

15 a

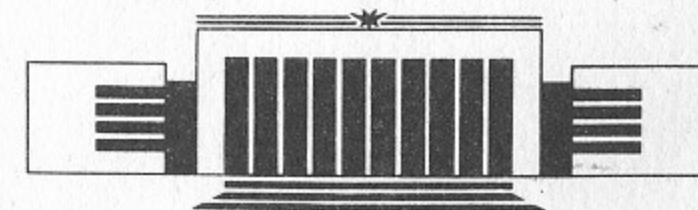


ИНСТИТУТ ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ СО АН СССР

Ю.А. Гапонов, Н.З. Ляхов,
Б.П. Толочко, М.А. Шеромов

**МЕХАНИЗМЫ РЕОРГАНИЗАЦИИ СТРУКТУРЫ
ПРИ ДЕГИДРАТАЦИИ
НЕКОТОРЫХ КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ**

ПРЕПРИНТ 90-23



НОВОСИБИРСК

Механизмы реорганизации структуры
при дегидратации
некоторых кристаллогидратов

Ю.А. Гапонов, Н.З. Ляхов,
Б.П. Толочко, М.А. Шеромов

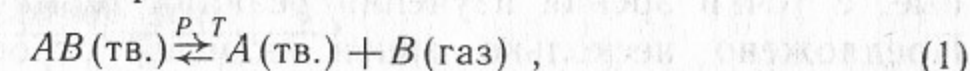
Институт ядерной физики
630090, Новосибирск 90, СССР

АННОТАЦИЯ

С помощью методов дифрактометрии синхротронного излучения (СИ) получены экспериментальные результаты по структуре и морфологии реакционной границы раздела (реакционной зоны) при дегидратации некоторых кристаллогидратов. Структурная реорганизация в зоне и механизм дегидратации в значительной степени зависят как от структуры исходного вещества, так и от условий и режима проведения дегидратации.

ВВЕДЕНИЕ

Реакции термического разложения типа



в частности дегидратация кристаллогидратов, протекают, как правило, топохимически, т. е. через образование реакционной границы раздела (реакционной зоны). Реакционная зона отделяет исходный реагент от конечного продукта и продвигается в ходе реакции вглубь реагента. В реакционной зоне происходит химическая стадия процесса: в этой области разрушаются химические связи атомов или молекул исходного реагента. Удаление молекул газообразного продукта приводит к образованию конечного твердого продукта.

Одним из основных методов изучения реакций такого типа является весовой метод: получение зависимости изменения массы продукта или реагента в ходе реакции. Степень корректности интерпретации получаемых экспериментальных результатов зависит не только от того, насколько правильно учитывается влияние условий проведения реакции на процесс, но и, в большей степени, от того, насколько правильно выбрана физико-химическая модель реакции. Выбор же последней во многом зависит от строения, структуры вещества в реакционной зоне. Существует ряд моделей, описывающих строение реакционной зоны [1]. Однако, все они не имеют прямого экспериментального подтверждения. Их правомерность и обоснованность лишь косвенно подтверждают некоторые

экспериментальные результаты, полученные при изучении процессов термического разложения. Поэтому разработка прямых методов изучения реакционной зоны особенно актуальна в тех случаях, когда экспериментальные результаты не вписываются в рамки ни одной из известных моделей. Кроме того, знание структуры зоны может служить критерием при выборе модели.

Специфика топохимических реакций накладывает определенные условия и ограничения на методы исследования реакционной зоны. С учетом этого обстоятельства были разработаны методы изучения реакционной зоны с использованием дифрактометрии синхротронного излучения (СИ).

В настоящей работе представлены экспериментальные результаты по исследованию структуры реакционной зоны при дегидратации некоторых кристаллогидратов. Кристаллогидраты представляют собой объекты исследования, с одной стороны, удобные и хорошо изученные другими методиками, с другой стороны, модельные, с точки зрения изучения реакций термического разложения. Предложено несколько типов моделей строения и механизмов реорганизации структуры реакционной зоны.

ВЫБОР РЕНТГЕНОВСКИХ ДИФРАКЦИОННЫХ МЕТОДИК ИССЛЕДОВАНИЯ РЕАКЦИОННОЙ ЗОНЫ

Вследствие того, что химическая стадия реакции топохимических процессов локализована в области реакционной границы раздела, некоторой поверхности $S(t)$ (рис. 1), суммарная скорость реакции таких процессов может быть описана следующим соотношением:

$$\frac{dm}{dt} = v = w(T, P, \rho^*(\bar{R}, t), D^*(\bar{R}, t), \kappa^*(\bar{R}, t), \sigma^*(\bar{R}, t)) \rho_0 S(t), \quad (2)$$

где w — скорость продвижения реакционной границы раздела, ρ_0 — плотность реагента, $S(t)$ — площадь поверхности реакционной границы раздела, являющаяся функцией времени, T, P — температура и давление в реакторе, где протекает реакция, $\rho^*(\bar{R}, t), D^*(\bar{R}, t), \kappa^*(\bar{R}, t), \sigma^*(\bar{R}, t)$ — плотность, коэффициент диффузии, коэффициент теплопроводности и напряжения в реакционной зоне, являющиеся, в свою очередь, функциями координат в реакционной зоне и, в общем случае, времени. Если вид функции $S(t)$, при

определенных условиях проведения реакции, определяется достаточно просто (модели сжимающегося объема, плоский фронт реакционной зоны), то определение вида функции w осложняется тем фактом, что параметры-переменные $\rho^*(\bar{R}, t), D^*(\bar{R}, t), \kappa^*(\bar{R}, t),$

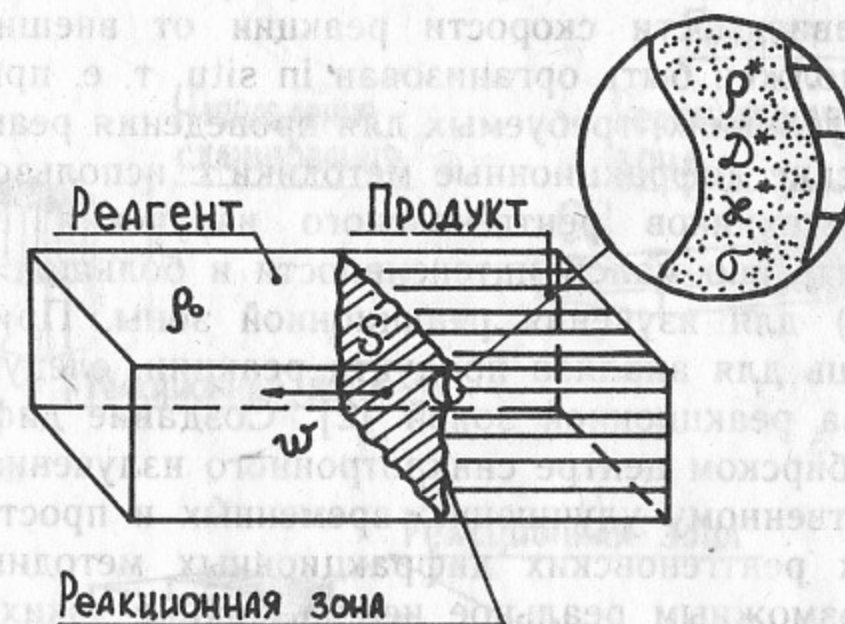


Рис. 1. Геометрическая схема топохимического процесса.

$\sigma^*(\bar{R}, t)$ реально определить очень сложно (ввиду малой протяженности реакционной зоны). Как правило, в моделях, описывающих вид этой функции, в качестве этих параметров выбирают константы, относящиеся либо к реагенту, либо к продукту. Упомянутые параметры представляют собой величины, описывающие макроскопические характеристики вещества. Однако, все они могут быть так или иначе описаны микроскопическими (на атомарном уровне) характеристиками, определяющими структуру и морфологию вещества.

Наиболее корректным методом определения структуры вещества является метод дифрактометрии рентгеновского излучения. Дифракционные рентгеновские методики дают информацию о параметрах элементарной ячейки кристаллической решетки, атомарный состав и координаты атомов ячейки. Существует ряд методик, ориентированных на различные типы исследуемого вещества (порошкообразные, монокристаллические), применяемого излучения (монокроматическое, полихроматическое). Однако, специфика реакционной зоны накладывает на методики определенные условия. Во-первых, для того, чтобы измеряемые характеристики не усреднялись по объему, область исследуемого вещества должна быть существенно меньше размера реакционной зоны, на метод исследования накладывает условие локальности проведения

эксперимента. Во-вторых, для того, чтобы измеряемые характеристики не усреднялись во времени (структура реакционной зоны может меняться во времени в ходе реакции), метод исследования должен иметь достаточное временное разрешение. И, в-третьих, вследствие зависимости скорости реакции от внешних условий, эксперимент должен быть организован *in situ*, т. е. при определенных внешних условиях, требуемых для проведения реакции.

Рентгеновские дифракционные методики с использованием традиционных источников рентгеновского излучения не подходят (ввиду относительно малой интенсивности и большой расходимости излучения) для изучения реакционной зоны. Применение их, возможно лишь для анализа продукта реакции, следующего непосредственно за реакционной зоной [2]. Создание дифракционных станций в Сибирском центре синхротронного излучения (СИ) привело к существенному улучшению временных и пространственных характеристик рентгеновских дифракционных методик [3, 4, 5]. Так, стало возможным реальное использование узких коллимированных монохроматических пучков СИ с размерами поперечного сечения 5×5 мкм. Таким рентгеновским зондом можно просканировать реакционную зону с целью получения профилей структурных характеристик в реакционной зоне (рис. 2,а). Эта методика получила название Метод локальной дифрактометрии СИ [3, 4]. В этом методе реализован принцип локализации объекта исследования со стороны метода исследования. Эту проблему можно решать и по-другому, традиционным путем, непосредственно локализуя (уменьшая размер) объект исследования (рис. 2,б), с привлечением скоростного порошкового рентгенодифракционного метода (Дифракционное кино) [4]. Некоторое промежуточное положение среди упомянутых методов занимает методика изучения тонких образцов (рис. 2,в). Такой метод может быть назван Методом моделирования реакционной зоны [5], поскольку в этом случае весь тонкий образец соответствует некоторому плоскому сечению реакционной зоны.

При работе с рентгеновскими методиками необходимо учитывать воздействие рентгеновского излучения на исследуемый образец. В результате поглощения рентгеновского излучения могут образоваться радиационные дефекты, ионы, радикалы. Кроме того, часть поглощенной энергии высвобождается в виде тепла — температура образца повышается. Эти эффекты могут повлиять на скорость физико-химических процессов, в частности, на реорганизацию структуры в реакционной зоне. Поэтому для получения кор-

ректной рентгеноструктурной информации необходимо либо учитывать эффекты радиационного воздействия на исследуемый образец, либо показать, что эти эффекты незначительны и влияния не оказывают ни на образец, ни на процесс.

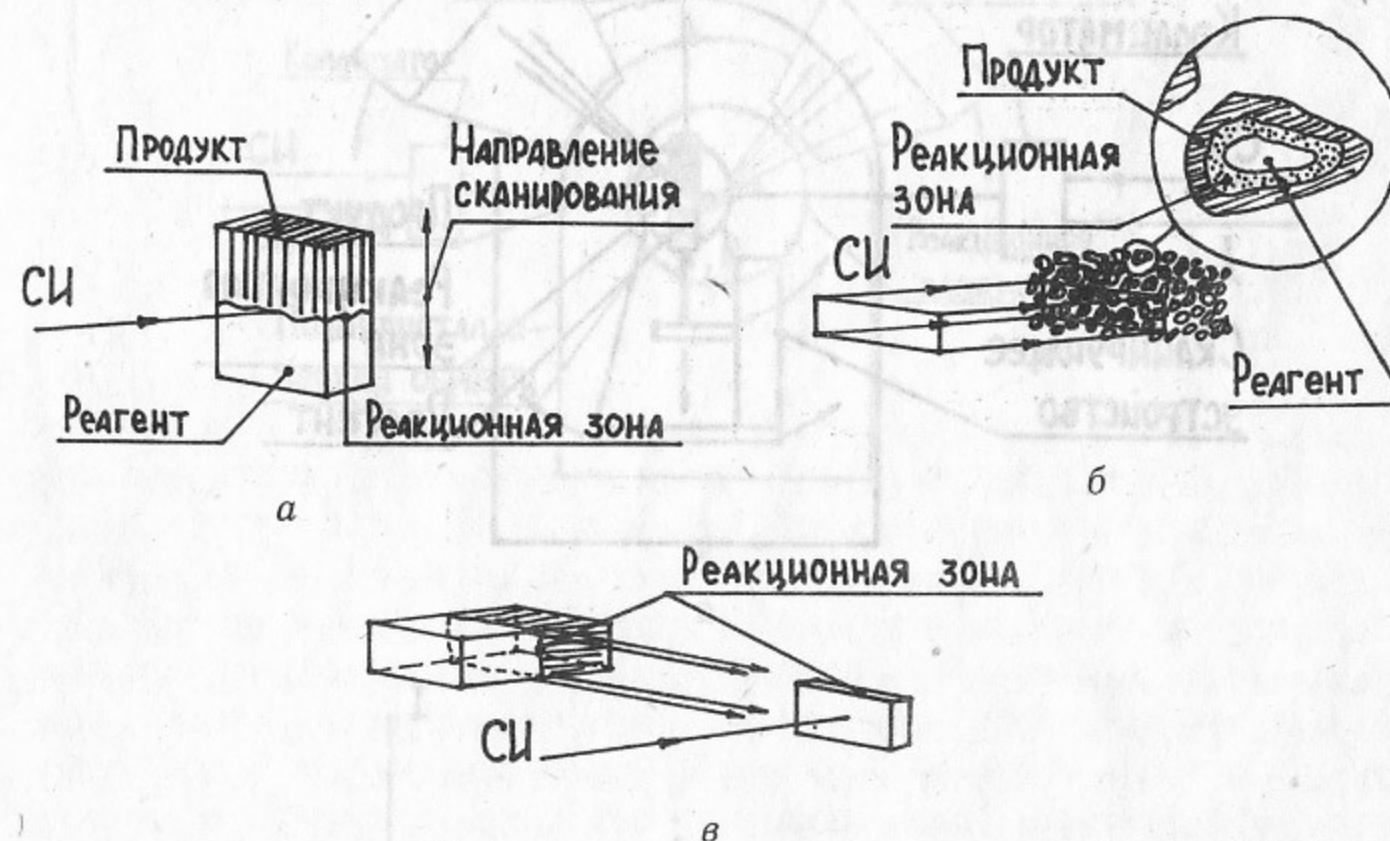


Рис. 2. Методические подходы для решения задач о строении реакционной зоны: а — метод локальной дифрактометрии; б — метод порошковой дифрактометрии; в — метод моделирования реакционной зоны.

