

## Технология мелкокристаллических материалов

Кандидат химических наук М. Н. ДАНЧЕВСКАЯ, доктор химических наук Г. П. ПАНАСЮК,  
член-корреспондент РАН В. Б. ЛАЗАРЕВ



**МАРИНА НИКОЛАЕВНА ДАНЧЕВСКАЯ** — заведующая лабораторией ВНТК химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова, ведущий научный сотрудник. Область научных интересов: физическая химия поверхностных процессов, химия твердого тела, механизм твердофазных реакций.

**ГЕОРГИЙ ПАВЛОВИЧ ПАНАСЮК** — заведующий лабораторией химии и технологии кремнезема Института общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, ведущий научный сотрудник. Область научных интересов: физическая и неорганическая химия кремнийсодержащих соединений.

**ВЛАДИСЛАВ БОРИСОВИЧ ЛАЗАРЕВ** — заведующий лабораторией термодинамических основ неорганического материаловедения Института общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН. Область научных интересов: химическая термодинамика, синтез неорганических материалов.

Широкое применение мелкокристаллических материалов в промышленности и технике объясняет все возрастающий интерес к новым способам их получения и основным вопросам механизма кристаллообразования. В настоящее время многие промышленные процессы синтеза подобных материалов нуждаются в усовершенствовании. Быстрое развитие не существующих ранее областей техники требует повышения производительности технологических линий и выпуска материалов с улучшенными характеристиками. Поиски эффективных приемов управления процессами зарождения и роста кристаллов с целью получения кристаллических веществ с определенными физико-химическими свойствами, а также необходимых габитуса и размера привели к использованию нетрадиционных методов воздействия на кристаллогенезис, таких, как магнитное и гравитационное поля, ультразвук, различного типа облучение и др.

К наиболее результативным приемам воздействия на формирование кристаллов относится активирование примесями. Введение в реакционную зону малых количеств некоторых веществ, не являющихся строительным материалом при росте кристаллов, способно существенно повлиять на механизм кристаллизации. Активаторами этого процесса могут быть вещества из самых разнообразных классов соединений, начиная от ионов металлов и кончая молекулами полимеров. Как правило, их действие строго селективно и определяется в большой степени условиями кристаллизации и химическим составом системы.

Особый интерес представляют реакции твердофазного синтеза мелкокристаллических материалов для специальной керамики, высокотемпературных диэлектриков, наплава стекол, абразивов, теплоизоляционных средств и многих широко используемых в народном хозяйстве изделий.

В последние годы появилось большое число работ, посвященных твердофазному синтезу новых материалов [1—3], изучению кинетики и механизма политропных превращений [4, 5], процессу спекания и кристаллизации аморфных веществ [6, 7]. Теоретическое и

практическое значение исследований в этой области определяется открывающейся возможностью создания новых высокоэффективных технологий на базе полученных результатов.

Разработанная недавно на химическом факультете МГУ и в Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН технология позволяет из аморфных или слабокристаллических соединений получать хорошо оформленные мелкие кристаллы с заданными свойствами; размер их может быть изменен в интервале 1—1000 мкм. Основу данной технологии составляет явление активации поверхностно-активными веществами (ПАВ) процессов твердофазного структурирования аморфных соединений. Исследования показали, что при нагреве в атмосфере паров воды ПАВ не только могут модифицировать поверхность твердого тела, но и способны вызывать перестройку его структуры. Так, например, адсорбированные на поверхности твердого рентгеноаморфного оксида ПАВ инициируют преобразование его структуры в сторону упорядочения и делают последнюю более подвижной, способной перестраиваться в термодинамически устойчивые формы. Используя ПАВ различных типов, можно получать при невысоких температурах разные кристаллические модификации, менять их форму и размер, вводить легирующие добавки.

