

Ингибиторы кристаллизации аморфных веществ

Л.А.Резницкий, С.Е.Филиппова

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Химический факультет
119899 Москва, Ленинские горы, факс (095)939–0171

Рассмотрены проблемы, возникающие при направленном выборе примесей, повышающих временную и температурную стабильность некристаллического состояния веществ. Рассмотрены оксиды переходных металлов и аморфные металлические сплавы, являющиеся удобными объектами для изучения влияния кристаллохимических и энергетических факторов на стабилизацию аморфных тел. Обобщены сведения по стабилизации аморфной матрицы при введении легирующих примесей, образующих твердые растворы с изовалентным и гетеровалентным замещением в катионной подрешетке, химические соединения и сплавы. Сформулированы критерии подбора ингибиторов, стабилизирующих аморфное состояние вещества.

Библиография – 63 ссылки.

Оглавление

I. Введение	474
II. Кристаллизация рентгеноаморфных оксидов	475
III. Кристаллизация твердых растворов оксидов	476
IV. Кристаллизация химических соединений из рентгеноаморфных соосажденных гидроксидов	478
V. Кристаллизация аморфных металлических сплавов	480
VI. Заключение	483

I. Введение

В технологии производства многих неорганических материалов, например оксидов и металлических сплавов, часто используются метастабильные и аморфные модификации веществ. Применение аморфных оксидов при получении сложных координационных соединений облегчает протекание твердофазных реакций. Такие оксиды используются в энергосберегающих технологиях, позволяющих получать однородные вещества в оптимальных условиях. Аморфные металлические сплавы обладают особыми магнитными свойствами и коррозионной устойчивостью, это делает их интересными объектами исследований. Одной из проблем изучения аморфного состояния вещества является выяснение причин, влияющих на его временную и термическую устойчивость. В обзоре рассмотрены лишь некоторые общие структурные и энергетические характеристики некристаллического состояния твердого тела, с помощью которых можно обосновать критерии поиска ингибиторов аморфного состояния, тормозящих переход в кристаллическую фазу. Поскольку некристаллическое состояние вещества распространено столь же широко, как и кристаллическое, следует ожидать, что общие физико-химические закономерности для аморфных веществ будут также выполняться.¹

При анализе публикаций по физико-химическим свойствам аморфных соединений исследователь сталкивается с проблемой сопоставления свойств веществ одинакового или близкого состава, но полученных иногда в экстремаль-

ных условиях. Например, скорость закалки при получении аморфных металлических лент достигает $10^8 - 10^{10}$ град/с. Это затрудняет сравнение (и рекомендации) в силу того, что термодинамические функции вещества зависят от способа получения, если вещество не находится в равновесном состоянии. Наиболее важными в прикладном отношении являются температуры релаксации ($T_{\text{рел}}$) и кристаллизации ($T_{\text{кр}}$) аморфных веществ, при которых происходят необратимые изменения структуры, а в ряде случаев потеря ценных технологических качеств. Эти температуры различаются иногда на десятки градусов для сходных объектов, полученных в разных лабораториях. Поэтому следует остановиться на критериях корректности измерений термодинамических свойств. Такие измерения корректны, если внутреннее состояние системы за время измерения свойства не меняется. В этом отношении аттестация аморфных соединений, полученных химическими способами, проще и надежнее, так как такие способы являются более мягкими и легче воспроизводятся и контролируются.

Часто при химических методах получения сложных координационных соединений используется соосаждение гидроксидов металлов с последующей дегидратацией, которая и вызывает промежуточное рентгеноаморфное состояние. Кристаллизация таких рентгеноаморфных оксидов носит иногда «взрывной» характер и сопровождается химической реакцией между оксидами со 100%-ным выходом синтезируемого вещества. Оксиды играют важную роль в химической термодинамике и могут служить модельными объектами при изучении физико-химических особенностей метастабильного состояния вещества.

Измерения теплоемкости (C_p) и температуры кристаллизации аморфных соединений вполне корректны, если время измерения свойства меньше времени релаксации системы. В большинстве случаев измерения термодинамических свойств аморфных веществ проводятся методами дифференциального термического анализа (ДТА) и/или диффе-

Л.А.Резницкий. Доктор химических наук, старший научный сотрудник кафедры общей химии МГУ.

С.Е.Филиппова. Кандидат химических наук, научный сотрудник той же кафедры.

рениальной сканирующей калориметрии (ДСК) при скорости нагрева менее 10 град/мин, что намного выше скорости релаксации системы при температурах, далеких от температур релаксации и кристаллизации. Это обеспечивает воспроизводимость свойств образцов, так как условия поглощения и отдачи тепла обратимы. Термодинамические свойства метастабильных и аморфных модификаций твердого тела могут служить характеристикой их устойчивости и реакционной способности.

Большинство оксидов переходных металлов и металлические сплавы относятся к координационным соединениям. Структурные исследования аморфных веществ различного происхождения указывают на наличие у атомов металла координационных полиэдров (КП), разные способы сочленения которых обеспечивают ближний порядок в таких веществах при отсутствии трансляционной симметрии. Знание особенностей и типов КП необходимо для понимания механизмов реакций в кристаллическом и некристаллическом состояниях твердого тела, а использование КП в качестве структурного фрагмента, общего для обоих состояний, позволяет рассматривать их с единых позиций.

Ниже приводятся примеры, свидетельствующие о полиэдрическом строении аморфных оксидов. В пленках аморфных оксидов (например, Fe_2O_3 , Al_2O_3 , Nb_2O_5 , WO_3), полученных пиролизом металлоорганических соединений в атмосфере O_2 , установлено уменьшение первого координационного числа (КЧ) металла по сравнению с его КЧ в известных кристаллических структурах. Параметры структуры аморфных фаз определяются из анализа функции радиального распределения (ФРП).² Например, анализ ФРП аморфной пленки Fe_2O_3 показал, что расстояние Fe—O, равное 1.95 Å, меньше соответствующего расстояния в кристаллическом $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, составляющего 2.01 Å. В аморфном Fe_2O_3 атомы железа находятся как в октаэдрических, так и в тетраэдрических пустотах неупорядоченной упаковки атомов кислорода. Наличие таких пустот характерно для метастабильной модификации $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Ближний порядок в аморфном оксиде $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ близок к ближнему порядку в $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Первый координационный максимум ФРП при расстоянии Fe—O, равном 1.95 Å, и $5 < \text{КЧ} < 6$ указывает на возможность описания аморфного Fe_2O_3 с помощью наиболее вероятных элементов структуры (НВЭС).³ Аналогичный подход развит и в работе.⁴

Количественные соотношения между типами полиэдров могут изменяться в зависимости от способа получения аморфных веществ. Так, структура аморфной пленки Al_2O_3 моделируется линейными группами из трех полиэдров, два из которых — октаэдры AlO_6 , имеющие общее ребро, а третий — тетраэдр AlO_4 , имеющий общую вершину с одним из октаэдров. При этом для пленки, полученной пиролизом изопропилата алюминия при 670 К и 50 об.% O_2 в газовой фазе на подложке NaCl, среднее КЧ(Al) составляет 5.3. При повышении содержания O_2 до 75 об.% НВЭС является фрагмент из трех тетраэдров AlO_4 , два из которых имеют общую грань, а третий связан с ними вершиной.⁵

Модель НВЭС для аморфной пленки Nb_2O_5 представляет собой линейную ассоциацию из трех полиэдров — двух четырехугольных пирамид и одного тетраэдра, соединенных вершинами, среднее КЧ(Nb) равно 4.5. Модель НВЭС для аморфного WO_3 — ассоциация из четырехугольных пирамид и октаэдров, среднее КЧ(W) составляет 5.5. В кристаллическом оксиде WO_3 основным координационным полиэдром является октаэдр. Таким образом, модели атомных ассоциаций можно рассматривать как субъединицы структуры аморфных оксидов, объединяющиеся в цепи без дальнего порядка и заполняющие пространство. Это позволяет получать модели аморфных оксидов.⁶

Аналогичная ситуация наблюдается и при изучении аморфных сплавов. Аморфное состояние металлических сплавов характеризуется ближним атомным порядком и

является термодинамически метастабильным.⁷ Фрагменты кристаллической структуры металлических сплавов сохраняются и в аморфном состоянии, а основными элементами-аморфизаторами являются бор, углерод и фосфор. Устойчивость аморфных сплавов к диффузионному распаду связывается с наличием в сплаве фрагментов с жесткими ковалентными связями металл—неметалл. Эти фрагменты могут иметь состав, отвечающий стабильному или метастабильному кристаллическому состоянию и сходную ближайшую координационную сферу.⁸ В работе⁹ для описания системы Fe—B (сплавы примерного состава $\text{Fe}_{0.8}\text{B}_{0.2}$ особенно часто являются объектом экспериментального исследования) использовалась модель тригональной призмы с КП типа Fe_3C . Склонность к аморфизации связывается с изменением характера сочленения этих призм. Очевидно, чем прочнее подобные фрагменты, тем труднее происходит распад аморфного сплава при его кристаллизации.

Справедливым является мнение, что оксиды переходных металлов можно рассматривать как неорганические полимеры с ковалентной связью М—О, строение которых моделируется трехмерной цепочкой, построенной из деформированных кислородных полиэдров.¹⁰ Большинство оксидов переходных металлов являются полупроводниками или изоляторами. По А.Ф.Иоффе «все основные свойства полупроводника, в том числе и его зонная структура, определяются ближним порядком — химическими связями в пределах одной ячейки кристалла».¹¹

Сделанные предварительные замечания носят по необходимости фрагментарный характер, однако они дают основание заключить, что строение первых координационных сфер аморфных и кристаллических структур имеет сходные черты, а различия наблюдаются лишь в дальних координационных сферах. Поэтому следует ожидать, что при объяснении причин, обуславливающих особенности кристаллизации аморфных соединений независимо от их природы, будут иметь доминирующее значение энергетические и кристаллохимические свойства координационных полиэдров.