Во всех упомянутых методиках в качестве устройства, регистрирующего дифрагированное на образце излучение, используются позиционно-чувствительные детекторы рентгеновского излучения (производство ИЯФ СО АН СССР).

Так, для работы с монокристаллическими образцами в методе локальной дифрактометрии и с поликристаллическими образцами в методе порошковой дифрактометрии используется позиционно-чувствительный однокоординатный рентгеновский детектор. Рентгенооптические схемы экспериментальных станций с таким детектором изображены на рис. 3 и рис. 4. В обеих методиках используется монохроматическое СИ. Пучок СИ коллимируется в первом случае до 10×50 мкм, во втором до 10×0.2 мм и направляется на образец, размещенный в реакционной камере.

В методе локальной дифрактометрии образец представляет собой частично дегидратированный монокристалл кристаллогидра-

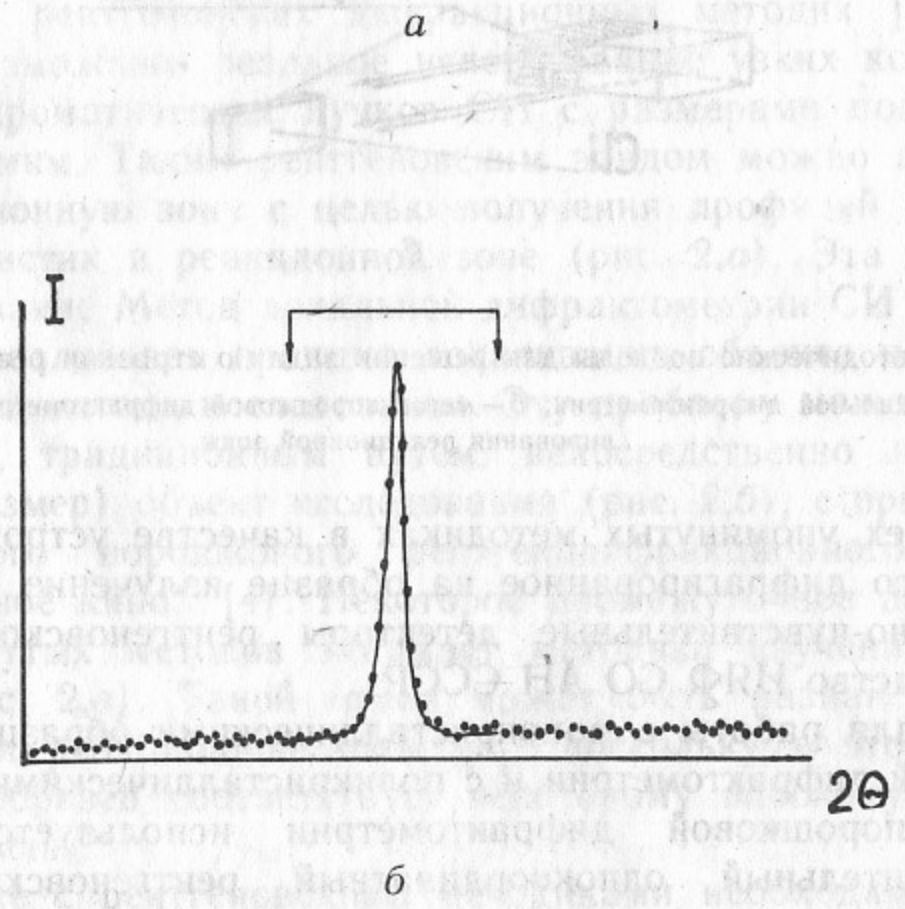
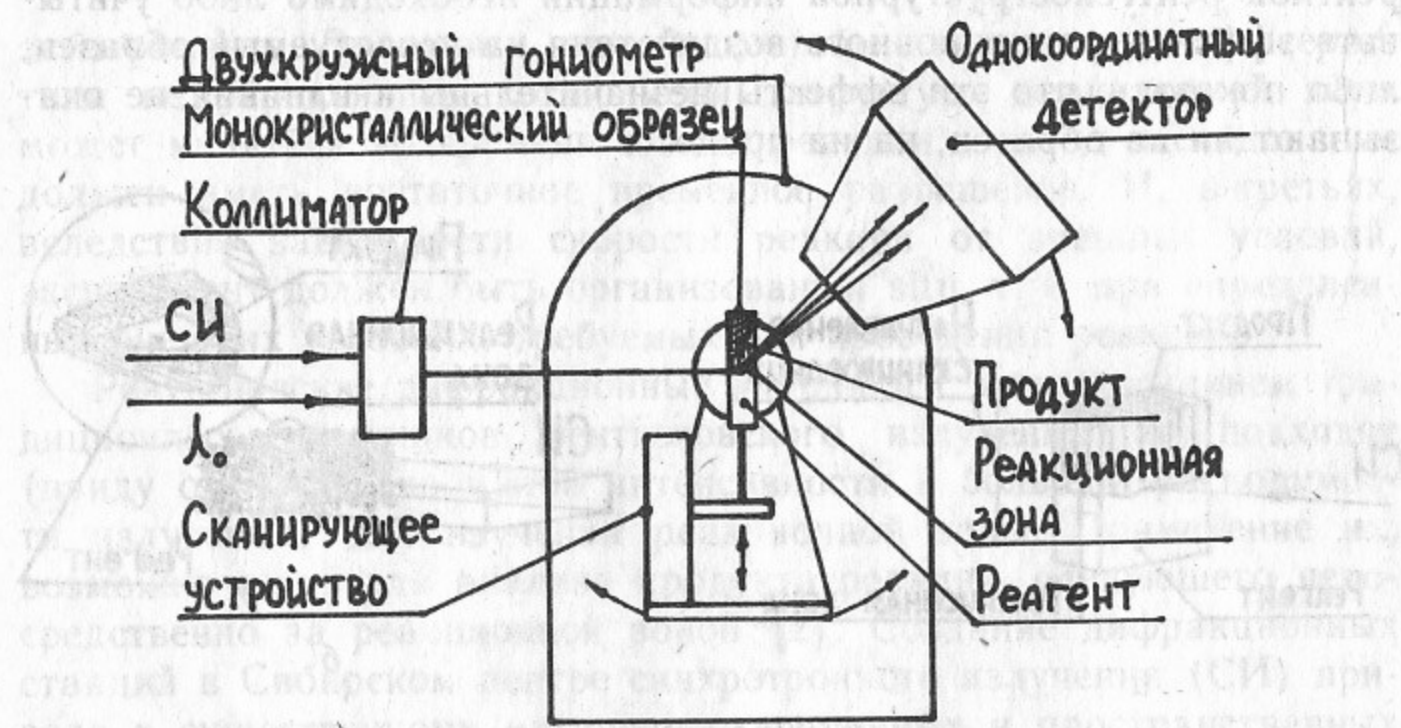


Рис. 3. Реализация метода локальной дифрактометрии:
 а — схема экспериментальной станции с использованием однокоординатного позиционно-чувствительного детектора; б — обработка профиля рефлекса методом наименьших квадратов обобщенной функцией Лоренца.

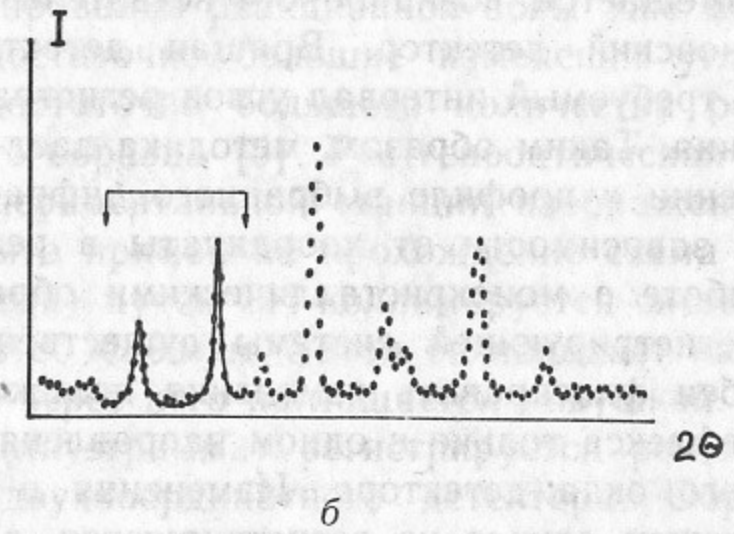
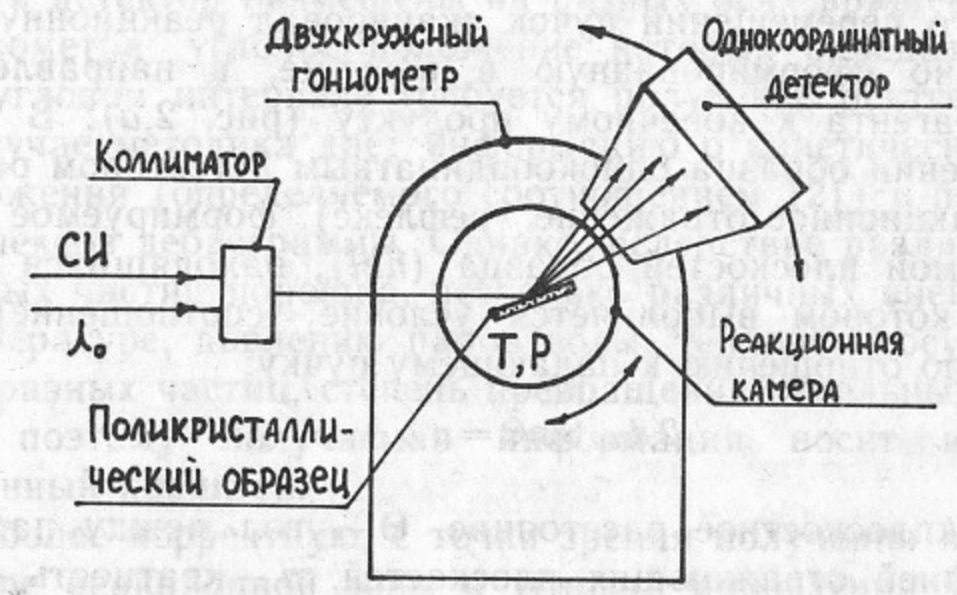


Рис. 4. Реализация метода порошковой дифрактометрии:
 а — схема экспериментальной станции с использованием однокоординатного позиционно-чувствительного детектора; б — обработка профилей рефлексов дебаеграммы методом наименьших квадратов суммой обобщенных функций Лоренца.

та, установленный на сканирующее устройство таким образом, чтобы при его перемещении пучок сканировал реакционную зону, предварительно сформированную в вакууме, в направлении от исходного реагента к конечному продукту (рис. 2,а). В каждом новом положении образца однокоординатным детектором регистрируется дифракционное отражение (рефлекс), формируемое определенной системой плоскостей образца (hkl), находящихся в положении, при котором выполняется условие (соотношение) Вульфа — Брэгга по отношению к падающему пучку:

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda, \quad (2)$$

где d_{hkl} — межплоскостное расстояние, θ — угол между падающим пучком и серией отражающих плоскостей, n — кратность отражения, λ — длина волны падающего излучения. Для того, чтобы удовлетворить соотношению (3), образец вместе со сканирующим устройством устанавливается на одной из осей гониометра. На другой оси размещается позиционно-чувствительный однокоординатный рентгеновский детектор. Вращая детектор вокруг оси, можно выбрать требуемый интервал углов регистрации дифрагированного излучения. Таким образом, методика дает информацию об угловом положении и профиле выбранного дифракционного отражения hkl в зависимости от координаты в реакционной зоне. Однако при работе с монокристаллическими образцами возможности такой регистрирующей системы существенно ограничены: детектор способен фиксировать изменения положения и профиля исследуемого рефлекса только в одном направлении, вдоль рентгеночувствительного окна детектора. Изменения в поперечном направлении в лучшем случае не регистрируются, в худшем случае такие изменения могут привести к выводу рефлекса из рентгеночувствительной зоны детектора. Кроме того, существенным недостатком является то обстоятельство, что в этом случае можно проследить лишь за одним каким-нибудь выбранным рефлексом, тогда как для определения изменений элементарной ячейки необходимо иметь информацию об изменениях гораздо большего количества дифракционных отражений.