При термопаровой обработке в присутствии активатора оксид первоначально проходит стадию наибольшего разупорядочения и гидратации. В результате повышается его реакционная способность, облегчается пространственная перегруппировка элементов структуры. В атмосфере паров воды ПАВ распадаются, и фрагменты молекул пришиваются к поверхности оксида, способствуя тем самым образованию новых связей. Происходит уплотнение и упорядочение структуры оксида, при этом молекулы ПАВ окончательно разлагаются и уходят в газовую фазу, не загрязняя образовавшиеся кристаллы. Варьируя состав привитых функциональных групп, можно активировать структурные изменения оксида в различных направлениях.

Наиболее ярко проявляются все этапы структурных

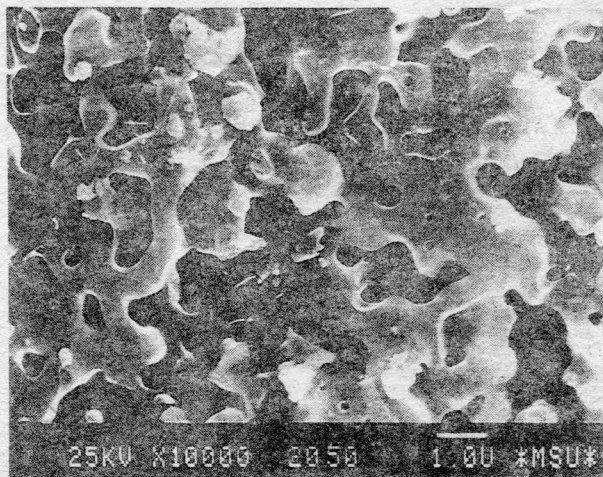


Рис. 1. Микрофотография кремнезема, прошедшего ТПО при  $T=400^\circ\text{C}$ ,  $p_{\text{H}_2\text{O}}=200$  атм в течение 2 ч; активатор —  $\text{Me}_4\text{NOH}$

превращений в случае аморфного кремнезема. Установлено более 20 веществ, способных в термопаровых условиях реконструировать кремнекислородный каркас [8, 9]. Достаточно очень малого количества активатора на поверхности аморфного кремнезема ( $0,5\text{--}2,0$  мкмоль/ $\text{м}^2$ ) для того, чтобы началась релаксация в сторону образования термодинамически устойчивой в данных условиях структуры. Изменения последней наступают уже при линейном нагреве в парах воды до  $320^\circ\text{C}$  за 0,5 ч, а при  $400^\circ\text{C}$  развиваются очень интенсивно.

Электронно-микроскопическая съемка образцов кремнезема показала, что на стадии термопаровой обработки (ТПО) параллельно развиваются два процесса: слияние глобул с образованием губчатой макропористой структуры (при этом исчезает глобулярный рельеф поверхности — рис. 1); сшивание глобул по местам межфазовых контактов с получением волокнистых форм кремнезема (глобулы выступают как первичные строительные элементы при формировании более упорядоченной структуры — рис. 2). Рентгенофазовый анализ продемонстрировал отсутствие на дифрактограммах этих образцов выраженных рефлексов кристаллической структуры. Однако в области  $2\theta=20\div 25^\circ$  находится широкий пик, свидетельствующий о некоторой упорядоченности системы.

В зависимости от природы активатора преобладает первое или второе направление структурирования. Формирование волокнистого кремнезема особенно сильно осуществляется при использовании высокомолекулярных ПАВ, в частности полиэтиленimina (ПЭИ). Полифункциональные молекулы сшивают глобулы одно-

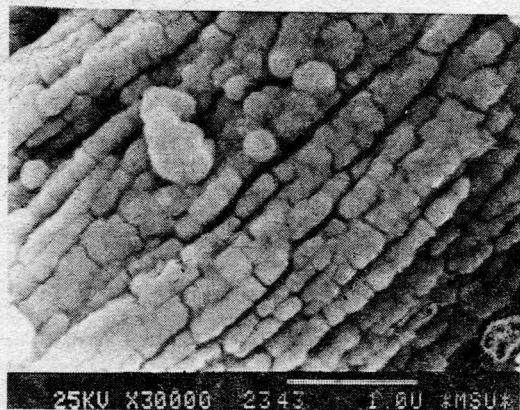


Рис. 2. Микрофотография волокнистой формы кремнезема, образующейся в результате ТПО при  $T=400^\circ\text{C}$ ,  $p_{\text{H}_2\text{O}}=200$  атм в течение 2 ч; активатор —  $\text{Me}_4\text{NOH}$

временно во многих точках контактирующих поверхностей с сохранением их целостности. Из глобул получаются волокна, которые с увеличением времени ТПО срastaются в слои  $\text{SiO}_2\text{--X}$  фазы и затем в параллельно ориентированные кристаллы китита.