Для большинства аморфных оксидов и металлических сплавов, которые исследуются термическими методами, одновременных структурных исследований не проводится. Кристаллизация аморфных соединений может сопровождаться изменением КЧ в ближнем окружении. Энтальпии изменения КЧ некоторых катионов в кислородном окружении известны,¹² они составляют менее 5% от энтальпии атомизации оксидов. Поэтому в первом приближении влияние изменения координации катиона металла при кристаллизации аморфных оксидов и их твердых растворов может не учитываться (для некоторых катионов таких сведений пока нет). Кроме того, соотношение различных полиэдров в НВЭС может изменяться в зависимости от способа получения аморфного соединения. Поэтому в дальнейшем принято, что координационные числа катионов в основной матрице и в легирующей примеси одинаковы.

II. Кристаллизация рентгеноаморфных оксидов

Экспериментальные исследования кристаллизации простых рентгеноаморфных оксидов, твердых растворов и химических соединений с различным полиэдрическим строением позволяют выявить общие критерии поиска ингибиторов, стабилизирующих аморфное состояние твердого тела. Основным методом получения аморфных оксидов является осторожное разложение гидроксидов при невысоких температурах. Удобными модельными объектами являются оксиды Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , Al_2O_3 , ZrO_2 , а также твердые растворы на их основе и образуемые ими химические соединения, которые находят широкое применение в электронной технике. Фазовые превращения при дегидратации гидроксидов и

Таблица 1. Температуры начала кристаллизации и энтальпии кристаллизации оксидов из аморфного состояния

Оксид	$T_{кр}$, К	$-\Delta H_{кр}$, кДж/моль	$\Delta H_{пл}$, кДж/моль	$\Delta H_{кр}/\Delta H_{пл}$	Ссылки
Fe_2O_3	533	37.9 ± 2.3	—	—	14
	533	134	—	—	17
Cr_2O_3	653	22.3 ± 1.5	125	0.18	15
	663	50	—	0.40	17
Al_2O_3	443	58	111	0.52	17
ZrO_2	666	21.0 ± 0.5	90	0.23	16
TiO_2	523	63	68	0.93	17

последующей кристаллизации аморфных оксидов обычно исследуются методами ДТА, ДСК, рентгенофазового анализа, спектроскопии комбинационного рассеяния. Применение этих методов позволяет воссоздать последовательность химических и физических превращений.

Получение и кристаллизация аморфного Fe_2O_3 с образованием α - Fe_2O_3 описаны еще Д.И.Менделеевым,¹³ отметившим самопроизвольное раскалывание обезвоженного гидрата $Fe_2O_3 \cdot 1.5H_2O$.

В работах^{14–16} гидроксиды железа, хрома, циркония получали осаждением из растворов нитратов раствором аммиака. На термограммах ДСК предварительно высушенных гидроксидов ($100–120^\circ C$) регистрировались эндотермические эффекты удаления воды. После этого вещества представляли рентгеноаморфные оксиды. При более высоких температурах наблюдались экзотермические эффекты кристаллизации, которые иногда носили «взрывной» характер.

Об изменениях гидроксидов при нагревании судили по данным рентгенофазового анализа и спектрам комбинационного рассеяния. Последние указывали на исчезновение в спектрах полос поглощения, отвечающих валентным колебаниям $M-O-N$ и $N-O-N$ по мере повышения температуры. В табл. 1 приведены сведения о температурах и энтальпиях кристаллизации аморфных оксидов. Видно, что $T_{кр}$ и $\Delta H_{кр}$ по различным литературным данным заметно различаются, т.е., несомненно, способ получения аморфных соединений влияет на их свойства. Вследствие существования ближнего порядка в аморфной фазе значение $\Delta H_{кр}$ аморфного вещества не может превышать по абсолютной величине $\Delta H_{пл}$ кристаллического вещества.

В работе¹⁴ проведен критический анализ публикаций по определению $\Delta H_{кр}$ для Fe_2O_3 . Показано, в частности, что найденное методом количественного дифференциального термического анализа¹⁷ значение $\Delta H_{кр}$ для Fe_2O_3 , равное -134 кДж/моль, явно завышено. Этот метод не является точным, поэтому значения $\Delta H_{кр}$ для Fe_2O_3 и остальных оксидов (TiO_2 , Al_2O_3 , Cr_2O_3) следует рассматривать как оценочные.

Энтальпии плавления кристаллических оксидов M_2O_3 ($M = Al, Cr, Ti, Sc$) составляют $100–125$ кДж/моль, а энтропии плавления ~ 46 Дж/(К·моль).¹⁸ Поскольку гематит α - Fe_2O_3 диссоциирует на магнетит и O_2 при 1700 К (что намного ниже температур плавления других M_2O_3 , которые составляют $2100–2700$ К), невероятно, чтобы энтальпия кристаллизации Fe_2O_3 имела тот же порядок величины ($100–125$ кДж/моль), или даже превышала энтальпию плавления термодинамически стабильных оксидов. В табл. 1 приведены также отношения $\alpha = \Delta H_{кр}/\Delta H_{пл}$, свидетельствующие о повышенной энергоёмкости аморфных оксидов.

III. Кристаллизация твердых растворов оксидов

Влияние добавок $5–10$ мол.% оксидов на $T_{кр}$ и $\Delta H_{кр}$ аморфных Fe_2O_3 и ZrO_2 исследовано в работах.^{15, 19–23} Основной целью этих работ было выявление оксидов, которые могли бы стабилизировать аморфное состояние основной матрицы в модельных объектах. Небольшие количества примесей могут входить в матрицу основного компонента и образовывать твердый раствор, если это допускается размерным фактором, или образовывать химическое соединение с основным компонентом.

1. Образование твердых растворов с изовалентным замещением

Изучение влияния примесей M_2O_3 ($M = Al, Ga, Cr, Sc, In, La, Tm, Yb$) на изменение $T_{кр}$ аморфного Fe_2O_3 привело к следующим выводам. Установлено, что в однотипных процессах образования твердых растворов повышение температуры кристаллизации коррелирует с увеличением энергии связи $\epsilon(M-O)$ по сравнению с $\epsilon(Fe-O)$. Чем выше $\epsilon(M-O)$, тем выше температура, при которой начинается перестройка фрагментов структуры аморфных оксидов, которые образуются при дегидратации соосажденных гидроксидов с последующей кристаллизацией твердых растворов на основе гематита. Такие растворы образуются при введении оксидов алюминия, хрома, галлия, индия, скандия, в то же время введение оксидов лантана, тулия, иттербия с более крупными катионами привело к кристаллизации двухфазной смеси ортоферритов-перовскитов $MFeO_3$ с Fe_2O_3 . В табл. 2 представлены $T_{кр}$ и $-\Delta H_{кр}$, полученные методом ДСК, а также параметры ромбоэдрической решетки a_0 и c_0 для аморфных оксидов $M_xFe_{2-x}O_3$; в табл. 3 – кристаллохимические и энергетические характеристики катионов M^{3+} , энергии связей $\epsilon(M-O)$ в оксидах, вычисленные по методу, предложенному в работе.²⁴

Повышение $T_{кр}$ при введении оксидов лантана, тербия и иттербия определяется главным образом большими энергиями связей $M-O$. При кристаллизации в матрице оксида железа происходит химическая реакция с образованием островков новой фазы – ортоферритов $MFeO_3$. Новая фаза, распределенная равномерно по всему объему кристаллизующихся оксидов, затрудняет формирование гематита, поэтому верхняя температурная граница экзотермического эффекта не фиксируется, крупные ионы РЗЭ не входят в структуру гематита.

Таблица 2. Температуры и энтальпии кристаллизации аморфных оксидов

Оксид	$T_{кр}$, К	$-\Delta H_{кр}$, кДж/моль	$a_0 \pm 0.005, \text{Å}$	$c_0 \pm 0.005, \text{Å}$
$Sc_{0.04}Fe_{1.96}O_3$	535	32.7 ± 1.0	5.046	13.754
$Sc_{0.1}Fe_{1.9}O_3$	579	24.8 ± 0.4	5.054	13.764
$In_{0.1}Fe_{1.9}O_3$	524	34.2 ± 2.1	5.057	13.782
$Ga_{0.2}Fe_{1.8}O_3$	519	41.2 ± 4.5	5.036	13.748
$Al_{0.1}Fe_{1.9}O_3$	593	33.9 ± 2.3	5.018	13.704
Fe_2O_3	533	37.9 ± 2.3	5.036	13.748
$<Yb_{0.1}Fe_{1.9}O_3>^a$	603	—	—	—
$<Tm_{0.1}Fe_{1.9}O_3>^a$	646	—	—	—
$<La_{0.1}Fe_{1.9}O_3>$	709	—	—	—

^a По шихте, продукты кристаллизации α - Fe_2O_3 + $MFeO_3$.

Таблица 3. Кристаллохимические и энергетические характеристики ионов M^{3+} и связей $\epsilon(M-O)$ в оксидах M_2O_3

Характеристика	In ³⁺	Ga ³⁺	Fe ³⁺	Cr ³⁺	Sc ³⁺	Al ³⁺	Yb ³⁺	Tm ³⁺	La ³⁺
$\epsilon(M-O)^a$, кДж/(г·электрон)	179	195	199	222	—	255	—	—	—
$\epsilon(M-O)^b$, кДж/(г·электрон)	178.5	197	199	222	283	255	238	257	282
$r(M^{3+})^a$, Å	0.80	0.62	0.65	0.62	0.75	0.53	0.87	0.88	1.03
$\Delta T_{кр}$, К	—9	—7	—	40	46	60	70	112	176
$\Delta\epsilon$, Дж/(г·электрон)	—20	—2	—	23	84	56	39	58	83
Продукты кристаллизации	Твердый раствор на основе гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + M\text{FeO}_3$								

Примечание. $\Delta T_{кр}$ — изменение температуры кристаллизации Fe_2O_3 на 5 мол.% примеси, $\Delta\epsilon = \epsilon(M-O) - \epsilon(\text{Fe}-O)$, размерность $\Delta\epsilon$ показывает энтальпию образования парно-электронных связей на 1 г-моль электронов.

^a КЧ = 6.

^b В индивидуальном оксиде.

