. Тензор ρ_{ikl} представляет собой физическое свойство, которое выражается взаимосвязью магнитного поля в первой степени и удельного электрического сопротивления (табл.1.7).

Таблица 1.7 – Основные тензорные коэффициенты главного разложения

Тип эффектов	Гальваномагнитные эффекты		Термомагнитные эффекты	
Составной тензор	$\rho_{ik}(H)$	$\beta_{ik}(H)$	$K_{ik}(H)$	$\alpha_{ik}(H)$
Компонент нулевого порядка	Удельное электрическое сопротивление ρ_{ik}^0	Без наименования β_{ik}^0	Теплопроводность K_{ik}^0	Термоэлектрическая мощность α_{ik}^0
Компонент первого порядка	Эффект Холла ρ_{ikl}	Эффект Эттингсгаузена β_{ikl}	Эффект Людека-Риди K_{ikl}	Эффект Нернста α_{ikl}
Компонент второго порядка	Магнитосопротивление ρ_{iklm}	Без наименования β_{iklm}	Магнитотермическая проводимость K_{iklm}	Магнитотермоэлектрическая мощность α_{iklm}
Компонент третьего порядка	Эффект Холла второго порядка ρ_{iklmn}	Эффект Эттингсгаузена второго порядка β_{iklmn}	Эффект Людека-Риди второго порядка K_{iklmn}	Эффект Нернста второго порядка α_{iklmn}
Компонент четвёртого порядка	Магнитосопротивление второго порядка ρ_{iklmnp}	Без наименования β_{iklmnp}	Магнитотермическая проводимость второго порядка K_{iklmnp}	Магнитотермоэлектрическая мощность второго порядка α_{iklmnp}

Особенности кристаллического поля оксидного керамического материала определяются устойчивостью соответствующих кристаллических веществ, входящих в его структуру и принадлежащих 10 самым распространённым федоровским группам [98]. Каждой кристаллической структуре соответствует потенциальное поле сил, в котором каждой точке соответствует, с одной стороны, некоторое значение вектора силы F , действующего в этой точке, с другой стороны – некоторое значение потенциальной энергии U . Сила, действующая в данной точке поля, равна градиенту потенциальной энергии, взятому с обратным знаком: $F = -grad U$.

Градиент поля в каждой точке является однозначно определенным вектором, который направлен по нормали к поверхности уровня в этой точке. Каждому потенциальному полю соответствует определенное векторное поле – поле градиента, группа симметрии которого, либо совпадает с кристаллографической группой рассматриваемой кристаллической структуры, либо содержит эту кристаллографическую группу как подгруппу (принцип Неймана).

В работах [113-116] рассмотрен геометрический подход к интерпретации кристаллографических групп с использованием наглядно-геометрического метода. В рассматриваемых условиях нового подхода установлена связь внутренней структуры и внешней формы микро- и макрокристаллов. Концепция работы основана на привлечении римановых пространств для моделирования физико-химических свойств и форм кристаллических структур на различных масштабных уровнях. Предложены критерии размеров оптимальных микроструктур на основе моделирования физико-химических свойств и форм микро- и макрокристаллов. Выполнено исследование новых типов структур микрокристаллов, имеющих конечные размеры и зональный характер структурной организации. Полученные результаты легли в основу расчётов конструирования и разработок опытных установок для организации воздействия симметричным постоянным магнитным полем на кристаллические материалы, рассматриваемые в данной работе.

1.4. Методы моделирования и модели микроструктур оксидных керамических материалов

Для исследования и изучения кластерных представлений кристаллических структур и внутрикластерной атомной подвижности применяют микроскопический и квантово-статический методы, а также методы, основанные на использовании термодинамических моделей и компьютерного моделирования движения: метод молекулярной динамики и метод Монте-Карло.

Использование наглядных двух – (2D) и трехмерных (3D) моделей кристаллических структур, полученных с помощью компьютерного моделирования, представляет большой интерес с точки зрения знания построения моделей кристаллических структур нанометрового размера и прогнозирования эволюции иерархических кластерных структур в системах при внешних воздействиях. При компьютерном моделировании электрохимических процессов, связанных с термообработкой, в кинетические схемы наряду с собственно химическими стадиями (топохимические превращения) включают также стадии образования и изменения кластерных систем, основанных на электростатическом взаимодействии ионов. Непременным условием возникновения локальных градиентов концентраций компонентов системы и анизотропного распределения плотности зарядов на ионах является использование нелинейных моделей организации вещества с привлечением модельных неевклидовых пространств, поэтому моделирование форм кристаллических структур осуществляется с учетом локальных, коллективных степеней свободы системы [113-116]. В основе компьютерного моделирования динамики изменения кластерных систем и процессов образования и преобразования кристаллических структур оксидов лежат модели решетчатого газа (модель Изинга), а также методы молекулярной динамики и Монте-Карло.

При использовании кинетической модели “жесткой” двумерной решетки Изинга для компьютерного описания формальной кинетики наращивания и растворения идеальных кристаллических решеток используют подход Гилмера [117, 118]. При этом используются следующие допущения:

- 1) атомы, удаляющиеся с поверхности, могут попадать только в многоцентровые устойчивые адсорбционные состояния;
- 2) соблюдается порядок заполнения модельных ячеек, согласно которому в каждой ячейке может находиться не более одного атома;
- 3) Ван-дер-ваальсово взаимодействие металл-металл ($M-M$) и металл-кислород ($M-O$) аппроксимируется парным потенциалом Ми типа

$$U(r) = \frac{A}{r^n} - \frac{B}{r^m}, \quad (1.11)$$

где A и B -константы, характеризующие силы притяжения и отталкивания соответственно, r -расстояние между частицами, $n > m > 0$.

Рассмотрим основные методы и методики, используемые в настоящее время для нужд компьютерного моделирования кристаллических структур оксидов.

Метод Монте-Карло

Метод Монте-Карло (МК), основанный на статистической выборке конфигурационных средних, в варианте канонического распределения использует комплексный расчет средних величин $\overline{M}$ по формуле:

$$\overline{M} = \frac{\sum_i M_i e^{-\left(\frac{E_i}{kT}\right)}}{\sum_j e^{-\left(\frac{E_j}{kT}\right)}} = \sum_i M_i P_i \quad (1.12)$$

где: M_i – одна из физических характеристик i -й конфигурации, E_i – ее энергия, P_i – вероятность возникновения i -ой конфигурации.

$$P_i = \frac{e^{-\left(\frac{E_i}{kT}\right)}}{\sum_j e^{-\left(\frac{E_j}{kT}\right)}} \quad (1.13)$$

Метод МК является методом численного эксперимента и обладает свойством универсальности, что обеспечивает высокую достоверность результатов. Технику МК можно применять для 2D-модели Изинга, для которой могут быть получены точные решения по устройству мезоскопических кластеров оксидов и

гидроксидов различной природы. С использованием расчетов методом МК были получены сведения о пространственной упорядоченности во взаимном расположении ионов в конденсированном состоянии, форма электростатических полей, энергия взаимодействия ионов [118-121]. Вычисления в независимых выборках позволяют оценивать непрерывные термодинамические функции. Анализ конфигураций с использованием метода МК, с точки зрения ориентационной симметрии расположения соседних ионов, дает наглядную дискретную картину модельных структур. Он позволяет рассматривать физические обоснования проявлений тех или иных ориентационных структур [121]. В результате удастся выделить существенные отношения или связи между структурными элементами в каждой из рассматриваемых систем и описать их.

Таким образом, используя метод МК для моделирования кристаллических структур оксидов, можно:

- 1) рассчитать функции радиального распределения геометрических центров кристаллической структуры;
- 2) определить основные полиэдры, характеризующие виды взаимной ассоциации ионов;
- 3) выделить низкоэнергетические кластеры.

Метод молекулярной динамики

Метод молекулярной динамики (МД) менее распространен по сравнению с методом МК, причем оба метода дают частичную информацию о кристаллической структуре. Основу техники метода МД составляют расчеты траекторий для отдельных частиц (атомов, ионов) на поверхности и в объеме кристалла, а также для группы взаимодействующих атомов [122]. Расчет новых позиций, которые занимают передвигающиеся частицы кристалла, ведется с помощью классических уравнений движения. Используются парные потенциалы для плотноупакованных структур в евклидовом пространстве. С использованием метода МД появляется возможность определять наиболее вероятную позицию частиц в кристаллической структуре, конфигурация которой отвечает минимуму потенциальной энергии.

Необходимость оперирования с кластерами нанометрового размера приводит к выбору в пользу одного из квантово-химических или полуэмпирических методов. В последние годы наметился существенный прогресс в этой области, как благодаря работам школы Дьюрара [123], так и благодаря разработке новых методов расчета с использованием новых модельных пространств [113, 116, 124, 125]. Полуэмпирические методы (Хюккеля, ППДП/2, метод двукратных молекул и др.) позволяют с удовлетворительной точностью получать информацию о детальной кристаллической структуре и природе сил связывания, а также определить равновесные геометрические параметры конфигураций кристаллических структур.

К числу современных программных разработок, обеспечивающих расчет моделей, следует отнести авторские комплексы программ по вычислительной химии Заеца, основанные на методах MNDO, MNDO/H, AMI (sp-базис), комплекс программ CLASTER-Z1/Z2, NDPO (*spd* – базис), систему “Поликристалл”. Последняя позволяет рассчитывать теоретическую рентгенограмму, определять и уточнять параметры электронной ячейки, проводить уточнение модели структуры кристалла, рассчитывать межатомные расстояния. Эти комплексы реализованы в форме, которая обеспечивает высокую точность расчета многоатомных систем при сравнительно небольших затратах вычислительного времени. Они позволили осуществить расчеты многоатомных кластеров нанометрового размера таких систем как: оксид алюминия, различные модификации кремнезема, флюорит [126]. В приведенных выше программных подходах рассмотрение атомных смещений в случае кластеров упорядочения, которые образуются при различных полиморфных модификациях, фазовых переходах, производится в прямом пространстве конфигураций.

1.5. Постановка цели и задач работы

Поиск приемов для активации спекания и улучшения свойств оксидной керамики диктует применение новых средств и подходов, основанных на новых физических принципах с привлечением обработки и предобработки в различных внешних физических полях (микроволновое, ультразвук, электрическое и магнит-

ное), а также проведение детального исследования фундаментальных закономерностей формирования физико-механических характеристик и разработки моделей кристаллических структур оксидов на различных мезо- и макромасштабных уровнях.

Развитие теории строения оксидных систем опирается на фундаментальные исследования их структуры, межмолекулярных взаимодействий, динамических процессов, протекающих в материале при тепловом движении вещества. Исследования на основе различных методов моделирования структурных параметров материалов требует разработки теоретических подходов, позволяющих с единой точки зрения описывать, анализировать и прогнозировать комплекс физико-химических, механических свойств алюмооксидной и циркониевой керамик в широких интервалах их составов, включая различные модификации. Становится все более осознанной роль надмолекулярной организации вещества в формировании базовых представлений о структурных изменениях оксидных материалов при различных способах обработки в различных внешних полях [25, 117, 118, 127].

В результате проведенного анализа литературных источников была поставлена цель работы, которая заключалась в определении закономерностей формирования структуры кристаллических фаз в оксидах алюминия и циркония в постоянном магнитном поле при спекании компактированных порошков.

Для достижения указанной цели решались следующие задачи:

1. Разработка феноменологической модели формирования структуры реальных кристаллов оксидов алюминия и циркония на основе кристаллогеометрического подхода к решётчатым структурам.

2. Разработка алгоритма и компьютерной программы для моделирования микроструктур Al_2O_3 и ZrO_2 , а также выбора эффективных методик и режимов терромагнитного спекания оксидных материалов с целью улучшения их структурных характеристик (управление их структурно-фазовым состоянием).

3. Построение физической модели процессов, протекающих в оксидных компактированных порошках при спекании 1200-1400 °С в постоянном магнитном поле.

4. Экспериментальные исследования термомагнитного эффекта воздействия внешнего постоянного магнитного поля на процессы преобразования кристаллических фаз и структурной релаксации, а также выявление особенностей процессов фазо- и структурообразования, протекающих при формировании микроструктур.

5. Разработка технологических основ спекания пористых компактированных порошков на основе оксидов (Al_2O_3 , ZrO_2) в постоянном магнитном поле.

Направленное воздействие постоянным магнитным полем с заданной симметрией на процессы организации ультрадисперсных систем Al_2O_3 и ZrO_2 и использование оптимальных режимов спекания, позволит сформировать комплекс заданных физико-механических свойств микрокристаллической системы, упорядоченные формы микроструктур (для одних фаз будут создаваться благоприятные условия для формирования, а другие подавляться).

Управление направленными изменениями структурно-фазовых состояний дисперсных нано-, микроструктур при температурах 1200-1400 °С, позволяет осуществить диффузионное выравнивание концентраций дефектов в объеме материала, перераспределение примесных комплексов и предложить физические методы для технологии спекания оксидных материалов в симметричном постоянном магнитном поле.

ГЛАВА 2. ХАРАКТЕРИСТИКА ИСХОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ. МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ И МОДЕЛИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

2.1 Характеристика исходных материалов

В качестве материалов для исследований использовались образцы, полученные из компактированных порошков Al_2O_3 , ZrO_2 и синтезированные методом плазмохимии, а также высокоглиноземистая керамика марки ВК-95. Из каждого типа порошка формировалась группа образцов. Исследования проводились на трех группах образцов, где количество образцов в каждой группе равно $n=20$.

2.1.1 Характеристики исходных порошков Al_2O_3 и ZrO_2

Результаты рентгеноструктурных исследований исходного плазмохимического порошка Al_2O_3 представлены на рисунке 2.1.

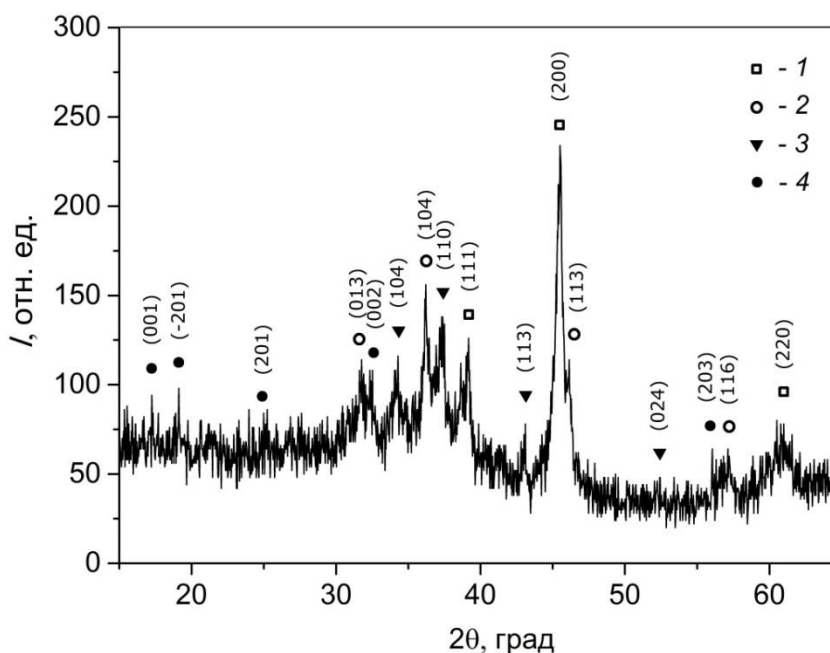


Рисунок 2.1 – Рентгеновская дифрактограмма исходного плазмохимического порошка Al_2O_3 : 1 – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 2 – $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$, 3 – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 4 – $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$

Кристаллиты порошка Al_2O_3 , имеющие ромбоэдрическую симметрию с пространственной группой $F_m = R\bar{3}c$ (167), были представлены рефлексами (104), (113), (116). На дифрактограмме (рис.2.1) наблюдается кубическая фаза Al с про-

странственной группой симметрии $F_m = Fm\bar{3}m$ (225). Качественный фазовый анализ образцов Al_2O_3 на основе имеющихся эталонных структур Al_2O_3 показал, что исследуемые образцы представляют собой сложную смесь различных кристаллических полиморфных модификаций Al_2O_3 , вклады которых в интегральную интенсивность оказались невысокими (табл. 2.1).

Таблица 2.1 – Фазовый состав и параметры кристаллической решётки фаз исходного порошка Al_2O_3

Фазовый состав материала	Содержание фаз, масс %	Параметр a , Å	Параметр b , Å	Параметр, c , Å	Кристаллографическая группа	Объем ячейки V , Å ³	Рент. плотн. ρ , г/см ³
Кристаллическое состояние (69 %)							
$\kappa-Al_2O_3$	8	4,74	8,39	9,03	$Pc21n$	359,30	3,76
$\alpha-Al_2O_3$	21	4,87	–	13,05	$R\bar{3}c$	268,12	3,79
$\theta-Al_2O_3$	40	11,95	2,80	5,53	$C2/m$	179,14	3,77
Аморфное состояние							
31 %							

Микроструктура порошка характеризуется изометричными формами размером менее 1 мкм (рис.2.2а). Частицы имеют нечетко выраженные границы (рис.2.2б), текстура их микрозернистая, неравномернозернистая, и которые морфологически представляют собой плоскопризматические (чешуйчатые), удлиненнопризматические, изометричные сферообразные формы.

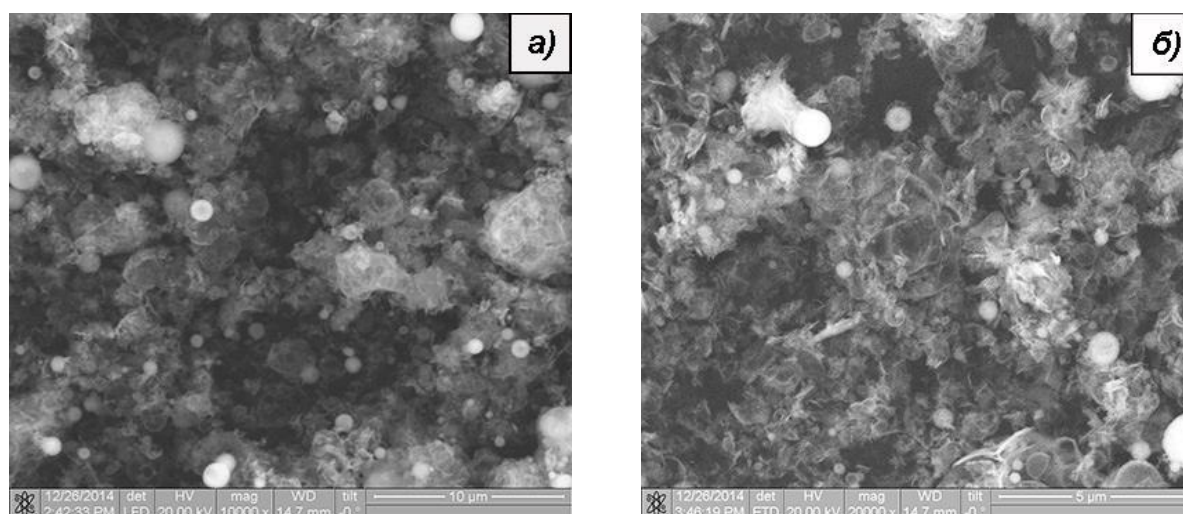


Рисунок 2.2 – Микрофотографии частиц ультрадисперсного порошка Al_2O_3 с различным разрешением: а) – 10 мкм (LFD), б) – 5 мкм (ETD)

Частицы, не имеющие регулярной формы, образовывали многочисленные агрегаты, в то время как сферические частицы и сфероиды оставались преимущественно обособленными. Наличие сферических форм говорит о плазмохимическом происхождении порошка (рис.2.2). По данным рентгенофазового анализа определены процентные доли фазовых состояний порошка: кристаллическая фаза – $68,61 \pm 10\%$, аморфная фаза – $31,79 \pm 10\%$.

При классификации размеров частиц были выделены три группы: первая – содержала частицы 200-600 нм, вторая – 600-900 нм, и третья – 100-200 нм и 900-1000 нм (рис.2.3). Средний размер частиц составил 535,3 нм и оказался в границах первой группы. В третьей группе содержалось небольшое количество частиц, которые по форме были представлены кристаллографически неоформленными, почти изометричными зернами.

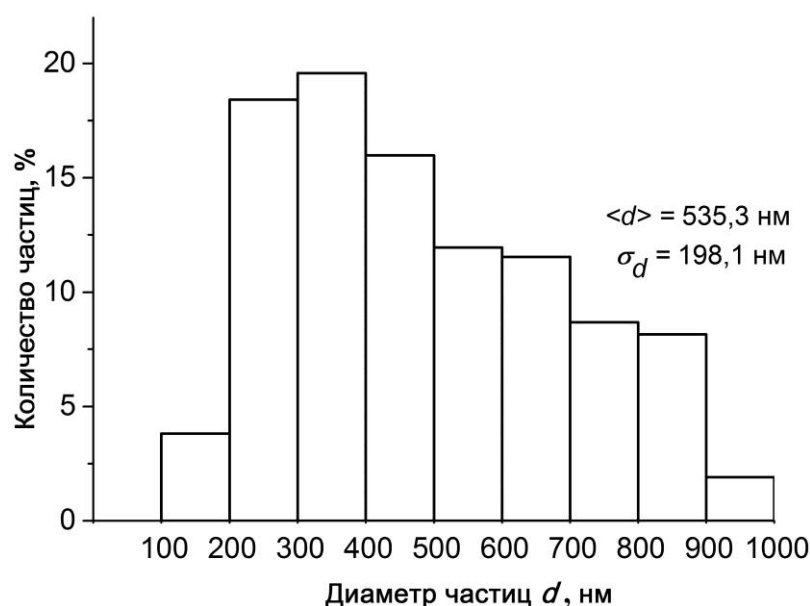


Рисунок 2.3 – Гистограмма распределения частиц ультрадисперсного порошка Al_2O_3 по размерам

Особенностями строения ультрадисперсного порошка Al_2O_3 , полученного по плазмохимической технологии, являются: неравновесный характер его состояния, параметры агрегации, кристаллографические особенности форм, некомпенсированность связей у значительной части атомов в приповерхностных слоях.

Характеризация плазмохимического порошка ZrO_2

Средний размер области когерентного рассеяния (ОКР) в исследуемом порошке по данным рентгеноструктурного анализа составил – 10 нм, а размер наиболее крупных – 75 нм. Результаты рентгенофазового анализа (РФА) показывают, что исследуемый порошок имеет высокое процентное содержание частиц в аморфном состоянии – 60% (рис.2.4, таб.2.2).

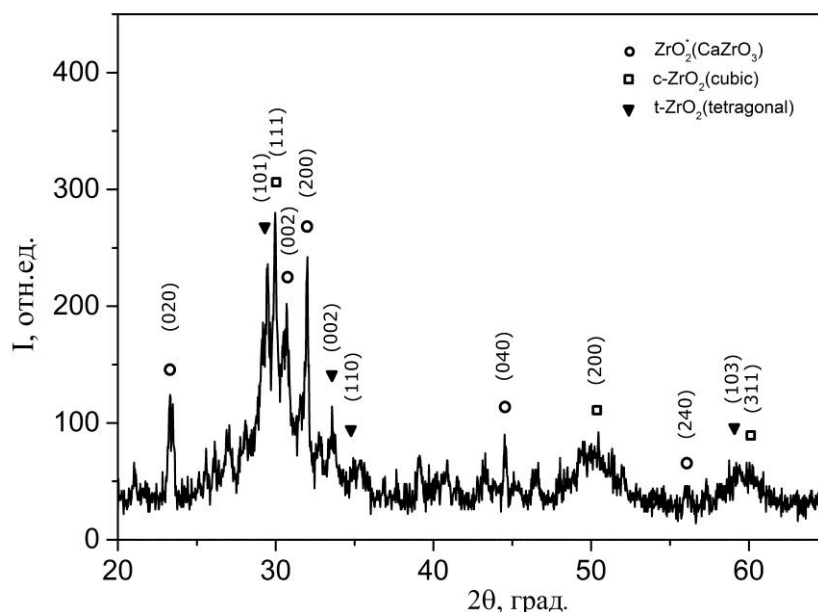


Рисунок 2.4 – Рентгеновская дифрактограмма исходного порошка $\text{ZrO}_2(\text{CaO})$, полученного плазмохимическим методом

Микроструктура исходного порошка $\text{ZrO}_2(\text{CaO})$ согласно данным растровой и просвечивающей электронной микроскопии характеризовалась как неравномернoзернистая и была представлена кристаллографически неоформленными частицами и агломератами. Частицы состояли из удлиненно-призматических и короткопризматических (чешуйки) кристаллитов, неравномерно распределенных среди изометричных микроскопических агломератов (рис.2.5, рис.2.6). Средний размер частиц составил 519 нм, однако имелись агломераты до 3,5 мкм, кроме этого выделялась группа частиц, имеющих спутанно-волокнистую структуру, состоящую из нитевидных и игольчатых кристаллитов $l=4,68\pm0,67$ мкм цементирующих зернистый материал.

Детальный качественный фазовый анализ образцов $\text{ZrO}_2(\text{CaO})$ на основе имеющихся эталонных структур ZrO_2 [128] показал, что исследуемые образцы

представляют собой сложную смесь различных кристаллических модификаций ZrO_2 , причем вклады которых в интегральную интенсивность оказались невысокими (табл.2.2).

Таблица 2.2 – Фазовый состав и характеристики структуры исходного порошка $ZrO_2(CaO)$ по данным рентгеновского анализа

Фазовый состав материала	Содержание фаз, масс %	Параметр a , Å	Параметр b , Å	Параметр, c , Å	Кристаллографическая группа	Объем ячейки V , Å ³	Рент. плотн. ρ , г/см ³
Кристаллическое состояние (40 %)							
c - ZrO_2	23	5,03	–	–	$Fm\bar{3}m$	127,94	6,40
t - ZrO_2	5	3,49	–	5,06	$P4_2 / nmc$	69,89	5,85
o - ZrO_2	12	5,09	5,32	5,14	$Pcmm$	257,45	4,63
Аморфное состояние (60 %)							
t_1 - ZrO_2	27	8,86	7,99	9,80	$P1$	663,46	5,82
t_2 - ZrO_2	33	7,89	10,72	10,63	$P1$	888,32	4,60

Примечание. c – кубическая, t – тетрагональная, o – орторомбическая фазы диоксида циркония.

По данным просвечивающей электронной микроскопии большинство кристаллитов являлись однодоменными монокристаллами высокотемпературных модификаций ZrO_2 , что также подтверждается микрофотографиями, полученными с использованием СЭМ (рис.2.5).

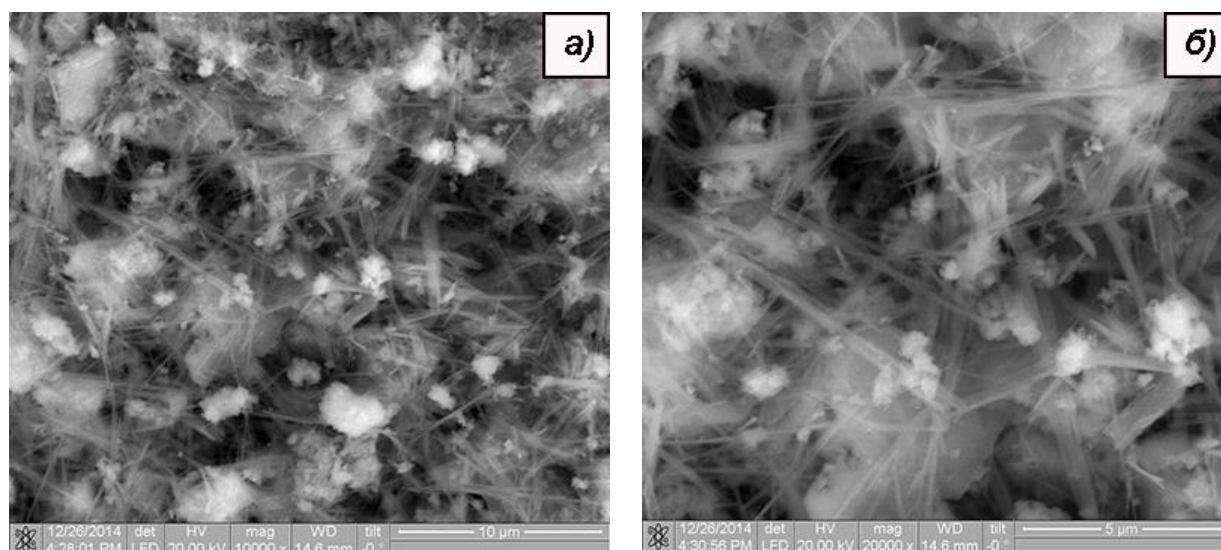


Рисунок 2.5 – Микрофотографии (LFD) исходного ультрадисперсного порошка $ZrO_2(CaO)$ с различным разрешением: а) – 10 мкм, б) – 5 мкм

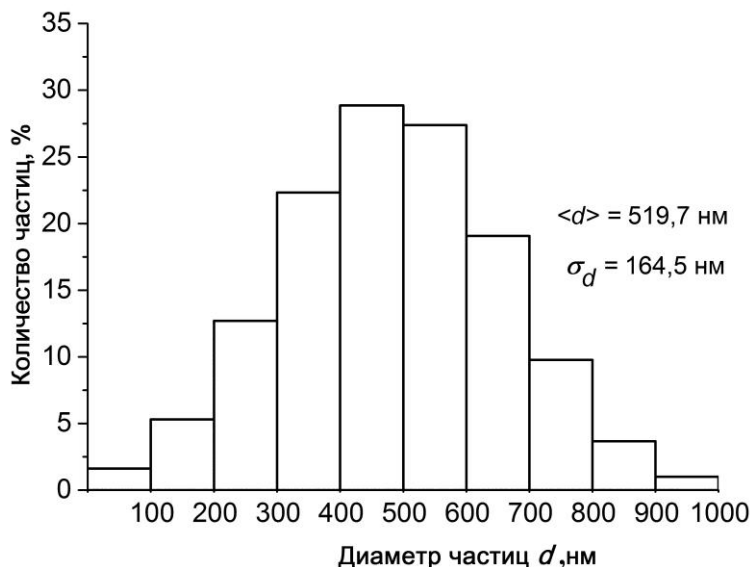


Рисунок 2.6 – Гистограмма распределения частиц ультрадисперсного порошка $ZrO_2(CaO)$ по размерам

2.1.2 Характеристики порошка ВК-95

Морфология мелких зерен порошка ВК-95 призматическая и неопределенная, крупные зерна имеют обломочную форму. Мелкие зерна образуют агломераты. Частицы порошка имели неоднородную микроструктуру, наблюдались микротрещины, проходящие, как по границам агломератов, так и пересекающие их. Основной фазой – 93 масс % исследуемого порошка ВК-95 являлся $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (табл.2.3, рис.2.7). Образцы первой группы ВК-95 имели размер мелких зерен порошка 0,1–1 мкм и размер крупных зерен 2–5 мкм (рис. 2.8). Результаты исследований методом РФА показывают, что исследуемый порошок имеет высокое процентное содержание частиц в кристаллическом состоянии – 95% (табл.2.3), что также подтверждается высокими пиками на дифрактограмме (рис. 2.7) [129].

Таблица 2.3 – Фазовый состав и параметры кристаллической решётки фаз исходного порошка ВК-95 по данным рентгеновского анализа

Фазовый состав материала	Содержание фаз, масс %	Параметр a , Å	Параметр b , Å	Параметр c , Å	Кристаллографическая группа	Объем ячейки V , Å ³	Рент. плотн. ρ , г/см ³
Кристаллическое состояние (95%)							
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	93	4,75	—	12,98	$R\bar{3}c$	254,34	3,99
MgAl ₂ O ₄	2	8,07	—	—	$Fd\bar{3}m$	527,25	3,58
Аморфное состояние							
5 %							

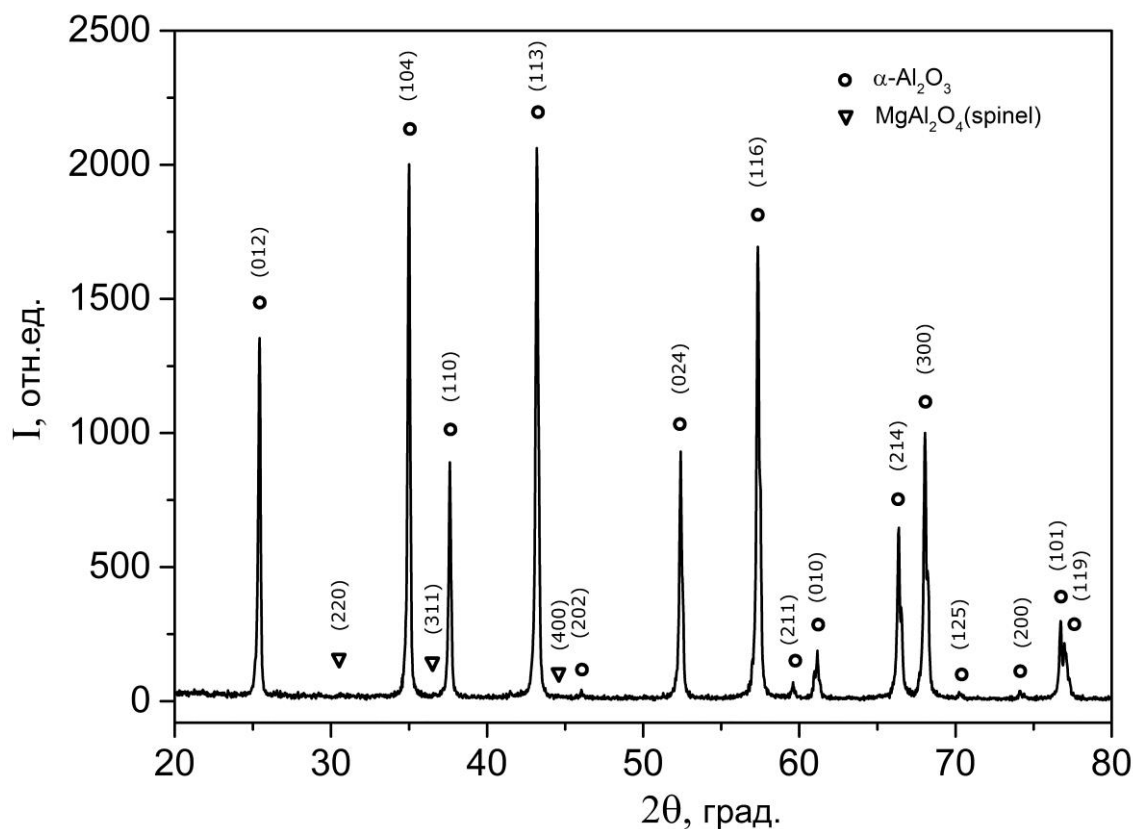


Рисунок 2.7 – Рентгеновская дифрактограмма исходного порошка ВК-95

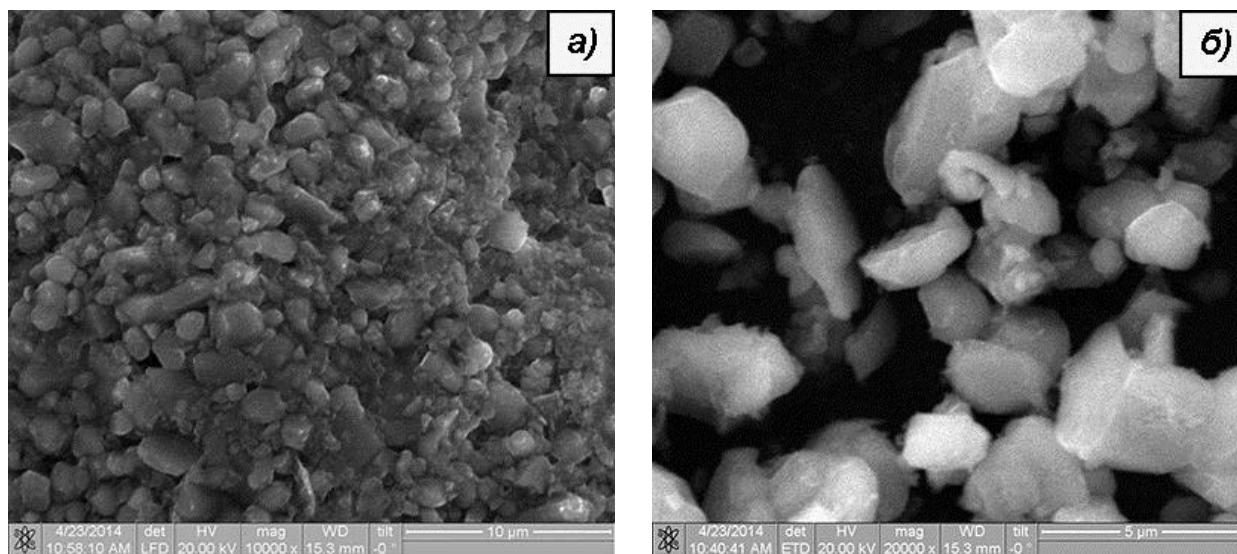


Рисунок 2.8 – Морфология частиц микродисперсного порошка ВК-95 с различным разрешением: а) – 10 мкм (LFD), б) – 5 мкм (ETD)

2.2 Методы и методики исследований свойств и структуры оксидных порошковых материалов

Для изучения процессов спекания оксидных керамических материалов в постоянном магнитном поле проводились экспериментальные исследования: рентгеновская дифракция, сканирующая электронная микроскопия, оптическая мик-

роскопия и термогравиметрический анализ. Были исследованы физико-механические свойства полученных образцов: прочность, микротвёрдость, кристаллографических параметры, а также электрофизические характеристики. Все измерения выполнены в сертификационных центрах на современном оборудовании, внесенном в Государственный реестр измерительных приборов.

2.2.1 Измерение физико-механических характеристик

В работе проводились измерения физико-механических характеристик (плотности, микротвёрдости, прочности), связанных с изменениями кристаллических и аморфных структур исследуемых материалов. Исследование физико-механических характеристик образцов проводилось на полированных поверхностях. Полировка проводилась на шлифовально-полировальном станке Bluehler EcoMet 300 Pro с помощью алмазной пасты $d = 0,14$ мкм, в результате чего были получены поверхности не менее 10 класса полировки. Каждая физико-механическая характеристика была рассчитана как результат усреднения измерений для партии образцов ($n = 20$), приготовленных в одинаковых условиях.

Взвешивались образцы на цифровых весах ВЛТЭ-150 с точностью до 0,001 г. Определение плотности проводилось геометрическим методом с помощью прямого измерения линейных размеров образца толщиномером ТРПТ-1 с точностью до 0,001 мм.

Измерение микротвёрдости образцов спеченной оксидной керамики осуществлялось на настольной системе наноиндентирования фирмы «CSM Instruments» при нагрузке $P = 100\text{--}420$ мН с выдержкой $t = 10$ с. На поверхность образцов наносилось 15 отпечатков индентора. Индентирование проводилось при комнатной температуре на воздухе при обычной влажности.

На установке Instron-3382 проводилось испытание образцов на одноосное продольное сжатие при комнатной температуре и скорости деформирования $0,2 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. По полученным данным строилась зависимость: «напряжение σ (МПа) – относительная деформация ε (%)» с учётом жесткости испытательной машины.

2.2.2 Методы рентгеновской дифракции

Для определения фазового состава исследуемых образцов использовался метод рентгенографического анализа, который основан на взаимодействии рентгеновского излучения с веществом.

Набор рефлексов поликристаллического вещества, составляющий дифракционную картину, определяется геометрией кристаллической структуры, которая является основной характеристикой кристаллической фазы. Рентгенограмма от композиции нескольких кристаллических фаз представляет собой наложение дифракционных картин индивидуальных веществ, входящих в ее состав.

Фазовый состав и анализ параметров тонкой структуры исходных порошков и образцов, прошедших обработку, проводился методом рентгеновской дифрактометрии на рентгеновском дифрактометре «Shimadzu XRD 6000» в CuK_α -излучении ($\lambda=1,54178 \text{ \AA}$). «Shimadzu XRD 6000» является компактным рентгеновским дифрактометром общего назначения с вертикальным гониометром. Анализ фазового состава, размеров ОКР, внутренних упругих напряжений ($\Delta d/d$) проводился с использованием баз данных PCPDFWIN и PDF-4+, а также программы полнопрофильного анализа POWDERCELL 2.5. Дифрактограммы снимались в интервале углов: для ZrO_2 $2\theta=20-65^\circ$ и Al_2O_3 – $2\theta=20-85^\circ$, с шагом сканирования $0,03^\circ$ и экспозицией 1 с в каждой точке.

Исследуемые образцы измельчались и запрессовывались в стандартную дисковую кювету. В течение съемки происходило вращение образца со скоростью 10 об/мин в собственной плоскости. Рентгеновская трубка имела следующий режим работы – 30 кВ и 10 мА.

В работе дополнительно исследовался количественный фазовый состав образцов ZrO_2 на основе метода Ритвельда, который обеспечивает подгонку параметров профилей эталонной рентгенограммы на основе минимизации ее отклонения от экспериментальной. С использованием метода Риттвельда производилось уточнение фоновых, профильных и структурных параметров интенсивности эта-

лонных фаз нелинейным методом наименьших квадратов. Степень близости расчетной интенсивности к экспериментальной оценивается критерием R_{wp} .

$$R_{wp} = \left(\frac{\sum_i w_i [I_{расч}(2\theta_i) - I_{эксп}(2\theta_i)]^2}{\sum_i w_i [I_{эксп}(2\theta_i)]^2} \right)^{1/2}, \quad (2.1)$$

где: w_i – статистический вес рефлексов, $I_{расч}(2\theta_i)$ и $I_{эксп}(2\theta_i)$ – теоретическая и экспериментальная интенсивности соответственно. В результате проведенного уточнения была получена информация о более точном пространственном распределении атомов, вычислены новые соотношения исследуемых фаз, а также получены уточненные параметры их решеток. Расчеты с проводились с использованием компьютерной программы, описание которой приведено в [130].

2.2.3 Сканирующая электронная и оптическая микроскопия

Тонкая структура порошков и зерен образцов, морфология поверхности, а также элементный состав порошков Al_2O_3 , $ZrO_2(CaO)$ исследовались на сканирующем электронном микроскопе ESEM Quanta 200 3D со встроенным EDX-анализатором. Использовалась электронная оптика с разрешением 3,5 нм при 30 kV в режиме ESEM и менее 15 нм при 3 kV в режиме низкого вакуума.

Исследование морфологии образцов проводилось на оптическом металлографическом микроскопе Olympus GX-71, который имеет предельное увеличение $\times 2000$. Проводилась микросъемка в отраженном свете светопольных и темнопольных изображений, а также изображений дифференциального интерференционного контраста. Для получения более контрастных изображений образцов $ZrO_2(CaO)$ проводились наблюдения в поляризованном свете. При обработке изображений использовалось программное обеспечение ImageScore M, которое позволяет проводить подсчет более 40 морфологических параметров объектов, и осуществлять статистическую обработку признаков.

2.2.4 Дифференциальный термический анализ

При термическом исследовании динамики процессов превращений в исходных порошках ВК-95, Al_2O_3 , $\text{ZrO}_2(\text{CaO})$ в работе использовался совмещенный ТГА/ДСК/ДТА анализатор «SDT Q600» с термопарой Pt/Pt-Rh научно-аналитического центра Томского политехнического университета, с помощью которого осуществлялся анализ тепловых эффектов и изменения массы. Нагревание образцов, проводилось в тигле из оксида алюминия. Измерение температуры производилось с точностью до $0,0001^\circ\text{C}$. Стандартная масса исследуемых образцов составляла $5 \cdot 10^{-5}$ кг, а скорость нагрева была постоянной и составляла $15^\circ\text{C}/\text{мин}$. Интервал изменения температур составил от 25 до 1450°C .

На рисунках 2.9-2.12 представлены результаты термического анализа исходных порошков ВК-95, Al_2O_3 , $\text{ZrO}_2(\text{CaO})$. Анализ поведения ТГ-кривых, показывает, что наибольшее изменение массы происходит для порошка $\text{ZrO}_2(\text{CaO})$ – 30%, среднее для Al_2O_3 (плазм) – 16,75 % и ВК-95 соответственно – 4,5 %. Отличие в поведении ТГ-кривой $\text{ZrO}_2(\text{CaO})$ от других порошков заключается в том, что во всем диапазоне исследуемых температур происходит уменьшение массы.