В результате применения азотсодержащих ПАВ, например гидразингидрата ( $\text{N}_2\text{H}_5\text{OH}$ ), процесс структурирования сдвинут в сторону слияния глобул с образованием сильно гидратированного губчатого кремнезема, который со временем превращается во флоккулы с кристобалитной структурой. Обе модификации (китит и кристобалит) в условиях ТПО со временем переходят в  $\alpha$ -кварц. В отсутствие активаторов процесс структурирования кремнезема в аналогичных условиях идет только до образования губчатого кремнезема и рентгеноаморфных флоккул.

Роль ПАВ очень специфична. Адсорбированные на поверхности  $\text{SiO}_2$  в атмосфере высокоактивных паров воды при  $T=300\div 400^\circ\text{C}$ , они взаимодействуют с матрицей кремнезема, облегчая расщепление силоксановых связей и образование новых силанольных групп, благодаря чему повышается реакционная способность системы. Одновременно, как было установлено масс-спектрометрически [10, 11] и методом ЭПР [12, 13], происходит разложение молекул ПАВ и пришивка фрагментов этих молекул к матрице кремнезема.

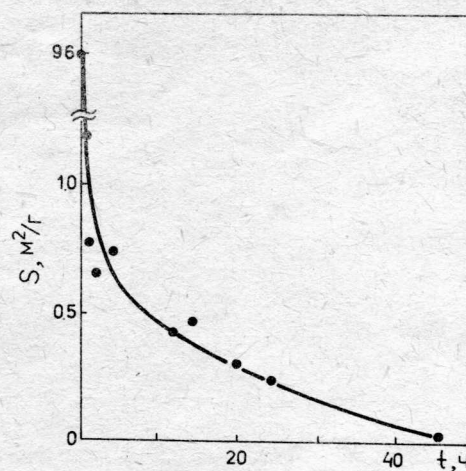
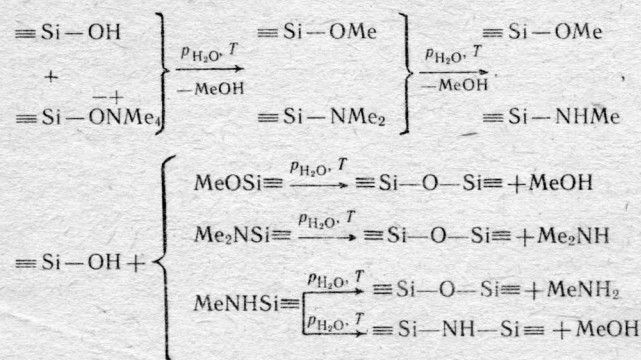


Рис. 3. Изменение удельной поверхности ( $S$ ) кремнезема со временем ( $t$ ) в процессе ТПО при  $T=400^\circ\text{C}$ ,  $p_{\text{H}_2\text{O}}=200$  атм; активатор —  $\text{Me}_4\text{NOH}$

Молекулы  $\text{N}_2\text{H}_5\text{OH}$  образуют в процессе ТПО привитые amino- ( $\equiv\text{Si--NH}_2$ ) и затем иминогруппы ( $\equiv\text{Si--NH--Si}\equiv$ ). Алифатические спирты дают привитые R-окси- и далее метоксигруппы ( $\equiv\text{Si--O--Me}$ ). Тетраметиламмонийгидроксид образует привитые алкиламины, метокси- и аминогруппы. Привитые функциональные группы вступают в реакции конденсации с силанольными группами и создают новые силоксановые связи, при этом удельная поверхность кремнезема резко уменьшается (рис. 3). Гидроксильные группы и оставшиеся привитые фрагменты молекул ПАВ захватываются в объем, удельная плотность кремнезема снижается, содержание гидроксильных групп возрастает (рис. 4).