Изменение КЧ металла при вхождении в структуру гематита (КЧ = 6, октаэдр) также оказывает влияние на температурный интервал кристаллизации. Введение ионов Ga^{3+} и Cr^{3+} с радиусами, близкими к радиусу Fe^{3+} , приводит к различающимся термограммам. Интервал кристаллизации твердого раствора $\text{Ga}-\text{Fe}$ протяженнее, чем интервал кристаллизации $\text{Cr}-\text{Fe}$, что отражает диффузионные затруднения, связанные с изменением КЧ одного из ионов галлия в термодинамически стабильной модификации $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Такая модификация может возникнуть при кристаллизации соосажденных гидроксидов. В $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ один из катионов находится в тетраэдрическом, другой — в октаэдрическом окружении ионов O^{2-} . Структура же Cr_2O_3 подобна структуре Fe_2O_3 , поэтому изменения КЧ хрома при образовании твердого раствора $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ не происходит.

На рис. 1 представлены зависимости $T_{кр}(\Delta\epsilon)$ для трех групп катионов элементов-примесей: Al, Cr; In, Ga, Sc; La, Tm, Yb. Катионы, относящиеся к первой группе, сохраняют КЧ = 6, присущее им в индивидуальных оксидах и в термодинамически стабильном состоянии, и в твердом растворе. Катионы второй группы меняют КЧ при образовании твердого раствора. При введении катионов элементов-примесей третьей группы происходит кристаллизация двухфазной смеси $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + M\text{FeO}_3$. Доминирующим фактором, влияющим на стабилизацию аморфного состояния оксида железа, является энергия связи металл—кислород для всех трех групп катионов элементов-примесей.

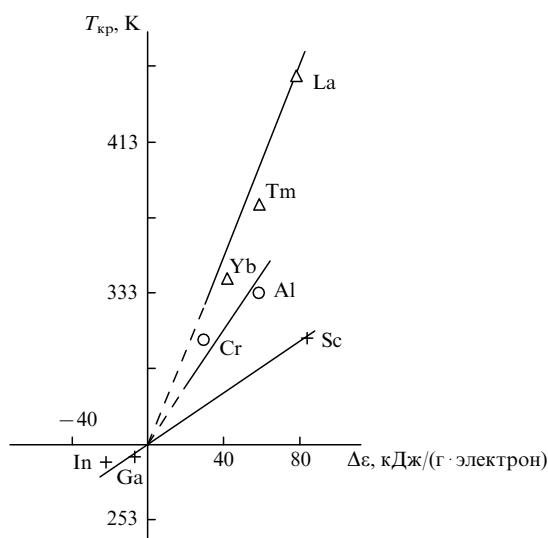


Рис. 1. Изменение температуры начала кристаллизации аморфных оксидов $\Delta T_{кр} = T_{кр}[(M_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_3] - T_{кр}(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ в зависимости от разности энергий связей $\Delta\epsilon$

2. Образование твердых растворов с гетеровалентным замещением

Влияние гетеровалентных примесей на стабильность аморфного оксида исследовано на примере ZrO_2 . Кристаллизация аморфного ZrO_2 при нагревании в калориметре приводит к образованию метастабильной кубической модификации, в отличие от кристаллизации аморфного Fe_2O_3 , при которой образуется стабильная фаза $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Известно, что введение примесей оксидов РЗЭ стабилизирует при низких температурах высокотемпературную кубическую модификацию ZrO_2 , образующиеся при кристаллизации из расплава. Введение 5 мол.% примеси $\text{MO}_{1.5}$ приводит к стабилизации кубической модификации ZrO_2 , которая сохраняется до 1070 К и последующем охлаждении до 300 К. В табл. 4 и на рис. 2 приведены $T_{кр}$ и $\Delta H_{кр}$ кубических твердых растворов. Очевидно, что основное влияние на $T_{кр}$ оказывают $\epsilon(M-O)$ и радиус иона РЗЭ (КЧ = 8). На рис. 2 можно выделить два координатных поля, расположенных над и под осью абсцисс. В первом поле находятся ионы иттрия, скандия, тербия, празеодима и неодима, введение которых повышает температурную устойчивость аморфной матрицы ZrO_2 . Энергии связей $M-O$ в этих оксидах превышают или почти совпадают с $\epsilon(\text{Zr}-O)$, равной 268 кДж/(г·электрон) в кубической модификации. Во втором поле находятся ионы европия и иттербия с $\epsilon(M-O) < \epsilon(\text{Zr}-O)$. Введение оксидов с более низким химическим потенциалом кислорода способствует повышению температуры кристаллизации твердого раствора, т.е. эти оксиды являются ингибиторами кристаллизации аморфного состояния.

Крупные ионы празеодима и неодима несколько повышают $T_{кр}$ аморфного ZrO_2 , хотя их $\epsilon(M-O)$ близки к $\epsilon(\text{Zr}-O)$. Эффективным стабилизатором аморфного состояния является Y_2O_3 с большой энергией связи $\epsilon(\text{Y}-O)$ и одновременно крупным катионом Y^{3+} . Кристаллохимические и энергетические факторы в этом случае действуют в

Таблица 4. Кристаллохимические и энергетические характеристики оксидов $\text{Zr}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2-x/2}$

Оксид	$\epsilon(M-O)$, кДж/ г·электрон	$r_{M^{3+}}$, Å	$\Delta r_{M^{3+}}$, %	$T_{кр}$, К	$-\Delta H_{кр}$, кДж/моль
ZrO_2	268	0.84	—	666–715	21.0 ± 0.46
$\text{Zr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{1.975}$	290	1.02	21	680–715	18.0 ± 0.86
$\text{Zr}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_{1.975}$	283	0.87	3.6	669–771	17.5 ± 0.53
$\text{Zr}_{0.95}\text{Pr}_{0.05}\text{O}_{1.975}$	271	1.13	34	669–775	15.0 ± 0.78
$\text{Zr}_{0.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{1.975}$	266	1.11	27	672–775	14.5 ± 1.6
$\text{Zr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{O}_{1.975}$	229	1.07	23	655–754	17.5 ± 1.0
$\text{Zr}_{0.95}\text{Tb}_{0.05}\text{O}_{1.975}$	281	1.04	24	671–781	18.0 ± 0.6
$\text{Zr}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{1.975}$	238	0.99	18	651–741	17.5 ± 0.6

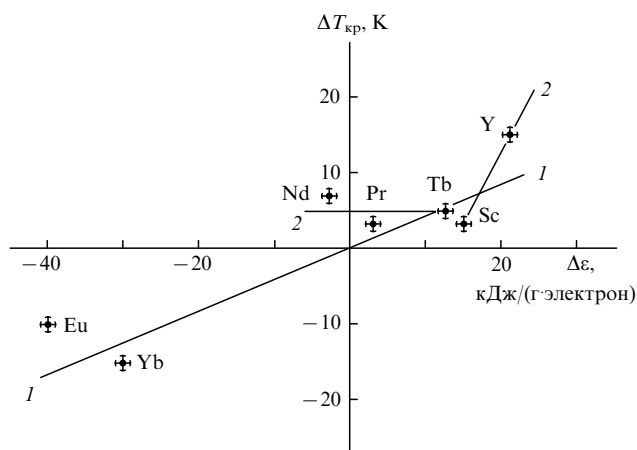


Рис. 2. Зависимости изменения температуры кристаллизации твердого раствора $\Delta T_{кр} = T_{кр}(Zr_{0.95}M_{0.05}O_{1.975}) - T_{кр}(ZrO_2)$ от разности энергий связей $\Delta \epsilon = \epsilon(M-O) - \epsilon(Zr-O)$

одном направлении. Введение крупных ионов европия и иттербия, которые образуют оксиды с более низкими энергиями связей $M-O$, не оказывают стабилизирующего влияния. Прямая 1 на рис. 2, проведенная через все точки, включая начало координат, подтверждает доминирующее влияние на $T_{кр}$ энергетического фактора, а учет размерного кристаллохимического фактора корректирует прогноз. Ломаная 2 также объективно отражает влияние примеси на $T_{кр}$ твердого раствора. Установлено,²⁰ что введение примеси M_2O_3 в твердый раствор сдвигает $\Delta H_{кр}$ в положительную сторону с -21 до -18 до -15 кДж/моль. Менее отрицательные значения $\Delta H_{кр}$ являются следствием положительной энтальпии смешения ($\Delta H_{см}$) при образовании гетеровалентных твердых растворов. Анализ $\Delta H_{кр}$ с целью выделения $\Delta H_{см}$ привел к заключению, что небольшие $\Delta H_{см}$ не противостоят факту образования твердых растворов в системе $Y_2O_3-ZrO_2$.

Неожиданный результат влияния введения Fe_2O_3 в ZrO_2 на $T_{кр}$ твердого раствора $Zr_{1-x}Fe_xO_{2-x/2}$ ($x = 0.25$ и 0.50) был получен в работе²¹ (табл. 5). Образование твердого раствора сопровождалось увеличением $T_{кр}$ по сравнению с $T_{кр}$ обоих аморфных оксидов, хотя $\epsilon(Fe-O) < \epsilon(Zr-O)$. Этот результат объясняется полиэдрическим строением твердого раствора. Данные метода дальнейшей тонкой структуры рентгеновского спектра поглощения показывают,²⁵ что в кубическом твердом растворе с $x = 0.3$ полиэдры ZrO_8 связаны ребрами, тетраэдры FeO_4 связаны ребрами с ZrO_8 , и двумя вершинами с другими тетраэдрами FeO_4 . Повышение $T_{кр}$ обусловливается образованием энергетически менее стабильных тетраэдров FeO_4 по сравнению с октаэдрами FeO_6 , которые могли бы появиться при образовании структуры гематита. Формирование полиэдров FeO_4 , по-видимому, требует преодоления потенциального барьера, так как переход $FeO_6 \rightarrow FeO_4$ сопровождается поглощением тепла (22.2 кДж/моль).¹² Вычисленные в²¹ небольшие положительные значения $\Delta H_{см}$ не противостоят образованию твердых растворов в системе $Fe_2O_3-ZrO_2$.

