

САМОПОДДЕРЖИВАЮЩИЕСЯ МЕХАНО- РЕАКЦИОННЫЕ ФРОНТЫ. ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ ОРГАНИЗАЦИИ ТВЕРДОФАЗНЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, СОПРОВОЖДАЮЩИХСЯ РАЗРУШЕНИЕМ

С.А. Чижик*, А.А. Сидельников, А.А. Матвиенко

*Институт химии твердого тела и механохимии СО
РАН,*

*[*stas@solid.nsc.ru](mailto:stas@solid.nsc.ru)*

Природа отличий реакций с участием твердых веществ

ГАЗООБРАЗНЫЕ ВЕЩЕСТВА:

- разреженные
- легко смешиваемые
- очень подвижные ($D \sim 1 \text{ cm}^2/\text{s}$)



- Однородное протекание реакций (кроме случаев промышленных масштабов)

ЖИДКИЕ ВЕЩЕСТВА:

- **конденсированные**
- смешиваемые **или несмешиваемые**
- подвижные ($D \sim 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$)



- Влияние растворителя на элементарные стадии.
- Однородное протекание достижимо при смешиваемости.
- Может понадобиться учет явлений массопереноса.

ТВЕРДЫЕ ВЕЩЕСТВА:

- **конденсированные (+ структуры)**
- **несмешиваемые**
- **малоподвижные ($D \sim 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$)**
- **ненулевая сдвиговая жесткость**



- Твердофазные элементарные стадии.
- Структурные стадии.
- Гетерогенность.
- Обязателен учет массопереноса.
- Механические напряжения

Макрокинетика!

Реакции в лабораторных условиях



Классическая химическая кинетика

$$\frac{dC_i}{dt} = F(C_1, \dots, C_N)$$

Набор характерных
временных масштабов t_i
понятие о лимитирующей стадии

Реакции в промышленных условиях



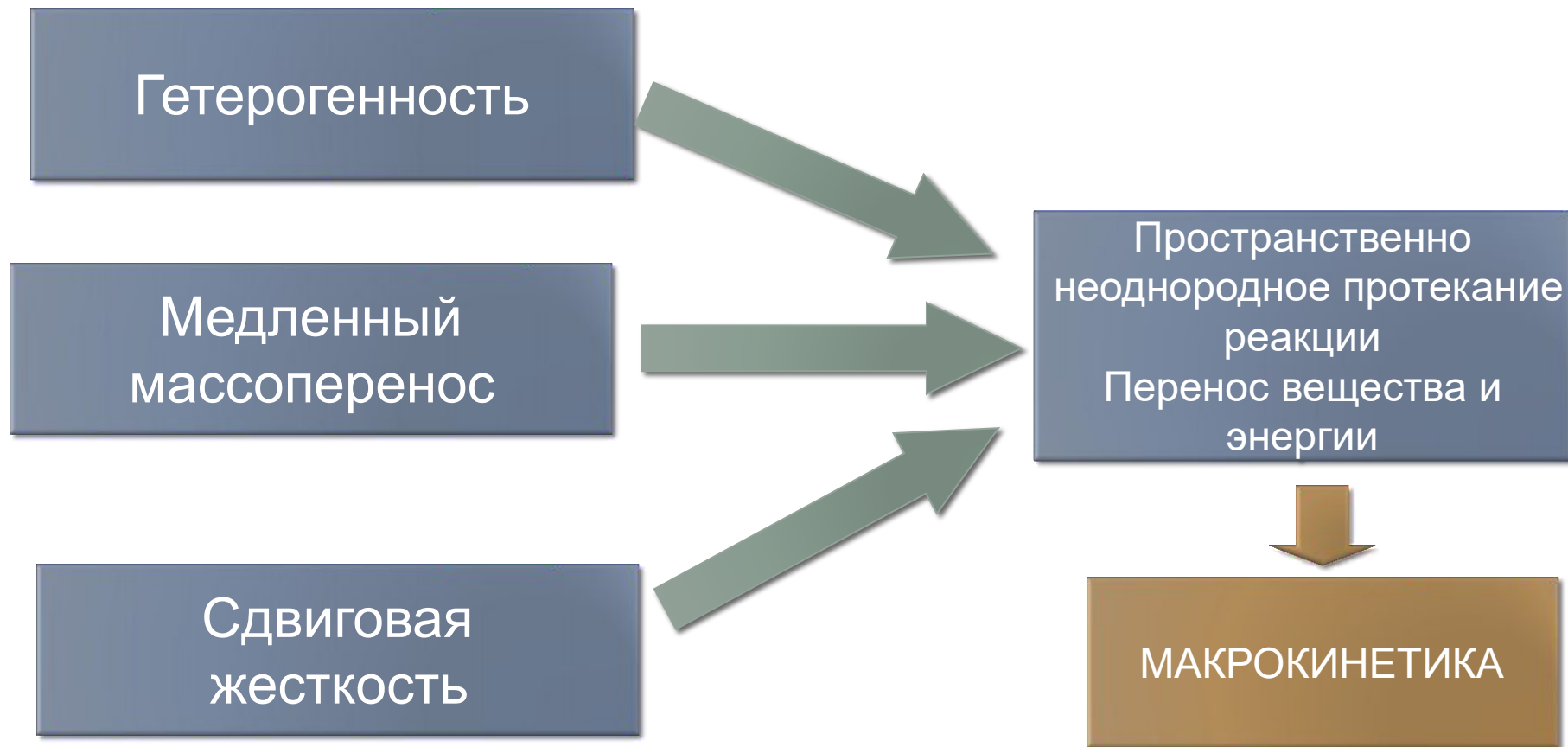
Макрокинетика (Франк-Каменецкий)

$$\frac{dC_i}{dt} = \text{div}(D_{ij} \text{grad } C_j) + F_i(C_1, \dots, C_N)$$

Набор характерных
пространственных и временных
масштабов h_i и t_i

Реакции в твердых веществах необходимо рассматривать в рамках макрокинетического подхода

Почему?



Макрокинетика, синергетика, диссипативные структуры...

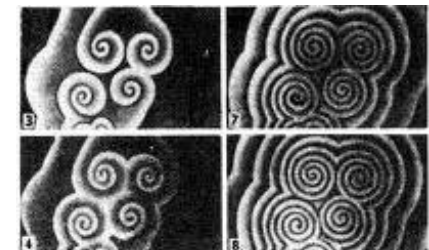
$$\frac{dC_i}{dt} = \text{div} \left(D_{ij} \text{grad} C_j \right) + F_i(C_1, \dots, C_N)$$

- При наличии каталитических стадий или обратных связей между различными компонентами и величинами скоростей процессов функция источника имеет нелинейный вид
- Нелинейность функции источника может приводить к возникновению устойчивых пространственно неоднородных состояний системы – диссипативных структур

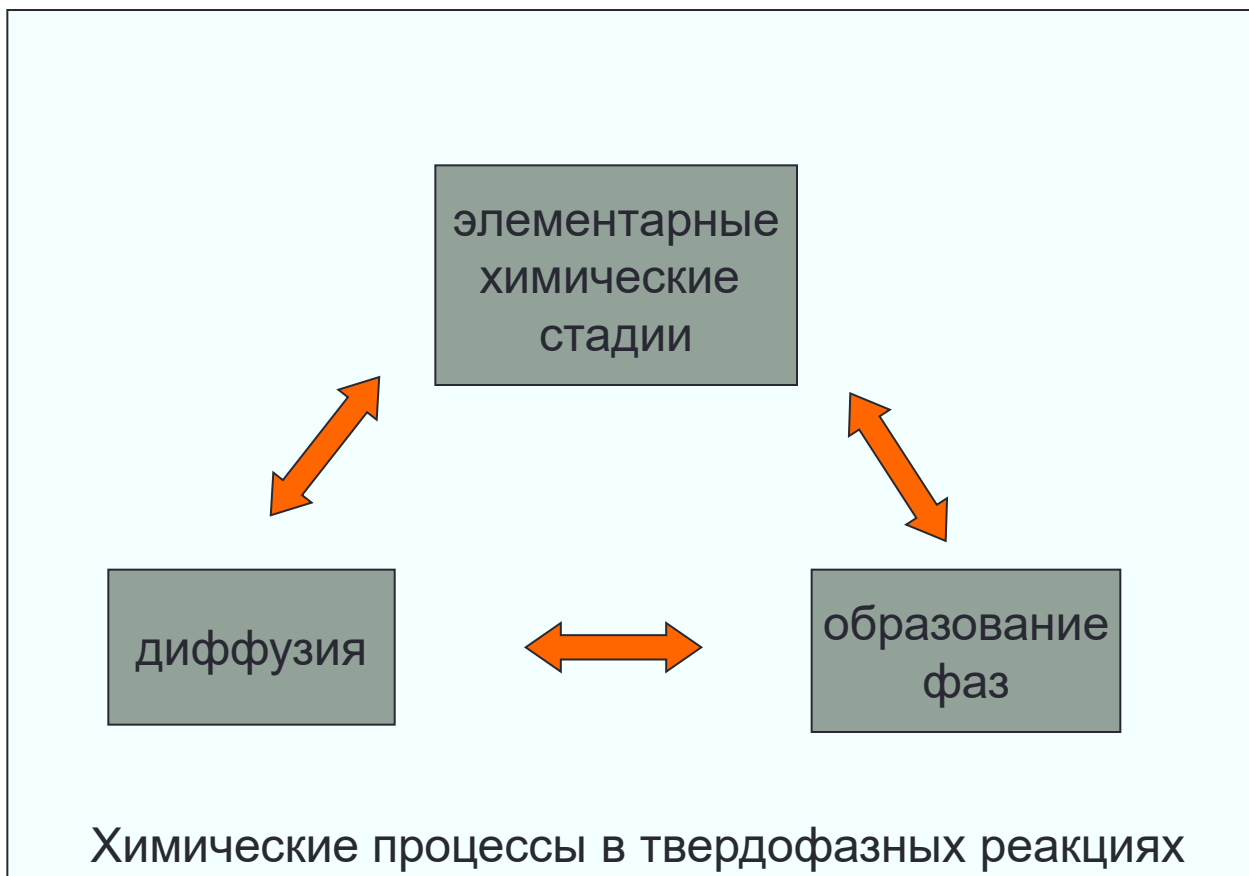
статические структуры – биологический морфогенез



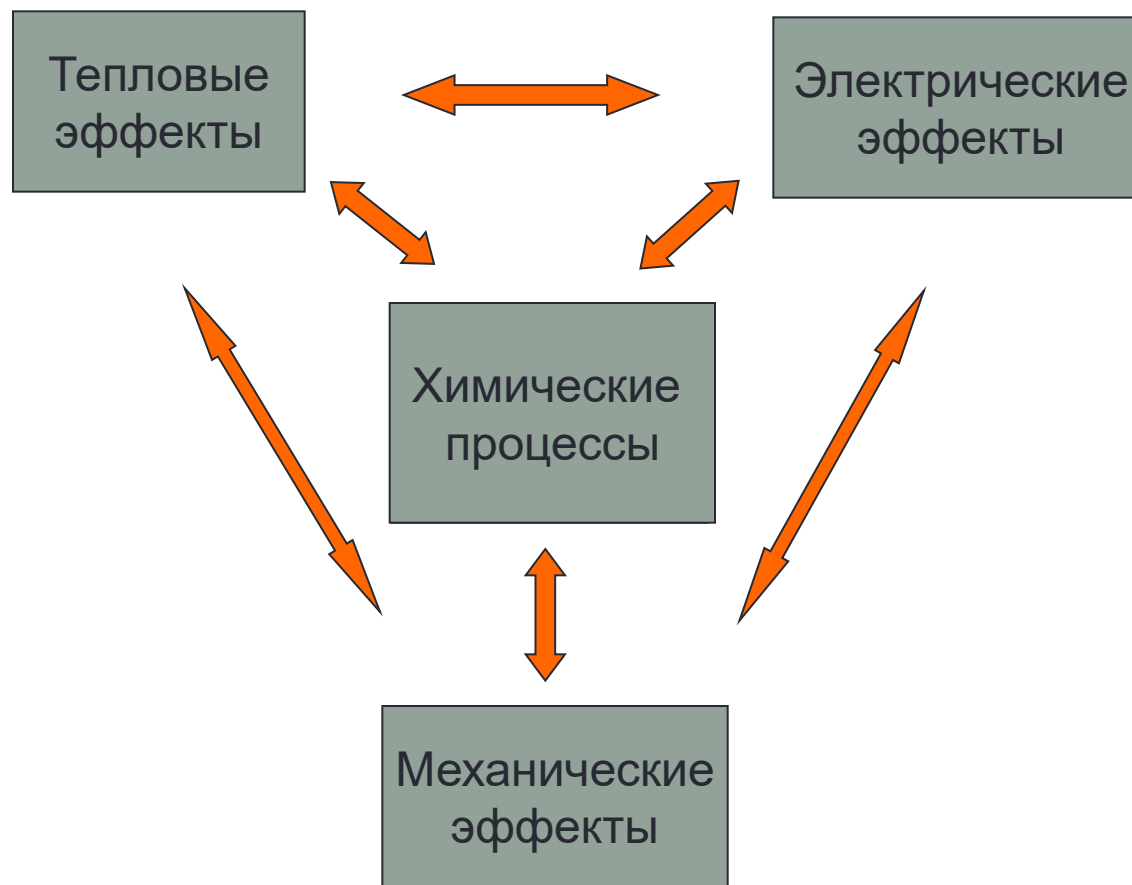
автоволны (Р.В. Хохлов) – горение, автоколебательные реакции, распространение нервных импульсов, химическая сигнализация в колониях живых организмов



Твердофазная реакция как макрокинетический процесс с обратными связями



Твердофазная реакция как макрокинетический процесс с обратными связями



Взгляд на твердофазную реакцию как на объект исследований синергетики

Твердофазная реакция =
химические стадии
+ сопутствующие процессы
+ обратные связи



Самоорганизующийся
неравновесный физико-
химический процесс

Реакционная зона
твердофазной реакции



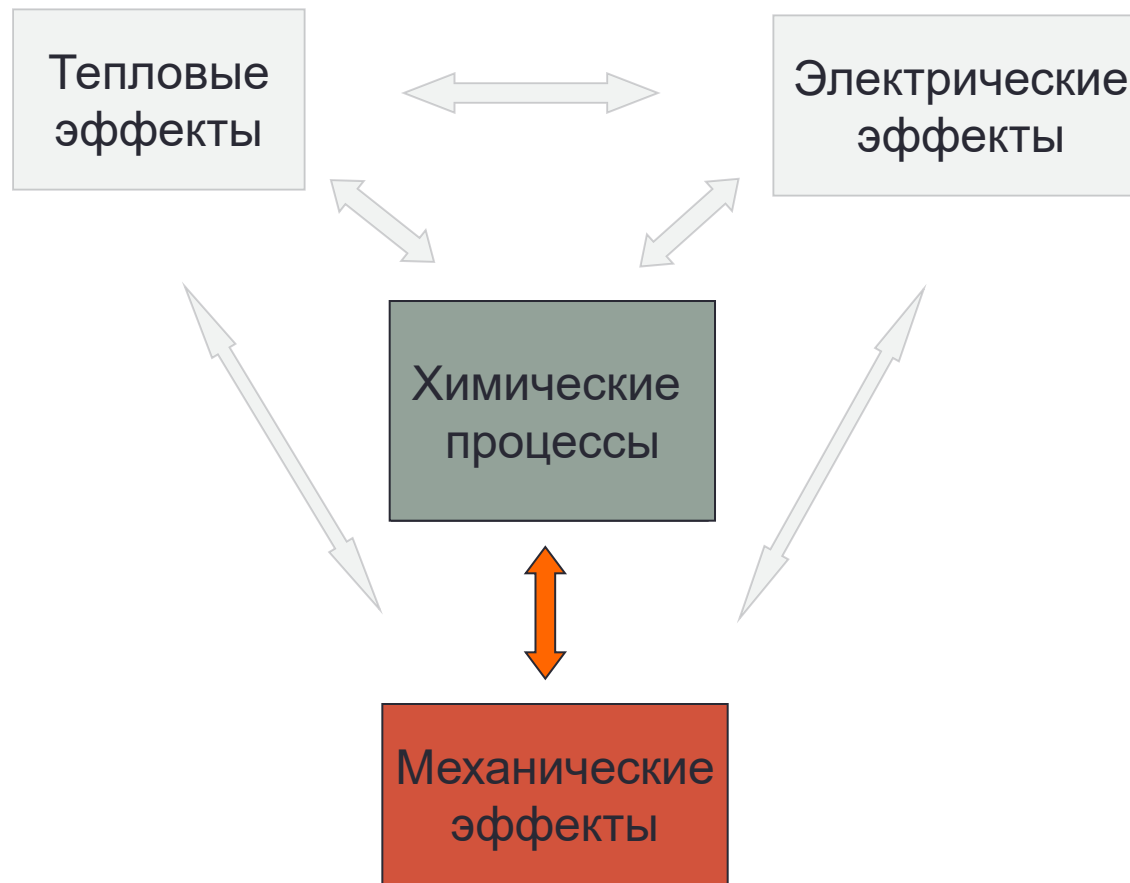
Диссипативная структура
неравновесного процесса

Скорость превращения и
морфология конечного
продукта



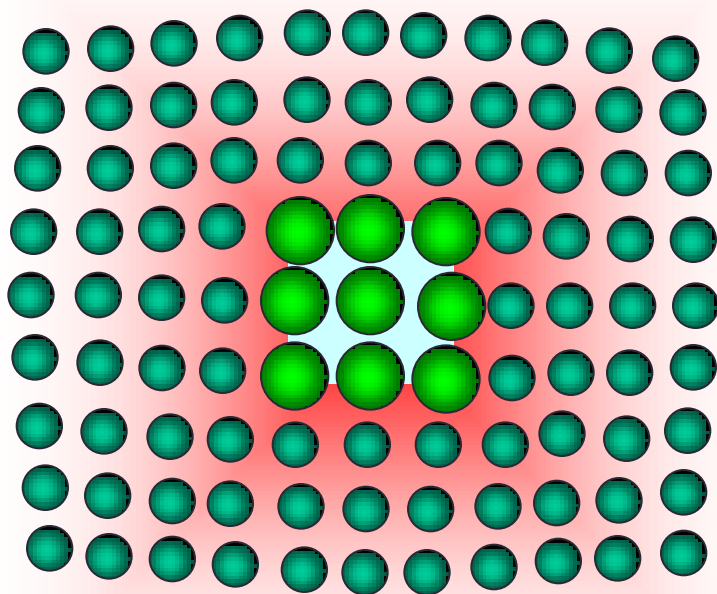
Стационарные
характеристики
диссипативного процесса

Основной вид обратной связи для твердофазных реакций

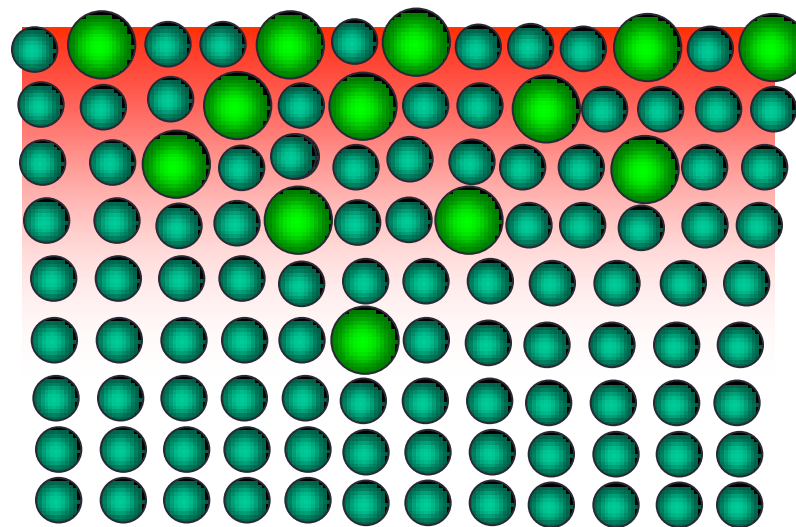


Причины возникновения механических напряжений в результате твердофазных реакций

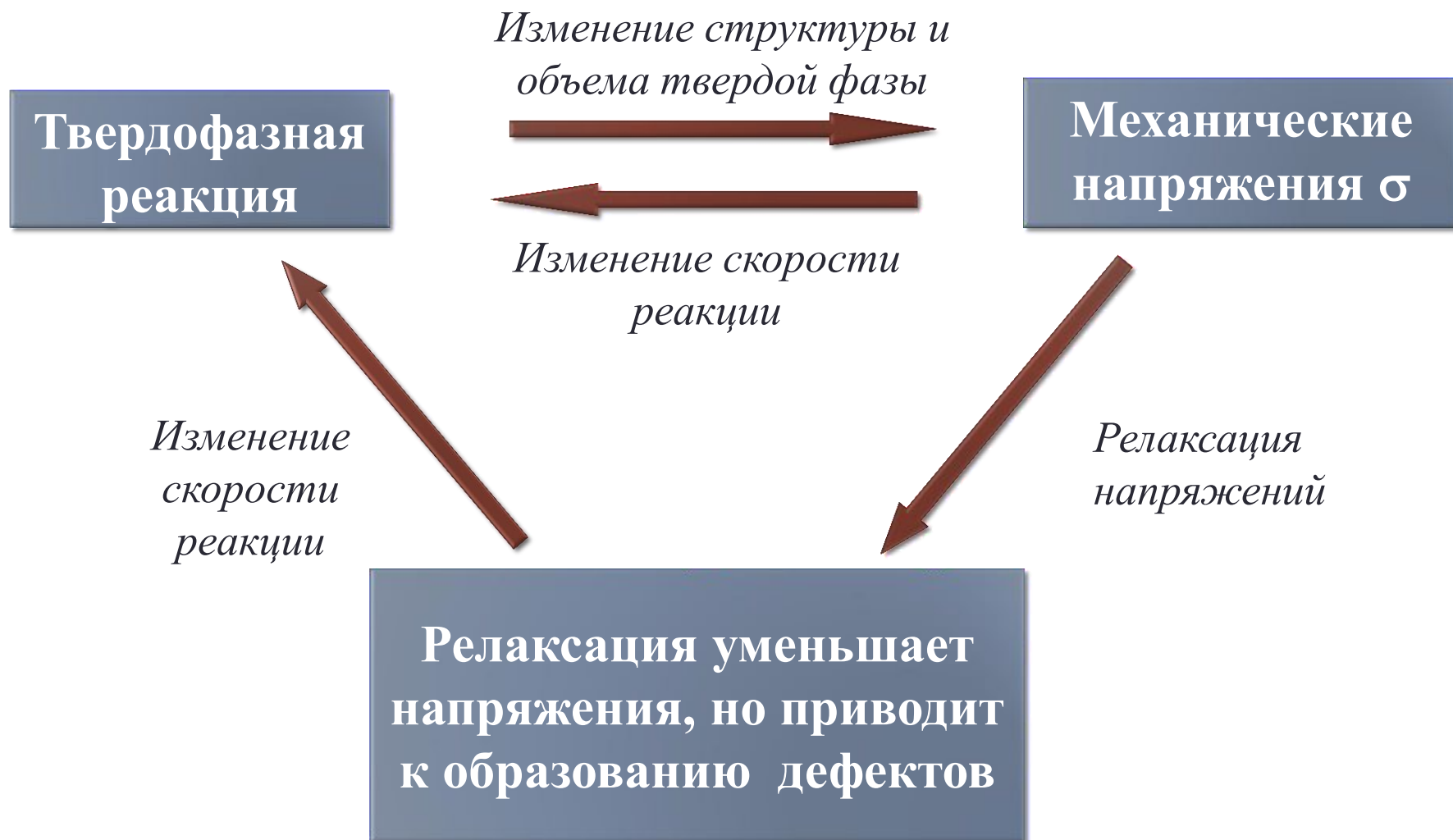
Структурные напряжения - несоответствие параметров структуры.



Дилатационные напряжения - несоответствие объема, приходящегося на один узел решетки.



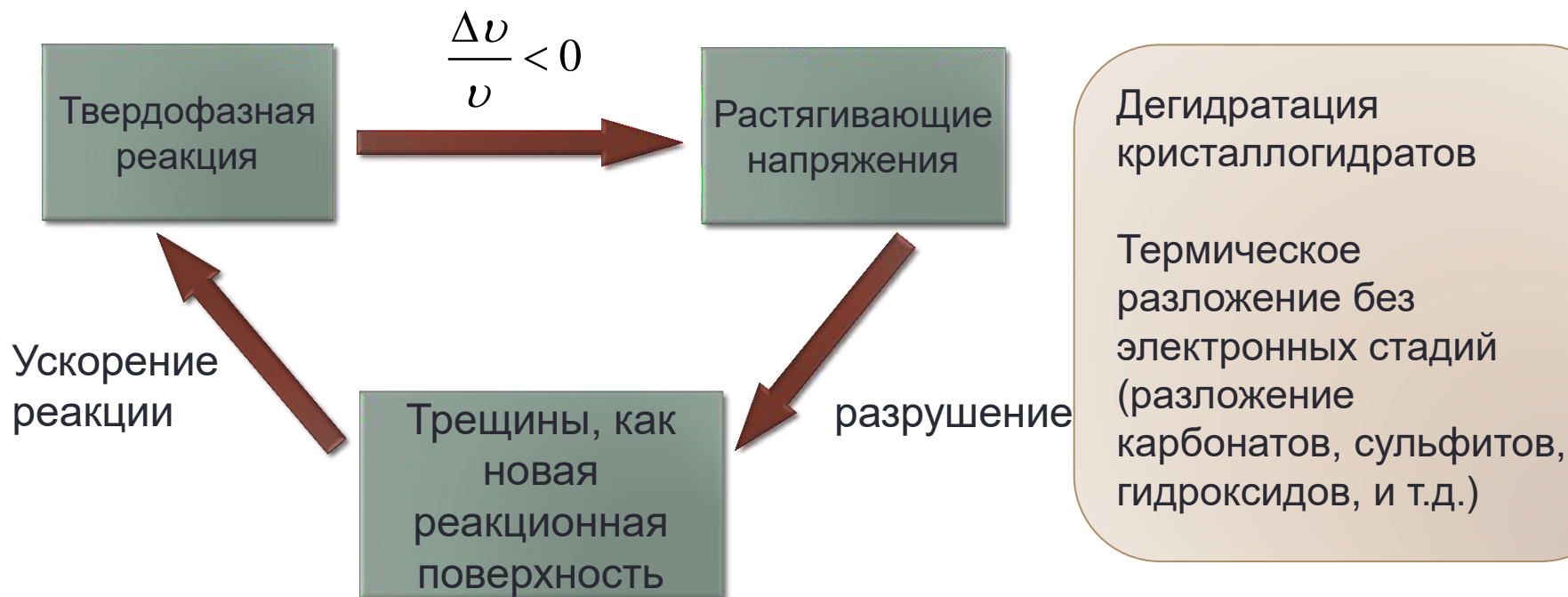
Роль механических явлений в твердофазных реакциях



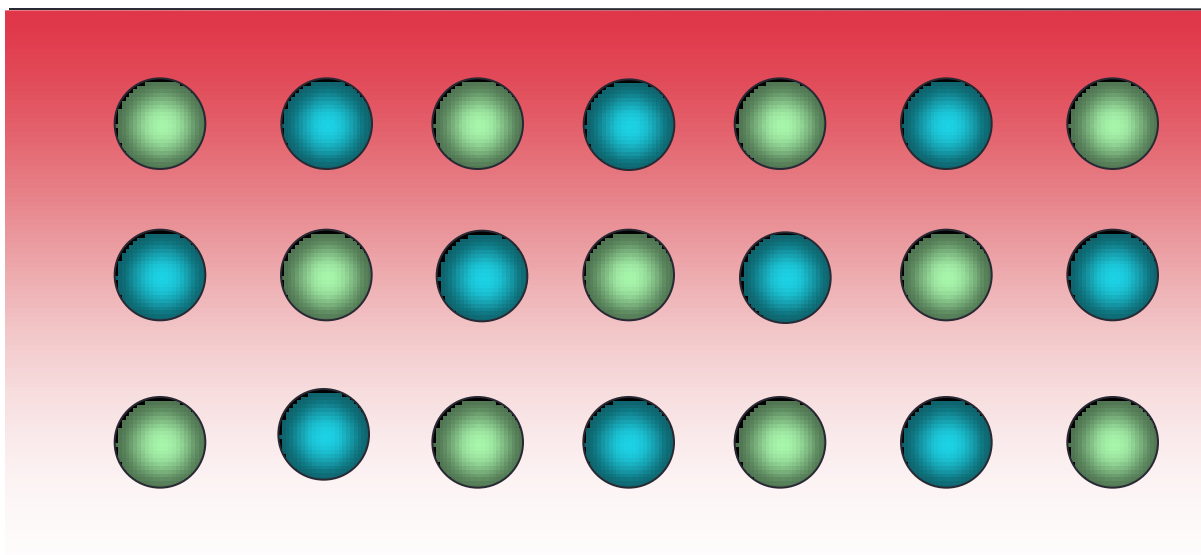
Механизмы релаксации механических напряжений



