

НАНОЧАСТИЦЫ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ: ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ОБРАЗОВАНИЯ

Рождествина В.И.

Институт геологии и природопользования ДВО РАН, Благовещенск;
veronika@ascnet.ru

Благородные металлы являются весьма рассеянными элементами, и вопросы о формах их нахождения остаются дискуссионными. Все больше исследователей констатируют факт, что преобладающей формой существования благородных металлов являются субмикроскопические и наноразмерные частицы, локализуемых в различных структурно не плотных областях вмещающих минералов, в межзерновых пространствах, порах и прочее. Наиболее часто выделение стабильных наночастиц связано с дифференциацией вещества в твердой фазе. Существующие теории распада твердых растворов (классическая теория образования зародышей и теория спинодального распада) ставят больше вопросов, чем дают ответы о конкретных процессах и механизмах распада в твердой фазе. В большинстве научных публикаций, посвященных этой проблематике, лишь описывают состояние системы на момент исследования, отражая формирование фазовой неоднородности, упорядочение между элементами выделившийся фазы, но кинетика процессов остается не определенной. Определяющая роль в процессах образования новой фазы отводится диффузии примесных элементов, атомы которых в результате случайных блужданий в кристаллической решетке растворителя, преодолевая энергетический барьер при каждом очередном перескоке, участвует в процессах образования зародыша, диффузии вещества к поверхности выделившейся фазы и поверхностных реакциях, происходящих в процессе пристраивания новых атомов к зародышу. Обзор экспериментальных исследований указывает на то, что процессы выделения фаз более сложные, чем нормальные процессы диффузии.

Проведенные исследования и полученные результаты позволяют предложить новый механизм процесса расслоения твердых растворов, обосновать одновременность выделения второй фазы во всем объеме вещества. В предлагаемой феноменологической теории определяющую роль в процессах выделения наночастиц в твердом растворе отводится веществу растворителю, то есть вмещающей минеральной матрице. А параметром является характеристическая температура Дебая (Θ_D) – физическая константа вещества, характеризующая многие свойства твердых тел, такие как теплоемкость, электропроводность, теплопроводность, уширение линий рентгеновских спектров, упругие свойства и прочее. С понижением температуры системы (T) и переходом в

область значений ниже характеристической температуры Дебая вещества ($T < \Theta_D$) характер изменения температурно-зависимых величин подчиняется законам квантовой физики, выше этой температуры выполняются законы классической физики.

Свойства твердых растворов теснейшим образом связаны с их структурой. Следовательно, при $T < \Theta_D$ должны происходить изменения в структурной организации вещества. Характеристическая температура Дебая – это температура, при которой реализованы колебания кристаллической решетки всех возможных частот. Дальнейшее увеличение температуры не приводит к появлению новых мод колебаний, а лишь ведет к увеличению амплитуд уже существующих, то есть средняя энергия колебаний с ростом температуры растет. Структура становится более рыхлой, что обеспечивает относительно легкое вхождение элементов примесей в кристаллическую решетку вещества – растворителя. Таким образом, независимо от типа взаимодействий в твердом растворе, его высокотемпературное состояние ($T \gg \Theta_D$) всегда является неупорядоченным. При температурах системы $T < \Theta_D$ атомы совершают колебания возле некоторого положения равновесия, интенсивность и амплитуда которых зависит от разности между характеристической температурой Дебая вещества и значением температуры системы ($\Delta T = \Theta_D - T$).

По Дебаю с понижением температуры в области $T < \Theta_D$ энергия каждого отдельного осциллятора уменьшается, кроме того, происходит постепенное затухание колебаний все новых и новых осцилляторов. В этих условиях межатомные взаимодействия становятся преобладающими. Между атомами вещества растворителя устанавливаются дальнедействующие связи, коллективные действия атомов направлены на упорядочение и стремление системы к совершенству кристаллической структуры. Структура вещества становится более плотной. Элементы примеси, атомные радиусы которых значительно превосходят атомные радиусы вещества растворителя, располагаясь в узлах решетки, вызывают значительные локальные деформации кристаллической структуры. Дальнейшее понижение температуры снижает амплитуду и энергию собственных колебаний решетки, тем самым способствует еще большему уплотнению вещества. Диффузионные механизмы перемещения элементов примеси (объемной диффузии), реализуемые при $T \gg \Theta_D$, при столь плотном состоянии вещества не возможны. Величина напряжений определяется деформацией, вносимой примесным элементом. Суперпозиция силовых полей еще более усиливает напряженное состояние кристаллической решетки. Система насыщается энергией деформационных напряжений, кроме того, в системе остается не рассеянная часть тепловой энергии. Время насыщения (инкубационный период) зависит от разности между характеристической температурой

Дебая вещества и значением температуры системы. Чем больше значение $\Delta T = \Theta_D - T$ тем, соответственно, инкубационный период будет меньше.