Максимальная разупорядоченность гидроксильрованного кремнезема при использовании разных типов ПАВ фиксируется в интервале  $0,5\text{--}3,0$  ч ТПО. На этом этапе количество гидроксильных групп увеличивается в тридцать раз (рис. 5). Состояние максимальной разупорядоченности системы является «стартовым» для процесса перестройки структуры в сторону ее упорядочения. Далее уже преобладает возникновение новых силоксановых связей, сопровождающееся выделением молекул воды. Схематически процесс можно изобразить

следующим образом:



При образовании таких связей в кремнекислородном каркасе возникают микрообласти со значительными полями внутренних напряжений. Звенья силоксановых сеток с напряженными связями под действием паров воды легко разрываются с образованием силанольных групп. Подвижный сегмент кремнекислородного каркаса принимает конфигурацию, при которой снимаются внутренние напряжения. Происходит пространственная перегруппировка элементов кремнеземной сетки, приводящая к упорядочению структуры кремнезема.

К моменту возникновения кристаллических модификаций кремнезема совершается глубокая фрагментация привитых функциональных групп. Процесс образования кристаллической решетки протекает самосогласован-

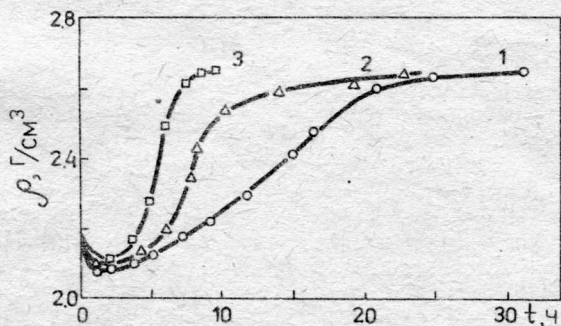


Рис. 4. Изменение удельной плотности ( $\rho$ ) кремнезема со временем ( $t$ ) в процессе ТПО при  $p_{\text{H}_2\text{O}}=200$  атм и разных температурах ( $T$ ): 1 — 375 °С; 2 — 400 °С; 3 — 450 °С

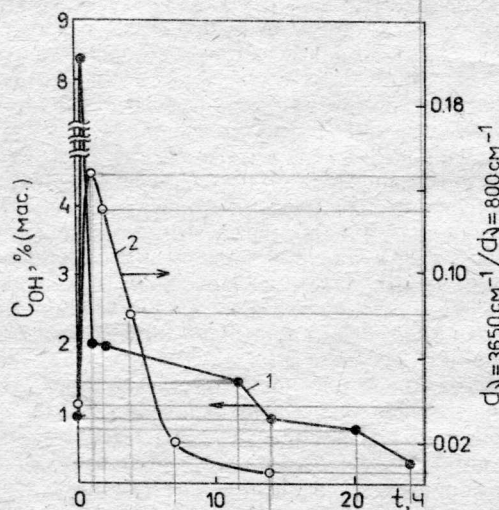


Рис. 5. Изменение количества ( $C$ ) гидроксильных групп в кремнеземе с увеличением времени ( $t$ ) ТПО;  $p_{\text{H}_2\text{O}}=200$  атм,  $T=400$  °С; активатор —  $\text{Me}_4\text{NOH}$ :

1 — масс-спектрометрическое определение (прибор МИ-1311); 2 — ИК-метод определения возбужденных гидроксидов (прибор Specord — IR-75) по относительной величине оптической плотности ( $d\nu=3650 \text{ см}^{-1}/d\nu=800 \text{ см}^{-1}$ )