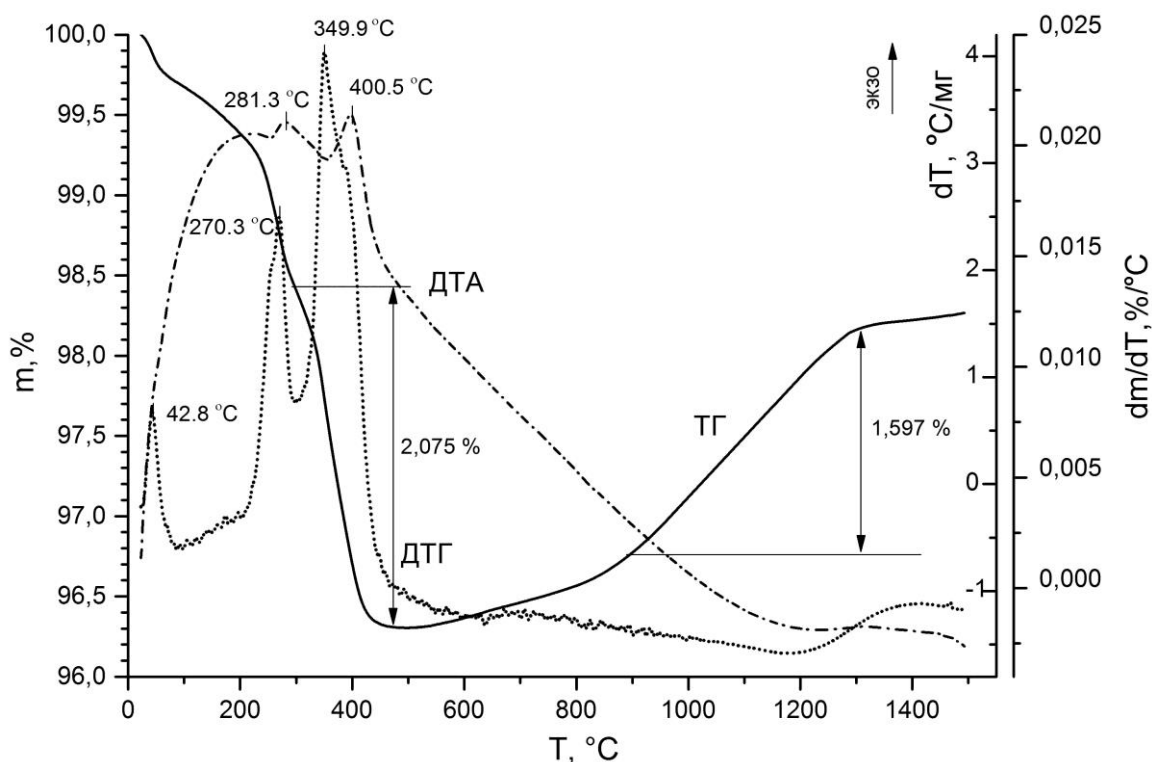


Рисунок 2.9 – Результаты термического анализа исходного порошка ВК-95

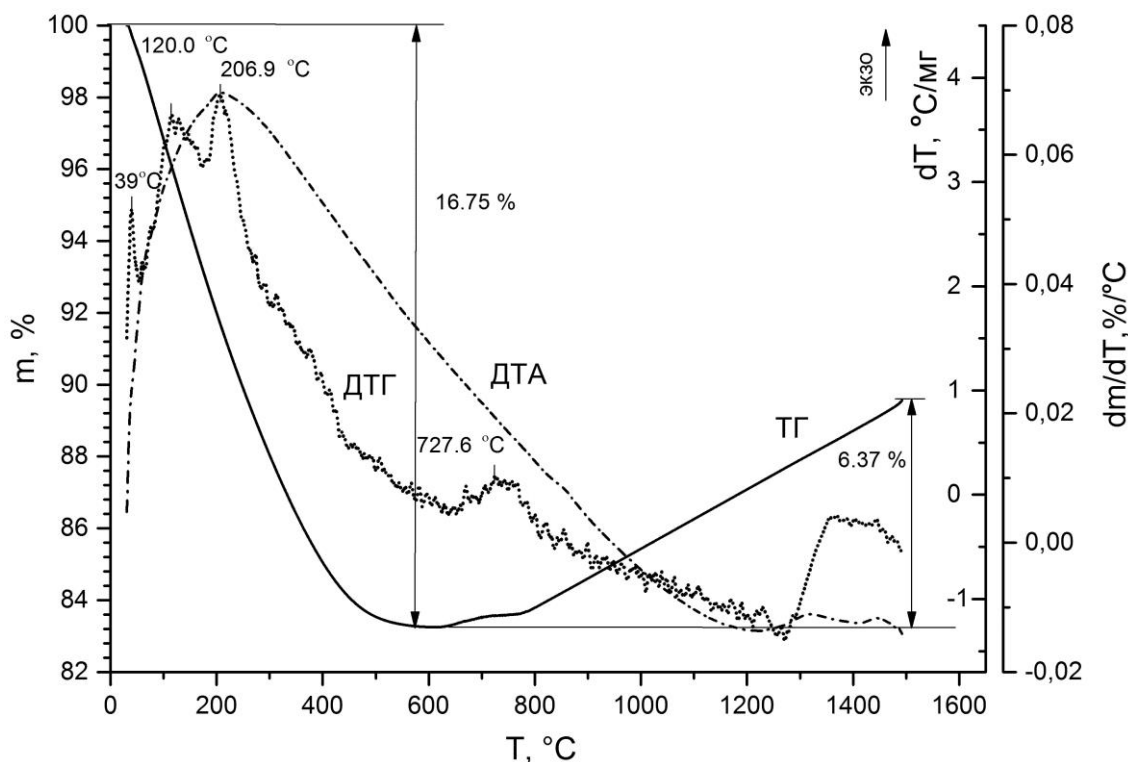


Рисунок 2.10 – Результаты термического анализа исходного ультрадисперсного порошка Al_2O_3 (плазм)

Кривая ТГ для порошков Al_2O_3 показывает, что основное уменьшение массы вещества, сопровождающееся экзотермическими эффектами при 281,3 и 400,5°C (ДТА-кривая, рис.2.9) 206,9°C (рис.2.10), наблюдается до 600°C, а это соответствует удалению органических составляющих и неструктурированной воды [32, 36, 42]. После 600 °C происходит небольшое увеличение массы (на 1,86 % Al_2O_3 и 6,37 % ВК-95), которое связано со структурными перестройками при термоллизе. Небольшие эндотермические эффекты для ВК-95 при 256 и 356 °C, которые сопровождаются заметным уменьшением массы, свидетельствуют об удалении адсорбированной и кристаллизационной воды при нагревании. Для порошка Al_2O_3 (плазм) аналогичные эффекты не наблюдаются в этом диапазоне температур, что говорит об отсутствии или малых количествах адсорбированной воды в материале.

В диапазоне от $T=600-800$ °C происходит удаление остаточных гидроксильных групп и образование аморфного Al_2O_3 (в случае плазмохимического порошка). Экзотермический пик на ДТГ-кривой (рис.2.10) при 727,6 °C говорит об образовании $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, а при 1318°C соответственно $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Продукты термоллиза, образующиеся в интервале 800-1280°C, представляют собой полиморфные модификации оксида алюминия [1, 16], что согласуется с данными РФА.

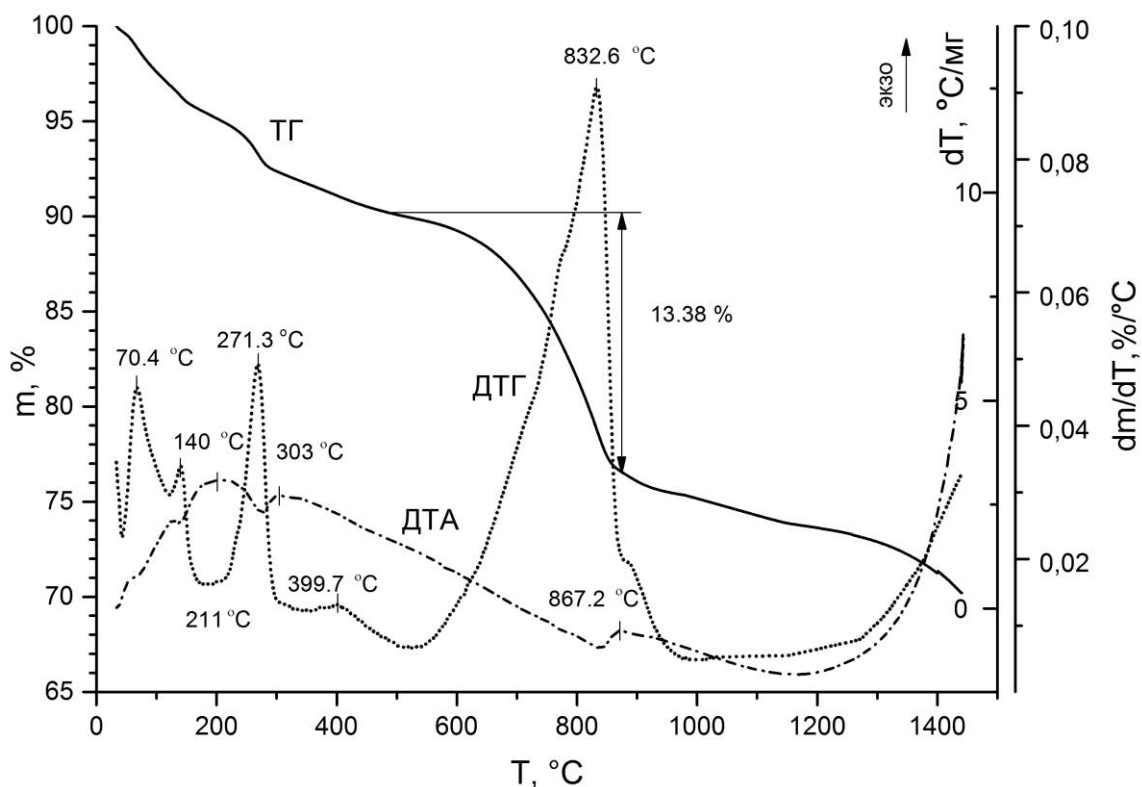


Рисунок 2.11 – Результаты термического анализа исходного порошка $\text{ZrO}_2(\text{CaO})$

Для порошка $\text{ZrO}_2(\text{CaO})$ (плазм) в диапазоне $T=70-900$ °C наблюдается широкий спектр структурных превращений, связанный с преобразованием гидроксида циркония (рис.2.12). Из данных термического анализа (рис.2.11) следует, что потеря массы при нагревании проходит в семь этапов: 100-148 (4,85 %), 148-288(3,40 %), 288-497(1,84 %), 497-880(13,38 %), 880-976(1,18 %), 976-1162(1,49 %), 1162-1450 °C (6,37 %). Интенсивное уменьшение массы сопровождается эндотермическими эффектами, которые наблюдаются при 71, 134, 276, 318, 448, 579, 779, 899, 1162 °C (рис.2.12). Пики, относящиеся к первым двум участкам, свидетельствуют об удалении структурированной воды и углекислого газа. При дальнейшем повышении температуры наблюдаются уширенные экзоэффекты при 400 и 472 °C, которые свидетельствует о фазовом переходе из аморфного состояния в кристаллическое (тетрагональная сингония ZrO_2). Пик на ДСК-кривой при $T=876$ °C указывает на переход метастабильной тетрагональной модификации в стабильную – моноклинную, что косвенно подтверждается значительной потерей массы (13,38 %) на этом участке. В диапазоне 1162-1450 °C осуществляется переход в высокотемпературную кубическую фазу [25, 27].

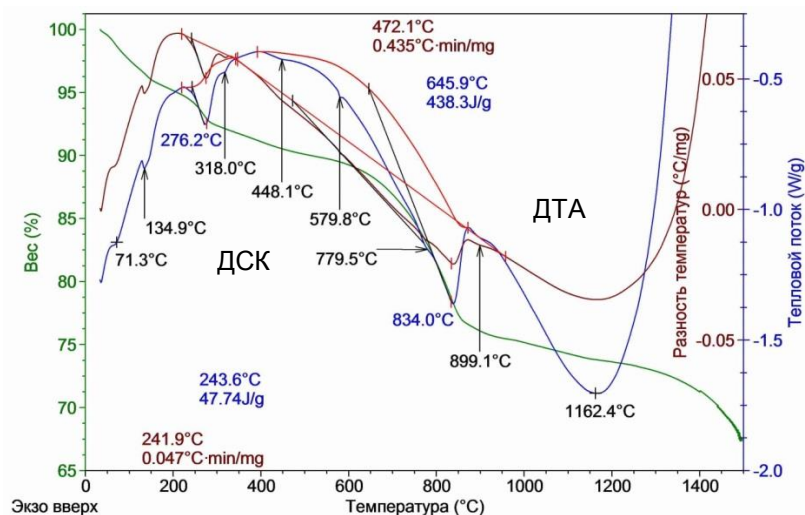


Рисунок 2.12 – Кривые ДТА, ДСК исходного порошка $\text{ZrO}_2(\text{CaO})$ (плазм)

2.2.5 Измерение электрофизических характеристик

Расчет и измерение электрофизических параметров: электропроводности σ , тангенса угла диэлектрических потерь $\tan \delta$, диэлектрической проницаемости ε проводились на постоянном токе с помощью измерителя LCR фирмы Agilent E4980A. Амплитуда напряжений варьировалась от 4-40 мВ, а диапазон частот составлял от 20 Гц до 2 мГц с погрешностью измерения импеданса 0,05%. На рисунке 2.13 представлена схема установки, которая использовалась в работе для измерения проводимости при температурах 25–850 °С.

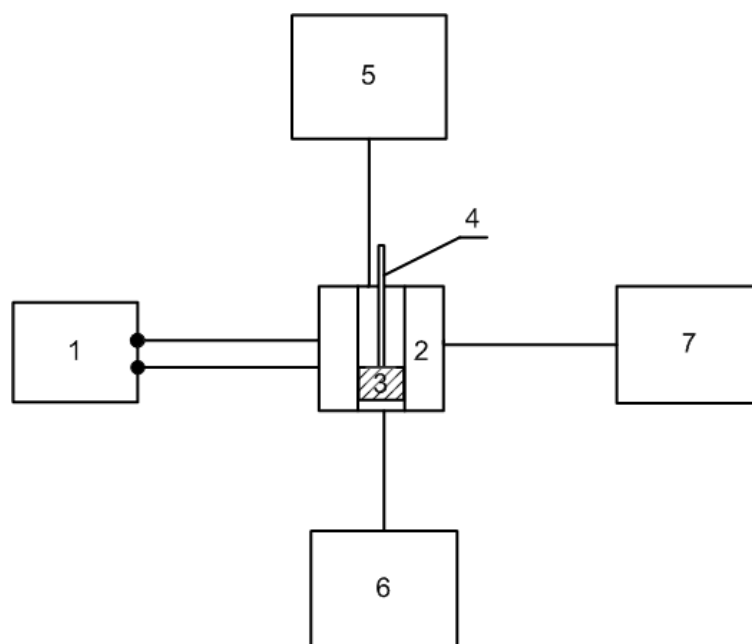


Рисунок 2.13 – Схема для измерения проводимости образцов: измеритель 1 – LCR, 2 – кристаллизационная печь, 3 – электрофизическая ячейка (керамическая чашка), 4 – термопара, 5 – система управления печью, 6 – блок регулятор мощности, 7 – магнитная катушка

При выполнении измерений проводимости использовалась серебряная паста, которая наносилась на предварительно зачищенные торцовые поверхности цилиндрических таблеток, промытых ацетоном и высушенных на воздухе. Далее образцы подсушивались и частично отжигались техническим электрофеном до 150-200 °С для полного удаления органических компонент и формирования стабильного электрического контакта, после чего помещались в измерительную ячейку (3). Образец зажимался между электродами и помещался в печь (2), температура в которой регулировалась с помощью системы управления печью (5). Для измерения температуры использовалась хромель-алюминевая термопара (4), расположенная внутри электро-физической ячейки на расстоянии 5 мм от образца. После нагрева измерительная ячейка выдерживалась в течении 20-40 мин до полного установления теплового равновесия. В ходе измерений колебания температуры не превышали $\pm 0,5$ °С.

2.3 Методы математического моделирования многоуровневой кристаллической структуры и кристаллических фаз оксидных керамических материалов

Для изучения процессов спекания оксидных керамических материалов в постоянном магнитном поле и оценки воздействия постоянного магнитного поля на кристаллические структуры оксидных материалов использовались физико-математические модели кристаллических решеток оксида алюминия диоксида циркония и их микроструктур. Был применен кристаллогеометрический подход к анализу кристаллических структур оксидных материалов [113,115,116]. На основе компьютерного моделирования римановых моделей электростатических полей ионов построена структурная физическая модель формирования наносистем Al_2O_3 и ZrO_2 , описывающая способы организации и упорядочения ионных систем. Предложена феноменологическая модель организации наноструктурных систем Al_2O_3 и основных видов примесей, участвующих в формировании кристаллических подрешеток α -, β -, θ - и γ - Al_2O_3 .

2.3.1 Кристаллогеометрический подход к моделированию оксидных кристаллических структур

Компьютерное моделирование кристаллической структуры в римановой модели сплошной среды позволяет изучать особенности микроструктур, которые ранее исследователями не учитывались или им не уделялось достаточного внимания, таким, например, как зональность, секториальность, блочное строение. При моделировании использовался наглядно-геометрический метод кристаллографической геометрии [116].

Кристаллографическая геометрия – теория строения кристаллического вещества, опирающаяся на геометрический аппарат, разработанный для исследования геометрии определенного кристалла природного или искусственного происхождения. Одной из центральных проблем кристаллографической геометрии является выявление закономерностей формирования внешней формы кристалла и его внутренней структуры с учетом физико-химических условий кристаллообразования [114].

2.3.2 Моделирования кристаллографических групп в условиях римановой сплошной среды

Пространство внутренней геометрии модели реального кристалла предполагается конечным, замкнутым, с постоянной гауссовой кривизной, равной единице ($K=1$), допускающее реализацию решетчатых систем в соответствии с федоровскими группами преобразований. При построении кристаллических решеток основным инструментом исследования являются моделируемые группы преобразований, которые используются для расчетов точечных систем. В данном случае имеем дело с конечным пространством, где расстояния между любыми двумя его точками не превосходят некоторой определенной величины [115,125,131-134]. Для визуализации вычислений, использовалась интерпретация геометрических объектов на поверхности Клиффорда S_K в геометрии Римана с помощью $2D$ тора в евклидовом пространстве.

Основное отличие от существующих подходов к моделированию заключается в утверждении, согласно которому организация решетчатой структуры происходит в соответствии с определенной F -группой ($I_E^R(F) = \Phi$), действующей в пространстве Римана V^3 . Атом или ион в модели решетчатой системы рассматривается как точечный узел, а точечные системы изучаются на начальном этапе без учета химических особенностей атомов.

Общая методика вычислительного эксперимента для модели кристаллической структуры оксидных материалов сводится к следующим этапам:

1. Выявляется химический состав исследуемой структуры.
2. Рассчитывается структура электростатических компонент параметров ионов и атомов, составляющих структуру данного вещества.
3. Выявляются закономерности построения подрешеток для каждого из элементов, составляющих данную структуру согласно ряду кристаллохимической активности.
4. На развертке поверхности Клиффорда S_K строится фрагмент подрешетки с использованием расчетов параметров электростатических компонент модели для каждого иона и затем ведется встраивание подрешеток остальных атомов и ионов в соответствии с вычисленными параметрами согласно ряду кристаллохимической активности.
5. По полученной развертке свертывается соответствующий тор и к нему применяются все необходимые преобразования (параллельные переносы, вращения вокруг осей симметрии и т.д.) согласно схеме интерпретации I_E^R .
6. Для визуализации построений строится необходимое сечение пространства R_E евклидовой плоскостью, где рассматриваются особенности изучаемой структуры, как микроблоков, так и ее макроструктур.

Для комплексного моделирования кристаллических структур был разработан программный пакет rCrystal [135], позволяющий строить модели электростатических полей ионов, участвующих в формировании кристаллических

решеток, рассчитывать возможные кластерные модели, а также проводить визуализацию сечений кристаллических структур.

Программный пакет rCrystal 1.0 (рис.2.14) включает в себя модули: rPole – модуль для построения компонент электростатических полей ионов, rSetka – модуль для моделирования решетчатых систем, rOptim – модуль для выполнения функции оптимизации расчетных параметров, кроме того имеется база данных для хранения промежуточных и окончательных результатов.

С использованием пакета rCrystal 1.0 (модуль rPole) проведены расчеты компонент электростатических полей ионов Al^{3+} , Zr^{4+} , O^{2-} , Ca^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} и Mg^{2+} , участвующих в формировании кристаллических подрешеток α –, β –, θ – и γ – Al_2O_3 , для случая парных взаимодействий с учетом распределения заряда на поверхности.

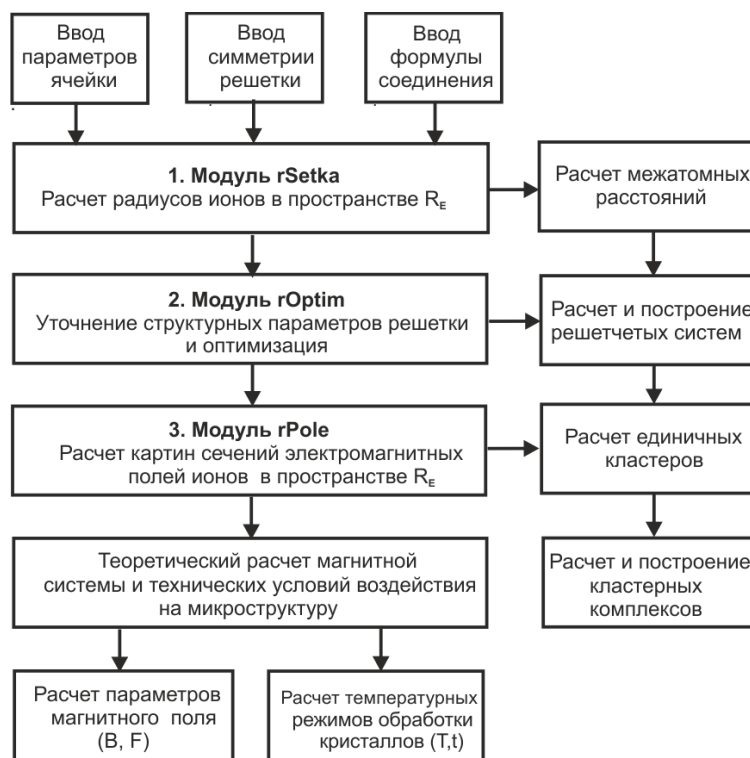


Рисунок 2.14 – Схема проведения расчетов моделей кристаллических структур в программном пакете rCrystal 1.0

В модуле rSetka для визуализации построений используется процедура интерпретации геометрических объектов на поверхности Клиффорда S_K в геометрии Римана с помощью $2D$ тора в евклидовом пространстве E_2 .

F -алгоритм обеспечивает расчет $2D$ сечений моделей точечных систем, расположенных перпендикулярно осям симметрии l_2 , l_3 , l_4 , и l_6 .

2.4 Экспериментальные методы исследования

Экспериментальные исследования по термомагнитной обработке оксидных материалов проводились на опытной установке (рис.2.15) с использованием постоянного магнитного поля с заданной симметрией [129, 136,137].

2.4.1 Установка для спекания кристаллических материалов в постоянном магнитном поле

Схема конструкции установки для спекания и обжига кристаллических материалов представлена на рисунке 2.15 и состоит из кристаллизационной печи ($T_{max} < 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$) и магнитной системы (тороидальная катушка со специальной симметризованной обмоткой).

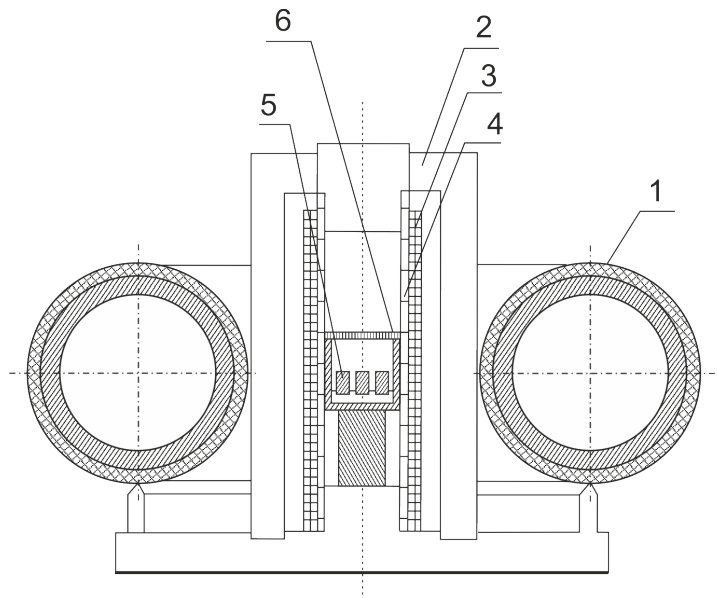


Рисунок 2.15 – Схема установки для спекания керамических материалов в постоянном магнитном поле: 1 – тороидальная катушка для создания постоянного магнитного поля (магнитная подсистема), кристаллизационная печь: 2 – теплоизолирующий корпус, 3 – немагнитная (бифилярная) обмотка, 4 – рабочая камера; 5 – обрабатываемые образцы, 6 – керамическая чашка

Величина магнитной индукции задавалась силой постоянного тока (70-100 А), подаваемого на катушку магнитной системы, и контролировалась магнитометром с датчиком Холла. Экспериментальные данные получены при воздействии магнитного поля с напряженностью внутри рабочей области $H = 7,87 \cdot 10^{10}$ А/м с симметрией $F_p = C_3$. Образцы нагревались в печи со скоростью

1,5–5 °C/мин до температуры 1400 °C, выдерживались при этой температуре 1,5 ч и затем охлаждались (печь отключась). Скорость нагрева составляла 5 °C/мин на начальном участке и 1,5 °C/мин на завершающем.

Магнитное поле прикладывалось в базисной плоскости установки, варьировалось по величине и направлению и имело заданную группу симметрии, соответствующую обрабатываемым материалам (рис.2.16).

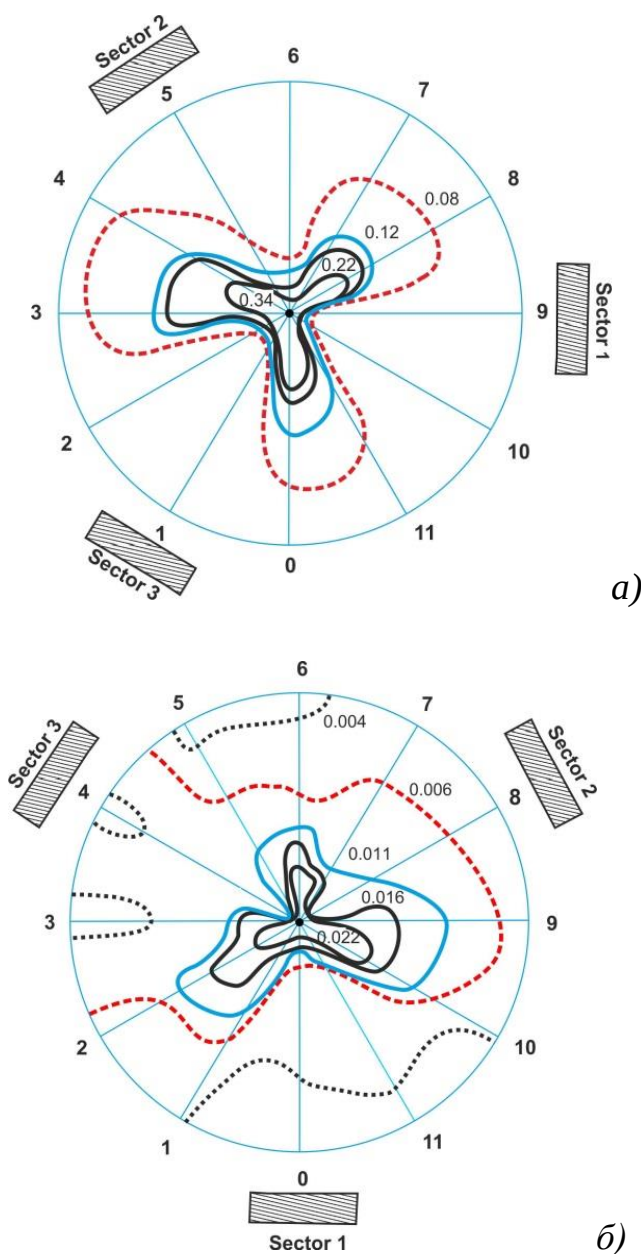


Рисунок 2.16 – Конфигурация постоянного магнитного поля ($B=0,08\text{--}0,35$ Тл) формируемого магнитной подсистемой установки. Измерение величины магнитной индукции осуществлялось на расстоянии h от центральной части рабочей области в горизонтальном сечении: $a - h=0,1$ м; $б - h=0,3$ м

2.4.2 Методика подготовки образцов

Для исследования были подготовлены четыре группы образцов из оксида алюминия и диоксида циркония. В каждой группе количество образцов равнялось $n=20$. Количество образцов определялось объемом экспериментальных исследований с использованием вышеуказанных физических методов и методик.

Прессовки в виде цилиндров диаметром $d=10$ мм и высотой $h=10$ мм получали путем одностороннего прессования при комнатной температуре с использованием гидравлического пресса ПГр-10. Образцы прессовались при давлении 10-18 МПа в течении 5 мин. В качестве пластификатора использовался 10%-ный раствор поливинилового спирта.

Образцы первой группы формировались из порошка ВК-95 (содержание Al_2O_3 – 95% мас.) имели размер мелких зерен порошка 0,1-1 мкм, и размер крупных – 2-5 мкм ($\rho_{\text{отн.}}=0,55$). Прессовки Al_2O_3 в форме цилиндров 10x10 мм ($m=1,82\pm0,06$), были получены прессованием при давлении 18 МПа.

Для плазмохимических порошков второй, третьей и четвертой групп предварительно проводили компактирование в целях получения более однородных по распределению частиц образцов. Далее компакты перетирались в ступке и снова подвергались прессованию.

Образцы второй ($\rho_{\text{отн.}}=0,23$) и третьей группы ($\rho_{\text{отн.}}=0,28$), полученные методом формирования из порошка Al_2O_3 производства Сибирского химического комбината (ВТУ 4-25-90). Далее будем обозначать их, как $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{II})$ и $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{III})$ соответственно. При подготовке третьей группы образцов $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{III})$ для улучшения формования и пластификации порошок предварительно промывался в керосине с добавлением пальмитинового спирта не более 5%.

Образцы четвертой группы $\text{ZrO}_2(\text{CaO})$ формировались из порошка ZrO_2 со стабилизированными добавками CaO (8 мол. %) (ТУ 2320-001-07622928-96) синтезированные в ОАО “Сибирский химический комбинат” (г.Северск). Порошки были получены методом разложением жидкофазных прокурсоров в плазме высокочастотного разряда (методом плазмохимии), с преимущественным размером 0,1-0,5 мкм, средний размер частиц 150 нм ($\rho_{\text{отн.}}=0,29$).

2.5 Структурно-методологическая схема диссертационного исследования

Достоверно установлено влияние малых магнитных полей $B < 3\text{Тл}$ на неупругие и пластичные свойства твердых тел (LiF , KCl , KBr , CsI , InSb , NaNO_3 , ZnS , $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ и др.) на различных масштабных уровнях и степени деформации (10^{-5} –1), особенно в связи с открытием магнитопластического эффекта (МПЭ).

В основу диссертационной работы была положена гипотеза о направленном воздействии постоянного магнитного поля с заданной симметрией на процессы организации наноструктур оксидов алюминия и циркония, что позволяет формировать заданные (гексагональные) формы микроструктур. Слабое магнитное поле с индукцией $B \sim 1\text{Тл}$ способствует необратимому изменению метастабильных состояний точечных дефектов, инициируя многостадийный релаксационный процесс, сопровождающийся изменениями прочности и плотности кристаллической фазы оксидной керамики.

Обоснование возможности применения воздействия постоянным магнитным полем ($B = 0,02\text{--}1\text{ Тл}$) на диэлектрические материалы с одновременным термическим обжигом ($T < 0,8T_{\text{пл}}$) для получения более совершенных кристаллических оксидных керамических материалов обеспечивается изучением изменений физико-механических свойств и особенностей кристаллических микроструктур.

Комплексное исследование физических процессов спекания оксидных керамических материалов в постоянном симметричном магнитном поле включало исследование физико-математических моделей организации кристаллических решеток оксидных микроструктур и электромагнитных полей ионов, а также экспериментальные исследования изменений физико-механических свойств оксидной керамики (до и после воздействия постоянным магнитным полем). Было запланировано проведение анализов кристаллографических параметров исследуемых и промоделированных материалов на основе компьютерных моделей решетчатых систем и ионных структур.

В общем виде методология работы представлена в форме структурно-методологической схемы на рисунке 2.17.

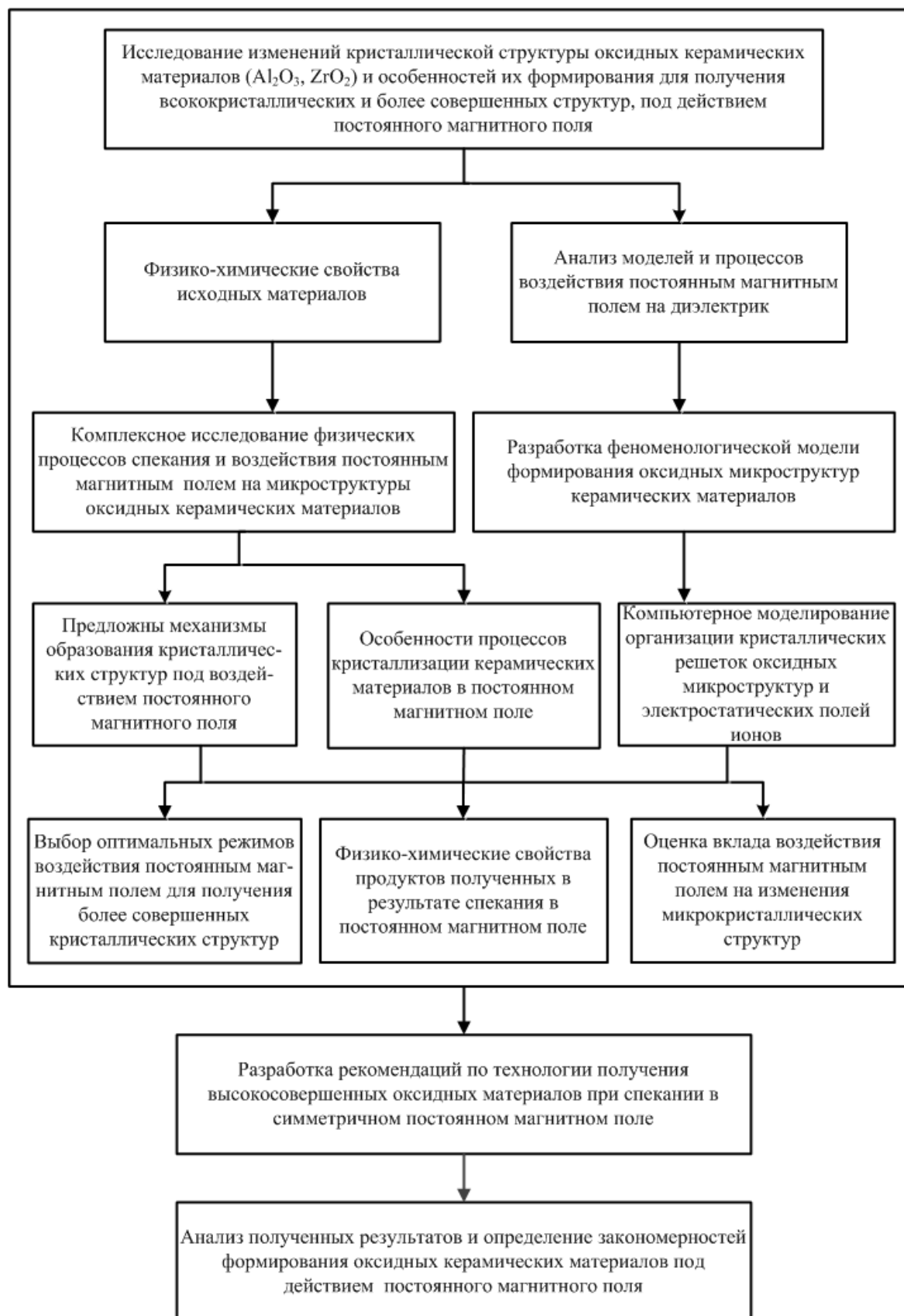


Рисунок 2.17 – Структурно-методологическая схема диссертационного исследования

Определение особенностей кристаллизации алюмооксидных систем планировалось проводить путем анализа результатов лабораторных исследований

физико-химических свойств материалов и их микроструктур (оптическая микроскопия, рентгеновский дифракционный анализ, исследование физико-механических и диэлектрических свойств). Необходимо было исследовать влияние постоянного аксиально-симметричного постоянного магнитного поля в процессе спекания на морфологию, усадку, прочностные характеристики и электрофизические параметры керамики при различных режимах воздействия поля. Следующим этапом в работе предполагалось исследовать несколько факторов, а именно, влияние условий спекания и времени экспонирования в постоянном магнитном поле с заданной симметрией.

Экспериментальные исследования по термомагнитной обработке оксидной керамики планировалось проводить на опытной установке с использованием постоянного магнитного поля ($B = 0,02\text{--}1$ Тл) с заданной симметрией $F_p = C_3$, где выбор типа симметрии определялся строгим соответствием с кристаллографическими параметрами обрабатываемого материала.

Исследования были направлены на получение экспериментальных и теоретических данных по структурно-фазовым изменениям керамических материалов, а также определения структурных закономерностей, подтверждающих влияние постоянного магнитного поля. Все вышеперечисленное будет служить научным обоснованием для формирования рекомендаций по технологии получения оксидных керамических материалов с определенной заданной симметрией частиц, морфологией и фазовым составом.

2.6 Выводы по Главе 2

1. Методология работы включает предварительное моделирование кристаллических решеток оксида алюминия и диоксида циркония, их микроструктур, а также моделирование электростатических полей ионов. Формирование кристаллических фаз осуществлялось методом спекания в симметричном постоянном магнитном поле на специально созданной установке, параметры которой определялись результатами моделирования кристаллических структур.

2. Методология диссертационного исследования состояла в сравнении свойств образцов, полученных при спекании в симметричном постоянном магнитном поле, и традиционным нагревом в печи сопротивления. Использовались

методы исследования микроструктуры поверхности, РФА, термогравиметрия и методики исследования физико-механических (плотность, прочность, микротвёрдость) и электрофизических (электропроводность, тангенс угла диэлектрических потерь, диэлектрическая проницаемость) характеристик.

3. Совокупность использованных результатов моделирования, экспериментальных методов и аналитического оборудования позволяет провести комплексное исследование и сравнение образцов, спеченных в симметричном постоянном магнитном поле, и традиционным спеканием без поля, что позволяет оценить степень воздействия оказываемого полем на материалы.

ГЛАВА 3. МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУР КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ ОКСИДОВ Al_2O_3 , ZrO_2 В РИМАНОВОЙ МОДЕЛИ СПЛОШНОЙ СРЕДЫ

3.1 Замкнутая многоуровневая модель организации структуры кристалла

Информация о поведении микроструктуры кристаллов на разных масштабных уровнях является крайне важной для оценки надежности, долговечности и эксплуатационной способности деталей и различных элементов конструкций, а так же для создания новых материалов и технологий [138-144]. С точки зрения современной механики и физики конденсированных сред, внутренняя структура материала существенно влияет на его поведение под нагрузкой. Экспериментальные и теоретические исследования свидетельствуют о ключевой роли внутренней структуры в процессах концентрации напряжений, локализации пластической деформации, зарождения и развития различных типов дефектов [138, 140].

Для построения моделей кристаллических структур был использован кристаллогеометрический подход, представленный в работах [115, 116, 125, 134]. В основе предлагаемого теоретического подхода к моделированию кристаллических структур в условиях римановой геометрии лежат исследования различных неевклидовых способов описания элементов кристаллической решетки [125,145]. При моделировании кристаллических структур в качестве модельного выбрано пространство геометрии Римана V^3 с постоянной гауссовой кривизной $K=1$, которое в достаточно малых областях совпадает с евклидовым пространством. В данном случае имеем дело с конечным пространством, где расстояния между любыми двумя его точками не превосходят некоторой определенной величины. Для модели кристаллической структуры в эллиптическом пространстве, как и в случае с евклидовым, выполняются условия глобальной дискретности и однородности.

Основным инструментом исследования кристаллических решеток являются моделируемые группы преобразований, которые используются для расчетов точечных систем. В условиях римановой сплошной среды с положительной метрикой будет естественным сохранить термин «федоровская группа» для дискретных групп движений, которые обозначаются как F -группы.

Основное отличие предлагаемого подхода к моделированию от существующих заключается в утверждении, согласно которому организация решетчатой структуры происходит в соответствии с определенной F -группой $I_E^R(F) = \Phi$, где I_E^R – функционал, устанавливающий соответствие между федоровской группой Φ в евклидовом пространстве E^3 и F -группой, действующей в пространстве Римана V^3 [145]. Важным отличием в предложенных модельных построениях является более полный учет структурных особенностей кристаллических структур на различных масштабных уровнях, включая источники формирования и эволюции искривленных областей (дефектов).

Моделирование кристаллической структуры в евклидовом пространстве имеет принципиальное отличие от предлагаемого в данной работе подхода и состоит в следующем: в евклидовом пространстве модель кристалла обладает трансляционной симметрией, имеет бесконечную решетку, не обладает центром симметрии, зональностью, секториальностью. Вопрос об огранке модели кристалла решается с помощью введения различного набора так называемых «граничных условий». Идеальная евклидова модель кристалла не обладает теми структурными особенностями, которые характерны для реальных кристаллов, а именно зональностью, секториальностью.

Предлагаемая модель микроструктуры кристалла является замкнутой, ограничена в размерах, имеет определенную форму и симметрию, обладает свойством зональности и секториальности, а также центром – то есть практически полным набором структурных и симметричных характеристик, которые соответствуют свойствам реального кристалла. Основные параметры замкнутой многоуровневой модели организации структуры кристалла приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1. – Параметры замкнутой многоуровневой модели организации структуры кристалла

№	Параметр	Обозначение	Размерность	Примечания
1. Уровень. Модель электростатического поля иона				
1.1	Тип распределения заряда на поверхности иона	$f(\eta_1, \eta_2)$		
1.2	Радиус жесткой компоненты электростатического поля	R_0	Å	
1.3	Координата минимума потенциала $V(r)$	R_{min}	Å	
1.4	Величина потенциальной ямы	R_p	Å	
2. Уровень. Модель кристаллической решетки				
2.1	Параметр кристаллической решетки	a	Å	Параметр исходной решетки
2.2	Параметр кристаллической решетки	b	Å	Параметр исходной решетки
2.3	Параметр кристаллической решетки	c	Å	Параметр исходной решетки
2.4	Федоровская группа	Φ		Кристаллическая фаза
2.5	Риманова кристаллографическая группа	F -группа		Кристаллическая фаза
2.6	Большой радиус тора	R	мм	Параметры моделируемой решетки
2.7	Малый радиус тора	r	мм	Параметры моделируемой решетки
3. Уровень. Модель кристаллической структуры (кластера)				
3.1	Параметр связности кластера	α_1	Безразмерная величина	
3.2	Параметр связности кластера	α_2	Безразмерная величина	
3.3	Диаметр кластера	d	Å	

3.1.1 Особенности замкнутой многоуровневой модели организации структуры кристалла

Внутреннее пространство реального кристалла полагается удовлетворяющим геометрии ограниченного, замкнутого с эллиптической метрикой пространства. В обоснование модели положено рассмотрение реализаций федоровских групп в V^3 и, разработанная наглядно-геометрическим методом, визуальная интерпретация решеток в E^3 [125, 145, 146]. Будем предполагать, что внешняя материальная среда есть дифференцируемое многообразие гомеоморфное E^4 . Обозначим точки среды ξ и точки пространства x . Пусть Φ – некоторое фиксированное гладкое вложение среды в R^4 . $\Phi: \xi \mapsto x = \Phi(\xi)$. По предположению существует обратный диффеоморфизм. $\Phi^{-1}: x \mapsto \xi = \Phi^{-1}(x)$. Задание Φ определяет внешнее геометрическое состояние среды. Для Φ вводится Лагранжева система координат ξ^λ , связанная с кристаллической средой, и Эйлера система – x^i .

Тогда:

$$\Phi: x^i \mapsto x^i(\xi^\lambda), \quad (3.1)$$

$$\Phi: \xi^\lambda \mapsto \xi^\lambda(x^i). \quad (3.2)$$

Основной геометрической характеристикой модели внешней среды является метрика, которая определяется стандартным расстоянием между точками E^4 , где находятся соответствующие точки кристаллической среды. Совокупность всех внутренних характеристик кристалла определяется внутренней геометрией среды и формирует его внутреннее состояние. Внутренняя геометрия среды задается внутренней эллиптической метрикой:

$$ds^2 = \frac{4 \sum_{i=1}^4 d(\xi^i)^2}{(1 + \sum_{i=1}^4 d(\xi^i)^2 / \rho^2)}. \quad (3.3)$$

В общем случае в конструкцию модели кристаллической среды входит задание некоторой федоровской группы F , действующей в эллиптическом пространстве и называемой внутренней кристаллографической группой симметрии

кристалла. Имеется в виду, что частицы кристалла, а так же связанные группы частиц, обладают некоторой внутренней структурой, на которую действует группа F . Это так же влияет и на движение частиц, так при движении из точки x модели в точку y по криволинейной траектории (геодезической), частица приходит в точку y , вообще говоря, с измененным вектором внутреннего состояния, которое было достигнуто благодаря преобразованию из группы F .

Известно, что двухмерное эллиптическое пространство не может быть дифференциально погружено в E^2 и не может быть дифференциально вложено в E^3 , хотя допускает локальное изометрическое аналитическое вложение в E^3 .

Учитывая вышеизложенные трудности, возникающие при изображении эллиптических движений и их интерпретаций, С.В. Рудневым [125] был предложен наглядный графический подход, который позволяет проводить визуализацию различных типов эллиптических движений (пункт 3.1.2).

Федоровские группы, действующие в эллиптическом пространстве, можно представить действующими в евклидовом:

$$T_{\pm}(\delta_a)g(x) \mapsto e^{\pm 2\pi b t} \phi(x), \quad (3.4)$$

в трехмерном случае действие имеет вид:

$$(\delta_a, g(x)) \mapsto (e^{\pm 2\pi b_1 t} \phi(x), e^{\pm 2\pi b_2 t} \phi(x), e^{\pm 2\pi b_3 t} \phi(x)), \quad (3.5)$$

где: $\phi(x) \in U(g)$, $U(g)$ – ортогональная подгруппа вращений $R^4(S^3)$, $e^{\pm 2\pi b t}$ – круговые преобразования, соответствующие паратактическим сдвигам эллиптического пространства. Федоровские группы, действующие в эллиптическом трехмерном пространстве, имеют следующий матричный вид:

$$\begin{bmatrix} \cos \delta_a & \sin \delta_a & 0 & 0 \\ -\sin \delta_a & \cos \delta_a & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \cos \delta_a & \sin \delta_a \\ 0 & 0 & -\sin \delta_a & \cos \delta_a \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \cos 2\pi t & -\sin 2\pi t & 0 & 0 \\ \sin 2\pi t & \cos 2\pi t & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad (3.6)$$

где δ_a – стационарное расстояние паратактического движения на S^3 .

Поскольку модельное пространство S^3/I является замкнутым нильмногообразием, а федоровские группы действуют как подгруппы $SU(2) \times \tau$, (τ абелева

нормальная подгруппа паратактических сдвигов), тогда имеет место следующее интерпретационное соответствие (морфизм):

$$1) SU(2) \times \tau \mapsto T^2 \times R \text{ (открытая модель),} \quad (3.7)$$

$$2) SU(2) \times \tau \mapsto T^2 \times S \text{ (замкнутая модель).} \quad (3.8)$$

3.1.2 Визуализация модельных построений с использованием R_E -интерпретации

Для визуализации результатов моделирования используется специально разработанная интерпретация геометрических объектов [6]. Интерпретационные картины строятся в евклидовом пространстве, которое априори предполагается, расслоенным на торы. Модельное эллиптическое пространство соответственно расслоено на поверхности Клиффорда S_K , которые в свою очередь, ставятся в соответствие торам евклидова пространства. В качестве базовой несущей поверхности интерпретации выбрана по геометрическим и физическим соображениям поверхность Клиффорда S_K . Интерпретационное соответствие для применения в модельных построениях кристаллографических групп (кристаллических структур) представлено в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Интерпретационное соответствие

№	Евклидово пространство R^3	Эллиптическое пространство V^3
1.	$t(g)$ – вектор параллельного переноса, преобразование не имеет неподвижных точек	$\delta(g)$ – вектор паратактического сдвига, не имеющий неподвижных вещественных точек
2.	$\Phi(g)$ – ортогональная подгруппа, группы O_3 вращений R^3 .	$U(g)$ – унитарная подгруппа вращений $R^4(S^3)$
3.	двумерный тор T_2	поверхность Клиффорда S_K .
4.	R_E -пространство ($n > 2$)	R -пространство (совокупность поверхностей S_K^i)

Под решетчатой системой будем понимать геометрическую модель структуры кристалла, определяемую в общем случае набором кристаллографических

групп $(\Phi_1, \Phi_2 \dots)$ в евклидовом пространстве или в пространстве геометрии Римана $(F_1, F_2 \dots)$.