В методе порошковой дифрактометрии перечисленные ограничения снимаются, поскольку детектором регистрируются не отдельные рефлексы, а фрагменты дебаеграммы — участки (дуги) рентгеновских дифракционных колец. В этом случае образец представляет собой мелкодисперсный порошок кристаллогидрата. Схема

экспериментальной установки изображена на рис. 5. Реакционная камера и детектор размещены на разных осях вращения двухосного гониометра, угловое положение которых определяется тем, в каком угловом интервале требуется получение рентгенограммы. В этом случае методика дает информацию о кинетических изменениях положения (определяемого соотношением (2)) и профиля набора рефлексов дебаеграммы. Однако, вследствие различного объема отдельных частиц порошка, несколько различных внешних условий по температуре, давлению паров воды, теплопереносу, газопереносу для разных частиц, степень превращения отдельных частиц различна, поэтому получаемая информация носит интегральный, усредненный характер.

Наиболее корректную, с точки зрения получения информации о структуре реакционной зоны и условий проведения дегидратации, дают методики с использованием позиционно-чувствительного двухкоординатного рентгеновского детектора. Так, при работе с монокристаллическими образцами в методах локальной дифрактометрии и моделирования реакционной зоны уже могут быть зарегистрированы достаточно большие изменения угловых размеров одновременно достаточно большого количества рефлексов монокристаллического образца [5]. Рентгенооптическая схема модернизированной экспериментальной станции изображена на рис. 5. За основу была взята прямая нахождение схема Лауэ: полихроматический (белый) пучок СИ коллимируется системой коллиматоров до размеров 80×80 мкм. Затем он попадает на образец и после прохождения через него поглощается ловушкой. Дифрагированное излучение (лауэграмма) регистрируется рентгеночувствительной областью двухкоординатного детектора. Образец вместе с кристаллодержателем размещен в реакционной камере с заданным давлением и температурой. Вместо реакционной камеры может быть установлено сканирующее устройство, позволяющее перемещать установленный в кристаллодержателе образец относительно падающего пучка СИ.

Выбор той или иной методики определяется особенностями объекта и конкретно задачей, поставленной в ходе изучения реакционной зоны. Полученный экспериментальный материал служит основой для получения микроскопических характеристик строения и морфологии реакционной зоны, которые, в рамках выбранной модели, могут быть пересчитаны в макроскопические характеристики.

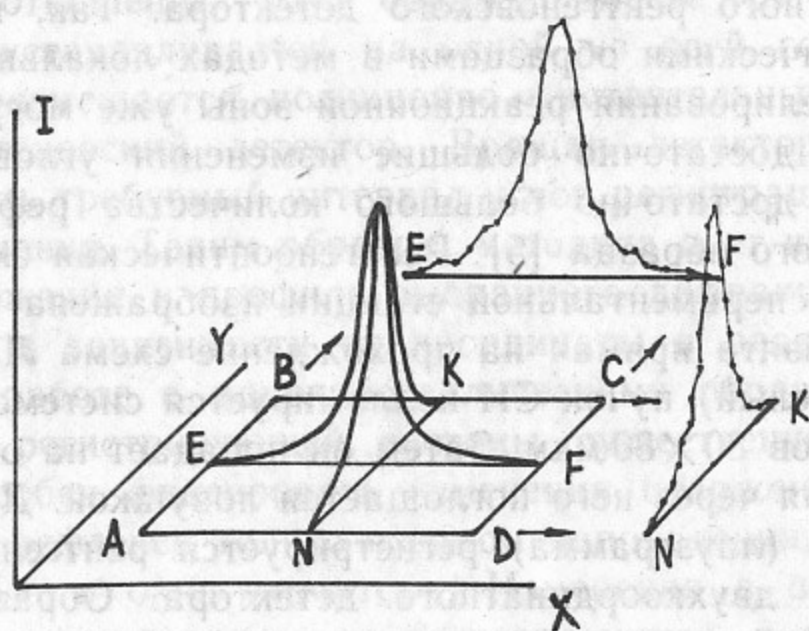
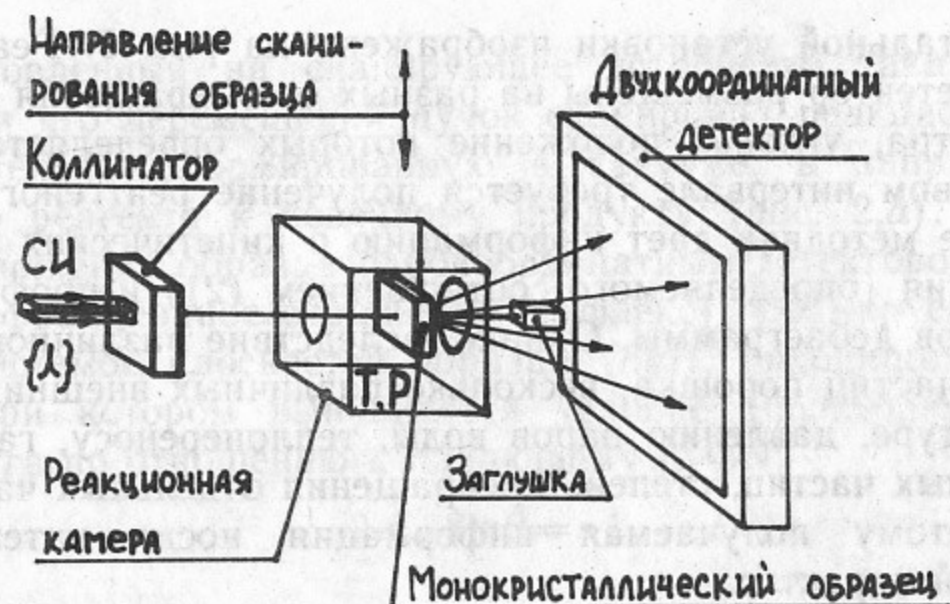


Рис. 5. Реализация метода локальной дифрактометрии и метода моделирования реакционной зоны:

а — схема экспериментальной станции с использованием двухкоординатного позиционно-чувствительного детектора; б — интегральная интенсивность рефлекса — сумма элементов рентгенограммы по площади ABCD за вычетом фона, аппроксимируемого плоскостью АКD; интегральная ширина сечения рефлекса EF — сумма элементов рентгенограммы по направлению EF за вычетом фона, аппроксимируемого линейной функцией, деленная на максимальное значение по сечению.

КАЧЕСТВЕННОЕ ОПИСАНИЕ РЕАКЦИОННОЙ ЗОНЫ

Одной из основных характеристик реакционной зоны является протяженность зоны, размер в направлении ее распространения. Метод локальной дифрактометрии — наиболее подходящий метод определения этой характеристики. Эксперименты проводились на установке с использованием однокоординатного детектора (рис. 3). Полученный набор рентгенограмм обрабатывался при помощи специально созданного математического программного обеспечения на предмет получения информации об интенсивности, угловом положении, полуширине и некоторых других параметрах профиля рефлекса. Обработка профиля рефлекса осуществлялась по методу наименьших квадратов. В качестве аппроксимирующей функции была выбрана обобщенная функция Лоренца с линейной добавкой для учета фона:

$$L(\Delta) = \frac{a}{1 + \left(1 + \alpha \frac{2\Delta}{\Gamma} + \beta \frac{4\Delta^2}{\Gamma^2}\right) \frac{4\Delta^2}{\Gamma^2}} + b\Delta + c, \quad (3)$$

где a — интенсивность рефлекса; Δ — угловое положение рефлекса; Γ — параметр, описывающий ширину рефлекса; α , β — параметры, описывающие симметрию и форму рефлекса; b , c — параметры линейной функции. По интенсивности рефлекса можно судить о количестве вещества, по полуширине рефлекса можно судить о степени дефектности и разупорядоченности кристаллической решетки, а угловое положение рефлекса связано с величиной межплоскостного расстояния соотношением Вульфа — Брэгга.

Монокристаллические образцы кристаллогидратов приготавливались в виде плоских пластин с размерами $0.2 \times 5 \times 10$ мм. Эксперименты проводились *in situ*: в реакционной камере поддерживалось давление $P = 5$ Па и температура $T = 370$ К. На рис. 6 изображены графики зависимостей некоторых параметров профиля рефлексов 130 и 002 в зависимости от координаты в реакционной зоне для образцов $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, соответственно. Из приведенных зависимостей видно, что протяженность реакционной зоны в направлении ее распространения составляет 100 — 200 мкм. Структура реакционной зоны до определенного момента повторяет структуру исходного реагента, структурные изменения начинаются перед видимой в микроскоп границей раздела (отмечена стрелкой). Отличие структуры зоны от структуры

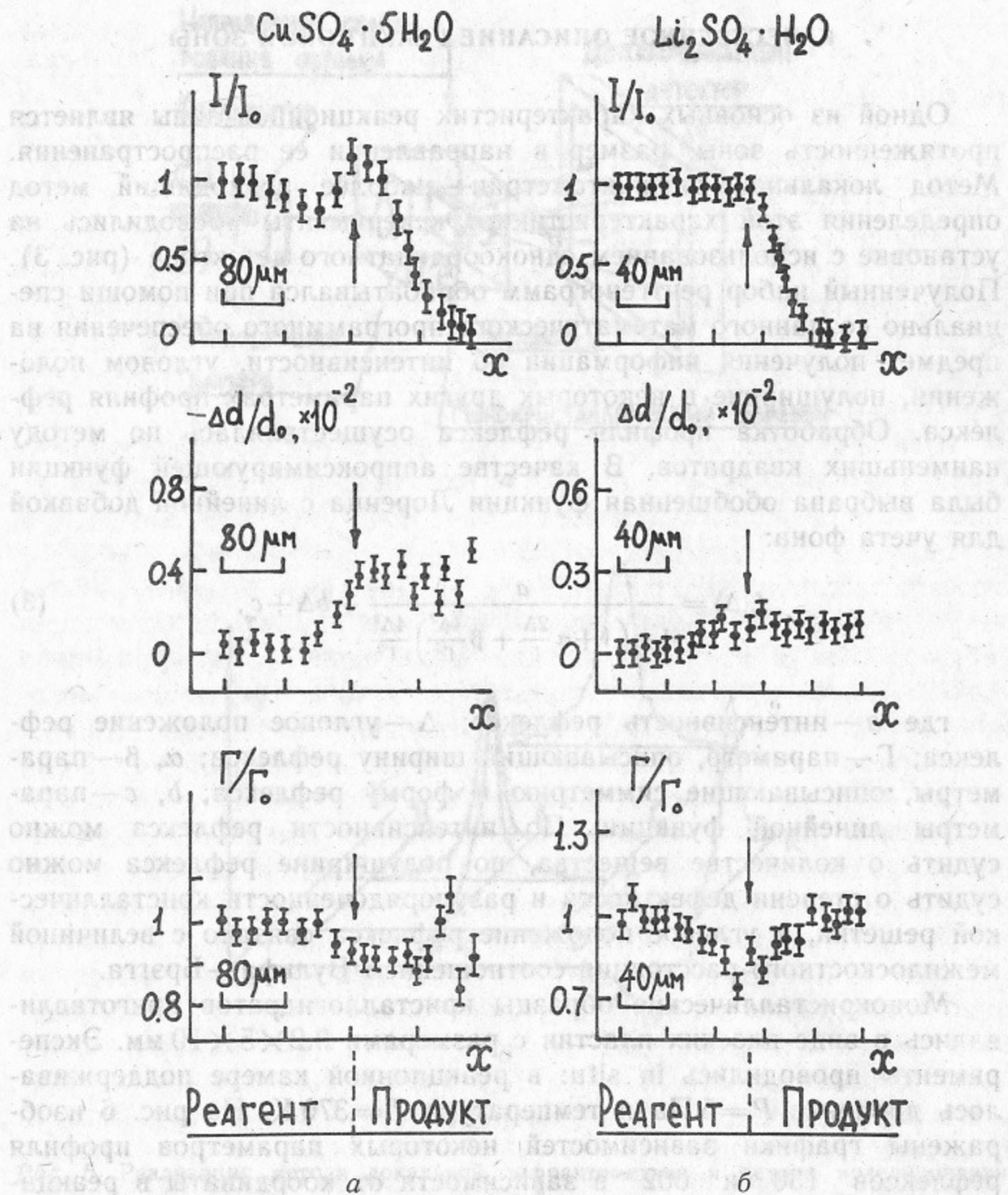


Рис. 6. Графики зависимостей интенсивности, межплоскостного расстояния и полуширины рефлексов:

а) $\bar{1}\bar{3}0$ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; б) $00\bar{2}$ $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; от координаты вблизи видимой в микроскоп границы раздела (помечена стрелкой).