Таблица 5. Температуры и энтальпии кристаллизации твердых растворов $Zr_{1-x}Fe_xO_{2-x/2}$ и $Zr_{1-x}Mg_xO_{2-x}$

Раствор	$T_{кр}$, К	$-\Delta H_{кр}$, кДж/моль
$Zr_{0.75}Fe_{0.25}O_{1.875}$	851–943	12.0 ± 1.5
$Zr_{0.5}Fe_{0.5}O_{1.75}$	921–1007	7.7 ± 1.5
$Zr_{0.95}Mg_{0.05}O_{1.95}$	717–777	16.5 ± 1.1
$Zr_{0.5}Mg_{0.5}O_{1.5}$	835–886	9.1 ± 0.3

Сходное влияние на повышение $T_{кр}$ у ZrO_2 обнаружено при введении примеси MgO .²³ В данном случае кристаллизация носит «взрывной» характер и повышает $T_{кр}$ по сравнению с $T_{кр}$ диоксида циркония на 200° на каждые 5 мол.% MgO . В кубическом твердом растворе образуются полиэдры MgO_8 , при этом изменение энтальпии в процессе MgO_6 (октаэдр) $\rightarrow MgO_8$ (куб) составляет 71 кДж/моль.²⁴ Преодоление потенциального барьера при образовании кубического окружения ионов O^{2-} вокруг иона магния требует нагревания аморфных оксидов до $T > T_{кр} ZrO_2$, т.е. причина стабилизации аморфного ZrO_2 та же, что и при введении Fe_2O_3 , хотя $\epsilon(Mg-O) < \epsilon(Zr-O)$.

Таким образом, при высоких положительных значениях энтальпии изменения КЧ катионов-примесей при их вхождении в твердый раствор возможно значительное повышение $T_{кр}$ основной матрицы.

Явление повышения температуры кристаллизации соосажденных гидроксидов при образовании твердых растворов установлено в работах по синтезу адсорбентов $xAl_2O_3 \cdot yZrO_2$, $xAl_2O_3 \cdot yY_2O_3$ и др.^{26–28} Оно было названо защитным эффектом от кристаллизации компонентов. Введение Al_2O_3 в матрицу ZrO_2 при нагревании соосажденных гидроксидов $Al(OH)_3/Zr(OH)_4$ повышало $T_{кр}$ тетрагонального ZrO_2 на 400° по сравнению с $T_{кр}$ аморфного ZrO_2 ($445^\circ C$).²⁹ Энергетическая природа этого эффекта в работах^{26–29} не рассматривалась, хотя его трактовка, на наш взгляд, может быть аналогичной рассмотренной выше для случаев введения Fe_2O_3 и MgO в ZrO_2 . Образование твердых растворов замещения Al_2O_3/ZrO_2 должно сопровождаться изменением КЧ алюминия при вхождении его в позиции циркония с высокими КЧ (7 или 8). Такая координация не характерна для алюминия, и образование фрагментов AlO_7 или AlO_8 требует преодоления высокого потенциального барьера. К этому выводу приводят и кристаллохимические правила Магнуса, определяющие возможные КЧ катионов отношением радиусов катиона и аниона. Энтальпия изменения координации при переходе $AlO_6 \rightarrow AlO_n$ ($n = 7$ или 8) неизвестна, но, вероятно, имеет большое положительное значение. Это тормозит кристаллизацию оксидов. Следует отметить, что конечными продуктами соосаждения гидроксидов $Al(OH)_3/Zr(OH)_4$ могут быть смеси полиморфов ZrO_2 в зависимости от отношения концентраций алюминия и циркония, условий осаждения гидроксидов, нагревания или изотермической выдержки твердых растворов при высоких температурах.^{28, 30}

Эффект стабилизации аморфных пленок на основе ZrO_2 при введении Y_2O_3 , полученных электронно-лучевым испарением, отмечен в работе.³¹ Установлено, что пленки ZrO_2 получают кристаллическими уже при $420–470$ К, но введение 10–20 мол.% Y_2O_3 способствует сохранению аморфного состояния до $520–550$ К. Температуры кристаллизации аморфных пленок намного ниже, чем аморфных соединений из соосажденных гидроксидов, однако введение Y_2O_3 в пленку приводит к стабилизации аморфного состояния.

IV. Кристаллизация химических соединений из рентгеноаморфных соосажденных гидроксидов

Образование химических соединений с более сложной кристаллической структурой, чем простые оксиды или их твердые растворы, также повышает временную и температурную устойчивость аморфного состояния. Систематическое исследование процессов кристаллизации феррогранатов $\Theta_3Fe_5O_{12}$, ортоферритов со структурной типа перовскита ΘFeO_3 (Θ – ионы РЗЭ), соединений со структурой магнетоплумбита $MFe_{12}O_{19}$ ($M = Pb, Sr, Ba$) выполнено в работах.^{32–37}

1. Образование $\text{Э}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

Особенности процесса кристаллизации феррогранатов из рентгеноаморфного состояния оксидов при ДСК связаны с изменением механизма твердофазной реакции. В структуре граната имеются три неэквивалентные позиции катионов в кислородном окружении: 3Э^{3+} – в додекаэдрах ЭO_8 , 3Fe^{3+} – в тетраэдрах FeO_4 , 2Fe^{3+} – в октаэдрах FeO_6 . Формирование сложной кристаллической структуры гранатов требует температур, превышающих $T_{\text{кр}}$ аморфного Fe_2O_3 (рис. 3).

Известно, что ферриты РЗЭ со структурой граната образуются только для $\text{Э} = \text{Sm} \dots \text{Lu}$, более крупные ионы РЗЭ не входят в структуру граната из-за стерических затруднений. Однако ионы лантана, празеодима и неодима можно ввести в структуру граната, если одновременно ввести ионы РЗЭ с меньшим радиусом. На рис. 3 приведены зависимости $T_{\text{кр}}$ и $\Delta H_{\text{кр}}$ от радиуса РЗЭ. Видно, что в целом, $\Delta H_{\text{кр}}$ уменьшается в ряду $\text{Sm} \dots \text{Lu}$, а $T_{\text{кр}}$ возрастает. Образование гранатов с крупными ионами $\text{Sm} \dots \text{Dy}$, а также твердых растворов $\text{Lu}_{0.48}\text{Sm}_{2.52}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, $\text{La}_{0.24}\text{Gd}_{2.76}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, $\text{LuEu}_2\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, $\text{Nd}_{0.94}\text{Gd}_{2.06}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ со средними радиусами ионов РЗЭ, не превышающими ионный радиус Sm^{3+} , сопровождается единственным резким экзоэффектом в нешироком температурном интервале. Феррогранаты $\text{Ho} \dots \text{Lu}$ образуются по более сложному механизму со все более четким разделением двух этапов кристаллизации и увеличением температурного интервала реакции. Уменьшение $\Delta H_{\text{кр}}$ с ростом порядкового номера РЗЭ обусловлено возрастанием степени искажения додекаэдров ЭO_8 в ряду $\text{Eu} \dots \text{Lu}$. При стехиометрическом соотношении компонентов в результате кристаллизации образуются однофазные гранаты зеленого цвета, спектры КР которых согласуются с опубликованными в литературе. Синтезировать $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ не удалось, во всех попытках получалась смесь граната, перовскита LuFeO_3 или оксидов.

Очевидно, кристаллохимический фактор является доминирующим при кристаллизации этих координационных соединений, образующих три подрешетки. По-видимому, при переходе из состояния в оксидах ($6\text{O}^{2-} + 2\Box$, где $\Box$ – вакансия) происходит монотонное уменьшение энтальпии изменения КЧ ионов РЗЭ с увеличением порядкового номера РЗЭ, а именно $E(\text{Gd}^{3+}) = 33$, $E(\text{Y}^{3+}) = 71$, $E(\text{La}^{3+}) = -31$ кДж ($4\text{O}^{2-} + 3\text{O}^{2-} \rightarrow \text{LaO}_8$).³⁸ Эти отдельные значения укладываются на прямую $E(\text{Э}^{3+}) = f(r(\text{Э}^{3+}))$, где r – ионный радиус РЗЭ. Присутствие в соосаженных гидроксидах гидратов $\text{Э}(\text{OH})_3$ и $\text{Y}(\text{OH})_3$ повышает $T_{\text{кр}}$ аморфного Fe_2O_3 с 260 до 720–770°C, т.е. способствует стабилизации рентгеноаморфного состояния дегидратированных оксидов.

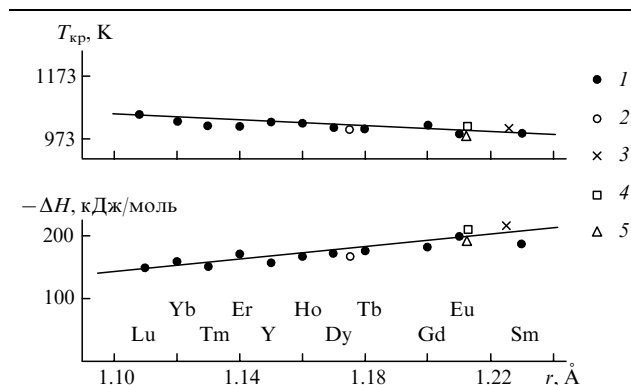


Рис. 3. Зависимости $T_{\text{кр}}$ и $\Delta H_{\text{кр}}$ от ионного радиуса РЗЭ 1 – ионы РЗЭ, 2 – $\text{LuEu}_2\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, 3 – $\text{Nd}_{0.94}\text{Gd}_{2.06}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, 4 – $\text{Lu}_{0.48}\text{Sm}_{2.52}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, 5 – $\text{La}_{0.24}\text{Gd}_{2.76}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