Группа движений тора H_T представляет собой группу преобразований поверхности тора относительно взаимно перпендикулярных осей симметрии и состоит из двух подгрупп: трансляционной H_T^t и ортогональной H_T^0 , т.е. $H_T = H_T^t \times H_T^0$. С помощью данной группы осуществляется построение R_E -интерпретации решетчатой структуры на основе образов евклидового пространства.

Пространство R_E -интерпретации есть совокупность точек подмножества евклидова пространства (торическое многообразие), в котором модель решетчатой системы кристалла $(\Phi_1, \Phi_2 \dots)$, определяется с помощью групп $\{H_T(\Phi_1), H_T(\Phi_2), \dots\}$ – движений тора H_T . Пространство R_E -интерпретации имеет плоскую евклидову метрику, обладает свойствами ограниченности и замкнутости.

Группа движений поверхности Клиффорда H_S является группой преобразований поверхности S_K , состоящей из двух подгрупп: трансляционной H_S^t и ортогональной H_S^0 , т.е. $H_S = H_S^t \times H_S^0$. С помощью данной группы осуществляется описание модели структуры решетчатой системы $(F_1, F_2 \dots)$ в пространстве геометрии Римана V^3 ($K=1$). Согласно основному положению кристаллогеометрического подхода Руднева С.В. [125], кристаллографическое пространство кристалла удовлетворяет аксиомам и положениям эллиптической геометрии Римана.

В приложении к кристаллографической геометрии рассматривается только специальный случай интерпретации решетчатых систем, где интерпретация осуществляется с помощью образов евклидовой трехмерной геометрии. Таким образом, для визуализации результатов моделирования используется специально разработанная интерпретация геометрических объектов (S_K, F -групп, симметрий) модельного пространства V^3 с использованием построений на евклидовой плоскости E^2 и в пространстве E^3 .

Общая схема интерпретации эллиптической геометрии Римана в евклидовом пространстве I_E^R сводится к следующим утверждениям: определенный геометрический образ A пространства геометрии Римана $A \in V^3$, обладающий необходимыми свойствами, выбирается как объект интерпретации в евклидовом пространстве с помощью некоторого геометрического образа B евклидова пространства, $I_E^R(A) = B$, где $B \in R^3$. Выбранный геометрический образ B евклидова пространства наделяется свойствами геометрического образа A и становится, таким образом, носителем свойств геометрического образа пространства Римана в евклидовом пространстве.

3.2 Моделирование организации решетчатых систем основных кристаллографических классов

Для моделирования решетчатых систем в пространстве R_E разработан F -алгоритм, с помощью которого производится построение решеток с учетом того факта, что каждой федоровской группы Φ евклидова пространства R^3 в пространстве Римана имеется соответствующая F -группа, удовлетворяющая условию $I_E^R(F) = \Phi$. F -алгоритм обеспечивает расчет $2D$ сечений моделей точечных систем, расположенных перпендикулярно осям симметрии l_2, l_3, l_4, l_6 .

С целью компьютерного моделирования кристаллических структур в пространстве R_E был разработан программный пакет rCrystal 1.0 [135], позволяющий: строить модели кристаллических решеток, рассчитывать возможные кластерные модели, а также проводить визуализацию сечений кристаллических структур. Программный пакет для моделирования точечных систем использует F -алгоритм для визуализации построений и схему интерпретации $I_E^R(F)$.

3.2.1 F -алгоритм построения точечных систем

Для моделирования решетчатых систем в пространстве R_E разработан алгоритм, с помощью которого производится построение решеток с учетом того, что

для каждой федоровской группы Φ евклидова пространства R^3 в пространстве Римана имеется соответствующая F -группа, удовлетворяющая условию $I_E^R(F) = \Phi$ [146].

Алгоритм, предлагаемый в данной работе, определяет правила построения точечных систем для заданной F -группы, который далее обозначим F -алгоритмом. В пространстве R_E , для некоторой F -группы, имеющей трансляционную подгруппу H_S в пространстве Римана, где интерпретация $I_E^R(H_S(S_K)) = H_T(T_2)$, F -алгоритм описывает отображение по следующему правилу для точки на евклидовой плоскости:

$$\begin{cases} r_1 = \sum_{s=1}^3 \exp\left(\frac{2\pi l_s i}{n}\right), & l_s \in (1, n) \\ r = G_F r_2 \end{cases} \quad (3.9)$$

В качестве параметров модели принимались следующие величины: G_F – матрица из подгруппы вращений O_T , индуцируемых в сечении заданной F -группой, где $I_E^R(F) = \Phi$; r_s – радиус поверхности S_K ; r_t – радиус соответствующего тора T_2 , где $I_E^R(r_s) = r_t$; n – количество точек, лежащих на сечении поверхности S_K .

Множество точек, положение которых определяется вектором r_1 вычисленных по формуле 3.9, образуют систему точек на евклидовой плоскости, которую обозначим как K -систему. Параметрами, определяющими K -систему, являются: федоровская группа Φ , F -группа и основная ось симметрии l_i . Произвольную K -систему можно определить с помощью образующих ее множеств T_n^i и записать в следующем виде:

$$K = \{T_n^1, T_n^2, T_n^3\}, \quad (3.10)$$

где T_n^i – последовательно сформированные множества на рисунке 3.1 (для случая $n = 6$) и удовлетворяющие приведенным условиям ниже:

$$T_n^1 = \left\{ (x_i, y_i)_O \mid x_i^2 + y_i^2 = r_t^2, i = 1, n \right\}, \quad (3.11)$$

$$T_n^2 = \left\{ (x_i, y_i)_{(x,y)} \mid x_i^2 + y_i^2 = r_t^2, (x, y) \in T_n^1, i = 1, n \right\}, \quad (3.12)$$

$$T_n^3 = \left\{ (x_k, y_k)_{(x,y)} \mid x_k^2 + y_k^2 = r_t^2, (x, y) \in T_n^2, k = 1, n \right\}. \quad (3.13)$$

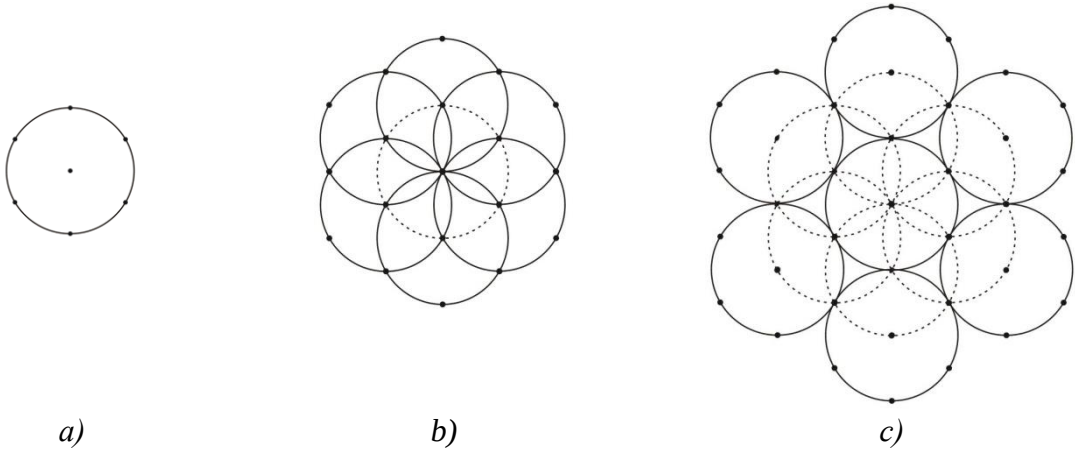


Рисунок – 3.1 Этапы построения K -системы. Последовательность формирования множеств: $a - T_6^1$, $b - T_6^2$, $c - T_6^3$.

Множество точек, положение которых определяется вектором r , вычисленным по формуле 3.9, образуют систему точек на плоском сечении R_E , которая была обозначена как R -система. Отсюда следует, что формирование R -системы является следствием выполнения группы преобразований $H_T(T_2)$ над K -системой.

$$R = \{H_T(T_2)K\}. \quad (3.14)$$

Исходными формами организации реальных кристаллов являются R -системы. Реальная структура кристалла, полагается состоящей из объединенных в систему рядов частиц, и имеет конкретные размеры пространства интерпретации. С помощью аппарата эллиптической геометрии Римана распределение атомов и заполнение кристаллического пространства можно трактовать, как компактное локально евклидово множество. Разориентация и смещение R -систем сопровождается появлением в объединенном пространстве кристалла блоков и разделяющих их пограничных пространств [125,146].

Процесс организации кристаллической структуры в R_E состоит в последовательном введении в рассмотрение все новых и новых частиц, расположенных на кратчайших расстояниях (откладываемых на торе), от зафиксированных в соот-

ветствии с заданной федоровской группой, вплоть до ограничения. Таким образом, организацию решетки в R_E можно представить, как многоэтапный процесс, в котором идет присоединение реакционно-способных частиц, начиная от нулевой точки.

На K -системе узлы соединены дугами окружностей и расположены друг от друга на определенное число периодов решетки. Идеальный кристалл обычно строится размножением конечного числа атомов всеми преобразованиями какой-либо федоровской группы, но такое построение идеального кристалла не связано с естественными причинами кристаллообразования [125].

С использованием F -алгоритма проводилось моделирование кристаллических решеток: тригональной (рис. 3.2), кубической (рис.3.3), гексагональной сингонии (рис. 3.4.).

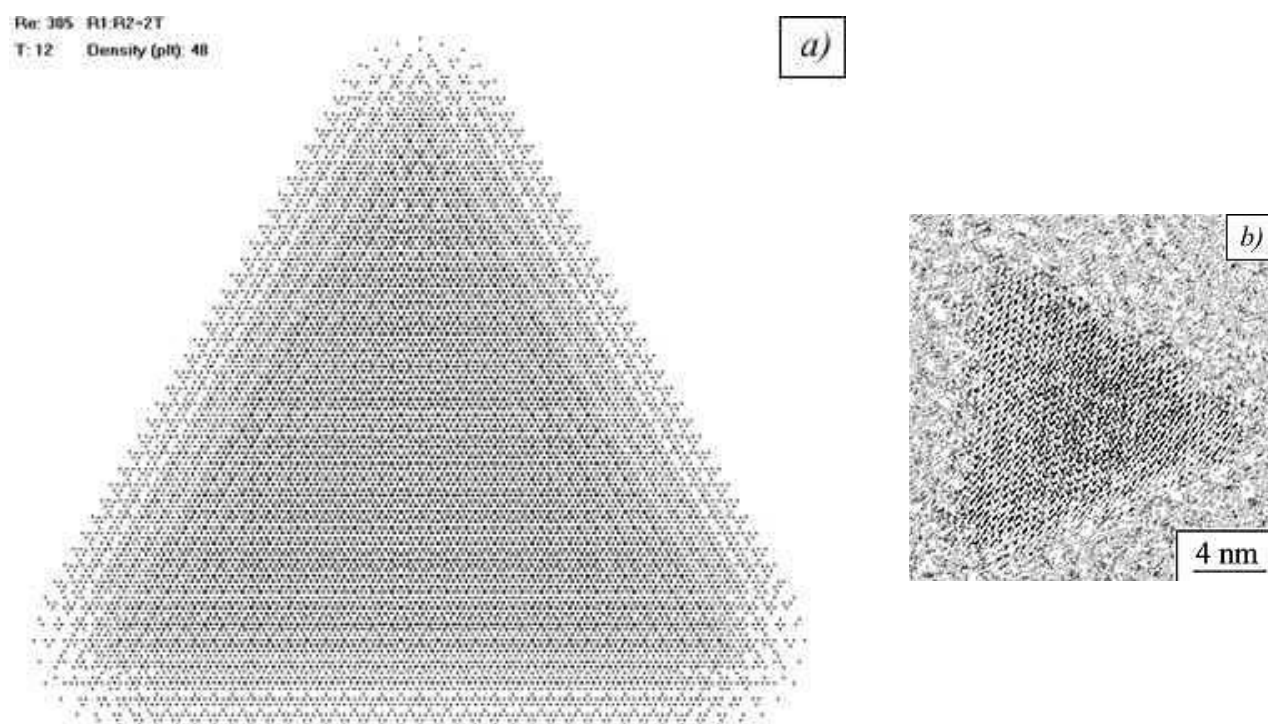


Рисунок – 3.2 Организация решетчатой системы в плоскости сечения, перпендикулярно оси l_3 : a – модели тригональной сингонии, b – нанокристалл Si (111)

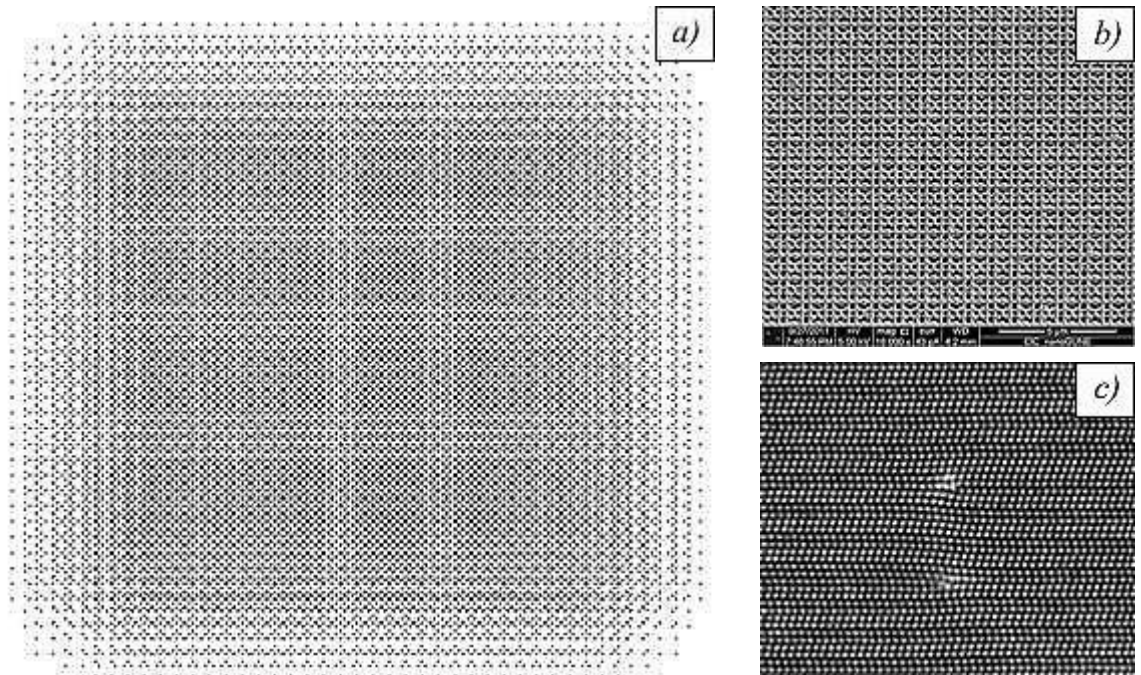


Рисунок 3.3 – Организация решетчатой системы в плоскости сечения перпендикулярно оси l_4 : a – модели кубической сингонии, b – плоскость Si (100), c – (110)

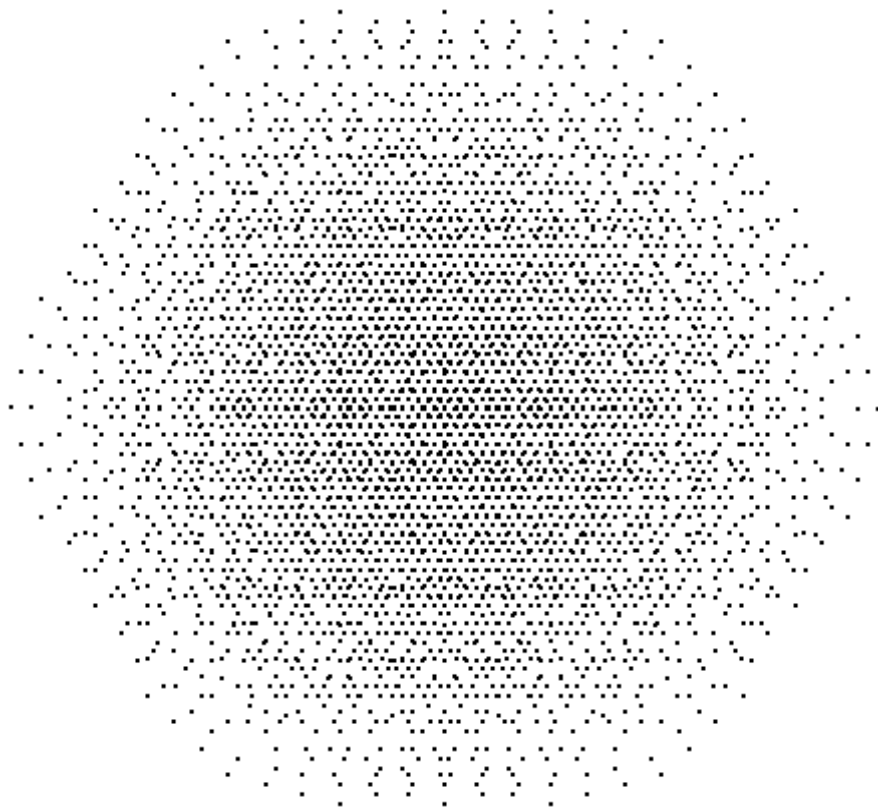


Рисунок 3.4 – Организация решетчатой системы в плоскости сечения, перпендикулярно оси l_6 модели федоровской группы гексагональной сингонии

Отмеченные особенности распределения узлов решетки на R -системе находятся в хорошем соответствии с реально наблюдаемой ситуацией: различной степенью упорядоченности атомов внутри кристалла (рис. 3.2б, 3.3б, 3.3с, 3.5) в приповерхностных слоях, а так же в различной ретикулярной

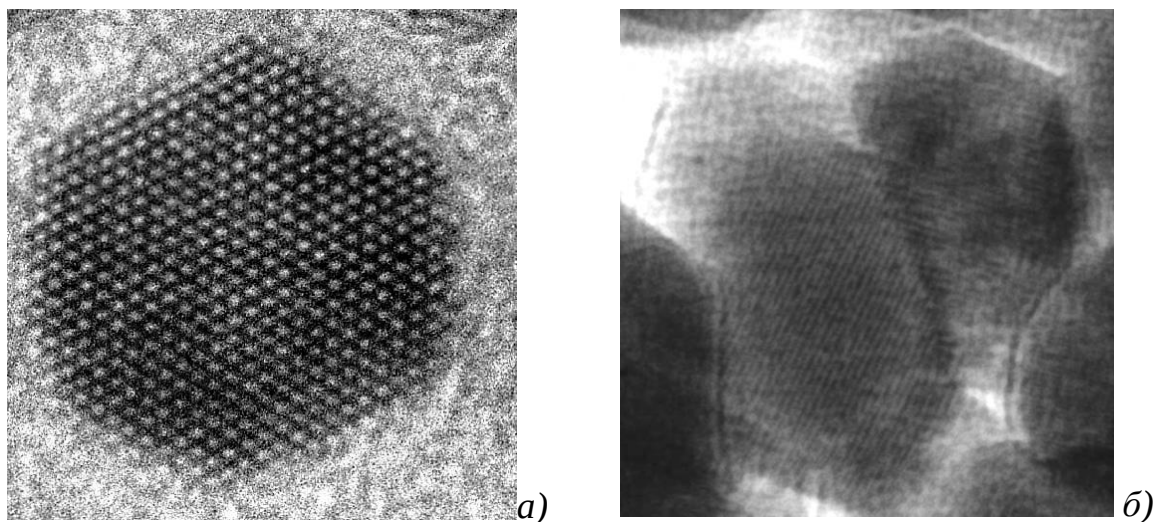


Рисунок 3.5 – СТМ изображение нанокристалла CdSe – а, ZrO_2 – б.

плотности распределения частиц на разных участках одной и той же грани. Построенная модель обладает всеми признаками реального кристалла: зональностью, центром, внешней огранкой, конечными размерами.

Основное отличие в предложенных модельных построениях заключается в более полном учете локальных изменений микроструктурных особенностей кристаллов, а также их искривленных областей (дефектов).

Разработанный F -алгоритм построения кристаллических решетчатых систем обеспечивает расчет $2D$ -сечений моделей, расположенных перпендикулярно осям симметрии l_2 , l_3 , l_4 , l_6 и может быть использован для расчетов геометрических параметров кластерной организации нано-, микроструктур оксидов.

3.2.2 Моделирование роста кристалла из одного и нескольких центров кристаллизации

При моделировании роста кристалла использовалась интерпретация эллиптической геометрии с помощью окружностей [125] (рис.3.6). Плоской, бесконечной, неограниченной решетке евклидова пространства в эллиптическом простран-

стве соответствует ограниченная, замкнутая решетка на S_K – поверхности, связанная с ней интерпретационным соотношением (табл.3.2).

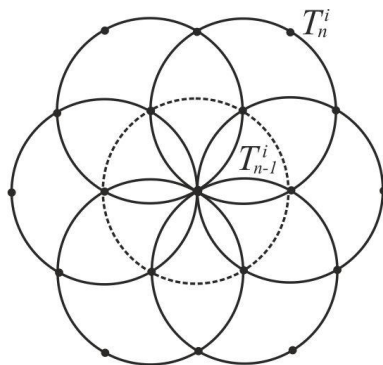


Рисунок 3.6 – Фрагмент R -системы. Поколение узлов T_n^i , присоединяемое на i -ом этапе формирования структуры

Моделирование процесса организации кристаллической решетки в R_E состоит в последовательном размещении реакционно-способных частиц (R - частиц) в определенные позиции, которые рассчитываются по F -алгоритму. Далее R -частицы обозначаются на рисунках в виде множества точек, которые находятся на минимальных расстояниях между собой, начиная от начальной точки O в R -системе. Такие частицы соединены дугами окружностей и визуально отстоят друг от друга на несколько периодов классической решетки E от зафиксированных, в соответствии с заданной кристаллографической группой.

Организация решетчатой системы в R_E -пространстве до гранения кристаллического многогранника состоит из структуро-формирующего (рис. 3.7а) и затем структуро-заполняющего этапов (рис. 3.7б). Начиная с начальной позиции (в точке O), формирование решетки в пространстве осуществляется присоединением к зафиксированным в узлах новых R -частиц, каждая из которых ведет себя на следующих этапах, как новый центр организации решетки. Реализация взаимодействий между частицами при этом проходит по K -прямым с E -периодом, намного превышающим наблюдаемый период решетки, что обеспечивает распространение в пространстве решетчатой системы в форме быстро сформированной, замкнутой, но еще не полностью заполненной частицами структуры (в минералогии такие образования называют тeneвыми кристаллами).

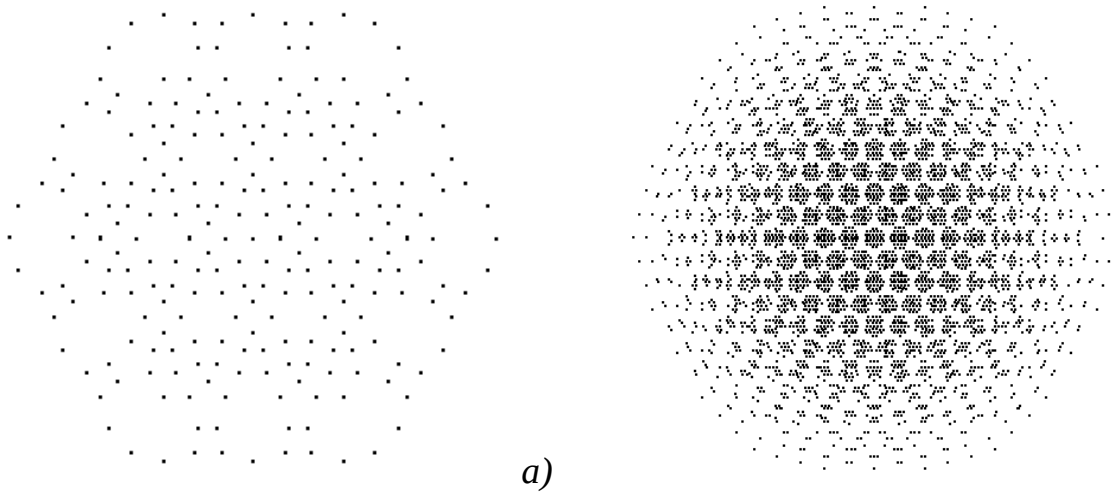


Рисунок 3.7 – Этапы организации кристаллической структуры: структуроформирующий – а, формируется из множества T_n^1 ; структуро-заполняющий этап – б, соответственно из T_n^2, T_n^3

Далее заполнение вакантных узлов решетки идет без значительных увеличений линейных размеров решетки, что приводит к упорядоченному распределению частиц внутри контура решетчатой системы. Организация решетки завершается заполнением вакантных узлов внутренней области, которая приводит к упорядоченному распределению частиц по всей внутренней области с одновременным формированием ее внешних границ.

Моделирование организации решетки монокристалла

Организация решетки кристаллического многогранника может проходить, как путем наращивания монослоя, так и активным слоем с высотой, равной E -периоду. Реализация взаимодействий проходит по геодезическим линиям кристаллического пространства (K -прямым), распространяя силы дальнего действия на всю замкнутую область, что является специфической особенностью эллиптического пространства Римана.

Силы взаимодействия между одноименно заряженными частицами в замкнутом пространстве стремятся расположить частицы в диаметрально противоположных точках K -прямой, а не смещать их в бесконечность, как в евклидовом пространстве. Вследствие этого складывается ситуация, отличная от традиционной, рассматриваемой в евклидовом пространстве, при которой силы отталкива-

ния между одноименно заряженными частицами не принимают участия в формировании структуры.

В случае взаимодействия более двух частиц, направленный вдоль K -прямой результирующий вектор, разводит каждую частицу в диаметрально противоположные точки S_K -поверхности с последующей фиксацией. Таким образом, силы отталкивания одноименно заряженных частиц играют структурообразующую роль в процессе организации моделей решеток. Если решетки кристаллов состоят из нескольких элементов, то они рассматриваются состоящими из подрешеток одноименно заряженных частиц.

Кулоновские силы притяжения между разноименно заряженными частицами играют подчиненную роль, обеспечивая взаимодействие между разноименно заряженными подрешетками. Одну из определяющих ролей в организации решетчатой структуры кристалла играют силы фиксирования.

Моделирование организации решетки полицентрического кристалла

Графическое построение решетки полицентрического кристалла, как и в случае с монокристаллом, осуществлялось в соответствии с закономерностями образования структуры в замкнутом пространстве V^3 согласно принципу плотнейшей упаковки. При моделировании монокристаллов (в составе поликристалла) скорости роста монокристаллов из различных центров предполагались равными. Способ и возможность взаимодействия монокристаллов определялись характеристиками кулоновских полей, их положением центров кристаллизации.

Рост полицентрического кристалла начинается с взаимодействия зародышей монокристаллов, увеличения размеров их кулоновских полей в связи с увеличением числа R -частиц, что приводит к сближению и вращению зародышей с образованием наиболее плотной структуры в виде набора блоков. Поле каждого зародыша и совокупное электростатическое поле полицентрического кристалла приобретают определенную симметричную форму, а общая структура принимает определенные мотивы зонально-секторального строения для данной симметрии формы (рис. 3.10).

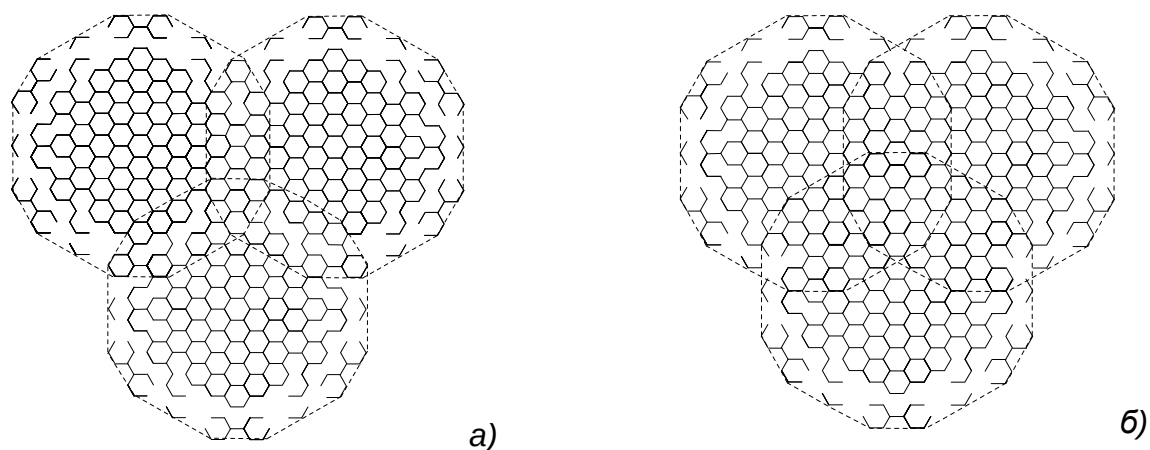


Рисунок 3.8 – Сечение модели кристаллической структуры, образованной из трех центров кристаллизации. Имеются дефекты (поры), вследствие недостаточной плотности упаковки кристаллической структур (а). Более совершенная структура, отвечающая плотному распределению центров кристаллов в условиях R_E (б)

Таким образом, в результате моделирования получается полицентрический кристалл, обладающий высокой степенью визуальной упорядоченности кристаллической структуры с максимальным заполнением каверн и вакансий в случае наибольшей степени соответствия принципу плотнейшей упаковки.

Еще один вариант сборки макрокристалла (с) из нанокристаллов (а,б) представлен на рисунке 3.9.

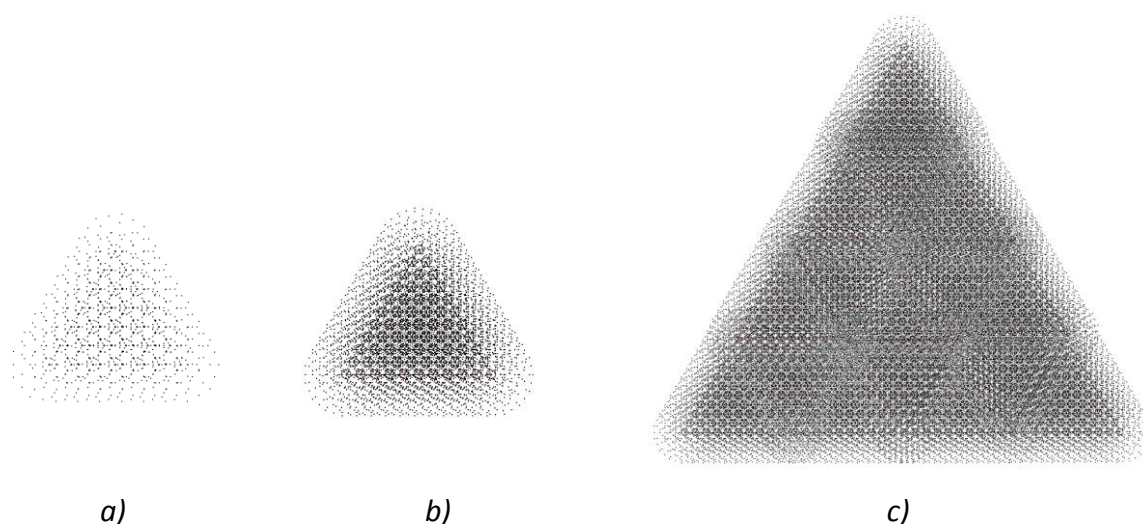


Рисунок 3.9 – Формирование и рост полицентрического монокристалла из контурных зародышей – (а), из микрокристаллов – (б), одна из возможных промежуточных форм монокристалла – (с)

Начальная точка при построении R -системы выбирается в пределах треугольного контура в вершинной точке, и с помощью K -системы находятся точки расположения реакционно-способных частиц первого поколения. Переноса K -систему параллельно самой себе от периферии к центру и фиксируя в пределах треугольного контура точки, получим R -систему вида, соответствующего федоровской группе при фиксированных узлах решетки (рис. 3.9).

Согласно традиционному подходу точечная система идеальной кристаллической решетки в бесконечно протяженном и изотропном евклидовом пространстве R^3 не обладает зональностью. При построении моделей кристаллических решеток в эллиптическом пространстве уже на начальных этапах формирования кристалла его структура приобретает свойство структурной зональности, которое характеризуется разной степенью упорядоченности фрагментов (зон), различием в плотности распределения узлов решетки во внутренней и периферийной областях (анизотропный характер).

В периферийной области свойство зональности выражается в закономерной параллельной смене зон различной степени плотности и упорядоченности частиц. Для внутренней области более характерна высокая степень упорядоченности и с более высокой плотностью распределения частиц (секториальность) [116, 147].

Форма и структура электростатического поля отчетливо проявляются благодаря наличию взаимного наложения полей от отдельных центров с образованием когерентной интерференционной картины. При некогерентной интерференции электростатических полей, на границах образующих полицентрический кристалл блоков, возникают зоны с разупорядоченным расположением частиц. Даже при неизменяющихся условиях роста (температура, давление и т.д.) структурная зональность обеспечивается структурой и геометрической формой кулоновских полей растущего кристалла.

Отмеченные особенности распределения узлов решетки в R -системе находятся в хорошем соответствии с реально наблюдаемой различной степенью упорядоченности атомов внутри кристалла и в приповерхностных слоях.

Моделирование организации кластерных форм и надатомных структур

Предлагаемый неевклидов подход к описанию структуры также позволяет моделировать и более сложные кристаллические структуры: микроструктуры, кластеры, надатомные ансамбли и др. Это становится возможным благодаря тому, что образы кристаллографической группы F , действующие в R_E формируют области и тип упорядочивания элементов структуры. В сечениях, построенных с помощью F -алгоритма, в кластере индуцируется распределение элементов в виде последовательных трансляций точек, равномерно заполняющих внутреннюю область кластера, представленного в модели в форме компактного объекта с упорядоченным заполнением внутренней области (рис. 3.10).

Размеры, количество кластеров, степень законченности структуры кластера определяются параметрами модели кристаллографической группы F , внутренним и внешним радиусом тора (R, r) , радиусом пространства интерпретации R_E . На рисунке 3.10 приводится пример модели решетчатой структуры F : $6mm$, построенной в сечении R_E , перпендикулярном l_6 . Порядок симметрии кластера не превосходит порядка внешней симметрии системы, определяемой параметром F (поворотной симметрией l_6 , перпендикулярной к плоскости сечения). Значения векторов трансляции, которые образуют решетчатое заполнение внутренней области, определяется внешней симметрией $6mm$ и числом точек, выбранных на поверхности Клиффорда $k = 12$. Степень совершенства законченности структурных элементов (кластеров, частиц и т.п.) определяется расстоянием от центра (начальная т. O), с последующим понижением в направлении к границам точечной системы.

Построенные кластерные формы образуют замощения евклидовой плоскости E_2 , которые формируются в результате построения образов действия кристаллографических групп на плоскости в условиях геометрии Римана. Схемы связи кластеров надатомных структур в R_E могут быть разными и зависят от целей моделирования и внешних физико-химических условий организации структуры (рис. 3.11а, рис. 3.11б).

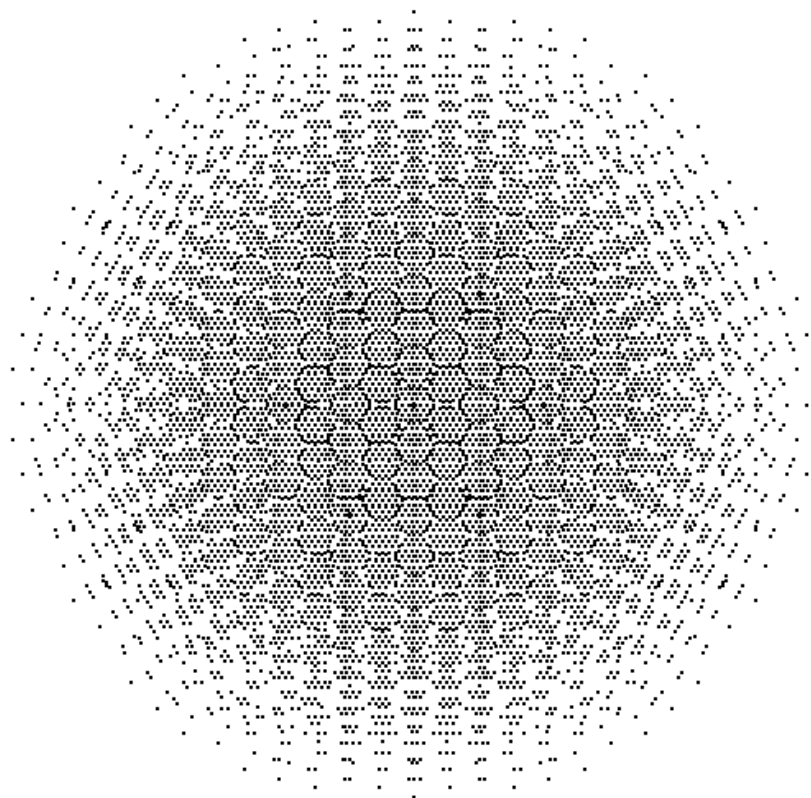


Рисунок 3.10 – Распределение точек в сечении R_E , перпендикулярном l_6 при моделировании решетчатой структуры F : 6mm, $R_E = 280$, $k = 12$. Отчетливо выделяется блочное строение в центральной области

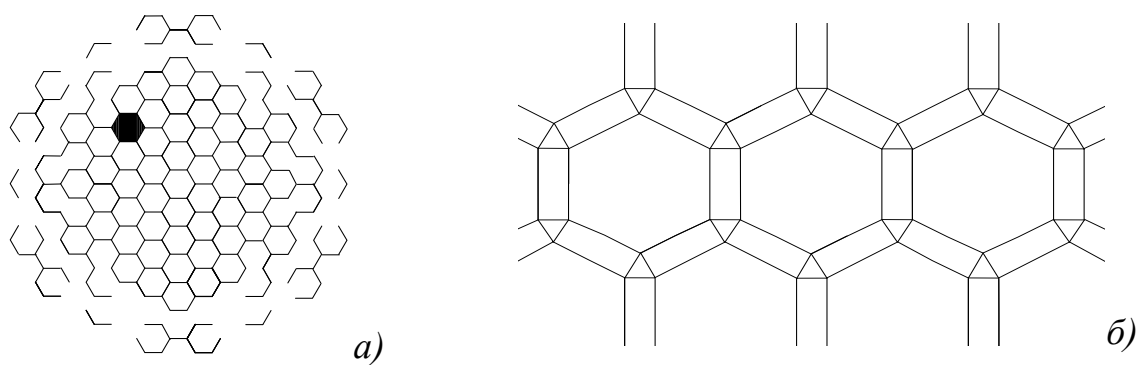


Рисунок 3.11 – Замощение кластерами, возникающее в сечении R_E решетчатой структуры – a , одна из возможных схем связи объектов R_E . Изображены контуры сечений и показан плотный способ укладки, приводящий к замощению кластерами плоскости – $б$

3.3 Моделирование электростатических полей ионов микроструктур кристаллических веществ и методика расчета электростатических характеристик

Расчет энергетических параметров ионных связей и нахождение равновесной геометрической конфигурации систем ионов осуществляется в классическом приближении, основанном на предположении, что преимущественный вклад в связывание иона с другими ионами и с окружающими его кластерами, дают силы электростатического происхождения. Для решения общих вопросов о структуре кулоновского поля частицы используются расчеты для точечного заряда. Более сложной формой расчета структуры поля является представление частицы, как равномерной заряженной сферы. Радиус равномерно заряженной сферы принимается равным атомному радиусу частицы в решетке.

Следующим шагом является моделирование кулоновского поля для заряженной частицы в предположении модели заряженной сферы с определенной симметрией. Предложенная интерпретация является естественным стремлением сохранить кристаллографичность предлагаемого подхода при сравнении кулоновских связей между частицами в реальных кристаллах с теоретической моделью. В настоящей работе рассчитываются значения потенциала заряженной сферы в точках замкнутого пространства R_E .

Структурные особенности электростатического поля в пространстве Римана, рассматриваемые для случая взаимодействия разноименных зарядов ионов, накладывают особые условия, которые ведут к образованию связанных состояний и образованию локальных замкнутых областей притяжения и отталкивания.

$$U(r) = \infty, \quad r \leq d_{ij}, \quad (3.15)$$

$$U(r) = -e_i e_j (\epsilon r)^{-1}, \quad r > d_{ij} \quad (3.16)$$

где e_i – заряд иона i -го сорта; r – расстояние, рассчитанное с использованием эллиптической метрики между центрами ионов; d_{ij} – наименьшее возможное расстояние; i, j – типы ионов; ϵ – диэлектрическая проницаемость.

В этой системе обязательно выполняются условия электронейтральности:

$$\sum_i e_i = 0.$$

По минимальным значениям потенциала оценивались возможные рас-

стояния между ионами и далее выбирались с использованием компьютерной программы те, которые отвечают симметричным (наличие определенных элементов симметрии, I_3), энергетическим соотношениям, принципам организации структуры.

С использованием предлагаемой методики, определяющей значения межъядерного потенциала взаимодействия в произвольных точках замкнутого кристаллического модельного пространства, рассчитываются эквипотенциальные картины распределения электростатических полей ионов в условиях геометрии Римана. В рассматриваемой модели предполагается, что силы взаимодействия между заряженными частицами в решетках действуют в геометрическом пространстве Римана V^3 . Решетка рассматривается в виде системы точечных силовых центров. При анализе структуры силового поля в пространстве R_E -интерпретации принимается условие минимальности комплекса поверхностей Клиффорда S_K с радиусом $\pi/6$.

Расчетная схема потенциала была реализована в программном пакете rCrystal 1.0 [135], где проводилось компьютерное моделирование электростатических полей ионов и строились кривые межатомного взаимодействия в условиях геометрии Римана V^3 для следующих элементов: Al^{3+} , Zr^{4+} , Ca^{2+} , O^{2-} , Fe^{2+} , Fe^{3+} и Mg^{2+} [146, 149, 150].

Структурные особенности модели электромагнитного поля в пространстве Римана дают возможность описать локальные замкнутые области притяжения и отталкивания электростатического поля, которые накладывают особые условия на формируемые кристаллические структуры и фазы.

В условиях R_E -интерпретации становится возможным учет взаимодействия многих частиц и дальнодействующих составляющих взаимодействий, протекающих в условиях эллиптической геометрии Римана, а также появляется возможность исследования их роли в стабилизации полиморфных структур. При постро-

ении картин распределения электростатического потенциала ионов использовалась модель заряженных сфер с типами распределений зарядов приведенных в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Типы распределения зарядов ионов, учитывающие симметрии кристаллических структур

№	тип	Распределение
1.	поясное	$f(\eta_1, \eta_2) = \cos \eta_1 $
2.	двухполюсное	$f(\eta_1, \eta_2) = \sin \eta_1 $
3.	комбинированное	$f(\eta_1, \eta_2) = \cos 2\eta_1 $
4.	однополюсное	$f(\eta_1, \eta_2) = \frac{1}{2}(\sin \eta_1 + 1)$
5.	однополюсное особое	$f(\eta_1, \eta_2) = \frac{1}{2}(\cos \eta_1 + 1)$
6.	меридианное	$f(\eta_1, \eta_2) = \frac{1}{2} \left(\left(\cos 3\eta_2 - \frac{\pi}{2} \right) + 1 \right)$

В таблице 3.6 приведены расчетные значения радиусов электростатических полей ионов в пространстве R_E .

Таблица 3.6 – Результаты расчета радиусов электростатических полей ионов

№	Наименование	Тип распределения	Ионный радиус, Å	Атомный радиус, Å	Радиус электростат.-го поля, Å
1.	Al^{3+}	4, 6	0,53	1,26	5,70
2.	Zr^{4+}	6	0,72	1,50	7,03
3.	O^{2-}	2, 3	1,36	0,66	11,04
4.	Ca^{2+}	2, 3	1,00	1,83	8,96
5.	Fe^{2+}	2, 3	0,78	1,18	6,26
6.	Fe^{3+}	1, 6	0,65	1,18	5,79
7.	Mg^{2+}	2, 3	0,72	1,45	6,87

В таблице 3.7 приведены параметры кривых электростатического потенциала для ионов: Al^{3+} , Zr^{4+} , Ca^{2+} , O^{2-} , Fe^{2+} , Fe^{3+} и Mg^{2+} , рассчитанные по формулам 3.15, 3.16.

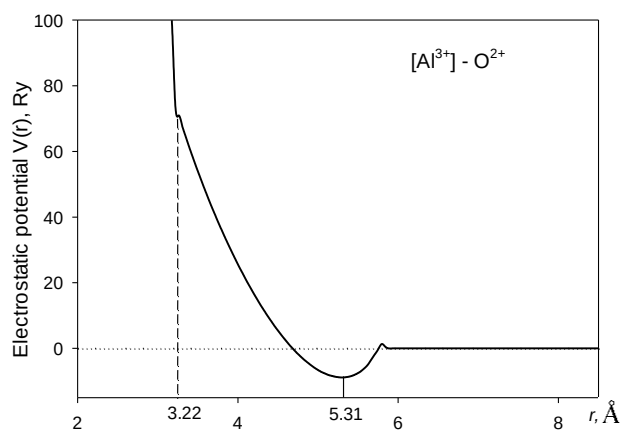
Таблица 3.7 – Результаты расчета параметров потенциальных кривых электростатического поля ионов в пространстве R_E

№	Тип связи	R_1 , Å	R_2 , Å	R_0 , Å	R_{min} , Å	Глубина (ε), R_y	R_p , Å	Рис.№
1.	$[Al^{3+}] - O^{2-}$	3,22		4,68	5,42	-8,70	5,70	3.12.a)
2.	$[Al^{3+}] - Al^{3+}$	4,70	4,56	4,66	5,31	-8,85		3.12.c)
3.	$[Al^{3+}] - Fe^{2+}$	4,17	4,06					3.12.d)
4.	$[Al^{3+}] - Fe^{3+}$	4,44	4,31					—
5.	$[Al^{3+}] - Mg^{2+}$	4,33	4,20					3.12.e)
6.	$[O^{2-}] - Al^{3+}$	5,85	—	5,31	5,84	-2,95	11,04	3.12.b)
7.	$[O^{2-}] - Mg^{2+}$	5,03	4,87	5,20	5,80	-3,00		—
8.	$[O^{2-}] - Fe^{2+}$	4,90	4,76		5,85			—
9.	$[O^{2-}] - Zr^{4+}$	—	—	7,88	8,87	-4,35		3.13.b)
10.	$[O^{2-}] - Ca^{2+}$	—	—		8,76	-3,80		—
11.	$[Mg^{2+}] - O^{2-}$	4,19	4,04	5,59	6,25	-3,00	6,87	3.12.f)
12.	$[Mg^{2+}] - Al^{3+}$	—	—	5,71	6,24			—
13.	$[Fe^{2+}] - O^{2-}$	3,85	3,59	5,17	5,65	-2,91	6,26	—
14.	$[Fe^{2+}] - Al^{3+}$	—	—		5,67	-2,90		—
15.	$[Fe^{3+}] - Fe^{3+}$	3,37	3,17	4,71	5,52	-8,10	5,79	—
16.	$[Zr^{4+}] - O^{2-}$	4,58	4,23	5,90	6,90	-8,50	7,03	3.13.a)
17.	$[Zr^{4+}] - Zr^{4+}$	4,17	4,04		6,70			3.13.c)
18.	$[Zr^{4+}] - Ca^{2+}$	5,25	5,12		6,90			3.13.e)
19.	$[Zr^{4+}] - Fe^{2+}$	5,53	4,26					3.13.d)
20.	$[Zr^{4+}] - Fe^{3+}$	5,86	4,16	5,73	8,10	-3,00	8,96	—
21.	$[Ca^{2+}] - O^{2-}$	6,32	6,04	7,28				3.13.f)
22.	$[Ca^{2+}] - Zr^{4+}$	—	—	7,43				—
23.	$[Ca^{2+}] - Ca^{2+}$	6,97	6,82	7,28				—
24.	$[Ca^{2+}] - Fe^{2+}$	—	—	7,43				—

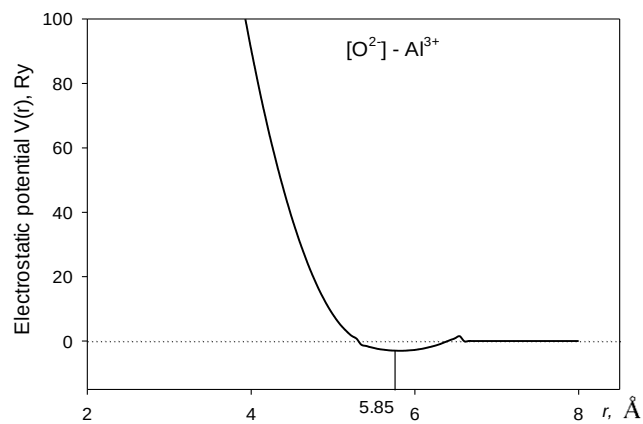
Примечание. R_0 – радиус жесткой компоненты электростатического поля, где силы отталкивания имеют преобладающий характер; R_{min} – координата минимума потенциала $V(r)$; ε – величина потенциальной ямы $V(r)$.