Обратная связь между реакцией и разрушением



Реакция термического разложения



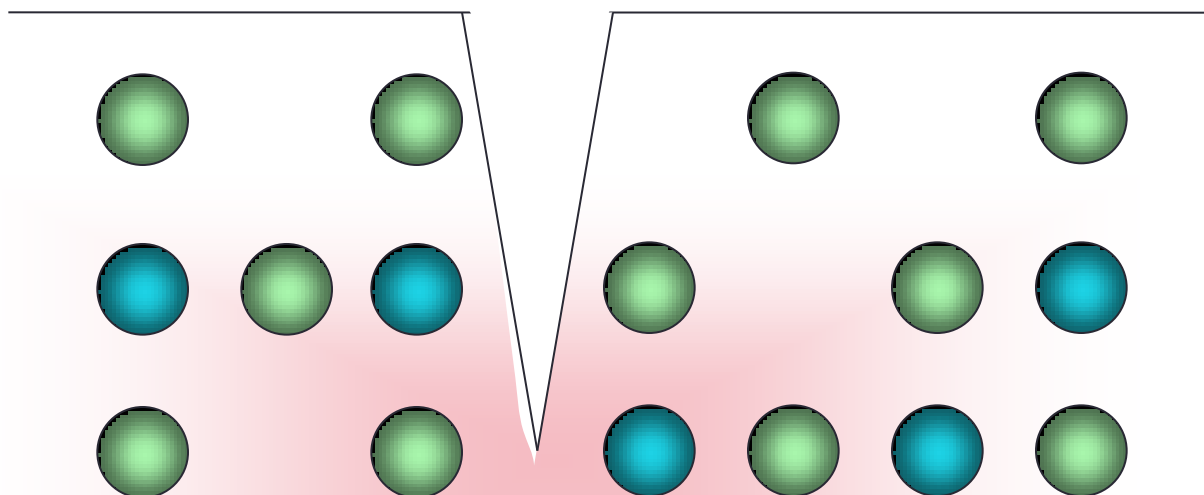
Реакция на поверхности

Образование вакансионной структуры

Рост напряжений в поверхностном слое

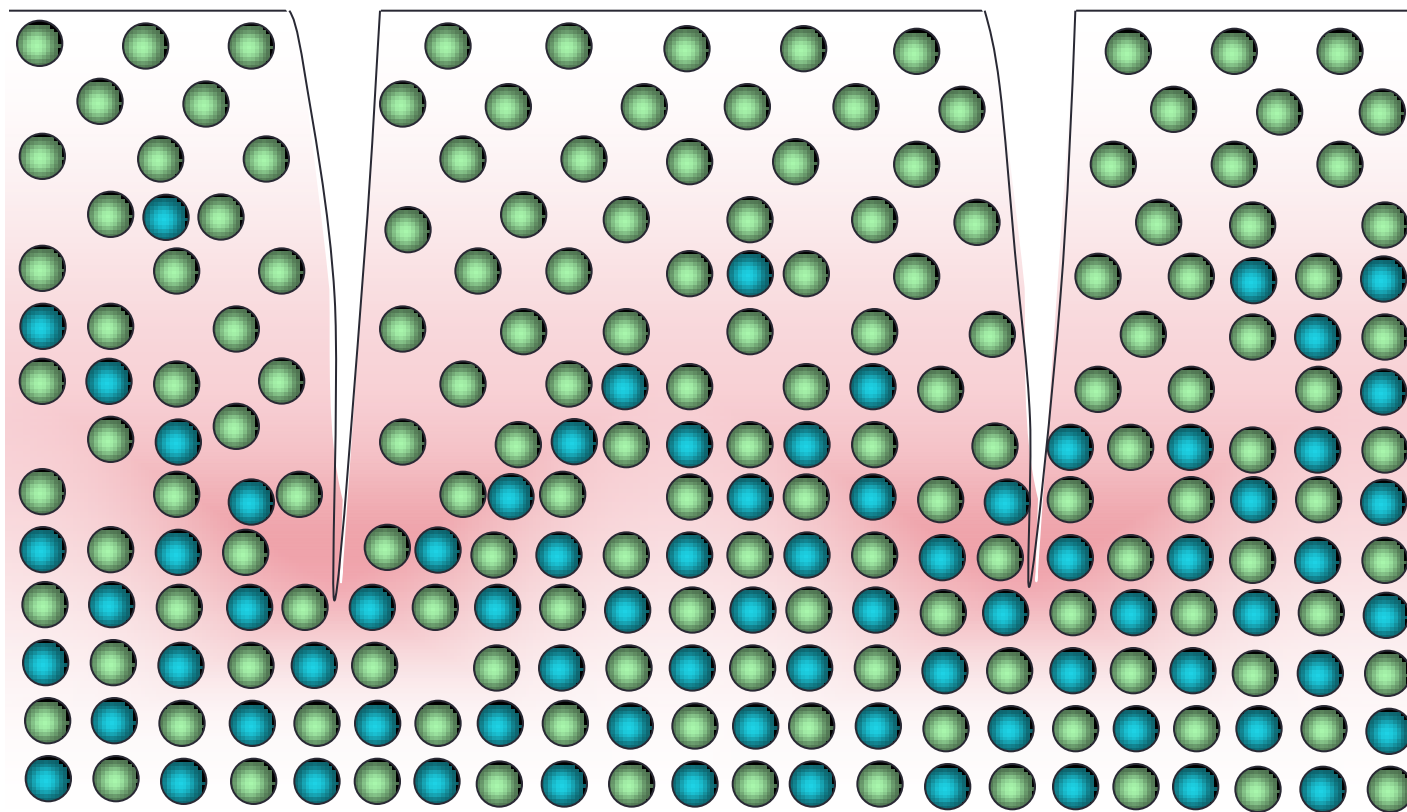
Критическое напряженное состояние

Реакция термического разложения

$$AB(\text{тв}) \rightarrow A(\text{тв}) + B(\text{газ})$$


Образование трещины
Релаксация напряжений
Ускорение реакции

Реакция термического разложения



Образование совместного фронта реакции и разрушения
– механо-реакционного фронта.

Самосогласованная задача о диффузии, напряжениях и разрушении

Диффузионная задача $\frac{\partial C}{\partial t} = D\Delta C$

Граничные условия на поверхности твердого реагента

$$-D \frac{\partial C}{\partial n} = kC$$

Сюда входят поверхности всех трещин, образованных к моменту времени t

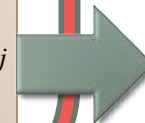
Задача эластостатики (механическое равновесие)

$$\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} = 0; \quad \sigma_{ij} = \frac{E}{1+\nu} \left(u_{ij} + \frac{\nu}{1-2\nu} u_{ll} \delta_{ij} \right) - \frac{E\beta}{3(1-2\nu)} (C-1) \delta_{ij}$$

Нулевые усилия на свободной поверхности

$$\sigma_{ij} n_j = 0$$

Образование и распространение трещин

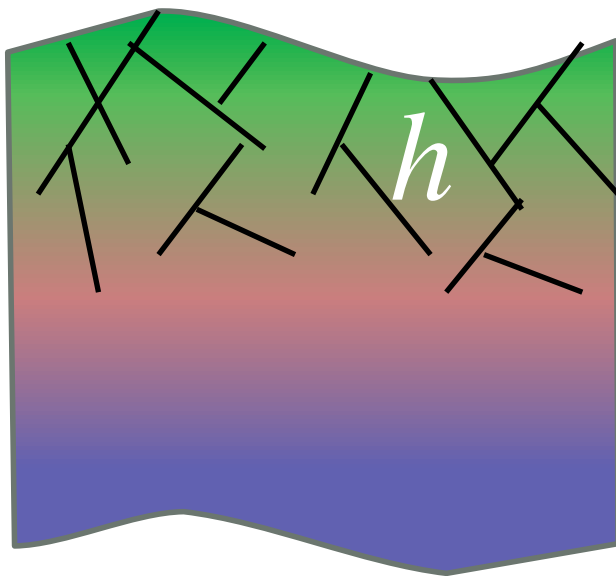


Возможности редуцированного макрокинетического описания твердофазных реакций

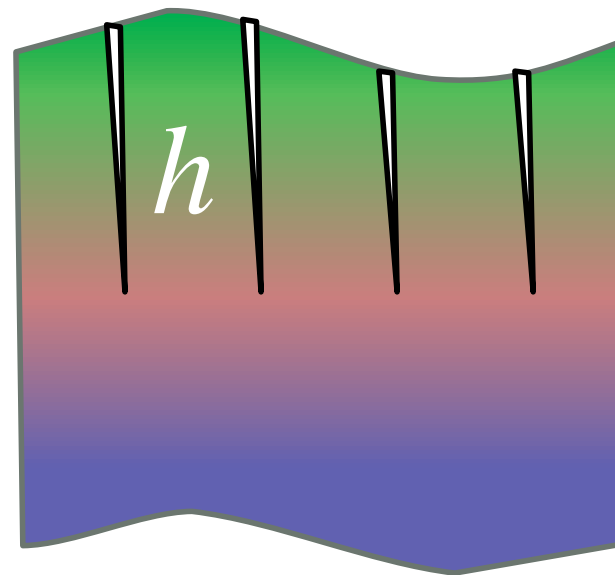


Варианты моделей фронтов в изотропном веществе с различной морфологией разрушения

Неупорядоченное разрушение



Упорядоченное разрушение

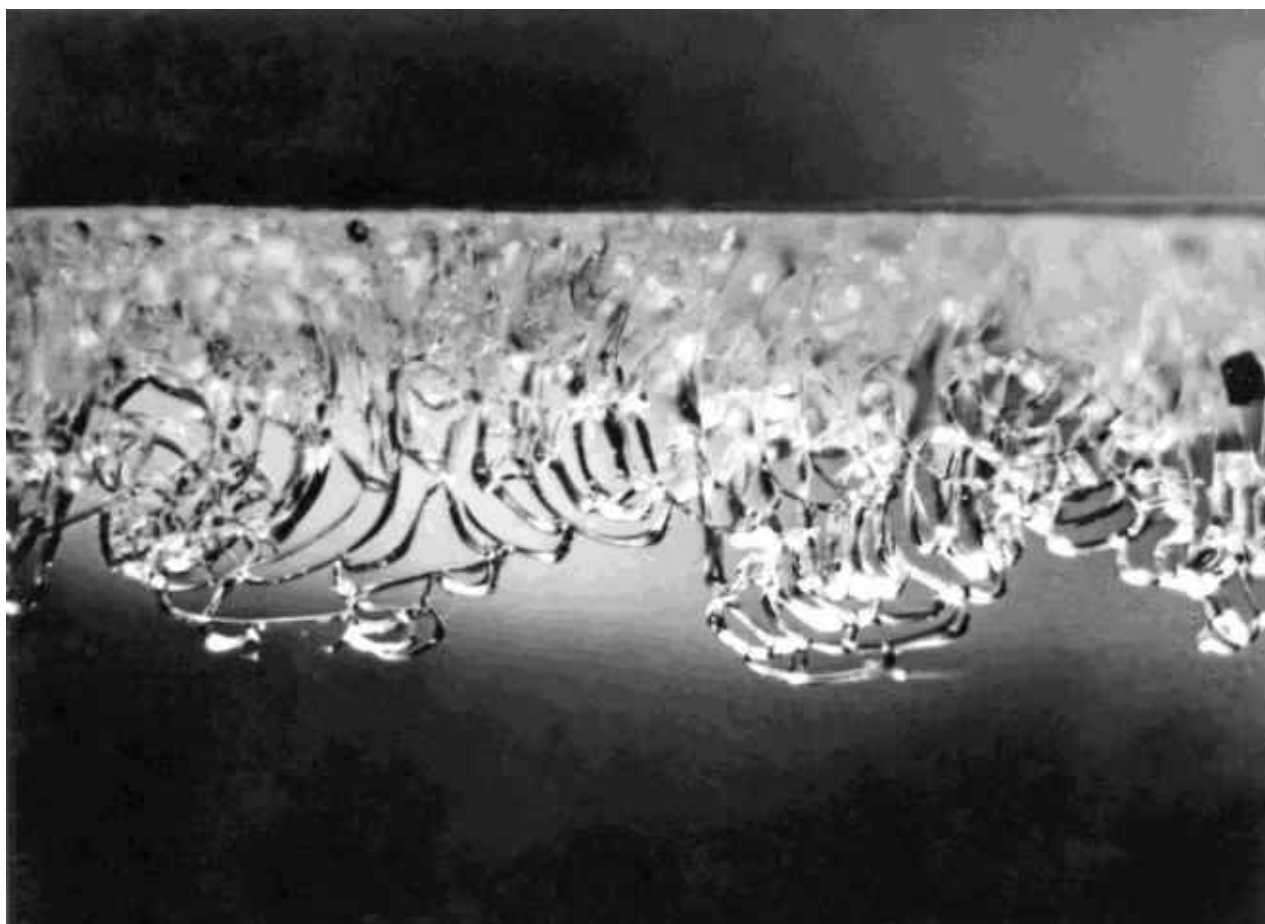


“Усредненный” стационар

Истинный стационар.
Проблема устойчивости.

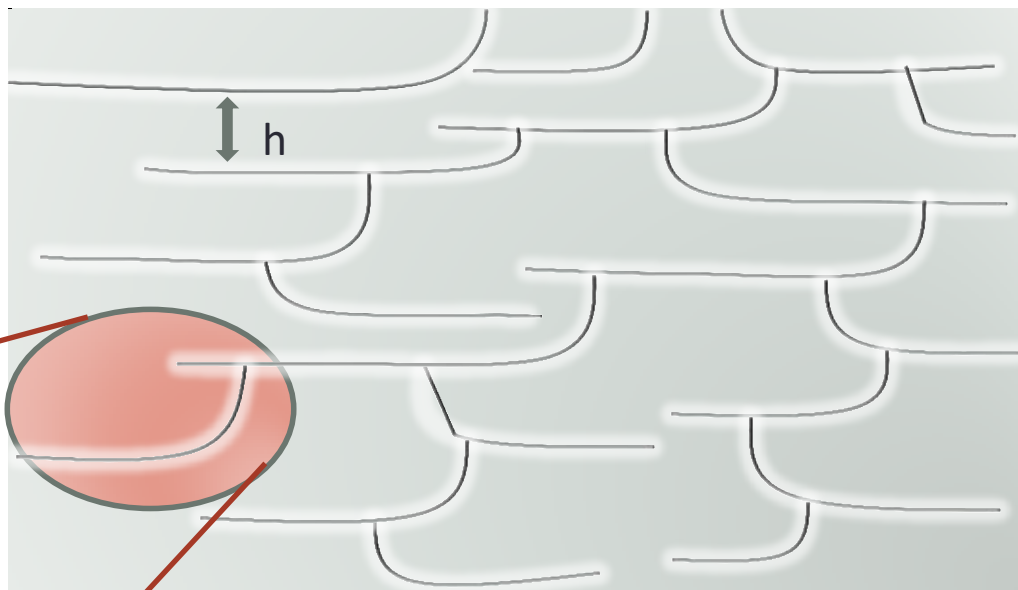
Экспериментальная геометрия разрушения в изотропном веществе

Дегидратация стеклообразного гидрата силиката натрия



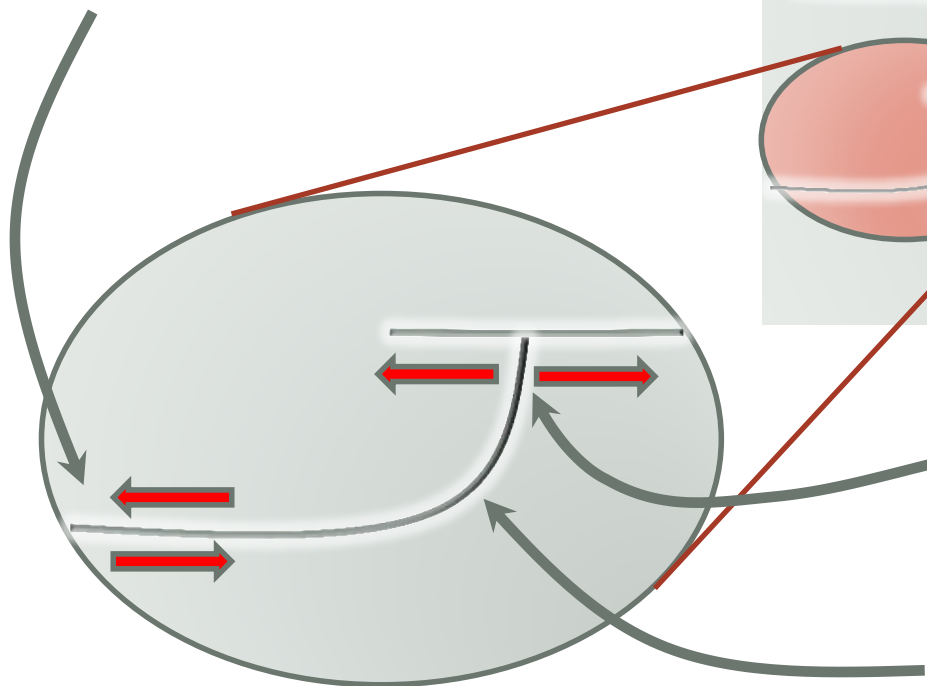
Морфология твердого продукта для случая однородного протекания твердофазной химической реакции в изотропной среде.

Трещина продольного сдвига (второй тип)

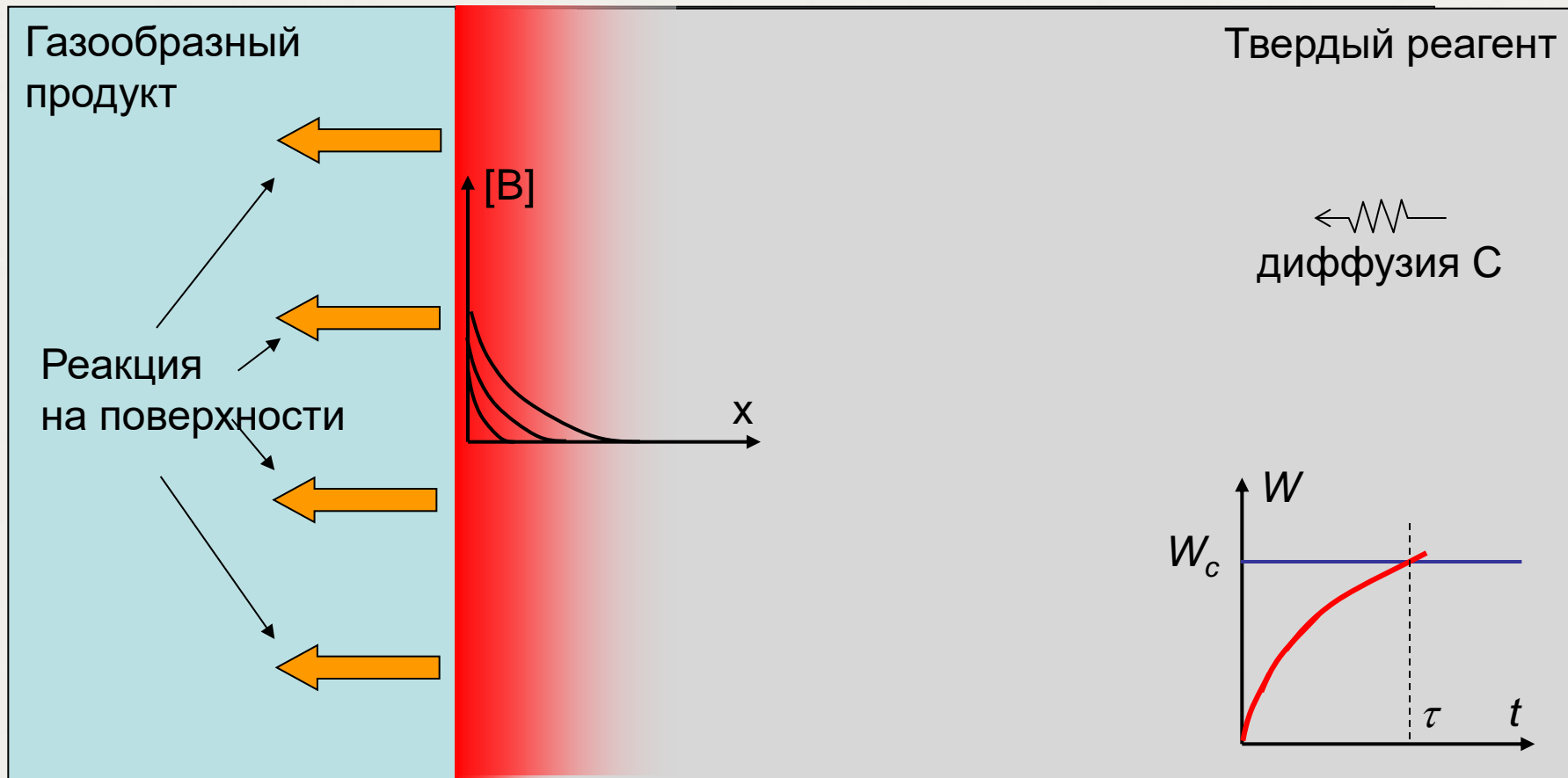
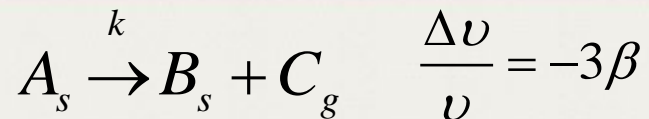


Трещина нормального отрыва (первый тип)

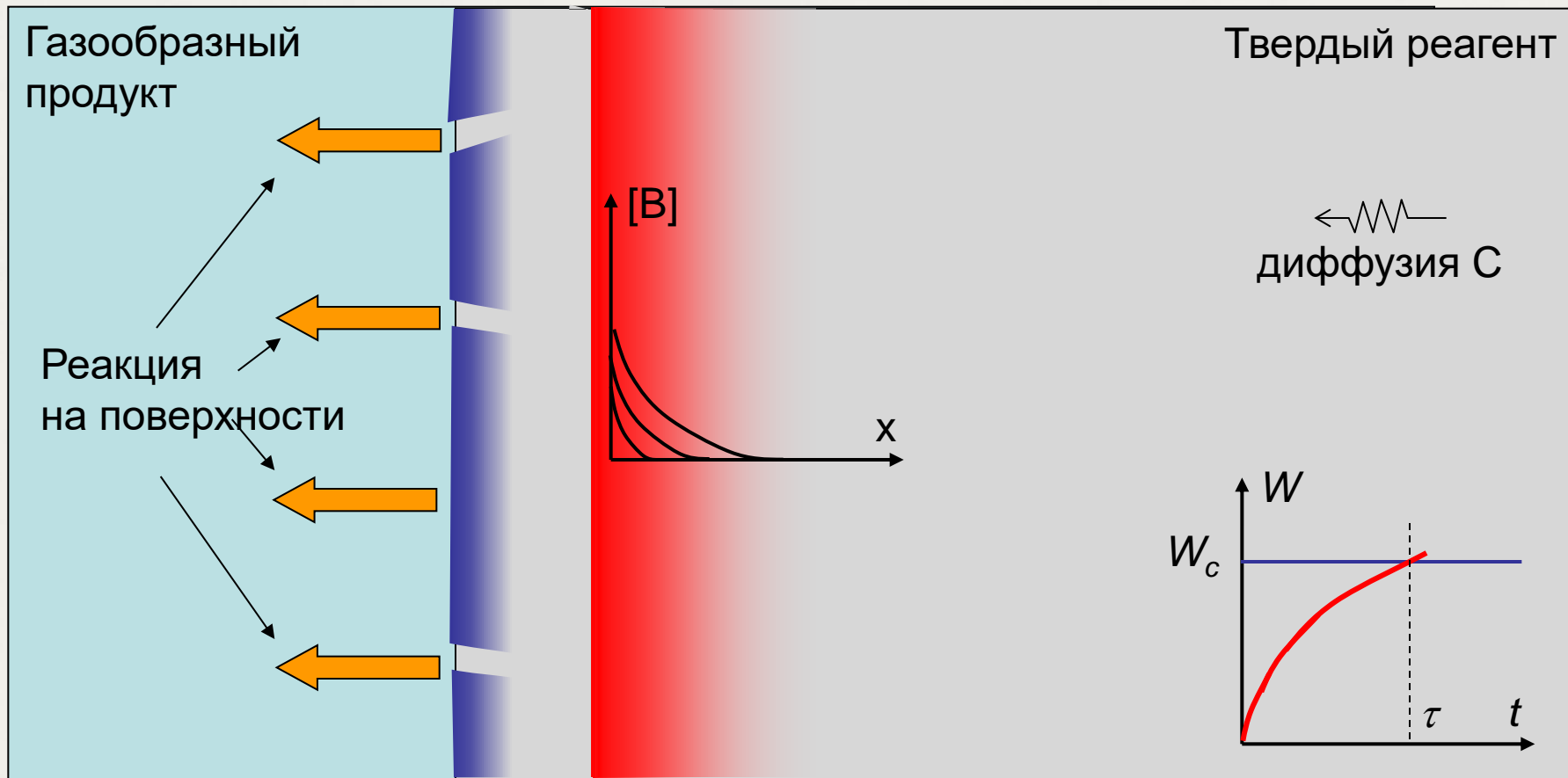
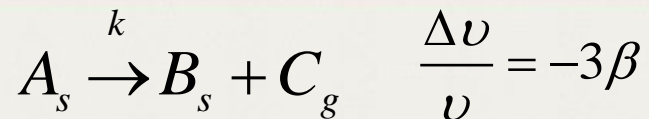
Неустойчивость трещины первого типа к повороту



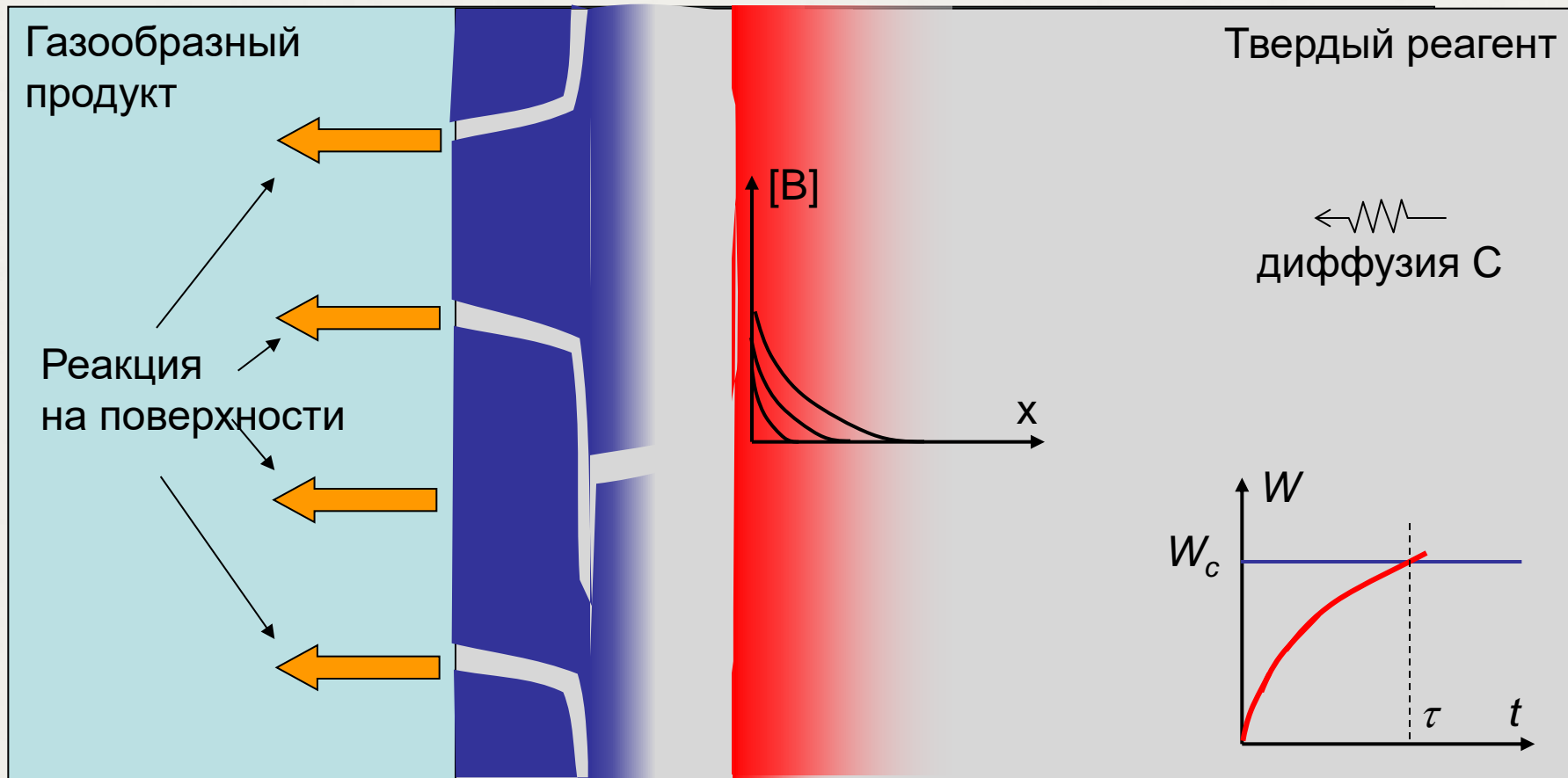
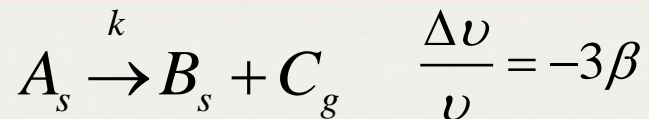
Образование совместного фронта реакции и разрушения