исходного реагента заключается в том, что решетка по мере удаления от реагента искажается (по крайней мере, в одном из направлений). Об этом можно судить по отклонениям $\Delta d/d$ для разных плоскостей в сторону больших или меньших значений. Величины отклонений в обоих случаях не превышают одного процента, т. е. искажения решетки происходят в пределах упругих деформаций без разрушения, что согласуется с известными представлениями о прочностных характеристиках твердых тел (предел прочности достигается при деформациях около 5%). Микронапряжения в реакционной зоне частично снимаются, что проявляется в уменьшении полуширины рефлекса.

Зависимость структуры реакционной зоны от внешних условий была продемонстрирована на следующих экспериментах с монокристаллическими образцами $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. При резком изменении температуры образца (от 300 до 400 К в течение 300 с) наблюдается раздвоение рефлекса $\bar{1}\bar{3}0$ исходного реагента в реакционной зоне. Причиной может быть возможное двойникование реагента в плоскости $(3\bar{2}0)$: изменение угловой ориентации ряда плоскостей ($\bar{1}\bar{3}0$) по отношению к падающему пучку приводит к угловому смещению отражения $\bar{1}\bar{3}0$. Влияние давления паров воды на структуру реакционной зоны продемонстрировано на рис. 7, где

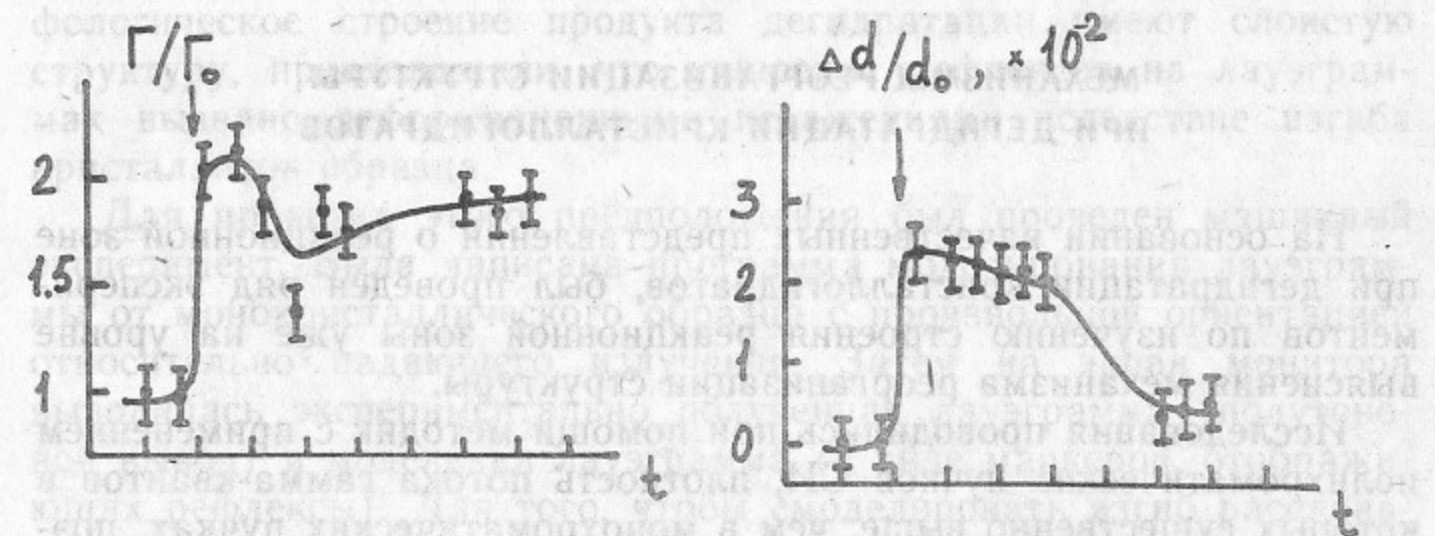


Рис. 7. Графики кинетических зависимостей межплоскостного расстояния и полуширины рефлекса $\bar{1}\bar{3}0$ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ после резкого изменения давления паров воды.

изображены кинетические зависимости полуширины и межплоскостного расстояния отражения $\bar{1}\bar{3}0$ при изменении давления паров воды в реакторе с 5 до 2500 Па (стрелкой указан момент времени изменения давления). Наблюдаемое изменение структуры реакционной зоны может быть вызвано как обратной реакцией,

так и кристаллизационными процессами, протекающими в ней, поскольку в данных условиях (по фазовой диаграмме при $T=350\text{ К}$ и $P=2500\text{ Па}$) термодинамически стабилен моногидрат сульфата меди. Необходимо отметить, что деформации в этом случае не превышают 3%, что также находится в рамках представлений об упругих деформациях.

На этапе качественного изучения реакционной зоны применялись методики с использованием монохроматического СИ. Исследуемые образцы подвергались радиационному облучению (по времени сравнимому с временем проведения реакции) с целью обнаружения изменений структуры и морфологии образца. Значительных изменений не наблюдалось. Эффект воздействия СИ сводится к незначительному повышению температуры образца в реакционной зоне.

Таким образом, методами локальной дифрактометрии СИ экспериментально было подтверждено предположение о пространственной протяженности реакционной зоны при дегидратации кристаллогидратов. Кроме того, ввиду чувствительности структуры реакционной зоны к внешним условиям, подтверждено экспериментально требование проведения экспериментов по изучению реакционной зоны *in situ*.

МЕХАНИЗМЫ РЕОРГАНИЗАЦИИ СТРУКТУРЫ ПРИ ДЕГИДРАТАЦИИ КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ

На основании качественных представлений о реакционной зоне при дегидратации кристаллогидратов, был проведен ряд экспериментов по изучению строения реакционной зоны уже на уровне выяснения механизма реорганизации структуры.

Исследования проводились при помощи методик с применением полихроматических пучков СИ, плотность потока гамма-квантов в которых существенно выше, чем в монохроматических пучках, поэтому интенсивность излучения и режим съемки рентгенограмм подбирались такими, чтобы не было заметных изменений структуры и морфологии образца за время проведения реакции. Температура образца в реакционной ячейке поддерживалась на заданном уровне за счет термостабилизации массивного кристаллодержателя с большим коэффициентом теплопроводности.

Методом локальной дифрактометрии было проведено исследо-

вание реакционной зоны, предварительно сформированной в вакууме на монокристаллических образцах $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (гипс, срез (010)). Эксперименты проводились на установке с двухкоординатным детектором (рис. 5). Вместо реакционной камеры устанавливалось сканирующее устройство с держателем образца.

На рис. 8 показана серия лауэграмм, полученная в ходе сканирования реакционной зоны пучком СИ (с размерами $10 \times 50\text{ мкм}$) в направлении от исходного реагента к продукту с шагом 50 мкм . Из анализа представленных лауэграмм следует, что глубина реакционной зоны составляет $150\text{—}200\text{ мкм}$. Некоторые рефлексии на лауэграммах по мере продвижения по реакционной границе значительно уширяются в радиальном направлении.

На монокристаллах этого вещества ранее были проведены эксперименты по определению скорости продвижения реакционной зоны при дегидратации в вакууме [6, 7]. Была установлена существенная анизотропия скорости продвижения реакционной зоны: скорость продвижения реакционной зоны перпендикулярно плоскостям спайности уменьшается по мере увеличения толщины слоя продукта; тогда как значение скорости вдоль плоскостей спайности не зависит от толщины слоя продукта. Этот факт является косвенным подтверждением слоистой морфологии продукта реакции. Учитывая, что и кристаллическая решетка гипса и морфологическое строение продукта дегидратации имеют слоистую структуру, предположили, что уширение рефлексии на лауэграммах вызвано деформационными искажениями вследствие изгиба кристаллитов образца.

Для проверки этого предположения был проведен машинный эксперимент. Была написана программа моделирования лауэграммы от монокристаллического образца с произвольной ориентацией относительно падающего излучения. Затем на экран монитора выводилась экспериментально полученная лауэграмма (полутоновой вывод) и модельная лауэграмма (в виде маркеров, отображающих рефлексии). Для того, чтобы смоделировать изгиб расслоившегося образца, в диалоговом режиме работы с микрокомпьютером производились колебания модельного образца вокруг оси, лежащей в плоскости спайности гипса и перпендикулярной ребру A элементарной ячейки. В результате этого маркеры модельных рефлексии перемещались в пределах экспериментальных уширенных рефлексии. Таким образом, в ходе дегидратации происходит расслоение слоистой структуры гипса, сопровождающееся деформационными искажениями вследствие изгиба кристаллитов реакци-

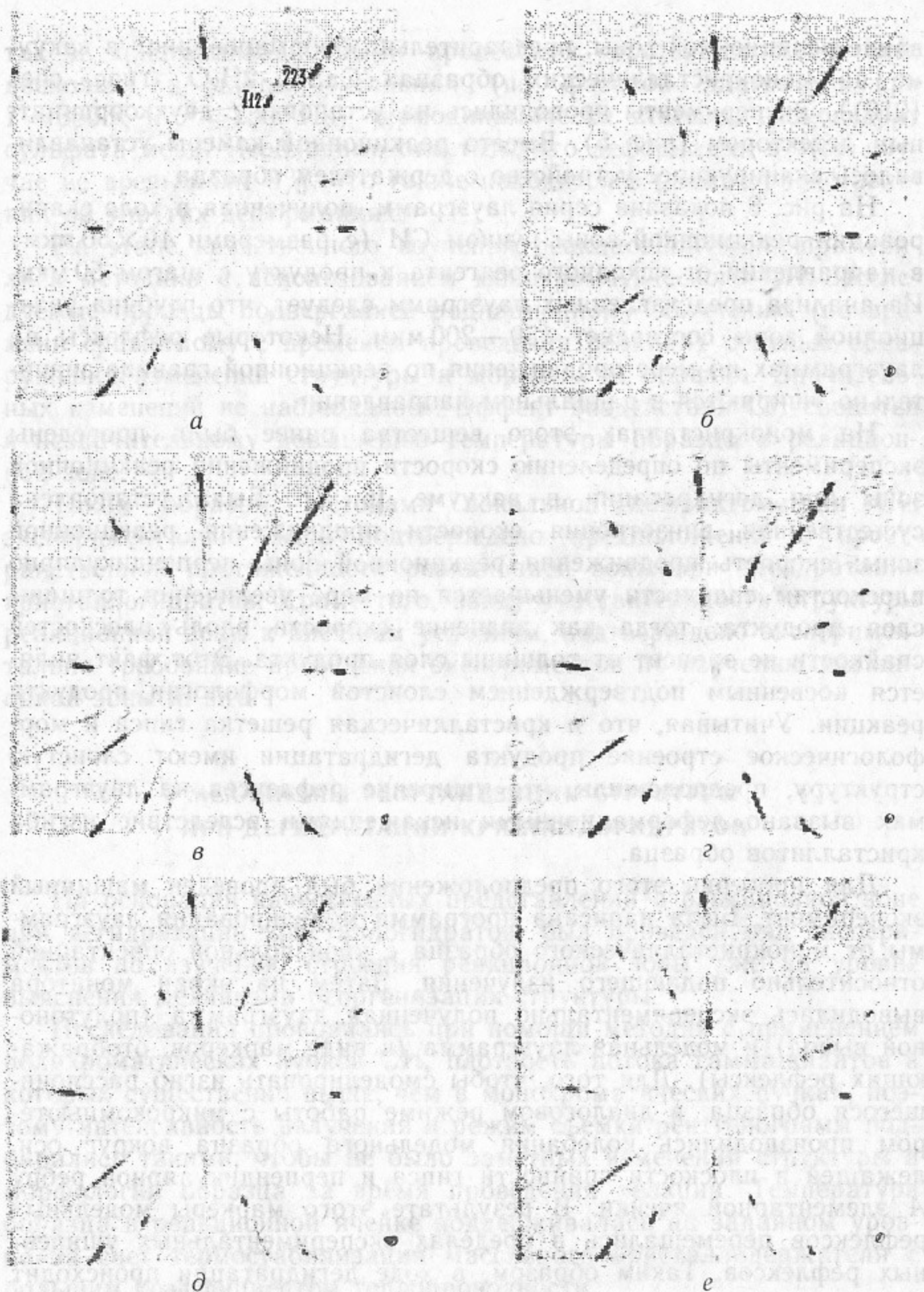


Рис. 8. Лауэграммы различных участков реакционной зоны, предварительно сформированной в монокристаллическом образце $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Участки расположены в направлении от реагента к продукту через 50 мкм.