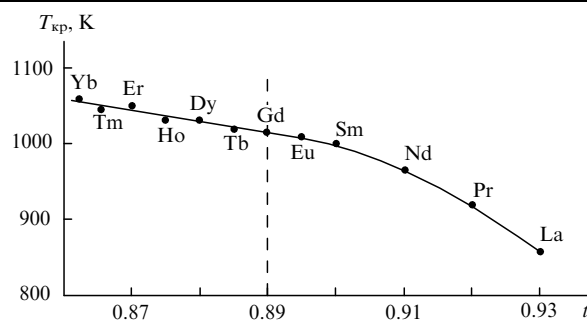


Рис. 4. Зависимость $T_{\text{кр}}$ ортоферритов РЗЭ от фактора устойчивости t .

$$t = \frac{r_{\text{Ln}^{3+}} + r_{\text{O}^{2-}}}{\sqrt{2}(r_{\text{Fe}^{3+}} + r_{\text{O}^{2-}})}$$

2. Образование ортоферритов-перовскитов ЭFeO_3

Кристаллизация соосаженных гидроксидов $\text{Э}(\text{OH})_3/\text{Fe}(\text{OH})_3$ с образованием ортоферритов РЗЭ наблюдается в интервале 850–1170 К. На термограммах ДСК при образовании ортоферритов $\text{La} \dots \text{Sm}$ имеется единственный экзотермический пик кристаллизации в интервале протяженностью 70°. При образовании EuFeO_3 наблюдали начало раздвоения пика, кристаллизация GdFeO_3 охватывала интервал протяженностью уже 100°, а к концу ряда РЗЭ кристаллизация ортоферритов туллия и иттербия происходила в два этапа в интервале протяженностью 150°. Как и для феррогранатов уменьшение ионного радиуса РЗЭ к концу ряда сопровождалось уменьшением $\Delta H_{\text{кр}}$ ортоферритов и возрастанием термической стабильности аморфного состояния. На рис. 4 представлена зависимость $T_{\text{кр}}$ от фактора устойчивости. Для перовскитов с трехвалентными катионами нижняя граница t -фактора равна 0.89. Именно в области $t = 0.89$ происходит изменение наклона зависимости $T_{\text{кр}}$ (и $\Delta H_{\text{кр}}$) от t и начинается раздвоение пиков кристаллизации. Ингибирующее влияние $\text{Э}_2\text{O}_3$ проявляется в повышении $T_{\text{кр}}$ на 300–600°, или в расчете на 1 мол.% примеси $\text{Э}_2\text{O}_3$ – на 6–13°, если предположить, что $\Delta T_{\text{кр}}$ пропорциональна количеству $\text{Э}_2\text{O}_3$. Эти значения $\Delta T_{\text{кр}}$ сопоставимы с наблюдавшимися (15–30 град/мол.% примеси) при введении иттербия, туллия и лютеция в количестве 5 мол.% в Fe_2O_3 .

3. Образование гексаферритов $\text{MFe}_{12}\text{O}_{19}$

При синтезе гексаферритов со структурой магнетоплумбита $\text{MFe}_{12}\text{O}_{19}$ ($\text{M} = \text{Pb}, \text{Sr}, \text{Ba}$) использовали методы получения соосаженных гидроксидов, описанные в работах.^{39–41} Кристаллизация гексаферритов стронция и бария происходила в одну стадию при 730 и 650°C соответственно. В сложной координационной структуре гексаферритов имеются четыре типа КП на формульную единицу – кубооктаэдр MO_{12} , тригональная бипирамида FeO_5 , два тетраэдра FeO_4 и девять октаэдров FeO_6 . Эта структура более сложная, чем структура перовскитов или гранатов. Образование полиэдров FeO_5 и FeO_4 энергетически менее выгодно, чем октаэдров FeO_6 , поэтому формирование структуры может быть особенно затруднено, когда к энергетическому фактору ($\varepsilon(\text{Sr}-\text{O}) > \varepsilon(\text{Fe}-\text{O})$ и $\varepsilon(\text{Ba}-\text{O}) > \varepsilon(\text{Fe}-\text{O})$) добавляется кристаллохимический.

Характерной особенностью экзоэффекта кристаллизации соосаженных гидроксидов свинца и железа является его растянутость в интервале 390–670°C при образовании $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$. Кроме того, в продуктах реакции кристаллизации содержится также $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, что не противоречит известной метастабильности $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$, для которого оценка энтальпии образования из оксидов дает значение 37 кДж/моль.⁴² Качественно сходная термограмма нагревания соосажен-

ных гидроксидов стронция и железа получена при попытке синтеза $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, кристаллизация которого происходит при $567-777^\circ\text{C}$. Повышение температуры связывают с увеличением $\varepsilon(\text{Sr}-\text{O})$. При этом также наблюдается образование смеси гексаферрита и гематита.

Термограмма соосажденных гидроксидов бария и железа характеризуется резким эффектом «взрывной» реакции образования однофазного $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ в более узком температурном интервале $723-818^\circ\text{C}$. В пределах ошибки ± 10 кДж/моль энергии связей $\varepsilon(\text{Sr}-\text{O}) = 249$, и $\varepsilon(\text{Ba}-\text{O}) = 244$ кДж/(г·электрон) совпадают и в целом ингибирующее влияние крупных катионов на температуру образования гексаферрита возрастает в ряду $\text{Pb}-\text{Sr}-\text{Ba}$ с увеличением $\varepsilon(\text{M}-\text{O})$. Увеличение $T_{\text{кр}}$ по сравнению с $T_{\text{кр}}$ оксида железа составило $130-460^\circ$ при введении 7.7 мол.% примеси в катионную подрешетку т.е. 16–60 град/мол.% примеси, что по порядку величины согласуется с увеличением $T_{\text{кр}}$ твердых растворов на основе гематита с 5–10 мол.% примесей катионов (см. выше). Ниже приведены увеличения температуры кристаллизации (в К), установленные при образовании твердых растворов оксидов и химических соединений при введении легирующих примесей в расчете на 1 мол.% примеси в катионной подрешетке.

Твердый раствор	$\text{Э}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	ЭFeO_3	$\text{MFe}_{12}\text{O}_{19}$
14–30	17–20	6–13	14–60

Можно заключить, что кристаллохимический (размерный) фактор является преобладающим при торможении кристаллизации аморфной фазы. Однако однозначный ответ на этот вопрос возможен не во всех случаях. Необходимо также учесть энергии связи, особенно если влияние энергии связи и размерного фактора до некоторой степени компенсируют друг друга.

V. Кристаллизация аморфных металлических сплавов

Основными элементами-аморфизаторами в сплавах переходных металлов (ПМ) служат бор, углерод и фосфор. Одной из главных проблем исследования аморфных сплавов (АС) является выяснение причин, определяющих их температурную устойчивость. Рассмотрим два фактора, влияющих на стабильность АС – природу металла и элемента-аморфизатора. Как правило, оба фактора связывают с особенностями взаимодействия металл–неметалл и термодинамическими стимулами кристаллизации АС.

Необратимый переход АС в кристаллическое состояние носит зачастую диффузионный характер. Устойчивость к диффузионному распаду, как и в случае оксидов, можно объяснить наличием в сплаве фрагментов с жесткими ковалентными связями металл–неметалл.⁴³ Эти фрагменты могут иметь состав, отвечающий стабильному или метастабильному составу кристаллического соединения или сплава, и сходную с кристаллом ближнюю координационную сферу. Склонность к аморфизации зависит от изменения характера сочленения координационных полиэдров в сплаве. Очевидно, чем выше энергия химической связи в таких фрагментах, тем труднее происходит диффузионный распад АС при его кристаллизации.

Вопрос о корреляции структуры АС и энергий связей $\varepsilon(\text{M}-\text{X})$ ($\text{X} = \text{B}, \text{C}, \text{P}$) с термодинамической устойчивостью сплавов ставился в общей форме неоднократно. Однако расчет $\varepsilon(\text{M}-\text{X})$ в количественной форме, удобной для решения практических задач, особенно сопряженных с оценками энтальпий образования (ΔH_f) сплавов, проводился редко. Это объясняется тем, что до последнего времени отсутствовали надежные термодинамические данные по ΔH_f

многих боридов, карбидов и фосфидов. Возрождение интереса к проведению фундаментальных исследований структурных и термодинамических свойств этих соединений способствовало существенному развитию простой модели для вычисления энергий связи $\varepsilon(\text{M}-\text{X})$, и следовательно, ΔH_f .

Расчет $\varepsilon(\text{M}-\text{X})$ проводился с использованием упрощенной модели, учитывающей структурные, термохимические и электрофизические свойства соединений. Основы расчета изложены в работах^{44–48} для соединений MB_n , MC_n , MN_n , MC_nO_m , MN_nO_m (M – переходный металл).

В этих расчетах энтальпия атомизации (ΔH_a) соединений в состоянии одноатомного газа представляется суммой энергий разрыва связей. В общем случае для металлоподобных соединений типа MX можно записать

$$\Delta H_a = E_{\text{своб}} + E(\text{M}-\text{X}) + E(\text{M}-\text{M}) + E(\text{X}-\text{X}) = \Delta H_a\text{M} + \Delta H_a\text{X} - \Delta H_f\text{MX}.$$

Здесь слагаемые учитывают парциальные вклады свободных электронов зоны проводимости ($E_{\text{своб}}$), зоны ковалентных связей металл–неметалл ($E(\text{M}-\text{X})$) и металл–металл

Таблица 6. Энергии связей $\varepsilon(\text{M}-\text{X})$ и ΔH_f соединений, используемые для оценки повышения термостабильности АС

Соединение	ε , кДж/(г·электрон)	$-\Delta H_f$, кДж/моль
<i>Бориды</i>		
ScB_2	239.7	307.8
TiB_2	194.1	323.4
ZrB_2	210.5	328.0
HfB_2	213.4	329.3
VB_2	173.6	215.0
$\text{TaB}_{2.03}$	205.9	190.0
$\text{NbB}_{1.82}$	197.1	185.8
CrB_2	189.5	119.4
LaB_6	265.3	400.4
W_2B	194.0	68.2
WB	182.0	66.5
W_2B_5	181.6	199.6
Mn_2B	163.2	95.1
MnB	164.8	71.6
MnB_2	165.7	63.3
$\text{AlB}_{2.215}$	161.3	77.4
Fe_2B	186.1	67.9
FeB	174.3	64.6
Co_2B	188.3	58.1
CoB	176.6	69.5
Ni_2B	190.0	67.7
NiB	171.5	40.2
<i>Фосфиды</i>		
Fe_3P	162.1	164.1
Fe_2P	161.7	121.6
FeP	169.1	137.2
FeP_2	158.5	217.6
Co_2P	170.4	196.6
CoP	174.2	146.4
CoP_3	170.9	280.3
Ni_3P	174.0	219.7
Ni_2P	168.4	184.0
NiP_2	152.1	167.0
NiP_3	157.7	200.8
<i>Карбиды</i>		
Fe_3C	168.2	–25.2
Fe_2C	168.8	–20.6
Co_3C	168.7	–44.4
Co_2C	172.1	–16.8
Ni_3C	164.9	–75.3

($E(M-M)$), а также связей неметалл–неметалл ($E(X-X)$), если они образуются, например, как в высших боридах. Для некоторых соединений отдельные вклады могут не учитываться (к примеру, в низших боридах типа MB, где атомы бора можно считать изолированными). В работах^{48,49} проведены расчеты энергий связей $\varepsilon(M-X)$ и энтальпий образования боридов, карбидов и фосфидов переходных металлов (табл. 6). Метод вычисления достаточно прост и не требует квантово-химических расчетов.