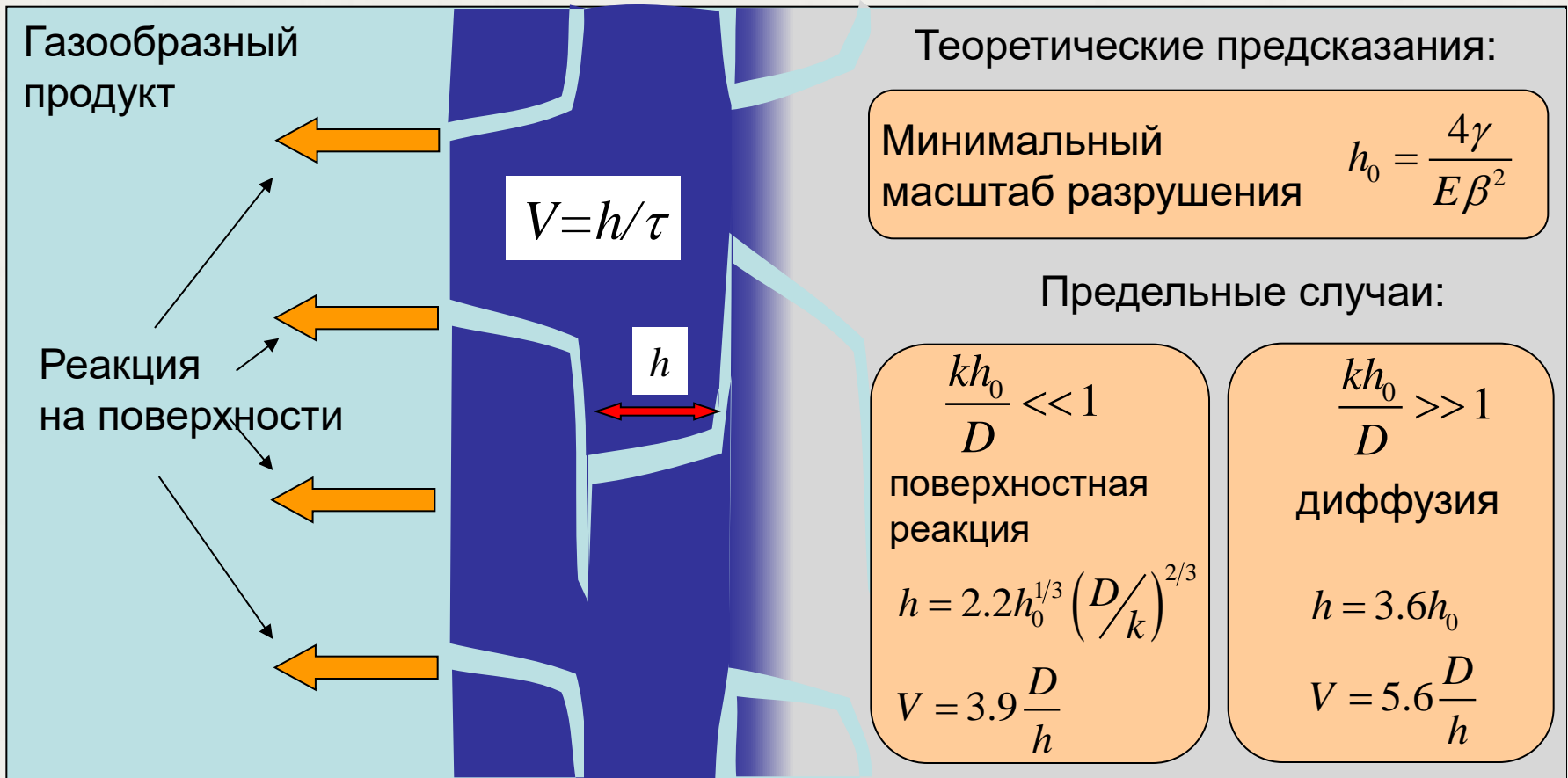
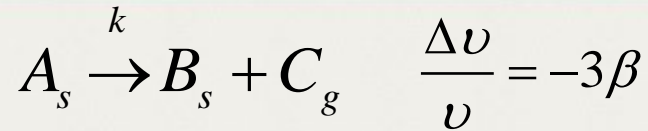
Образование совместного фронта реакции и разрушения



Образование совместного фронта реакции и разрушения



Образование совместного фронта реакции и разрушения



Циклическая задача о диффузии, напряжениях и разрушении

Диффузионная задача $\frac{\partial C}{\partial t} = D\Delta C$

Граничное условие на новой поверхности $-D \frac{\partial C}{\partial x} = kC (x = 0)$

Начальное условие от предыдущего шага $C(x, 0) = C(x + h, \tau)$

Средняя скорость фронта

$$V = \frac{h}{\tau}$$

Концентрация C , оставшаяся в неразрушенной части, служит начальным условием следующего цикла

Задача эластостатики (механическое равновесие)

ненулевые компоненты тензора напряжений $\sigma_{zz} = \sigma_{yy} = \frac{E\beta(1-C)}{1-\nu}$

Удельная энергия, запасенная в слое h $W(h, t) = \frac{E\beta^2}{1-\nu} \int_0^h (1-C(x, t))^2 dx$

Откалывание слоя толщиной h

$$\frac{dW(h, t)}{dh} = 0$$

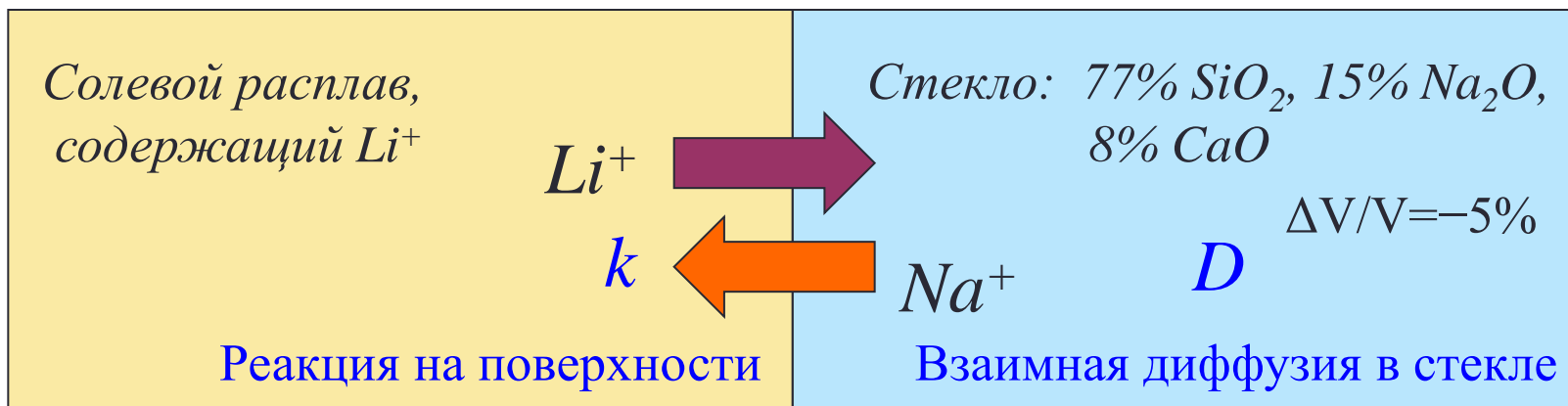
$$W(h, t = \tau) = 2\gamma$$

Оценка масштаба разрушения

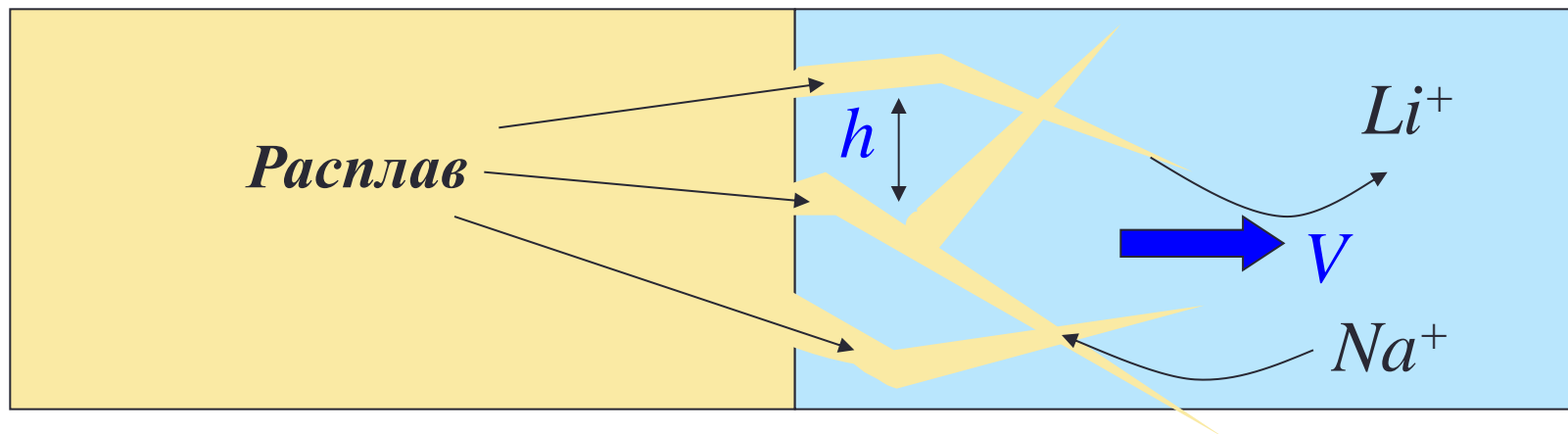
h_0 – минимально возможный блок дробления вычисляется из закона сохранения энергии: работа, затраченная на образование поверхности трещины равна энергии упругих деформаций, высвобождаемой в результате образования трещины.



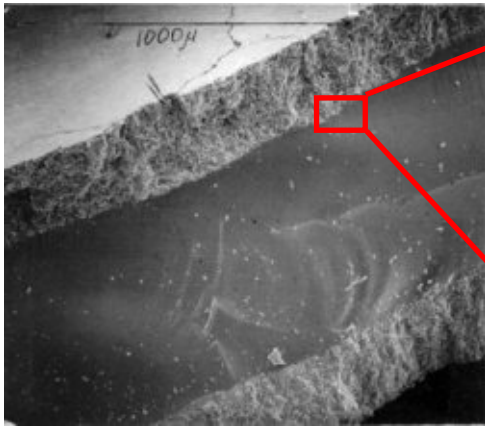
Реакция ионного обмена $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Li}^+$ в щелочно-силикатном стекле



Разрушение в реакционной зоне



Реакция ионного обмена в щелочно- силикатном стекле



Модель

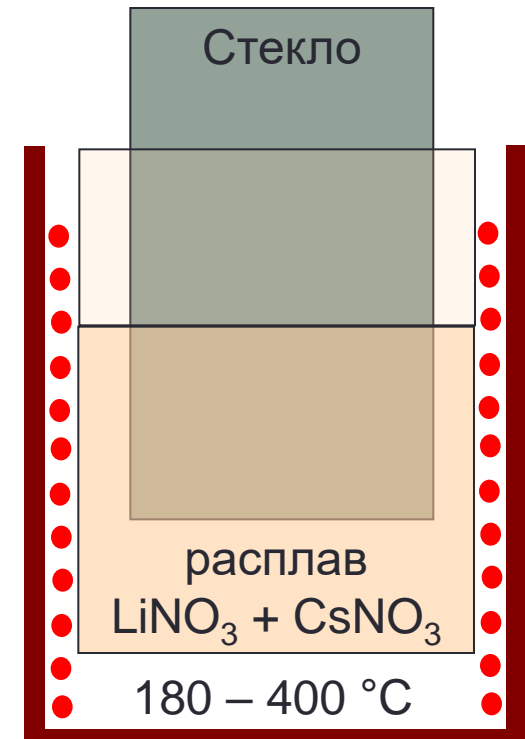
$$h = 1.8 \pm 0.4 \mu\text{m}$$

$$V = 5.6 \cdot D/h$$

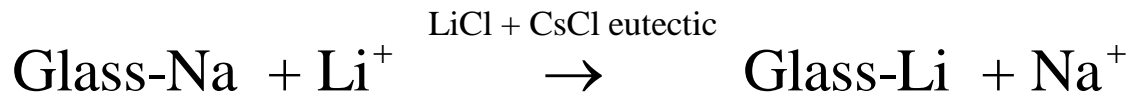
Эксперимент

$$h = 2 \pm 0.5 \mu\text{m}$$

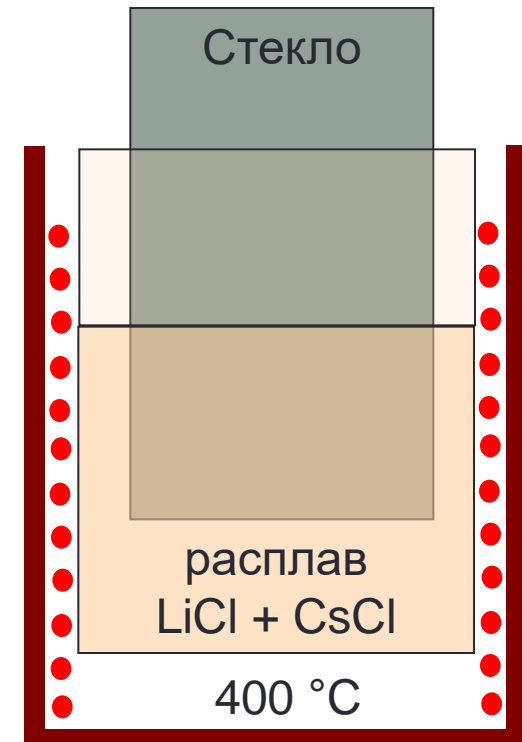
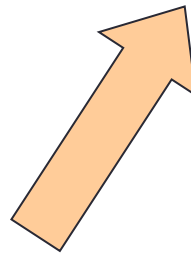
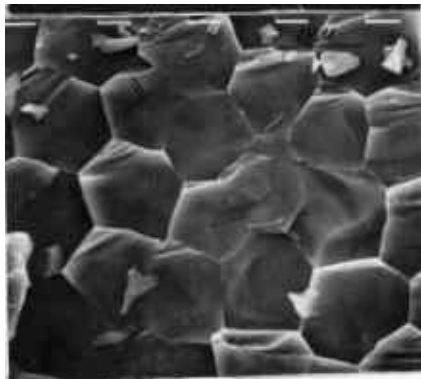
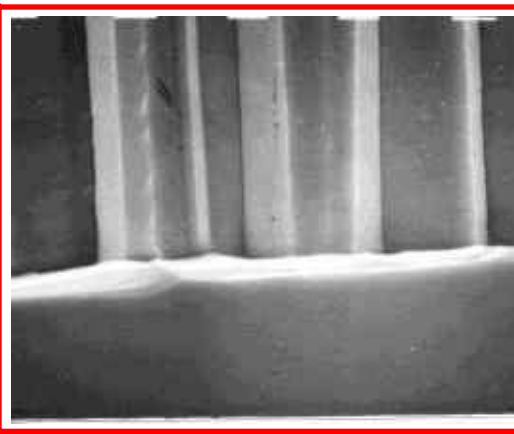
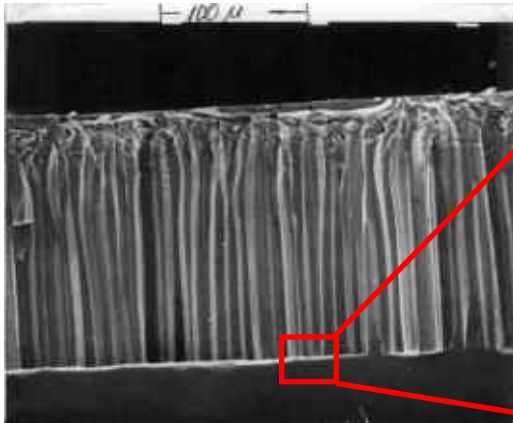
$$V = (7 \pm 2.4) \cdot D/h$$



Самоорганизация разрушения



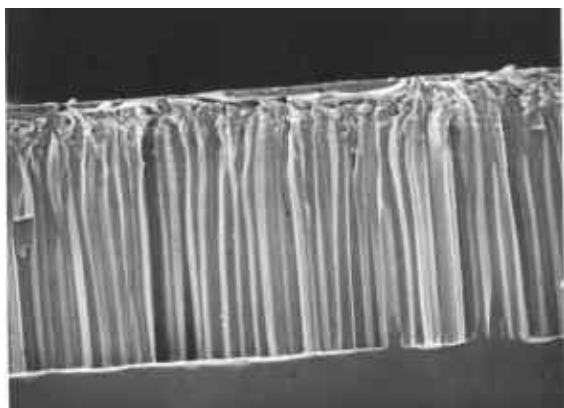
$$\beta = 0.017$$



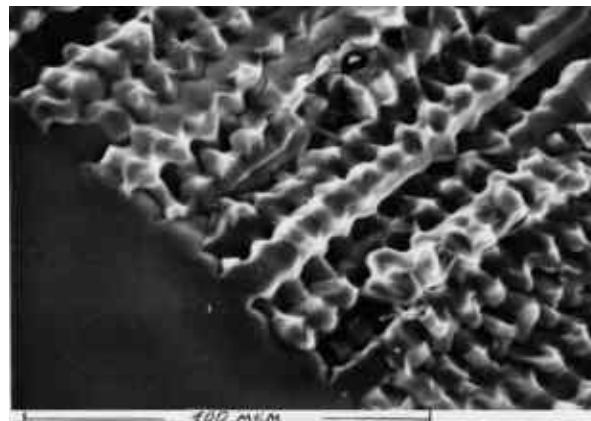
Управление морфологией твердого продукта реакции

Состав реакционного расплава: $Li_{0.6}Cs_{0.4}Cl_{1-x}(NO_3)_x$

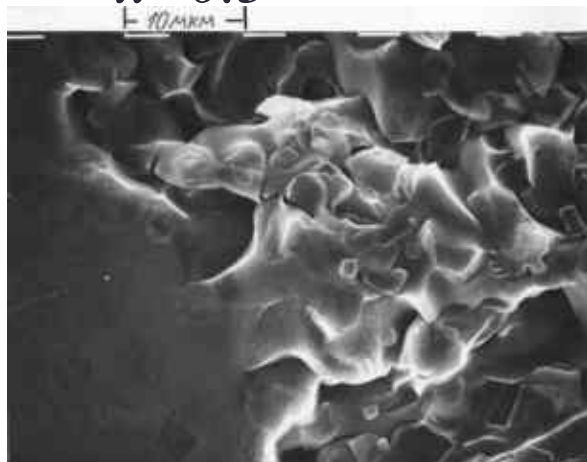
$x=0$



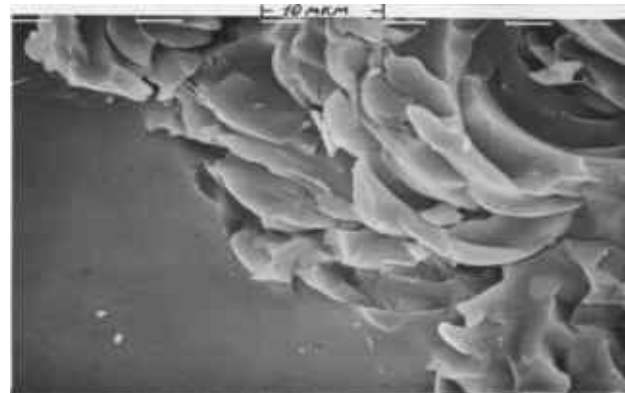
$x=0.2$



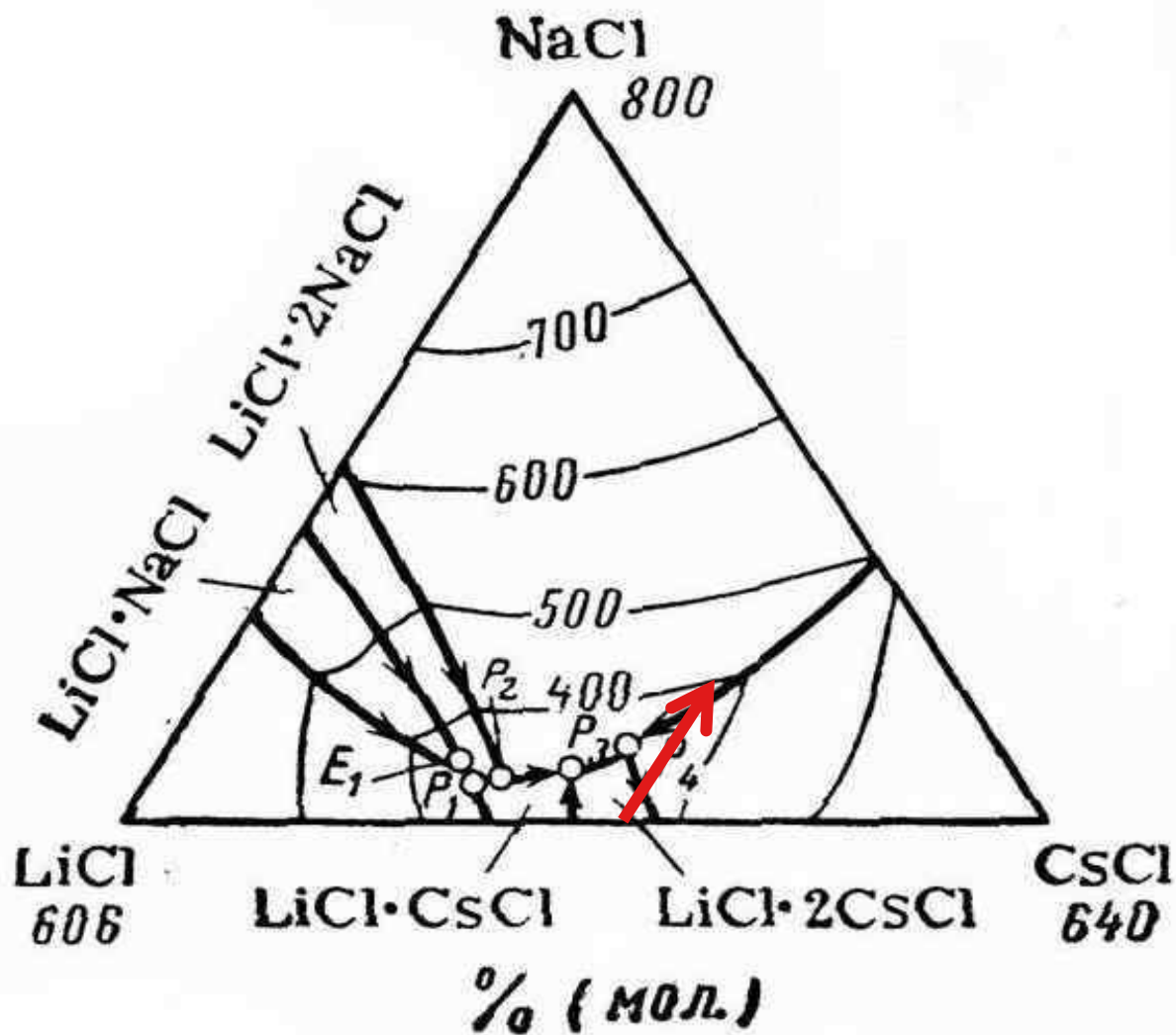
$x=0.3$



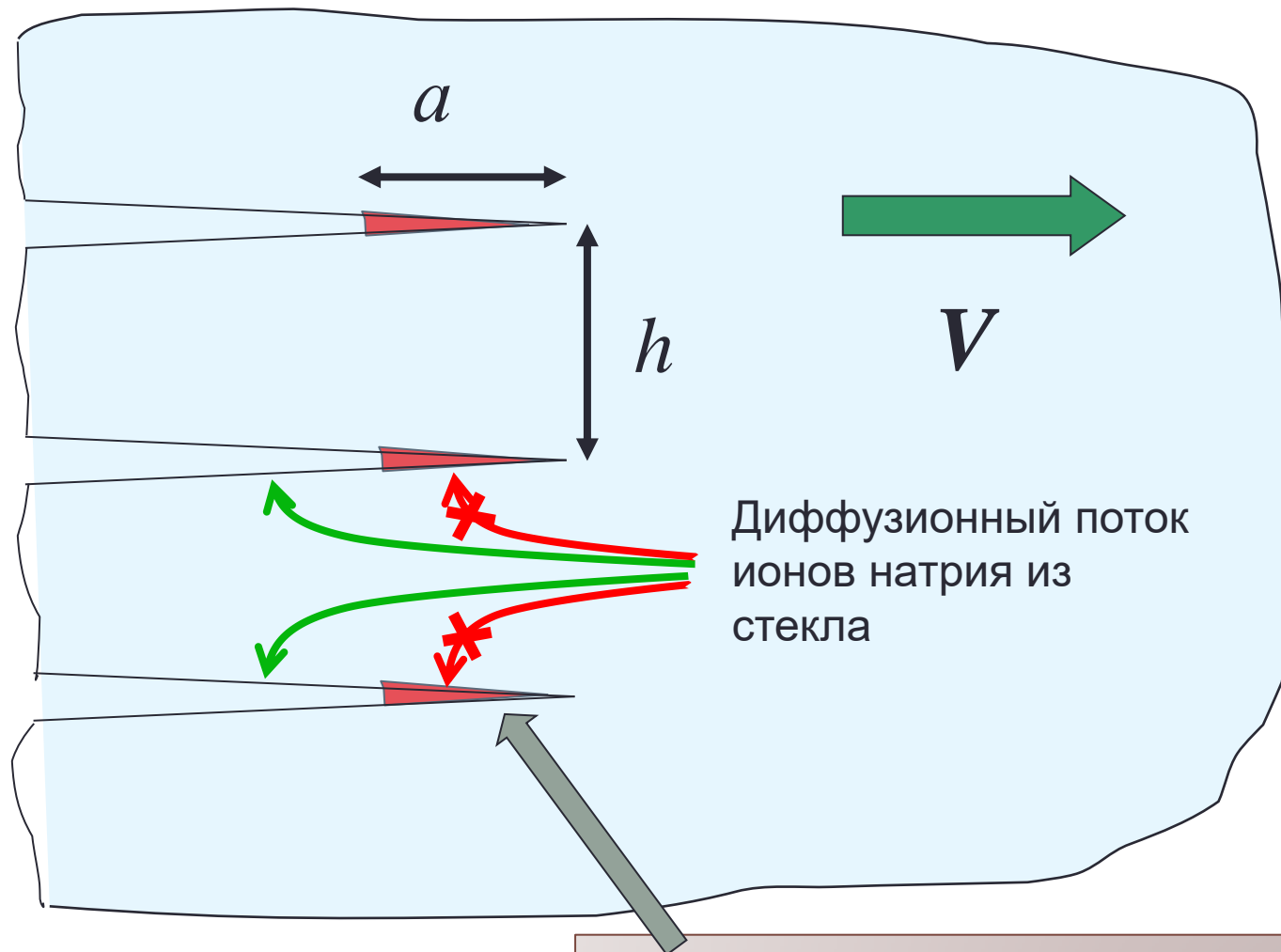
$x=1$



Природа самоорганизации разрушения при ионном обмене в стекле



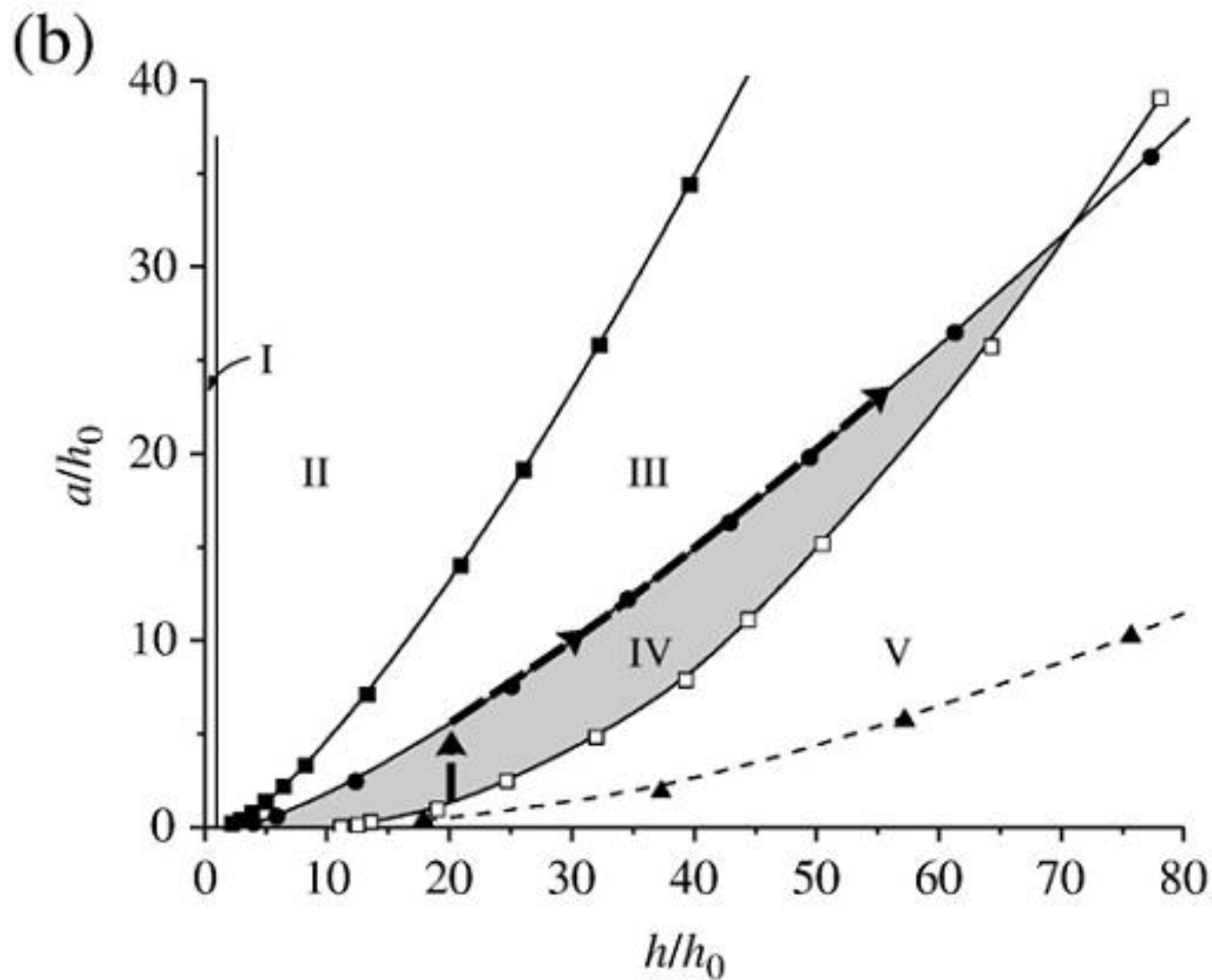
Природа самоорганизации разрушения при ионном обмене в стекле