На рисунках 3.12, 3.13 приведены модельные кривые потенциалов межатомного взаимодействия $V(r)$, которые характеризуют энергию группировки атомов в условиях постоянного атомного объема в ионных кристаллах. Модельный электростатический потенциал становится существенно отталкивающим на расстояниях $R < R_0$, где R_0 – радиус жесткой части. Электростатический потен-

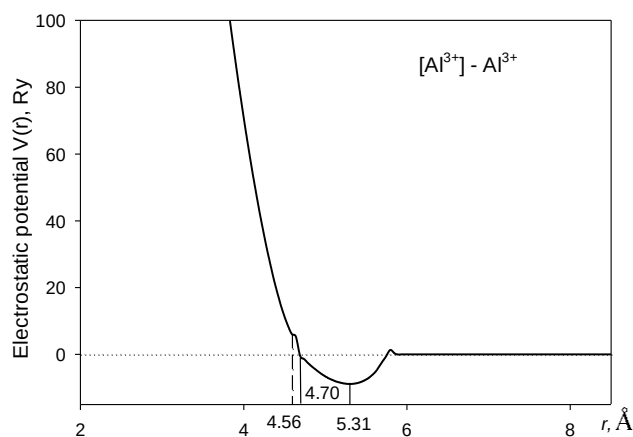
циал $V(r)$ непосредственно влияет на расстояние между соседними ионами в кристалле. Расстояние между ближайшими соседями будет близко к R_{min} .



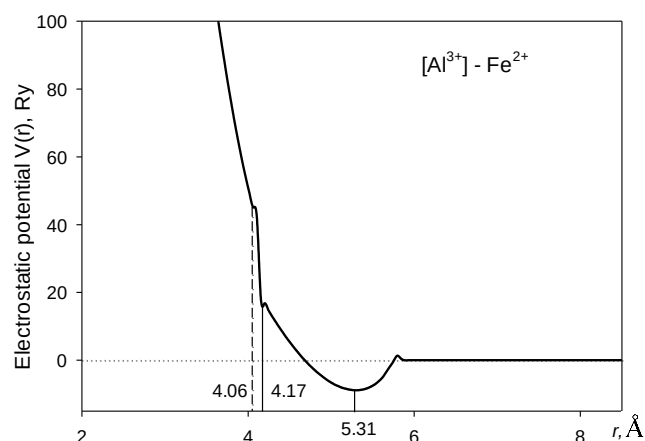
a)



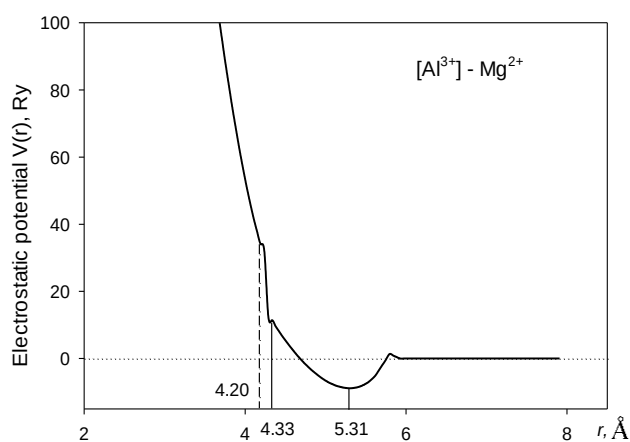
b)



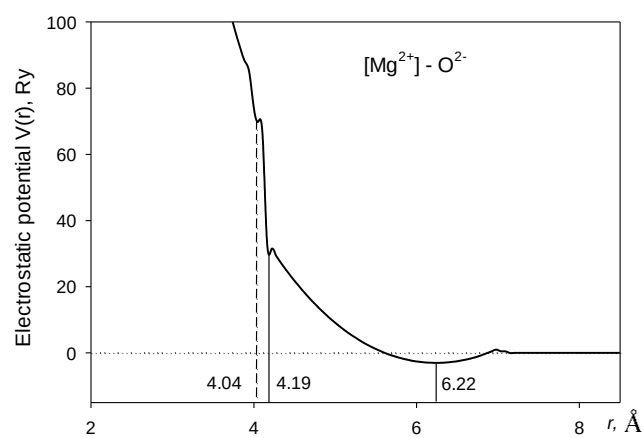
c)



d)

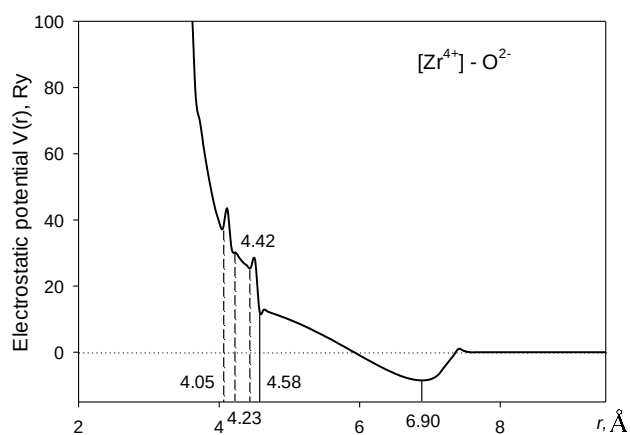


e)

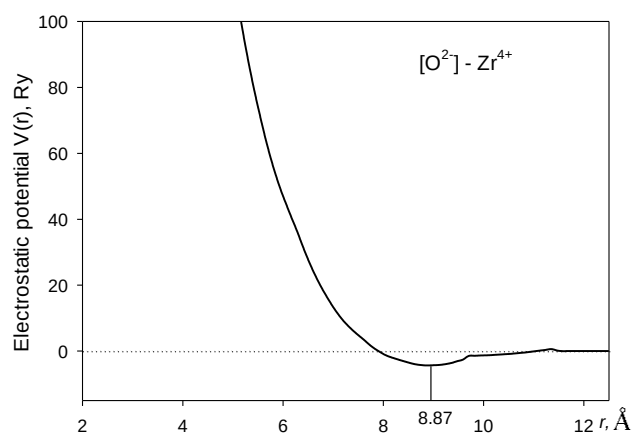


f)

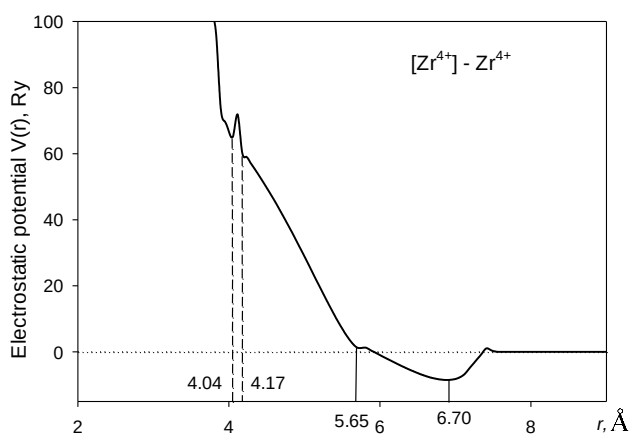
Рисунок 3.12 – Модельные кривые компонент электростатического потенциала ионов Al^{3+} , O^{2-} , Mg^{2+} , построенные в пространстве с положительной метрикой



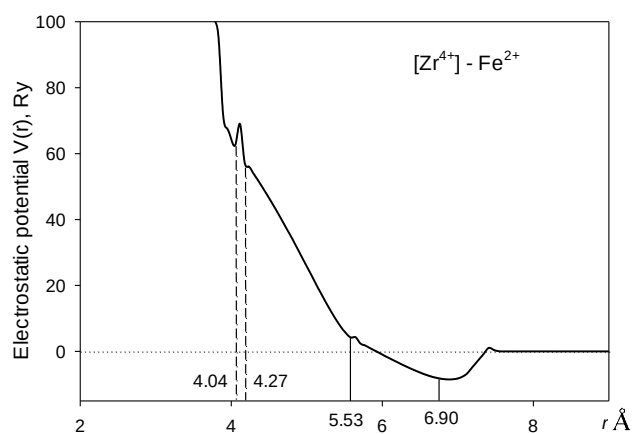
a)



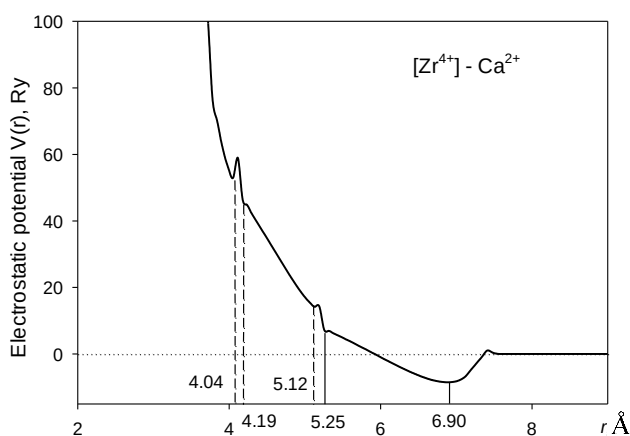
b)



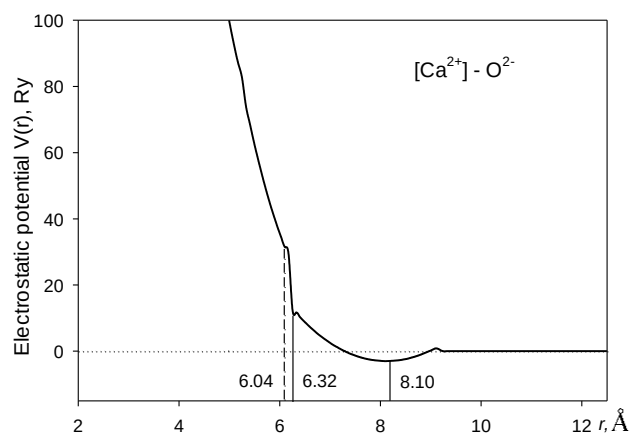
c)



d)



e)



f)

Рисунок 3.13 –Модельные кривые компонент электростатического потенциала ионов Zr^{4+} , O^{2-} , Ca^{2+} , построенные в пространстве с положительной метрикой

При увеличении глубины ямы ε с ростом крутизны $V(r)$ (табл. 3.7) появляются связанные состояния при нулевой энергии поля. При дальнейшем увеличении уровень в яме понижается и величина ε падает, из чего следует, что иону с большим зарядом ядра будет соответствовать и большая глубина ямы. Это хорошо прослеживается на примере ионов Fe^{2+} ($\varepsilon = -2,9$) и Fe^{3+} ($\varepsilon = -8,03$).

В случае иона Mg^{2+} имеется хорошее согласование между результатами моделирования и данными, полученными после подгонки под оптические показатели [96]. Наименьшей энергией обладает гранецентрированная структура с плотной упаковкой. Для ионов Mg^{2+} расстояние между ближайшими соседями в ГЦК и гексагональной плотно упакованной структурах почти совпадает с расстоянием до первого минимума потенциала парного взаимодействия $R_{\min} = 6,25$ (рис. 3.12f). Среди металлов ион Mg^{2+} выделяется достаточно значительной величиной $R_0 = 5,59$, характеризующей диаметр жесткой сердцевины поля, при имеющемся небольшом значении потенциальной ямы ($\varepsilon = -3$), как и у всех металлов рассматриваемой группы.

Компьютерное моделирование и визуализация компонент электростатических полей ионов: Al^{3+} , Zr^{4+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , O^{2-}

Расчет параметров компонент электростатических полей ионов: Al^{3+} , Zr^{4+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , O^{2-} , участвовавших в формировании кристаллических подрешеток и кристаллических фаз, проводился с использованием модели кулоновского взаимодействия [146, 149, 150]. Расчет энергетических параметров ионных связей и нахождение равновесной геометрической конфигурации систем ионов рассматривался в классическом приближении, основанном на предположении, что преимущественный вклад в связывание иона с другими ионами и с окружающими его кластерами, дают силы электростатического происхождения.

На рисунках 3.14 и 3.15 представлены картины 2D-сечений электростатического потенциала ионов, рассчитанных в модельном пространстве R_E . Структура электростатического поля имеет отчетливый зональный характер.

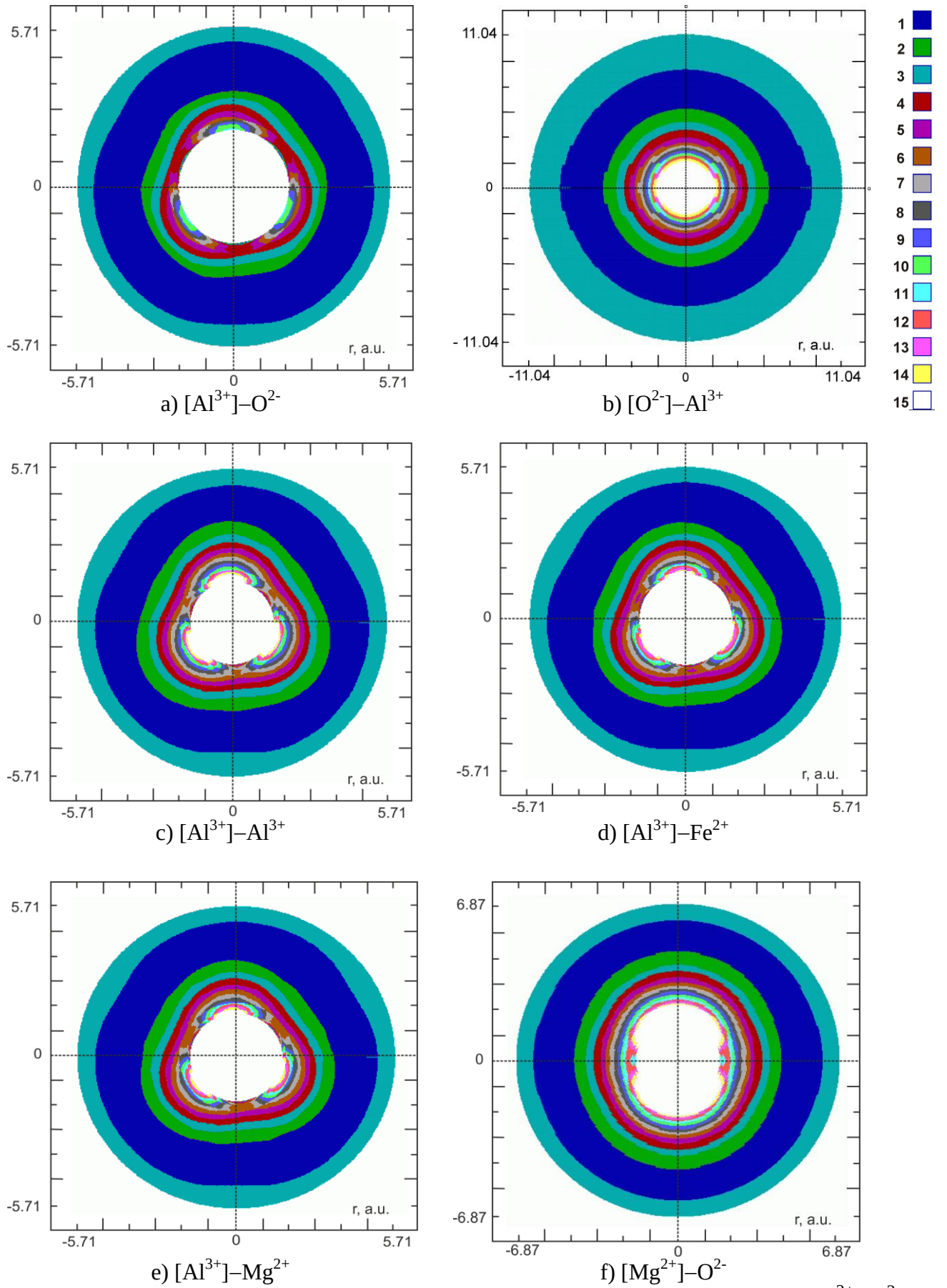


Рисунок 3.14 – Модели полей электростатического потенциала ионов Al^{3+} , O^{2-} , Mg^{2+} , построенные в пространстве с положительной метрикой

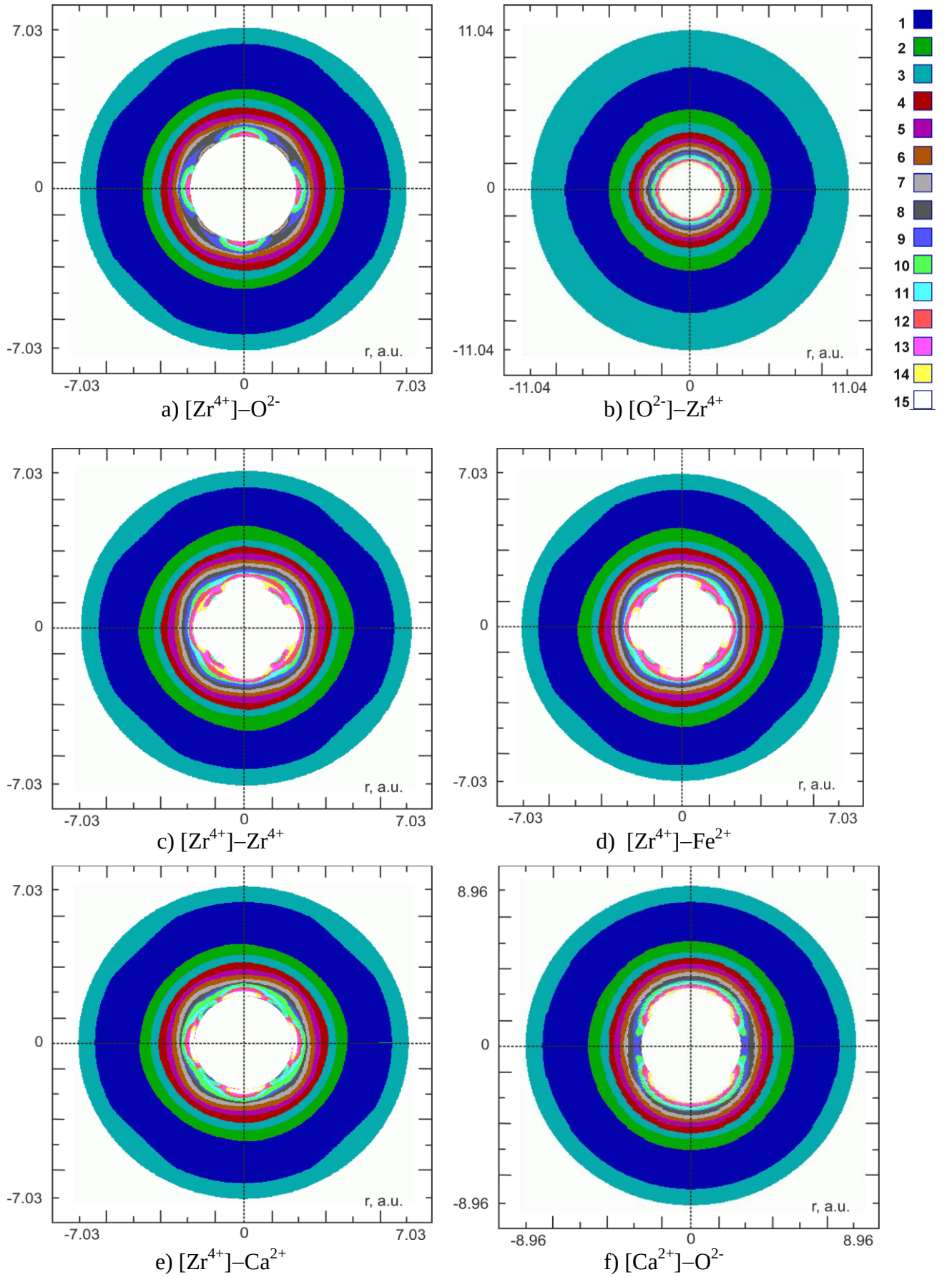


Рисунок 3.15 – Модели полей электростатического потенциала ионов Zr^{4+} , Ca^{2+} , O^{2-} , построенные в пространстве с положительной метрикой

Электростатическое поле иона характеризуется: ограниченным размером, замкнутостью, симметричностью. Форма распределения энергетических зон, группы симметрий, энергетические параметры полей определяют тип конфигурации ионов, атомов, участвующих в организации подрешеток. Энергетический минимум, обеспечивающий стабильность кристаллической структуры, обуславливается областями связывания электростатического поля ионов и их зонным характером [146].

В общем случае симметрия полей ионов является не единственным фактором, определяющим тип и конфигурацию решеток кристаллической структуры. Необходимо отметить, что вклад электростатической энергии, определяемый полем ионов, обеспечивает возможность формирования плотноупакованных структур (ионных кристаллов), и выбор наиболее устойчивой из них обуславливается, как физико-химической обстановкой формируемой структуры, так и геометрическими и структурными факторами.

Появление минимума на кривой $V(r)$ для Al^{3+} (рис.3.12а), следующего за областью отталкивания, обусловлено учетом обменно-корреляционного взаимодействия и определяет положение ординаты 5,31 Å, соответствующее кратчайшему расстоянию между ионами в кристаллической решетке. Изменения формы кривой потенциала в области внутреннего связывания для систем (рис. 3.12 и рис. 3.13) при увеличении глубины ямы связано с неравновесным состоянием электронных оболочек и является результатом локализации групп электронов в электростатическом поле иона.

Анализ приведенных кривых межатомного взаимодействия на рис.3.13а-рис.3.13е и картин электронной плотности для иона Al^{3+} рис.3.14а-рис.3.14е позволяет сделать следующие утверждения:

- 1) потенциал, соответствующий связным областям электростатического поля иона Al^{3+} с четко выделенной кристаллографической симметрией, сконцентрирован в центральной области поля, непосредственно прилегающей к иону;

2) структура зарядового облака иона имеет анизотропный и симметричный характер. Наибольший градиент для проекции в плоскости XOZ сконцентрирован в области положительных и отрицательных направлений вдоль оси z .

Учитывая тот факт, что поле иона Al^{3+} подразделяется на зоны, определяемые, как характером моделируемого пространства, так и метрическими параметрами модели, можно выделить следующие элементы симметрии:

- а) поле иона Al^{3+} имеет выраженный центр симметрии, который находится в центре иона;
- б) три оси симметрии второго порядка относительно осей x, z в плоскости сечения XOZ ;
- с) отчетливо выделяется ось симметрии третьего порядка в плоскости xoy для случая экваториального сечения поля (рис.3.14).

Все вышеизложенное позволяет говорить о том, что ион алюминия при образовании кристаллической структуры будет иметь преимущественно координационные числа 3, 4, 6. Геометрическая конфигурация электростатического поля иона будет иметь, наряду с другими факторами, преимущественное значение при формировании и эволюции кристаллических структур заданного состава. Рассчитанные геометрические параметры (силовые постоянные, радиусы электростатического поля иона) потенциальных кривых дают наиболее вероятные длины связей, образуемых соединений, которые позволяют строить наиболее вероятные геометрические конфигурации ионных кристаллов (табл.3.6, табл.3.7).

3.4 Моделирование кристаллических структур Al_2O_3 , ZrO_2

Моделирование строения кристаллических структур в R_E -пространстве проводилось с использованием сечений евклидовой плоскостью [151-156], при этом имеются следующие две возможности:

1. Симметрия структуры известна. Модель кристаллической структуры рассматривается в виде точечных систем, где точки имитируют распределение центров атомов в узлах решетки (R -системы), которые строятся на компьютере по специально разработанному алгоритму.

Сечение евклидовой плоскостью проводится либо перпендикулярно оси симметрии изучаемой структуры, либо под определенным углом.

2. Симметрия структуры неизвестна или структура плохо изучена с точки зрения симметрии. В этих обстоятельствах задача усложняется и решается в несколько этапов.

В пространстве интерпретации R_E складывается иная ситуация. Идеальный кристалл в пространстве интерпретации ограничен в размерах, имеет определенную форму и симметрию, зонален и секториален, а также обладает центром – то есть обладает практически полным набором структурно-симметричных характеристик, которые имеет реальный кристалл минерала. Если учесть, что и радиус электростатического поля R_p , и линейные размеры пространства интерпретации R_E рассчитываются в соответствии со значениями радиусов иона R_i и атомного R_a данного вещества, то мы имеем возможность всегда оценить и реальные размеры микрористаллических блоков и расстояния, при которых между реальными ионами происходят электростатические взаимодействия.

3.4.1 Методика сборки кристаллической структуры оксидных материалов

Общие принципы моделирования кристаллических структур в пространстве с положительной метрикой:

- 1) теоретическое моделирование решетчатых структур заданного кристалла в соответствии с его федоровской группой симметрии, реализуемой в эллиптическом пространстве Римана с привлечением визуализации модельных построений. На основе данных, полученных при моделировании точечных систем, строятся предположения о типе морфологии структуры, форме кластеризации, типе зональности, видах анизотропии;
- 2) теоретическое моделирование семейства структур электростатических полей ионов элементов, участвовавших в формировании решеток данного

кристалла, построение потенциальных поверхностей, отвечающих минимальной энергии;

- 3) теоретическое моделирование микроструктур кристаллов в модельных сечениях, перпендикулярных осям симметрии, с учетом состава, симметрии, структуры электростатических полей ионов и их систем, принципа плотнейшей упаковки; так же кристаллографический анализ и интерпретацию полученных данных.

Исходя из вышеизложенного общая методика вычислительного эксперимента для получения модели кристаллической структуры нужного химического состава и структуры сводится к следующим этапам [146]:

1. Выявляется химический состав исследуемой структуры.
2. Рассчитывается структура электростатических компонент параметров ионов и атомов, составляющих структуру данного вещества.
3. Выявляются закономерности построения подрешеток для каждого из элементов, составляющих данную структуру.
4. На развертке поверхности Клиффорда S_K строится фрагмент подрешетки с использованием расчетов параметров электростатических компонент модели для каждого иона и затем ведется встраивание подрешеток остальных атомов и ионов в соответствии с вычисленными параметрами.
5. По полученной развертке свертывается соответствующий тор и к нему применяются все необходимые преобразования (параллельные переносы, вращения вокруг осей симметрии и т.д.), согласно схеме интерпретации I_E^R .
6. Для визуализации построений строится необходимое сечение пространства R_E евклидовой плоскостью, где рассматриваются особенности изучаемой структуры (микроблоки и другие макроструктуры).

3.4.2 Компьютерное моделирование микроструктур Al_2O_3

На основе модельных расчетов был выделен минимальный структурный элемент Al_4O_6 , параметры которого рассчитывались в модельном пространстве (табл. 3.8).

Таблица 3.8 – Линейные параметры рассчитанной модели равновесного структурного элемента Al_4O_6 (малый кластер)

Наименование	Размер, Å
Ребро структурного элемента (a)	18,85
$R^1(\text{Al}^{3+}-\text{Al}^{3+})$	5,44
$R^2(\text{Al}^{3+}-\text{Al}^{3+})$	9,42
$R^1(\text{O}^{2-}-\text{O}^{2-})$	1,41
$R^2(\text{O}^{2-}-\text{O}^{2-})$	2,25
$R^3(\text{Al}^{3+}-\text{O}^{2-})$	1,30

Геометрическая конфигурация микрополиэдра Al_4O_6 и набор внешних физико-химических условий (структура электромагнитного поля, термодинамические параметры, кристаллофизические параметры) задают способы укладки микрополиэдров в различные мотивы в соответствии с принципом плотнейшей упаковки (рис. 3.16-3.18). Структура электромагнитного поля, образуемая структурным элементом Al_4O_6 , задает возможные способы объединения в макроструктуру в соответствии с принципом наиболее вероятного присоединения [157]. Структура, отвечающая принципу плотнейшей упаковки, приведена на рисунке 3.18.

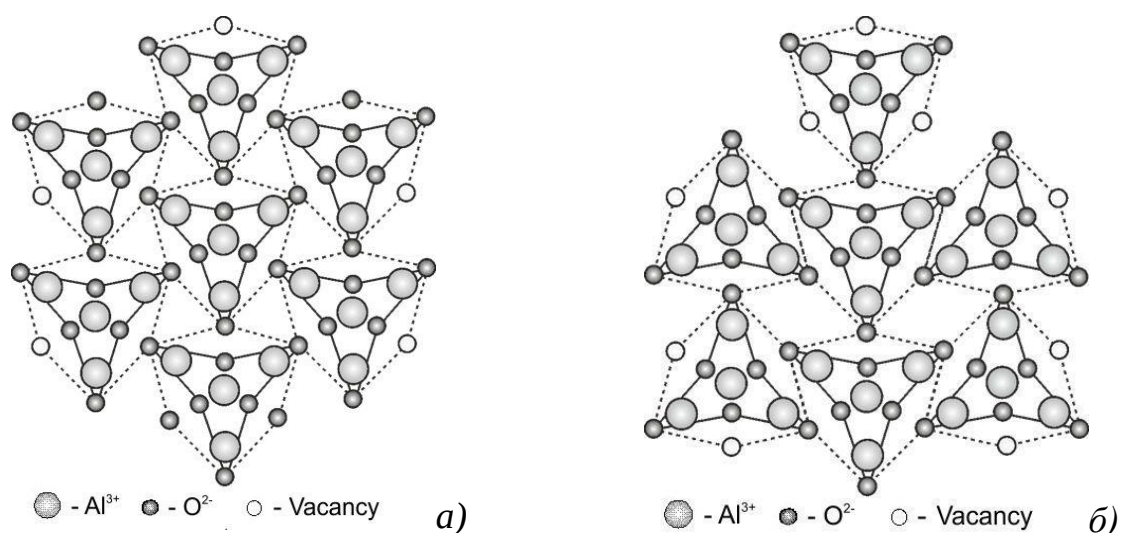


Рисунок 3.16 – Сечения в плоскости XY моделей кристаллических структур Al_2O_3 : a – одна из вероятных моделей ассоциации кластеров полиморфной модификации $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (модель I); $б$ – модель полиморфной модификации $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (модель II)

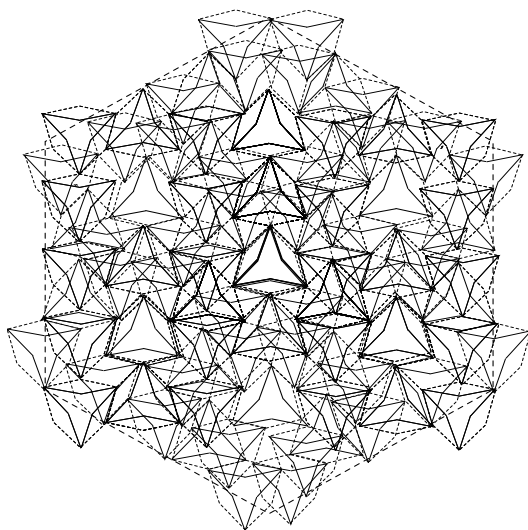


Рисунок 3.17 – Проекция на плоскость XY модели кристаллической структуры Al_2O_3 , с явно выделенной сверхрешеткой, элементами которой служат кластеры

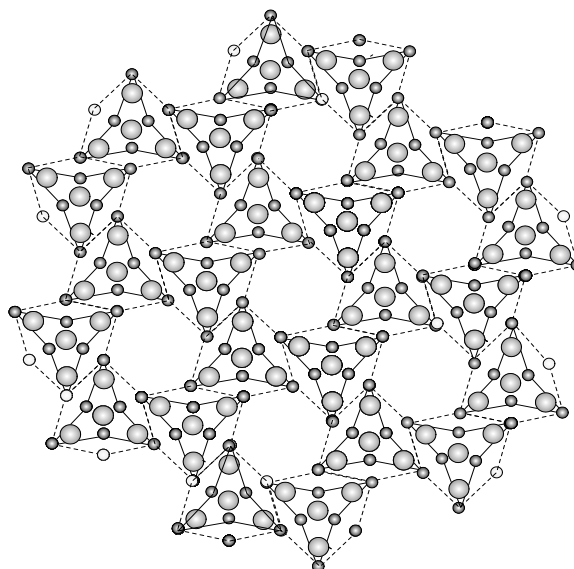


Рисунок 3.18 – Сечение в плоскости XY модели кристаллической структуры Al_4O_6 , отвечающей принципу плотнейшей упаковки (модель III). Наиболее вероятная форма ассоциации кластеров (большой кластер) полиморфной модификации $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунд)

3.4.3 Расчет критических размеров микроструктур Al_2O_3

Критические значения размера микрокристаллов определяются линейными параметрами решётки и могут быть рассчитаны с использованием найденных параметров соответствующей R -системы. Размеры реальных микрокристаллов ограничены моментом появления первых дислокаций, которые нарушают упаковку атомов в решетчатой структуре и приводят к снижению ее прочностных характеристик. Таким образом, модельные размеры микрокристаллов будут определяться вычисляемыми из модели границами плотноупакованной R -системы, после которых начинают появляться первые дислокации.

Критическим размер для макрокристаллов определяется формой и размером исходного микрокристалла, объемом межкристаллического пространства и рассчитывается для каждого соединения отдельно [157].

При моделировании плотно упакованных кристаллических комплексов учитывались структурные факторы, оказывающие влияние на формирование кристаллических подрешеток $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$:

$$R_n(m) = a_n + d + \frac{d(m-1)(\alpha_1 + \alpha_2)}{2}, \quad (3.17)$$

где в качестве дополнительных параметров использовались форм-факторы α_i , учитывающие форму связей кластеров в первичной цепи кристаллического комплекса $\alpha_1=0,940$ $\alpha_2=0,691$ (табл.3.9). Величина $1-\alpha_i$ характеризует уплотнение первичной цепи кластеров вдоль векторов трансляций кристаллического комплекса.

Таблица 3.9 – Результаты расчета размеров плотных кристаллических комплексов Al_2O_3

Диапазон	$R_1 \cdot 10^{-9}$ м	$R_2 \cdot 10^{-9}$ м	$R_3 \cdot 10^{-9}$ м	$R_4 \cdot 10^{-9}$ м
5–150·10 ⁻⁹ м	6,90	7,01	9,18	9,42
	19,20	19,31	21,48	21,72
	31,50	31,61	33,78	34,02
	43,79	43,90	46,07	46,31
	56,09	56,20	58,37	58,61
	68,39	68,50	70,67	70,91
	80,69	80,80	82,97	83,21
	92,98	93,09	95,26	95,50
	105,28	105,39	107,56	107,80
	117,58	117,69	119,86	120,10
	129,88	129,99	132,16	132,40
	142,18	142,29	144,46	144,70
Диапазон	$R_1 \cdot 10^{-6}$ м		$R_2 \cdot 10^{-6}$ м	
50–150·10 ⁻⁶ м	51,65		51,66	
	60,32		60,33	
	68,99		69,00	
	77,66		77,67	
	86,33		86,34	
	95,00		95,01	
	103,67		103,68	
	112,34		112,35	
	121,01		121,02	
	129,68		129,69	
	138,35		138,36	
	147,02		147,03	

3.5 Применение результатов моделирования кристаллических структур оксидных материалов для формирования физического воздействия симметричным постоянным магнитным полем

Кристаллическая структура может быть устойчива только при минимуме потенциальной энергии. Конфигурация атомов, соответствующая минимуму потенциальной энергии, обладает тем свойством, что силы, действующие на атомы (ионы) системы, равны нулю, т.е. градиенты для точек, соответствующих центрам атомов, равны нулю. Поэтому при прогнозировании устойчивости кристаллических структур весьма важно выявить элементарные причины, приводящие к точкам с нулевым градиентом (особые точки). Такие точки могут порождаться преобразованиями симметрии. Наличие особых точек, следовательно, определяется группой параллельных переносов структуры, независимой от вида потенциалов взаимодействия между атомами.

Для кристаллографических групп, которые содержат инвариантно правильные системы, можно определить взаимное расположение этих особых точек. Из теоремы Сигарева-Галиулина [98] следует, что если потенциальное поле обладает зеркальной плоскостью симметрии или поворотной осью симметрии, то градиент точек, соответствующих этим элементам симметрии, лежит на плоскости симметрии или на оси симметрии, следовательно, атомы, центры которых находятся на элементах симметрии, локально устойчивы в том смысле, что им удобнее двигаться по элементам симметрии. Таким образом, симметричный анализ кристаллической структуры с целью прогнозирования поведения при терромагнитной обработке кристаллов сводится к поиску и классификации заполнений инвариантно правильных систем точек в кристаллографической группе.

Движение носителей заряда в кристаллографическом пространстве часто вызвано электрическими или магнитными полями, или другими внешними причинами, и может приводить к смещению упомянутых носителей зарядов со своих траекторий (или позиций). Последнее приводит к тому, что магнитное поле способно оказывать совершенно определённое воздействие на структуру любого немагнитного объекта, который содержит заряженные примеси, либо имеет ион-

ную решетку. Воздействие магнитного поля с заданной кристаллографической симметрией на структуру немагнитного кристалла способно привести к преобразованию его совокупной структуры: примесной подсистемы, дефектов различного типа, ионных подрешеток (изменяются энергетические показатели ионов), заряженные микроструктуры (частицы) и др. Вышеуказанные подсистемы, в силу своей физической природы, под действием сил внешнего симметричного налагаемого поля переходят в определённые симметричные состояния, в зависимости от их типа симметрии. При этом одни фазы (нано-, микроструктуры, мезоструктуры, поликристаллы), которые зависят от симметрии налагаемого поля (имеют группу симметрии, совпадающей с кристаллографической группой, или являются ее подгруппой) будут увеличиваться (возрастать в процентном соотношении), а другие имеющие типы симметрии, не совпадающие с симметрией внешнего поля, подавляться (убывать в процентном соотношении).

Пропустив постоянный ток через систему проводников с заданной конфигурацией (симметрией), можно получить постоянное магнитное поле, симметрия которого в точности соответствует кристаллографической группе кристалла подвергающегося обработке в поле. Силовые линии, отдельные узлы и системы магнитных узлов, получаемых в результате взаиморасположения и пересечения магнитных силовых линий такого поля, создадут систему элементов симметрии, распределённых в пространстве по тому же закону, что и система элементов симметрии выбранного вещества, то есть произойдёт физическая реализация элементов симметрии.

Таким образом, при воздействии на структуру симметричным магнитным полем, порождается система выделенных зон (сверхрешетка), где градиент поля равен нулю, и, в которых, носителям зарядов (частицам) наиболее удобно двигаться. И, значит, порождается реальная система физически выделенных зон и направлений в смысле воздействия на заряженные частицы реальной структуры. Согласно принципу диссимметрии Кюри частицы располагаются в соответствии с задаваемой магнитной системой структурой с заданным типом симметрии – то есть распределение частиц в пространстве стремится к своему идеальному (ми-

нимальному по энергии) варианту. Механизм воздействия внешним магнитным полем, таким образом, сводится к направленному изменению решетки, примесной подсистемы, совокупностей заряженных частиц, ионов реального объекта (кристалла) в направлении идеальной сверхрешетки, а также размещению примесных подсистем в состояниях с минимальной энергией (или полностью к их вытеснению).

Анализ изменений кристаллической структуры (параметров решетки, физико-механических свойств, электрофизических свойств) под действием постоянного магнитного поля важен для понимания процессов кристаллизации, фазовых превращений, а также определения возможностей более эффективного целенаправленного управления их кристаллографическими параметрами при получении оксидных материалов с требуемыми свойствами [128].

Полученные результаты легли в основу расчётов и конструирования опытной установки для формирования воздействия постоянным магнитным полем при спекании кристаллических материалов Al_2O_3 и ZrO_2 . Результаты, представленные в данной главе опубликованы в работах [129, 135-137, 145-147, 149-157].

3.6 Выводы по Главе 3

1. Модели решетчатых систем структур кристаллических фаз оксидов Al_2O_3 и ZrO_2 в римановой модели сплошной среды характеризуются геометрическими свойствами реального кристалла: конечными размерами, центром, симметриями определенной федоровской группы, внешней огранкой, зональностью и секториальностью. Распределения узлов модельных решеток на R -системе находятся в хорошем соответствии с реально наблюдаемой картиной, различной степенью упорядоченности атомов внутри кристалла и приповерхностных слоях.

2. Предложена физическая структурная модель римановых электростатических полей ионов в случае парных взаимодействий с учетом распределения заряда на поверхности для следующих элементов: Al^{3+} , Zr^{4+} , O^{2-} , Ca^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} и Mg^{2+} . Проведены расчеты модельного электростатического потенциала $V(r)$ и его характеристик ε , R_0 , $R_{\min}$, которые представляют распределение энергетических зон

полей ионов, участвующих в организации подрешеток.

3. Предложенная феноменологическая модель организации наноструктурных систем Al_2O_3 и микроструктур основных видов примесей, участвующих в формировании кристаллических подрешеток α -, β -, θ - и γ - Al_2O_3 , позволяет учитывать конечный характер микрокристаллических структур, зональность, секториальность, присутствующих в реальных кристаллических материалах, и рассчитывать модельные размеры частиц на различных масштабных уровнях.

4. Разработанный численный алгоритм и программное обеспечение, позволяют исследовать организацию и формирование микроструктур оксида алюминия и диоксида циркония при спекании под действием постоянного магнитного поля. Получено свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ №2011611307.

ГЛАВА 4. СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ Al_2O_3 И ZrO_2 ПРИ СПЕКАНИИ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ СИММЕТРИЧНОГО ПОСТОЯННОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ

4.1 Экспериментальные исследования спекания оксидных систем Al_2O_3 , ZrO_2 под воздействием симметричного постоянного магнитного поля

Спекание образцов проводилось на воздухе для различных временных промежутков от 12 до 24 ч при температурах 870, 1200, 1400 °С с наложением и без наложения симметричного постоянного магнитного поля. Для воздействия на материалы использовалось аксиальное (содержащее плоскости и оси симметрии) симметричное постоянное магнитное поле $B=0,02-1$ Тл с заданной осью симметрии C_3 . Выбор аксиальной симметрии магнитного поля для воздействия на материалы определялся кристаллографической симметрией $F=R\bar{3}c$ целевой α -фазы оксида алюминия, для формирования и совершенствования которой были подготовлены соответствующие физические условия, обеспечивающие структурно-фазовые изменения нано-, микрокристаллических дисперсных систем.

Магнитное поле способствует формированию дополнительных каналов влияния на состояние структурных дефектов, их электронных подсистем и, как следствие, на пластические свойства материалов [77-81, 84-97]. Симметричность магнитного поля определяется симметрией системы электрических проводников установки (соленоидальных катушек), создающих постоянное магнитное поле с заданными параметрами кристаллографической симметрии (совокупностью плоскостей симметрии P_i и осей симметрии l_3^i), которые соответствуют системе геометрических образов ($R\bar{3}c$) решетчатой системы обрабатываемого материала. При пропускании в системе проводников постоянного тока возникает постоянное магнитное поле, симметрия которого в точности соответствует кристаллографической группе кристалла или основной кристаллической фазе поликристаллического материала, подвергающегося обработке (рис.4.1).

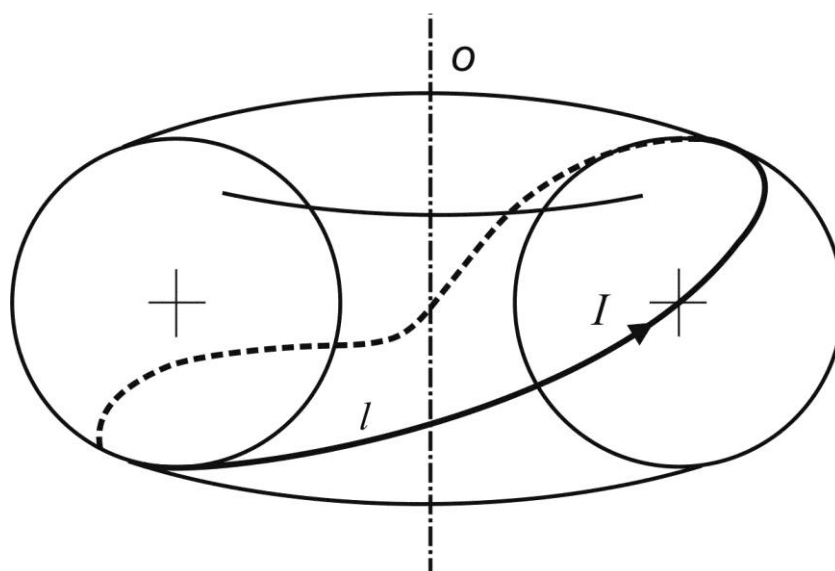


Рисунок 4.1 – Расположение витка l с током I на тороидальной катушке магнитной системы установки для спекания образцов

Экспериментальные исследования по термомагнитной обработке оксидных материалов проводились на специально созданной опытной установке с использованием аксиально-симметричного постоянного магнитного поля по методике, изложенной в параграфе 2.4.1. Технические параметры опытной установки (геометрические параметры магнитной системы, тип симметрии поля, термические режимы) рассчитывались на основе результатов предварительного моделирования кристаллических структур Al_2O_3 , ZrO_2 в римановой модели сплошной среды. В таблице 4.1 приводятся режимы воздействия внешним аксиально-симметричным постоянным магнитным полем и температурой обработки образцов.