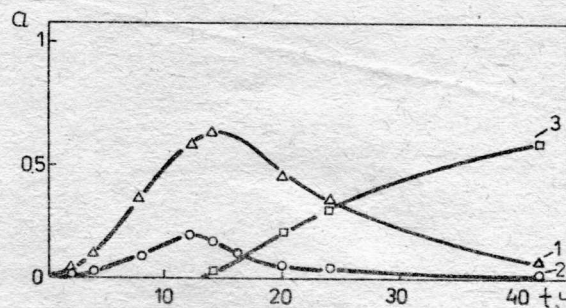


Рис. 6. Кинетические кривые превращения ( $\alpha$ ) различных модифицированных кремнезема в процессе ТПО при  $T=400$  °С,  $p_{\text{H}_2\text{O}}=200$  атм; активатор —  $\text{Me}_4\text{NOH}$ :

1 — кристобалит; 2 — китит; 3 —  $\alpha$ -кварц

ным образом, при этом сначала получают термодинамически неустойчивые формы с неупорядоченной структурой: кристобалит и китит. При дальнейшем ТПО происходит совершенствование структуры этих модификаций, и начинается фазовый переход в термодинамически устойчивую форму —  $\alpha$ -кварц. Кинетика подобных превращений представлена на рис. 6.

Особенностью механизма формирования кристаллов  $\alpha$ -кварца является синергетический характер фазовых переходов. Процесс образования кристалла идет одновременно по всей массе сросшихся частиц агломерата. Оформление граней начинается с ромбоздров и развивается одновременно с процессами слияния флоккул и перестройкой их структуры (рис. 7).

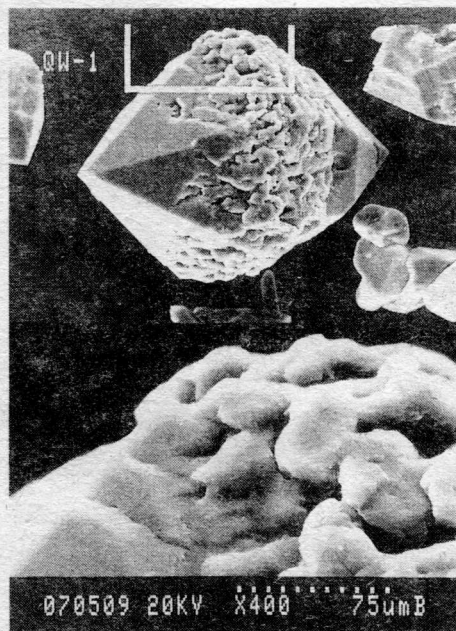


Рис. 7. Формирование кристалла  $\alpha$ -кварца из флоккул:

Верхняя часть снимка — общий вид кристалла (увеличение 400); нижняя часть снимка — центральный участок гексагональной призмы данного кристалла (увеличение 2000)

После завершения фазовых превращений в  $\alpha$ -кварц в условиях ТПО продолжается совершенствование тонкой кристаллической структуры кварца. Показателем этого служит величина областей когерентного рассеяния (ОКР) рентгеновского излучения, т. е. мозаичность структуры, и значение микроискажений кристаллической решетки [14]. ОКР со временем ТПО возрастала, одновременно уменьшались микроискажения решетки (рис. 8). При использовании в качестве активаторов ВМС, таких, как ПЭИ и поликремниевые кислоты (кривая 1), увеличение ОКР происходит значительно быстрее, чем в случае спиртов и четвертичных аммониевых оснований (кривая 2). Изменение микроискажений решетки

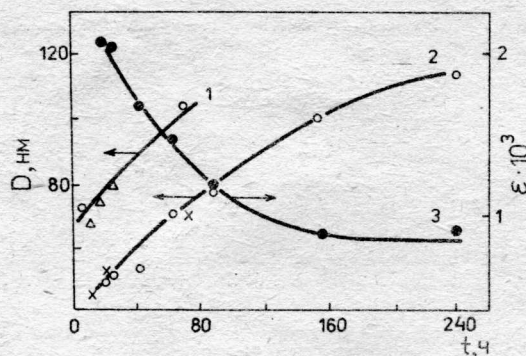
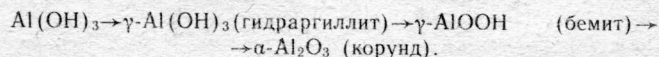


Рис. 8. Изменения величины ОКР ( $D$ )  $\alpha$ -кварца с увеличением времени ( $t$ ) ТПО при  $T=400^\circ\text{C}$ ,  $p_{\text{H}_2\text{O}}=200$  атм (1, 2) и микронсажений ( $\epsilon$ ) решетки кварца (3)

кварца, синтезированного в присутствии  $\text{Me}_4\text{NOH}$ , описывает кривая 3.