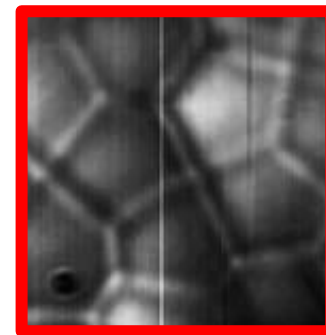
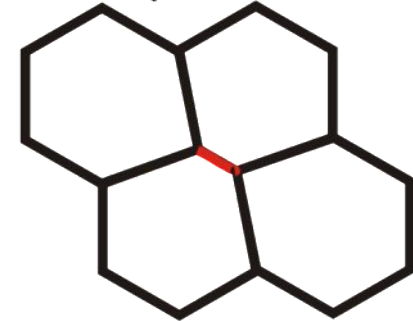
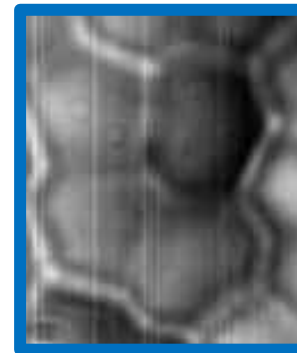
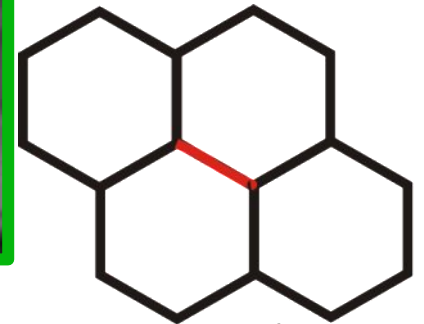
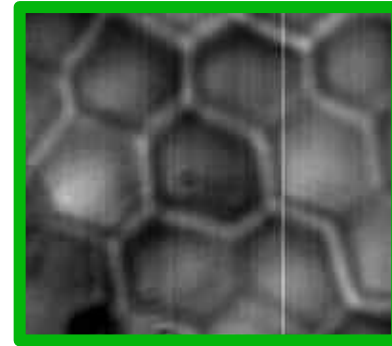
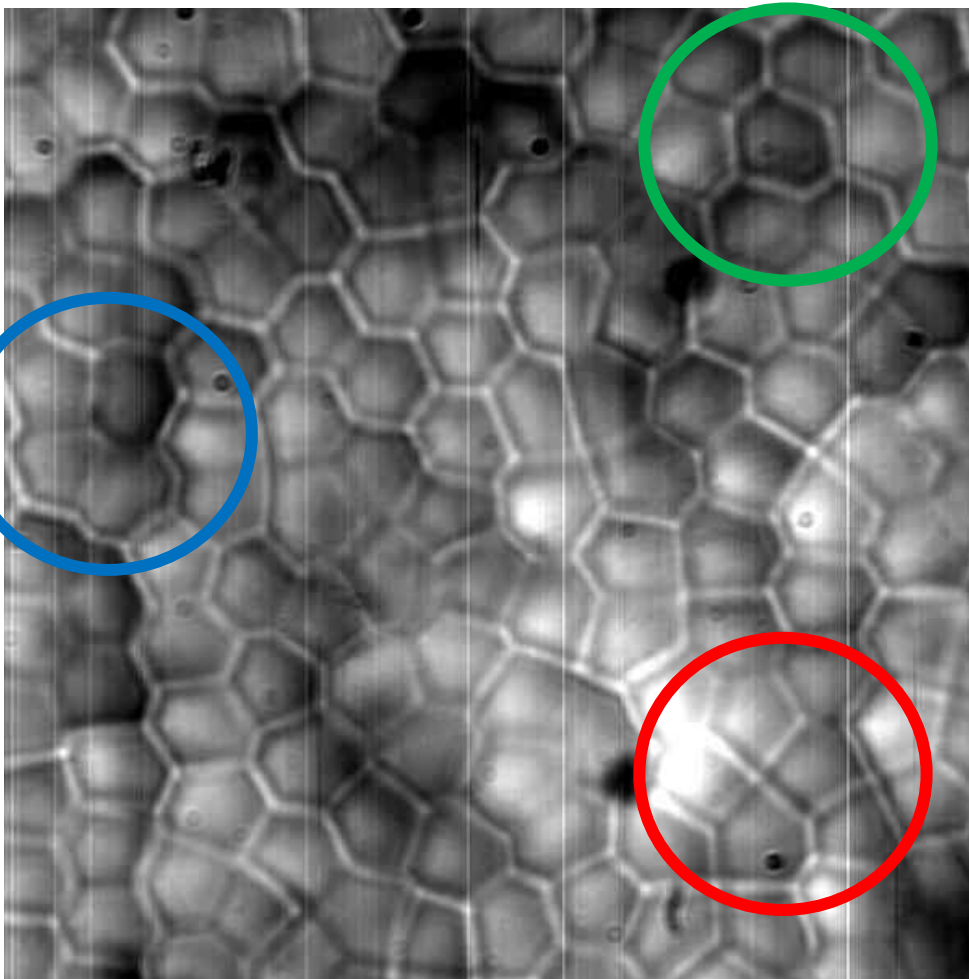
Диффузионный поток ионов натрия из стекла

локальная кристаллизация расплава, обогащенного NaCl в вершине трещины

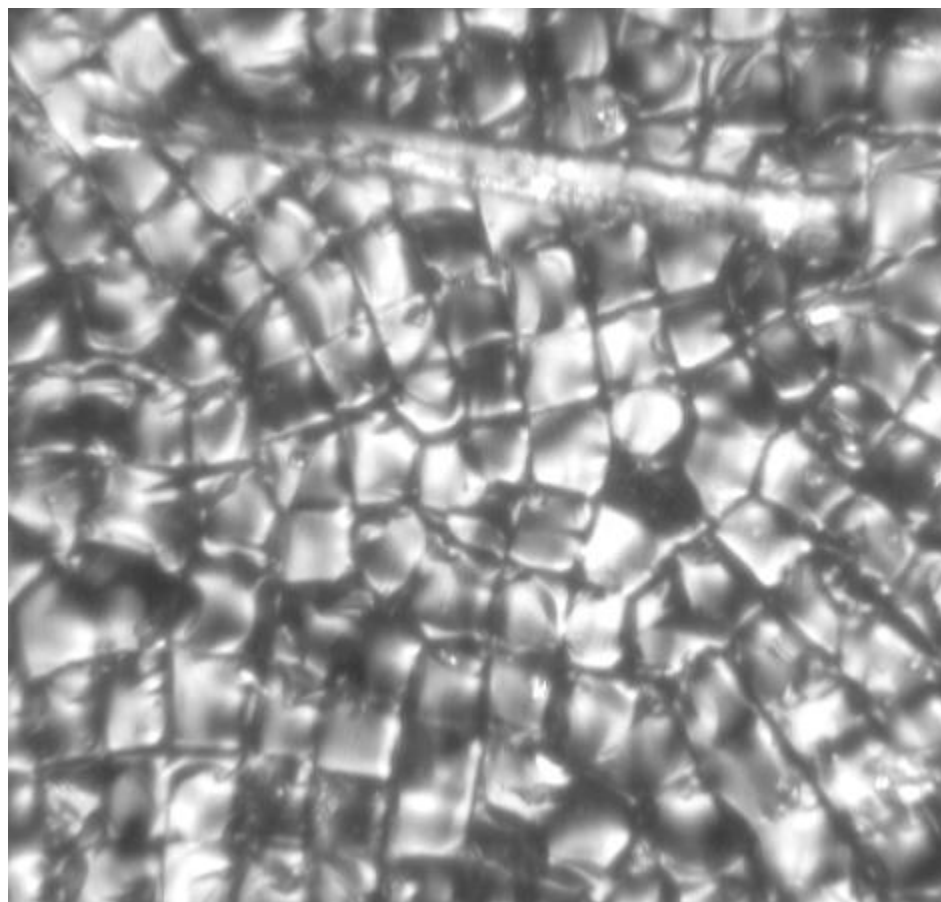
Диаграмма устойчивости упорядоченного механо-реакционного фронта



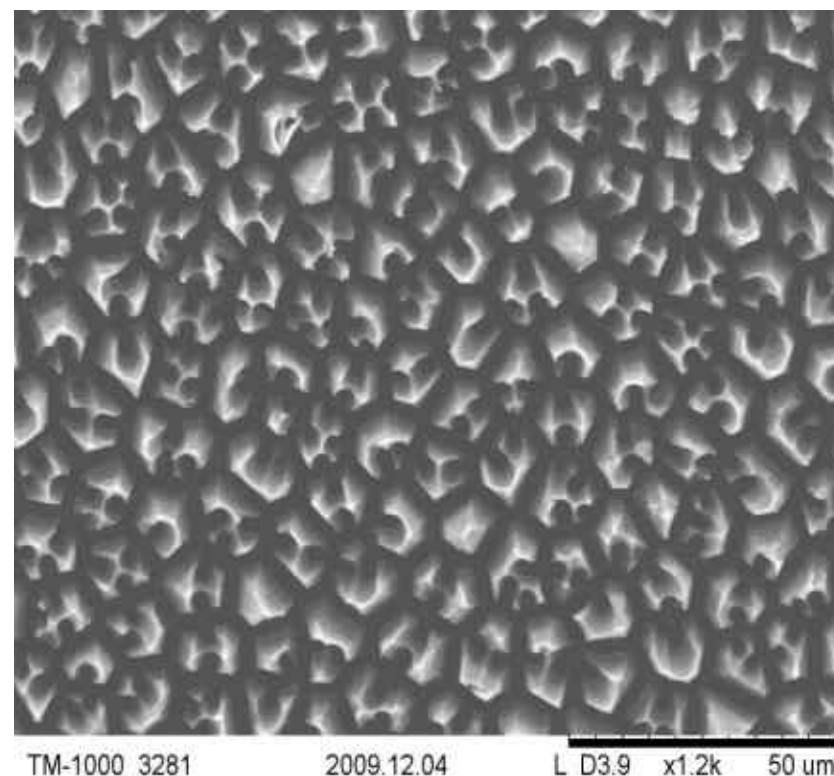
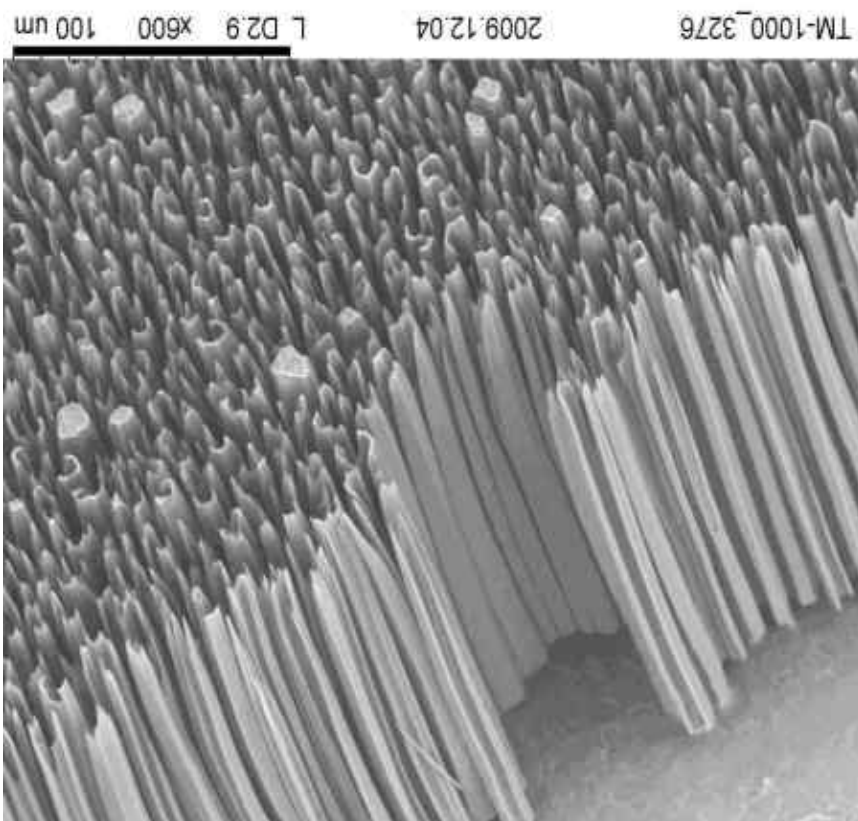
Эволюция упорядоченной структуры разрушения



Эволюция упорядоченной структуры разрушения

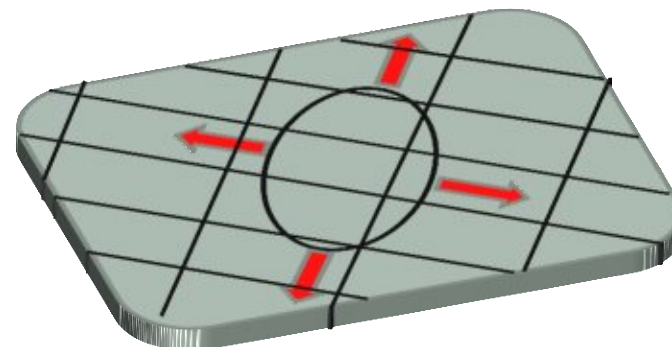


А что, если немного потравить?
Непонятно, но здорово...



Влияние анизотропии

1. Зависимость масштаба разрушения от ориентации фронта и ориентации трещины

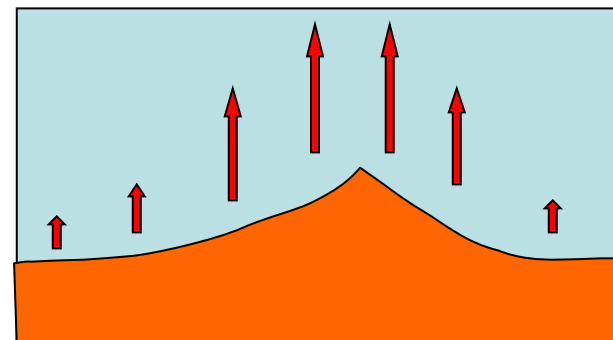


$$h(\text{фронт, трещина}) = \frac{\gamma(\text{ориентация трещины})}{\Delta W(\text{ориентация фронта, ориентация трещины})}$$

2. Зависимость скорости фронта от его ориентации

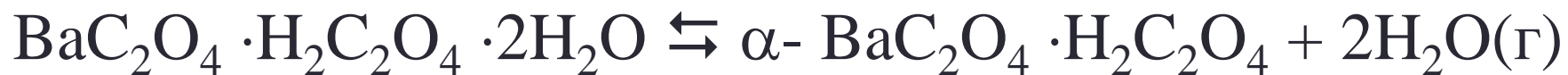
$$V(\text{фронт}) \sim \frac{D(\text{ориентация фронта})}{h_{\text{минимум}}}$$

3. Возможность неустойчивости плоского фронта

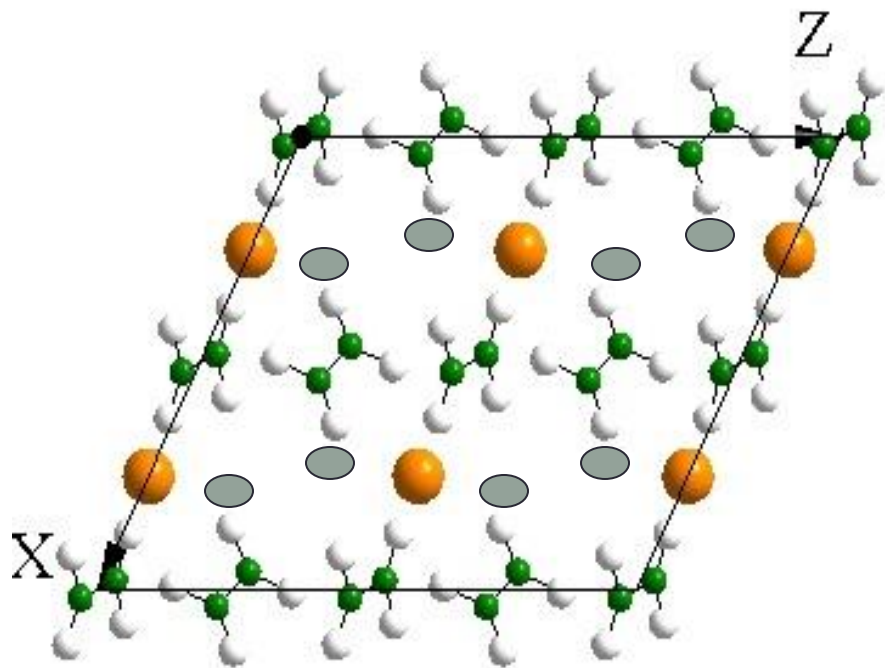


4. Возможность устойчивости трещин первого типа к повороту

Влияние анизотропии на масштаб разрушения



вакуум ($P \sim 10^{-2}$ Па), $T < 323$ К



Кислый оксалат бария дигидрат
 $C2/c$, $a=14.45$ А, $b=5.4$ А,
 $c=12.45$ А, $\beta=116^\circ$

Безводная вакансионная
 структура
 $C2/c$, $a=15.39$ А, $b=4.88$ А,
 $c=12.36$ А, $\beta=118.8^\circ$

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} 0.106 & 0 & 0 \\ 0 & 0.032 & 0 \\ 0 & 0 & -0.062 \end{pmatrix}$$

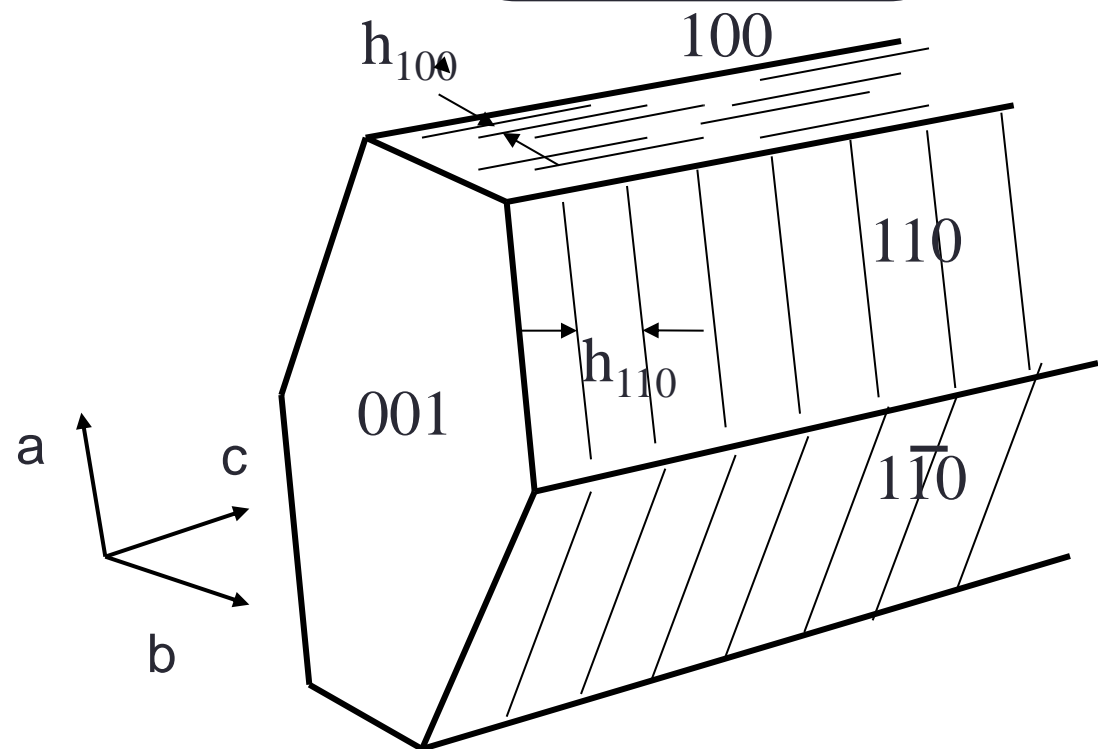
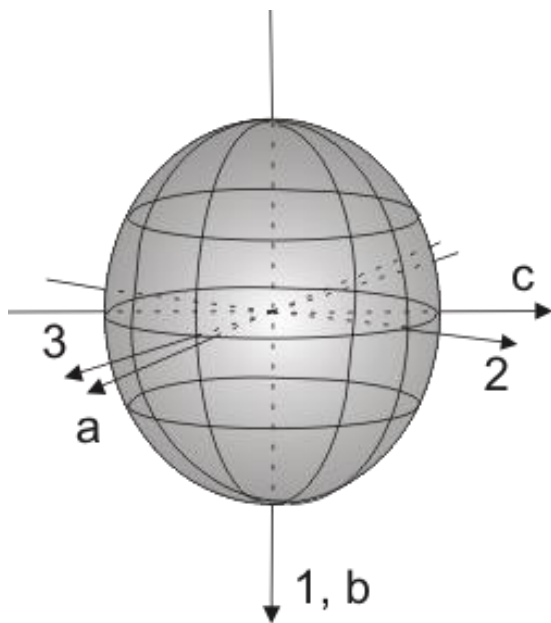
$$\Delta a/a = +6.1\%$$

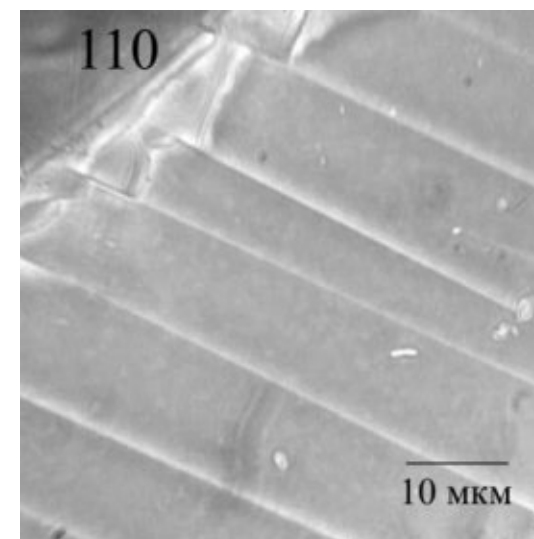
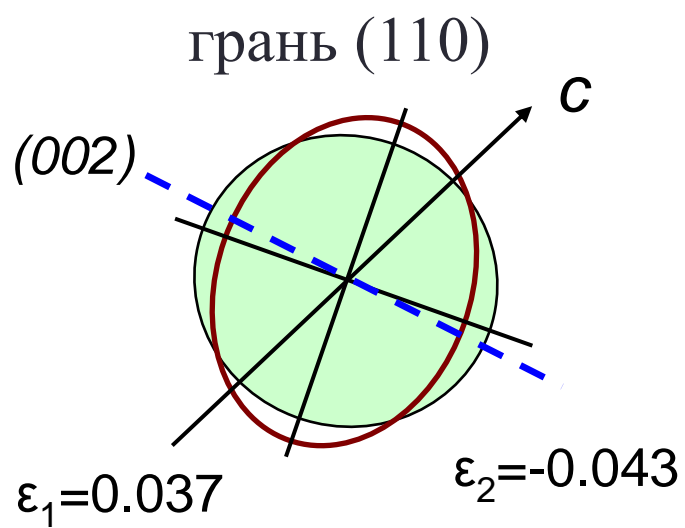
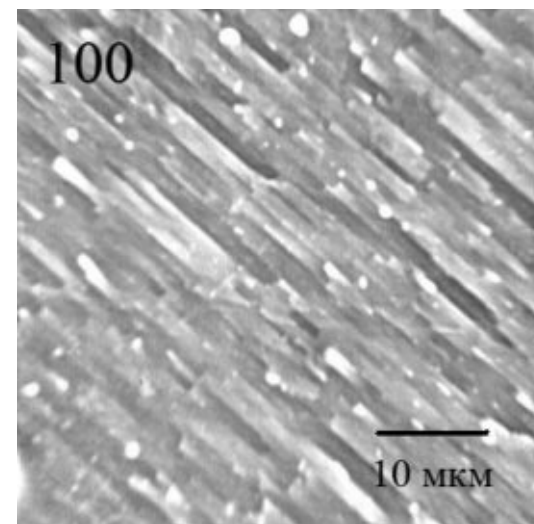
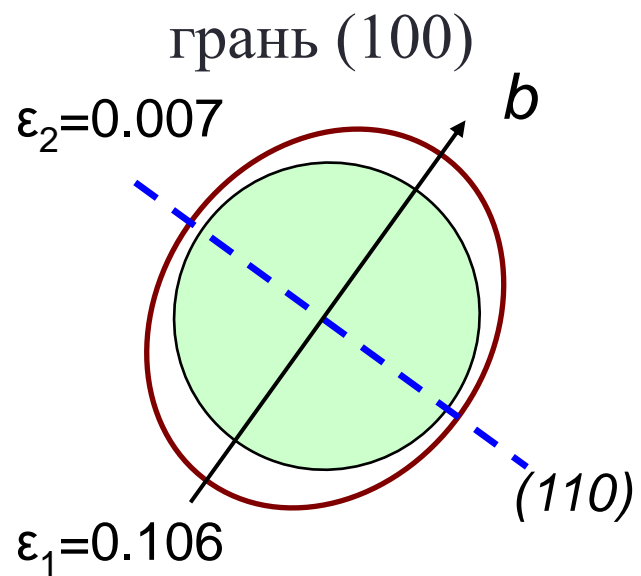
$$\Delta b/b = -9.6\%$$

$$\Delta c/c = -0.7\%$$

$$\beta: 116^\circ \rightarrow 118.8^\circ$$

Эллипсоид деформации





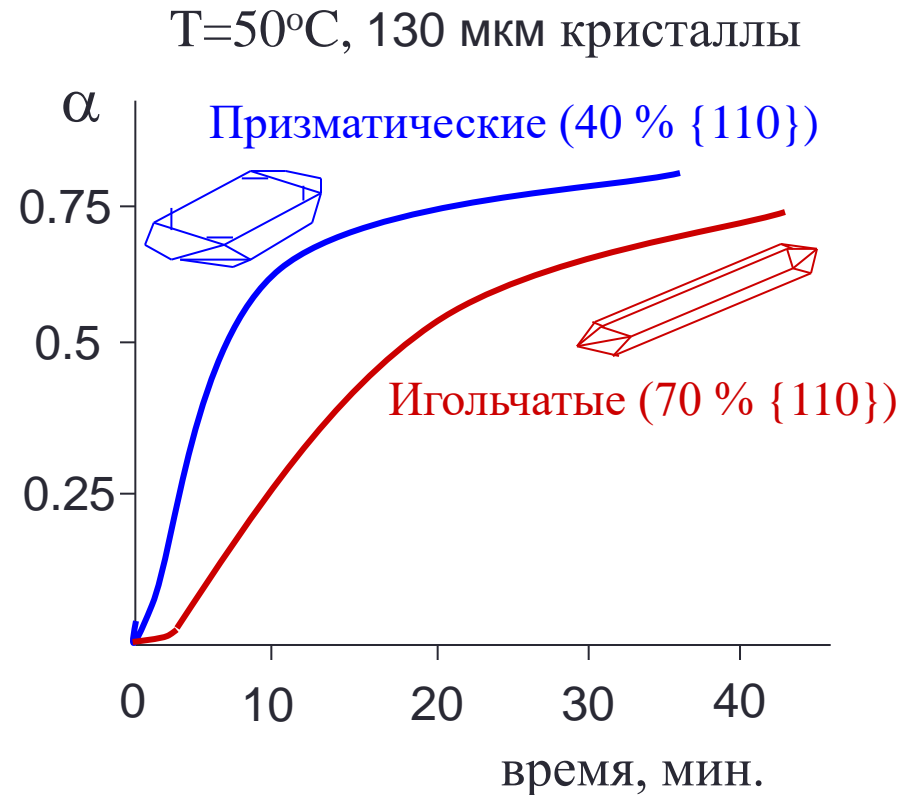
Зависимость скорости реакции от габитуса кристалла