При $T < \Theta_D$ взаимодействие в твердом растворе между атомами доминирующего компонента - растворителя и напряженное состояние решетки, вызванное действием атомов примеси, и остаточной не рассеянной тепловой энергией, приводит к тому, что структура вещества становится локально-неоднородной. Движимая внутренними флуктуациями, система покидает неустойчивое состояние и переходит в новое состояние. Энергетически более выгодным становится разделение вещества на наночастицы (квантование вещества). Переход в новое неравновесное состояние наступает при определенном насыщении системы энергией (инкубационный период). При этом происходит изменение структуры, то есть в критической области энергия реализуется как форма. Устанавливается новая пространственно-временная организация системы. В расположении наночастиц нередко просматривается порядок с элементами полигонизации, который и обуславливает появление структур модуляции в дальнейшем. Процесс формирования полигонизированных структур, вероятно, имеет двойственную природу. Первичным является перераспределение и суперпозиция силовых полей в предраспадный период, а вторичным особенностями кристаллической структуры вещества растворителя.

Объем частиц становится сопоставимым с долей сегрегированного компонента. В результате усиления флуктуаций, коллективные действия атомов растворителя приводят к вытеснению элементов примеси из объема к границе наночастиц. Освободившись от возмущающего действия примесных атомов, вытеснив их к границам частиц, система, находящаяся в неравновесном состоянии, получает способность к спонтанному повышению собственной степени упорядоченности и созданию правильных форм. Согласованные коллективные действия атомов доминирующего компонента приводят к слиянию частиц. При этом происходит дальнейшее оттеснение примесей в поровые и межзерновые пространства. Между оттесненными элементами примесью устанавливается связь, формируются наночастицы новой фазы. Дальнейшие процессы слияния и перестройки структуры вещества растворителя оттесняют сформированные частицы второй фазы в структурно менее плотные области, таким образом, происходит их накопление. При достаточном сближении частицы в результате взаимодействий коагулируются и образуют индивиды различной морфологии. Степень порядка в расположении частиц, наличие или отсутствие модулированных структур, будет зависеть от структурных особенностей растворителя, от концентрации и степени равномерности в распределении примеси в исходном твердом растворе.

Постепенное исчезновение микрорельефа в результате слияния частиц сопровождается и значительным снижением количества пор, образованных ранее в процессе квантования вещества и последующего его слияния, структура на микроскопическом уровне становится более плотной. Устанавливается новая пространственно-временная организация системы – распад твердого раствора состоялся.

Когда содержание элементов в твердом растворе сопоставимы и между атомами обеих компонентов могут устанавливаться дальнедействующие связи, определяющие их коллективные действия, дифференциация вещества может происходить вплоть до полного обособления элементов, с формированием моноэлементных фаз. Следует отметить, что такие процессы дифференциации, вызывают не только простое обособление монофаз, но и образование кристаллов, даже для веществ, которые в нормальных условиях не образуют кристаллических многогранников.

Значения характеристической температуры Дебая многих веществ лежит в области температур ниже температуры нормальных условий. Так, например, для 35 химических элементов значение температуры Дебая является отрицательным. Следовательно, процессы распада твердых растворов на основе таких элементов будут наиболее активно происходить при отрицательных температурах. Область температур от температуры плавления до температуры Дебая является метастабильной областью существования твердых растворов. Становятся понятными механизмы высокоскоростной квантовой диффузии, протекающие в области отрицательных температур. Кроме того, необходимо обратить внимание на эффект разделения вещества (квантование вещества) при подборе материалов работающих под нагрузкой при отрицательных температурах, это может служить причиной их разрушения в условиях холода, что имеет место на практике.

Таким образом, феноменологическая теория распада твердых растворов, сформулированная на основе экспериментальных криотемпературных исследований, достаточно обосновано объясняет их кинетику. Становится понятным, каким же образом происходит одновременное выделение новой фазы по всему объему твердого раствора, и что определяющая роль в процессах старения твердых растворах принадлежит элементу растворителю, согласованные действия частиц которого вызывают эффект самоочищения. Значительные скорости протекания процессов массопереноса и формирования новых фазовых ассоциаций связаны с диссипацией энергии деформации. С переходом в новое структурное состояние система приобретает новый способ функционирования, обеспечивающий ее устойчивость в этом состоянии. Образование и накопление наночастиц благородных металлов связаны с эффектами очищения вмещающих минералов с переходом в область температур ниже характеристической температуры Дебая вмещающего

минерала. Например, для SiO_2 (α -кварц) она равна 307°C , для FeS_2 (пирит) $\sim 380\text{--}390^\circ\text{C}$. Следовательно, в этих веществах в условиях нормальных температур, такие элементы, как золото, находится в виде наночастиц.

Работа поддержана Президиумом ДВО РАН – проект 06-III-A-08-339.