Таблица 4.1 – Режимы воздействия внешним аксиально-симметричным постоянным магнитным полем на образцы Al_2O_3 , ZrO_2

№	Магнитная индукция B , Тл	Сила тока I , А	Температура обработки T , °С	Моделируемая группа симметрии
1.	0,02–0,20	50	870	$C_3, R\bar{3}c$
2.	0,02–0,20	50	1200	
3.	0,1–0,43	75	1200	
4.	0,1–0,43	75	1400	
5.	0,25–1	90	1200	
6.	0,25–1	90	1400	

На рисунке 4.2. приводятся температурные режимы, используемые в экспериментальных исследованиях при спекании образцов

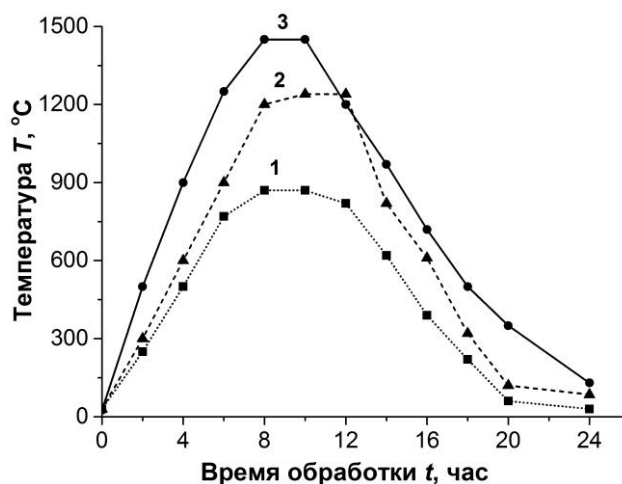


Рисунок 4.2 – Температурные режимы при спекании оксидов: 1 – средняя скорость подъема температуры 108 град/ч, скорость снижения 54 град/ч; 2 – 155 град/ч, 75 град/ч; 3 – 180 град/ч, 87 град/ч соответственно

Симметрия постоянного магнитного поля определялась симметрией секторов тороидальной катушки с соответствующим наклоном витков и выбиралась исходя из типа кристаллической группы обрабатываемого материала (моделируемой кристаллической фазы). Симметричное постоянное магнитное поле прикладывалось в базисной плоскости установки, варьировалось по величине и направлению и имело заданную группу симметрии, соответствующую обрабатываемым материалам. Напряженность магнитного поля регулировалась изменением силы тока, подаваемого на катушку магнитной системы ($I = 50\text{--}90\text{ А}$).

Геометрические параметры магнитной системы – тороидальной катушки (R, r), приведенные в таблице 4.2, должны соответствовать соотношениям для плотных кристаллических фаз промоделированных кристаллических структур.

Таблица 4.2 – Геометрические параметры тороидальной катушки (R, r), полученные из условий моделирования плотнейших упаковок

№	Оксид	Моделируемая группа симметрии магнитного поля, F_p	Малый радиус r , м	Большой радиус R , м	R/r
1.	ВК-95	$C_3, R\bar{3}c$	0,25	0,50	2
2.	Al_2O_3	$C_3, R\bar{3}c$	0,25	0,50	2
3.	$ZrO_2(CaO)$	$C_3, D_{3d}^6, R\bar{3}c$	0,25	0,4525	1,81

4.2 Структурно-фазовые изменения оксидных систем при спекании под воздействием симметричного постоянного магнитного поля

Динамика структурно-фазовых изменений оксидных систем обработанных образцов Al_2O_3 , ZrO_2 исследовалась и оценивалась для случаев изменений физико-механических свойств (ρ , H_v , σ , линейной усадке), электрофизических свойств (ε , $\text{tg}\delta$, проводимости) и анализа ИК-спектров образцов, полученных при спекании в симметричном постоянном магнитном поле.

4.2.1 Исследование физико-механических свойств оксидов

Результаты экспериментальных исследований образцов Al_2O_3 (плазм) и технической керамики ВК-95 при спекании в симметричном постоянном магнитном поле и без поля представлены в таблице 4.3 [128, 158, 159].

Таблица 4.3 – Фазовый состав и параметры кристаллической решетки фаз образцов Al_2O_3 (плазм) и ВК-95 после спекания при $T=1400^\circ\text{C}$ с наложением постоянного магнитного поля/без поля

Фазовый состав материала	Содержание фаз, масс %	Параметр a , Å	Параметр b , Å	Параметр c , Å	Кристаллографическая группа	Объем ячейки V , Å ³	Рент. плотн., ρ , г/см ³
Керамика Al_2O_3 (плазм)							
Кристаллическое состояние (99/93%)							
$\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$	12/7	4,74	8,38	8,83	$Pna21$	351,73	3,85
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	87/86	4,75	–	12,98	$R\bar{3}c$	254,34	3,99
Аморфное состояние							
1 / 7%							
Керамика ВК-95							
Кристаллическое состояние (96/95%)							
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	95/93	4,75	–	12,98	$R\bar{3}c$	254,34	3,99
MgAl_2O_4	1/2	8,07	–	–	$Fd\bar{3}m$	527,25	3,58
Аморфное состояние							
4 / 5 %							

Структурно-фазовые преобразования, оказываемые симметричным магнитным полем, можно проследить на изменениях содержания фаз κ -, α - Al_2O_3 (табл.4.3). При термической и магнитной обработке плазмохимических образцов Al_2O_3 произошло увеличение содержания α - Al_2O_3 в 4,35 раза, а в технической керамике ВК-95 изменения для этой фазы носит незначительный характер, поскольку

ку еще до этапа обработки ее содержание было высоким и составляло – 93%. Основные изменения для Al_2O_3 зафиксированы в увеличении содержания к-фазы (рис.4.3), при этом отмечается уменьшение объема элементарной ячейки на 2,1%. Увеличение содержания фазы идет за счет перекристаллизации аморфного состояния по сравнению со спеченными образцами без поля, при этом уменьшение объема элементарной ячейки говорит о повышении плотности и совершенстве кристаллических структур.

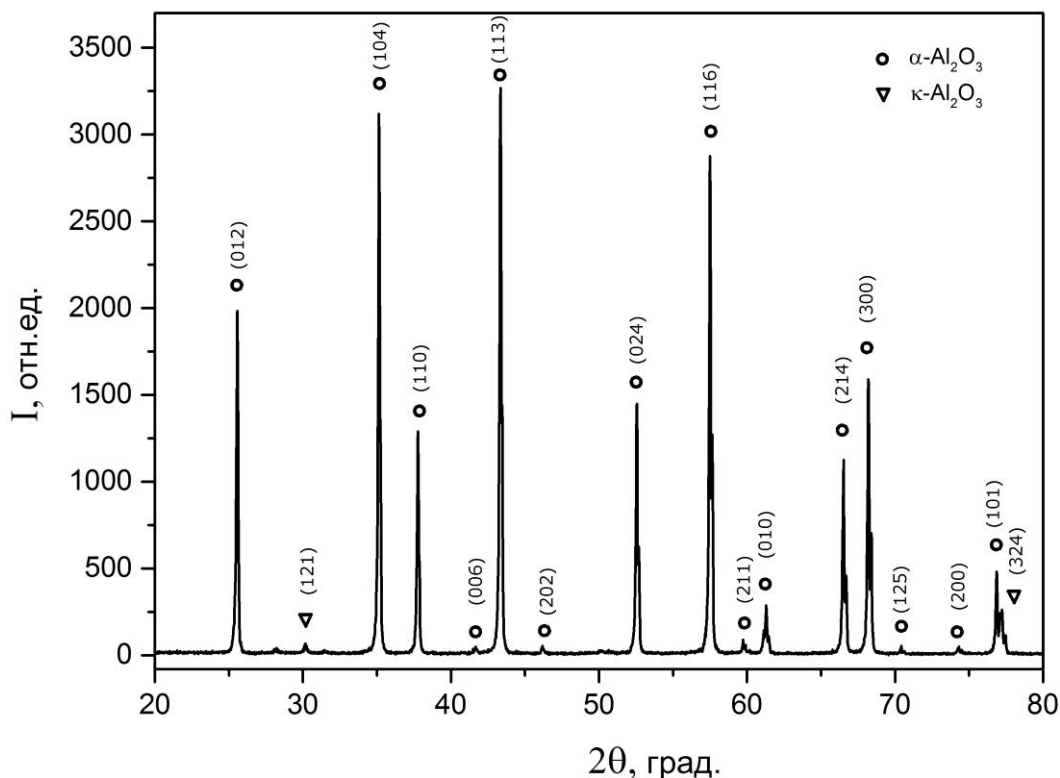


Рисунок 4.3 – Рентгеновская дифрактограмма образца Al_2O_3 (плазм), спеченного при $T=1400\text{ }^\circ\text{C}$ в симметричном постоянном магнитном поле $t_{\text{mag}} = 12\text{ ч}$

На рисунке 4.4 представлены зависимости среднего размера ОКР и величины микроискажений решетки к-фазы Al_2O_3 (плазм) от времени обработки в магнитном поле. Средние размеры кристаллитов к-фазы, подвергнутых магнитной обработке, увеличиваются от $15 \pm 0,5$ до $36 \pm 0,5$ нм, при этом микроискажения решетки уменьшаются в 2 раза пропорционально продолжительности времени экспозиции в постоянном магнитном поле (рис.4.5). Еще более значительное уменьшение величин микроискажений отмечается для образцов керамики ВК-95, в которых по окончании обработки они уже не фиксируются.

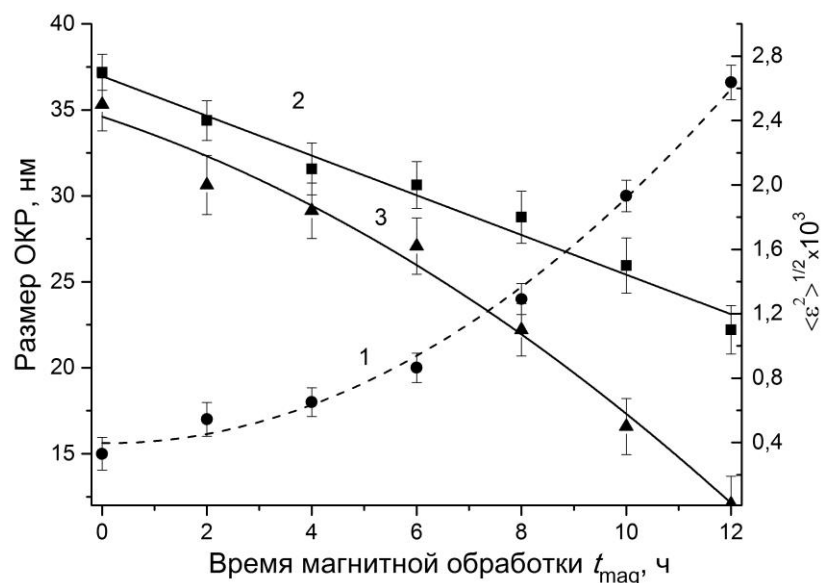


Рисунок 4.4 – Размер ОКР (кр.1) и микроискажений решетки фаз $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ (кр.2) и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (кр.3) после спекания при $T=1400^\circ\text{C}$ в постоянном магнитном поле $B=1\text{Тл}$, в зависимости от времени магнитной обработки

Увеличение времени t_{mag} для различных режимов спекания приводит к уменьшению объема V элементарной ячейки Al_2O_3 (плазм) и увеличению содержания фазы $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ на 5%, что обеспечивается не только за счет приповерхностного слоя нанокристаллов, но также и за счет уменьшения дефектов решетки внутри кристаллитов, а именно: уменьшение катионных вакансий и межузельных ионов (рис.4.5).

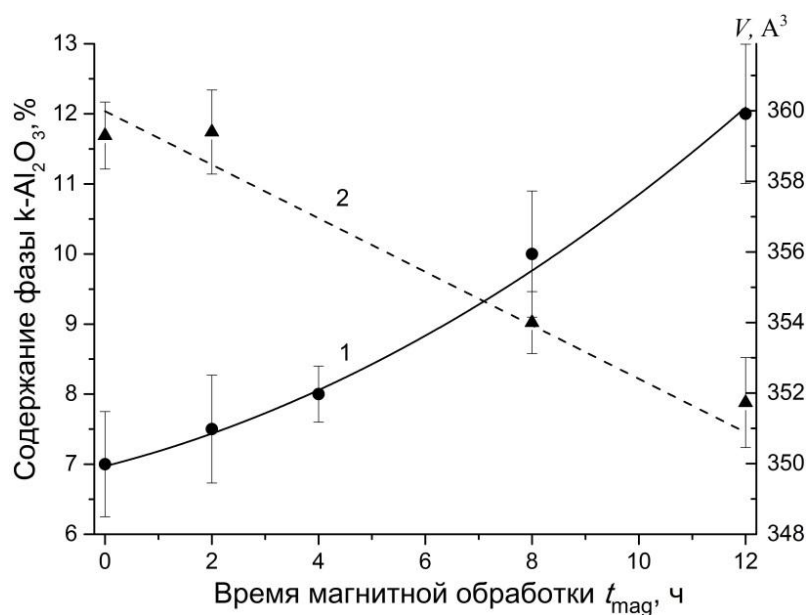


Рисунок 4.5 – Содержание орторомбической фазы $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ (кр.1) и изменение объема V элементарной ячейки (кр.2) образцов Al_2O_3 (плазм) после спекания при $T=1400^\circ\text{C}$ в постоянном магнитном поле $B=1\text{Тл}$

Спекание образцов при температуре 1400°C с наложением постоянного магнитного поля $B=1$ Тл приводит к уменьшению микроискажений решетки и формированию высокотемпературных фаз, имеющих более высокую рентгеновскую плотность (табл. 4.3), понижению плотности микродефектов и способствует перестройке примесной подсистемы вдоль направлений осей C_3 , что позволяет говорить о повышении степени кристаллографического упорядочивания микроструктур, отражающейся в конечном счете, как на внутренней структуре кристаллитов, так и на мезоструктурном уровне обрабатываемого материала.

Проведенные в [128, 129] исследования показывают, что уровень воздействия постоянным магнитным полем при спекании (табл. 4.4) зависит от физико-механических характеристик обрабатываемого материала, симметрии (кристаллографической группы) и определяется размерными факторами микроструктур, уровнем их дефектности, фазовым составом.

Таблица 4.4 – Характеристики образцов Al_2O_3 , ZrO_2 после обработки постоянным магнитным полем $B=0,2-1$ Тл при спекании $T=870-1400$ °C

Наименование	Режимы (табл.4.2)	Отн. плотность, $\rho_{отн}$			Усадка, l_{max} %	Размеры зерен, мкм
		До обработ- ки	После Обработ- ки	$\Delta\rho_{отн}$		
ВК-95	1 (870°C),	0,55	0,59	0,04	$1,12 \pm 0,13$	0,1–1; 2–5
	2 (1200°C)	0,55	0,59	0,04	$3,51 \pm 0,21$	0,1–3
	3 (1400°C)	0,55	0,66	0,11	$5,14 \pm 0,25$	0,1–2
Al_2O_3 (I) плазмохим.	2 (1200°C)	0,23	0,31	0,08	$7,48 \pm 0,11$	0,1-0,5
	3 (1400°C)	0,23	0,34	0,11	$11,37 \pm 0,24$	<0,1
Al_2O_3 (II) плазмохим.	2 (1200°C)	0,28	0,34	0,06	$9,24 \pm 0,17$	0,1-0,5
	3 (1400°C)	0,28	0,38	0,10	$12,78 \pm 0,23$	<0,1
ZrO_2 (CaO) плазмохим.	2 (1200°C)	0, 29	0,35	0,06	$9,17 \pm 0,15$	< 1
	3 (1400°C)	0,29	0,46	0,17	$23,56 \pm 0,22$	<0,5

Вклад магнитного поля в линейную усадку, как видно из таблицы 4.4, отмечается для образцов Al_2O_3 (I), ВК-95, что так же прослеживается и на изменениях величин объемной усадки (рис.4.6, рис.4.7) Преимущество метода спекания в симметричном постоянном магнитном поле по сравнению с традиционной обработкой состоит в особом влиянии на микроструктуру обрабатываемого материала.

В образцах ZrO_2 (CaO) спекание в постоянном магнитном поле вызывает более глубокие структурные преобразования микроструктур (табл.4.4), что подтверждается более существенными изменениями относительной плотности $\Delta\rho_{отн}$ (в 1,5 раза) и усадки l_{max} (в 2 раза) по сравнению с Al_2O_3 (плазм).

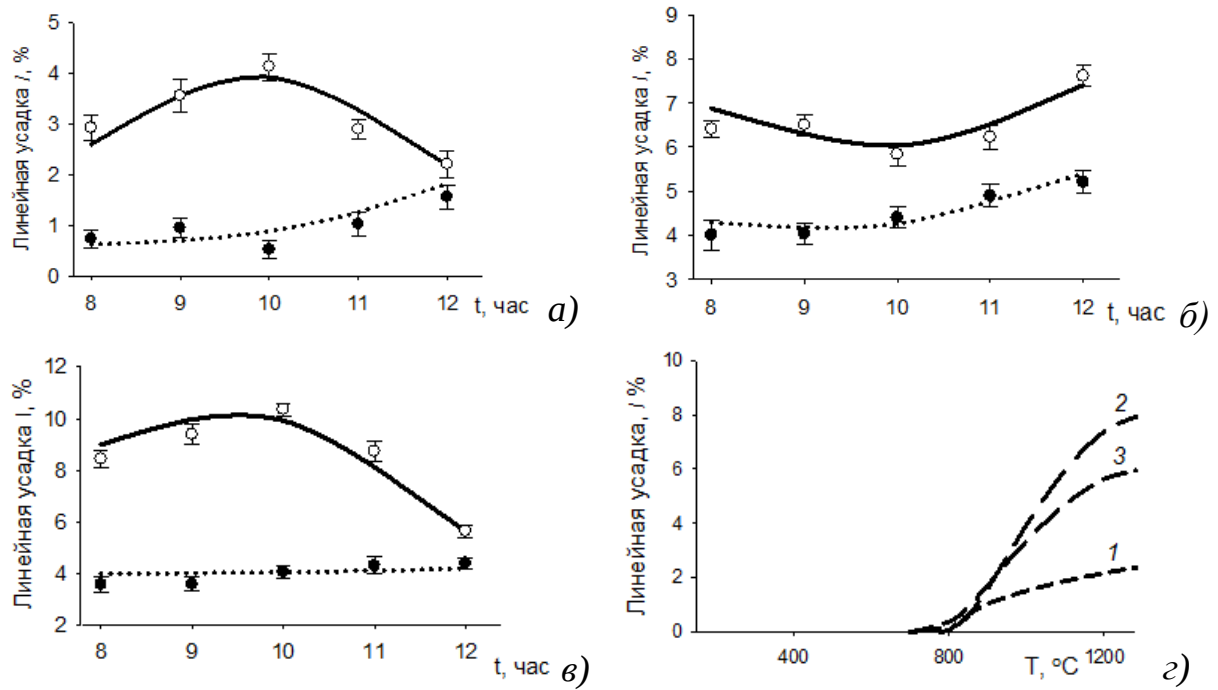


Рисунок 4.6 – Линейная усадка образцов: при спекании в постоянном магнитном поле $B=0,02-1$ Тл (сплошная линия) и без воздействия магнитного поля (пунктирная линия) при спекании $T=1200$ °С. (а) – ВК-95, (б) – $Al_2O_3(I)$, (в) – $Al_2O_3(II)$, (г) – кривые усадки образцов, обработанных в постоянном магнитном поле: (1) – ВК-95, (2) – $Al_2O_3(I)$, (3) – $Al_2O_3(II)$

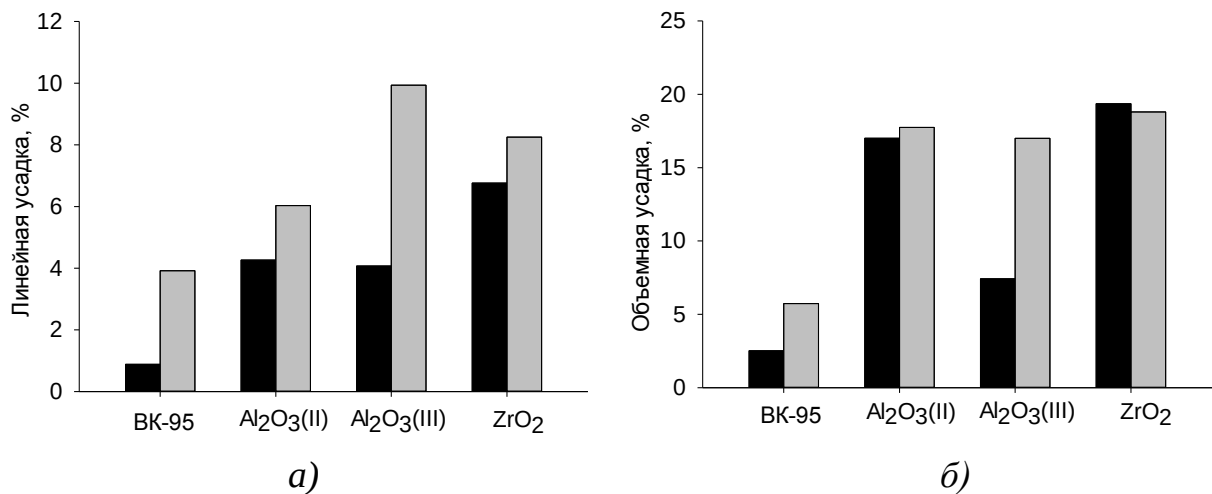


Рисунок 4.7 – Сравнение значений линейной усадки – а, объемной усадки – б, образцов, обработанных в магнитном поле (светлый столбец) и без магнитного поля (темный столбец) при $t_{mag}=10$ ч

Сравнение величин линейной и объемной усадок показывает, что наибольший вклад магнитного поля имеет место для образцов $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{III})$ и ВК-95 (рис.4.7а, рис.4.7б). По экспериментальным данным была выполнена оценка вклада постоянного магнитного поля в линейную усадку Al_2O_3 , которая оказалась равной 1-6%. Диапазон величин вклада магнитного поля оценивался предельными значениями разности линейной усадки для образцов, обработанных в постоянном магнитном поле и без него. Образцы из ВК-95 уже при обработке в течение 10 ч имели величину линейной усадки 3,9%, что на 3 % больше, чем для образцов, обожжённых без воздействия магнитного поля.

На рисунках 4.8 показано влияние магнитной обработки на предел прочности образцов S , где можно увидеть, что значения этого параметра на кривой 2 (рис.4.8а) превосходит значения для кривой 1, соответственно: Al_2O_3 – на 16%, ВК-95 – на 14,7% (рис.4.8б).

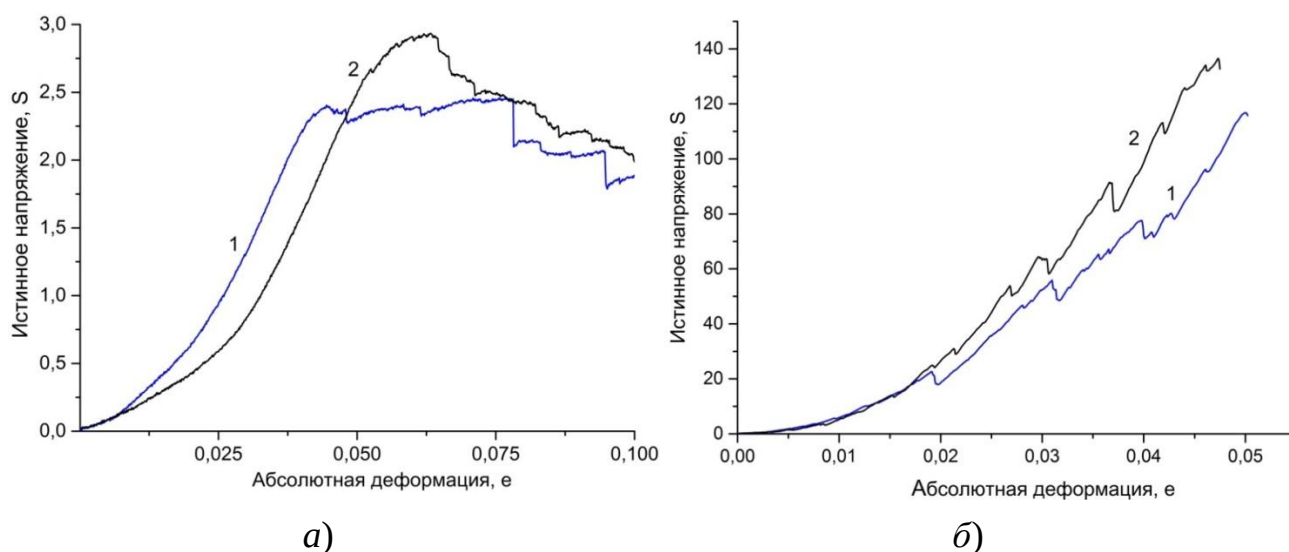


Рисунок 4.8 – Деформационные зависимости образцов Al_2O_3 (плазм) – (а) и ВК-95 – (б), полученных при испытании на сжатие после спекании $T=1400$ °С без наложения постоянного магнитного поля – (кр.1) и с наложением поля $t_{\text{mag}}=12$ ч – (кр.2).

Из рисунка 4.9 видно, что изменение прочности линейно зависит от относительной плотности и времени экспозиции в магнитном поле, поскольку при спекании образцов Al_2O_3 отмечается повышение степени кристалличности и совершенства структуры нано-, микрокристаллов, что приводит к увеличению относи-

тельной плотности материала $\rho_{\text{отн}}$ в среднем на 15% . На графике *b* (рис.4.9) выделяются два линейных участка $\rho_{\text{отн}}$: 0,28-0,34 и 0,34-0,38, на которых отмечается умеренный рост прочности, что связано со стабилизацией к-фазы, а также преобразованиями, вызванными в примесной подсистеме. Уплотнение образцов идет также за счет уменьшения объема элементарной ячейки к-фазы, изменений материала в пространстве областей между кристаллическими зернами, представляющего собой обломки зерен и частиц с повышенной дефектной структурой, что отражается в расчетных отношениях $\sigma/\rho_{\text{отн}}$, которые принимали значения: для обработанных без наложения поля – 7,5 и с наложением – 7,8.

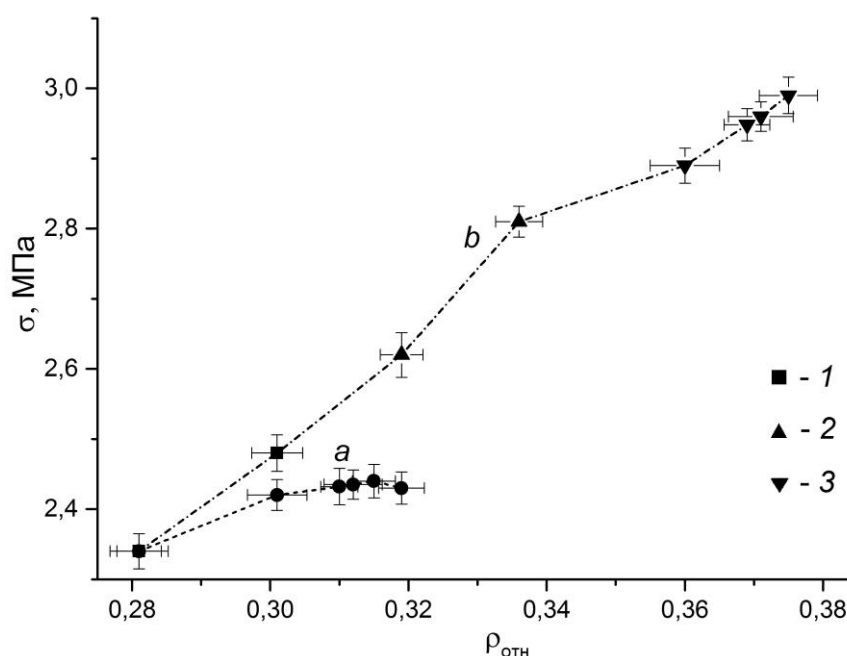


Рисунок 4.9 – Зависимость прочности σ образцов $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{плазм})$, обработанных при $1400\text{ }^\circ\text{C}$, от относительной плотности $\rho_{\text{отн}}$ без наложения поля – (кр.а) и с наложением постоянного магнитного поля $B=1\text{ Тл}$ (кр.б) продолжительностью t_{mag} : 1 – 8 ч., 2 – 10 ч., 3 – 12 ч

Необходимо отметить, что улучшение физико-механических свойств прослеживаются и в изменениях величин микротвердости H_v в зависимости от времени обработки в постоянном магнитном поле (рис.4.10), где наибольший линейный рост отмечается для керамических образцов ВК-95 (в 3,8 раза) по сравнению с образцами, обработанными без поля.

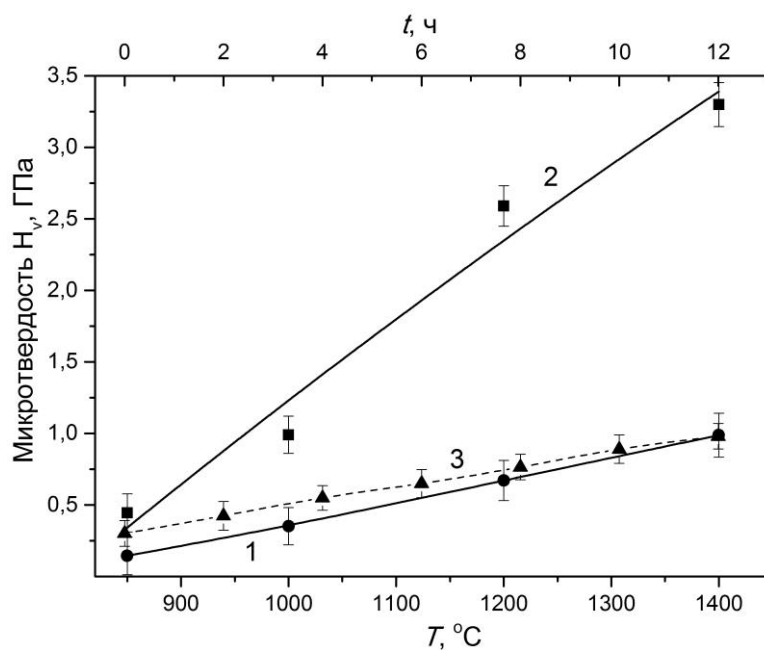


Рисунок 4.10 – Зависимость микротвердости H_v образцов Al_2O_3 , обработанных в постоянном магнитном поле $B=1$ Тл ($t_{\text{mag}}=12$ ч) от температуры: Al_2O_3 (плазм) – (кр.1), ВК-95 – (кр.2) и от времени магнитной обработки (ось – t ,ч) для – (кр.3)

На рисунке 4.11 приводится дифрактограмма образца ВК-95 после спекания в симметричном постоянном магнитном поле при $T=1400$ °С, где видно, что

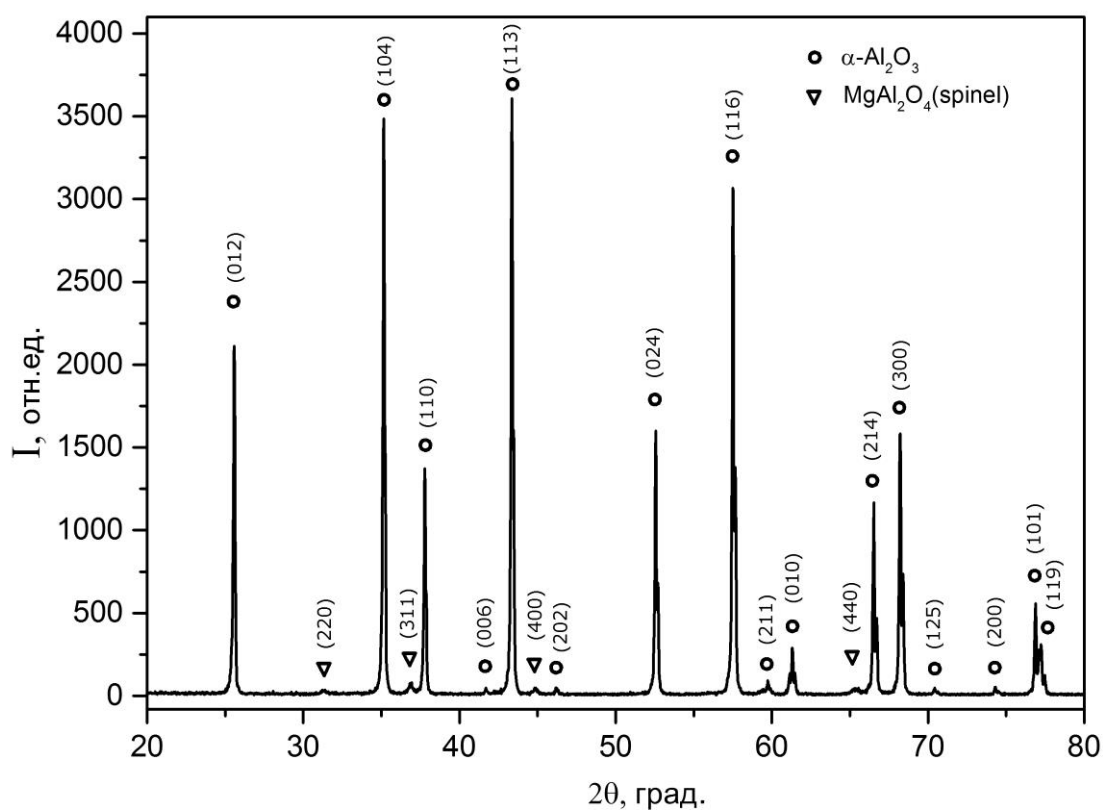


Рисунок 4.11 – Рентгеновская дифрактограмма керамики ВК-95, спекание $T=1400$ °С, обработка в постоянном магнитном поле $t = 12$ ч

большинство твердофазных процессов завершено, и высокая кристалличность структур (наличие пиков 012, 104, 110, 113, 116, 214 и их интенсивность) указывает на практически полный переход в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Изменение прочности (рис.4.12, кр.б) носит локально-линейный характер в зависимости от относительной плотности и времени экспозиции в магнитном поле. Дальнейшее увеличение времени экспозиции t_{mag} в постоянном магнитном поле уже не приводит к увеличению прочности образцов. Структурные улучшения физико-механических свойств четко прослеживаются и в изменениях величин микротвёрдости в зависимости от времени обработки в постоянном магнитном поле (рис.4.13, рис.4.14), где отмечается рост H_v для исследуемых керамических образцов в 3,8 раза по отношению к контрольным образцам (кр.1). Для спеченных образцов Al_2O_3 (плазм) проявляется также закономерность, связанная с увеличением микротвердости H_v при увеличении относительной прочности $\rho_{\text{отн}}$, как это можно увидеть на рисунке 4.15.

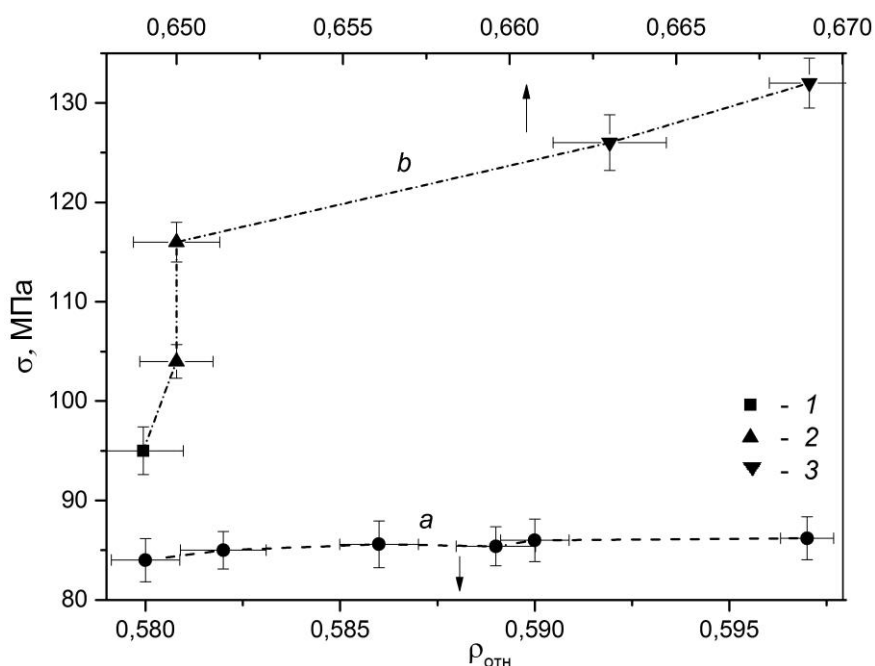


Рисунок 4.12 – Зависимость прочности σ образцов ВК-95, спеченных при 1400 °С, от относительной плотности $\rho_{\text{отн}}$: без наложения поля – (кр.а) и с наложением постоянного магнитного поля $B=1\text{Тл}$ (кр.б) продолжительностью t_{mag} : 1 – 8 ч., 2 – 10 ч., 3 – 12 ч

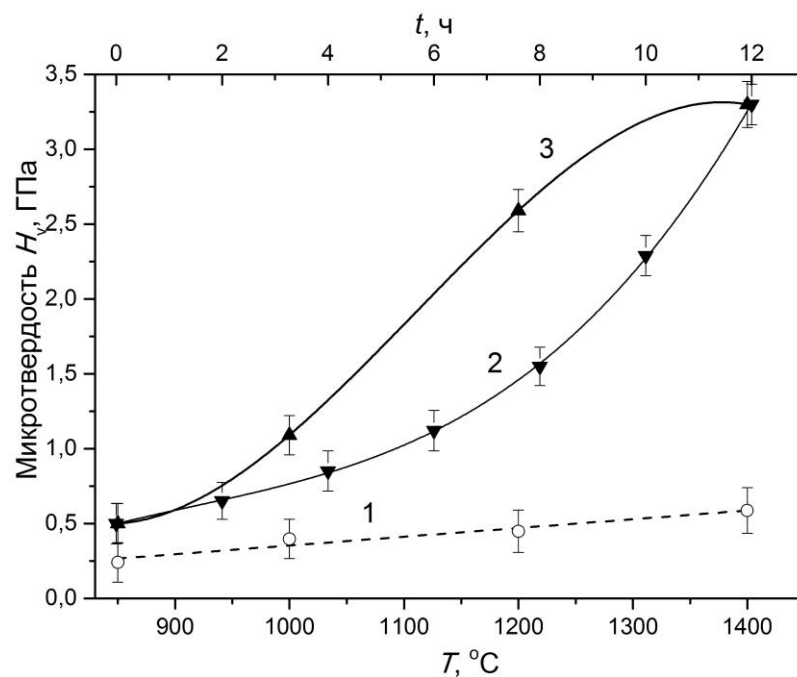


Рисунок 4.13 – Зависимость микротвёрдости H_v образцов ВК-95 от температуры спекания 1 – без наложения постоянного магнитного поля, 2 – в поле $B=1$ Тл ($t_{\text{mag}}=12$ ч), и 3 – от времени экспозиции в поле t_{mag} (верхняя ось – t , ч)

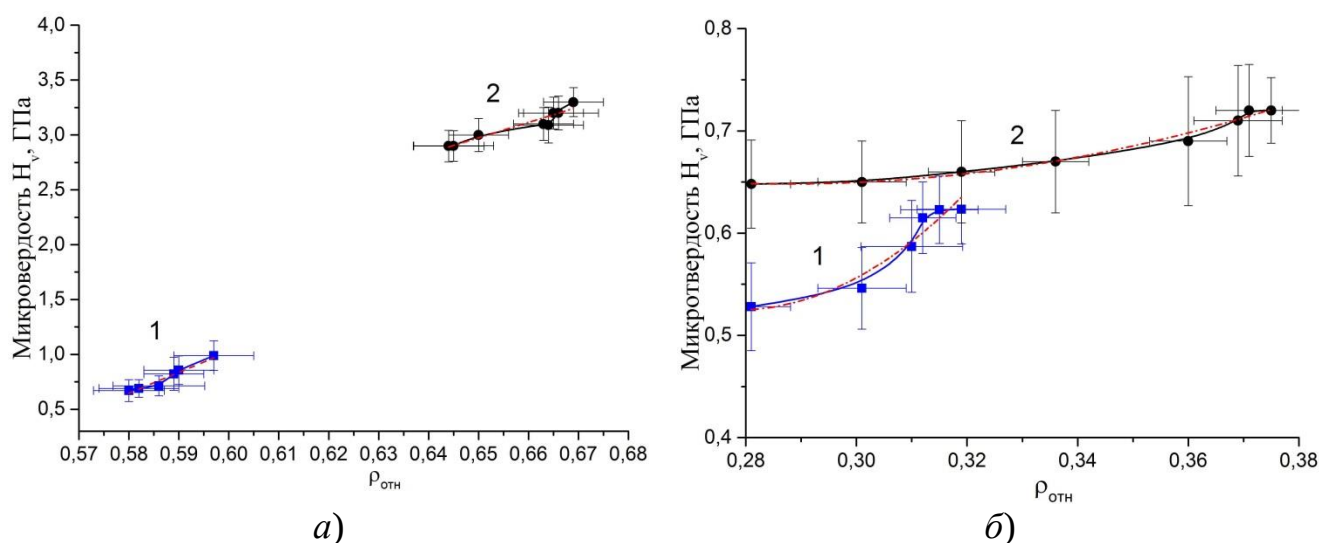


Рисунок 4.14 – Зависимость микротвёрдости H_v керамики ВК-95(а) и Al_2O_3 (плазм) (б) от относительной плотности ρ_{OTH} при спекании 1400°C , 1 – без наложения постоянного магнитного; 2 – с полем $B=1$ Тл

Диоксид циркония $\text{ZrO}_2(\text{CaO})$

При спекании $T=1400^\circ\text{C}$, в течение 12 ч в образцах $\text{ZrO}_2(\text{CaO})$ наблюдаются структурно-фазовые изменения, которые прослеживаются на изменениях в кристаллической структуре. По сравнению с исходным состоянием кристаллической структуры (40 масс.%) степень кристалличности увеличилась на 58% , при этом

фиксируются существенные изменения в тонкой кристаллической структуре (табл.4.5) [128].

Таблица 4.5 – Фазовый состав и параметры кристаллической решетки фаз образцов $ZrO_2(CaO)$ при спекании $T=1400\text{ }^{\circ}C$ с наложением постоянного магнитного поля/без поля

Фазовый состав	Содержание фаз, масс %	Параметр a , Å	Параметр b , Å	Параметр c , Å	Кристаллографическая группа	Объем ячейки V , Å ³	Плотность, ρ , г/см ³
Кристаллическое состояние (98/75%)							
o^*-ZrO_2	49/35	5,58	7,99	5,74	$Pcmm$	256,81	4,64
$t-ZrO_2$	8/4	3,65	–	5,15	$P4_2 / nmc$	68,70	5,95
$c-ZrO_2$	24/29	5,12	–	–	$Fm\bar{3}m$	134,68	6,07
$o-ZrO_2$	12/7	5,49	6,40	3,29	$Pnam$	116,04	7,05
$m-ZrO_2$	5/–	5,15	5,26	5,34	$P2_1 / a$	143,49	5,70
Аморфное состояние							
менее 3 / 25%							

Примечание. o^* – частично стабилизированная, орторомбическая; o – орторомбическая; c – кубическая; t – тетрагональная; m – моноклинная фазы диоксида циркония.

Рентгенофазовый анализ образцов $ZrO_2(CaO)$ показывает, что спекание в симметричном магнитном поле приводит к формированию сложной кристаллической структуры, состоящей из нескольких кристаллических фаз (рис.4.16)

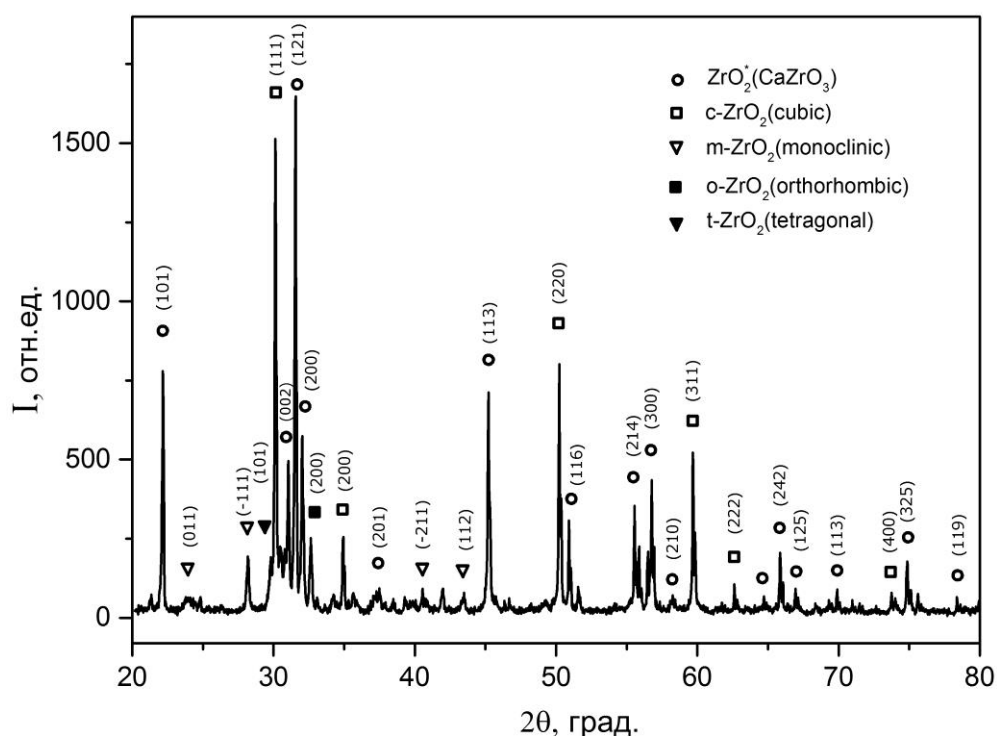


Рисунок 4.15 – Рентгенограмма спеченного образца плазмохимического диоксида циркония $ZrO_2(CaO)$, $T=1400\text{ }^{\circ}C$, обработка в постоянном магнитном поле $t_{mag}=12\text{ ч}$

На рисунке 4.17 представлены фрагменты рентгеновских дифрактограмм образцов $\text{ZrO}_2(\text{CaO})$ в исходном состоянии и после спекания в постоянном магнитном поле.