Скорость фронта реакции:

$$V \sim D/h,$$

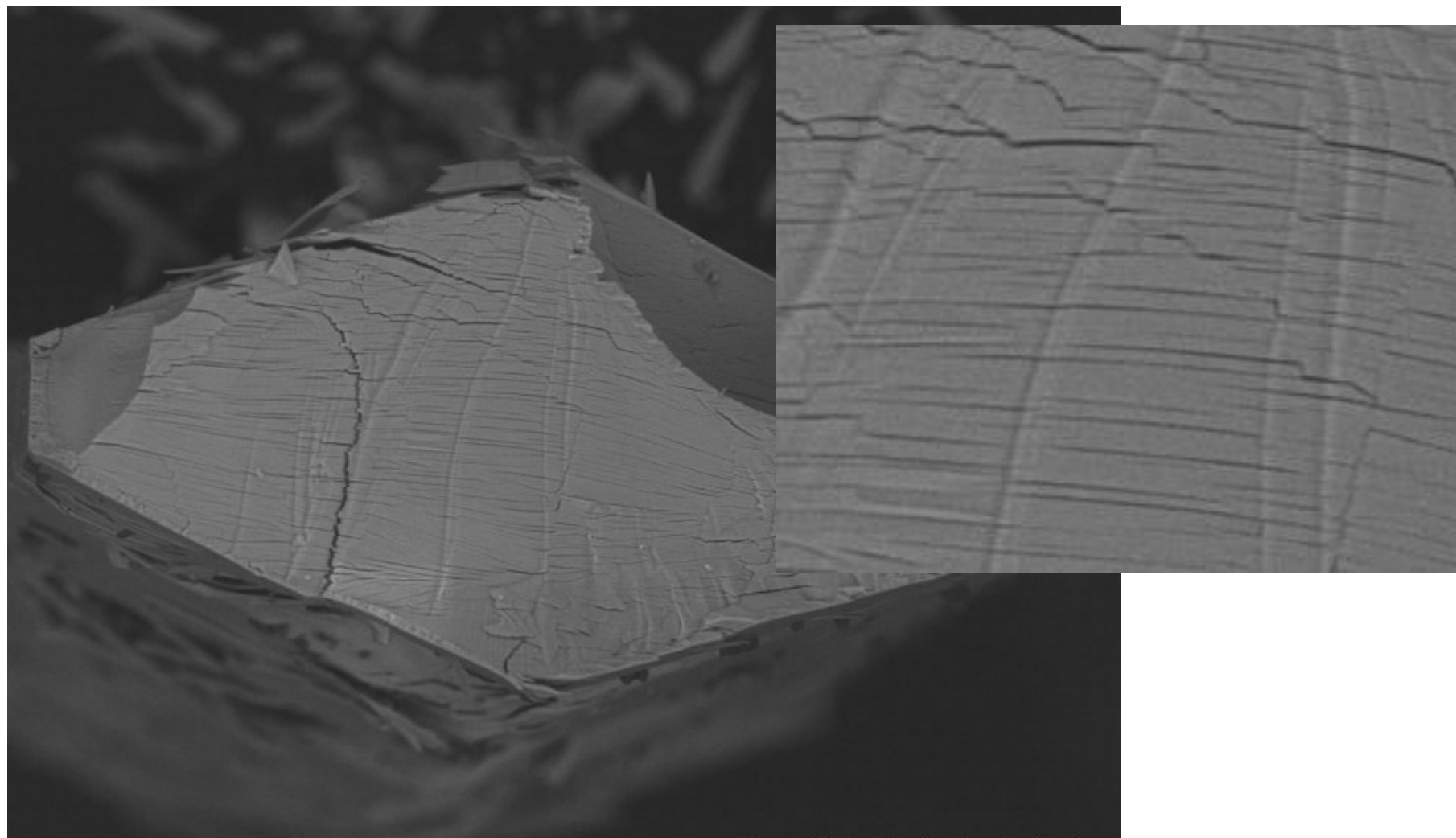
где D – коэффициент диффузии молекул воды в вакансионной структуре ; h – масштаб разрушения.

$$\begin{aligned} h_{(100)} &< h_{(110)} \\ V_{(100)} &> V_{(110)} \end{aligned}$$



Кинетические данные из :
J.C.Mutin, G. Watelle J. of Solid State Chem. 28 (1979), 1-12.

Преобладающая морфология разрушения внутри кристалла



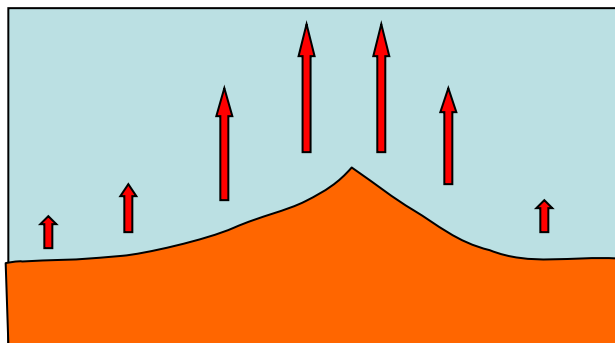
TM-1000_9717

L D3.9 x600 100 um

Неустойчивость плоского фронта

Зависимость скорости фронта от его кристаллографической ориентации

$$V \sim \frac{D}{h} \sim D \frac{\beta^2}{E\gamma}$$



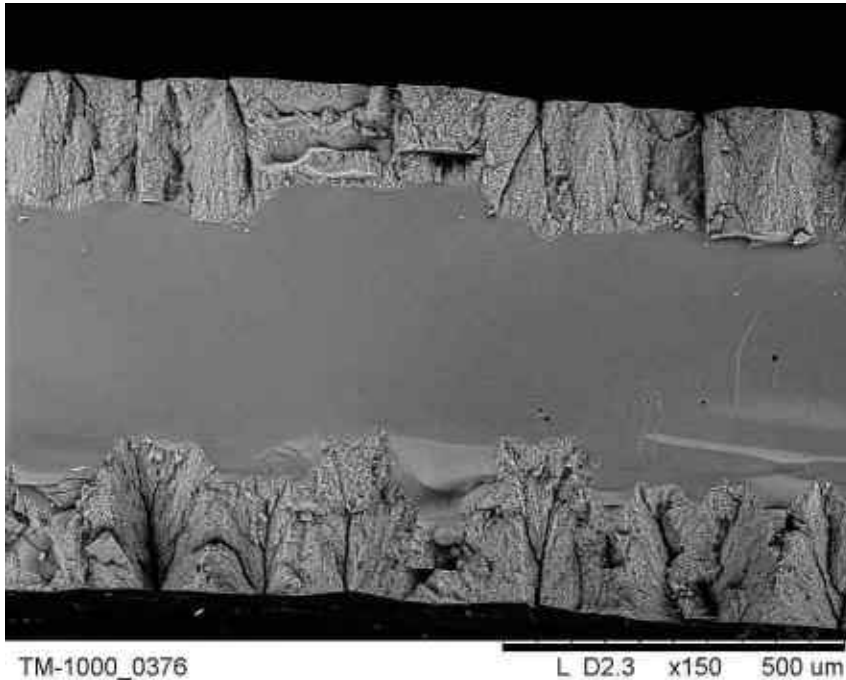
Морфологическая неустойчивость поверхности фронта (аналогично росту дендритов)

?

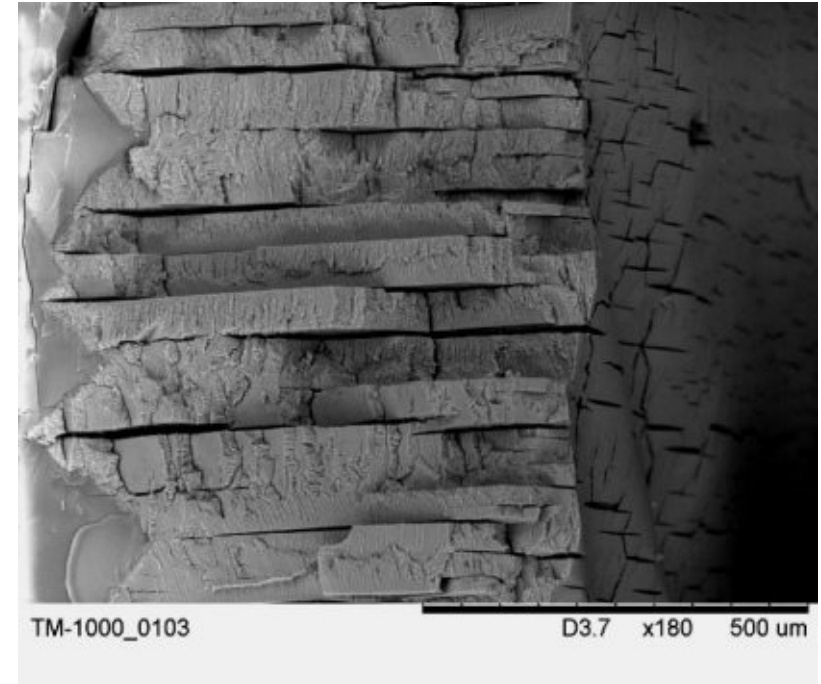
Структурирование поверхности фронта / локальные отклонения ориентации фронта от среднего направления

Стационарная геометрия поверхности фронта после объединения фигур роста («зародышей»)

Дегидратация оксалата калия

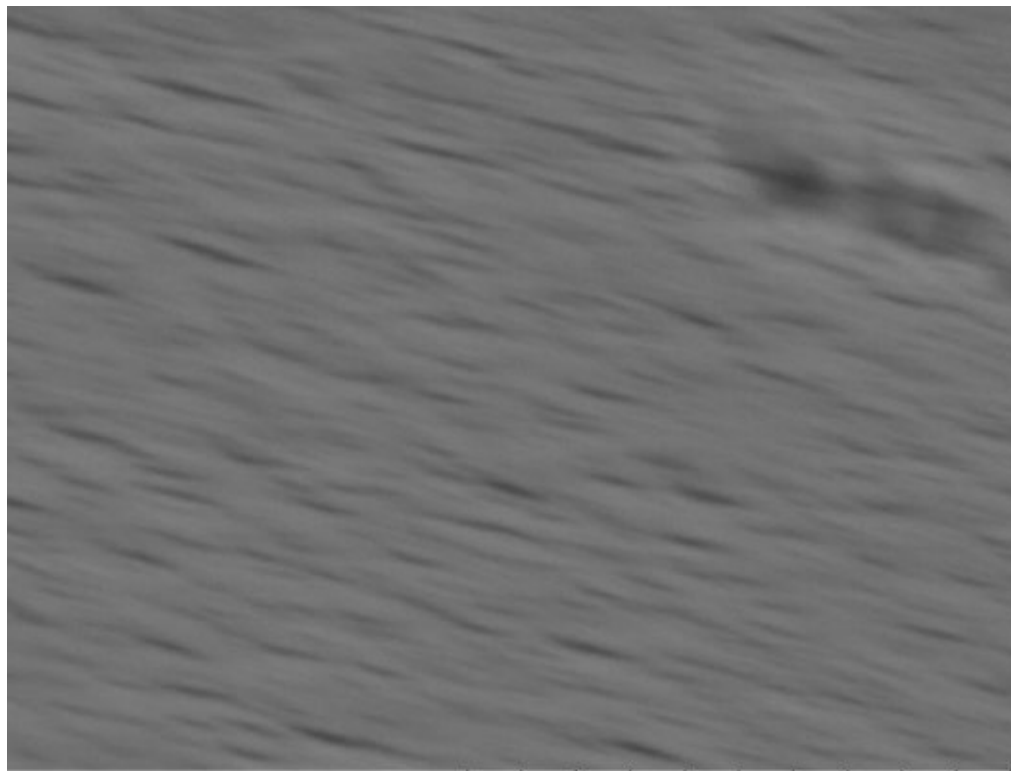


Дегидратация сульфата никеля



Структурированная форма поверхности фронта воспроизводится.
Плоский фронт был бы неустойчивым.

Реакция дегидратации $\text{CuCl}_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$



TM-1000_3090

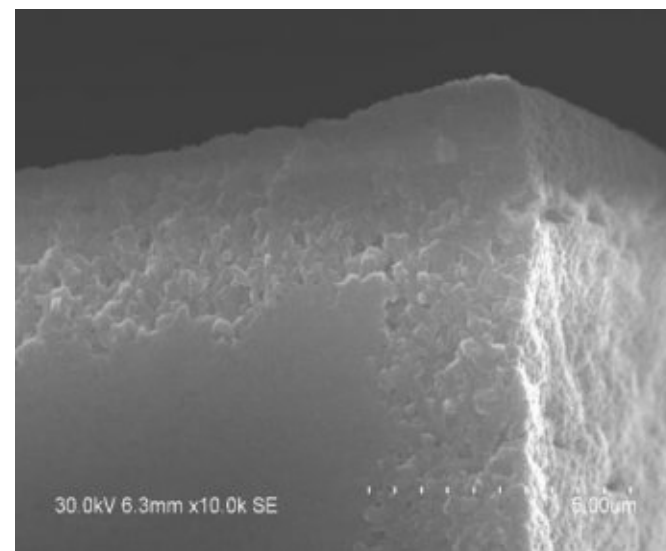
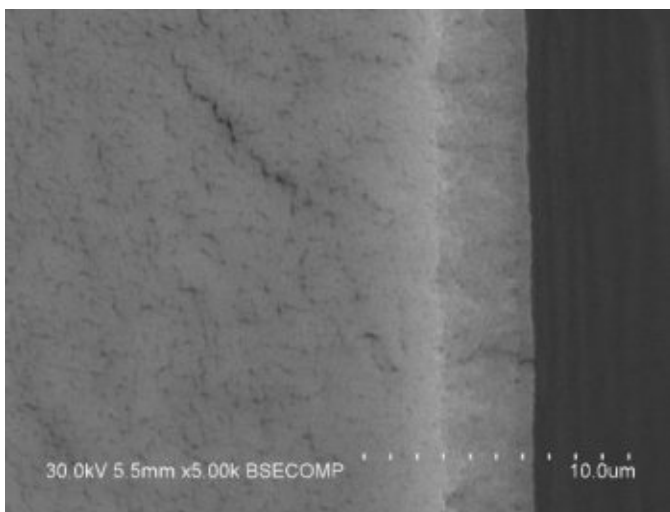
D2.1 x10k 10 um

Поверхность (110)
 $\text{CuCl}_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$

Реакция протекает однородно по всей поверхности с самого начала.

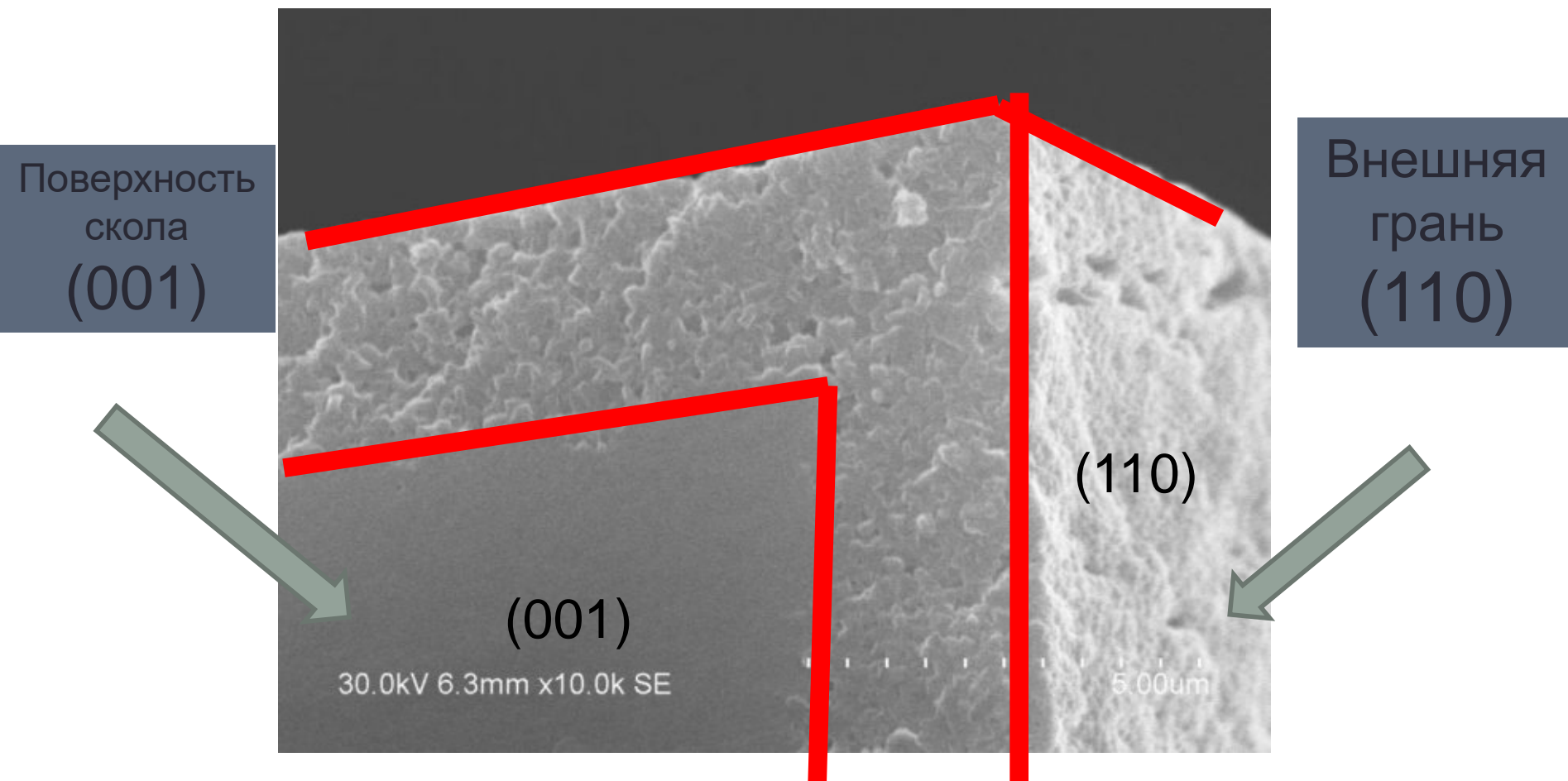
Реакция дегидратации $\text{CuCl}_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$

Вакуум, 30 °С, 3 часа



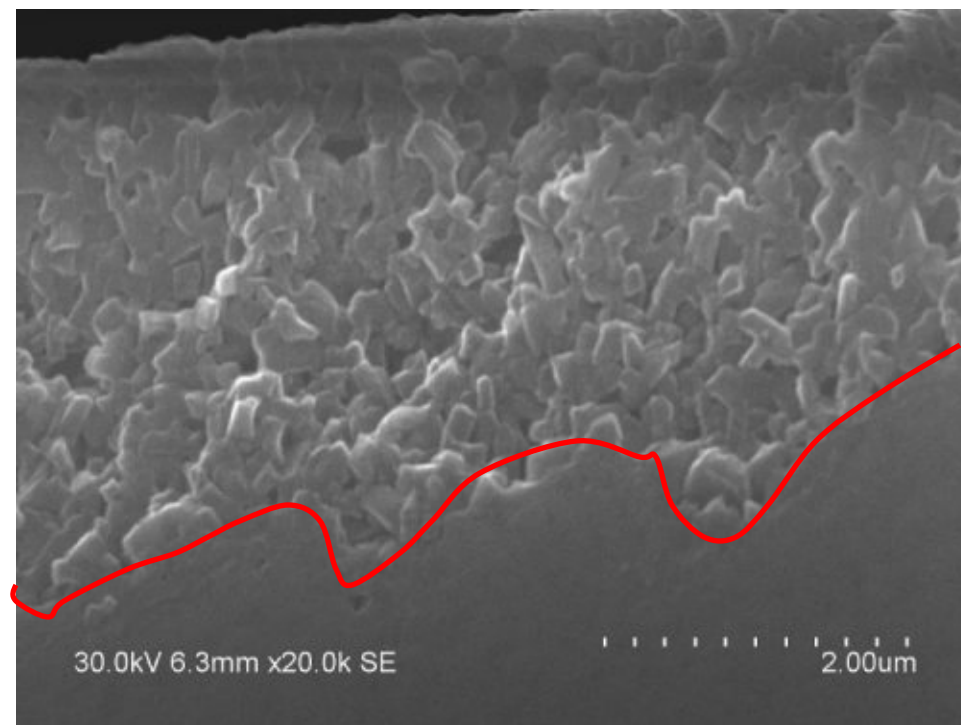
Фронт реакции и разрушения однородно продвигается вглубь в течение первых 3 часов. Скорость 1 мкм/час

Реакция дегидратации $\text{CuCl}_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$



Реакция дегидратации $\text{CuCl}_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$

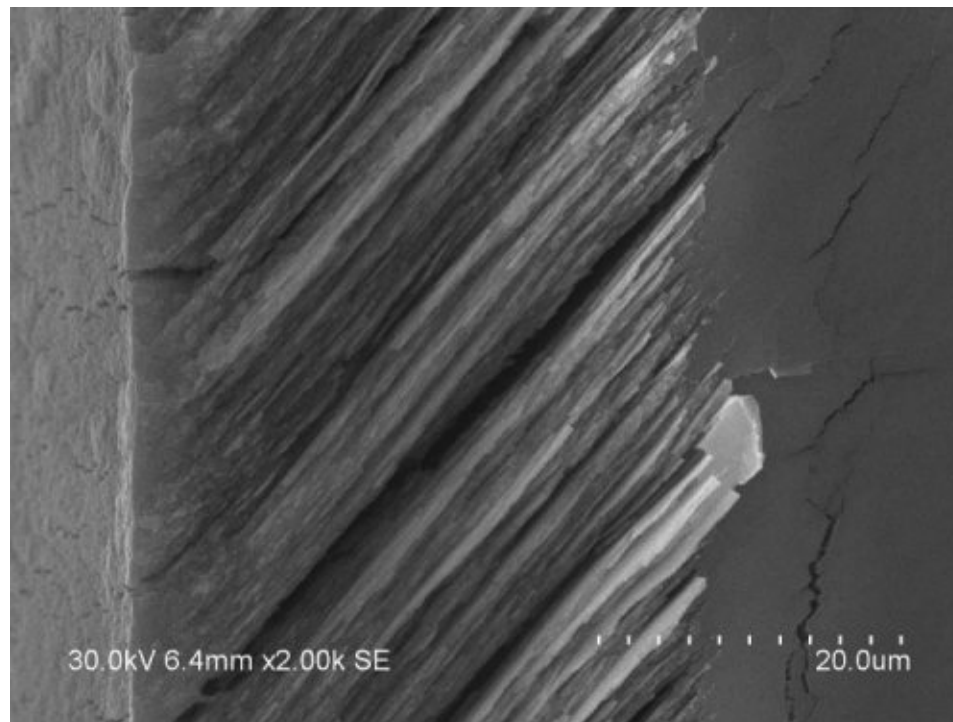
Вакуум, 30 °С, 3 часа



Продукт однородно разрушен на частицы 100-200 нм
Видны начальные признаки неустойчивости

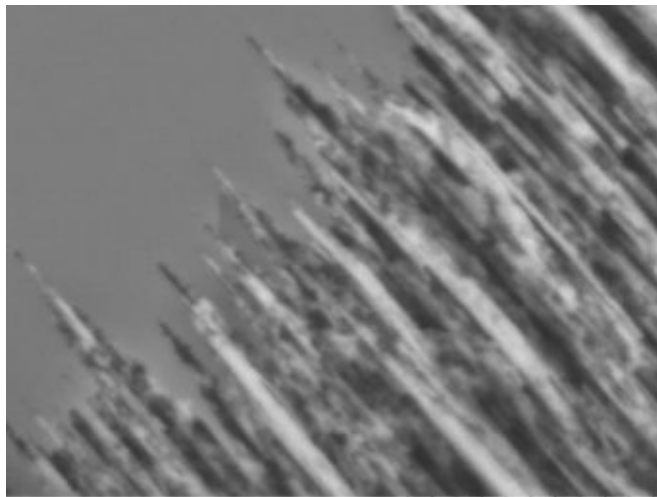
Реакция дегидратации $\text{CuCl}_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$

Вакуум, 30 °С, 7 часов



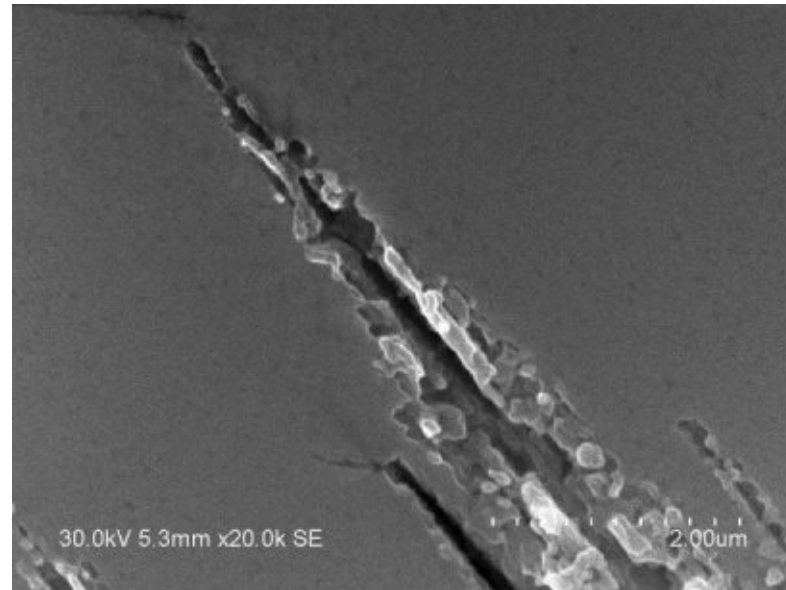
После первого этапа фронт поменял структуру и ускорился в ~8 раз

Морфология фронта реакции дегидратации $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