Из данных табл. 6 следует, что энергии связей $\varepsilon(M-B)$ в группах Периодической системы в целом возрастают с увеличением порядкового номера металла. Такая же закономерность характерна и для других бинарных соединений (оксидов, галогенидов, нитридов и др.). В периодах значения $\varepsilon(M-X)$ уменьшаются с возрастанием порядкового номера элементов и имеют примерно постоянное значение у элементов триады железа. Можно констатировать, что у соединений в одной системе $\varepsilon(M-X)$ примерно постоянно, что в свою очередь делает возможной оценку ΔH_f неизученных или нестабильных соединений, зафиксированных на равновесных диаграммах состояния $M-X$, или составов сплавов по средним значениям $\varepsilon(M-X)$. Примерное постоянство $\varepsilon(M-X)$ согласуется с известным принципом трансферабельности характеристик химической связи в соединениях.

Абсолютные отклонения средних значений $\varepsilon(M-X)$ от энергий связей в индивидуальных соединениях не превышают ± 10 кДж/(г·электрон), что укладывается в погрешности термодинамических величин.

Легирование бинарных сплавов третьим компонентом (переходным металлом или X) заметно отражается на временной и температурной стабильности АС. Возникает вопрос об адекватности энергий связей, вычисленных с использованием термодинамических данных для кристаллического состояния, энергиям связей в АС. Статистический анализ $\Delta H_{кр}$ сорока аморфных сплавов разного химического состава показал, что среднее значение $\Delta H_{пл}$ веществ, образующих АС, составляет 16,3 кДж/г-ат, а $\Delta H_{кр}$ аморфных сплавов – 7,5 кДж/г-ат. Таким образом, для перехода жидкость → аморфное вещество – 8,8 кДж/г-ат представляется собой запас внутренней избыточной энтальпии на 1 г-ат АС.⁵⁰ Значение 7,5 кДж/г-ат близко к значениям энтальпий фазовых переходов и характеризует различие энтальпий аморфного и кристаллического веществ. Эта величина близка к теоретической оценке, сделанной в предположении неравновесного электронного состояния взаимодействующих атомов.⁵¹ Такие оценки согласуются с выводом,¹ что основным условием получения некристаллического состояния твердых тел является связывание избыточной энтальпии, равной $0,5 \Delta H_{пл}$.

Ближний порядок в АС соответствует расположению атомов в кристаллических структурах некоторых реальных соединений, присутствующих на диаграммах состояния, (например, Co_3V или Ni_3B , где каждый атом бора координирован девятью атомами металла). Сохранение в АС координационных полиэдров, существующих в кристаллическом состоянии, делает необязательным использование представления переменной валентности для объяснения энергетики кристаллизации АС.⁵¹ Можно рассматривать переход из аморфного состояния в кристаллическое как вид полиморфного превращения. Величина 7,5 кДж/г-ат составляет всего 1–2% от значений энтальпий атомизации кристаллических боридов, карбидов и других соединений, поэтому использование энергий связей $M-X$, вычисленных для соединений в кристаллическом состоянии, представляется оправданным и для аморфных сплавов. В работе⁵⁰ показано, что отношение (α) экспериментальных значений $\Delta H_{кр}$ для АС и $\sum x_i \Delta H_i$ для компонентов сплава, где x_i – мольная доля, ΔH_i – энтальпия плавления i -го компонента, составляет 0,3–0,5. Этот интервал значений соответствует избыточной энтальпии, сохран-

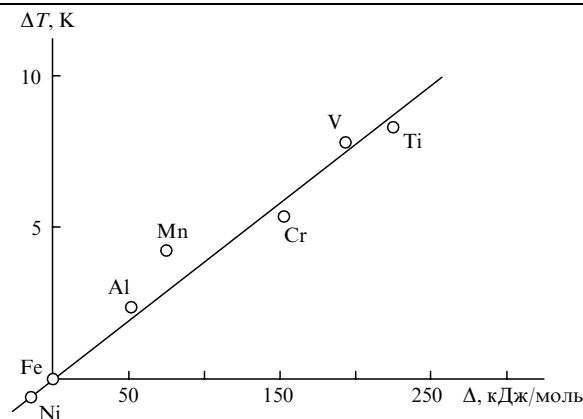


Рис. 5. Зависимость температуры кристаллизации аморфного сплава $Fe_{80}M_{20}$ при легировании в расчете на 1 ат. % M от разности $\Delta = \Delta H_f(M_3B) - \Delta H_f(Fe_3B)$ (для Al легирование 3 ат. %)⁵²

яющейся в АС, полученных различными методами (спиннингом, конденсацией газовой фазы, катодным распылением и иными методами). Нетрудно заметить, что α для АС близка к α для оксидов (см. табл. 1),[†] это указывает на примерное постоянство избыточной энтальпии в некристаллических веществах, независимо от химической природы и способа их получения.

Рассмотрим два предельных случая изменения α . При $\alpha \rightarrow 1$ кристаллизация аморфного вещества сопровождается выделением тепла. Тепловой эффект по абсолютной величине близок к $\Delta H_{пл}$ кристалла. При этом аморфное вещество сохраняет структуру расплава вблизи равновесной температуры плавления. При $\alpha \rightarrow 0$ закаленный расплав или иное некристаллическое вещество близки по структуре к равновесному кристаллу и на термограмме нагревания нет заметного теплового эффекта. Дифрактограмма такого вещества должна быть близка дифрактограмме равновесного кристалла. Известно, что в некоторых случаях при кристаллизации АС получают ленты, содержащие наряду с аморфной и мелкокристаллическую фазу.

При используемых способах получения некристаллических веществ степень кристалличности можно было бы охарактеризовать величиной $\beta = 1 - \alpha$, что соответствует $0,5 < \beta < 0,7$.

Известно, что введение в АС типа Fe_3B 3d-переходных металлов повышает $T_{кр}$ сплава, если 3d-металл находится в периоде левее железа. Установлено,⁵² что $T_{кр}$ сплавов $Fe_{80}M_{20}$ ($M = Ti \dots Ni$) при легировании в расчете на 1 мол. % M растет в ряду $Mn - Cr - V - Ti$, а введение никеля уменьшает $T_{кр}$. Аналогичная зависимость обнаружена⁵³ для ряда $Ni - Co - Fe - Cr - V$, хотя $T_{кр}$, полученные разными авторами, различны вследствие неодинаковых условий получения АС и скорости нагревания их в калориметре. Установлена⁴⁸ линейная зависимость изменения температуры кристаллизации аморфных сплавов $Fe_{80}M_{20}$ при их легировании металлами от разности энтальпий образования сплавов $\Delta = \Delta H_f(M_3B) - \Delta H_f(Fe_3B)$ (рис. 5). Для расчета $\Delta H_f(M_3B)$ использованы энергии связей $\varepsilon(M-B)$ (см. табл. 6). Очевидно, что существует связь между уменьшением активности бора при образовании боридов с высокими ΔH_f и увеличением термостабильности АС. Термостабильность связывалась с образованием в АС позиций бора с более низкой энергией, затрудняющих кристаллизацию.⁵² Таким образом, можно прогнозировать, что легирование боридом РЗЭ, Sc и Y может существенно повысить $T_{кр}$ сплавов этого типа.

[†] Напомним, что значения α по данным работы¹⁷ имеют оценочный характер.

Из табл. 6 следует, что $\varepsilon(M-P) \approx \varepsilon(M-C)$, а $\varepsilon(M-V)$ на $\sim 10\%$ выше. Близость энергий связей $M-X$ в рассмотренных соединениях и совместимость фрагментов способствуют легированию бором, углеродом и фосфором аморфных сплавов на основе системы $Fe-V$. Образование более экзотермических фосфидов железа, например, в сравнении с боридами, приводит к понижению термодинамической активности железа в сплавах. Анализ экспериментальных данных по $T_{кр}$ АС в системах $M-X$ ($M = Fe, Co, Ni$) показал, что $T_{кр}$ фосфидов составляет 54 610–680 К, боридов – 600–700 К, а Fe_3C – лишь 450 К. Эти значения верно отражают основные зависимости: наиболее низкое значение $T_{кр}$ характерно для эндотермического Fe_3C , а экзотермические фосфиды и бориды отличаются большей термостабильностью. Следовательно, причина изменения $T_{кр}$ аморфного вещества независимо от его природы – образование более стабильных фрагментов соединений, упрочняющих матрицу аморфного соединения.