онной зоны (рефлексы $\bar{1}12$, $2\bar{2}3$ на рис. 8,а,б,в). Механизм дегидратации через развитие сетки трещин, инициирующих продвижение реакционной зоны, неоднократно обсуждался в литературе [10, 11]. Затем, по мере продвижения по реакционной границе раздела, наблюдаются процессы релаксации деформационных искажений, накопленных в реакционной зоне: уширенные рефлексы $\bar{1}12$, $2\bar{2}3$ на рис. 8,в,г дробятся на более мелкие. Этот процесс релаксации напряжений известен как процесс полигонизации, наблюдающийся в процессе отжига деформированных монокристаллов. Так, например, вытянутые лауэрефлексы деформированного кристалла хлористого натрия после отпуска разбивается на ряд пятен [8, с.409, 9, с.320]. На примере деформированного изгибом монокристалла, содержащего избыточное количество краевых дислокаций одного знака, можно рассмотреть механизм этого процесса (рис. 9,а). При повышенной температуре, когда дислокации становятся более подвижными, вследствие взаимного притягивания

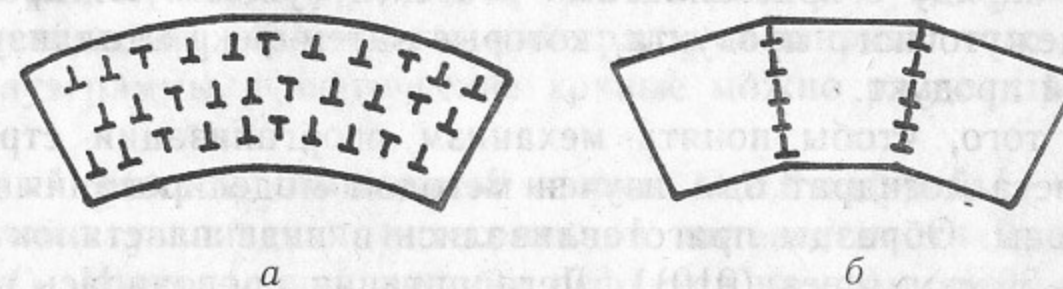


Рис. 9. Схема, поясняющая механизм полигонизации на примере деформированного изгибом кристалла с избыточным количеством дислокаций одного знака:

а — до полигонизации; б — после полигонизации.

дислокаций разного знака и взаимного отталкивания дислокаций одинакового знака, происходит перераспределение дислокаций в поле микронапряжений. Дислокации разного знака аннигилируют, а дислокации одинакового знака скапливаются вдоль плоскостей, перпендикулярных плоскостям скольжения, образуя малоугловые границы (рис. 9,б).

На основании экспериментальных результатов и результатов машинного эксперимента можно заключить, что процесс реорганизации структуры в реакционной зоне протекает через послойное (по плоскостям спайности) растрескивание, вследствие диффузионного удаления молекул воды и усадки продукта дегидратации (область 1), с дальнейшей релаксацией возникающих напряжений через реорганизацию дефектной структуры зоны (источником дополнительных дефектов структуры служат вакансии удаленных

молекул воды кристаллической решетки) (область 2). На рис. 15,а изображена схема реакционной зоны для этого кристаллогидрата.

При изучении реакционной зоны при дегидратации в вакууме $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ был применен весь набор методик по изучению зоны. Так методом локальной дифрактометрии было установлено, что глубина реакционной зоны составляет 100—150 мкм (рис. 6,б). Методом порошковой дифрактометрии изучалась дегидратация порошкообразных образцов в вакууме, и было обнаружено, что дегидратация протекает через образование промежуточного продукта, имеющего достаточно хорошую кристаллическую структуру, повторяющую структуру исходного реагента [3]. В этом случае наряду с кристаллитами исходного реагента одновременно существуют и кристаллиты промежуточного продукта, которые затем кристаллизуются в конечный продукт. Таким образом, на качественном уровне изучения реакционной зоны было установлено, что дегидратация протекает через образование протяженной зоны, в которой наряду с кристаллитами реагента существуют кристаллиты промежуточного продукта, которые затем рекристаллизуются в конечный продукт.

Для того, чтобы понять механизм реорганизации структуры, этот кристаллогидрат был изучен методом моделирования реакционной зоны. Образцы приготавливались в виде пластинок толщиной 20—30 мкм (срез (010)). Дегидратация проводилась в вакууме $P=5$ Па при температуре $T=350$ К.

Отличительной характеристикой и особенностью Лауэ-дифрактометрии, по сравнению с другими дифракционными методами, является возможность регистрации одновременно рентгеновской дифракционной картины как от монокристаллического образца, так и от поликристаллического: дифракция на монокристалле — лауэграмма, дифракция на поликристалле — размытая дебаеграмма. Однако, если порошковая рентгенограмма вещества имеет группу рефлексов, интенсивность которых значительно выше интенсивности остальных рефлексов и находящихся в относительно узком угловом диапазоне, то в полихроматическом излучении можно наблюдать одно размытое, относительно широкое дифракционное кольцо.

Полученный набор рентгенодифракционных кадров обрабатывался специально созданным для этого математическим программным обеспечением на предмет получения кинетических зависимостей таких характеристик рентгенограммы, как интегральная интенсивность, интегральная ширина, положение Лауэ-рефлексов и диф-

ракционных фрагментов от поликристаллического образца. Так, интегральная интенсивность рефлекса вычисляется как сумма по отмеченной прямоугольником площади за вычетом фона, аппроксимируемого плоскостью по трем крайним точкам прямоугольника. Интегральная ширина вычисляется как сумма по сечению рефлекса (за вычетом фона, аппроксимируемого линейной функцией), деленная на интенсивность в максимуме рефлекса. Положение рефлекса определяется координатами точки с максимальным значением.

На рис. 10 изображен набор рентгенограмм, полученных в различные моменты реакции. Прямоугольниками обозначены те фрагменты рентгенограммы, результаты обработки которых представлены на рис. 11. На рис. 11, а,в изображены графики кинетических зависимостей интенсивности рефлекса лауэграммы (1) и фрагмента рентгенограммы от поликристалла (2). Стрелками на рис. 11,а,б отмечены моменты времени, которым соответствуют рентгенограммы, изображенные на рис. 10, а — е. На рис. 11,б изображен график кинетической зависимости интегральной ширины того же рефлекса лауэграммы. Кинетические кривые можно разделить на два участка.

Первый участок, отмеченный на рис. 11,а,б цифрой 1, — участок монотонного увеличения интегральной интенсивности (рис. 11,а, кривая 1). Интегральная ширина рефлекса на этом участке также увеличивается (рис. 11,б). Можно предположить [3], что в индукционном периоде реакции процесс зародышеобразования протекает на структурных несовершенствах кристаллической решетки (дефекты, дислокации) в межзеренных границах кристаллитов реагента, что может привести к изменению блочной структуры, разориентации и разбиению на более мелкие блоки. Это соответствует увеличению объема узла обратной решетки вещества и, соответственно, большей интегральной интенсивности рефлексов и большей интегральной ширине рефлекса лауэграммы. Изложенные факты довольно хорошо согласуются с полученными ранее экспериментальными результатами (рис. 6,а). Кроме того, в оптический микроскоп наблюдается перед видимой границей раздела узкая зона полупрозрачного реагента, первоначально прозрачного. Поэтому, можно считать, что на этом этапе образуются неоднородности и трещины субмикронных размеров. В индукционном периоде наблюдается медленное увеличение количества поликристаллического промежуточного продукта в реакционной зоне в результате роста образовавшихся ранее зародышей (рис. 11,а, кривая 2). Значи-

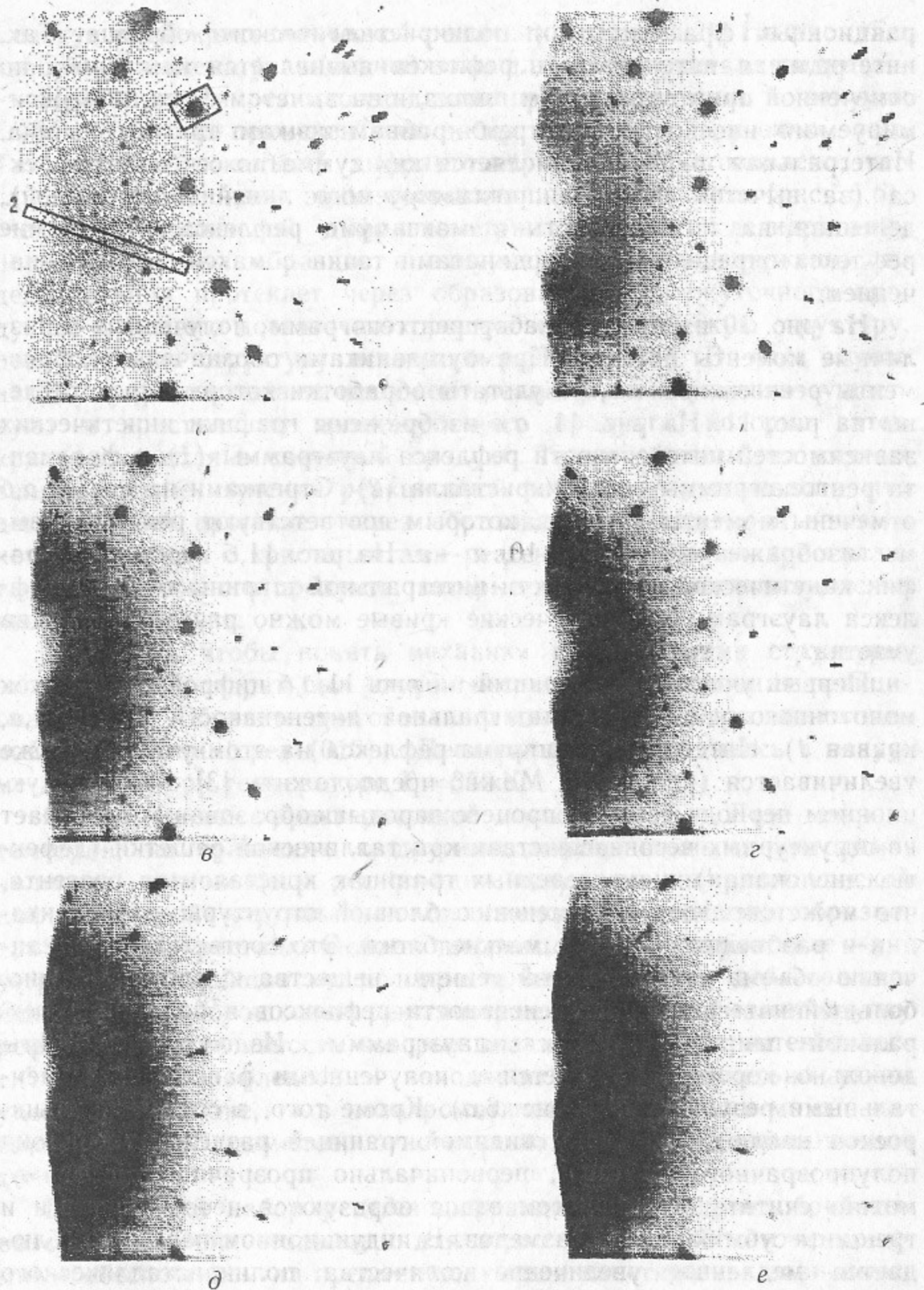


Рис. 10. Рентгенограммы, полученные в различные моменты времени при дегидратации монокристалла $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

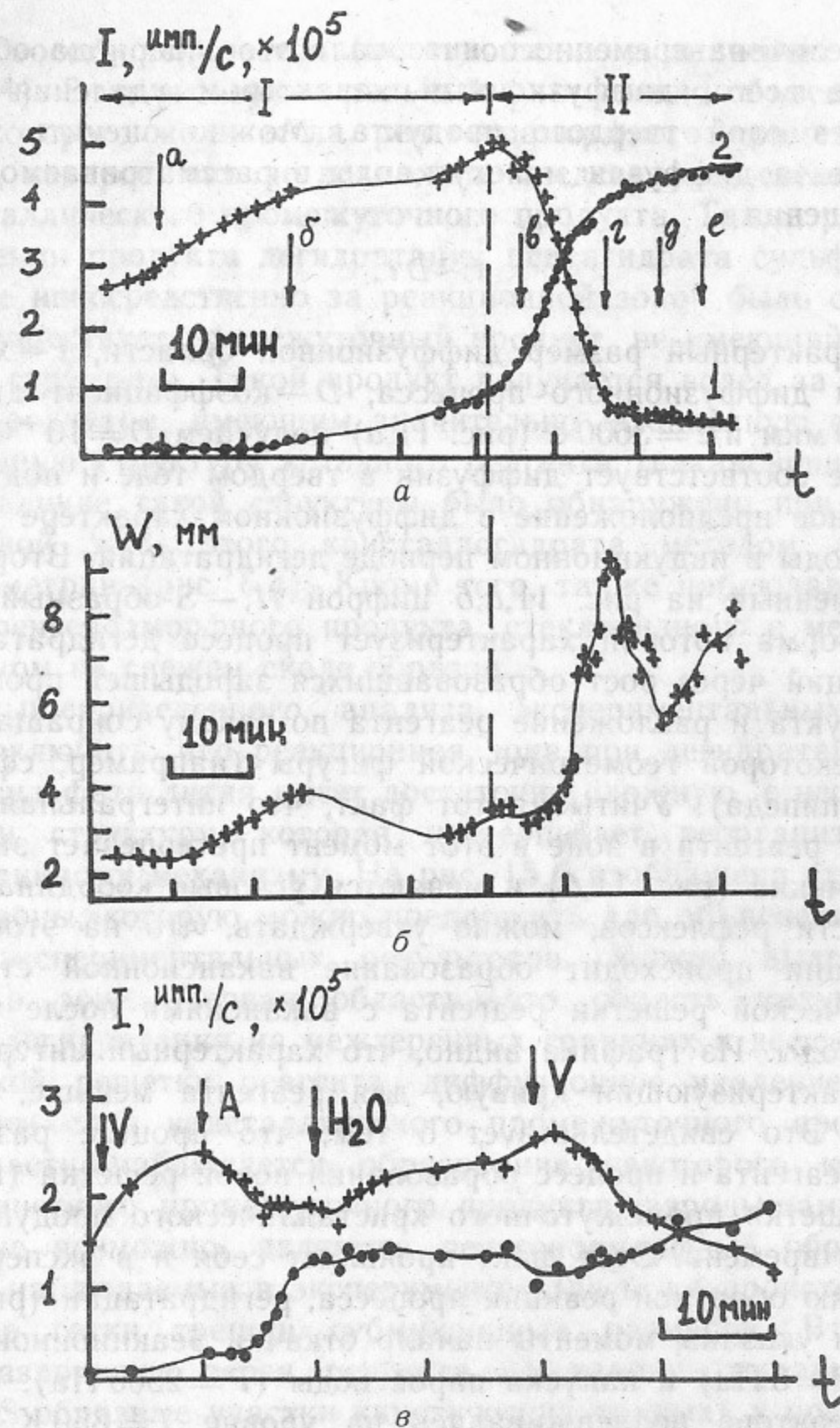


Рис. 11. Графики кинетических зависимостей интегральной интенсивности (а, в) и интегральной ширины (б) рефлекса лауэграммы (1) и фрагмента рентгенограммы от поликристаллического продукта (2), отмеченных на рис. 10 прямоугольниками:

а, б — непрерывная откачка; в — чередование откачки и напуска паров воды.