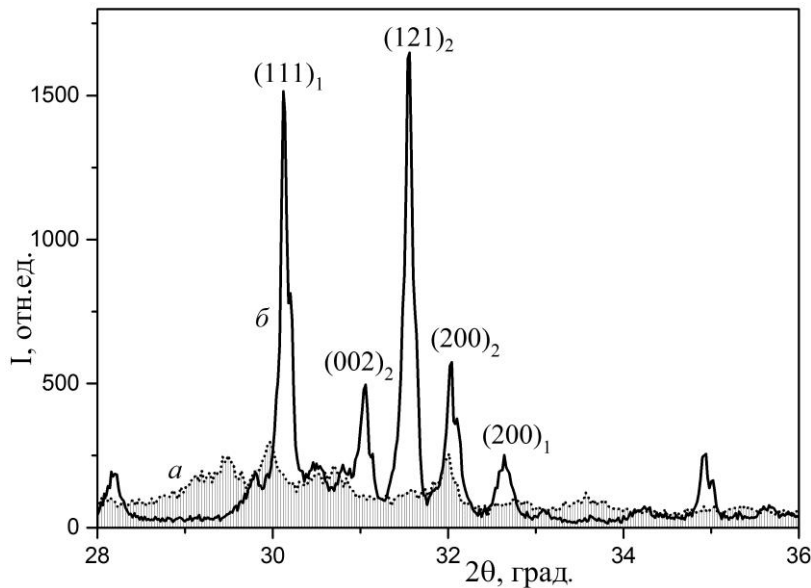


Рисунок 4.16 – Рентгеновские дифрактограммы исходного порошка $\text{ZrO}_2(\text{CaO})$, полученного по плазмохимической технологии (a), и образца после спекания $T=1400^\circ\text{C}$ в постоянном магнитном поле $B=1\text{ Тл}$ (б), c -фаза –1, o^* -фаза –2

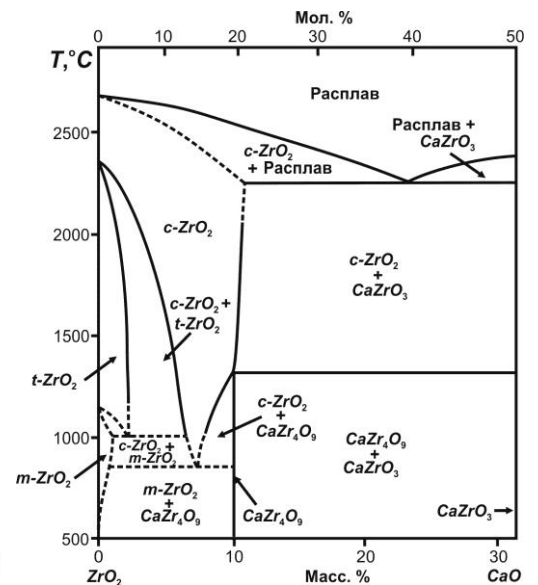


Рис. 4.17. Диаграмма состояния $\text{ZrO}_2\text{--CaO}$ [28,29]

С увеличением температуры обработки и времени экспозиции в магнитном поле происходит увеличение содержания o^* -фазы (частично стабилизированная фаза), а так же уменьшение интенсивности фона на малоугловых линиях рентгеновских дифрактограмм, o^* -фаза предположительно была нами идентифицирована, как CaZrO_3 ($a = 0,558$; $b = 0,799$; $c = 0,574$). Рентгеновские исследования, обобщенные в обзоре [160], указывают на то, что ZrO_2 может иметь одно или несколько упорядоченных соединений с CaO (рис.4.17) и, что упорядочение твердых растворов $\text{ZrO}_2\text{--CaO}$ связано с ростом упорядочения доменов деформационных кислородных полиэдров.

Спекание с наложением симметричного постоянного магнитного поля увеличивает высоту и уменьшает ширину пиков: c -фазы $d_{(111)}$ и o^* -фазы $d_{(121)}$ (рис.4.16). Из сравнения дифрактограмм можно сделать вывод, что обработанным образцам присущи относительно сильные линии высокотемпературных модификаций o^* -фазы, $c\text{-ZrO}_2$ фазы и слабые линии $m\text{-ZrO}_2$, $t\text{-ZrO}_2$ модификаций. Необ-

ходимо отметить, что после спекания значительно увеличилась содержание o^* -фазы на 49 %, растет также содержание c - ZrO_2 , появились дополнительные пики, которые показывают повышение степени кристалличности микроструктур.

На рисунке 4.18 представлены зависимости среднего размера ОКР и величины микроискажений решетки o^* -фазы от времени спекания в симметричном постоянном магнитном поле. Выполненный расчет для o^* -фазы показал, что средний размер ОКР увеличивается на 22%, при этом микроискажения решетки уменьшаются в 2 раза, пропорционально продолжительности времени экспозиции в магнитном поле.

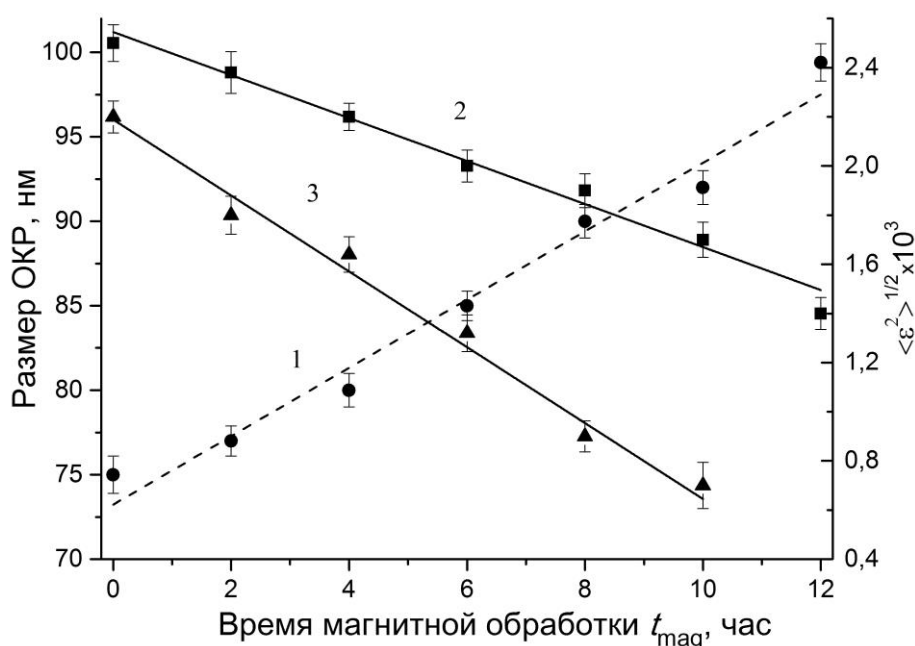


Рисунок 4.18 – Размер ОКР (1) и микроискажения решетки орторомбической фазы o^* - ZrO_2 (2) при спекании $T=1400$ °C с наложением постоянного магнитного поля $B=1$ Тл различной продолжительности; микроискажения решетки фазы c - ZrO_2 (3)

По-видимому, такое поведение материала является свидетельством того, что при данном режиме магнитной обработки уменьшение уровня напряжений обеспечивается не только за счет приповерхностного слоя кристаллов, но также и за счет уменьшения дефектов решетки внутри кристаллитов, а именно: за счет уменьшения катионных вакансий и межузельных ионов. Исследование физико-механических свойств образцов $ZrO_2(CaO)$ при спекании в постоянном магнитном поле показывает, что наибольшее значение величины прочности σ демонстрирует керамика, в которой механические свойства резко улучшаются (рис.4.19).

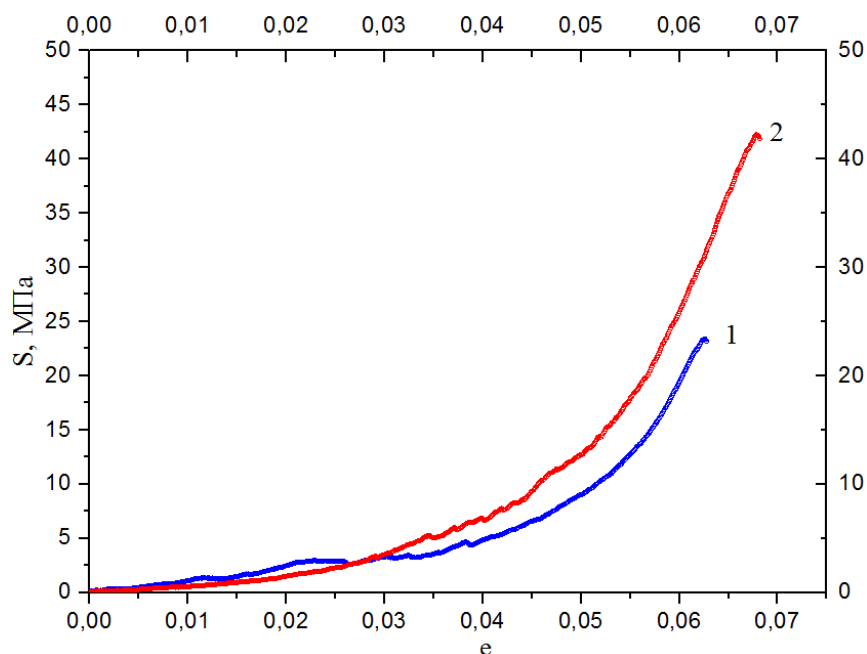


Рисунок 4.19 – Деформационные зависимости (истинное напряжение–абсолютная деформация), полученные при испытании на сжатие для образцов $\text{ZrO}_2(\text{CaO})$ после спекания при $T=1400\text{ }^\circ\text{C}$ без наложения постоянного магнитного поля – 1 и с наложением $t_{\text{mag}}=12\text{ ч}$ – 2

Изменение прочности $\text{ZrO}_2(\text{CaO})$ линейно зависит от изменения относительной плотности и времени экспозиции в магнитном поле (рис.4.20). Происходит увеличение размера зерна в среднем на 30%, повышение степени его кристалличности и совершенства структуры, что приводит к увеличению относительной плотности материала $\rho_{\text{отн}}$ в среднем на 15%. На графике *b* выделяются два линейных участка $\rho_{\text{отн}}$: 0,397-0,426 и 0,432-0,455, на которых отмечается умеренный рост прочности, и участок 0,426-0,432, где происходит быстрый рост прочности, который связан по-видимому со стабилизацией o^* -фазы, а также преобразованиями, вызванными в примесной подсистеме. Уплотнение керамики идет также за счет изменений материала в пространстве областей между кристаллическими зернами, представляющего собой обломки зерен и частиц с повышенной дефектной структурой, и совершенствования кристаллических структур зерен, что отражается в изменении расчетного отношения $\sigma/\rho_{\text{отн}}$ для образцов, обработанных без наложения – 63 и с наложением поля – 76 отн.ед. (рис.4.20).

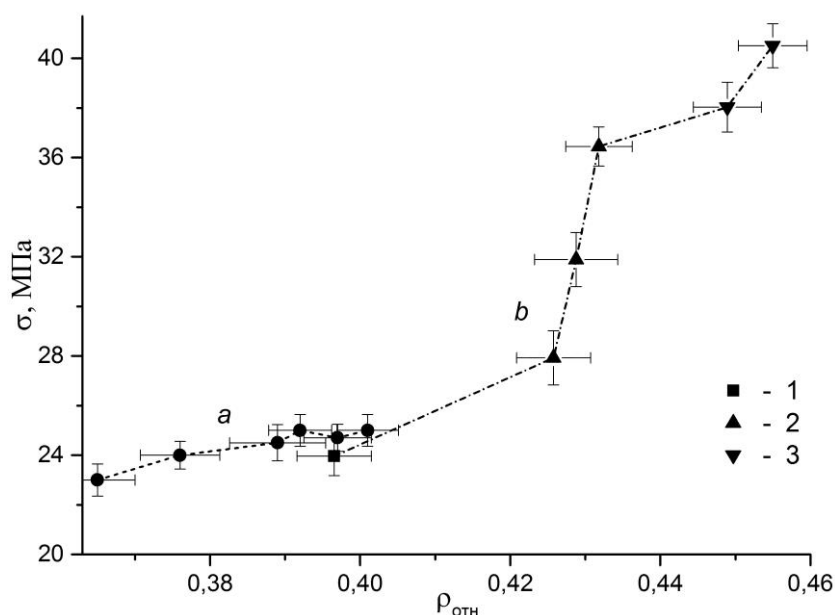


Рисунок 4.20 – Сравнение зависимости прочности σ образцов $ZrO_2(CaO)$, спеченных при 1400 °С от относительной плотности $\rho_{отн}$ без наложения поля – (a) и с наложением постоянного магнитного поля $B = 1$ Тл продолжительностью t_{mag} , ч: 8 (1), 10 (2), 12 (3) часов – (b)

В процессе спекания происходит частичное восстановление диоксида циркония и образуется большое количество кислородных вакансий, которые проявляются в том, что керамика становится тёмно-серой. Кислородные вакансии могут участвовать в стабилизации c -, t -фаз и снижать стабилизирующее действие ионов Ca^{2+} . Влияние слабого магнитного поля на $ZrO_2(CaO)$ обуславливается снятием запретов на электронные переходы с изменением спина в парамагнитных примесях, включая центры Ca^{2+} , что приводит к изменению прочности химических связей в метастабильных комплексах в процессе спекания.

Зависимость, отражающая влияние продолжительности магнитной обработки на прочность образцов, приведена на рисунке 4.21. Видно, что значения показателя прочности имеют логарифмическую зависимость от времени обработки, а после 12 часов рассматриваемый показатель в дальнейшем уже не изменяется.

Спекание $ZrO_2(CaO)$ при температуре 1400 °С с наложением симметричного постоянного магнитного поля $B=1$ Тл приводит к уменьшению микроискажений кристаллитов, способствует формированию высокотемпературных фаз (табл.4.5), имеющих более высокую степень совершенства микроструктур, а также понижению плотности микродефектов, перестройке примесной подсистемы вдоль

направлений осей C_3 решетки, что позволяет говорить о повышении степени кристаллографического упорядочивания анионных и катионных подрешёток, отражающейся в конечном счете на внутренней структуре кристаллитов.

Величина микроискажений решетки фазы c - ZrO_2 уменьшается в 3 раза после спекания при вышеуказанной температуре после 10 ч в постоянном магнитном поле, по сравнению с образцами, полученными без наложения поля, а после 12 часов – значения микроискажений решетки уже не фиксировались (рис.4.19). Структурные улучшения четко прослеживаются в изменениях физико-механических свойств полученной керамики: плотности (рис.4.20), прочности (рис.4.19, 4.21), микротвёрдости (рис.4.22, рис.4.23).

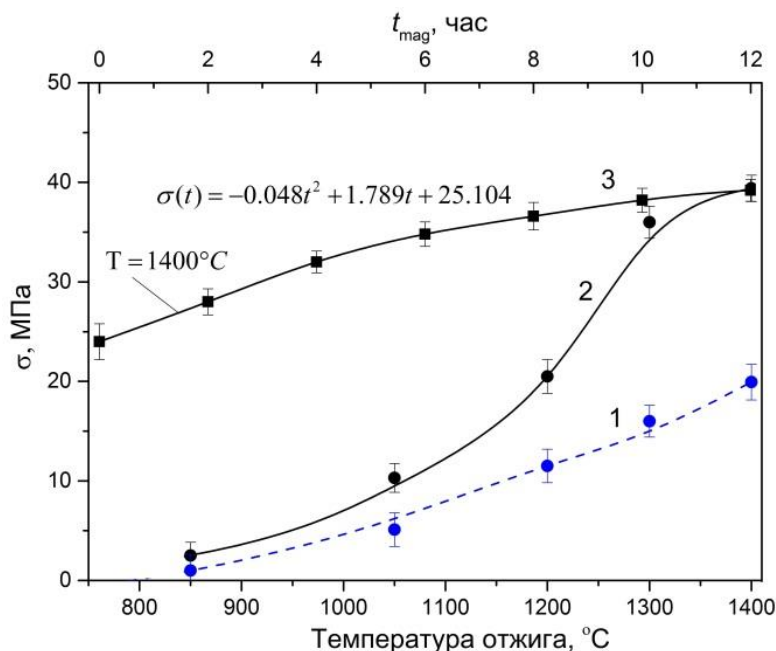


Рисунок 4.21 – Зависимость прочности σ образцов $ZrO_2(CaO)$ от температуры спекания: без наложения – 1 и с наложением постоянного магнитного поля $B=1$ Тл ($t_{mag}=12$ ч) – 2; от времени магнитной обработки – 3

Во время спекания под действием внутренних напряжений и управляемой пластической деформации зерен керамики (перемещение дислокаций под влиянием внешнего постоянного магнитного поля) происходит более равномерное распределение ионов Ca^{2+} по объему зерен, что в свою очередь способствует более равномерному распределению материала матрицы и ведет к более однородной и совершенной их структуре. Высокая проводимость частично стабилизированной фазы (o^* -фаза) обусловлена большой концентрацией анионных вакансий, компен-

сирующих недостатков заряда и возникающих при легировании гетеровалентных примесей. Ширина запрещенной зоны для стабилизированной фазы – 1,36 эВ. Валентная зона образована $2p$ -состояниями кислорода с примесями $4d$ -состояний Zr, а зона проводимости в основном $4d$ -состоянием Zr [161].

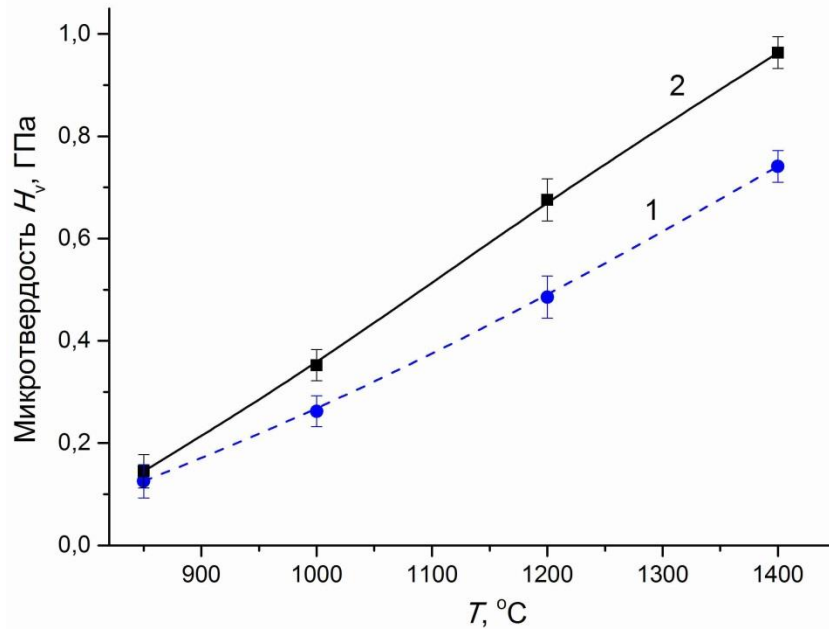


Рисунок 4.22 – Зависимости величин микротвёрдости H_v керамических образцов $ZrO_2(CaO)$ от температуры спекания, без наложения – 1 и с наложением постоянного магнитного поля – 2 ($B=1$ Тл)

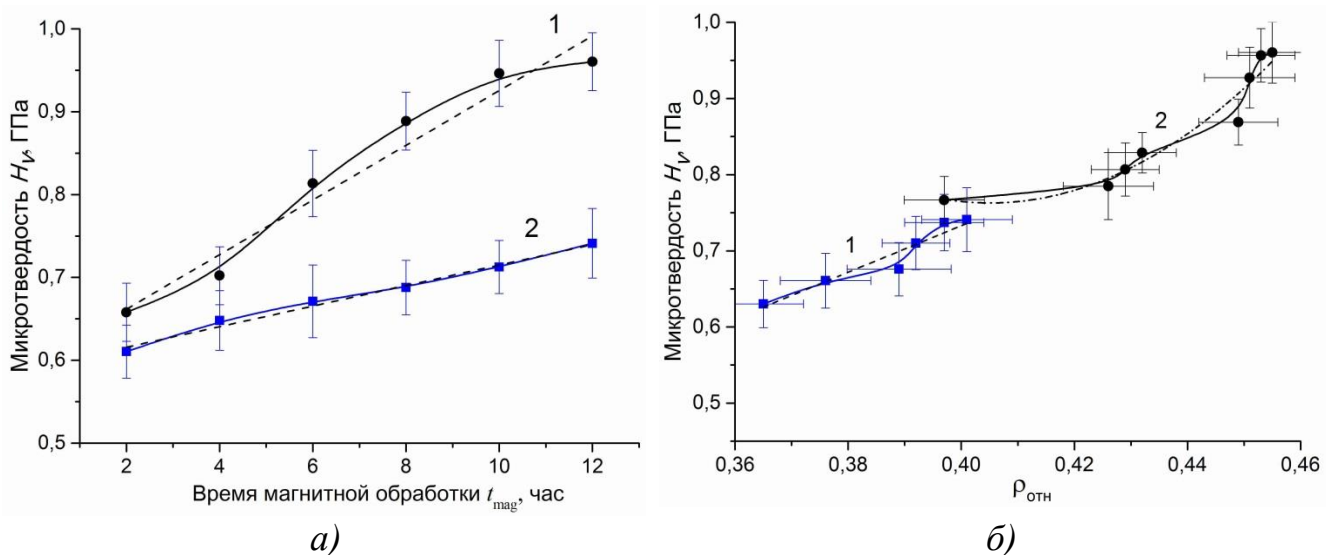


Рисунок 4.23 – Зависимости величин микротвёрдости H_v керамических образцов $ZrO_2(CaO)$ от времени экспозиции в постоянном магнитном поле – а ($B=1$ Тл при 1400 °C (1) и 1200 °C (2)), и от относительной плотности $\rho_{отн}$ – б (без наложения (1) и с наложением постоянного магнитного поля (2), при $T=1400$ °C, $B=1$ Тл)

4.2.2 Исследование электрофизических свойств оксидов

Экспериментальные исследования электрофизических свойств образцов Al_2O_3 и ZrO_2 проводились в процессе спекания в симметричном постоянном магнитном поле на экспериментальной установке по методике, приведенной в главе 2. Расчеты электрофизических характеристик (проводимости σ , диэлектрической проницаемости ε , тангенса угла диэлектрических потерь $\tan\delta$) проводились на основе измерений ёмкости диэлектрика (C) с использованием моста LCR E4980A на постоянном токе при температурах от 25 до 450 °С.

Температурные зависимости проводимости оксидной керамики ВК-95, Al_2O_3 (плазм) и $\text{ZrO}_2(\text{CaO})$, спекаемых в симметричном постоянном магнитном поле и без поля, приводятся на рисунке 4.24. Необходимо отметить, что ход зависимости $\log(\sigma T)$ для всех рассматриваемых материалов в линейном приближении обладает аналогичной формой поведения, но проводимость образцов, спеченных в постоянном магнитном поле (кривые 1', 2'), меньше, чем без поля (кривые 1, 2) во всем интервале исследуемых температур. Такая же закономерность

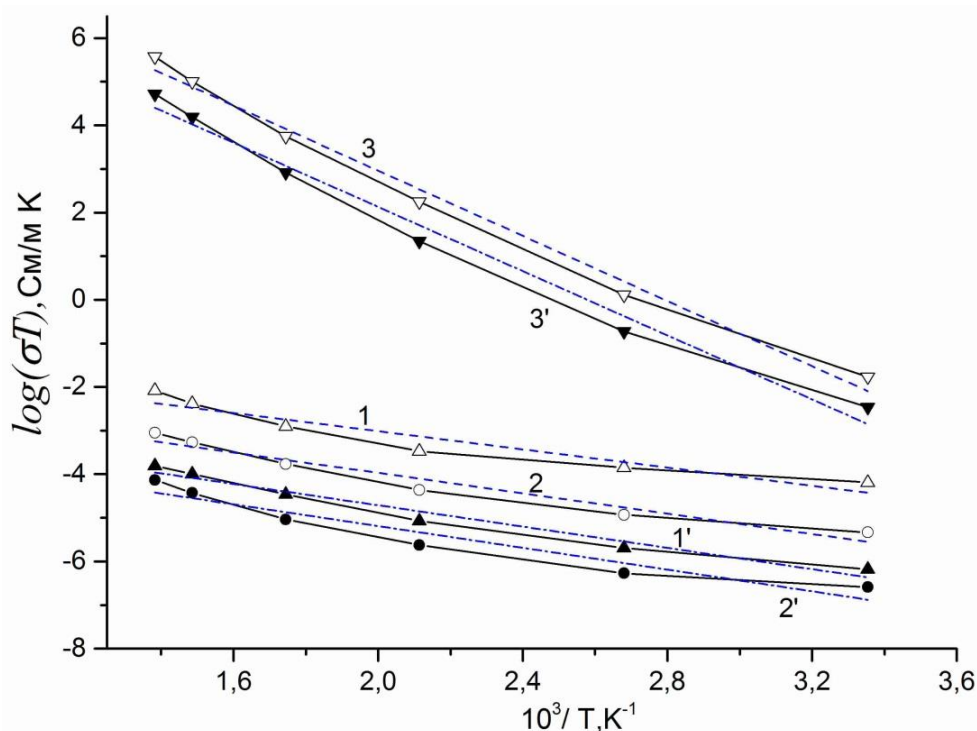


Рисунок 4.24 – Температурные зависимости проводимости σ образцов оксидной керамики: 1', 2', 3' – с наложением постоянного магнитного поля $t_{\text{mag}}=12$ ч, 1, 2, 3 – без поля $t=12$ ч.; ВК-95 – 1, Al_2O_3 (плазм) – 2, $\text{ZrO}_2(\text{CaO})$ (плазм) – 3

прослеживается и для $\text{ZrO}_2(\text{CaO})$ (плазм) (кривые 3, 3'). При этом значение параметра электропроводности образцов ВК-95, спечённых в постоянном магнитном поле, изменилось с ростом температуры от $8,61 \cdot 10^{-10}$ до $3,81 \cdot 10^{-7}$ См/м.

В таблице 4.6. приведены значения энергии активации E_a , рассчитанные из температурных зависимостей проводимости путем аппроксимации экспериментальных данных зависимостью: $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a / kT)$, для заданных режимов спекания с наложением и без магнитного поля.

Таблица 4.6. – Зависимость величины энергии активации проводимости образцов от режимов обработки с наложением и без магнитного поля

Материал	B , Тл	E_a , эВ
ВК-95	0	0,31
	0,32	0,66
Al_2O_3 (плазм)	0	0,36
	0,32	0,28
$\text{ZrO}_2(\text{CaO})$ (плазм)	0	0,95
	0,32	1,05

Из таблицы 4.6. следует, что в образцах, изготовленных из плазмохимических порошков Al_2O_3 и $\text{ZrO}_2(\text{CaO})$, воздействие магнитного поля привело лишь к незначительным изменениям величины E_a , что подтверждает мнение о сохранении характера проводимости ультрадисперсных образцов после спекания в магнитном поле. Существенные изменения величины E_a для ВК-95, по-видимому, определяются наложением дополнительной проводимости, связанной с движением слабосвязанных ионов кислорода по вакансиям решетки. Обнаруженную особенность магнитного изменения проводимости поликристаллического диэлектрика (рис.4.25) можно объяснить следующим образом: в спеченной в постоянном магнитном поле оксидной керамике, помимо отжига дефектов различного типа, происходит частичное перемещение примесных центров (проводящих), что ведет к уменьшению проводимости за счет улучшения микроструктурных характери-

стик, и согласуется с полученными результатами исследований физико-механических свойств, приведенных в параграфах 4.2 и 4.3.

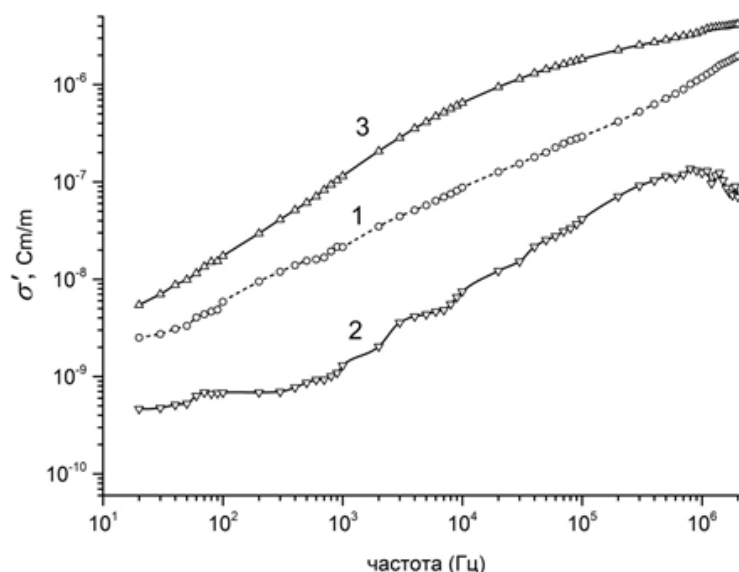
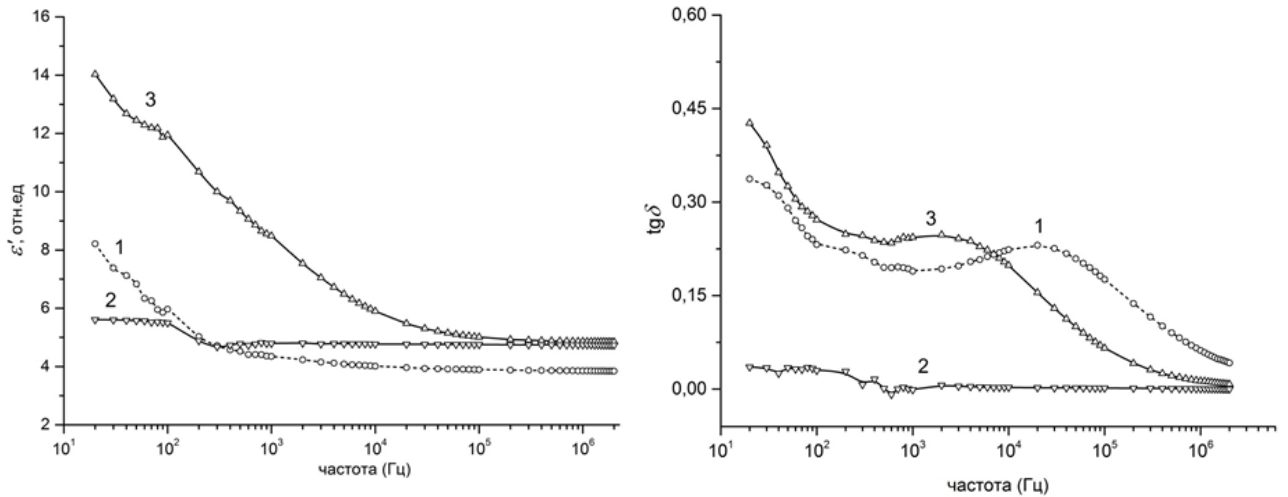


Рисунок 4.25 – Сравнение экспериментальных частотных зависимостей действительной компоненты проводимости σ' керамики ВК-95 при спекании $T=1400$ °С. 1 – без наложения поля $t_{\text{сп}}=12$ ч., 2 – с наложением постоянного магнитного поля $t_{\text{mag}}=12$ ч., 3 – с наложением поля, $t_{\text{mag}}=24$ ч

Величину диэлектрической проницаемости ε оксидных образцов рассчитывали по формуле:

$$\varepsilon = \frac{d}{(\varepsilon_0 S)C}, \quad (4.1)$$

где C – ёмкость диэлектрика, S – площадь электрода, d – толщина диэлектрика, ε_0 – диэлектрическая постоянная. На рисунке 4.26а представлены результаты расчетов действительной компоненты ε' для ВК-95, откуда видно, что величина ε' уменьшается с ростом частоты особенно в диапазоне низких частот $< 10^3$ Гц. Это уменьшение может быть следствием уменьшения дефектности структуры диэлектрика и релаксационных процессов. Двенадцатичасовая обработка (кр.2) в симметричном постоянном магнитном поле является более предпочтительной, чем $t_{\text{mag}}=24$ ч, (кр.3), если рассматривать значения ε' , принимаемых на высоких частотах $< 10^4$ Гц ($\varepsilon' \sim 4$). Экспериментальные результаты измерения тангенса угла диэлектрических потерь, для спеченных поликристаллических образцов ВК-95 приведены на рисунке 4.26б.



а)

б)

Рисунок 4.26 – Сравнение экспериментальных частотных зависимостей действительных компонент диэлектрической проницаемости $\varepsilon'(a)$ и тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg}\delta(b)$ технической керамики ВК-95 при спекании $T=1400^\circ\text{C}$. 1 – без наложения постоянного магнитного $t_{\text{сп}}=12$ ч., 2 – с наложением поля $t_{\text{mag}}=12$ ч., 3 – с наложением поля, $t_{\text{mag}}=24$ ч

Зависимость $\operatorname{tg}\delta$ в спеченных в магнитном поле образцах изменяется нелинейно с присутствием экстремума на средних частотах (рис.4.27). Сравнительный анализ зависимостей $\operatorname{tg}\delta$ для $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{плазм.})$ и ВК-95 показал, что в области низких

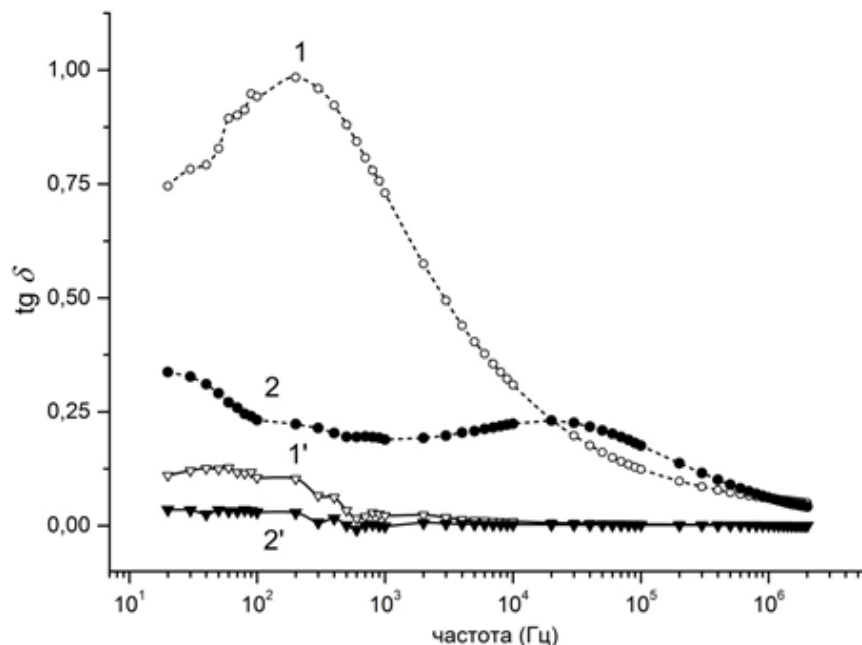


Рисунок 4.27 – Сравнение экспериментальных частотных зависимостей тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg}\delta$ керамики $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{плазм.})$ – 1 и ВК-95 – 2, при спекании $t_{\text{сп}}=12$ ч. при $T=1400^\circ\text{C}$. 1, 2 – без наложения постоянного магнитного поля; 1', 2' – с наложением поля, $t_{\text{mag}}=12$ ч

частот образцы из ультрадисперсного порошка $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{плазм})$ принимают значения в 2 раза больше чем для ВК-95, что связано с более дефектным характером микроструктур $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{плазм})$. Зависимость $\text{tg} \delta$ $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{плазм})$ и ВК-95 меняется сложным образом и имеет две области (на высоких и низких частотах), где изменения $\text{tg} \delta$ различно. Смещение экстремума на кривых 1 и 2 говорит о наличии релаксационной поляризации. Известно, что слабосвязанные ионы при тепловой поляризации перемещаются преимущественно по объему диэлектрика.

Сравнительный анализ зависимостей σ' (рис.4.28а) и ϵ' (рис.4.28б) для $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{плазм})$ и ВК-95 показал, что параметры на исследуемом диапазоне частот ведут себя подобным образом.

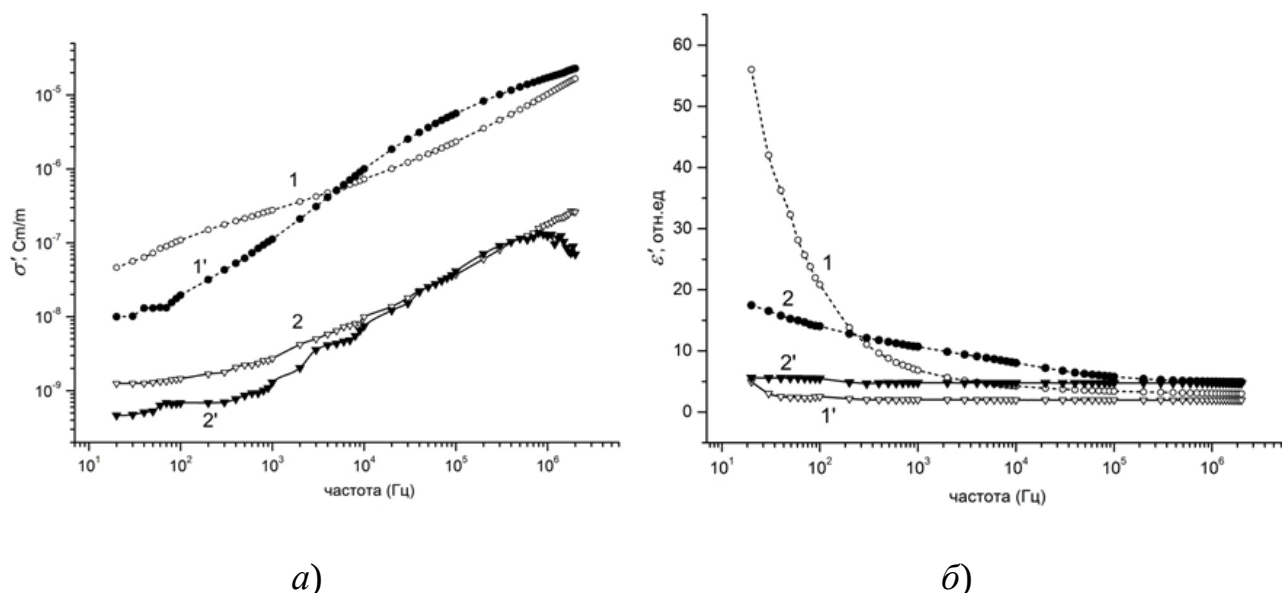


Рисунок 4.28 – Сравнение экспериментальных частотных зависимостей действительных компонент: проводимости σ' (а), диэлектрической проницаемости ϵ' (б) керамики $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{плазм})$ – 1 и ВК-95 – 2, спекание $t_{\text{сп}}=12$ ч. при $T=1400$ °С. 1, 2 – без наложения поля; 1', 2' – с наложением постоянного магнитного поля, $t_{\text{mag}}=12$ ч

Диоксид циркония относят к p -положительным полупроводникам с низкой ионной проводимостью при $T < 700$ °С. $\text{ZrO}_2(\text{CaO})$ является материалом с кислородной проводимостью (кислородопроводящий твердый электролит). Кислородионные проводники – это твердые кислород-содержащие соединения, в которых перенос заряда осуществляется анионами кислорода. Многие твердооксидные

электролиты имеют высокую проводимость только при повышенных температурах [162].

Частотные зависимости действительной компоненты проводимости σ' для поликристаллических образцов из ультрадисперсных $ZrO_2(CaO)$ (плазм) и Al_2O_3 (плазм) приведены на рисунке 4.29. Спекание в симметричном постоянном магнитном поле (кр.1', кр.2') приводит, как и в случае ВК-95 к уменьшению значений проводимости σ' по всему диапазону исследуемых частот. Это связано с причинами, указанными выше, а именно: вследствие структурных изменений, происходящих при обработке полем. Микроструктурные структуры приобретают более совершенные кристаллические формы, происходит изменение примесных комплексов (рис.4.30).

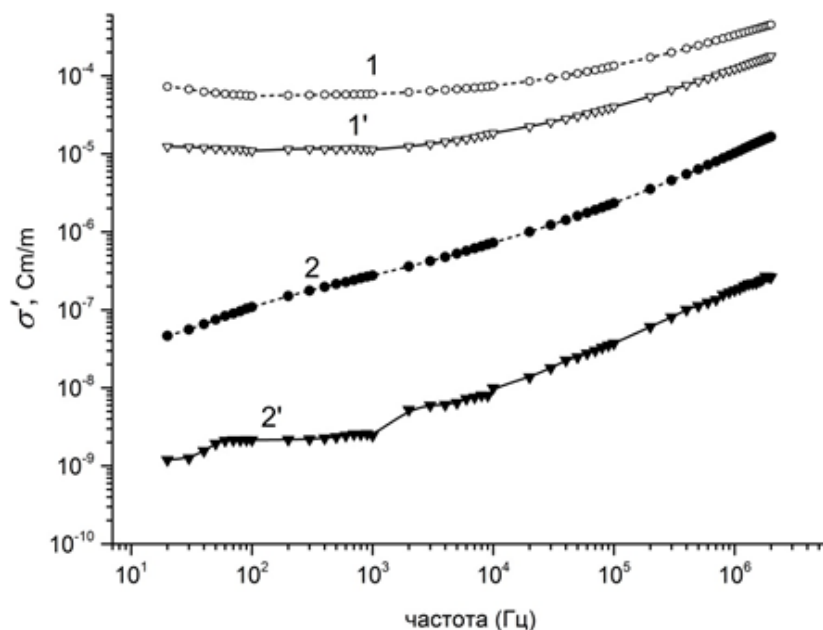


Рисунок 4.29 – Сравнение экспериментальных частотных зависимостей действительной компоненты проводимости σ' керамики из $ZrO_2(CaO)$ (плазм) – 1 и Al_2O_3 (плазм) – 2, спекание $t_{сп}=12$ ч. при $T=1400$ °С. 1, 2 – без наложения поля; 1', 2' – с наложением постоянного магнитного поля, $t_{mag}=12$ ч

Проводимость ZrO_2 , как это показано в работе [163], не пропорциональна числу кислородных вакансий и имеет в низко- и высокотемпературных областях различные энергии активации (от 1,15 до 1,32 эВ), что согласуется с приведенными в данной работе расчетами (табл.4.6).

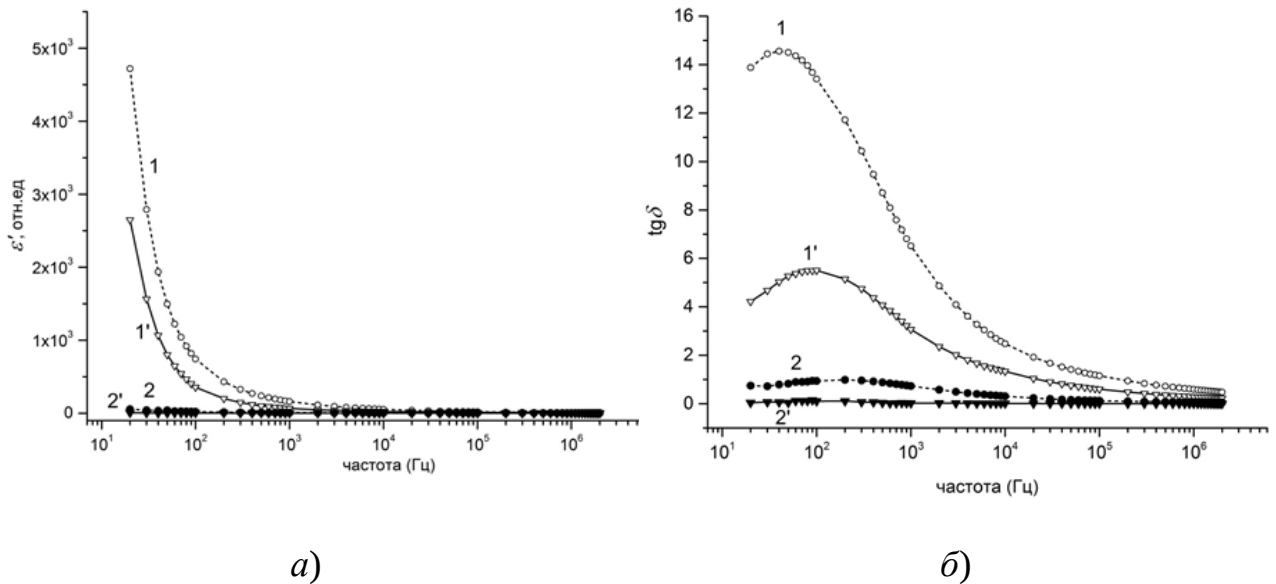


Рисунок 4.30 – Сравнение экспериментальных частотных зависимостей действительных компонент диэлектрической проницаемости $\epsilon'(a)$ и тангенса угла диэлектрических потерь $tg\delta$ (б) образцов из $ZrO_2(CaO)$ (плазм) – 1 и Al_2O_3 (плазм) – 2, при спекании $t_{сп}=12$ ч., $T = 1400$ °С. 1, 2 – без наложения поля; 1', 2' – с наложением постоянного магнитного поля, $t_{mag}=12$ ч

Для объяснения подобного рода зависимостей было высказано предположение о том, что при низких температурах кислородные вакансии формируют определенные устойчивые кластеры.

Таким образом, энергия активации ионной проводимости состоит из двух частей: энергии разрушения кластеров и энергии миграции вакансий [164]. Отметим, что эффекты диэлектрической релаксации, природу которых связывают с формированием/разрушением в процессе ионного транспорта кластеров (диполей), выявлены так же для ионных проводников различных структурных классов [165, 166].

4.2.3 Исследование ИК-спектров кристаллических фаз оксидов

Анализ ИК-спектров проводился на спектрометре Nicolet 8700 компании Termo Fisher Scientific со спектральным разрешением $0,09 \text{ см}^{-1}$, в диапазоне $400\text{-}4000 \text{ см}^{-1}$ (1 мг вещества на 800 мг KBr). Исследовались характерные спектры поглощения для образцов, полученных из ультрадисперсных порошков Al_2O_3 и ZrO_2 , а также технической керамики ВК-95. Исследование осуществлялось преимущественно в ближайшем ИК-диапазоне, поскольку для волнового числа от

1000 до 3600 см^{-1} широкие полосы поглощения связаны с адсорбцией на поверхности частиц CH , CO_2 , H^{2+} и OH -групп при стандартной подготовке образцов на воздухе.

Спектры поглощения образцов технической керамики ВК-95, спеченной в симметричном постоянном магнитном поле и без поля при $1400\text{ }^\circ\text{C}$, приведены на рис. 4.31 и рис.4.32. В исследуемых спектрах обнаружены линии, отвечающие колебаниям поверхностных гидроксильных групп ($3500\text{--}3700\text{ см}^{-1}$), адсорбированных молекул воды (1620 см^{-1}), адсорбированного CO_2 ($2200\text{--}2400\text{ см}^{-1}$), карбонатных групп ($1300\text{--}1400\text{ см}^{-1}$), а также колебания групп атомов кристаллической решетки Al_2O_3 ($400\text{--}800\text{ см}^{-1}$) [8].