Образовавшиеся кристаллы имели характерные для данного механизма формирования дефекты, связанные с неполным слиянием флоккул в области гексагональных призм габитуса кристалла. Возникающие при кристаллизации пустоты в структуре последнего обладают правильными геометрическими формами, обусловленными огранкой неполностью слившихся флоккул. При визуальном наблюдении подобные дефекты структуры выглядят, как темные точки. В результате неравномерного распределения активатора по поверхности диоксида кремния сшивание по силанольным группам происходит неодинаково на разных участках; при уплотнении структуры эти участки пространственно разделяются. В процессе кристаллизации такое разделение увеличивается. При формировании кристалла каждая область в этом случае развивается самостоятельно, и образуются сростки.

Интересно отметить, что максимальное разупорядочение и гидратация — необходимое и основное условие дальнейшей перестройки структуры любых оксидов. Так, различные формы аморфных и слабокристаллических оксидов алюминия под действием активатора, например бромистого калия, в атмосфере паров воды сначала переходят в гидроксид алюминия, а затем последовательно через метастабильные кристаллические фазы — в корунд по схеме:



Механизм смены последовательных фаз, отражающий непрерывный процесс перехода от аморфного тригидроксида до корунда, является универсальным для всех гидроксильных форм алюминия, включая реактив  $\text{Al}_2\text{O}_3$  «для хроматографии», представляющий собой слабоупорядоченный бемит [15]. Образование кристаллической фазы из разупорядоченного гидратированного состояния оксида алюминия и кремнезема описывается уравнением Аврами:  $a(t) = 1 - \exp(-kt^n)$ , где  $n$  — параметр Аврами,  $k$  — эффективная константа скорости превращения,  $t$  — время превращения.

Кинетика кристаллизации контролировалась методами количественного рентгенофазового анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии и по изменению пикнометрической плотности [16, 17]. Как и в случае кремнезема [18], процесс образования корунда из неравновесных форм оксидов и гидроксидов алюминия проходит через стадию флокуляции материала с последующей кристаллизацией, в результате которой получают кристаллы различного габитуса. Размер и габитус их может регулироваться варьированием параметров кристаллизации и составом активаторов [19].

Новый способ твердофазной кристаллизации аморфных веществ позволил создать технологию мелкокристаллических материалов, обладающую рядом преимуществ

по отношению к традиционно используемым промышленностью.

Данная технология включает в себя два этапа: 1) нанесение на поверхность исходного сырья активатора кристаллизации из водных растворов; 2) обработку парами воды при  $T=300 \div 350^\circ\text{C}$  и  $p_{\text{H}_2\text{O}}=50 \div 300$  атм. Последняя может проводиться в стандартных сосудах высокого давления либо в специализированных реакторах с пневмотранспортом сырья и продуктов кристаллизации. Подбор активатора кристаллизации индивидуален для каждого вещества. Он должен разлагаться в процессе синтеза кристаллов, не загрязняя продукт, а также не вызывать коррозию оборудования и быть экологически чистым. Концентрация активаторов меняется в различных случаях от сотых до миллионных массовых долей по отношению к исходному продукту. Преимущество новой технологии заключается в ее простоте и низкой энергоемкости. Выход готового продукта — 100 %, что позволяет создать безотходное высокоэффективное производство. Приведем в качестве примера описание процессов синтеза некоторых материалов.