тельная величина временного интервала этого периода объясняется, скорее всего, диффузионным характером удаления молекул воды через слой твердого продукта. Можно оценить величину коэффициента диффузии молекул воды в рассматриваемом случае из соотношения

$$l^2 \sim Dt, \quad (4)$$

где l — характерный размер диффузионной области, t — характерное время диффузионного процесса, D — коэффициент диффузии. Для $l=20$ мкм и $t=3600$ с (рис. 11,а) получаем $D=10^{-9}$ см²·с⁻¹, что вполне соответствует диффузии в твердом теле и подтверждает сделанное предположение о диффузионном характере удаления молекул воды в индукционном периоде дегидратации. Второй участок, отмеченный на рис. 11,а,б цифрой II, — S-образный участок кривой, форма которой характеризует процесс дегидратации как протекающий через рост образовавшихся зародышей промежуточного продукта и разложение реагента по закону сокращающегося объема некоторой геометрической фигуры (например, сферы или параллелепипеда). Учитывая тот факт, что интегральная ширина рефлексов реагента в зоне в этот момент претерпевает значительное увеличение (рис. 11,б) и меняются угловые координаты центров тяжести рефлексов, можно утверждать, что на этой стадии дегидратации происходит образование вакансионной структуры: кристаллической решетки реагента с вакансиями после удаления молекул воды. Из графика видно, что характерный интервал времени, характеризующий кривую, для реагента меньше, чем для продукта. Это свидетельствует о том, что процесс разрушения решетки реагента и процесс образования новой решетки (в данном случае решетки промежуточного кристаллического продукта) разделены во времени. Этот факт проявляет себя и в экспериментах по изучению обратной реакции процесса, регидратации (рис. 11,в). Стрелками указаны моменты начала откачки реакционной камеры (вакуум $P=5$ Па) и напуска паров воды ($P=2500$ Па). Температура в реакторе поддерживалась на уровне $T=350$ К. Момент напуска паров воды сопровождается увеличением интегральной интенсивности рефлексов реагента, тогда как интегральная интенсивность фрагмента продукта падает. Если рефлекс лауэграммы восстанавливает значение интегральной интенсивности, соответствующее моменту начала образования кристаллического продукта (момент времени A), то значение интегральной интенсивности про-

дукта не восстанавливается (по отношению к значению в момент времени A). Этот экспериментальный факт можно объяснить наличием некоторого количества рентгеноаморфного промежуточного продукта, которое, вполне возможно, представляет собой зародыши кристаллического промежуточного продукта. Так, в работе [2] при изучении продукта дегидратации пентагидрата сульфата меди в вакууме непосредственно за реакционной зоной было обнаружено, что существует промежуточный продукт, не имеющий кристаллической структуры. Такой продукт получается вслед за промежуточным продуктом, имеющим значительно искаженную структуру, повторяющую структуру исходного реагента (вакансионная структура). Наличие такой структуры было обнаружено при изучении реакционной зоны этого кристаллогидрата методом локальной дифрактометрии (рис. 6,а). Кроме того, также наблюдалось образование рентгеноаморфного продукта, стекловидного с металлическим блеском на свежем сколе образца.

Из вышеприведенного анализа экспериментальных данных можно заключить, что реакционная зона при дегидратации моногидрата сульфата лития имеет достаточно сложную, с несколькими областями структуру, которая претерпевает реорганизацию по многостадийному механизму. На рис. 15,б изображена схема реакционной зоны, которую можно предложить для объяснения наблюдаемых экспериментальных результатов. Можно выделить три области в зоне. Первая область — это область индукционного периода: дегидратация на межзеренных границах и дефектах кристаллической решетки реагента, диффузионное удаление молекул воды через слой кристаллического промежуточного продукта. В этой области наблюдается образование некоторого количества кристаллического промежуточного продукта, зародышами которого, вполне возможно, являются рентгеноаморфные образования, косвенно наблюдаемые в эксперименте. Здесь же происходит формирование сетки трещин субмикронных размеров. Вторая область — разложение зерен реагента по закону сокращающегося объема (S-образные участки кинетических кривых) и рост зародышей промежуточного продукта. Интенсивное формирование поликристаллического промежуточного продукта приводит к дальнейшему формированию и распространению сетки трещин, облегчающей удаление молекул воды и обуславливающей ускорение дегидратации. Здесь образуется вакансионная структура: обедненная по количеству молекул воды значительно искаженная и деформированная структура, повторяющая структуру реагента. Третья

область — рекристаллизация промежуточного продукта в конечный кристаллический продукт.

Таким образом, при дегидратации моногидрата сульфата лития реорганизация структуры протекает через промежуточный продукт по многоступенчатому механизму, в зависимости от положения в реакционной зоне: на начальной стадии дегидратации образуются зародыши промежуточного продукта вследствие диффузионного удаления молекул воды через слой твердого продукта, здесь формируется сетка трещин; затем кристаллизация промежуточного продукта инициирует интенсивное трещинообразование, облегчающее удаление молекул воды из зоны и приводящее к разложению кристаллитов реагента и росту зародышей промежуточного кристаллического продукта по закону сокращающегося объема, на последней стадии которого наблюдается образование вакансионной структуры; и, наконец, промежуточный кристаллический продукт рекристаллизуется в конечный продукт дегидратации.

Если дегидратация моногидрата сульфата лития протекает через образование промежуточного кристаллического продукта, не имеющего каких-либо геометрических закономерностей распределения по объему реакционной зоны, то для случая дегидратации в вакууме $\text{LiKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ был получен экспериментальный материал, свидетельствующий об образовании плоскосимметричной субструктуры в реакционной зоне.

Дегидратация тонких плоских монокристаллических образцов этого кристаллогидрата (толщина 20—30 мкм, срез (001)) проводилась в вакууме $P=5$ Па при температуре $T=400 \div 410$ К. Изучение строения реакционной зоны осуществлялось методом ее моделирования. Схема экспериментальной установки изображена на рис. 5. На рис. 12 представлены некоторые лауэграммы из набора, полученного во время дегидратации. Видно, что на протяжении реакции рефлексы претерпевают значительные искажения профиля в направлении, близком к радиальному. На рис. 13,а изображены графики кинетических зависимостей интегральной интенсивности и интегральной ширины рефлекса $\bar{4}01$, помеченного на рис. 12 прямоугольником. На кривых можно выделить четыре участка. Первый — индукционный период с периодом ускорения; второй — участок замедления; третий — участок ускорения; четвертый — конечный участок. Стрелками отмечены на графике моменты времени, которым соответствуют лауэграммы, изображенные на рис. 12, а—е. На первых трех участках кинетической кривой интегральная интенсивность рефлексов растет. Растет и интеграль-

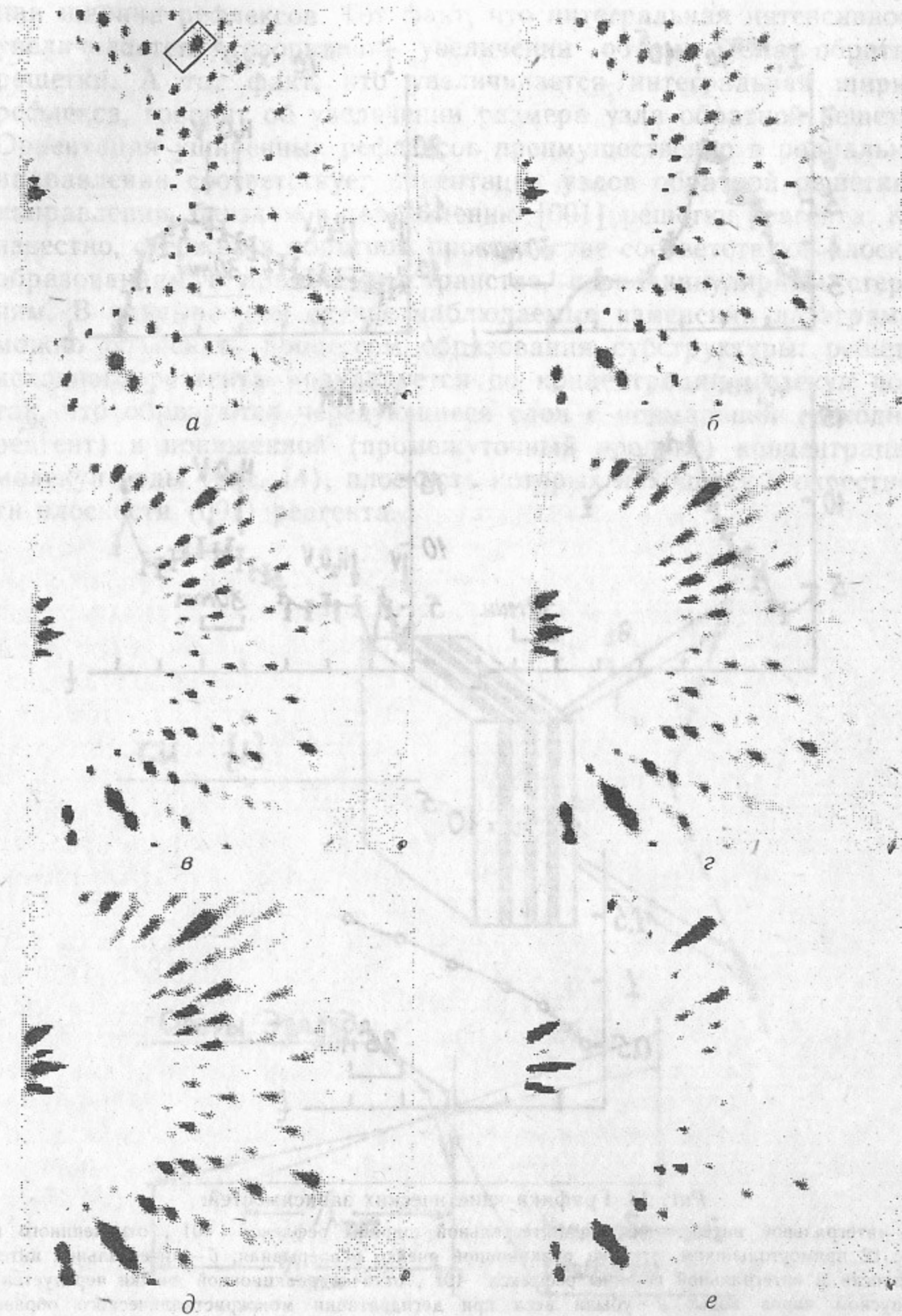


Рис. 12. Рентгенограммы, полученные в различные моменты времени при дегидратации монокристалла $\text{LiKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