Правильность концептуального подхода, основанного на количественном учете энергетической неэквивалентности сосуществующих связей подтверждается недавно опубликованными данными о влиянии легирования основной матрицы примесями переходных металлов на температуру релаксации. В работе 55 проведен анализ публикаций, $^{56-58}$ в которых установили влияние замещения железа в сплавах, близких по составу к Fe_4V или Fe_5V . В первом приближении составы легированных сплавов могут быть представлены так: 95 мол.% Fe_4V + 5 мол.% M_4V ($M = Co, V$). Энтальпии образования сплавов вычислены 55 по уравнению

$$\Delta H_f = 0.95\Delta H_f(Fe_4V) + 0.05\Delta H_f(M_4V)$$

в предположении, что энтальпия смешения равна нулю. Понижение температуры релаксации при введении кобальта в сплав $Fe_{0.81}V_{0.19}$ и повышение при введении ванадия связывают с тем, что $\Delta H_f(Co_4V) < \Delta H_f(Fe_4V)$, а $\Delta H_f(V_4V) > \Delta H_f(Fe_4V)$. Энтальпии образования Co_4V , Fe_4V , V_4V соответственно равны –21, –25, –213 кДж/моль M_4V . Введение ванадия, образующего борид с более отрицательной ΔH_f , чем $\Delta H_f(Fe_4V)$, способствует уменьшению активности бора в системе $Fe-V$, затрудняет диффузионную подвижность фрагментов аморфной структуры и повышает потенциальный барьер релаксации. Введение кобальта, наоборот, снижает температуру релаксации сплава (табл. 7).

Изучено 57,58 влияние замещения хромом кобальта в сплаве $Fe_{0.74}Co_{0.10}B_{0.16}$ на $T_{кр}$ сплавов, состав которых близок к M_5V . Замещение кобальта на хром в количестве 50–100% приводило к росту $T_{кр}$ на 45–75°. Введение хрома, ванадия, молибдена, ниобия, никеля в АС более сложного состава $Fe_{79-x}B_{16}Si_5M_x$, содержащего два аморфизующих элемента – бор и кремний – привело к аналогичным результатам 59 (табл. 8).

Таблица 7. Температуры превращения аморфных сплавов и вычисленные значения энтальпии образования сплавов

Сплав	$T_{рел}(T_{кр})$, К	$\Delta T_{рел}(\Delta T_{кр})$, К	$-\Delta H_f(M_xV)$, кДж/моль
$Fe_{0.81}B_{0.19} < Fe_{4.26}B >$	603	—	25
$Fe_{0.76}Co_{0.04}B_{0.20} < M_4B >$	595	–8	24.8
$Fe_{0.75}V_{0.04}B_{0.21} < M_{3.76}B >$	663	60	34.4
$Fe_{0.74}Co_{0.10}B_{0.16}$	688	—	24.7
$Fe_{0.74}Co_{0.05}Cr_{0.05}B_{0.16}$	733	45	34.2
$Fe_{0.74}Cr_{0.10}B_{0.16}$	763	75	43.5

Примечание. Для первых трех сплавов приведены $T_{рел}$ по данным работы 56 ($x=4$); для остальных – $T_{кр}$ по данным работ 57,58 ($x=5$). Значение $\Delta T_{рел}$ для второго сплава определено с возможной ошибкой $\pm 50\%$ ввиду малого масштаба рисунка в статье 56

Таблица 8. Изменение $T_{кр}$ сплавов $Fe_{79-x}B_{16}Si_5M_x$ ($x=4$)

Элемент	$T_{кр}$, К	ΔT , К	ΔT на 1 мол.%
V	806	30	7.5
Cr	790	14	3.5
Nb	816	40	10
Mo	814	38	9.5
Ni	773	–3	–0.8
Fe	776	—	—

Авторы работы 59 расположили легирующие элементы в ряд по мере уменьшения атомного радиуса $Nb > Mo > V > Cr$, считая, что имеется симбатность между размером замещающего атома и $T_{кр}$ сплава. Однако для $4d$ -элементов размер атомов больше, чем для их $3d$ -аналогов. Сравнение пар $V-Cr$ и $Nb-Mo$ показывает полуколичественную корреляцию – повышение $T_{кр}$ при введении ванадия и ниобия значительно, чем при введении хрома и молибдена, что соответствует большей термодинамической стабильности боридов элементов V группы по сравнению с элементами VI группы.

Изменение $T_{рел}$ и $T_{кр}$ АС еще более сложного состава $Fe_{39}Ni_{36}Cr_5P_{14}B_6$, $Fe_{76}Co_4B_{20}$ и $Fe_{75}V_4B_{21}$ по сравнению с типичной матрицей $Fe_{81}B_{19}$ (Fe_4B) изучено методом ДСК. 56 Введение хрома, фосфора, ванадия в $Fe_{81}B_{19}$ приводит к формированию термодинамически более стабильных боридов и фосфидов хрома и ванадия по сравнению с Fe_4B . Важной методической особенностью работы 56 явилось рентгенографическое исследование обеих сторон аморфной ленты из закаленного расплава, которое подтвердило отсутствие кристаллизации по всей ее толщине. Изучено 60 влияние тугоплавких металлов на температурную стабильность аморфных лент сплавов $Ni-M-B$ ($M = Zr, Nb, Mo$; 13–14 мол.% B, 5–14 мол.% M). Установлено, что сплавы с цирконием сохраняют аморфное состояние при более высоких температурах по сравнению со сплавами с ниобием и молибденом, а температуры кристаллизации АС растут линейно с увеличением содержания циркония и молибдена. Этот эффект согласуется с большей устойчивостью боридов циркония по сравнению с боридами молибдена и ниобия.

Проведено 53 комплексное изучение зависимости $T_{кр}$ от особенностей электронной структуры АС $Fe_{75}B_{20}M_5$, где $M = Ni, Co, Cr, V, Mo, W, Nb$. Калориметрические исследования показали, что $T_{кр}$ для этого ряда металлов увеличиваются: 415, 467, 502, 566, 597, 611 и 613°C, что согласуется с увеличением термодинамической стабильности фрагментов M_4V в рядах $3d$ - и $4d$ -металлов. Близость $T_{кр}$ для ниобиевых и ванадиевых сплавов хорошо согласуется также с известным фактом диагонального сходства элементов в Периодической системе. 61 Увеличение $T_{кр}$ сплавов, образуемых металлами одной группы, например, металлами VI группы $Cr-Mo-W$, соответствует общей тенденции увеличения ΔH_f боридов, и следовательно, тенденции возрастания устойчивости структурных фрагментов. Для рассмотренного ряда изучены эмиссионные спектры K_α (в качестве источника возбуждения использовался электронный микронзонд). Сдвиг K_α -полосы соединения по сравнению с K_α -полосой бора при прохождении ряда $Ni \dots Nb$ с 1 до 1.35 эВ связывался с увеличением степени перекрытия d -электронов атомов переходного металла с $2p$ -электронами бора. Это означает увеличение прочности связей $M-B$ в этом ряду, что подтверждается термодинамическими расчетами.

Введение 5 мол.% таких элементов, как хром, ванадий, молибден, ниобий, вольфрам и тантал в сплав $Fe_{80}B_{20}$ повышает $T_{кр}$, 62 хотя интерпретация обнаруженной линейной зависимости $T_{кр} = f(Z/U)$, где Z – порядковый номер элемента, U – потенциал ионизации M до M^+ , вызывает сомнение в целесообразности введения такого аргумента функциональной зависимости, так как нет доказательств,

что атомы М однократно ионизированы в боридах.

Значения температур кристаллизации при замещении железа в сплавах FeB_n другими переходными металлами по литературным данным сильно расходятся. Это является следствием различия условий синтеза АС, который проходит в экстремальных условиях и, по-видимому, недостаточно надежно контролируется (скорость закалки, толщина ленты АС, возможные нарушения заданного состава по шихте вследствие испарения компонентов, имеющих разное давление паров, методы измерения $T_{\text{кр}}$ и др.). Использование ДСК высокой чувствительности позволяет обнаружить еще до температуры кристаллизации сплава превращения в твердом состоянии, связанные с релаксацией закаленного сплава, температуру Кюри выделяющейся фазы $\alpha\text{-Fe}$, температуру кристаллизации $\alpha\text{-Fe}$ и лишь после этого $T_{\text{кр}}$ сплава.⁶³ Поэтому при работе над обзором мы поставили задачу не инвентаризировать всю опубликованную литературу по этому направлению, а отобрать лишь наиболее типичные объекты исследований, проведенных корректно и содержащих надежную первичную информацию. Увеличение числа публикаций по экспериментальной термодинамике АС приводит к заключению о необходимости поиска критериев выбора модельных АС, которые могли бы выполнять функцию ключевых соединений в химической термодинамике некристаллических веществ. Использование в исследованиях подобных «реперов» будет способствовать более аргументированному сравнению свойств сплавов.

VI. Заключение

В обзоре обобщены экспериментальные результаты исследований условий кристаллизации аморфных веществ в присутствии легирующих примесей, понижающих диффузионную подвижность или повышающих термодинамическую устойчивость фрагментов аморфной матрицы. Эффективными стабилизаторами аморфного состояния координационных соединений – оксидов – являются примеси оксидов с более прочными связями металл – кислород, чем связи металл – кислород основной матрицы и с более крупными катионами, чем катионы основной матрицы. Изменение КЧ катиона-примеси при вхождении в аморфную матрицу оказывает ингибирующее влияние при высоких положительных значениях энтальпии изменения координации в процессе кристаллизации аморфной фазы. Повышение температуры кристаллизации твердого раствора является следствием преодоления потенциального барьера при формировании менее стабильного координационного полиэдра катиона-примеси, «подстраивающегося» к полиэдру катиона матрицы. При этом принимается упрощающее предположение, что энтальпии изменения координации катионов в основной матрице и в примеси одинаковы в аморфном и кристаллическом состояниях.

Кристаллохимический фактор является доминирующим при введении примесей, способных образовать соединения со сложным полиэдрическим строением и одинаковой кристаллической структурой. Энергии связей $\epsilon(\text{M} - \text{O})$ в ряду оксидов РЗЭ изменяются немонотонно вследствие «двухвалентности» европия и иттербия в металлическом состоянии и необходимости промотирования третьего электрона при образовании оксида Eu_2O_3 в отличие от других РЗЭ. Однако температуры кристаллизации рентгеноаморфных фаз увеличиваются монотонно с увеличением порядкового номера РЗЭ. Включение новой фазы соединений со сложной структурой тормозит кристаллизацию и требует более высокой температуры нагревания аморфных соединений даже в тех случаях, когда содержание примеси невелико, но вхождение ее в матрицу основного вещества невозможно по кристаллохимическим причинам.