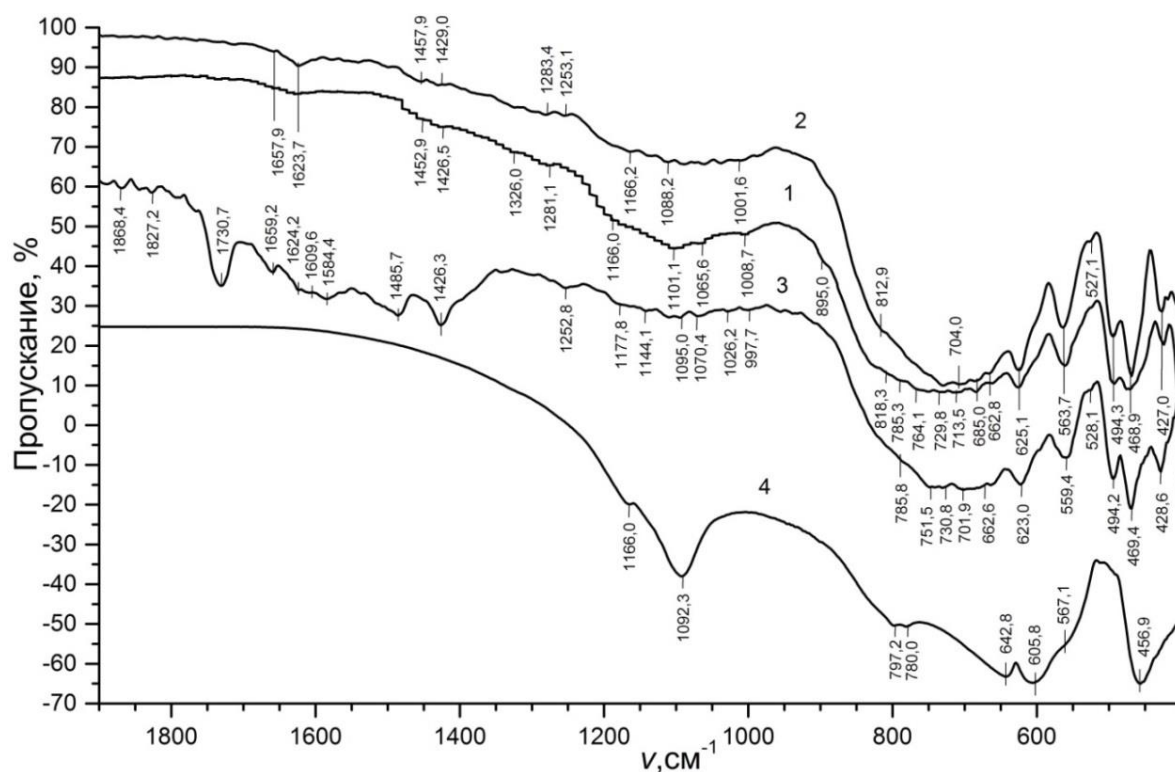


Рисунок 4.31 – ИК-спектры образцов технической керамики ВК-95, спеченных при $1400\text{ }^\circ\text{C}$. 1 – без наложения поля, 2 – с наложением постоянного магнитного поля $B=1\text{ Тл}$, $t_{\text{mag}}=12\text{ час}$; 3 – исходный порошок, 4 – серый корунд (образец)

По данным работы [167] полоса поглощения с длинами волн от 600 до 1000 см^{-1} относится к колебаниям пары, находящейся на поверхности «катион–кислород». Спекание образцов в постоянном магнитном поле кр.2 приводит к возрастанию интенсивности этой полосы, что свидетельствует об энергетических изменениях и концентрации Al на поверхности оксида (рис.4.31). Воздействие по-

стоянного магнитного поля можно отнести к снижению интенсивности и уширению деформационных колебаний Al–OH ($1026, 1070, 1088, 1144 \text{ см}^{-1}$), валентных колебаний связи Al–O ($701, 730, 751, 785 \text{ см}^{-1}$). Сравнивая полученные спектры спеченной керамики ВК-95 с исходным порошком, можно наблюдать заметные изменения колебаний в диапазоне ($1350\text{--}1820 \text{ см}^{-1}$).

Терромагнитная обработка образцов при 1400°C приводит к заметным изменениям деформационных колебаний адсорбционной воды. Уширение полос для рассматриваемого диапазона в сравнении с исходным порошком говорит об испарении воды с поверхности образцов. Полосы, относящиеся к валентным колебаниям карбонатных групп ($1088, 1448, 1502 \text{ см}^{-1}$), в сравнении с образцами, спеченными в поле, изменились слабо.

Воздействие осуществляемое постоянным магнитным полем приводит к меньшему изменению интенсивности и уширению валентных колебаний OH ($3400\text{--}3600 \text{ см}^{-1}$), что видно на рисунке 4.32.

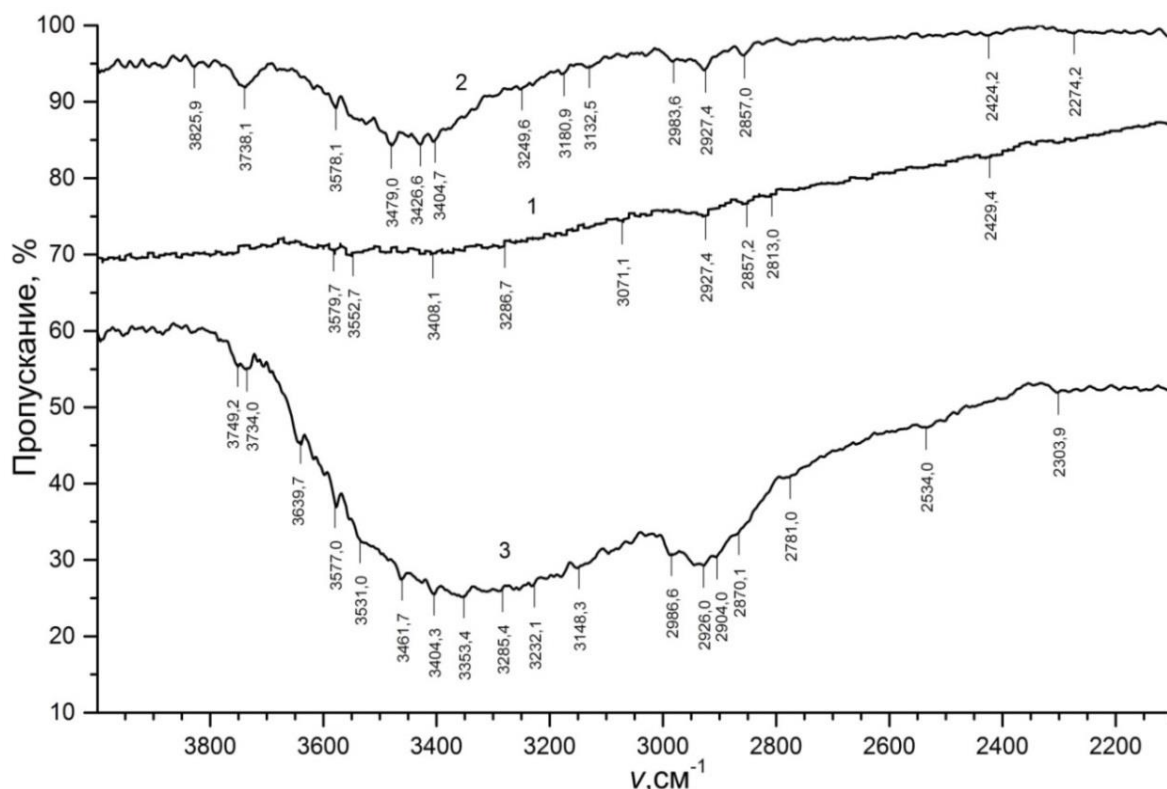


Рисунок 4.32 – ИК-спектры образцов технической керамики ВК-95, спеченных при 1400°C . 1 – без наложения поля, 2 – с наложением постоянного магнитного поля $B=1 \text{ Тл}$, $t_{\text{mag}}=12 \text{ час}$ и 3 – исходный порошок

Магнитное поле оказывает влияние на поверхность оксида (рубашку из ОН-групп), способствуя ее более активному состоянию из-за совокупности поляризационных эффектов. По сравнению с ИК-спектром исходного порошка в образцах, спеченных в поле, сохраняются полосы 3738, 3578, 3479, 3249 см^{-1} , а также 2986, 2927, 2870 см^{-1} , которые практически исчезли в образце, спекаемом без поля.

В ИК-спектрах образцов Al_2O_3 (плазм.) на рисунке 4.33 в диапазоне длин волн 400-600 см^{-1} так же, как и для образцов ВК-95 обнаружена полоса поглощения 526 см^{-1} , которая по данным [167] относится к колебаниям «поверхностный катион–кислород». Спекание образцов в магнитном поле (кр.2) приводит к возрастанию интенсивности этой полосы и появлению полос: 469, 452 см^{-1} . При сравнении полученных спектров с исходным порошком наблюдаются заметные изменения в диапазоне (1350-1680 см^{-1}), что можно связать с исчезновением карбонатных групп в процессе спекания. В интервале ниже 1100 см^{-1} на кр.1 и кр.2 присутствует несколько узких полос, которые соответствуют связям атомов алюминия с атомами кислорода мостиковых групп (Al–O–Al) и с атомами кислорода гидроксогрупп [167].

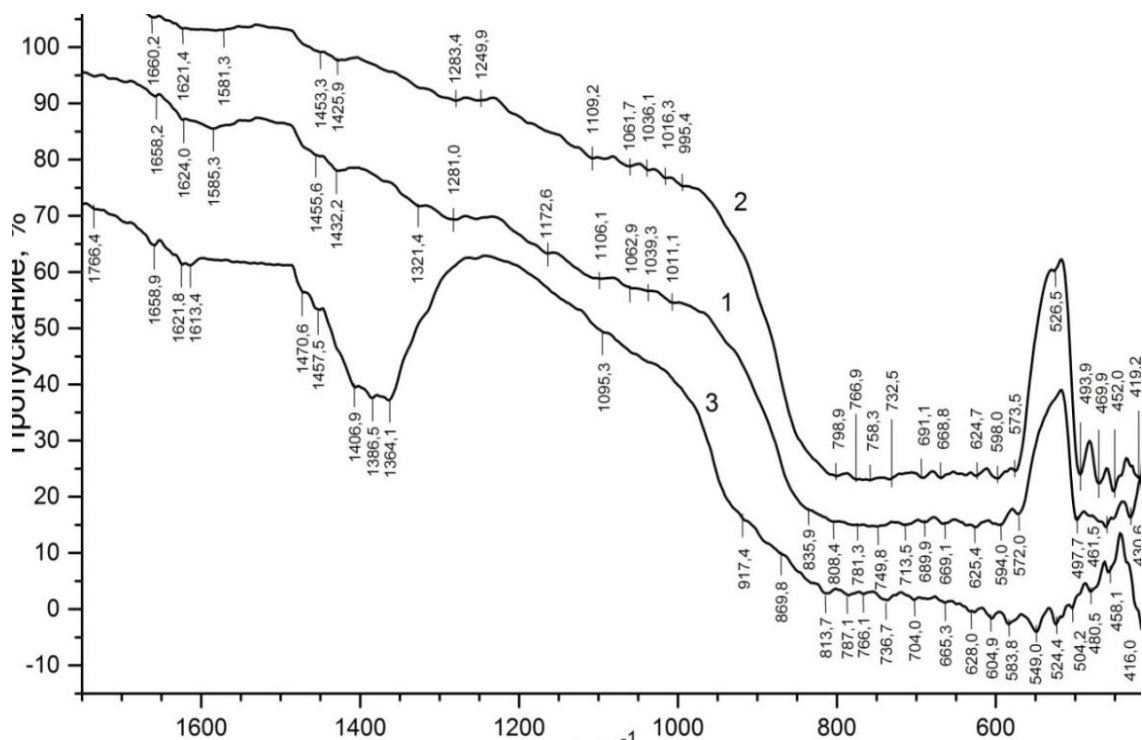


Рисунок 4.33 – ИК-спектры образцов Al_2O_3 (плазм), спеченных при 1400 °С. 1 – без наложения поля, 2 – с наложением постоянного магнитного поля $B=1$ Тл, $t_{\text{mag}}=12$ час и 3 – исходный порошок

Воздействие постоянным магнитным полем при спекании образцов Al_2O_3 (плазм.) практически не оказывает влияния (кр.2) на интенсивность валентных колебаний ОН ($2400\text{--}3800\text{ см}^{-1}$) по сравнению с традиционным отжигом (кр.1) (рис.4.34).

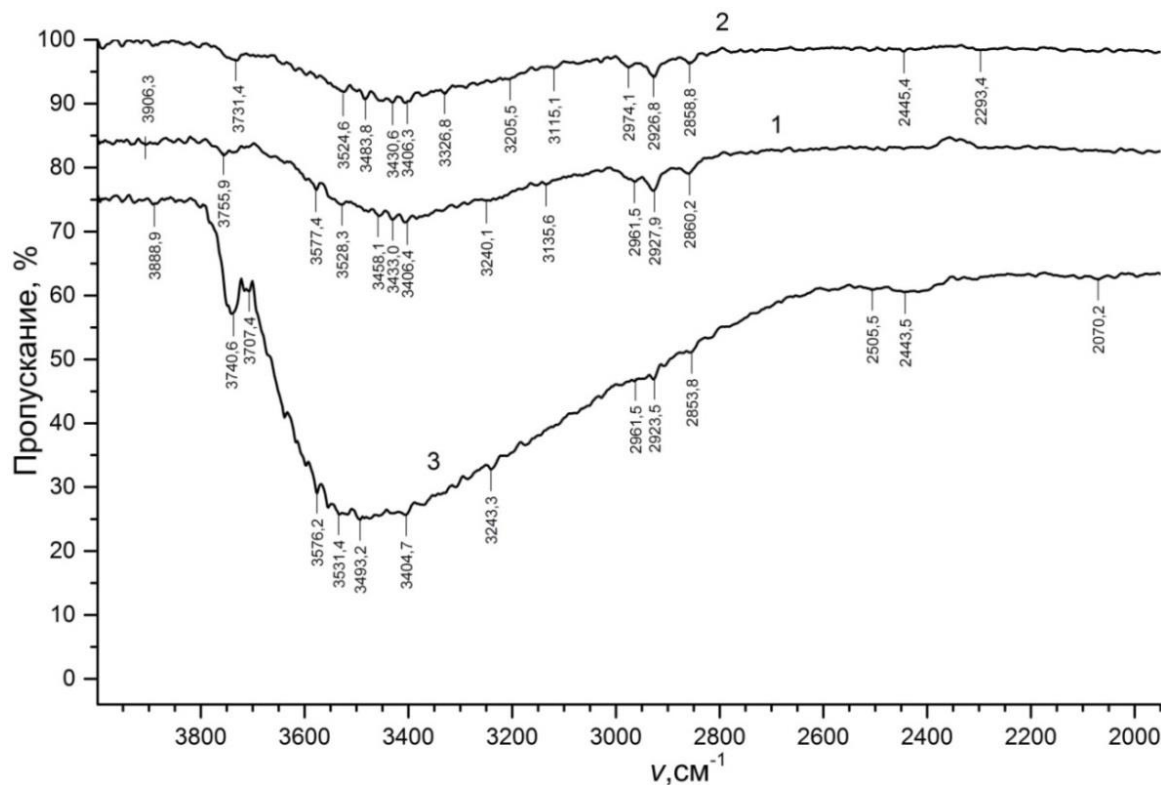


Рисунок 4.34 – ИК-спектры образцов Al_2O_3 (плазм), спекаемых при $1400\text{ }^\circ\text{C}$. 1 – без наложения поля, 2 – с наложением постоянного магнитного поля $B=1\text{ Тл}$, $t_{\text{mag}}=12\text{ час}$ и 3 – исходный порошок

В ИК-спектре в области валентных колебаний ОН-групп присутствует широкая интенсивная полоса $\nu(\text{OH})$ в интервале $3750\text{--}3150\text{ см}^{-1}$. На фоне данной полосы появились узкие интенсивные полосы $\nu(\text{OH})$ гидроксогрупп, связанных с алюминием при $3577, 3406, 3430, 3524, 3240\text{ см}^{-1}$.

Согласно [168, 169] диапазон $1580\text{--}1680\text{ см}^{-1}$ на ИК-спектре образцов $\text{ZrO}_2(\text{CaO})$ (плазм) можно отнести к деформационным колебаниям адсорбированной воды, а $1500\text{--}1580\text{ см}^{-1}$ – к деформационным колебаниям гидроксильных групп, связанных с Zr. Диапазон $1300\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ связывают с колебаниями гидроксогруппы и структурированной гидроксилами воды $\gamma(\text{OH})$. Полосы $744, 704, 657, 616, 576\text{ см}^{-1}$ относятся к деформационным колебаниям (O--Zr--O) и соответственно валентным (Zr--O) [170]. Колебания различных типов структурированной воды

в области деформационных колебаний ОН-групп свидетельствует о наличии значительной гидратной оболочки в ZrO_2 .

После обработки образцов (кр.1, кр.2) на ИК-спектрах (рис.4.35) исчезают полосы валентных колебаний воды и снижается интенсивность колебаний ОН-групп в диапазоне $1276\text{--}1690\text{ см}^{-1}$, что свидетельствует об удалении гидратной оболочки $\text{ZrO}_2(\text{CaO})$. На ИК-спектре уширение полос $760, 671\text{ см}^{-1}$ связано с фазовым переходом ZrO_2 из тетрагональной в моноклинную фазу.

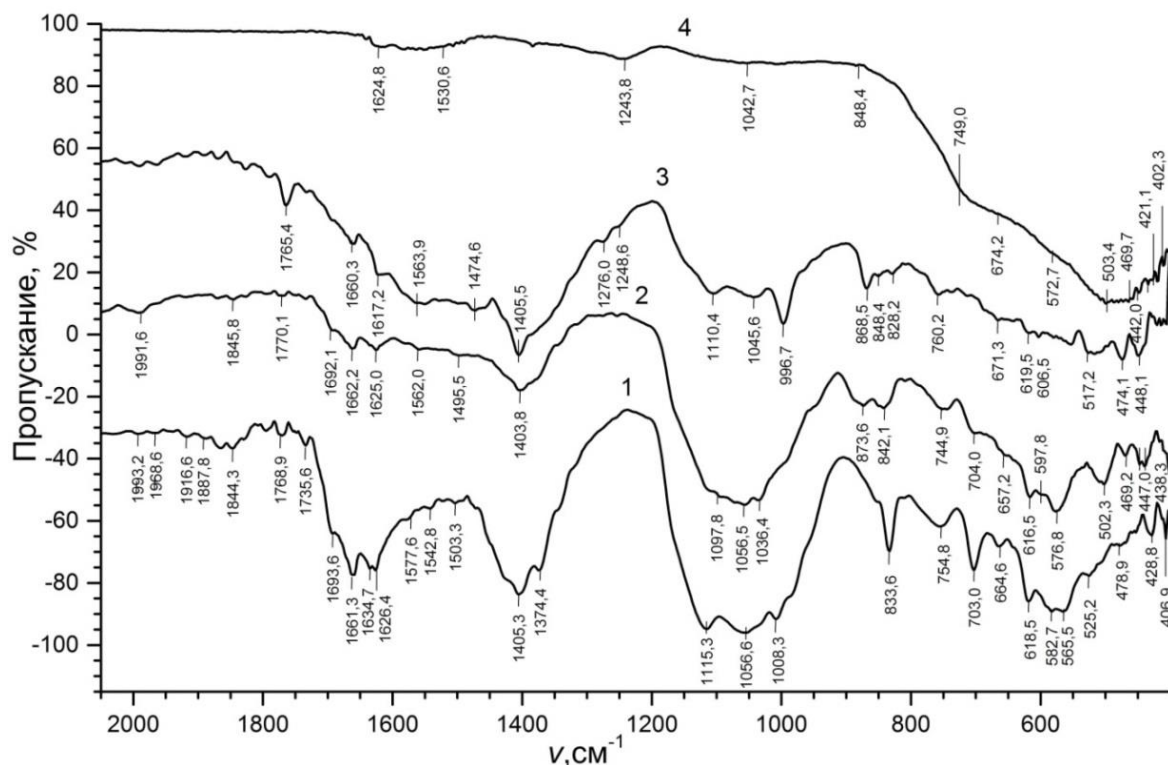


Рисунок 4.35 – ИК-спектры образцов $\text{ZrO}_2(\text{CaO})$ (плазм), спекаемых при $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$. 1 – без наложения постоянного магнитного поля, 2 – с наложением поля $B=1\text{ Тл}$, $t_{\text{mag}}=12\text{ час}$, 3 – исходный порошок и 4 – порошок ZrO_2 (эталон)

Воздействие постоянным магнитным полем при спекании образцов $\text{ZrO}_2(\text{CaO})$ оказывает влияние (кр.2) на интенсивность валентных колебаний ОН ($2400\text{--}3800\text{ см}^{-1}$) по сравнению с традиционным спеканием (кр.1) (рис.4.36). В ИК-спектре в области валентных колебаний ОН-групп присутствует широкая интенсивная полоса $\nu(\text{OH})$ в интервале $3750\text{--}2700\text{ см}^{-1}$. Появились узкие интенсивные полосы $\nu(\text{OH})$ гидроксогрупп, связанные с цирконием при $3326, 3288, 3217\text{ см}^{-1}$, что согласуется с работой [171]. Сравнивая интенсивности в интервале

3750–2700 см^{-1} для (кр.1) и (кр.2), можно по видимому говорить, что образцы, спекаемые в поле, более активно освобождаются от ОН-групп чем без поля.

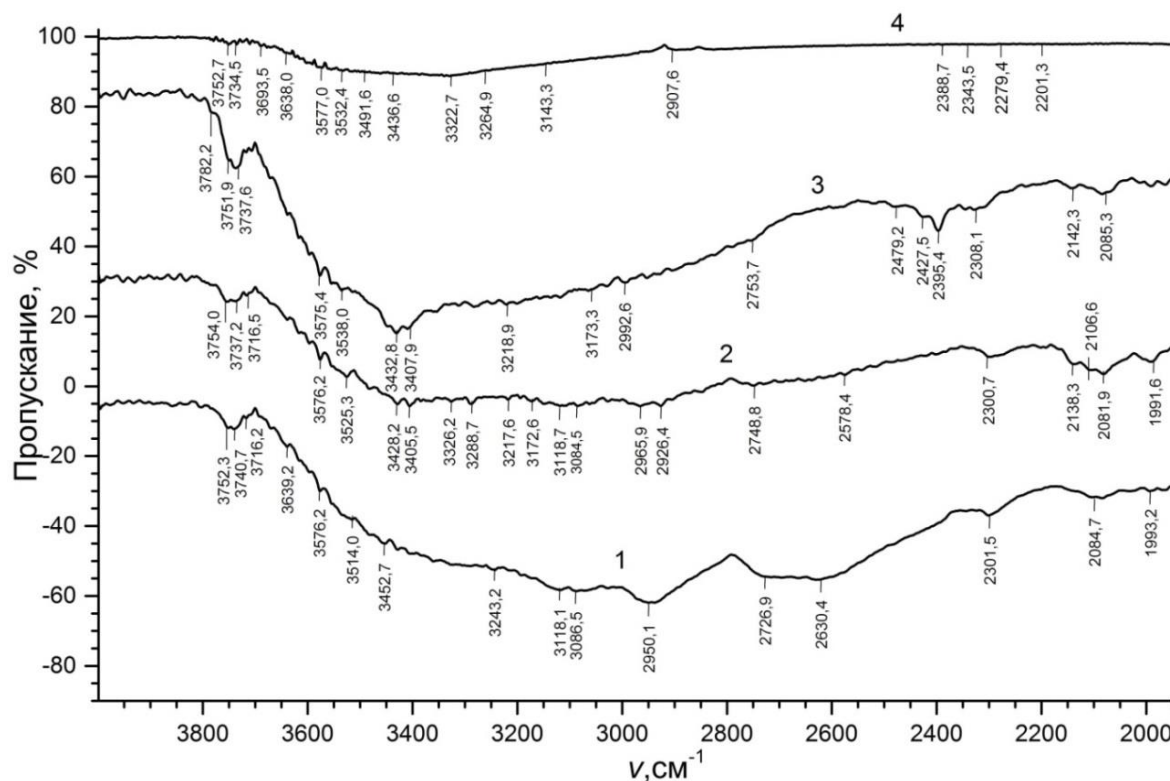


Рисунок 4.36 – ИК-спектры образцов $\text{ZrO}_2(\text{CaO})$ (плазм), спекаемых при 1400 °С. 1 – без наложения постоянного магнитного поля, 2 – с наложением поля $B=1$ Тл, $t_{\text{mag}}=12$ час, 3 – исходный порошок и 4 – порошок ZrO_2 (эталон)

4.3 Особенности влияния симметричного постоянного магнитного поля на морфологию алюмооксидных керамических материалов

При исследовании поверхностей образцов, с использованием средств сканирующей электронной и оптической микроскопии установлено, что морфология поверхности образцов, полученных после спекания $T=1200\text{--}1400$ °С в симметричном постоянном магнитном поле, имела заметное микроструктурное отличие от образцов, обработанных без поля. Образцы оксидной керамики из Al_2O_3 (плазм) и $\text{ZrO}_2(\text{CaO})$ (плазм), спеченные под воздействием постоянного магнитного поля с заданной симметрией, имели пониженные уровни упругих напряжений (табл.4.7), содержание примесей и дефектов (на 10–15 %), а также более совершенную кристаллическую структуру в сравнении с образцами, полученными без обработки в магнитном поле [136, 137, 151, 172].

Таблица 4.7 – Сравнительные характеристики образцов Al_2O_3 и ZrO_2 , полученных при спекании ($T=1400^\circ\text{C}$) без наложения и с наложением постоянного магнитного поля

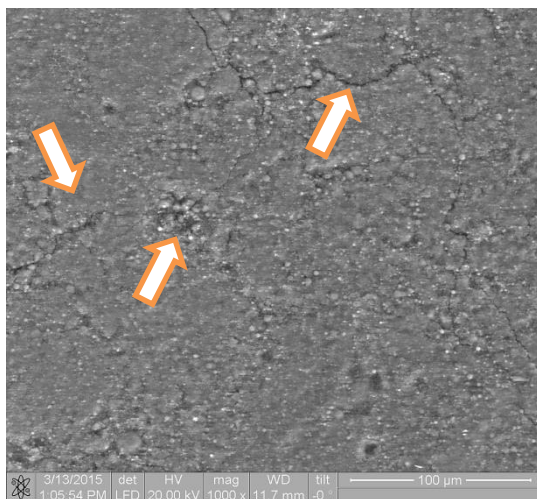
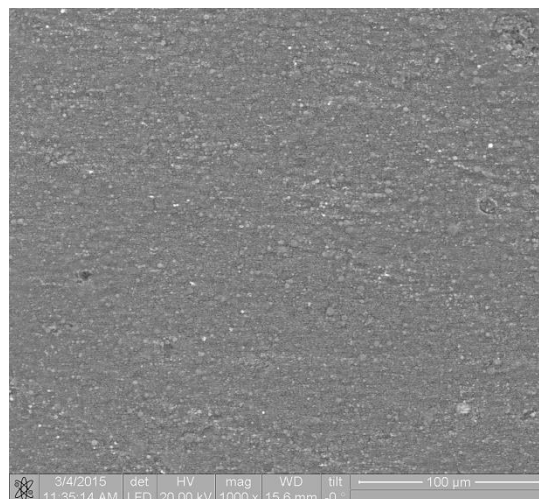
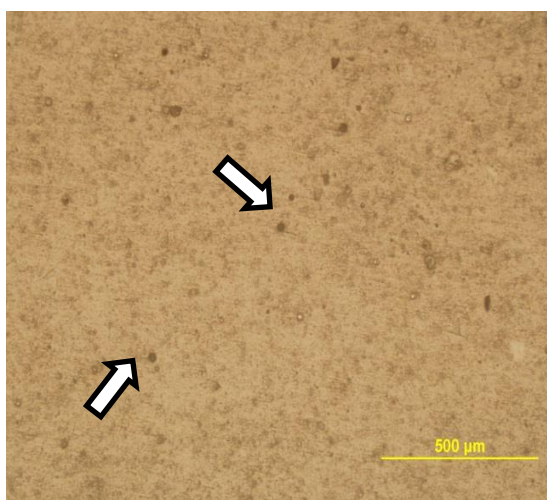
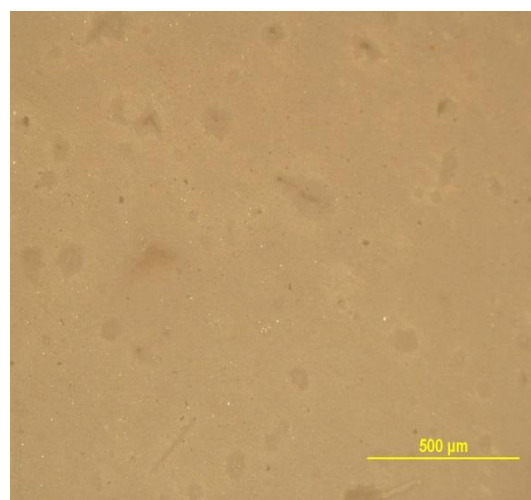
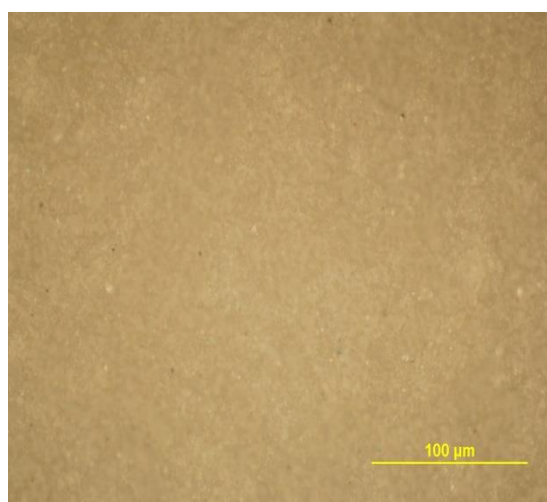
Наименование	Al_2O_3 (плазм)		$\text{ZrO}_2(\text{CaO})$ (плазм)	
	Без наложения пост. маг. поля	С наложением пост. маг. поля	Без наложения пост. маг. поля	С наложением пост. маг. поля
Средний размер зерен (частиц) r , мкм	0,5 – 1	0,1 – 0,3	< 1	< 0,5
Содержание примесей, % вес.				
Na_2O	0,020	0,011	0,030	0,020
Fe_2O	0,015	0,012	0,040	0,015
Кажущаяся плотность $\rho_{\text{каж}} \times 10^3$, кг/м ³	$1,16 \pm 0,05$	$1,31 \pm 0,05$	$1,65 \pm 0,01$	$1,73 \pm 0,01$
Удельная поверхность $S_{\text{уд}}$, м ² /г	160 – 180	120 – 135	80 – 105	65 – 75
Общий объем пор $\sum V_{\text{пор}}$, см ³ /г	$0,42 \pm 0,02$	$0,36 \pm 0,02$	$0,35 \pm 0,02$	$0,24 \pm 0,02$
Прочность σ , МПа	$2,1 \pm 0,5$	$3,0 \pm 0,5$	$24,3 \pm 0,5$	$40,7 \pm 0,5$
Микротвёрдость H_v , ГПа	$0,62 \pm 0,05$	$0,72 \pm 0,05$	$0,81 \pm 0,05$	$0,96 \pm 0,05$
Устойчивость к истиранию, % /мин	0,20 – 0,30	0,10 – 0,15	0,13 – 0,15	0,05 – 0,07
Диэлектрическая проницаемость, ϵ (100 Гц)	20,84	2,51	742,16	356,46
Проводимость, σ' (при 100 Гц)	$1,03 \cdot 10^{-7}$	$2,17 \cdot 10^{-9}$	$5,52 \cdot 10^{-5}$	$1,08 \cdot 10^{-5}$
$\text{tg } \delta$ при 100 Гц	0,94	0,10	13,40	5,50
Макродефекты, внутренние полости ($> 10^3$ нм)	–	уменьшение на 25 %	–	уменьшение на 30-35 %
Степень кристалличности K , %	93	99	75	98

На изображении поверхности, полученном с помощью сканирующего электронного микроскопа (рис. 4.37*a*), видно что в образце Al_2O_3 (плазм) присутствуют микротрещины 50-150 мкм (границы), поры, частицы с размерами более 1 мкм, неоднородные кристаллические агломераты с различной плотностью, наличие которых указывает на неравномерный характер строения и распределения микроструктур. Поверхность образца, спеченного с наложением постоянного магнитного поля (рис. 4.37*б*), имеет более однородное строение, отсутствуют микротрещины, частицы (<1 мкм) равномерно распределены по поверхности.

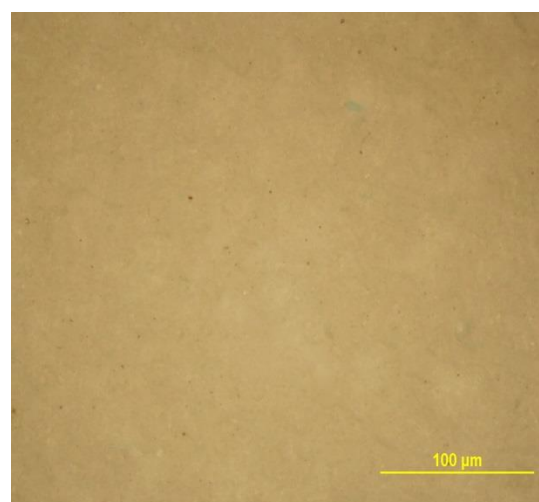
Морфологические особенности полученных образцов после спекания без наложения поля указывают на неравновесный характер твердофазных преобразований, происходивших при спекании. Термомагнитной обработкой обеспечивается повышение прочностных характеристик керамических материалов за счет воздействия направленным магнитным полем [174-184]. В результате поглощения энергии магнитного поля структурные элементы (частицы, кластеры) перестраиваются в соответствии с внешней симметрией поля, что снижает вязкость общей системы и обеспечивает перекристаллизацию твердой фазы в зонах контакта.

Данные, полученные с помощью электронной оптической микроскопии, также подтверждают (рис. 4.37*в*–рис. 4.37*е*), что поверхность образцов после воздействия постоянным магнитным полем заметно изменяет свои микроструктурные характеристики. Морфология поверхности образцов при спекании в магнитном поле (рис. 4.37*г*, рис. 4.37*е*) становится более однородной, что отражается на распределении форм, размеров частиц и их агломератов. Необходимо отметить, что поверхность образца ВК-95 (рис. 4.37*д*) имеет более однородную структуру по сравнению с Al_2O_3 (плазм) (рис. 4.37*в*), несмотря на то, что образец Al_2O_3 (плазм) содержит тонкозернистые частицы (< 1 мкм). Это указывает на то, что в образцах ВК-95 физические процессы спекания прошли в более завершённой форме.

Наложение внешнего магнитного поля для образцов ВК-95 ведет к частичному упорядочиванию структурных единиц (кластеров) обрабатываемого

а) Al_2O_3 (плазм)б) Al_2O_3 (плазм)в) Al_2O_3 (плазм)г) Al_2O_3 (плазм)

д) ВК-95



е) ВК-95

Рисунок 4.37 – Микрофотографии образцов после спекания при $T=1200\text{ }^{\circ}\text{C}$. а – без наложения постоянного магнитного поля (СЭМ), б – при спекании в поле, $B=1\text{ Тл}$ (СЭМ); в, д – без наложения поля (опт. микр.), г, е – при спекании в поле (опт. микр.)

материала и ориентации их магнитных моментов вдоль поля, что приводит к увеличению кинетической энергии электронов внутри кластеров и способствует уменьшению энергетического барьера взаимодействия между кластерами. Установлено, что спекание ВК-95 при $T=1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ в постоянном магнитном поле приводит к формированию доменной структуры, определяемой размером микрокристаллических блоков (рис.4.38а). Структурные особенности границ между блоками зависят от типа симметрии, уровня воздействия внешнего магнитного поля и характеризуются наличием областей со значительным нарушением структурного порядка в расположении частиц (рис. 4.38б).

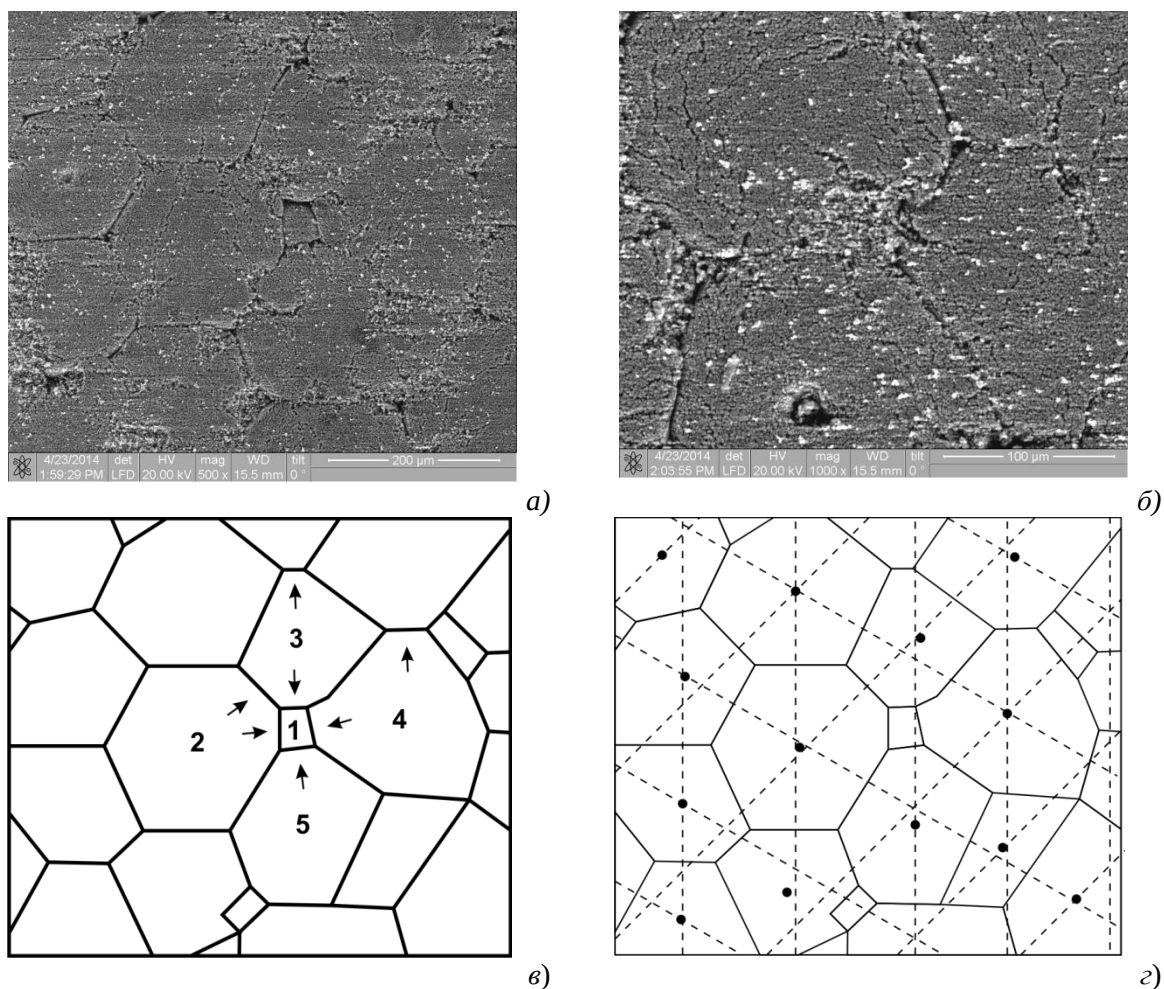


Рисунок 4.38 – Микроструктура образца ВК-95, спеченного в постоянном магнитном поле с заданной симметрией C_3 – (а). Структурные особенности границы между блоками – (б). Схема расположения блоков – (в). Почти правильная система точек расположения центров наиболее крупных микрокристаллов (сверхрешетка) – (з)

Средний размер кристаллических блоков составляет 100–200 мкм. Наиболее крупные блоки формируют основной мотив сверхрешетки с симметрией C_3 , совпадающей с симметрией прикладываемого внешнего постоянного магнитного поля, как показано на рисунке 4.38 з.

С макроструктурной стороны воздействие магнитного поля в предложенной конфигурации состоит в укладке микроблоков в соответствии с принципом плотнейшей упаковки и решеткой Браве микрокристаллов данного вещества. В результате возникает микроструктура блоков, которая имеет более совершенную укладку микрокристаллов с упорядоченной внутренней структурой (укладку блоков с минимальными промежутками и размерами пор).

В процессе спекания в постоянном магнитном поле в оксидных керамических образцах устанавливается равновесное диффузионно-концентрационное взаимодействие примесей и собственных дефектов с образованием электрически неактивных ассоциаций. Это проявляется в существенном уменьшении концентрации энергетически активных примесей и собственных дефектов. При медленном охлаждении образцов примеси перемещались под действием внутренних полей к местам, где они энергетически менее активны (стрелками на рис. 4.38в указаны направления действия результирующих сил, приводящих к изменению структуры), тогда как за время проведения обычного спекания примеси не успевают переместиться в эти области.

4.4 Выводы по Главе 4

1. Воздействие постоянным магнитным полем $B=0,02-1$ Тл с заданной симметрией C_3 в процессе спекания оксида алюминия приводит к изменению размеров и морфологии микроструктур, понижению температуры образования $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, изменению условий зарождения и роста микрокристаллов, частичному упорядочению микроструктур первичных кристаллов Al_2O_3 в соответствии с кристаллографической группой, что позволяет обеспечить управление процессом синтеза и кристаллизации микроструктур.

2. Структура, морфология и форма зерен ZrO_2 , полученного при спекании в постоянном магнитном поле при $1400\text{ }^\circ\text{C}$, характеризуются более совершенными кристаллографическими формами, становится более изометричной, кроме того в среднем степень кристалличности повышается в 2,4 раза. Зависимость среднего размера зерен стабилизированной фазы ZrO_2 от времени наложения постоянного магнитного поля при спекании имеет линейный характер. Формирование и стабилизация высокотемпературных фаз (высокотемпературных модификаций o^* -, c -фаз) диоксида циркония в процессе спекания под действием магнитного поля связаны с направленными изменениями структурных характеристик (уменьшение микроискажений кристаллитов, степени однородности).

3. Впервые проведены комплексные исследования динамики структурно-фазовых изменений кристаллической структуры, физико-механических свойств оксида алюминия и диоксида циркония, полученных методом спекания в симметричном постоянном магнитном поле.

4. Спекание оксида алюминия в симметричном постоянном магнитном поле по сравнению с традиционной технологией позволяет повысить содержание кристаллической фазы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и одновременно понизить температуру ее образования на $150\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$. Оксид Al_2O_3 , прошедший термомагнитную обработку, имеет пониженные уровни упругих напряжений, содержание примесей, дефектов и пор на $10\text{--}15\%$, более совершенную кристаллическую структуру, повышенную прочность (на 25%) в сравнении с образцами, полученными без наложения магнитного поля.

5. Приложение симметричного постоянного магнитного поля в процессе спекания компактированного порошка оксида алюминия приводит к уменьшению проводимости Al_2O_3 на 1-2 порядка по всему исследуемому диапазону частот ($10\text{ Гц--}1,2\text{ МГц}$). Динамика изменения электрофизических параметров: проводимости σ , диэлектрической проницаемости ε , тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ при спекании в симметричном постоянном магнитном поле свидетельствует о релаксационных процессах, частичной поляризации, что говорит о совершенствовании микрокристаллических структур полученных материалов.

6. По данным ИК-спектров образцов Al_2O_3 и ZrO_2 видно, что спекание в постоянном магнитном поле приводит к уменьшению интенсивности и уширению валентных колебаний ОН-групп $3400\text{--}3600\text{ см}^{-1}$; изменениям валентных колебаний связи Al--O ($704, 713, 729, 812\text{ см}^{-1}$) и деформационных колебаний октаэдра AlO_6 (563 см^{-1}). Изменения решетки ZrO_2 : полосы $761, 655, 579\text{ см}^{-1}$, относящиеся к валентным (Zr--O) и деформационным колебаниям (O--Zr--O), свидетельствуют об инициировании структурных перестроек и стабилизации кристаллических фаз.

7. Анализ результатов оптической микроскопии поверхности Al_2O_3 (плазм) после спекания образцов в симметричном постоянном магнитном поле показывает, что поверхность Al_2O_3 (плазм) имеет более однородное строение, наблюдается отсутствие микротрещин, частицы равномерно распределены по поверхности. Образцы, полученные при спекании без магнитного поля имели значительное количество микротрещин (границ), наличие которых указывает на неравномерный характер строения и распределения микроструктур. Для образцов ВК-95 получены блочные микроструктуры (средний размер кристаллических блоков составляет $100\text{--}200\text{ мкм}$), которые имеют элементы симметрии, совпадающие с типом симметрии прикладываемого поля.

8. Предложенный способ физического воздействия магнитным полем при спекании оксидных керамических материалов обладает относительной простотой в реализации и является энергоэффективным. Оксиды Al_2O_3 и ZrO_2 , полученные путем спекания в постоянном магнитном поле $B=0,02\text{--}1\text{ Тл}$ с заданной симметрией C_3 , имеют повышенные физико-механические характеристики и более совершенные кристаллографические формы микроструктур.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проводилось исследование формирования кристаллических фаз в оксидах алюминия и диоксида циркония при спекании в симметричном постоянном магнитном поле. Образцы изготавливались из компактированных порошков ВК-95, Al_2O_3 (плазм), $\text{ZrO}_2(\text{CaO})$ (плазм). Воздействие постоянным магнитным полем осуществлялось на основе результатов предварительного численного моделирования кристаллических структур в условиях римановой сплошной среды.

Для получения компактных микроструктур существенным является выбор размеров кристаллизационных комплексов, расчеты которых проводились на основе моделей, построенных в теоретической части работы. При моделировании микроструктур кристаллических фаз, решеток использовался принцип плотнейшей упаковки; кристаллографический анализ и интерпретация данных. Полученные в результате моделирования геометрические параметры кристаллических структур оксидов, позволили рассчитать параметры магнитного поля, способного создавать внешнюю среду, благоприятную для формирования необходимых кристаллических нано-, микроструктур, а именно, способствовать упорядочиванию кластерных последовательностей согласно кристаллографической группы исходного материала. Приведены расчеты геометрических размеров нано- и микрокристаллических комплексов Al_2O_3 с учетом структурных особенностей их формирования.

Определение особенностей спекания микрокристаллических систем проводилось в экспериментальной части работы путем анализа результатов лабораторных исследований влияния постоянного магнитного поля в процессе спекания на морфологию, усадку, прочностные характеристики и электрофизические параметры керамики без воздействия поля и при его воздействии. В ходе исследований получены количественные показатели, подтверждающие направленные изменения физико-химических, физико-механических параметров кристаллических структур, и характеризующие влияние магнитного поля на процесс формирования микроструктур оксида алюминия и диоксида циркония.