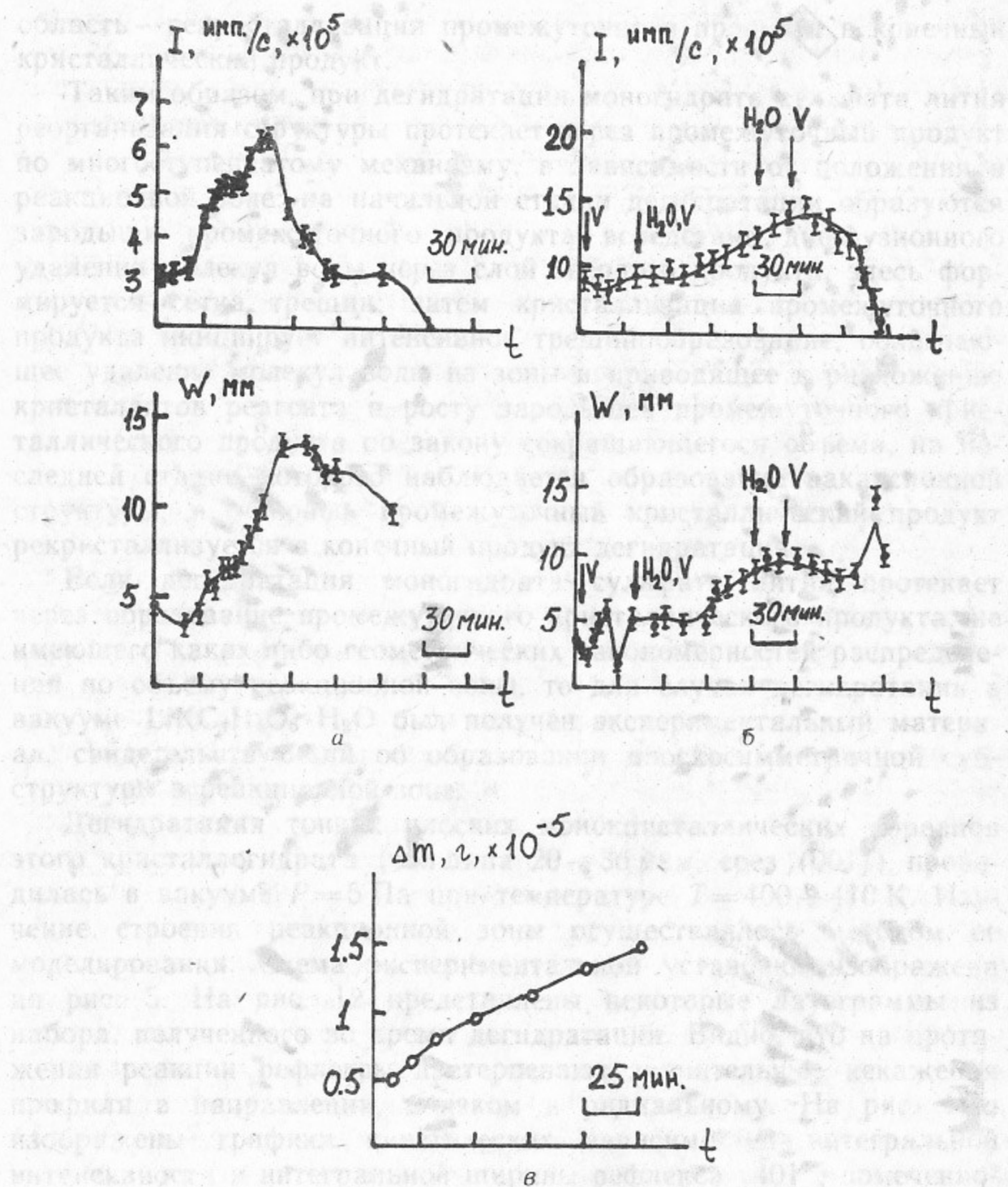


Рис. 13. Графики кинетических зависимостей:

а — интегральной интенсивности и интегральной ширины рефлекса $\bar{4}01$, отмеченного на рис. 12 прямоугольником, откачка реакционной ячейки непрерывная; б — интегральной интенсивности и интегральной ширины рефлекса $\bar{4}01$, откачка реакционной ячейки чередуется с напуском паров воды; в — убыли веса при дегидратации монокристаллического образца $LiK_2C_4H_4O_6 \cdot H_2O$.

ная ширина рефлексов. Тот факт, что интегральная интенсивность увеличивается, говорит об увеличении объема узла обратной решетки. А тот факт, что увеличивается интегральная ширина рефлекса, говорит об увеличении размера узла обратной решетки. Ориентация уширенных рефлексов преимущественно в радиальном направлении соответствует ориентации узлов обратной решетки в направлении, близком к направлению $[001]$ решетки реагента. Как известно, стержни в обратном пространстве соответствуют плоским образованиям в прямом пространстве, перпендикулярным стержням. В описываемом случае наблюдаемые изменения лауэграммы можно объяснить процессом образования субструктуры: решетка исходного реагента модулируется по концентрации молекул воды так, что образуются чередующиеся слои с нормальной (исходный реагент) и пониженной (промежуточный продукт) концентрацией молекул воды (рис. 14), плоскость которых находится в окрестности плоскости (001) реагента.

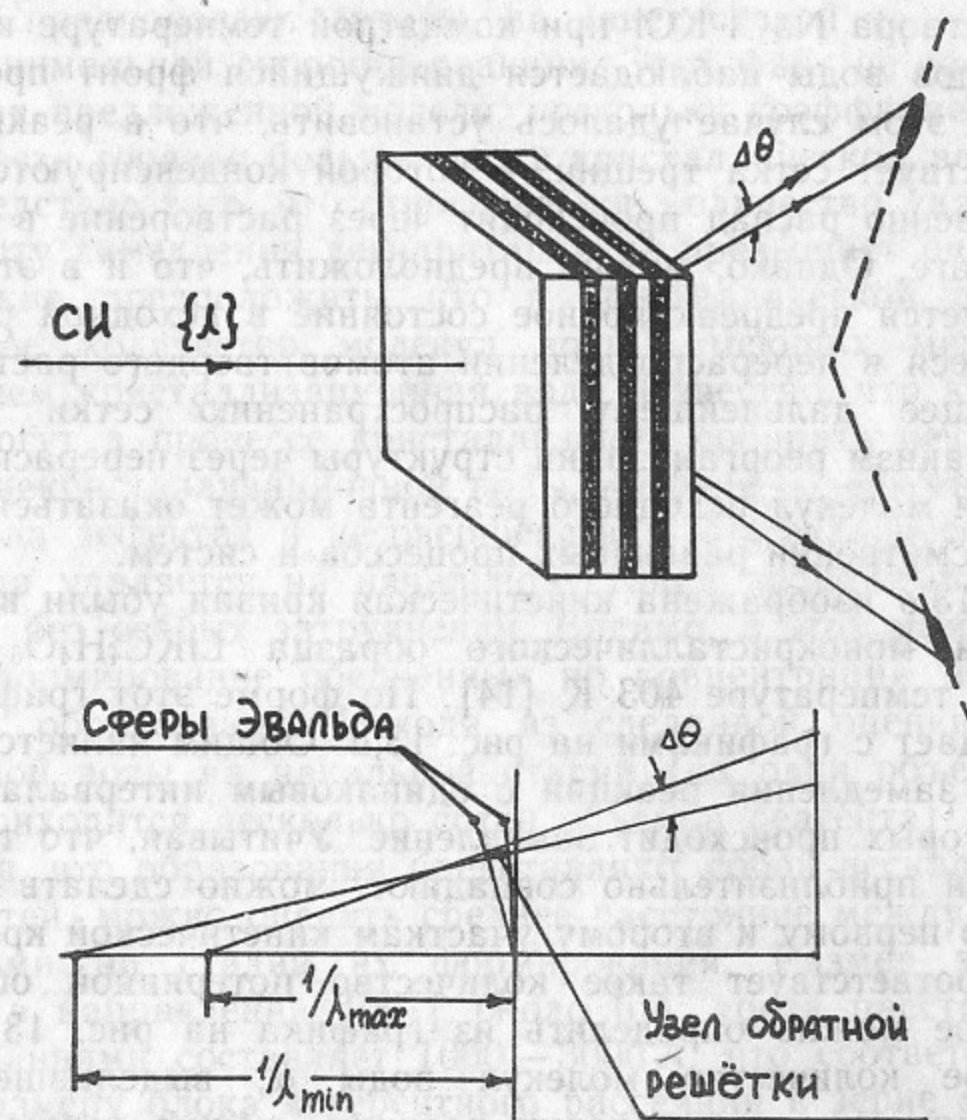


Рис. 14. Схема, поясняющая причины появления диффузного рассеяния на модулированных структурах.

Аналогичные явления наблюдаются при распаде твердых растворов на две фазы: происходит перераспределение концентраций атомов разного сорта так, что один тип атомов концентрируется в окрестности какой-либо кристаллической плоскости, например, при высокотемпературном старении в сплаве Al-4%Cu атомы меди собираются в областях, содержащих две-три атомные плоскости (001) при некотором изменении межплоскостных расстояний [10, с.423], что соответствует в обратном пространстве прямым (штабам), идущим вдоль выделенного направления [11, с.171]. Это, в свою очередь, приводит к деформации лауэр-рефлексов в соответствующем направлении — появляется так называемое диффузное рассеяние на модулированных структурах [10, с.418]. Рис. 14 поясняет приведенные рассуждения.

Процессы распада твердых растворов могут протекать при определенных условиях топомеханически. Например, при распаде твердого раствора NaCl-KCl при комнатной температуре и в присутствии паров воды наблюдается движущийся фронт превращения [13]. В этом случае удалось установить, что в реакционной зоне присутствует сетка трещин, в которой конденсируются пары воды. Собственно распад происходит через растворение в конденсируемой влаге. Однако, можно предположить, что и в этом случае формируется предреакционное состояние в исходной решетке, заключающееся в перераспределении атомов твердого раствора, и способствующее дальнейшему распространению сетки трещин. Поэтому механизм реорганизации структуры через перераспределение атомов и молекул исходного реагента может оказаться полезным при рассмотрении различных процессов и систем.

На рис. 13,в изображена кинетическая кривая убыли веса при дегидратации монокристаллического образца $\text{LiKCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в вакууме при температуре 403 К [14]. По форме этот график частично совпадает с графиками на рис. 13,а. Общим является наличие участка замедления реакции с одинаковыми интервалами времени, на которых происходит замедление. Учитывая, что температуры реакции приблизительно совпадают, можно сделать предположение, что первому и второму участкам кинетической кривой на рис. 13,а соответствует такое количество потерянной образцом воды, которое можно определить из графика на рис. 13,в. Так, относительное количество молекул воды α , выделившееся из образца к моменту приостановки реакции, можно вычислить из соотношения

$$\alpha = \frac{\Delta m_{\text{H}_2\text{O}}}{m_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{\Delta m_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}} \cdot V}, \quad (5)$$

где $\Delta m_{\text{H}_2\text{O}}$ — убыль веса образца на начальной стадии (из графика на рис. 13,б видно, что составляет около 10^{-5} г), $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ — плотность молекул воды в кристаллогидрате (0.137 г/см³), V — объем образца (около $2.8 \cdot 10^{-2}$ см³ [14]); и в рассматриваемом случае составляет величину, не превышающую одного процента.

Для объяснения факта замедления дегидратации авторами в работе [14] была предложена диффузионная модель разложения, предполагающая наличие вакансионной структуры в состоянии предплавления (поэтому, как утверждалось в [14], найденные параметры диффузии аномально высоки), которая кристаллизуется через плавление. Расплавленное состояние вакансионной структуры, как предполагают авторы, на кинетической кривой соответствует минимальной скорости реакции. Этот факт не совсем понятен в рамках предложенной модели, поскольку коэффициент диффузии в жидкости гораздо больше, чем в кристаллическом веществе.

Вследствие того, что относительное количество удаленной воды к моменту замедления дегидратации не превышает одного процента, можно предположить, что в кристаллической решетке есть некоторое количество молекул воды, имеющих менее сильную связь, чем кристаллизационная вода. Известно, что кристаллогидраты могут в процессе кристаллизации собирать некоторое количество некристаллизационной воды, которое содержится в различного рода дефектах и несовершенствах кристаллической решетки. Эта вода удаляется на начальной стадии разложения кристаллогидрата без особых затруднений. Видимо, в этот момент и происходит формирование обедненных по концентрации молекул воды плоских образований. Исходя из сделанной оценки количества удаленной воды на начальной стадии (на один объем удаленной воды приходится несколько сотен объемов реагента) и из предположения, что образования представляют собой несколько атомных плоскостей, можно оценить среднее расстояние между этими образованиями на стадии их формирования. Размер элементарной ячейки в направлении [001] около 6 Å, тогда расстояние между образованиями составляет 1000—3000 Å, что соответствует обычному размеру блока когерентного рассеяния в зерне монокристалла. Молекулы воды при этом удаляются, диффундируя по этим образованиям. По мере продолжения реакции в сформированных плоских образованиях скапливаются дефекты кристаллической

решетки (при увеличении температуры значительно увеличивается подвижность дефектов, источником которых вполне могут быть вакансии после удаления молекул воды), тем самым увеличивая их поперечный размер (и, следовательно, уменьшая размер слоев реагента), что и приводит к уширению рефлексов лауэграммы. Из оценочного соотношения (4) следует, что величина коэффициента диффузии дефектов и вакансий составляет около 10^{-9} см²·с⁻¹, что по порядку величины близко к значению, полученному для коэффициента диффузии молекул воды через слой твердого продукта в работе [14].

Были проведены эксперименты по изучению регидратации для данного кристаллогидрата. На рис. 13,б изображены кинетические зависимости интегральной интенсивности и интегральной ширины рефлекса лауэграммы. На графиках отмечены моменты времени начала откачки реакционной ячейки и напуска паров воды. Из приведенных графиков видно, что на начальной стадии дегидратации степень восстановления реагента значительно выше, чем на конечной. Этот факт может быть объяснен тем, что слой твердого продукта затрудняет доступ молекул воды к внутренним областям образца. Кроме того, вполне возможно, что на конечной стадии образуется продукт стабильный с точки зрения термодинамики, по сравнению с промежуточным продуктом.