Эффекты влияния введения третьего компонента в бинарные аморфные металлические сплавы на температурную

стабилизацию объяснены с тех же концептуальных позиций. Основная термодинамическая причина повышения температуры кристаллизации аморфного вещества независимо от его химической природы заключается в образовании фрагментов более стабильных соединений, упрочняющих аморфную матрицу и тормозящих диффузионные процессы.

Энергоемкость аморфных веществ составляет 20–50% от энтальпии плавления кристаллических фаз. Повышение температуры кристаллизации при введении легирующих компонентов в аморфные оксиды и металлические сплавы составляет 5–60 град/мол.% компонента.

Литература

1. В.В.Бондарь. В кн. *Итоги науки и техники. Химия твердого тела*. ВИНТИ, Москва, 1982. Т.2. С.4
2. А.Л.Толстихина, С.А.Семилетов. *Изв. АН СССР. Сер. физ.*, **52**, 1320 (1988)
3. С.С.Олевский, М.С.Сергеев, А.Л.Толстихина, В.П.Репко, П.Е.Кандыба. *Докл. АН*, **266**, 113 (1992)
4. A.Mosset, P.Lecante, J.Galy. *Phil. Mag. B*, **46**, 137 (1982)
5. С.С.Олевский, М.С.Сергеев, А.Л.Толстихина, А.В.Кошкинко, Б.И.Козыркин, А.С.Авилов, Б.Г.Грибов. *Поверхность. Физика, химия, механика*, **4**, 78 (1985)
6. С.С.Олевский, М.С.Сергеев, А.Л.Толстихина, А.В.Кошкинко, Б.И.Козыркин. *Поверхность. Физика, химия, механика*, **8**, 97 (1985)
7. Ю.А.Скаков, Ж.Ахметжанов. *Расплавы*, **3**, 3 (1992)
8. А.В.Серебряков. *Изв. вузов. Черная металлургия*, **7**, 103 (1982)
9. Ю.А.Скаков. *Изв. вузов. Черная металлургия*, **7**, 87 (1982)
10. Л.Л.Одынец. *Поверхность. Физика, химия, механика*, **12**, 128 (1984)
11. А.Ф.Иоффе. *Журн. техн. физики*, **27**, 1153 (1957)
12. Л.А.Резницкий. *Химическая связь и превращения оксидов*. Изд-во МГУ, Москва, 1991
13. Д.И.Менделеев. В кн. *Основы химии. Т. 2*. Госхимиздат, Москва, Ленинград, 1947. С.263
14. Л.А.Резницкий, С.Е.Филиппова, А.В.Леонов, С.Н.Гришенина. *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*, **21**, 439 (1985)
15. Л.А.Резницкий, С.Е.Филиппова, В.К.Портной. *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*, **24**, 1543 (1988)
16. Л.А.Резницкий. *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*, **26**, 1987 (1990)
17. M.Natarajan, G.V.Chandrashekhara, C.N.R.Rao. *J. Chem. Eng. Data*, **13**, 235 (1968)
18. *Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник. Т. 4*. (Под ред. В.П.Глушко). Наука, Москва, 1982
19. Л.А.Резницкий, С.Е.Филиппова. *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*, **26**, 1481 (1990)
20. Л.А.Резницкий, С.Е.Филиппова. *Неорган. материалы*, **27**, 1841 (1991)
21. Л.А.Резницкий, С.Е.Филиппова. *Неорган. материалы*, **27**, 2211 (1991)
22. В.И.Страхов, Л.И.Михайлова, Т.В.Иванова. *Влияние Fe_2O_3 на стабилизацию высокотемпературной формы ZrO_2* . Деп. в ОНИИТЭХИМ 06.12.88, Черкассы № 1171-X11 88
23. Л.А.Резницкий, С.Е.Филиппова. *Неорган. материалы*, **28**, 1128 (1992)
24. Г.К.Деменский, Л.А.Резницкий. *Вестник МГУ. Химия*, **17**, 57 (1976)
25. P.Berthet, J.Berthon, A.Revcolevsky. *Physica, B*, **158**, 506 (1989)
26. Л.М.Шарыгин, С.Я.Третьяков, В.М.Галкин. *Неорган. материалы*, **28**, 1543 (1992)
27. Л.М.Шарыгин, В.М.Галкин, С.М.Вовк, Ю.А.Дорофеев. *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*, **27**, 295 (1991)
28. М.С.Ходжамбердиев, М.Д.Вольковский, Г.З.Пинскер, Э.Н.Береснев, И.А.Розанов, В.П.Орловский, М.Г.Комова. *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*, **25**, 76 (1989)
29. Н.В.Кадошников, Г.В.Родичева, В.П.Орловский. *Журн. неорган. химии*, **34**, 316 (1989)
30. Л.М.Шарыгин, В.М.Галкин, С.Я.Третьяков, А.В.Коренкова. *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*, **24**, 1673 (1988)

31. Н.В.Кривошеев, О.Г.Алексеев, Е.Г.Семин, Е.М.Менчук, М.Я.Ходос, Г.А.Тетерин, А.Н.Белов, В.Б.Борисова. *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*, **26**, 308 (1990)
32. Л.А.Резницкий, С.Е.Филиппова, А.В.Леонов. *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*, **21**, 859 (1985)
33. Л.А.Резницкий, С.Е.Филиппова, Л.М.Витинг. *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*, **21**, 1060 (1985)
34. С.Е.Филиппова, Л.А.Резницкий, А.В.Леонов, Л.М.Витинг. *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*, **21**, 1805 (1985)
35. Л.А.Резницкий, С.Е.Филиппова, А.В.Леонов. *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*, **22**, 2037 (1986)
36. С.Е.Филиппова, Л.А.Резницкий. *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*, **27**, 2219 (1991)
37. Л.А.Резницкий, С.Е.Филиппова. *Неорган. материалы*, **29** (1993) (в печати)
38. Л.А.Резницкий. *Сверхпроводимость. Физика, химия, техника*, **6**, 183 (1993)
39. K.Haneda, C.Mijakawa, H.Kojima. *J. Am. Ceram. Soc.*, **57**, 354 (1974)
40. W.Roos. *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**, 601 (1980)
41. S.D.Kulkarni, C.E.Deshpande, J.J.Shrotri. *Thermochim. Acta*, **153**, 47 (1989)
42. Л.А.Резницкий. *Журн. физ. химии*, **66**, 1931 (1992)
43. С.Д.Калошкин, И.А.Томилин. *Изв. вузов. Черная металлургия*, **3**, 4 (1988)
44. Л.А.Резницкий. *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*, **2**, 953 (1966)
45. Л.А.Резницкий. *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*, **4**, 706 (1968)
46. Л.А.Резницкий, С.Е.Филиппова. *Вестник МГУ. Химия*, **22**, 181 (1981)
47. Л.А.Резницкий, С.Е.Филиппова. *Вестник МГУ. Химия*, **23**, 299 (1982)
48. Л.А.Резницкий. *Журн. физ. химии*, **61**, 1800 (1987)
49. Л.А.Резницкий. *Журн. физ. химии*, **62**, 2893 (1988)
50. Л.А.Резницкий. *Журн. физ. химии*, **61**, 1085 (1987)
51. А.С.Мальковский. *Журн. неорган. химии*, **30**, 180 (1985)
52. С.Д.Калошкин. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Моск. ин-т стали и сплавов, Москва, 1985
53. В.О.Абрамов, А.И.Белоконов, Р.А.Оганян, Я.Н.Оганян, Э.П.Озерова, Г.А.Шарпата, А.Н.Шульгин. В кн. *Физикохимия аморфных металлических сплавов. Тез. докл. III Всесоюз. совещ. Ин-т металлургии им. А.А.Байкова*, Москва, 1989. С.78
54. В.В.Бондарь, Б.Р.Городец, У.Рашке. В кн. *Итоги науки и техники. Химия твердого тела*. ВИНТИ, Москва, 1982. Т. 2. С.15
55. Л.А.Резницкий. *Журн. физ. химии*, **53**, 3074 (1989)
56. M.Barricco, L.Battezzati, G.Riontino. *J. Therm. Anal.*, **30**, 1259 (1985)
57. D.Akhtar, V.N.Murthy, P.Subrahmanian, R.Jagannathan. *J. Mater. Sci. Lett.*, **5**, 1148 (1986)
58. R.P.Mathur, V.N.Murthy, D.Akhtar. *J. Mater. Sci. Lett.*, **6**, 1019 (1987)
59. R.Barrue, J.Bigot, J.C.Fangieras, J.C.Perron, J.F.Rialland, J.Robert, F.Schwartz. *Phys. Scr.*, **37**, 356 (1988)
60. В.И.Фадеева, Л.М.Кубалова, С.Е.Филиппова. В кн. *Тез. докл. III Всесоюз. совещ. «Физикохимия аморфных металлических сплавов»*. Москва, 1989. С.65
61. Л.А.Резницкий. В кн. *Химическая связь и строение вещества*. МГУ, Москва, 1988. С.44
62. Е.Г.Даровских, З.А.Самойленко, А.Ф.Прокошин. *Неорган. материалы*, **27**, 1624 (1991)
63. E.Illekova, L.Kubicar. *J. Therm. Anal.*, **33**, 673 (1988)

INHIBITORS FOR CRYSTALLIZATION OF AMORPHOUS SUBSTANCES

L.A.Reznitskii, S.E.Philippova

Chemistry Department, M.V.Lomonosov Moscow State University
 Leninskie Gory, 119899 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095) 939-0171

The oxides of transition metals and metallic glasses, which produced by the rapid quenching of molten alloys are substances on which the influence of crystallochemical and thermochemical factors on the stabilisation of amorphous state has been investigated. The kinetic and temperature stabilisation of amorphous substances depends on energies bonds and sizes of substitutions atoms, which are inhibitors.

Bibliography – 63 references.

Received December 22, 1992