**Кристаллит.** Из аморфного кремнезема может быть получен как сферический кристаллит с размером сферолитов 10–20 мкм и удельной поверхностью  $\sim 1 \text{ м}^2/\text{г}$ , так и мелкокристаллический с кристаллами размером 1–10 мкм октаэдрического или кубического габитуса. Сферический кристаллит, синтезированный по данной технологии, содержит  $\leq 0,3\%$  (мас.) воды и  $\leq 1 \cdot 10^{-3}\%$  (мас.) примесей щелочных металлов. Он может использоваться как наполнитель для покрытия из эпоксидных смол. При его получении активатором служит аминированный спирт. Кремнезем с адсорбированным активатором обрабатывается парами воды, например, при  $T=390^\circ\text{C}$  и  $p_{\text{H}_2\text{O}}=200$  атм в течение двух суток, затем непосредственно в сосуде высокого давления высушивается и выгружается в виде готового продукта — сферического кристаллита.

Мелкокристаллический кристаллит кубического или октаэдрического габитуса применяется как абразивный материал для получения огнеупоров и жаропрочных связующих материалов. Активатором кристаллизации в данном случае может быть хинолин в количестве от 0,05 до 0,50 % от массы кремнезема [20]. Он является также ингибитором коррозии, благодаря чему не происходит загрязнение синтезированного кристаллита материалом реактора.

**Мелкокристаллический кварц.** Синтетический мелкокристаллический кварц используется в стекольной промышленности в качестве сырья при производстве кварцевого или оптического стекла. При получении высококачественного кварцевого стекла к сырью предъявляются высокие требования: содержание минеральных летучих примесей должно быть мало, гранулометрический состав зерен должен находиться в интервале 0,05–0,50 мм. Основное преимущество данной технологии состоит в том, что полученный из аморфного кремнезема мелкокристаллический кварц после синтеза без дополнительной обработки может использоваться для наплавления кварцевого стекла. Исключаются все обычные операции подготовки сырья из природного кварца: дробление, рассев, химическое обогащение, отмывка и сушка. Аморфный кремнезем полностью превращается в кварц с размером кристаллов 0,1–0,5 мкм (рис. 9); образующиеся кристаллы имеют форму бипирамид с развитыми гранями большого и малого ромбоэдра.

При кристаллизации аморфного кремнезема особой чистоты и применении в качестве активаторов, например, четвертичных аммониевых оснований [14], гидразингидрата [9] или алифатических спиртов [21] получается кварц с низким содержанием примесей. Стекло, наплавленное из этого мелкокристаллического кварца электровакуумным способом, может быть отнесено к сухим стеклам, т. е. количество воды здесь составляет  $< 10^{-4}\%$ . В нем фиксируются кислородные вакансии, с чем, очевидно, связано пониженное значение микро-



Рис. 9. Кристаллы кварца, синтезированные из аморфного кремнезема

твердости ( $\sim 600 \text{ кг/мм}^2$  по Виккерсу). Основной особенностью этого стекла является высокая добротность ( $2 \cdot 10^7$ ) при акустическом возбуждении, а оптические свойства характеризуются значительным пропусканием света в диапазоне близкого ультрафиолета, в видимой и инфракрасной областях.

**Мелкокристаллический монокорунд ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ).** Описанным способом, меняя используемые активаторы и варьируя режимы ТПО, можно из гидроксида алюминия или аморфного оксида алюминия получать любой из четырех морфологических типов корунда: бипирамидальный, длиннопризматический, ромбоэдрический и пинакоидальный. Так, например, для образования кристаллов корунда размером в поперечнике 70–150 мкм, имеющих ромбоэдрический габитус, при ТПО применяются добавки бромида калия [22]. В этом случае корунд представляет собой мелкие, хорошо ограненные монокристаллы (рис. 10), благодаря чему имеет почти в полтора раза более высокую абразивную способность по сравнению с электрокорундом. Он может использоваться для производства абразивных паст, инструментов, успешно заменяя алмазы. Порошки корунда пластинчатого габитуса с размером кристаллов  $< 1 \text{ мкм}$  применяются для конечной обработки различных видов керамики, стекол, сплавов и чистых металлов, например, при изготовлении алюминиевых дисков памяти для компьютеров или зеркал для точных оптических приборов. Степень чистоты монокорунда возможно контролировать и изменять в широких пределах вплоть до  $10^{-4} \%$  (по сумме примесей). Чистый монокорунд может использоваться для выпуска керамики и других жаростойких материалов.