Продукт дегидратации на различных стадиях дегидратации, соответствующих различным участкам кинетической кривой, был проанализирован при помощи оптической микроскопии: на первых трех участках продукт прозрачный и полупрозрачный. Поэтому можно предположить, что процессы трещинообразования и распространения трещин в значительной мере начинают давать вклад в кинетику процесса лишь на последней стадии, соответствующей конечному участку кинетической кривой: по достижении некоторого критического размера происходит растрескивание по плоскостям, проходящим по сформированным дефектным образованиям с последующим разложением слоев реагента. К этому моменту (можно оценить из углового размера рефлексов) толщина слоев реагента уменьшается до 20—40 Å. Здесь же происходит постепенное образование поликристаллического конечного продукта посредством кристаллизации промежуточного, дефектного продукта. Это следует из того факта, что рентгенограмма поликристаллического продукта, аналогичная той, которая наблюдалась при изучении моногидрата сульфата лития, формируется лишь на конечном участке кинетической кривой. Изложенные рассуждения можно

схематически изобразить в виде строения реакционной зоны (рис. 15,в), где цифрами обозначены области зоны, соответствующие различным участкам кинетической кривой.

В работе [14] сделан вывод, ставящий под сомнение топохимическую природу дегидратации этого соединения лишь на том основании, что происходит прекращение реакции на начальной стадии (участки I, II). На наш взгляд это не совсем обоснованный вывод, поскольку, во-первых, в работе приведены разные кинетические кривые для одного и того же интервала температур (одни из которых имеют участок ускорения), полученные, видимо, в разных экспериментальных условиях, и, во-вторых, по условиям проведения эксперимента в работе [14] была исключена возможность удаления молекул воды по плоскостям (001), в окрестности которых, в рамках предложенной модели, и образуются слои, по которым происходит удаление молекул воды.

Таким образом, реорганизация структуры $\text{LiC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при дегидратации протекает через образование субструктуры (модулированной по плотности молекул воды структуры), обусловленной, вероятнее всего, перераспределением дефектов структуры кристаллической решетки исходного реагента (а в дальнейшем и промежуточного продукта) с последующим формированием дефектных образований, обедненных по концентрации молекул воды и имеющих форму тонких пластин, ориентированных по плоскостям, близким к плоскости (001). Механизм перераспределения дефектов и молекул воды по кристаллическим решеткам реагента и промежуточного продукта — диффузионный. В дальнейшем по сформированным дефектным образованиям происходит растрескивание образца с последующим разложением оставшихся слоев реагента и кристаллизацией промежуточного некристаллического продукта.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных экспериментов по изучению реакционной зоны при дегидратации кристаллогидратов были разработаны специальные методики. Ввиду специфики этих, как правило, топохимических процессов, были учтены накладываемые на методики условия и методические рекомендации. Во-первых, методики должны иметь микронное пространственное разрешение по отношению к объекту исследования. Во-вторых, методики должны иметь

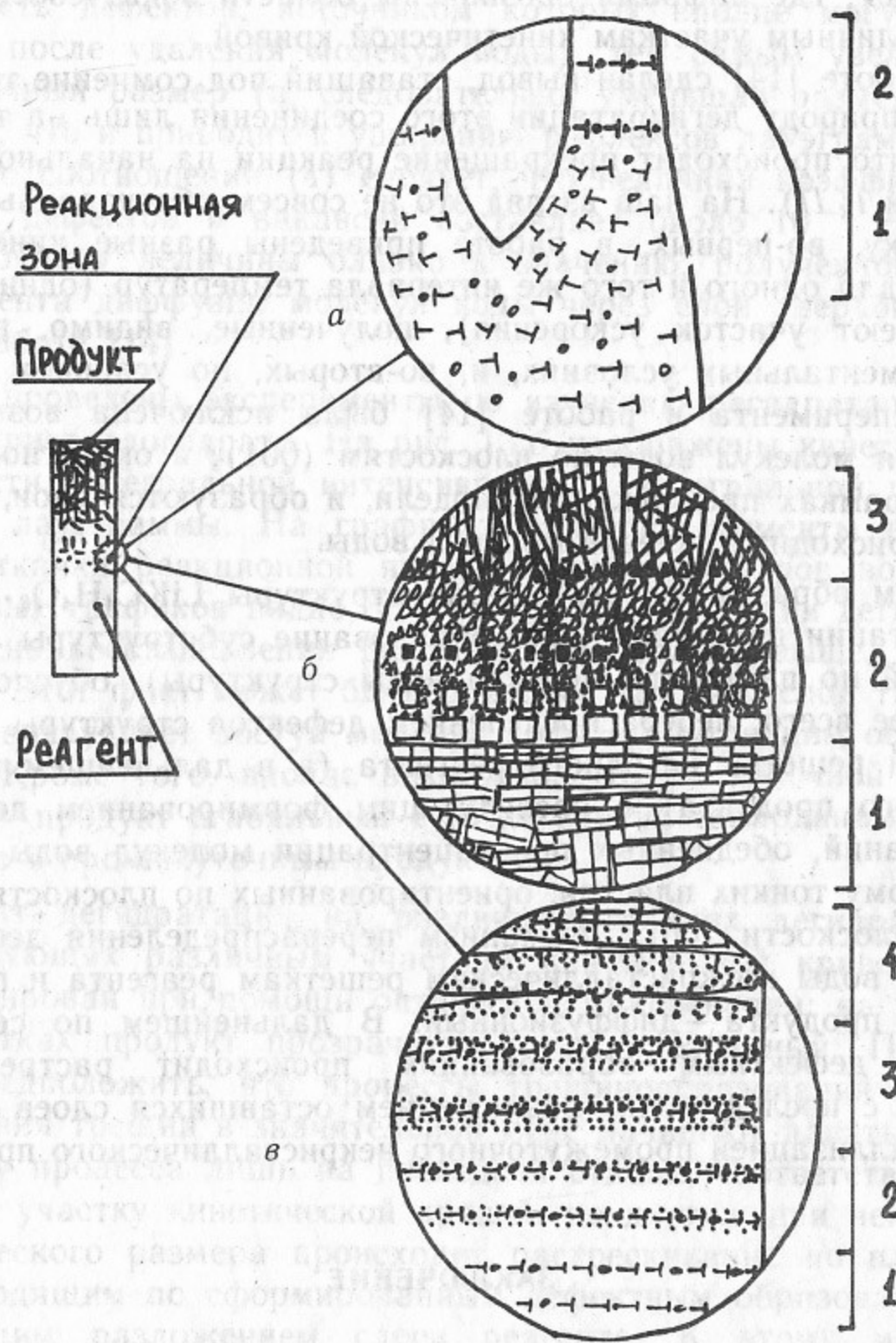


Рис. 15. Схема строения реакционной зоны при дегидратации некоторых кристаллогидратов:
 а — $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; б — $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; в — $\text{LiKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Цифрами обозначены различные области реакционной зоны.

миллисекундное временное разрешение для регистрации кинетических изменений при дегидратации. И, в-третьих, проведение экспериментов должно проводиться *in situ*, т. е. во время протекания процесса с заданными и контролируемыми внешними условиями по температуре и давлению паров воды.

В результате проведенных исследований по изучению реакционной зоны при дегидратации ряда кристаллогидратов были экспериментально подтверждены некоторые теоретические модели строения реакционной зоны и механизма реорганизации ее структуры.

Так, был решен вопрос о протяженности реакционной зоны: она составляет 100—200 мкм для ряда кристаллогидратов. Было экспериментально обнаружено наличие в реакционной зоне при дегидратации $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{LiKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ промежуточного продукта, который может, в зависимости от внешних условий (дегидратация — регидратация), кристаллизоваться либо в конечный продукт, либо в начальный реагент; для этих же кристаллогидратов были получены экспериментальные результаты, косвенно свидетельствующие о наличии в реакционной зоне промежуточного рентгеноаморфного продукта. В случае дегидратации $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ было экспериментально показано существование вакансионной структуры в реакционной зоне.

Были предложены модели реорганизации структуры при дегидратации ряда кристаллогидратов в вакууме. Так, в реакционной зоне $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ процесс протекает через образование сетки трещин по механизму упругого разрушения с последующей релаксацией остаточных упругих напряжений в результате полигонизации, упорядочивания дефектной структуры. В случае дегидратации $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ процесс протекает через образование промежуточного кристаллического продукта, посредством диффузионного удаления молекул воды из границ зерен и блоков кристаллической структуры. Образующаяся затем сетка трещин приводит к ускорению процесса: субзерна и субблоки дегидратируют по типу сокращающегося объема. На конечной стадии происходит рекристаллизация промежуточного продукта. Реорганизация структуры при дегидратации $\text{LiKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ также протекает через промежуточный продукт, однако уже упорядоченный по некоторым плоскостям в окрестности плоскости (001) исходного реагента. Образуются такие дефектные слои по механизму диффузии дефектов кристаллической решетки и молекул воды. Образующаяся по дефектным слоям сетка трещин приводит к облегчению удаления газообразного продукта и, в результате, к ускорению процесса.

Авторы статьи выражают благодарность В.Б. Охотникову за помощь в изготовлении монокристаллических образцов кристаллогидратов, А.А. Сидельникову за полезные замечания при обсуждении экспериментальных результатов, В.С. Кириченко и О.В. Лазаренко за помощь при запуске детектирующей системы ДЕД-3, сотрудникам комплекса ВЭПП-3, ВЭПП-4 за обеспечение необходимых параметров работы источника СИ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ляхов Н.З. Кинетика и механизм топохимических реакций разложения кристаллов // Физическая химия. Современные проблемы. Ежегодник. / Под редакцией акад. Я.М. Колотыркина. — М.: Химия, 1988. — 248 с.
2. Изучение продуктов дегидратации $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в X-образных и эллиптических зародышах / А.И. Заграй, В.В. Зырянов, Н.З. Ляхов, А.П. Чупахин, В.В. Болдырев // Докл. АН СССР. — 1978, т.239. — С.872—875.
3. Гапонов Ю.А., Ляхов Н.З., Толочко Б.П., Болдырев В.В., Шеромов М.А. Исследование реакционной границы раздела в ходе топохимических реакций методами дифрактометрии синхротронного излучения // Изв. СО АН СССР Сер. хим. наук. — 1985, вып.3. — С.22—27.
4. Experience in use of synchrotron radiation in solid state chemistry studies / V.V. Boldyrev, Yu.A. Gaponov, N.Z. Lyakhov, A.A. Politov, B.P. Tolochko, T.P. Shakhtshneider, M.A. Sheromov // Nucl. Instr. and Meth. — 1987, v.A204. — P.192—199.
5. A station for studying solid-state chemical reactions by Laue method / Yu.A. Gaponov, N.Z. Lyakhov, B.P. Tolochko, S.E. Baru, G.A. Savinov, M.A. Sheromov // Nucl. Instr. and Meth. — 1989, v.A282. — P.695—697.
6. Охотников В.Б., Петров С.Е., Ляхов Н.З. Кинетика и механизм дегидратации монокристаллов гипса. I. Дегидратация грани (001) // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. — 1984, вып.4. — С.21—24.
7. Охотников В.Б., Якобсон Б.И., Ляхов Н.З. Кинетика и механизм дегидратации монокристаллов гипса. I. Дегидратация грани (010) // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. — 1985, вып.1. — С.23—27.
8. Русаков А.А. Рентгенография металлов. — М.: Атомиздат, 1977. — 480 с.
9. Уманский Л.С. Рентгенография металлов. — М.: Металлургиздат, 1960. — 448 с.
10. Гольдберг Е.Л., Ляхов Н.З. Диффузионная модель дегидратации // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. — 1985, вып.1. — С.14—20.
11. Якобсон Б.И. Скорость и структура разрушения кристалла при термическом разрушении // Письма в ЖЭТФ. — 1989, т.49, вып.1. — С. 27—30.
12. Иверонова В.И., Ревкевич Г.П. Теория рассеяния рентгеновских лучей. — М.: Изд-во Моск. ун.-та, 1978. — 278 с.
13. An unusual type of unmixing in NaCl-KCl mixed crystals at room temperature / G.A. Andreev, L.G. Buritskova // Krist. and Techn. — 1980, v.15. — P.661—665.
14. Kinetics and mechanism of isothermal dehydration of $\text{LiKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ single-crystals / A.K. Galwey, V.B. Okhotnikov // Journ. of Therm. Anal. — 1988, V.33. — P.441—446.

Ю.А. Гапонов, Н.З. Ляхов,
Б.П. Толочко, М.А. Шеромов

Механизмы реорганизации структуры при дегидратации некоторых кристаллогидратов

Ответственный за выпуск С.Г. Попов

Работа поступила 23 февраля 1990 г.
Подписано в печать 26.02 1990 г. МН 02114
Формат бумаги 60×90 1/16 Объем 3,7 печ.л., 3,0 уч.-изд.л.
Тираж 200 экз. Бесплатно. Заказ № 23

Набрано в автоматизированной системе на базе фото-
наборного автомата ФА1000 и ЭВМ «Электроника» и
отпечатано на ротационном принтере Института ядерной физики
СО АН СССР,
Новосибирск, 630090, пр. академика Лаврентьева, 11.