

В. Н. КОЛЕСНИКОВ, В. П. КОРНИЕНКО, В. П. ЛЕБЕДЕВ

**О ФОРМИРОВАНИИ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ ПРИ РАЗЛОЖЕНИИ
ОКСАЛАТА СЕРЕБРА**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 11 V 1970)

При стыковке достаточно малых трехмерных частиц может осуществляться взаимное припекание, обусловленное отрицательным давлением в месте контакта и носящее характер жидкоподобной коалесценции⁽¹⁾, т. е. быстрого припекания с массопереносом к перешейку, соизмеримым с массой самих частиц. Этот эффект, по-видимому, должен играть существенную роль при формировании порошковых металлических систем, являющихся продуктом химической реакции (т. е. когда частицы очень малы), но, тем не менее, в соответствующей литературе о нем не упоминается.

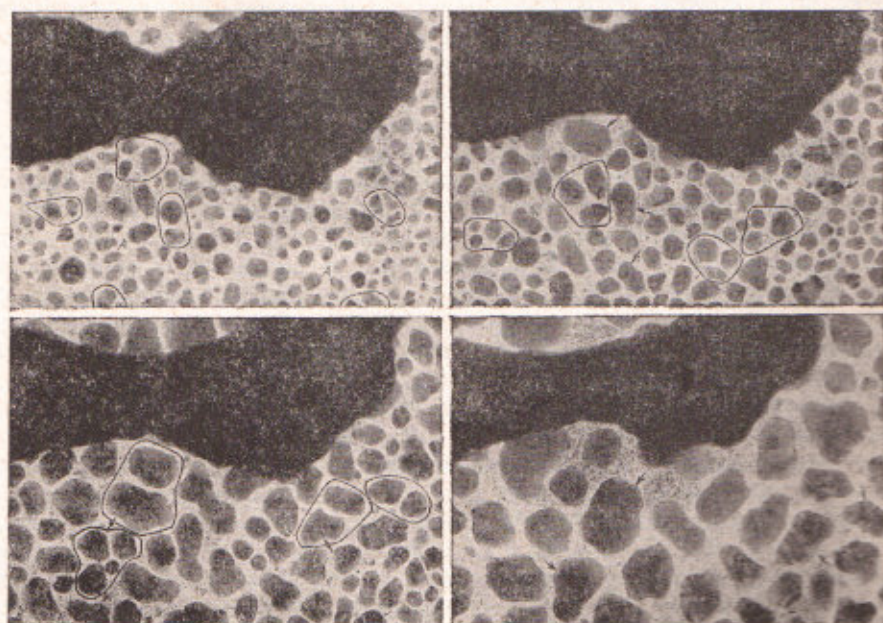


Рис. 1. Кристалл оксалата серебра, разлагающийся под действием электронного луча, и формирующиеся кристаллы серебра. (19 000 × 4)

Обычно припекание трехмерных частиц размером $> 1 \mu$ изучают на моделях⁽²⁾, непосредственных же наблюдений спекания значительно меньших частиц в процессе их формирования при химической реакции до сих пор нет, в то время как для плоских частиц размером $10^{-5} - 10^{-6}$ см, образующихся при конденсации атомного потока, исходящего от испарителя, взаимное припекание наблюдалось в^(1, 3).

В данной работе показано, что процессы роста и взаимного припекания трехмерных кристаллов серебра, являющихся продуктом химической

реакции, можно наблюдать электронномикроскопически, непосредственно при их образовании, если использовать разлагающийся под действием электронного пучка кристалл оксалата серебра. В этом случае экзотермическая реакция $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow 2\text{Ag} + 2\text{CO}_2$, $\Delta H_{298} = -28,5$ ккал/моль, идущая с поверхности кристалла соли, приводит, вследствие положительного теплового эффекта и невыполнения эффекта клетки (⁴), к появлению свободных атомов серебра, подвижность которых в условиях вакуума электронного микроскопа, достаточна для переноса их на значительное расстояние (химическое испарение), где они конденсируются по механизму пар \rightarrow кристалл с образованием на подложке кристаллов серебра.

