

ТВЕРДОФАЗНАЯ ЭВОЛЮЦИЯ САМОРОДНЫХ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Рождествина В.И. (veronika@ascnet.ru)

Амурское отделение. ИГиП ДВО РАН

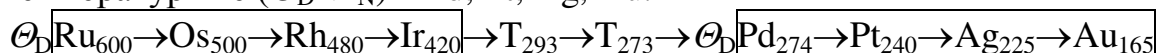
SOLID-PHASE GENESIS OF NOBLE METALS

Rozhdestvina V.I.

Amur branch. IGNM FEB RAS

При генетическом анализе различных минералогических систем мало уделяется внимания твердофазным механизмам минералообразования, происходящим без дополнительного поступления вещества, так как считается, что твердофазные процессы минералообразования не являются масштабными и протекают крайне медленно. Однако проведенные исследования показали, что в результате твердофазных преобразований осуществляются процессы эмиссии элементов примеси, образование наночастиц, их агрегация и агломерация, в результате формируются новые фазовые ассоциации, установлена низкотемпературная высокоскоростная кристаллизация. В связи с этим поставлена задача изучить процессы и механизмы образования индивидов благородных металлов при твердофазных преобразованиях тонкодисперсных частиц благородных металлов, находящихся в свободном контакте.

По значению характеристической температуры Дебая (Θ_D) благородные металлы относительно температуры нормальных условий (T_N) можно разделить на две группы высокотемпературные ($\Theta_D > T_N$) – Ru, Os, Rh и Ir и низкотемпературные ($\Theta_D < T_N$) – Pd, Pt, Ag, Au.



Низкотемпературная группа благородных металлов характеризуется тем, что в условиях близких к нормальным на собственные колебания атомов решетки наложены тепловые колебания. В связи с этим вхождение примесей других элементов в структуру этих металлов не вызывает значительных деформационных напряжений. Примеси могут относительно свободно перемещаться в их кристаллической решетке, то есть образовывать идеальные твердые растворы. При температурах близких к Θ_D температурные колебания затухают, а амплитуда собственных колебаний решетки тем меньше, чем больше разница между температурой Θ_D вещества и температурой среды. В этих условиях активизируются согласованные коллективные действия атомов, направленные на упорядочение, очищение от примесей.

Порошки, используемые в эксперименте, получены методом химического восстановления ЭПГ до металлов из растворов, с последующей фильтрацией, промывкой и сушкой. Взаимодействие между выделяющимися

из раствора частицами металла (дисперсная фаза), находящимися во взвешенном состоянии в жидкости (дисперсионной среде), приводит к активизации первой стадии интеграции (кластеризация), при которой образуются ансамбли - кластеры различной конфигурации, которые объединяются в рыхлые хлопьевидные скопления флоккулы. Система после удаления жидкости также остается двухфазной: твердые частицы в виде флоккул и более простых кластеров и заполняющий пространства между ними газ (воздух). Система энергетически насыщена, находится в неравновесном состоянии. Это способствует активации твердофазных процессов преобразования.

На начальных этапах эксперимента дисперсные частицы палладия представляют собой квазиаморфную субстанцию с выделением в ней обособленных частиц двух масштабных уровней $\sim 5-20$ нм и $40-150$ нм (рис. 1).

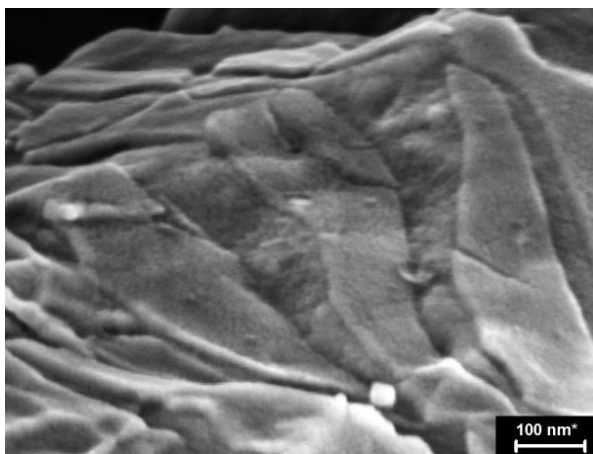


Рис. 1. Твердофазная эволюция палладия ($\Theta_D < T_N$)

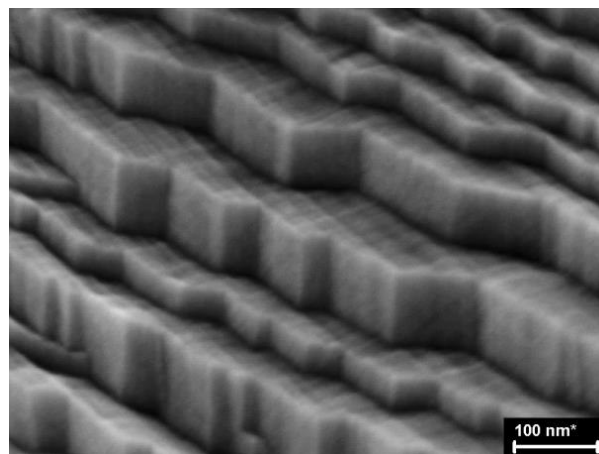


Рис. 2. Твердофазная эволюция родия ($\Theta_D > T_N$)

Среди первой группы преобладают округлые частицы с нечеткими границами размерами $5.5 - 7$ нм, более крупные $15-20$ нм отмечаются эпизодически. Вторая группы обособлений, в основном представлена частицами различной конфигурации, образованными в результате агрегации частиц первой группы, или имеющих квазиаморфную структуру без выделения отдельных элементов с преобладающим размером ~ 60 нм (рис. 1). Уже на этой стадии в общей массе частиц наблюдается дифференциация с выделением элементов более плотной структуры. Дальнейшие процессы трансформации приводят формированию слоистой чешуйчатой структуры. Слои сворачиваются, образуя пустотелые формы с выраженным двусложным строением стенок. Внутренний слой плотный с элементами упорядочения. Внешний слой состоит из чешуек с относительно свободным сочленением.

Для элементов, характеристическая температура Дебая которых выше температуры нормальных условий, процессы твердофазного структурирования и упорядочения протекают достаточно быстро. Так,

например, на рис. 2 показаны структуры твердофазного упорядочения порошков родия.

В области наноразмерных масштабов выделяется три мезо-уровня твердофазной эволюции ультрадисперсных порошков металлов платиновой группы. Первый – интеграция вещества с образованием кластеров и флоккул. Второй – интеграция флоккул и более мелких кластеров, уплотнение и структурирование с образованием нанопластин (чешуек). Третий – релаксационные процессы в структуре нанопластин, их интеграция с формированием тонких слоистых структурных единиц микроуровня.

Таким образом, исследования взаимодействий между ультрадисперсными частицами порошка показали, что эффекты их агрегации и последующей трансформации носят размерный характер. Несмотря на процессы рекристаллизационного укрупнения, наночастицы не теряют своей структурной индивидуальности и являются основными единицами, определяющими кинетику преобразований на различных стадиях. Эффекты микрокапсулирования, связанные с формированием плотной поверхностной оболочки, обособляющей образуемые зерна от окружающей среды, а пустота равномерно распределяется в объеме, локализуясь в нанопорах, образуя пористую матрицу.