TM-1000_3614

D2.2 x7.0k 10 um

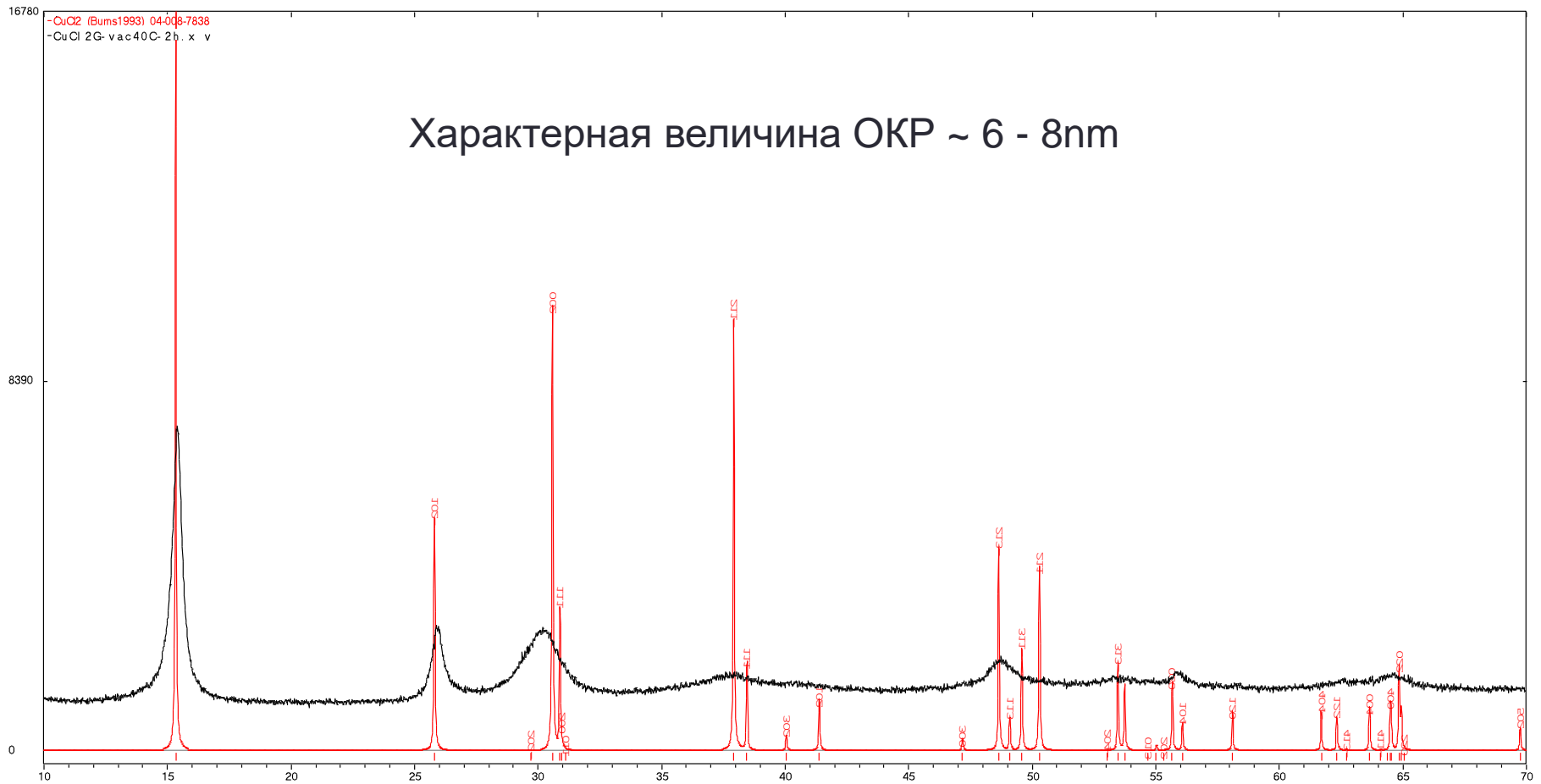


30.0kV 5.3mm x20.0k SE

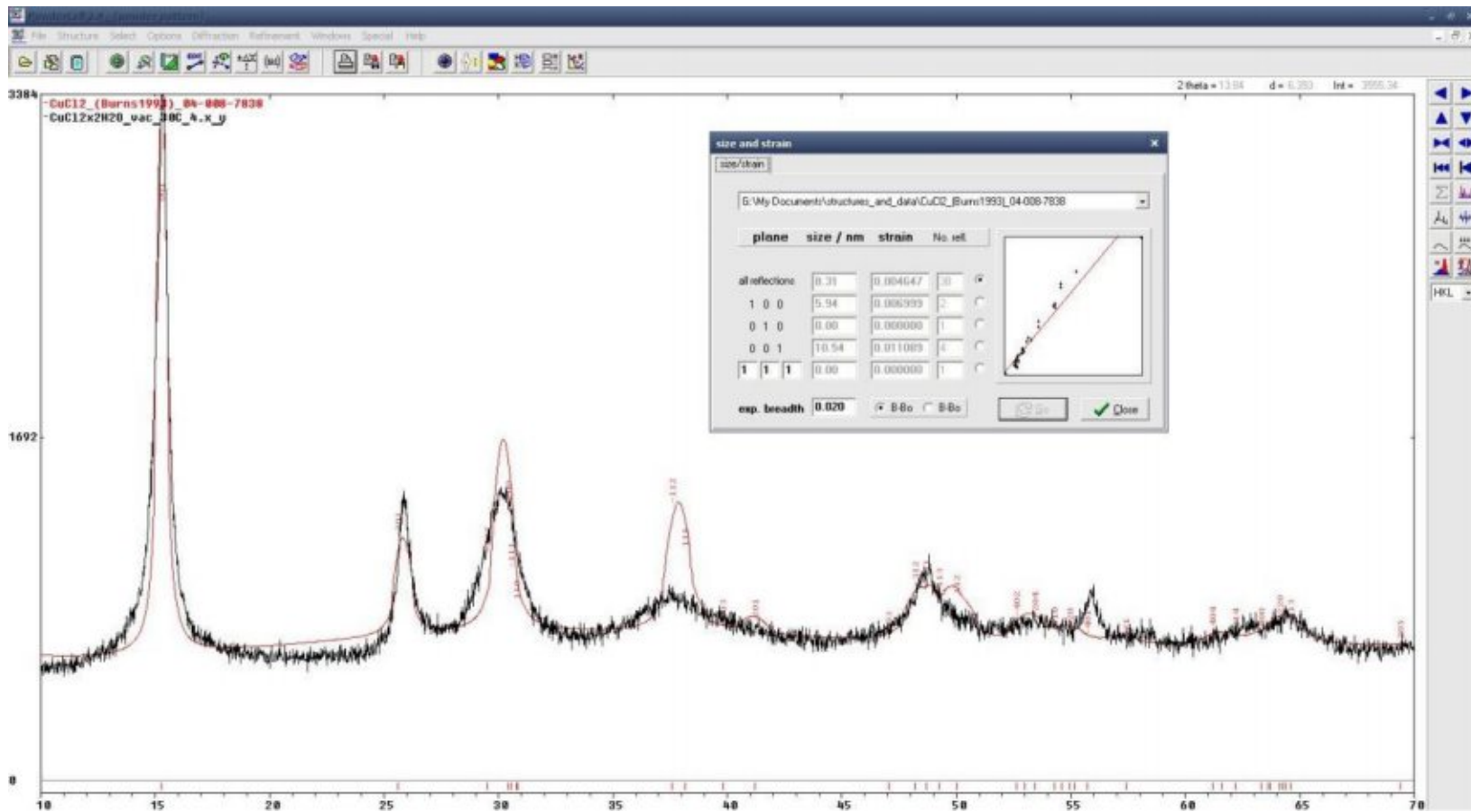
2.00um

Фронт – система острых (15-20 градусов) клинообразных выступов вдоль оси b . Вершины клиньев – вершины магистральных трещин. Расстояние между выступами ~ 1 мкм. Размер частиц ~ 100 нм соответствует $S_{уд}$ 13 м²/г. Поверхность магистральных трещин – плоскость (100)

Дифракция на продукте дегидратации $\text{CuCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$



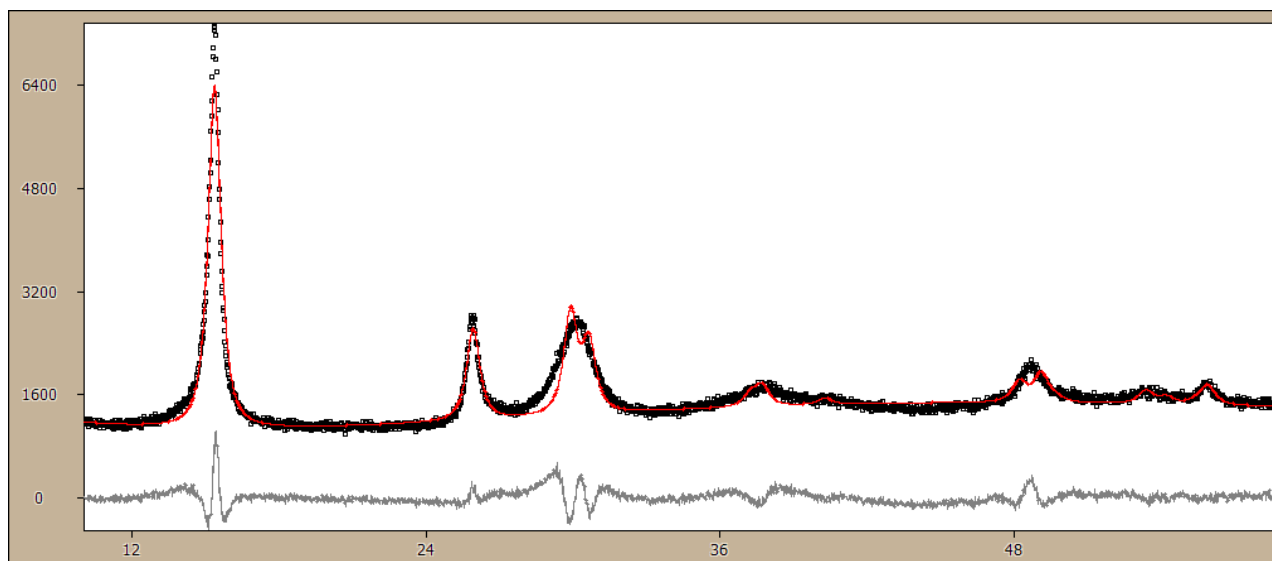
Дифракция на продукте дегидратации $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



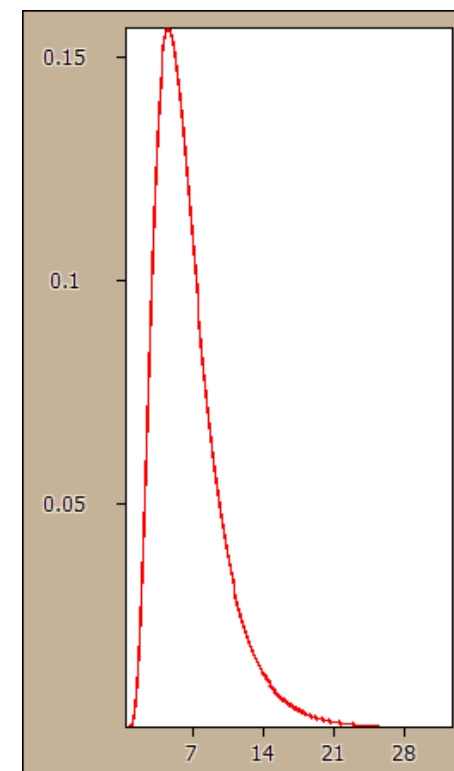
Анализ профиля в PowderCell

Дифракция на продукте дегидратации $\text{CuCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Анализ профиля в РМ2К

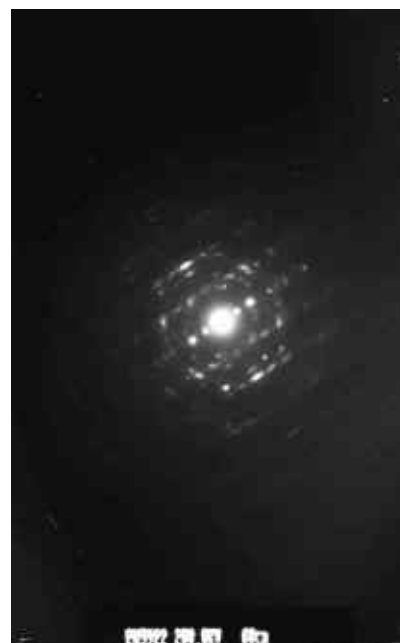
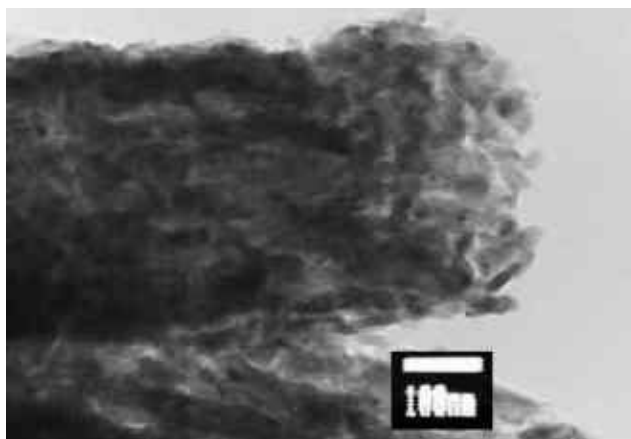


Модель логнормального распределения по
размеру сферических частиц
Средний диаметр ~7 нм



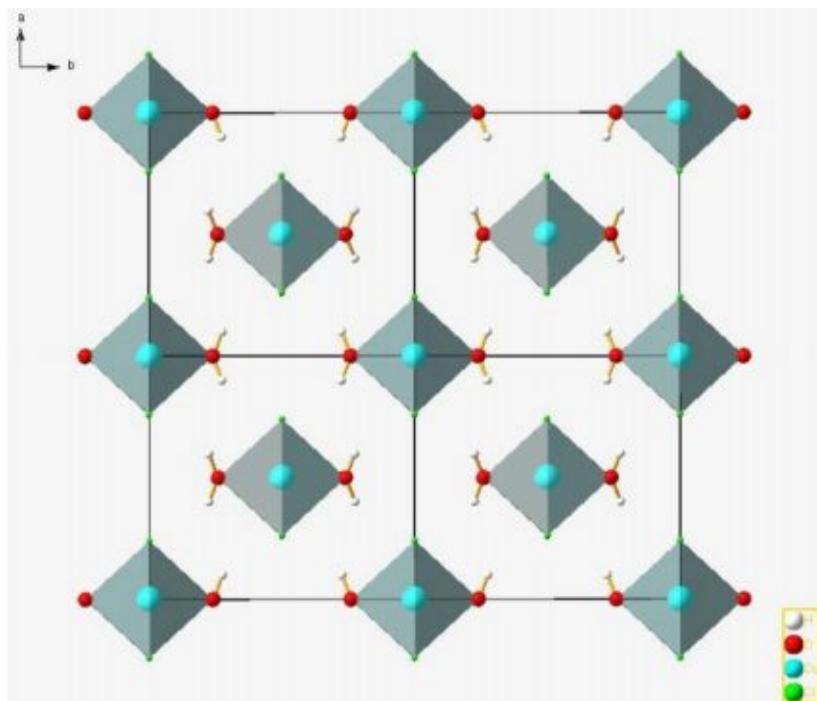
Дифракция на продукте дегидратации $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Электронная дифракция на продукте реакции



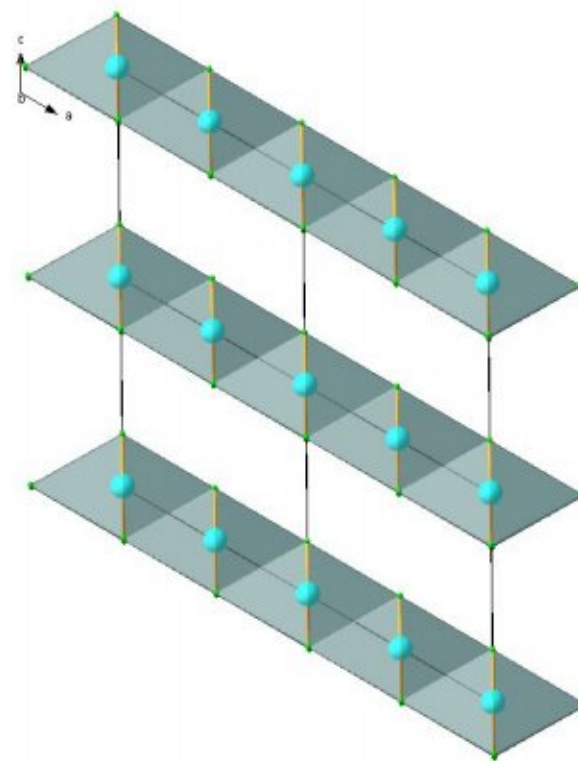
Продукт высоко текстурирован!

Структурная стадия дегидратации $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



Pbmn

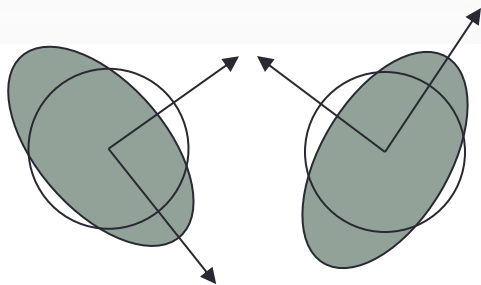
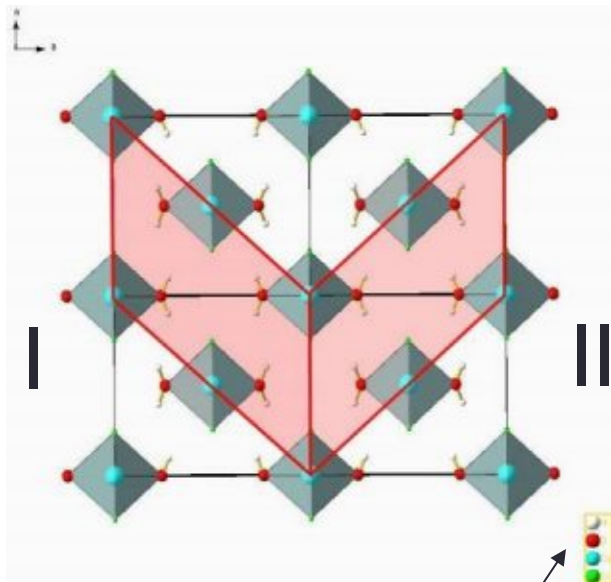
$$dV/V = -41\%$$



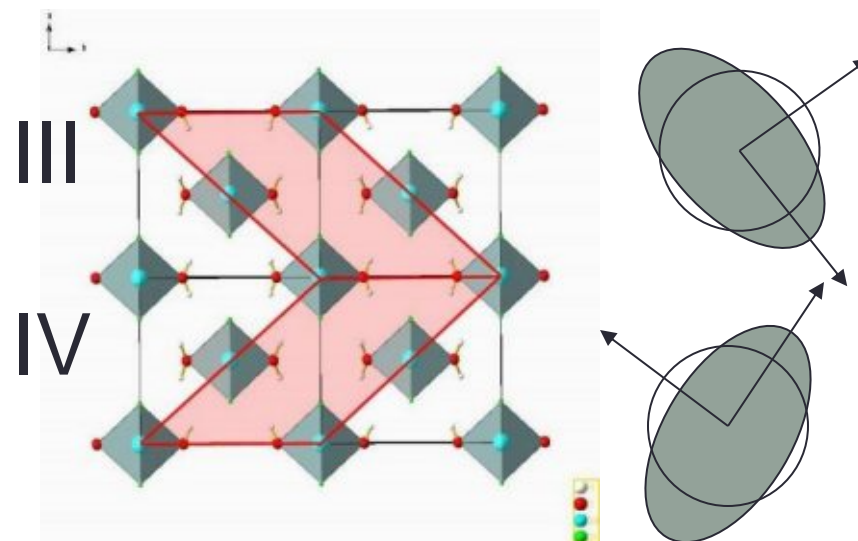
C2/m



Структурная стадия дегидратации $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



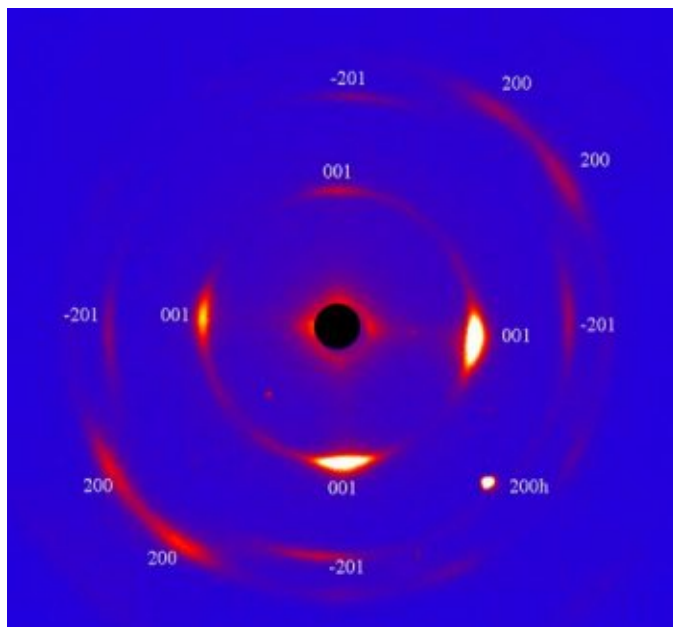
$$e_0 := \begin{pmatrix} 0.374 & 0 & 0 \\ 0 & 0.119 & 0 \\ 0 & 0 & -0.062 \end{pmatrix}$$



$$e_0 := \begin{pmatrix} 0.371 & 0 & 0 \\ 0 & 0.119 & 0 \\ 0 & 0 & -0.057 \end{pmatrix}$$

Дифракция на продукте дегидратации $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Монокристалльный дифрактометр



Все рефлексы соответствуют предсказанным вариантам ориентационных соответствий.

Преобладают ориентации I и II

Угол между направлениями двойников 84 градуса – двойники не граничат друг с другом, т.е. пространственно разнесены (иначе угол был бы 64 градуса)

Размер ОКР по уширению рефлексов ~7 нм

Механическая модель фронта

Продукт реакции имеет слоистую структуру, близкую к гексагональному CdCl_2 .

Механические свойства можно приблизительно описать трансверсально-изотропной моделью.

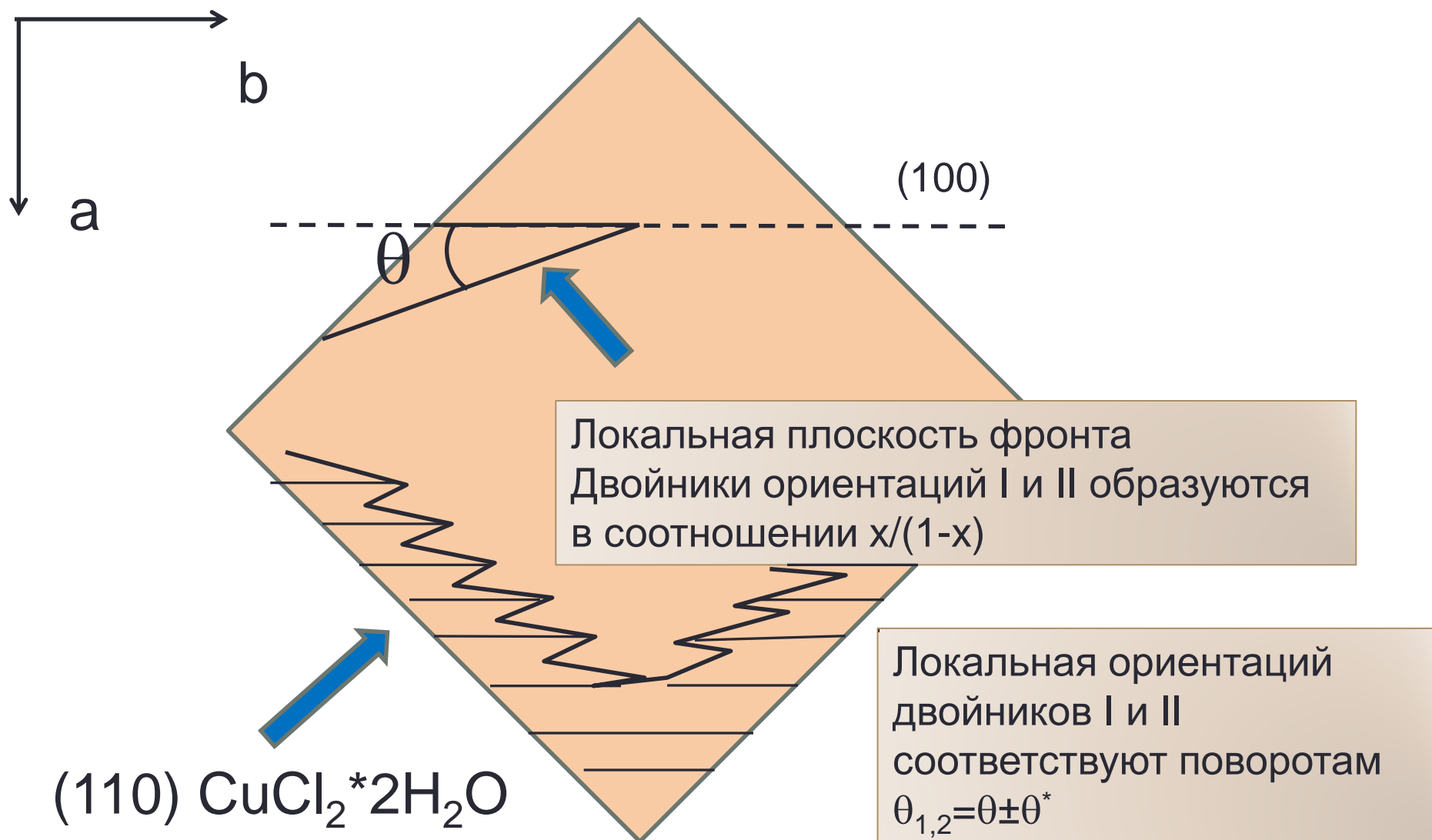
Используем тензор упругости CdCl_2
(условные единицы относительно C_{11}
~40GPa)

$$S = \begin{pmatrix} 1.455 & -0.545 & -0.909 & 0 & 0 & 0 \\ -0.545 & 1.455 & -0.909 & 0 & 0 & 0 \\ -0.909 & -0.909 & 6.818 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 10 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 10 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 4 \end{pmatrix}$$

$$C = \begin{pmatrix} 1 & 0.5 & 0.2 & 0 & 0 & 0 \\ 0.5 & 1 & 0.2 & 0 & 0 & 0 \\ 0.2 & 0.2 & 0.2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0.1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0.1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0.25 \end{pmatrix}$$

Обратный ему тензор податливости

Механическая модель фронта



Механическая модель фронта

Эффективный тензор упругости материала из двойников двух ориентаций, взятых в некоем соотношении (усреднение по Хиллу), приведенный к локальной ориентации фронта

$$C_{\text{eff}}(x, \theta) = \frac{1}{2} \left(xC(\theta_1) + (1-x)C(\theta_2) \right) + \frac{1}{2} \left(xS(\theta_1) + (1-x)S(\theta_2) \right)^{-1}$$

$$C_{ijkl}(\theta) = R_{ip} R_{jq} R_{kr} R_{ls} C_{pqrs}(0)$$

R – операция поворота, θ – углы поворота двойников относительно фронта реакции, x – доля двойников I

Механическая модель фронта

Усредненный тензор деформации,
вызываемой превращением

$$\varepsilon(x, \theta) = \frac{1}{2} \left(x R(\theta_1) e_0 R(-\theta_1) + (1-x) R(\theta_2) e_0 R(-\theta_2) \right)$$

Средние напряжения в реакционной зоне

$$\sigma(x, \theta) = C_{eff}(x, \theta) \left(\varepsilon(x, \theta) + \varepsilon_{relax} \right)$$

Неизвестная деформация ε_{relax} , определяется из граничных условий на свободной поверхности фронта

$$\sigma_{ij} n_j = 0$$

Механическая модель фронта

Соотношение между количеством двойников определяется по условию минимума упругой энергии

$$W_{opt}(\theta) = \min_x (W(x, \theta))$$

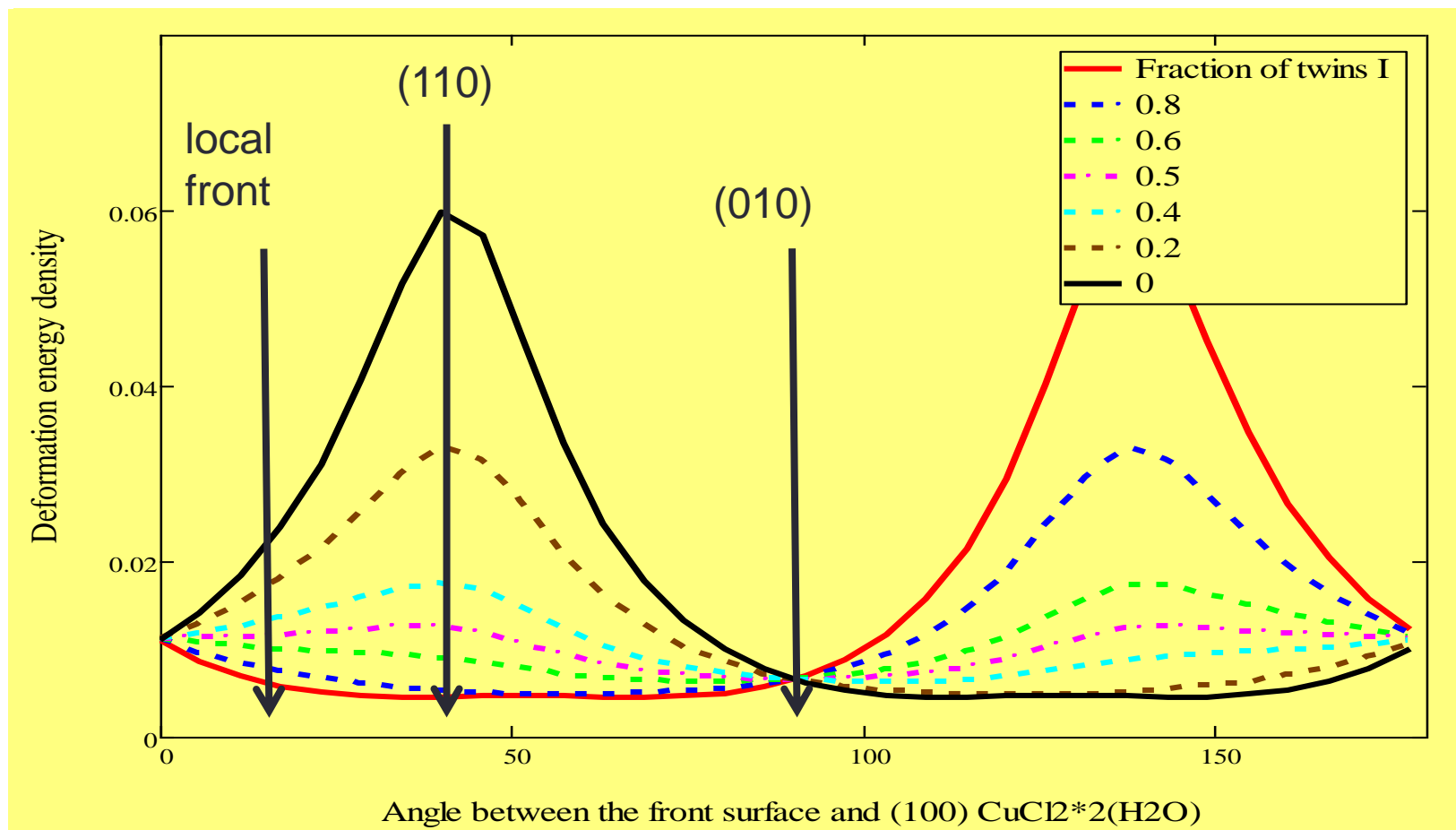
$$W(x, \theta) = \frac{1}{2} \sum \sigma_{ij}(x, \theta) \varepsilon_{ij}(x, \theta)$$

Характерный масштаб разрушения и скорость фронта определяются соотношениями

$$h(\theta) \sim \gamma / W_{opt}(\theta)$$

$$V(\theta) \sim D / h(\theta) \sim DW_{opt}(\theta) / \gamma$$

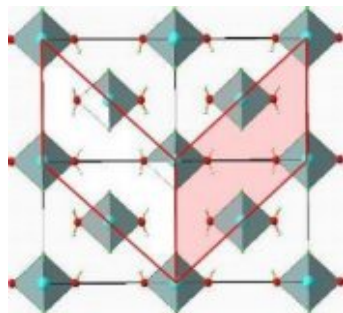
Механическая модель фронта



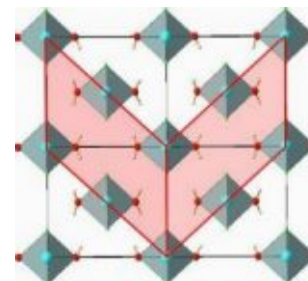
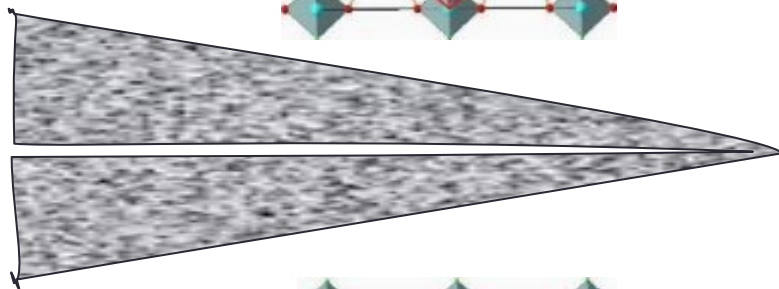
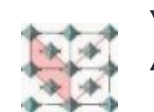
Энергетически выгодно если двойники различной ориентации располагаются преимущественно по разные стороны от магистральной трещины. Составы вплоть до 20/80 возможно благодаря незначительному повышению энергии.