На рис. 1 представлен разлагающийся в электронном микроскопе УЭМВ-100 под действием электронов с энергией 100 кэВ кристалл оксалата серебра и формирующиеся кристаллы серебра. Временной интервал между рис. 1а и б — 10 сек., между б и в — 20 сек., между в и г \approx 60 сек. Таким образом, непосредственно наблюдается химическое превращение кристалла соли и формирование новой кристаллической фазы, пространственно отделенной от исходной.

На рис. 1а, где кристаллы серебра еще очень малы, хорошо видны ростовые дефекты упаковки и двойники (см., например, кристаллы А), на отдельных кристаллах просматриваются дислокационные петли и ступени роста. Распределение кристаллов по размеру и скорости их роста в зависимости от расстояния до кристалла соли приведено на рис. 2.

Рис. 2. Распределение кристаллов по размеру (2) и скорости роста кристаллов серебра (1) в зависимости от расстояния от кристалла оксалата серебра



Скорость роста близлежащих кристаллов больше, так как они растут, по-видимому, за счет поступления газообразного серебра и диффузионного потока атомов серебра по подложке, а по мере удаления от кристалла вклад диффузионного потока уменьшается из-за перекрывания более близкими кристаллами, и рост осуществляется в основном за счет газовой фазы. На рис. 1а все кристаллы имеют форму многогранников, а то, что многие кристаллы (и среди них даже очень малые) непрозрачны для электронов, указывает на их значительную толщину, соизмеримую с размером кристалла вдоль подложки ($\approx 5 \cdot 10^{-6}$ см).

Столкновение кристаллов при их росте приводит к скачкообразному объединению типа жидкоподобной коалесценции (^{1,3}) за время $t \leq \leq 10^{-1}$ сек., при этом меняется их форма и взаимное расположение (наблюдается разворот относительно друг друга). Оценка длительности прилипания частиц за счет поверхностной диффузии по модели сфера — сфера (²) при $D_s \approx 2 \cdot 10^{-8}$ см²/сек (⁵) и $T = 400^\circ \text{K}$ дает $t \approx 10^{-3}$ сек., т. е. действительно, коалесценция при визуальном наблюдении должна иметь скачкообразный характер. На рис. 1а—г обведены кристаллы, которые объединяются к моменту, зафиксированному на последующих рис. 1 б—г соответственно, а стрелками указаны образовавшиеся при этом частицы. Объединение кристаллов осуществляется в большинстве случаев без идеального сопряжения решетки, так как в полученных после объединения частицах просматриваются границы между ними (см., например, рис. 1в). Поэтому образовавшиеся в результате прилипания и параллельно идущего роста кристаллы не являются монокристаллическими и имеют границу срастков. Представленные на рис. 1 кристаллы за время наблюдения увеличились в среднем от $5 \cdot 10^{-6}$ до $1,5 \cdot 10^{-5}$ см. Одновременно, рядом с ними, на подложке образуются новые, более мелкие (50—100 Å) кристаллы, претерпевающие аналогичные изменения.

Таким образом, при помощи электронного микроскопа непосредственно можно наблюдать химическое превращение оксалата серебра с образо-

ванием пространственно отделенной кристаллической фазы серебра, тонкую структуру кристаллов серебра, образующихся по механизму пар → кристалл, и взаимное припекание трехмерных кристаллов серебра с образованием поликристаллических частиц.

Считаем своим долгом выразить благодарность проф. Я. Е. Гегузину за ценные замечания при обсуждении статьи.

Харьковский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступило
7 V 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ D. W. Pashley, H. I. Stowell et al., *Phil. Mag.*, **10**, 127 (1964). ² Я. Е. Гегузин, *Физика спекания*, «Наука», 1967, стр. 85. ³ Гл. С. Жданов, В. Н. Верцнер, *Кристаллография*, **12**, в. 5, 949 (1967). ⁴ В. В. Свиридов, *Фотохимия и радиационная химия твердых неорганических веществ*, Минск, 1964, стр. 13. ⁵ Икэда Тадаси, Кода Сигэясу, *РЖ Металлургия*, № 2, 2И129 (1967).