Направленное воздействие постоянного магнитного поля с кристаллографической симметрией на процессы организации наноструктур диоксида циркония и оксида алюминия, позволило сформировать заданные формы микроструктур керамических материалов. Слабое магнитное поле с индукцией $B \sim 1$ Тл способствует необратимому изменению метастабильных состояний примесной подсистемы, инициируя многостадийный релаксационный процесс, сопровождающийся изменениями прочности и плотности кристаллической фазы керамики. Воздействие постоянным магнитным полем ($B = 0,02-1$ Тл) с одновременной термической обработкой ($T < 0,8T_{пл}$) для получения более совершенных кристаллических структур керамических материалов обеспечивается исследованиями изменений структурно-фазовых состояний, физико-механических свойств и особенностей кристаллических нано-, микроструктур.

В процессе спекания в постоянном магнитном поле происходит частичное упорядочивание микроструктур (структурных единиц, блоков) за счет направленного действия собственного кристаллического поля, а также ориентационного воздействия, оказываемого внешним постоянным магнитным полем, и последующей перекристаллизацией исходной структуры. Особенности упорядочения микроструктур определяются типом соответствия группы симметрии кристаллического поля и кристаллографической группы симметрии микрокристаллических структур: требуемая группа симметрии кристаллического поля должна либо совпадать с кристаллографической группой, либо содержать ее в качестве подгруппы.

Полученные в экспериментальной части данные об эволюции фазовых и структурных состояний кристаллических фаз при спекании 1200-1400 °С с наложением постоянного магнитного поля $B=0,02-1$ Тл подтвердили теоретические положения, изложенные в третьей главе, что позволило сформулировать принципы создания оксидных керамических композитов для формирования нового класса материалов, стойких в агрессивных средах, обладающих высокой прочностью и твердостью (новое поколение носителей катализаторов, хирургические инструменты и биоимплантанты, бронекерамика).

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Предложенная физическая модель формирования структуры наносистем Al_2O_3 позволила адекватно описать способы организации и упорядочивания ионных систем, формирование полей механических напряжений под действием постоянного магнитного поля. На основе конечно-разностной схемы дискретизации уравнений создан численный алгоритм и программное обеспечение, позволяющие исследовать организацию и формирование микроструктур оксида алюминия и циркония в соответствии с федоровской группой под действием постоянного магнитного поля.

2. Предложенная физическая структурная модель римановых электростатических полей ионов в случае парных взаимодействий с учетом распределения заряда на поверхности для следующих элементов: Al^{3+} , Zr^{4+} , O^{2-} , Ca^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} и Mg^{2+} описывает замкнутый структурный характер электростатических полей для конечных объемов пространства.

3. Воздействие постоянным магнитным полем $B=0,02\text{--}1$ Тл с заданной симметрией C_3 в процессе спекания оксида алюминия приводит к изменению размеров и морфологии микроструктур, понижению температуры образования $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, изменению условий зарождения и роста микрокристаллов, частичному упорядочению микроструктур первичных кристаллов Al_2O_3 в соответствии с кристаллографической группой, что позволяет обеспечить управление процессом синтеза и кристаллизации микроструктур.

4. Кристаллические структуры, морфология и форма зерен ZrO_2 , полученные при спекании в постоянном магнитном поле при 1400°C , характеризуются более совершенными кристаллографическими формами, становятся более изометричными, кроме того в среднем степень кристалличности повышается в 2,4 раза. Зависимость среднего размера зерен стабилизированной фазы ZrO_2 от времени наложения постоянного магнитного поля при спекании имеет линейный характер. Формирование и стабилизация высокотемпературных фаз (высокотемпературных модификаций o^* -, c -фазы) диоксида циркония в процессе спекания под действием

магнитного поля связаны с направленными изменениями структурных характеристик (уменьшение микроискажений кристаллитов, степени однородности).

5. Спекание оксида алюминия в постоянном магнитном поле по сравнению с традиционной технологией позволяет повысить содержание кристаллической фазы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и одновременно понизить температуру ее образования (на 150–200 °С). Оксид Al_2O_3 , прошедший термомагнитную обработку, имеет пониженные уровни упругих напряжений, содержание примесей, дефектов и пор (на 10–15 %), более совершенную кристаллическую структуру, повышенную прочность (на 25%) в сравнении с образцами, полученными без наложения магнитного поля.

6. Предложенный физический способ получения оксидных керамических материалов обладает относительной простотой в реализации и является энергоэффективным. Оксиды Al_2O_3 и ZrO_2 , полученные путем спекания в постоянном магнитном поле $B=0,02\text{--}1$ Тл с симметрией C_3 , имеют повышенные физико-механические характеристики и более совершенные кристаллические формы микроструктур.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wriedt, H. A. The Al-O (Aluminum-Oxygen) system / H. A. Wriedt // Bulletin of Alloy Phase Diagrams. – 1985. 6(6). – P. 548-553.
2. Бережной, А. С. Многокомпонентные системы окислов / А.С. Бережной. – Киев: Наукова думка, 1970. – 542 с.
3. Брон, В. А. О рекристаллизации корунда / В.А. Брон // ДАН СССР. – 1951. – Т. 80. № 4. – С.661-664.
4. Минералы. Справочник / Под ред. Ф.В. Чухрова, Э.М. Бонштедт-Куплетской. – М.: Наука, 1965. Т.2. Вып. 2. – С.62-80.
5. Pauling, L. The Ratio of Valence Electrons to Atoms in Metals and Intermetallic Compounds / L. Pauling, F. J. Ewing // Rev. Mod. Phys. – 1948. – V. 20. – P.112-122.
6. Chaudhury, K. R. Phenomenological explanation of the anomalous dielectric behavior of alums with pseudo-spin-lattice coupled-mode model / K. R. Chaudhury, D. Nath, S. Banerjee, B. K. Chaudhuri // Phys. Rev. – 1982. – V. B 26. – P.6276-6284.
7. Брэг, У. Л. Кристаллическая структура минералов / У. Л. Брэг, Г. Ф. Кларингбул. – М.: Мир, 1969. – 390 с.
8. Дэна, Д. Д. Система минералогии / Д. Д. Дэна, Э. С. Дэна, Ч. Пэла, Ч. Берман, К. Фрондаль. – М.: Иностранная литература, 1951. – 608 с.
9. Chen, J. G. Onset of oxidation of Al(111) at low temperatures: A study by electron-energy-loss spectroscopy and Auger electron spectroscopy / J. G. Chen, J. E. Crowell, J. T. Yates // Phys. Rev. – 1986. – V. B 33. – P.1436-1439.
10. Nieminen, R. M. Positron Surface States on Clean and Oxidized Al and in Surface Vacancies / R. M. Nieminen, M. J. Puska // Phys. Rev. Lett. – 1983. – V. 50. – P.281-284.
11. Weir, C. E. Lattice energies of ionic cubic crystals / C. E. Weir // Phys. Rev. – 1957. – V. 108. – P.19-21.
12. Баринов, С. М. Прочность технической керамики / С. М. Баринов, В. Я. Шевченко. – М.: Наука, 1996. – 159 с.

13. Цыбуля, С. В. Метастабильные состояния в оксидных катализаторах: реальная структура и свойства / С. В. Цыбуля, Г. Н. Крюкова, Л. А. Исупова // Журнал структурной химии. – 1998. – Т. 39. № 1. – С.92.
14. Плясова, Л. М. Фазовый состав и дисперсность окиси алюминия / Л. М. Плясова, Л. М. Кефели, Э. А. Левицкий // Кинетика и катализ. – 1971. – Т. 12. – С.1078-1079.
15. Болдырев, В. В. Реакционная способность твердых веществ / В. В. Болдырев. – Новосибирск: Изд. СО РАН, 1997. – 487 с.
16. Калинина, А.М. О полиморфизме и ходе термических превращений окиси алюминия / А. М. Калинина // Журнал неорганической химии. – 1959. – Т.4. Вып. 6. – С.1260-1269.
17. Константинова, А.Ф. Оптические свойства кристаллов / А.Ф. Константинова, Б. Н. Гречушников, Б. В. Бокуть, Е. Г. Валяшко. – М.: Изд.-во РАН, 1995. – 315 с.
18. Stumpf, R. Ab initio calculations of energies and self-diffusion on flat and stepped surfaces of Al and their implications on crystal growth / R. Stumpf, M. Scheffler // Phys. Rev. – 1996. – V. B53. – P.4958-4973.
19. Шабанова, Н. А. Химия и технология нано- дисперсных оксидов / Н. А. Шабанова, В. В. Попов, П. Д. Саркисов. – М.: Академкнига, 2006. – 309 с.
20. Vervey, E. G. The structure of the electrolytes oxide layer on aluminium / E. G. Vervey // Z. Krystallogr. – 1935. – V. 91. – P.317.
21. Furthmüller, J. Site-Selective Adsorption of C Atoms on Al(111) Surfaces / J. Furthmüller, G. Kresse, J. Hafner, R. Stumpf, M. Scheffler // Phys. Rev. Lett. – 1995. – V. 74. – P.5084-5087.
22. Августинник, А. И. Керамика / А.И. Августинник. – Л.: Стройиздат, 1975. – 592 с.
23. Белянкин, Д. С. Петрография технического камня / Д. С. Белянкин, Б. В. Иванов, В. В. Лапин. – М.: Изд-во АН СССР, 1952. – 583 с.

24. Krakauer, H. Initial oxidation of the Al(001) surface: Self-consistent electronic structure of clean Al(001) and Al(001)-p(1x1)O / H. Krakauer, M. Posternak, A. J. Freeman, D.D. Koelling // *Phys. Rev.* – 1981. – V. B 23. – P.3859-3876.

25. Gebhardt, E. Research on the System Zirconium-Oxygen / E. Gebhardt, H. D. Seghezzi, W. Durrschnabel // *Journal of Nuclear Materials.* – 1961. – V. 4. Is. 8. – P. 255-268.

26. Руксби, Х.П. Окислы и гидрокислы алюминия и железа. Рентгеновские методы определения минералов глин / Х.П. Руксби. – М.: Иностранная литература. 1955. – 260 с.

27. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов. Справочник. Вып.5. Двойные системы. Ч.1. – Л.: Наука, 1985. – 284 с.

28. Шапошников, А. В. Атомная и электронная структура ZrO_2 / А. В. Шапошников, Д. В. Гриценко, И. П. Петренко, О. П. Пчеляков, В. А. Гриценко // *ЖЭТФ*. 2006. – Т. 129. Вып.5. – С.914-925.

29. Kingon, A. I. Alternative dielectrics to silicon dioxide for memory and logic devices / A. I. Kingon, J.-P. Maria, S.K. Streiffer // *Nature.* – 2000. – V. 406. № 6799. – P.1032-1038.

30. Шевченко, В.Я. Техническая керамика / В. Я. Шевченко, С. М. Баринов – М.: Наука, 1993. – 187 с.

31. Бакунов, В.С., Лукин Е.С. Особенности технологии высокоплотной технической керамики. Спекание оксидной керамики / В. С. Бакунов, Е. С. Лукин // *Стекло и керамика.* – 2008. № 12. – С.19-23.

32. Lichter, B.O. Precision Lattice Parameter Determination of Zr–O Solid Solution / B. O Lichter // *Trans. Metall. Soc. AIME.* – 1960. – V. 218. – P.1015-1018.

33. Взаимосвязь морфологических особенностей нанопорошков системы ZrO_2 – CeO_2 с характеристиками керамики / Л. И. Подзорова [и др.] // *Стекло и керамика.* – 2011. №1. – С.17-20.

34. Domagala, R.F. System Zirconium-Oxygen / R. F. Domagala, D. J. McPherson // *Transaction of the American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineering.* – 1954. – V. 200. – P.238-246.

35. Shi, J.-L. Sintering behavior of agglomerated Zirconia compacts / J.-L. Shi, J.-H. Gao, Z. Hiang, T. Seng. / J. Am. Ceram. Soc. 1991. – V.74. №5 – P.994-995.

36. Bouvier, P. High-pressure structural evolution of undoped tetragonal nanocrystalline zirconia / P. Bouvier, E. Djurado, G. Lucazeau // Physical Review B. – 2000. – V.62. №13. – P.8731-8737.

37. Ультрадисперсные металлические среды / И. Д. Морохов [и др.] – М.: Атомиздат, 1979. – 263 с.

38. Дудник, Е.В. Спекание ультрадисперсных порошков на основе диоксида циркония / Е. В. Дудник, З. А. Зайцева, А. В. Шевченко, Л. М. Лопато // Порошковая металлургия. 1991. №8. – С.18-21.

39. Галахов, А.В. Компактирование и спекание агломерированных ультрадисперсных порошков ZrO_2 / А. В. Галахов, В. И. Вязов, В. Я. Шевченко // Огнеупоры. – 1989. №9. – С.12-16.

40. Хасанов, О.Л. Структура и свойства циркониевой керамики, изготовленной ультразвуковым компактированием нанопорошков / О. Л. Хасанов // Конструкции из композиционных материалов. – 2007. №1. – С. 60-72.

41. Галахов, А.В. Неоднородность упаковки неоднородных компактов / А. В. Галахов, Е. В. Цибайло // Огнеупоры и техническая керамика. – 1997. №5. – С. 14-19.

42. Дубровина, А.Н. Фазовый состав ультрадисперсных частиц Al_2O_3 и ZrO_2 / А. Н. Дубровина, Ю. Р. Ахтямов, Е. В. Князев // Кристаллография. – 1981. – Т.26. Вып.3. – С.637-639.

43. Иванов, В.В. Эффективность динамического метода уплотнения наноразмерных порошков / В. В. Иванов, С. Н. Паранин, А. Н. Вихрев, А. А. Ноздрин // Материаловедение. – 1997. №5. – С.49-55.

44. Гусев, А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А. И. Гусев. – М.: Физматлит, 2005. – 416 с.

45. Андриевский, Р.А. Наноструктурные материалы / Р. А. Андриевский, А. В. Рагуля. – М.: Академия. 2005. – 192 с.

46. Bykov, Yu.V. The gyration system for ceramics sintering / Yu. V. Bykov, A. Eremeev, V. Flyagin // *Ceramics Trans.* – 1995. – V.59. – P.133-150.
47. Sintering of nanostructural titanium oxide using millimeter-wave radiation / Yu. V. Bykov [et al.] // *Nanostruct. Mater.* – 1999. – V.12. №1-4. – P.115-118.
48. Millimeter-wave sintering and joining of nanoceramics. Nanoscience and Technology / S. Egorov [et al.] // *Proc. X APAM Topical seminar* – Novosibirsk: Institute of inorganic chemistry SB RAS. – 2003. – P. 162-163.
49. Андриевский, Р. А. Получение и свойства нанокристаллических тугоплавких соединений / Р. А. Андриевский // *Успехи химии.* – 1994. – Т.63. Вып. 5. – С.431-448.
50. Рампель, А. А. Нанотехнологии, свойства и применения наноструктурированных материалов / А. А. Рампель // *Успехи химии.* – 2007. – Т.76. Вып. 5. – С.474-500.
51. Панова, Т. И. Золь гель синтез твердых растворов ZrO_2 с Y_2O_3 / Т. И. Панова, С. И. Малышева, И. А. Дроздова, В. Б. Глушкова // *Журнал прикладной химии.* – 1995. – Т.68. №8. – С. 1385-1387.
52. Sol-gel science, the physics and chemistry of sol-gel processing / Ed. by C. J. Brinker and G. W. Scherer. – Boston: Academic Press, – 1990. – 908 pp.
53. Мержанов А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких соединений / А.Г. Мержанов // *Вестник АН СССР.* – 1976. №16. – С.20-22.
54. Суворов, С. А. Микроволновой синтез корундовых материалов различной плотности / С. А. Суворов, И. А. Туркин, Л. Н. Принцев // *Огнеупоры и техническая керамика.* – 2000. №12. – С.6-14.
55. Sutton, W.H. Microwaves processing of ceramics materials / W. H. Sutton // *Ceram.Bull.* – 1989. – V.68. №2. – P.375-381.
56. Bykov, Yu.V. High-temperature microwave processing of materials / Yu. V. Bykov, K. I. Rybakov, V.E. Semenov // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2001. – V. 34.– P. R55-R75.

57. Barinov, S.M. Influence of environment on delayed failure of alumina ceramics / S. M. Barinov, N. V. Ivanov, S. V. Orlov, V. J. Shevchenko // J. Europ. Ceram. Soc. – 1998. – V.18. №11. – P.2057-2063.

58. Barinov, S. M. Dynamic fatigue of alumina ceramics in water-containing environment / S. M. Barinov, N. V. Ivanov, S. V. Orlov, V. J. Shevchenko // Ceramics Intern. – 1998. – V.24. №4. – P.421-425.

59. Бакли, Г. Рост кристаллов / Г. Бакли. – М.: Иностранная литература, 1954.с – 406 с.

60. Хамский, Е.В. Кристаллизация из растворов / Хамский Е.В. – Л.: Наука, 1967. – 150 с.

61. Кабанов, А.А. Влияние электрического поля на термическое разложение твердых веществ / А. А. Кабанов, Е. М. Зингель // Успехи химии. – 1975. – Т.44. Вып.7. – С.1194-1216.

62. Механизм и кинетика кристаллизации / Сб. статей под ред. Н.Н. Сироты. – Минск: Наука и техника, – 383 с.

63. Lan, C. W. Three-dimensional simulation of heat flow, segregation, and zone shape in floating-zone silicon growth under axial and transversal magnetic fields / C. W. Lan, B.C. Yeh // Journal of crystal growth. – 2004. – V.262. – P.59-71.

64. Armour, N. Effect of a static magnetic field on silicon transport in liquid phase diffusion growth of SiGe / N. Armour, S. Dost // Crystal research and technology. – 2010. – V.45. № 3. – P.244-248.

65. Болотов, И. Е. Электронно-микроскопическое изучение блокообразования в тонких кристаллах селена в процессе их роста / И. Е.Болотов, А. В. Кожин, П. С. Мельников //Изв. АН СССР. Сер. физическая. – 1977. –Т.41.№5.–С.1065-1067.

66. Болотов, И. Е., Ориентационные изменения в кристаллах селена, растущих при облучении аморфных пленок электронами / И. Е. Болотов, А. В. Кожин // Изв. АН СССР. Сер. физическая. – 1974. – Т.38. №11. – С.2363-2366.

67. Геллер, И. Х. Механизм влияния электрического поля на кристаллизацию Se / И. Х. Геллер, Б. Т. Коломиец, А. И. Попов // Известия АН СССР. Неорганические материалы. 1975. – Т.11. №11. – С. 1936-1939.

68. Абдуллаев, Г. Б. Влияние электростатического поля на кинетику кристаллизации селена из газовой фазы / Г. Б. Абдуллаев, А. И. Одобеску, А. Ю. Кон // Кристаллография. – 1969. – Т.14. – С.1108-1110.

69. Абдуллаев, Г. Б. Влияние электрического поля и предистории на процесс кристаллизации селена / Г. Б. Абдуллаев, В. Н. Ланге, А. И. Одобеску // Известия вузов СССР. Физика. 1970. – № 10. – С.117-120.

70. Белан С. А., Болотова И. Е., Комарова Л.И. / Сб. Некоторые вопросы сферолитной кристаллизации. – Свердловск: ИНХ. 1970. – С.25-34.

71. Смирнов, В.Д., Влияние переменного электрического поля на кристаллизацию халькогенидных стекол / В. Д. Смирнов, Е. В. Школьников // Физика и химия стекла. – 1979. – Т.5. №2. – С. 147-152.

72. Журавлев, В. К. Изменение диэлектрических свойств оксалата и нитрита серебра при радиолизе и термическом разложении / В. К. Журавлев, Э. Ф. Хайретдинов, В. И. Ерошкин, В. В. Болдырев // Журнал физической химии. – 1968. – Т.42. № 9. – С.2243-224.

73. Кабанов, А. А. Использование электрофизических эффектов в изучении термического разложения твердых веществ / А. А. Кабанов // Успехи химии. – 1971. – Т.40. – С.2029-2046.

74. Демьянец, Л. Н. Влияние электрического поля на кристаллизацию в системе $\text{Li}_3\text{PO}_4 - \text{Li}_4\text{GeO}_4 - \text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{LiF}$ / Л. Н. Демьянец, А. К. Иванов-Шиц, В. В. Киреев, Д. А. Ксенофонов // Неорганические материалы. – 2004. – Т. 40. № 8. – С.1001-1005.

75. Анненков Ю. М., Ивашутинко А.С. Физическая модель спекания и модифицирования керамики в высокочастотных и сверхвысокочастотных полях / Ю. М. Анненков, А. С. Ивашутинко // Известия ТПУ. – 2005. – Т.308. № 7. – С.30-35.

76. Лидьярд А. Ионная проводимость кристаллов / А. Лидьярд. – М.: Иностранная литература. 1962. – 220 с.

77. Альшиц, В. И. О движении дислокаций в кристаллах NaCl под действием постоянного магнитного поля / В. И. Альшиц, Е. В. Даринская, Т. М. Перекалина, А. А. Урусовская // Физика Твёрдого Тела. – 1987. – Т. 29. №2. – С. 467-471.

78. Альшиц, В. И., Влияние рентгеновского облучения на магнитоэлектрический эффект в кристаллах NaCl / В. И. Альшиц, Е. В. Даринская, О.Л. Казакова // Письма в ЖЭТФ. 1995. – Т. 62, №4, – С. 352-357.

79. Осипьян, Ю. А. Экспериментальное наблюдение влияния электрического поля на пластическую деформацию кристаллов ZnSe / Ю. А. Осипьян, В. Ф. Петренко // Письма в ЖЭТФ. 1973. – Т.17. – С. 555-557.

80. Осипьян, Ю. А. Фотопластический эффект и резкое упрочнение кадмия / Ю. А. Осипьян, М. Ш. Шахсаидов // Физика твердого тела. – 1981. – Т.23. – С. 3711-3715.

81. Головин, Ю.И. Магнитоэластичность твердых тел / Ю. И. Головин // Физика твердого тела. – 2004. – Т.46. Вып.5. – С. 769-803.

82. Лебедев, В.П. Электронное торможение дислокаций в алюминии в магнитном поле / В. П. Лебедев, В. С. Крыловский // Физика твердого тела. – 1985. – Т. 27. Вып.5. – С. 1285-1290.

83. Нацик, В.Д. Торможение дислокаций электронами в металлах в сильных магнитных полях / В. Д. Нацик, Л. Г. Потемина // ЖЭТФ. – 1974. – Т. 67, Вып.1. – С. 240-249.

84. Альшиц, В. И. Магнитоэлектрический эффект в немагнитных кристаллах: основные свойства и физические механизмы / В. И. Альшиц, Е. В. Даринская, М. В. Колдаева, Е. А. Петржик // Кристаллография. – 2003. – Т. 48. № 5. – С. 826-854.

85. Урусовская, А. А. Эффекты магнитного воздействия на механические свойства и реальную структуру немагнитных кристаллов / А. А. Урусовская, В. И. Альшиц, А. Е. Смирнов, Н. Н. Беккауер // Кристаллография. – 2003. – Т. 48, № 5, – С. 855-872.

86. Спицын, В.И. Электропластическая деформация металлов / В. И. Спицын, О. А. Троицкий – М.: Наука, 1985. – 160 с.

87. Головин, Ю. И. Влияние слабого магнитного поля на состояние структурных дефектов и пластичность ионных кристаллов / Ю. И. Головин, Р. Б. Моргунов // ЖЭТФ. – 1999. – Т.115. Вып.2. – С.605-623.

88. Бучаченко, А. Л. О влиянии магнитного поля на механику немагнитных кристаллов: происхождение магнитоэластического эффекта / А. Л. Бучаченко // ЖЭТФ. – 2006. – Т.5. – С.909-913.

89. Альшиц, В. И. Микропластичность диамагнитных кристаллов в постоянном магнитном поле / В. И. Альшиц, Е. В. Даринская, Е. А. Петржик // Известия вузов. Черная металлургия. – 1990. № 10. – С. 85-87.

90. Головин, Ю. И. Влияние постоянного магнитного поля на скорость макропластического течения ионных кристаллов / Ю. И. Головин, Р. Б. Моргунов // Письма в ЖЭТФ. – 1995. – Т.61. № 7. – С.583-586.

91. Головин, Ю. И. Магниточувствительные реакции между дефектами структуры в ионных кристаллах / Ю. И. Головин, Р. Б. Моргунов // Известия РАН. Серия химическая. – 1997. № 4. – С.739-744.

92. Смирнов, Б. И. Магнитоэластический эффект в сегнетоэлектрических кристаллах NaNO_2 / Б. И. Смирнов, Н. Н. Песчанская, В. И. Николаев // Физика твердого тела. – 2001. – Т. 43. – С.2154-2183.

93. Альшиц, В. И. Влияние магнитного поля на предел текучести кристаллов NaCl / В. И. Альшиц, Н. Н. Беккауер, А. Е. Смирнов, А. А. Урусовская // ЖЭТФ. – 1999. – Т.115. Вып.3. – С. 951-958.

94. Урусовская, А. А. О влиянии магнитного поля на предел текучести и кинетику макропластичности кристаллов LiF / А. А. Урусовская, В. И. Альшиц, А. Е. Смирнов, Н. Н. Беккауер // Письма в ЖЭТФ. – 1997. – Т.65. Вып.6. – С.470-474.

95. Смирнов, А. Е. Влияние предварительной магнитной обработки на микротвердость кристаллов LiF:Ni / А. Е. Смирнов, А. А. Урусовская // Физика твердого тела. – 1987. – Т. 29. №3. – С.852-854.

96. Головин, Ю.И. Термодинамические и кинетические аспекты разупрочнения ионных кристаллов импульсным магнитным полем / Ю. И. Головин, Р. Б. Моргунов, В. Е. Иванов // Физика твердого тела. – 1997. – Т. 39. Вып.11. – С. 2016-2018.

97. Тяпунина, Н.А. Влияние магнитного поля на неупругие свойства кристаллов LiF / Н. А. Тяпунина, В. Л. Красников, Э. П. Белозерова // Физика твердого тела. – 1999. – Т.41. Вып.6. – С.1035-1040.

98. Галиулин, Р.В. Об устойчивости минералов с голоэдрическими федоровскими группами / Р. В. Галиулин, С. Е. Сигарев // Доклады АН СССР. – 1987. – Т.293. №1. – С. 99-100.

99. Newnham, R. E. Properties of materials, anisotropy, symmetry, structure / R. E. Newnham. – Oxford university press, 2005. – 391 p.

100. Осипьян, Ю. А. Магниторезонансное упрочнение кристаллов кремния / Ю. А. Осипьян, Р. Б. Моргунов, А. А. Баскаков, А. М. Орлов, А. А. Скворцов, Е. Н. Инкина, Й. Танимото // Письма в ЖЭТФ. – 2004. – Т.79. Вып. 3. – С. 158–162.

101. Ландау, Л. Д. Электродинамика сплошных сред / Л. Д. Ландау, Е. М. Лившиц. – М.: Наука, 1982. – 620 с.

102. Lomont, J. S. The application of ray representations of translation groups to the motion of an electron in a crystal lattice / J. S. Lomont, H.E. Moses // Annals of physics. – 1971. – V.67. – P.406–431.

103. Некулин В. В., Шафаревич И. Р. Геометрия и группа / В. В. Некулин, И. Р. Шафаревич. – М.: Наука, 1983. – 320 с.

104. Хохштрассер Р. Молекулярные аспекты симметрии / Р. Хохштрассер. – М.: Мир, 1968. – 389 с.

105. Желудев, И. С. Симметрия и ее приложения / И. С. Желудев. – М.: Атомиздат, 1976. – 282 с.

106. Эллиот, Дж. Симметрия в физике / Дж. Эллиот, П. Добер – М.: Мир. 1983. Т.1. – 464 с.

107. Харгитаи, И. Симметрия глазами химика / И. Харгитаи, М. Харгитаи. – М.: Мир. 1989. – 494 с.

108. Конусов, В. Ф., Основы теории конечных групп / В. Ф. Конусов, А. А. Вааль, В. С. Шаповалов. – Томск: изд-во ТГУ, 1986. – 354 с.

109. Самсонов, Г. В. Электронная локализация в твердом теле / Г. В. Самсонов, И. М. Прядко, Л. Ф. Прядко. – М.: Наука, 1976. – 420 с.
110. Любарский, Г. Я. Теория групп и ее применение в физике / Г. Я. Любарский. – М.: ГТТЛ, 1957. – 54 с.
111. Наймарк М. А. Теория представлений групп / М. А. Наймарк. – М.: Наука, 1976. – 559 с.
112. Powell, R.S. Symmetry, Group Theory, and the Physical Properties of Crystals / R. S. Powell. – New York: Springer, 2010. – 230 p.
113. Сергеев, А. Н. Геометрическое моделирование структуры сверхпластичной конструкционной керамики / А. Н. Сергеев, С. В. Руднев, В. Г. Бамбуров, Г. П. Швейкин // Докл. акад. наук. – 1995. – Т.341. № 4. – С.589-501.
114. Галиулин, Р. В. Идеальные кристаллы в пространствах постоянной кривизны / Р. В. Галиулин // Кристаллография. – 1994. – Т. 39. № 4. – С.581-585.
115. Руднев, С. В. О применении геометрии Римана к исследованию кристаллических структур / С. В. Руднев, В. А. Ермолаев // Геометрический сборник. – Томск: Изд-во ТГУ, – 1985. № 25. – С.117-121.
116. Сергеев, А. Н., Руднев С. В. ICS моделирование роста и деформации кристаллов минералов / А. Н. Сергеев, С. В. Руднев. – Томск: ТГУ, 1994. – 210 с.
117. Суздалев, И.П. Размерные эффекты и межкластерные взаимодействия в наносистемах / И. П. Суздалев, В. Н. Буравцев, Ю. В. Максимов, С. В. Новичихин, В. В. Матвеев, А. С. Плачинда. // Рос. хим. журнал, – 2001. – Т.15. №3. – С.66-73.
118. Суздалев, И. П. Нанокластеры и нанокластерные системы. Организация, взаимодействие и свойства / И. П. Суздалев, П. И. Суздалев // Успехи химии. – 2001. – Т.70. №3. – С.204-240.
119. Молекулярные структуры. / В сб. под ред. А. Доменикано, И. Харгитаи – М.: Мир. 1998. – 560 с.
120. Лейбфрид, Г. Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов / Г. Лейбфрид. – М.: Наука, 1963. – 321 с.

121. Гусев, А.И. Эффекты нанокристаллического состояния в компактных металлах и соединениях / А.И. Гусев // Успехи физических наук. – 1988. – Т.168. № 1. – С.55-83.
122. Буркерт У. Молекулярная механика / У. Буркерт, Н. Эллинджир. – М. Мир. 1986. – 364 с.
123. Gay, J.C. Collisional excitation transfer in high magnetic fields. I. Theory / J. C. Gay, W. B. Schneider // Phys. Rev. – 1979. – V A20. – P.879-893.
124. Conway J. H. The orbifold notation for surface groups / Groups. combinatorics and geometry. – Cambridge univ. press., 1992. – P.438-447.
125. Rudnev, S.V. Application of elliptic Riemannian geometry to problems Crystallography / S. V. Rudnev // Comput. Math. Applic. – 1988. – V.16. № 5-8. – P.597-616.
126. Соловьева, Л. П. Поликристалл – система программ для структурных расчетов / Л. П. Соловьева, С. В. Цыбуля, В.А. Заболотный. – Новосибирск: Институт катализа СО АН СССР, 1988. – 122 с.
127. Плясова, Л. М. Фазовый состав и дисперсность окиси алюминия / Л. М. Плясова, Л. М. Кефели, Э. А. Левицкий // Кинетика и катализ. – 1971. – Т.12. – С.1078-1079.
128. Клишин, А. П. Структурно-фазовые изменения нанокристаллических дисперсных систем $ZrO_2(CaO)$ при обжиге под воздействием постоянного магнитного поля / А. П. Клишин, Ю. А. Абзаев, С. В. Руднев, В. И. Верещагин, Б. С. Семухин // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2017. – Т.60. № 3. – С. 136-143.
129. Руднев, С. В. Моделирование электромагнитных полей структур алюмоксидных материалов / С. В. Руднев, Б. С. Семухин, В. И. Верещагин, А. П. Клишин // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2011. – Т.54. № 11/3. – С. 362-367.

130. Абзаев, Ю. А. Полнопрофильный рентгеноструктурный анализ клинкерного минерала C_4AF / Ю. А. Абзаев, Ю. С. Саркисов, А. А. Клопотов, В. Д. Клопотов, Д. А. Афанасьев // Вестник ТГАСУ. – 2012. – Т.4. № 37. – С.200-209.
131. Ястребов, Л. И. Основы одноэлектронной теории твердого тела / Л. И. Ястребов, А. А. Канцельсон. – М.: Наука, 1981. – 320 с.
132. Slaton J. S. Quantum Theory of Molecules and Solids / J. S. Slaton. – New York: McGraw Hill, 1965. V.2, – 251 p.
133. Jones, H. Theory of the Form of the X-Ray Emission Bands of Metals / H. Jones, N. F. Mott, H. W. B. Skinner // Phys. Rev. – 1934. – V45, – P.379-384.
134. Семухин, Б. С. Применение аппарата римановой геометрии к структурам нано- и макрокристаллов / Б. С. Семухин, С. В. Руднев, Р.В. Галиулин // Кристаллография. 2008. Т. 53, N 4.– С. 581-584.
135. Клишин А.П. R-Crystal 1.0 Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ №2011611307 от 09.02.2011.
136. Klishin A.P. Fabrication of zirconia ceramics by sintering in a magnetic field / A. P. Klishin, S. A. Ghyngazov, S. V. Rudnev, A. N. Zakutaev, O.A. Golovanova // Ceramics International. 2020. DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.11.043. (В печати).
137. Клишин, А. П. Моделирование процесса структурных превращений Al_2O_3 при термомагнитной обработке / А. П. Клишин, А. Н. Закутаев, С. В. Руднев, В. А. Ермолаев, Т. А. Хабас // Конструкции из композиционных материалов. – 2008. Вып.1. – С.12-17.
138. Панин, В. Е. Деформирование твердого тела как нелинейная иерархически организованная система / В. Е. Панин, В. Е. Егорушкин // Физическая мезомеханика, – 2011. – Т.14. №3. – С.7-26.
139. Панин, В. Е. Нелинейные волновые процессы в деформированном твердом теле как в иерархически организованной системе / В. Е. Панин, В. Е. Егорушкин, А. В. Панин // Физическая мезомеханика. – 2012. – Т.15. №1. – С.7-22.
140. Панин, В. Е. Многоуровневая модель деформированного поликристалла. Проблема Холла-Петча / В. Е. Панин, Д. Д. Моисеенко, Т.Ф. Елсукова // Физическая мезомеханика.– 2013. – Т.16. №4. – С.15-28.

141. Егорушкин, В. Е. Масштабная инвариантность пластической деформации планарной и кристаллической подсистем твердых тел в условиях сверхпластичности / В. Е. Егорушкин, В.Е. Панин // Физическая мезомеханика. – 2017. – Т.20. №1. – С.5-13.

142. Панин, В.Е. Основы физической мезомеханики пластической деформации и разрушения твердых тел как нелинейных иерархически организованных систем / В.Е. Панин, В.Е. Егорушкин // Физическая мезомеханика. – 2015. – Т.18. №5. – С.100-113.

143. Егорушкин, В. Е. Кривизна решетки, полосы локализованного сдвига и механизм электрпластического эффекта / В. Е. Егорушкин, В. Е. Панин, А. В. Панин // Физическая мезомеханика. – 2018. – Т.21. №3. – С.5-11.

144. Егорушкин, В.Е. Фундаментальная роль кривизна кристаллической структуры в пластичности и прочности твердых тел / В. Е. Егорушкин, В. Е. Панин, Т. Ф. Елсукова, Ю.Ф. Попкова // Физическая мезомеханика. – 2014. – Т.17. №6. – С.7-18.

145. Klishin, A. P. Interpretation of crystallographic groups under Riemann's elliptic geometry / A. P. Klishin, S. V. Rudnev. Preprint. arXiv:1704.03808v1. – 2017.

146. Rudnev, S. V. Geometrical modeling of crystal structures with use of space of elliptic Riemannian geometry / S. V. Rudnev, B. S. Semukhin, A. P. Klishin // Materials Sciences and Applications. – 2011. – V. 2. № 6. – P. 526-536.

147. Клишин А. П., Руднев С. В. Геометрические подходы к описанию кристаллографического пространства / Сб. Общие и региональные проблемы минералогии под ред. А.В. Мананкова – Томск: Красное знамя. – 2017. Вып.3. – С.118-126.

148. Сайт нанотехнологического сообщества «Нанометр». – Режим доступа: URL: http://www.nanometer.ru/gallery_list.html (Дата обращения: 01.06.2019)

149. Руднев, С. В. Моделирование электромагнитных полей структур алюмооксидных материалов / С. В. Руднев, Б. С. Семухин, В. И. Верещагин, А. П. Клишин // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2011. – Т.54. – № 11/3. – С. 362-367.

150. Rudnev, S. V. Modelling electromagnetic fields of structures of aluminum oxide materials for creating new treatment technologies / S. V. Rudnev, A. P. Klishin, B. S. Semukhin, V. I. Vereshchagin // European Science and Technology: 2dn International scientific conference. Bildungszentrum Rdk e.V. Wiesbaden, 2012. – P. 346-350.

151. Руднев, С. В. структур кристаллических комплексов Al_2O_3 для совершенствования технологии их получения / С. В. Руднев, А. П. Клишин, А. Н. Закутаев, А. С. Кованцев // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2013. – Т.56. № 12/2. – С. 192-197.

152. Руднев, С. В. Геометрическое моделирование кристаллических структур / С. В. Руднев, А. П. Клишин // Вестник Томского государственного педагогического университета. – 1998. Вып. 5. – С. 48-49.

153. Клишин, А. П. Моделирование структурных превращений Al_2O_3 при терромагнитной обработке / А. П. Клишин // Керамические материалы: производство и применение: сборник трудов VI Всероссийской научно-практической конференции. – Великий Устюг. 2007. – С.36-38.

154. Клишин, А. П. Моделирование структур кристаллических комплексов Al_2O_3 / А. П. Клишин, А. Н. Закутаев, А. С. Кованцев, В. И. Верещагин // Фундаментальные и прикладные исследования, разработка и применение высоких технологий в промышленности и экономике: сборник научных трудов XV Международной научно-практической конференции. Т.2. – СПб.: СПбГПУ, 2013. – С. 183-186.

155. Кованцев, А. С. Моделирование кристаллических комплексов алюмооксидных материалов для совершенствования технологии их получения / А. С. Кованцев, А. П. Клишин, С. В. Руднев, А. Н. Закутаев // Высокие технологии в современной науке и технике: сборник трудов II Всероссийской научно-технической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием. – Томск, Т.2, 2013. – С. 377-380.

156. Руднев, С.В. Моделирование кристаллических структур алюмооксидных материалов / С. В. Руднев, А. П. Клишин // Сборник научных трудов Федоровской сессии-2012. – СПб: СПбГУ, 2012. – С. 457-460.

157. Klishin, A. Modeling the cluster organization of Al_2O_3 for obtaining more perfect materials / A. Klishin, A. Kovancev, A. Zacutaev, V. Vereshchagin // Advanced materials research, – 2014. – V. 872. – P. 52-59.

158. Клишин, А.П. Формирование структурно-фазовых состояний в алюмо-оксидной керамике ВК-95 при спекании в постоянном магнитном поле / А. П. Клишин, С. В. Руднев, А. Н. Гынгазов, В. И. Верещагин, Ю. В. Бородин // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2019. – Т.62. № 2. – С. 175-177.

159. Бородин, Ю.В. Организация нанокomпозиционной структуры кристаллов / Ю. В. Бородин, А. Н. Гынгазов, А. П. Клишин // Известия высших учебных заведений. Физика, – 2018. – Т.61. № 10. – С. 124-130.

160. Stubican, V. S. Phase equilibria and ordering in the system $\text{ZrO}_2\text{--CaO}$ / V. S. Stubican, S. P. Ray // Journal of the American ceramics society. – 1977. – V.60. №11-12. – P.534-537.

161. Stefanovich E.V. Theoretical study of the stabilization of cubic-phase ZrO_2 by impurities / E. V. Stefanovich, A. L. Shluger, C. R. A. Catlow // Phys. Rev. B. – 1994. – V.49. – P. 11560-11571.

162. Чеботин В.И., Порфильев М.В. Электрохимия твердых электролитов. – М.: Химия, 1978. – 312 с.

163. Abelard P., Baumard J. F. Study of the dc and ac electrical properties of an yttria-stabilized zirconia single crystal $[(\text{ZrO}_2)_{0.88}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.12}]$ // Phys. Rev. B 26, P.1005-1017.

164. Solier, J.P. Ionic conductivity of $\text{ZrO}_2\text{--}12 \text{ mol } \% \text{ Y}_2\text{O}_3$ single crystals / J. P. Solier, I. Cachadina, A. Dominques-Rodrigues // Phys. Rev. B. – 1993. – V.48. № 6. – P.3704-3712.

165. Стефанович, С. Ю. Сегнетоэлектричество и ионная проводимость: семейство титанил-фосфата калия / С. Ю. Стефанович, А. В. Мосунов // Изв. РАН. Сер. физ. – 2000. – Т.64. №6. – С.1163-1172.

166. Заводинский, В. Г. О механизме ионной проводимости в стабилизированном кубическом диоксиде циркония / В. Г. Заводинский // Физика твердого тела. – 2004. – Т.46. №3. – С.441-445.

167. Никамото, К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений / К. Никамото. – М.: Мир. 1966. – 412 с.

168. Горбань, О. А. Эволюция гидратной оболочки гидроксида системы ZrO_2 –3% I_2O_3 – xOH_n в условиях высокого гидростатического давления / О. А. Горбань, С. А. Синякина, С. В. Горбань, И. А. Даниленко, Т. Е. Константинова // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2009. – Т.7. №4 – С.1195-1199.

169. Авдин, В. В. Влияние скорости гидролиза на структуру и свойства оксигидратов циркония / В. В. Авдин, В. А. Никитин, А. А. Лымарь, А. В. Батист // Журнал структурной химии – 2009. – Т.50. №4. – С.809-816.

170. Santos V., Bergman C. P. Synthesis and Characterization of crystalline zirconium titanate obtained by sol-gel / V. Santos, C. P. Bergman // Advances in crystallization processes. Ed. dr. Y. Mastai. – Intech, 2012. – P.301-314.

171. Крутько, В. К. Термические превращения в композитах на основе гидроксиапатита и диоксида циркония / В. К. Крутько, А. И. Кулак, О. Н. Мусская // Неорганические материалы. – 2017. – Т.53. №4. – С.427-434.

172. Клишин, А. П. Особенности формирования nano- и микроструктур порошков и монолитных образцов Al_2O_3 , при обжиге без наложения и с наложением электромагнитного поля / А. П. Клишин, С. В. Руднев, В. И. Верещагин, О.С. Андриенко // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2015. – Т.58. № 6/2. – С. 106-110.

173. Клишин, А. П. Обработка Al_2O_3 в постоянном электромагнитном поле с заданной симметрией C_3 / А. П. Клишин, С. В. Руднев, А. Н. Закутаев, В. И. Верещагин // Известия высших учебных заведений. Физика, – 2014. – Т.56. №12/2. – С. 192-197.

174. Rudnev, S. V. Modelling electromagnetic fields of structures of aluminum oxide materials for creating new treatment technologies / S. V. Rudnev, A. P. Klishin, B. S. Semukhin, V. I. Vereshchagin // European Science and Technology: 2dn International scientific conference. Bildungszentrum Rdk e.V. Wiesbaden, 2012. – P. 346-350.

175. Kovancev, A. S. Modeling of structures of Al_2O_3 crystalline complexes / A. S. Kovancev, A. P. Klishin, A. N. Zacutaev, V. I. Vereshchagin // German-Russian Forum Nanotechnology. – Tomsk: TPU. 2013 – P. 67.

176. Руднев, С. В. Геометрическое моделирование кристаллических структур / С. В. Руднев, А. П. Клишин // Вестник Томского государственного педагогического университета. – 1998. – Вып. 5. – С. 48-49.

177. Клишин, А. П. Моделирование структурных превращений Al_2O_3 при термомагнитной обработке / А. П. Клишин // Керамические материалы: производство и применение: сборник трудов VI Всероссийской научно-практической конференции. – Великий Устюг. 2007. – С.36-38.

178. Клишин, А. П. Повышение усталостной прочности корундовой керамики при помощи симметризованной термомагнитной обработки (СМП) / А. П. Клишин // Современная техника и технологии: сборник трудов XII международной научно-практической конференции. – Томск: ТПУ, 2008. – С. 144-148.

179. Клишин, А. П. Особенности термомагнитной обработки керамических материалов (Al_2O_3) в постоянном магнитном поле / А. П. Клишин, С. В. Руднев // Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности: сборник научных трудов IV Международной научно-практической конференции. – СПб.: СПбГПУ, 2007. – С.124-126.

180. Руднев, С. В. Моделирование электромагнитных полей структур алюмооксидных материалов для получения новых технологий обработки / С. В. Руднев, А. П. Клишин, Б. С. Семухин, В. И. Верещагин // Фундаментальные и прикладные исследования, разработка и применение высоких технологий в промышленности и экономике: сборник научных трудов XIII Международной научно-практической конференции. – СПб.: СПбГПУ, 2012. – С.179-182.

181. Клишин, А. П. Моделирование структур кристаллических комплексов Al_2O_3 / А.П. Клишин, А. Н. Закутаев, А. С. Кованцев, В. И. Верещагин // Фундаментальные и прикладные исследования, разработка и применение высоких технологий в промышленности и экономике: сборник научных трудов XV Международной научно-практической конференции. – СПб.: СПбГПУ, 2013. Т.2. – С. 183-186.

182. Кованцев, А. С. Моделирование кристаллических комплексов алюмо-оксидных материалов для совершенствования технологии их получения / А. С. Кованцев, А. П. Клишин, С. В. Руднев, А. Н. Закутаев // Высокие технологии в современной науке и технике: сборник трудов II Всероссийской научно-технической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием. – Томск, 2013. Т.2, – С. 377-380.

183. Кованцев, А. С. Особенности обработки керамических материалов электромагнитным полем / А. С. Кованцев, А. П. Клишин, С. В. Руднев, В. И. Верещагин // Высокие технологии в современной науке и технике: сборник трудов III Международной научно-технической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием. – Томск, 2014. – С. 101-105.

184. Руднев С. В., Клишин А. П. Моделирование кристаллических структур алюмооксидных материалов / Сборник научных трудов Федоровской сессии. – СПб: СПГУ, 2012. – С. 457-460.

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2011611307

R-Crystal 1.0

Правообладатель(ли): *Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (RU)*

Автор(ы): *Клишин Андрей Петрович (RU)*

Заявка № 2010617872

Дата поступления 13 декабря 2010 г.

Зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ

9 февраля 2011 г.



Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам

Б.П. Симонов