Механическая модель фронта

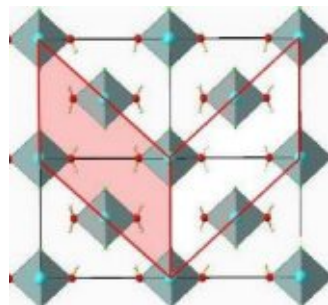
Преимущественная ориентация двойников по разные стороны клина



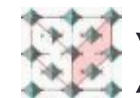
Слева – двойники II
(+немного двойников I



I & II перед
вершиной



Справа – двойники I
(+ немного двойников II



Механическая модель фронта

Конечное распределение двойников по продукту

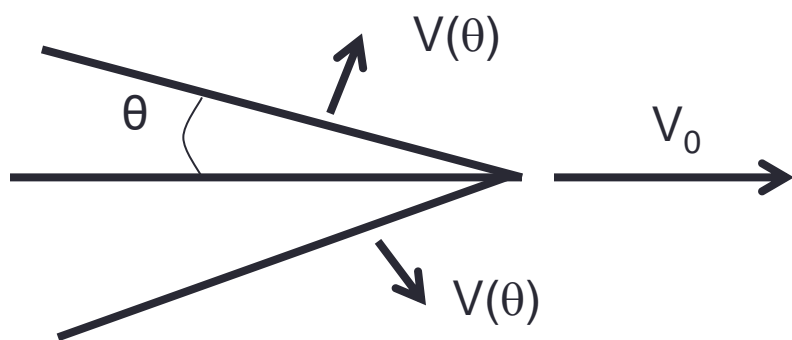


Механическая модель фронта

Скорость движения вершины магистральной трещины определяется плотностью энергии деформаций W_0 в области ее вершины

$$V_0 \sim \frac{DW_0}{\gamma}$$

Скорости движения наклонных участков фронта и скорость магистральной трещины должны быть кинематически согласованны



$$V(\theta) / \sin(\theta) = V_0$$

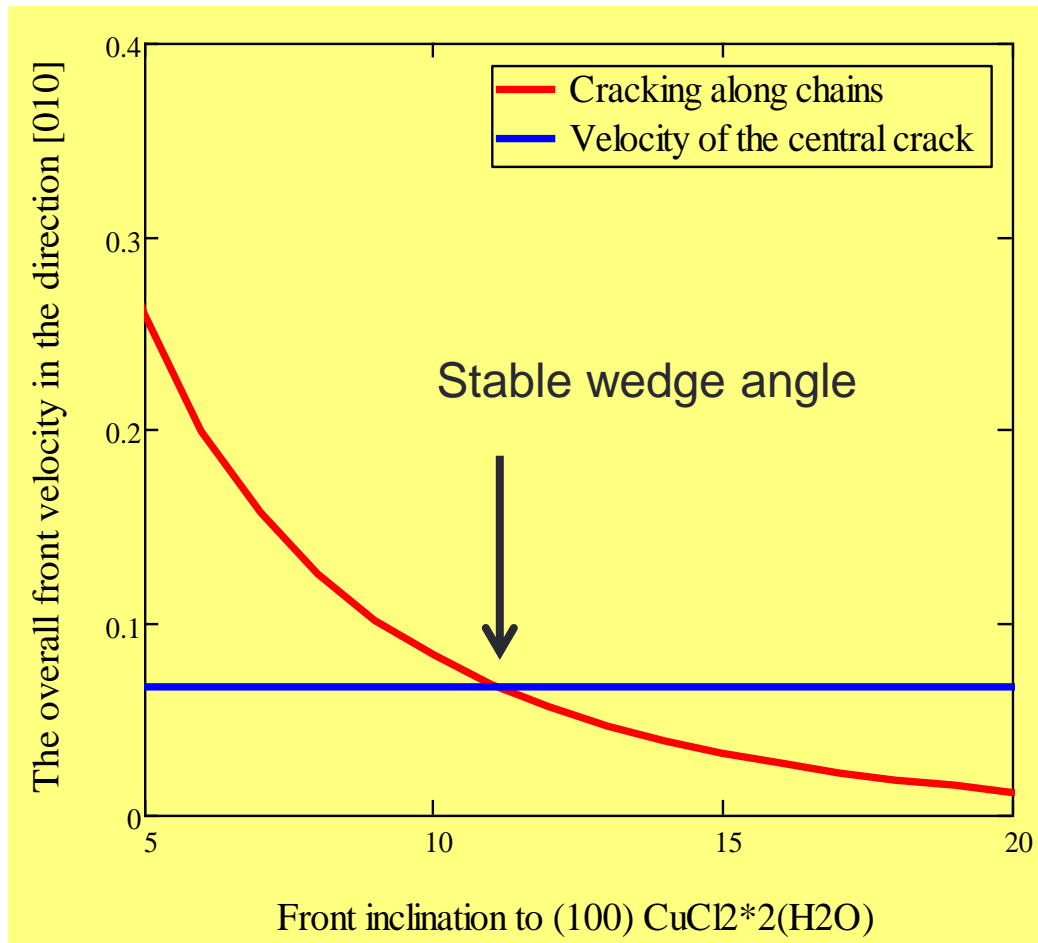
Механическая модель фронта

В вершине магистральной трещины соотношение между двойниками 1:1. Свободной поверхности нет, то есть $\varepsilon_{\text{relax}}=0$.

Энергия деформаций достигает максимума

$$W_0 = \frac{1}{2} \sigma_{ij} \left(x = 0.5, \theta = \frac{\pi}{2} \right) \varepsilon_{ij} \left(x = 0.5, \theta = \frac{\pi}{2} \right)$$

Механическая модель фронта

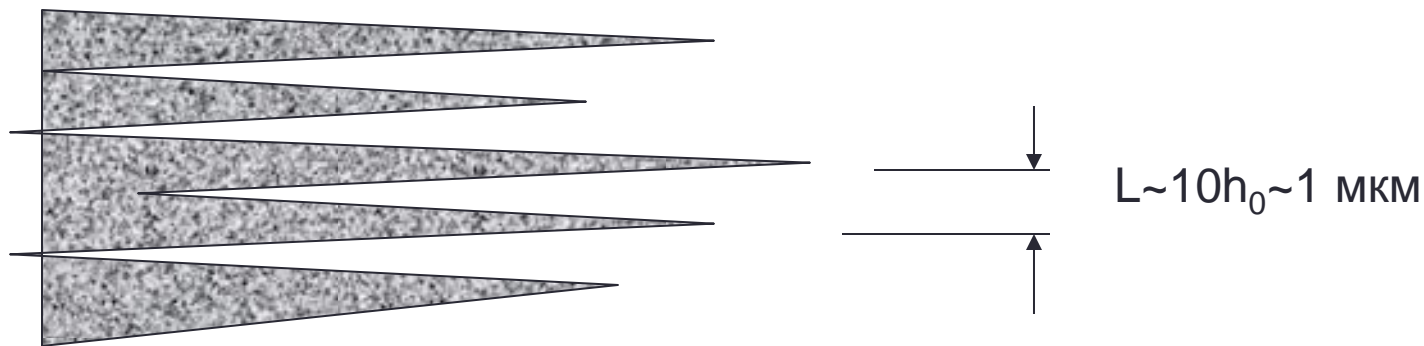


Выбранные соотношения между модулями упругости соответствуют стабильному углу клина ~ 20 градусов и ускорению фронта после перестройки его морфологии в ~ 10 раз.

Механическая модель фронта

Среднее расстояние между магистральными трещинами L связано с зависимостью их скорости от L .

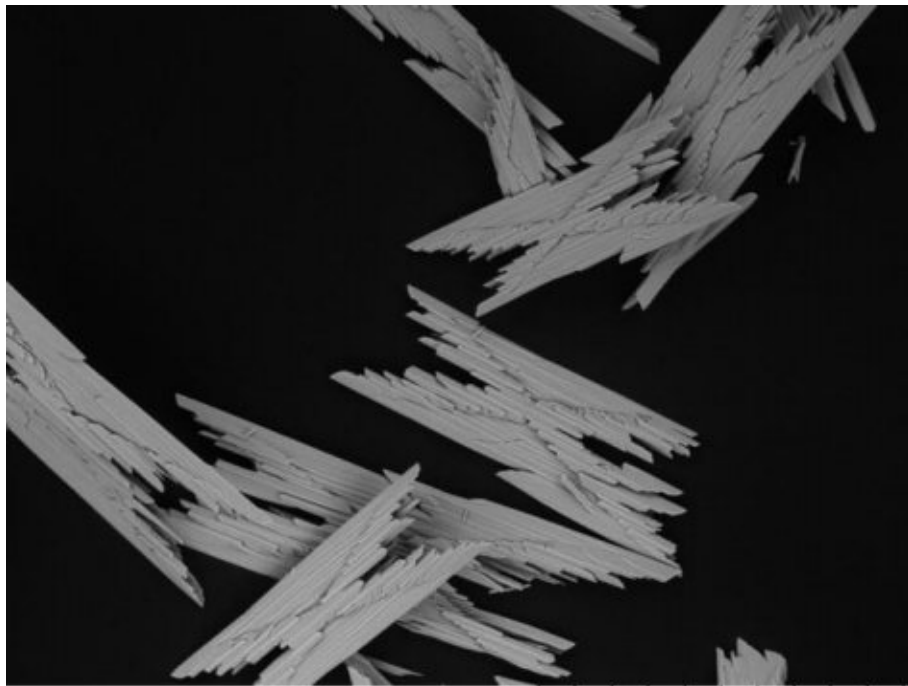
Скорость магистральных трещин асимптотически приближается к максимуму V_0 при $L \sim 10x$ (внутренний масштаб разрушения).
Следовательно $L \sim 10 \times 100 \text{ nm} = 1 \text{ мкм}$



На расстоянии порядка L трещины практически перестают значительно опережать друг друга (или отставать)

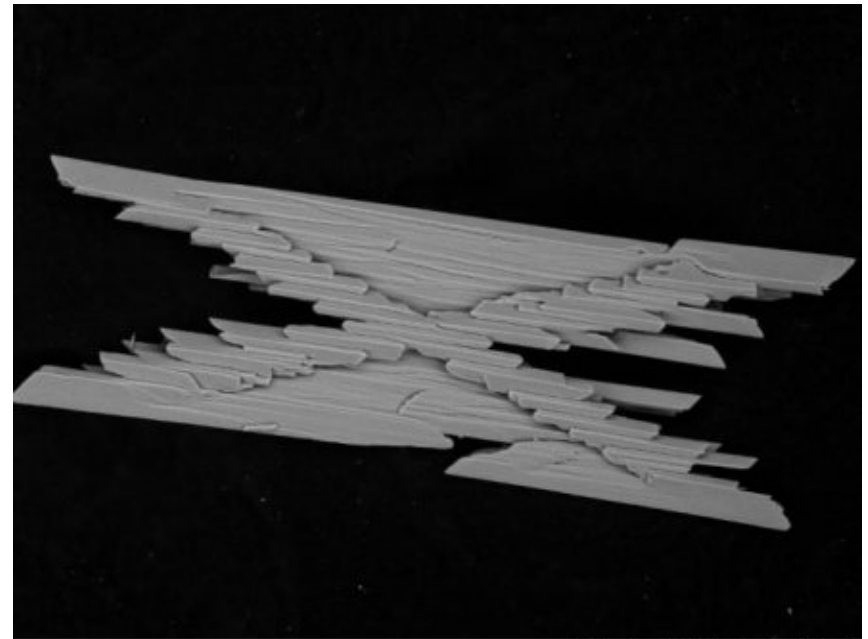
При термическом разложении твердый продукт образуется, в виде так называемой псевдоморфозы – пористого компактного образования, сохраняющего геометрические размеры и форму частицы исходного реагента. Псевдоморфоза содержит внутри себя долю пустоты равную изменению молярных объемов $\Delta V/V$ между исходным реагентом и конечным продуктом .

Исходные кристаллы SnC_2O_4



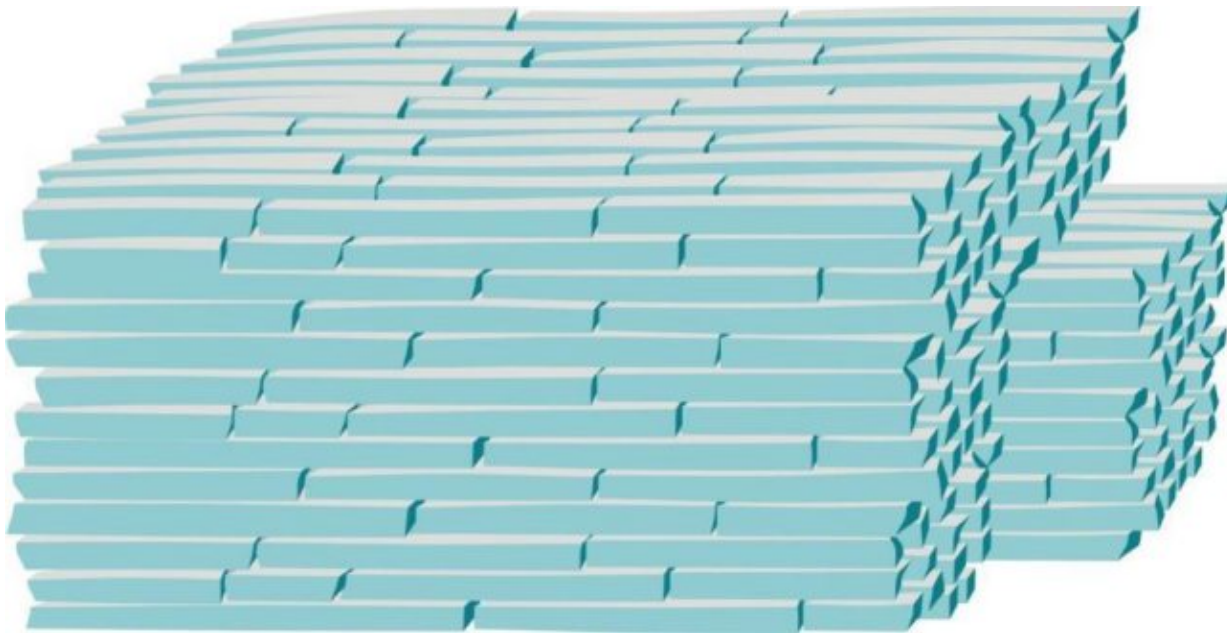
TM-1000_0242 2008.12.27 L D2.4 x250 300 um

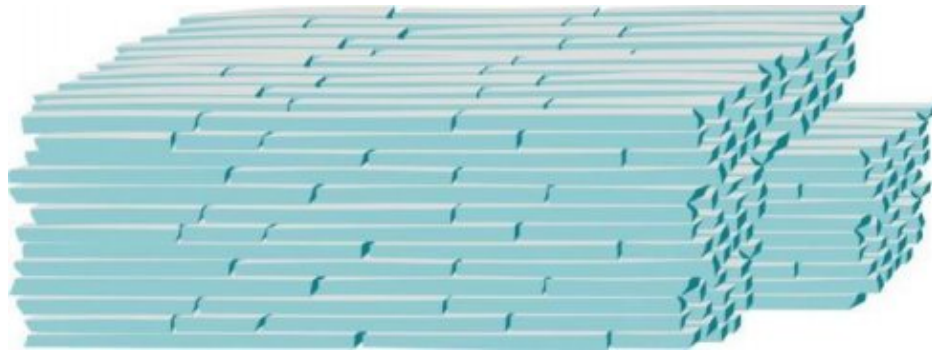
SnO_2 - продукт термического разложения SnC_2O_4 ($\Delta V/V \sim 60\%$)



TM-1000_0439 2009.01.29 L D3.0 x600 100 um

Частицы продукта для топотаксиальной твердофазной реакции были когерентно связаны с матрицей и после откола они сохраняют исходную ориентацию, а перешейки связывают выделения между собой в единое целое, придавая конечному продукту механические свойства.

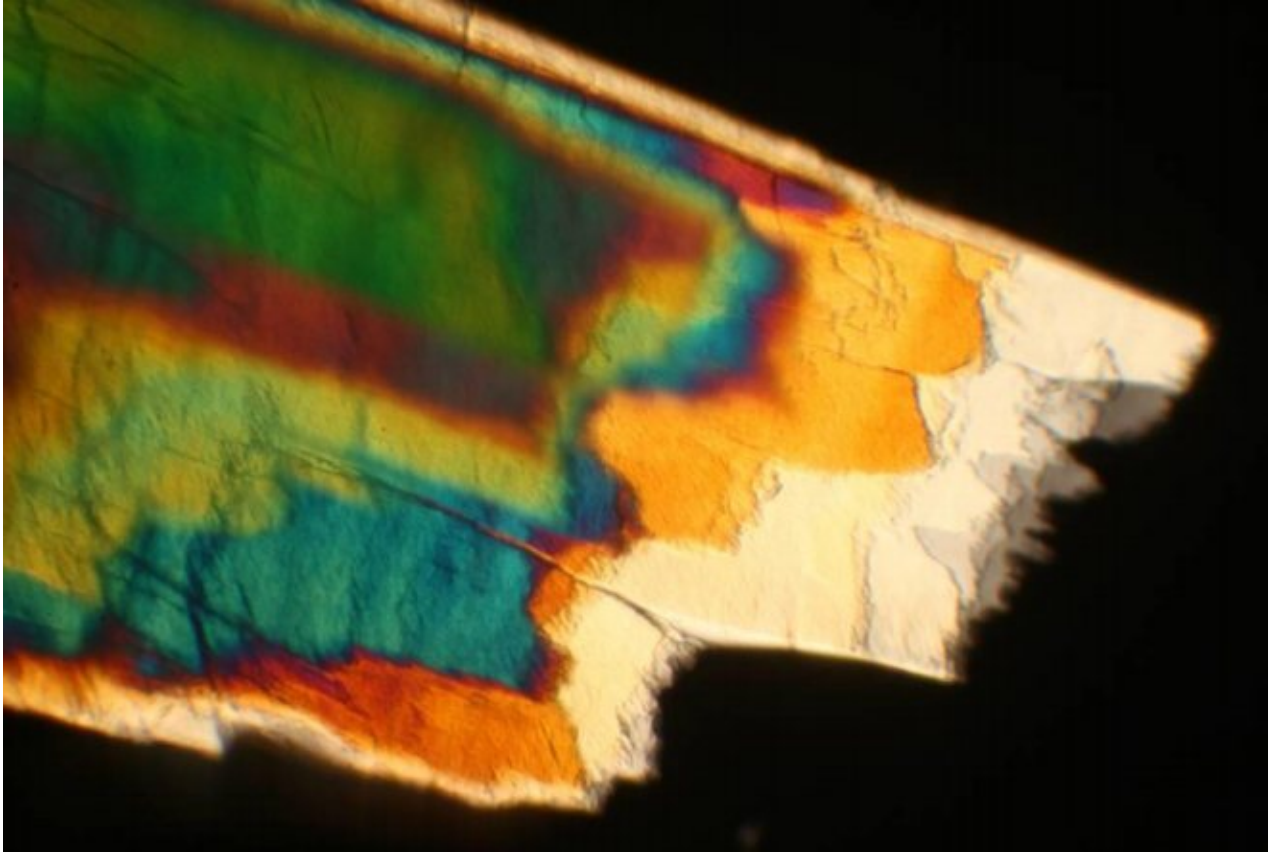




Псевдоморфоза должна состоять из ориентированных частиц близкого размера и формы, соединенных перешейками и представлять собой структурно организованную среду.

Следует ожидать существования ближнего порядка укладки частиц. Очень вероятно наличие, как в жидких кристаллах, дальнего ориентационного порядка в расположении частиц твердого продукта.

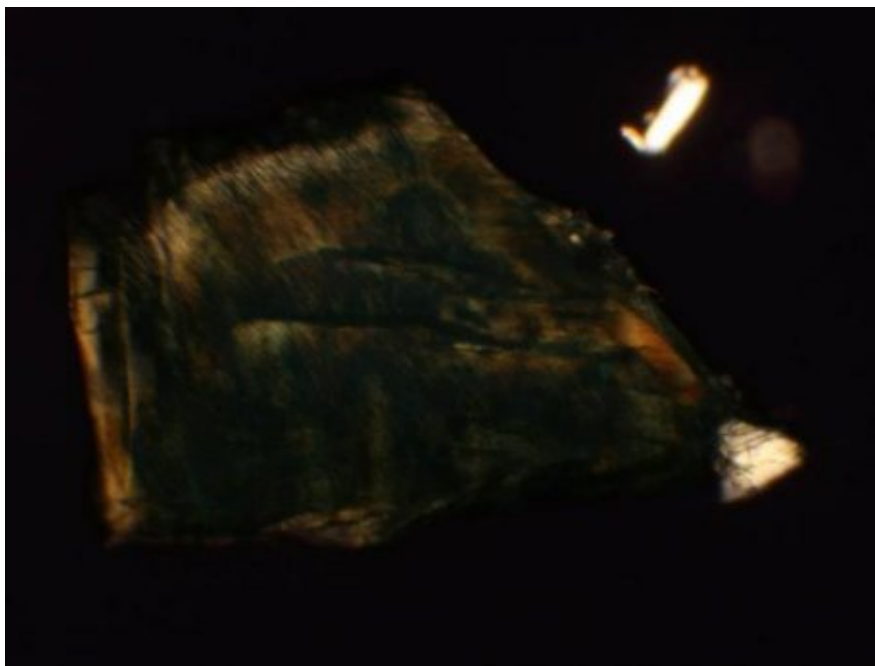
Какое свойство жидких кристаллов самое удивительное?
Наличие оптической анизотропии.



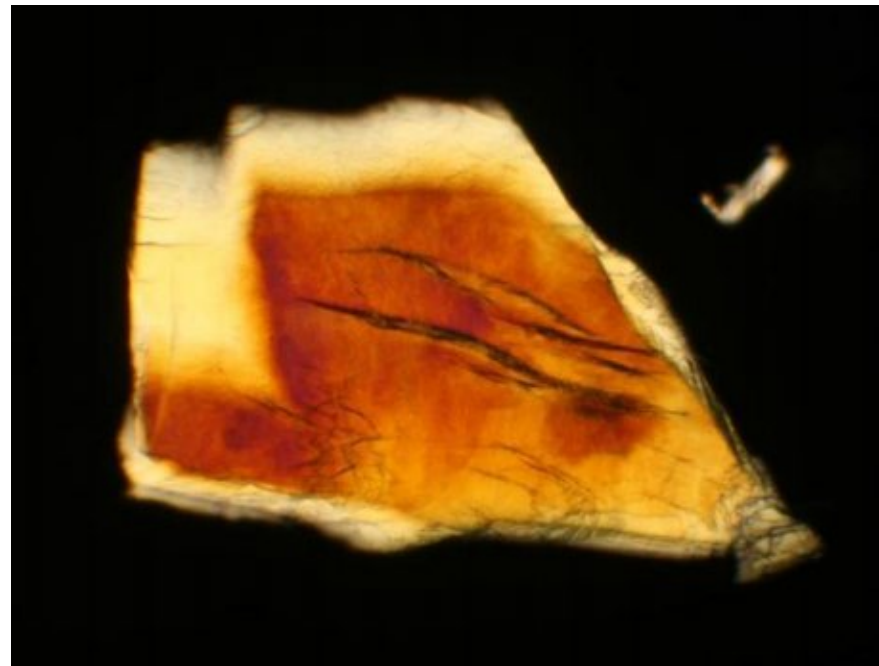
Псевдоморфоза, полученная дегидратацией монокристалла $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в поляризованном свете. Удельная поверхность псевдоморфозы $79\text{м}^2/\text{г}$. Объемная усадка при реакции $\Delta V/V = 46\%$.



Псевдоморфоза $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в
положении погасания
(поляризованный свет)



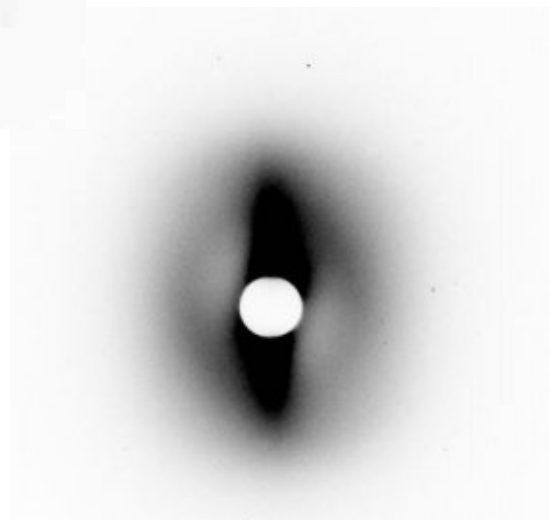
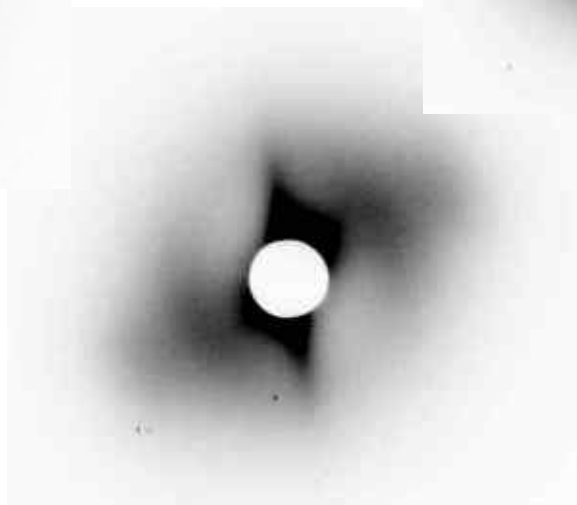
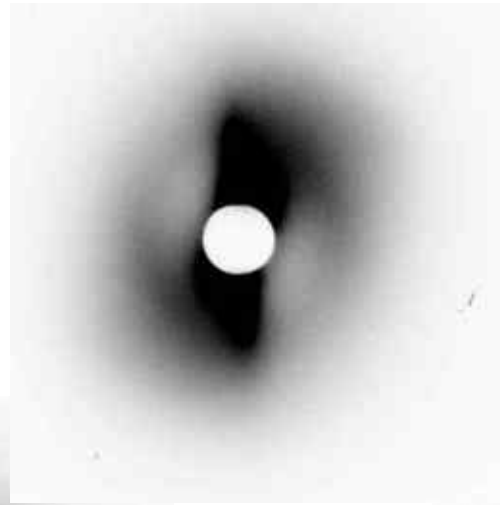
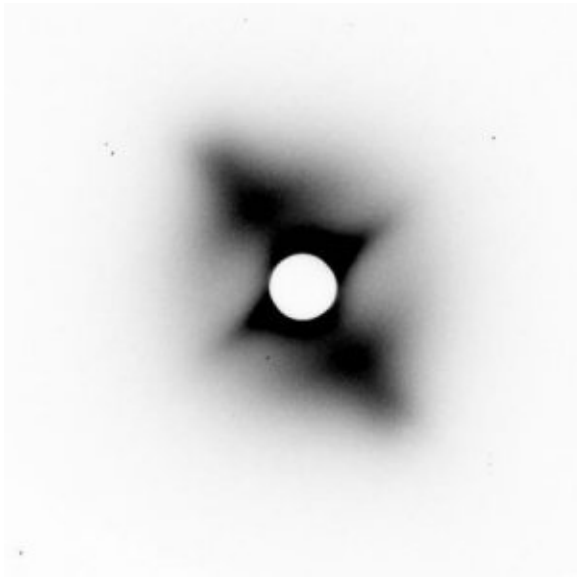
Псевдоморфоза $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
выведена из положения
погасания (поляризованный
свет)



Псевдоморфоза как суперпаракристалл



Малоугловое рассеяние X-ray от псевдоморфозы, полученной дегидратацией монокристалла $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, обладает угловой анизотропией и подтверждает наличие частиц пластинчатой формы толщиной ~ 8 нм и длиной ~ 100 нм, указывает на их взаимно упорядоченное расположение в псевдоморфозе.



Morfoza

Параметры частиц и структуры

a0	200	delta a	0.5	theta	110	alpha = 101.3°	N_a	10
b0	100	delta b	0.5	phi	45	beta = 104.00°	N_b	10
c0	80	delta c	0.5	gamma	100		N_c	10

b_aa 0.08 b_ab 0.14 b_ac 0.2 Свобода смещений 1
 b_ba 0.08 b_bb 0.14 b_bc 0.2
 b_ca 0.08 b_cb 0.14 b_cc 0.2

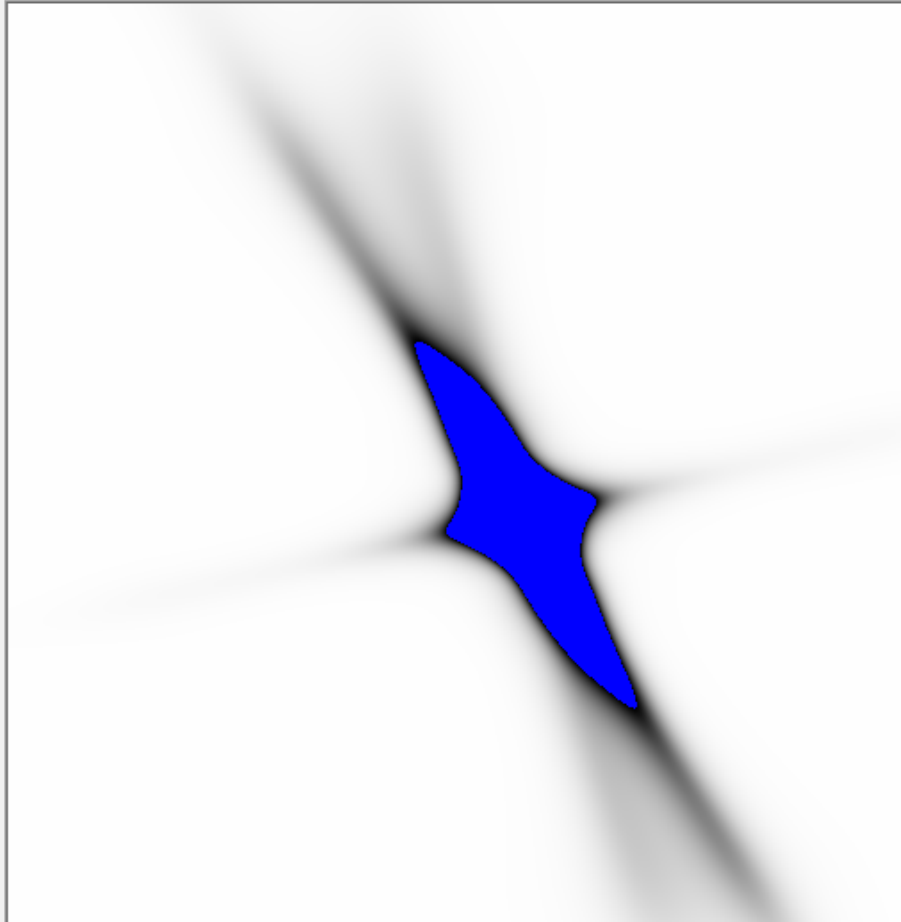
Зависимое разбиение Независимое разбиение Степень усреднения структуры
 channels 500 Powder

Ориентация частиц в псевдоморфозе

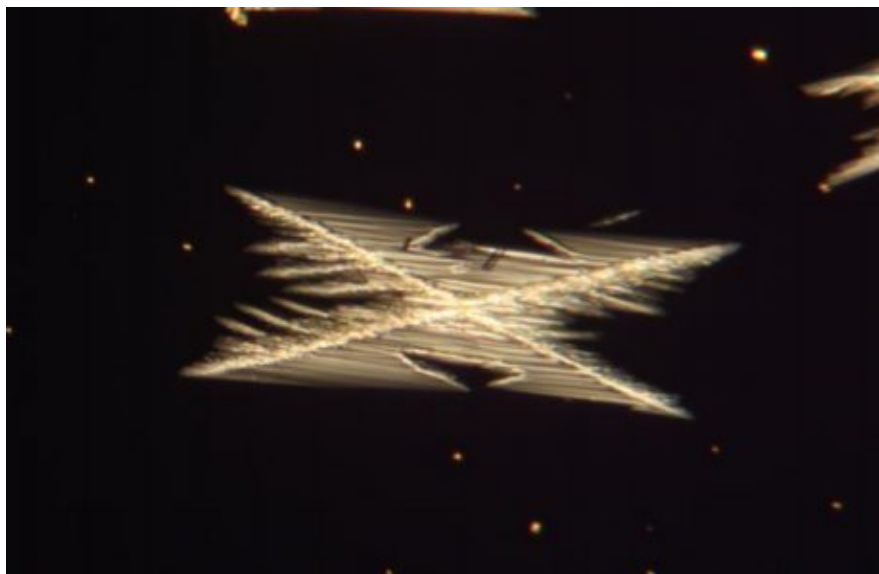
x rot	75
y rot	74
z rot	16

Параметры представления

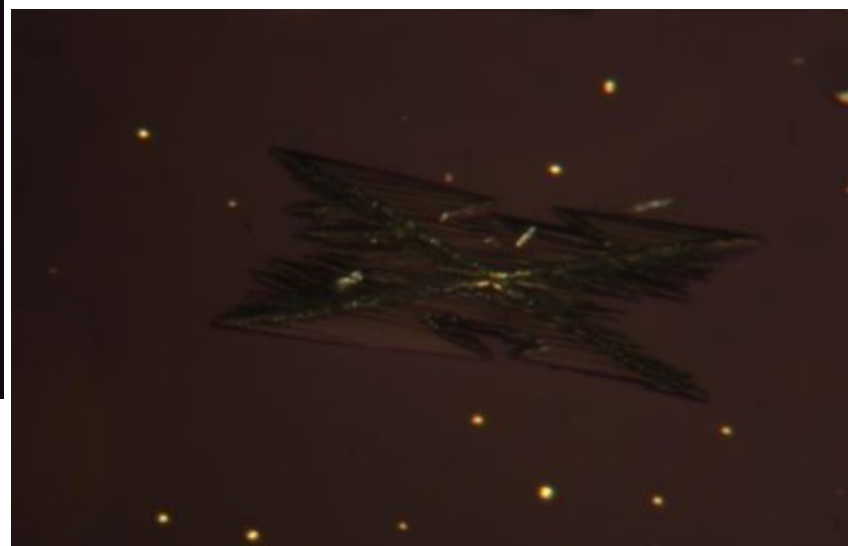
Усиление: x0.19 Масштаб: x3.981 2theta = 0.884



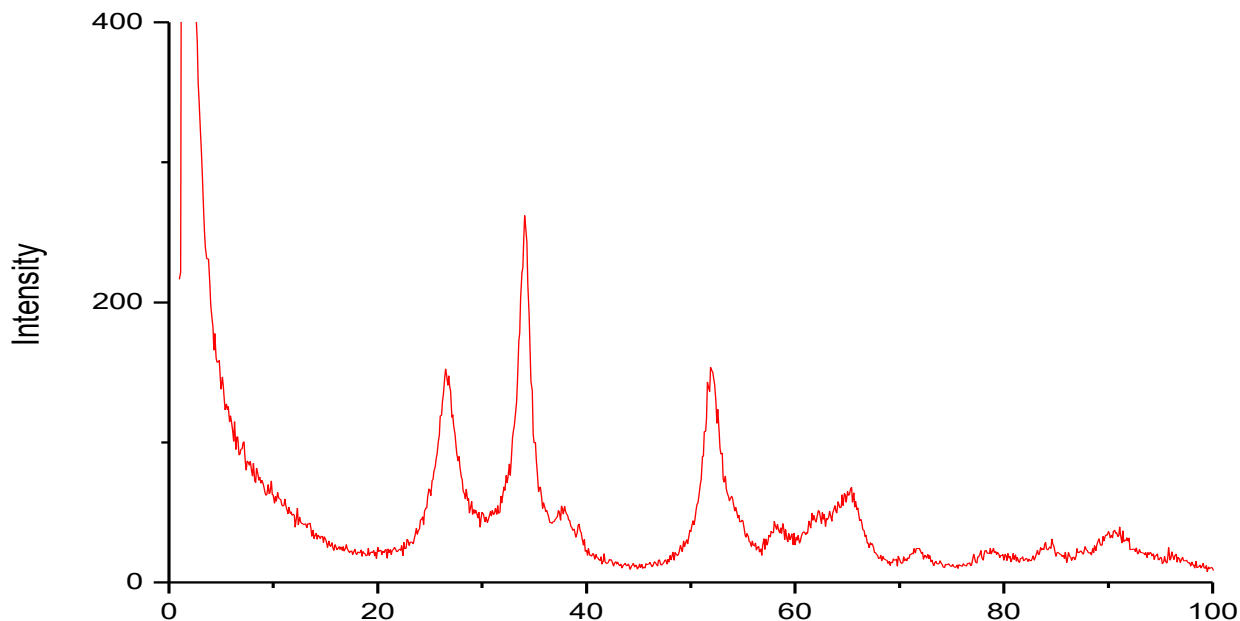
Windows taskbar: Release, Meta Numeric..., MP-фронты..., Программы ..., Morfoza, EN, 17:42



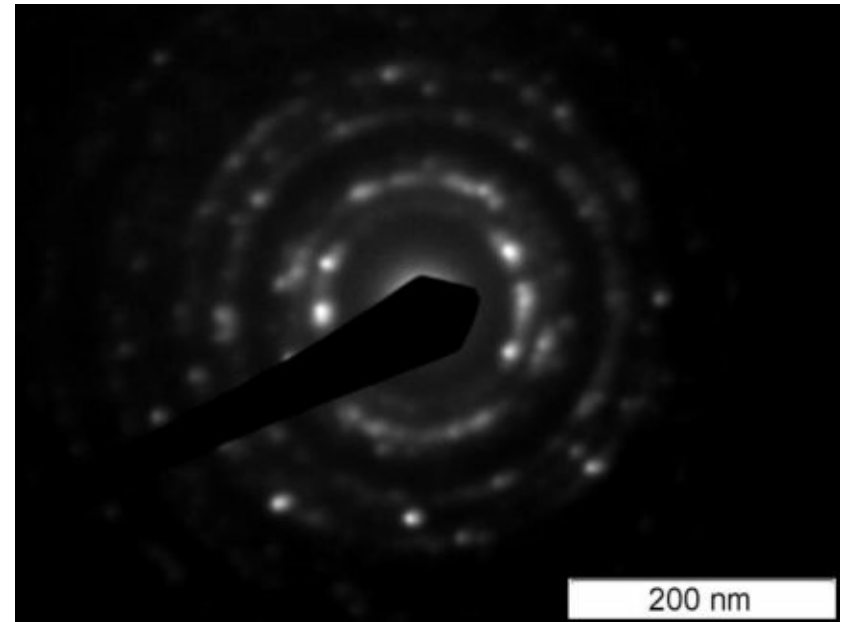
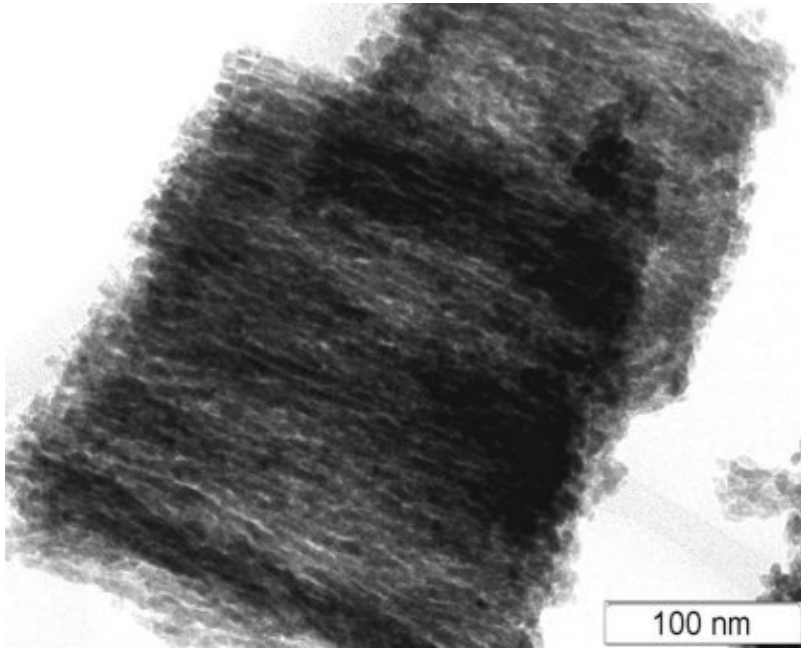
Псевдоморфоза выведена из положения погасания (поляризованный свет)



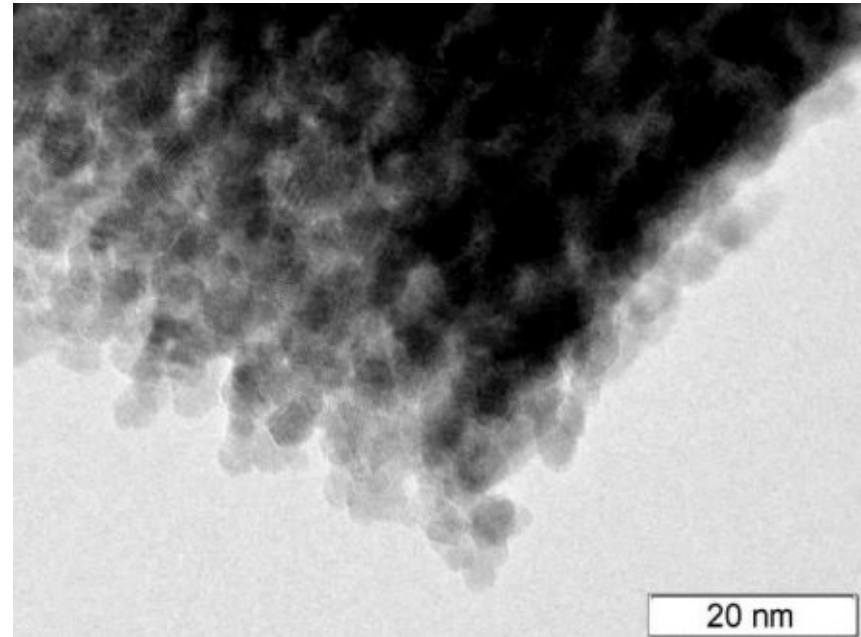
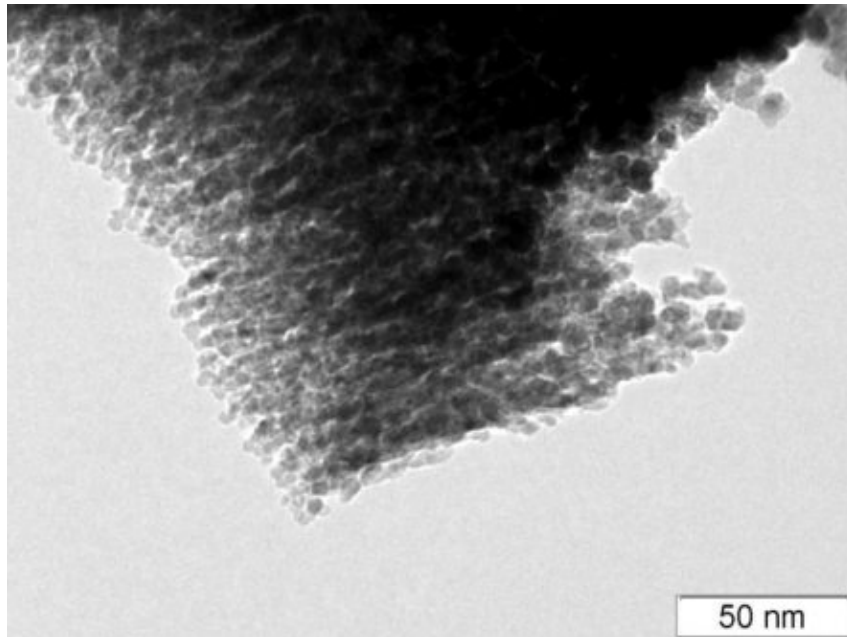
Псевдоморфоза в положении погасания (поляризованный свет)



- дифракция X-ray соответствует нанокристаллическому SnO₂ с размером областей когерентного рассеяния около 4 нм

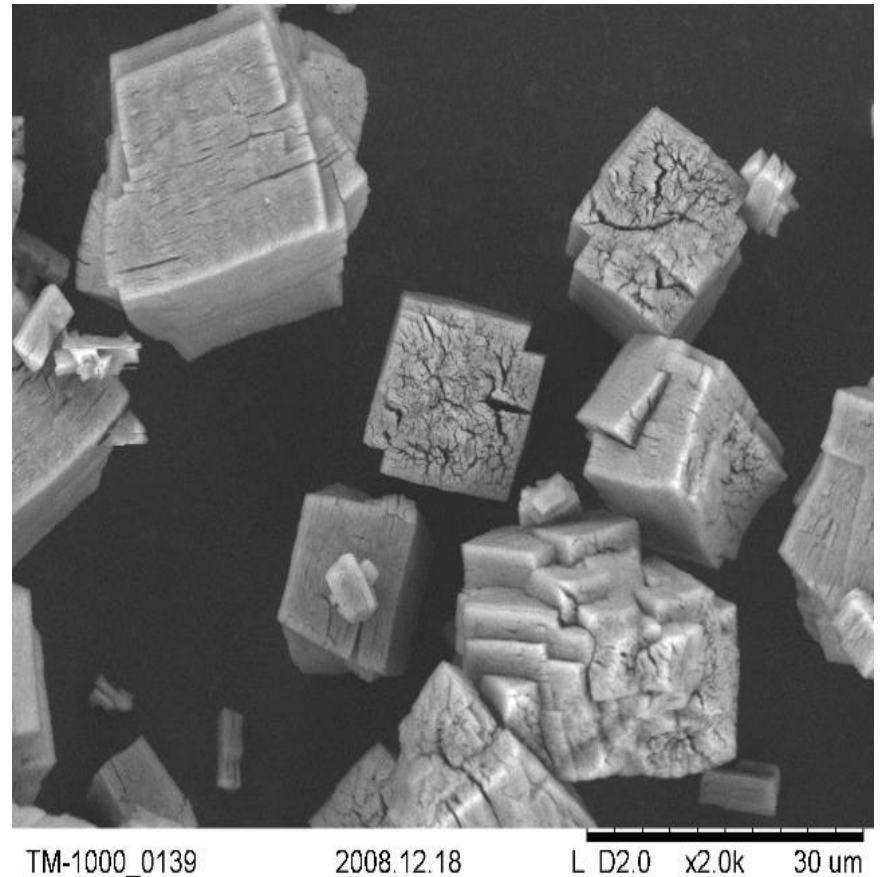


по данным ПЭМ, нанокристаллы SnO_2 образуют упорядоченные ленты с поперечными размерами 3-4 нм;



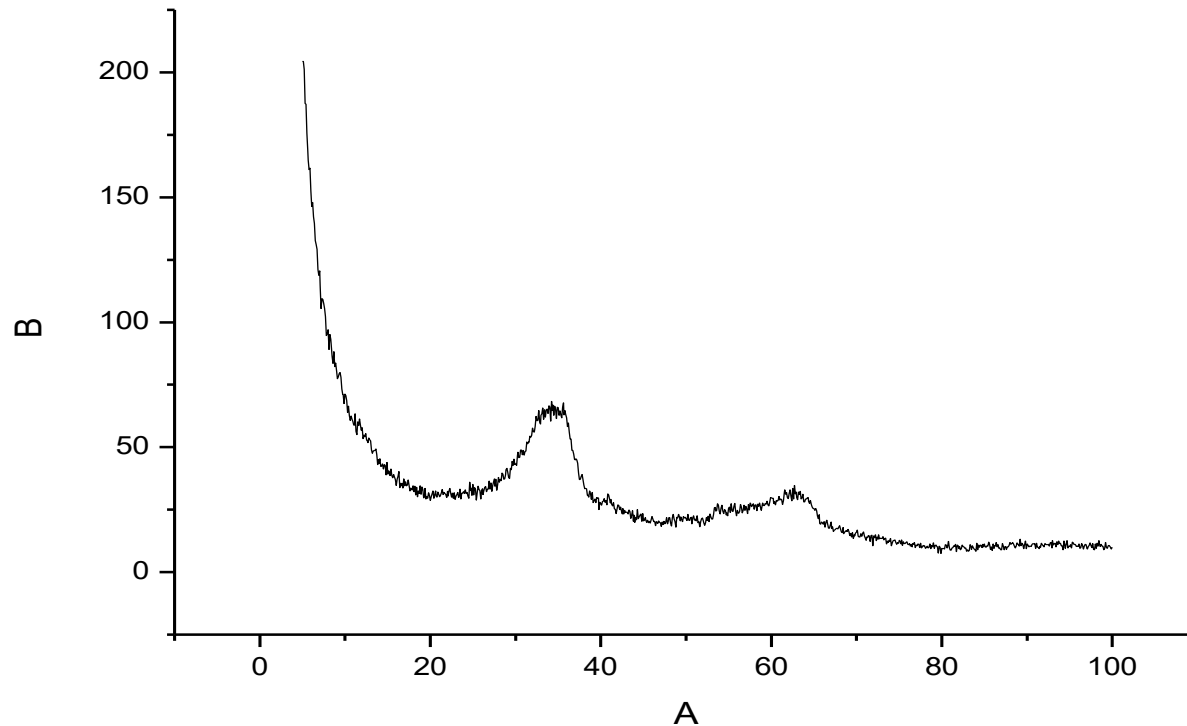


- При окислительном термолизе оксалата железа образуется псевдоморфоза, обладающая оптической анизотропией;
- удельная поверхность по методу БЭТ – 300 - 400 м²/г, теоретическая пористость $\Delta V/V \sim 80\%$;





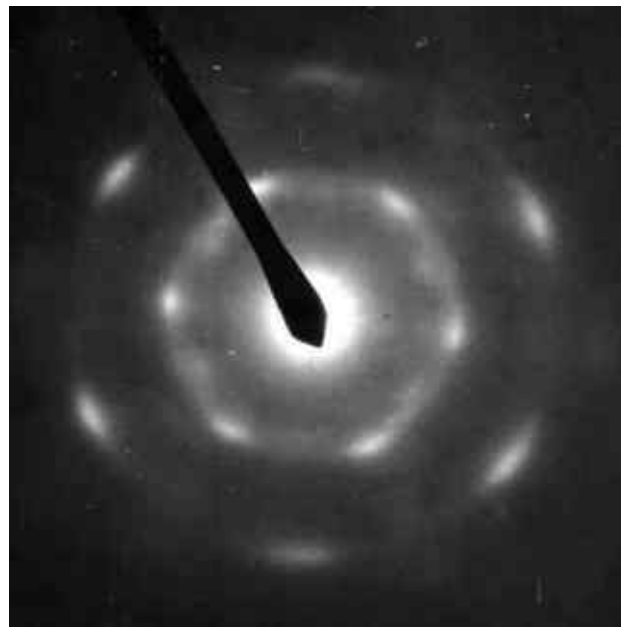
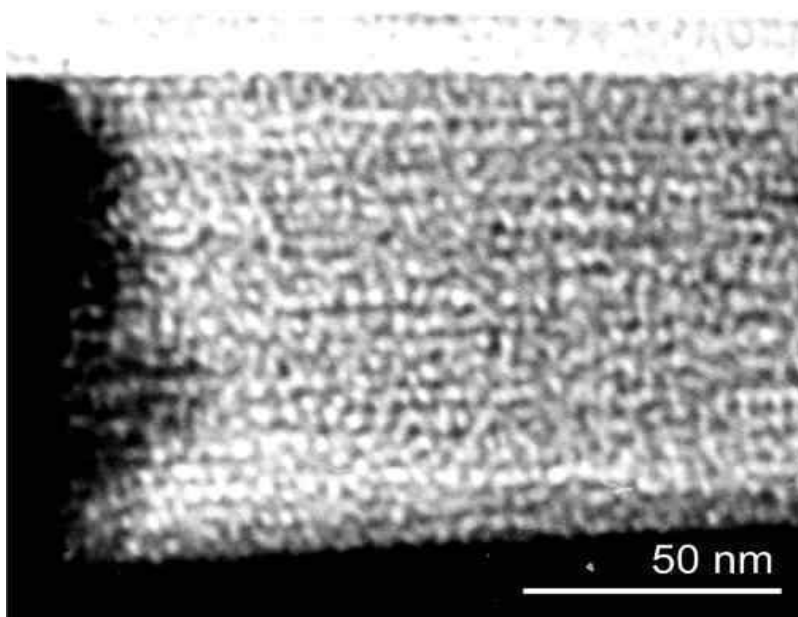
— B



- дифракция X-ray соответствует $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с очень широкими рефлексами



- по данным просвечивающей электронной микроскопии, нанокристаллы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ образуют упорядоченные ленты с поперечными размерами 2-3 нм;
- высокая упорядоченность частиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в псевдоморфозе продукта разложения подтверждается наличием монокристаллической картины микродифракции электронов;



Методы изучения механо-реакционных фронтов

1. Изучение распространения фронта (кинетика превращения). Гравиметрия, микроскопия. Изучение геометрии и скорости фронта.
2. Определение пористости и удельной площади поверхности псевдоморфозы.
3. Определение фазового состава и дефектности кристаллической структуры продукта превращения (порошковая дифракция, химический анализ).
4. Изучение малоуглового рассеяния. Моделирование строения псевдоморфозы (модель суперпаракристалла).
5. Установление ориентационных соответствий (монокристалльные дифракционные методы, полюсные фигуры)
6. Расчет тензора деформации, вызываемой превращением.
7. Построение математической модели механо-реакционного фронта, учитывающей всевозможные эффекты анизотропии.