**Порошки монокристаллического оксида цинка.** Разнообразные области применения оксида цинка делают его

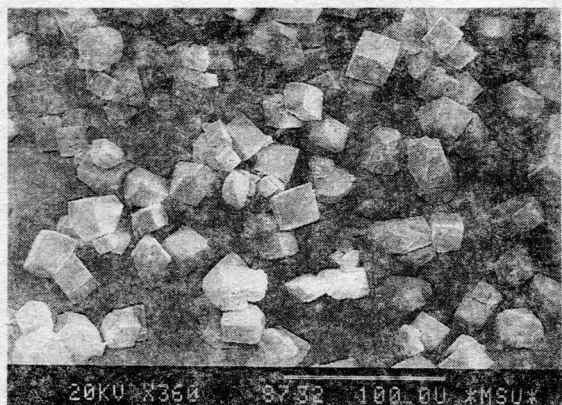


Рис. 10. Кристаллы монокорунда ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), синтезированные из  $\text{Al}_2\text{O}_3$  «для хроматографии»

широко потребляемым в технике материалом: для приготовления пигментов и композиционных материалов, в электрофотографии, при производстве люминофоров, керамики различного назначения, специальных сортов резины и т. д. Прогревая аморфный или слабокристаллический оксид цинка в парах воды в присутствии добавок активатора, можно получить монокристаллический оксид цинка в форме бипирамид, гексагональных пластин, либо удлиненных гексагональных призм, размер которых варьируется от 0,5 до 200,0 мкм. В процессе ТПО при формировании кристаллов в их структуру можно вводить легирующие элементы (Cu, Co, Cr, Mn и др.), благодаря чему направленно изменяются физико-химические свойства получаемого продукта. Так, применение добавок  $\text{ZnCl}_2$  позволяет осуществить 100 %-е превращение оксида цинка в бипирамидальные кристаллы (рис. 11), обладающие интенсивной люминесценцией [23]. Большие возможности открываются при использовании легированного монокристаллического монодисперсного оксида цинка для изготовления специальной керамики, например высоковольтных варисторов [24].

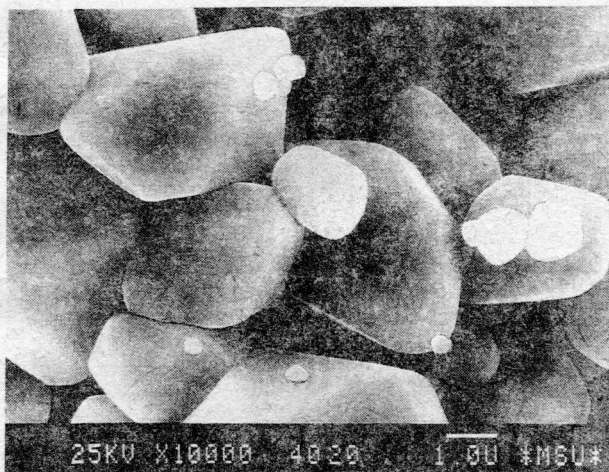


Рис. 11. Кристаллы оксида цинка, полученные ТПО при  $T=400^\circ\text{C}$ ,  $p_{\text{H}_2\text{O}}=200 \text{ атм}$

**Ниобат лития.** Метаниобат лития является перспективным материалом для производства акусто- и электрооптически контролируемых волноводов, играющих значительную роль в создании сети оптических коммуникаций связи. Ниобат лития применяется как носитель, характеризующийся высокой плотностью записи, для голографической записи и хранения информации, а также как материал для пьезоэлектрических элементов. Используемая на сегодняшний день технология предполагает высокотемпературный ( $\sim 1000^\circ\text{C}$ ) синтез метаниобата лития в платиновых тиглях с последующим применением его в качестве либо сырья для спекания керамики, обладающей пьезоэлектрическими свойствами, либо шихты для выращивания монокристаллов по методу Чохральского.

Термопаровой синтез ниобата лития позволяет получать монокристаллический продукт, отличающийся узким распределением частиц по размерам — 3–8 мкм (рис. 12), высокой степенью закристаллизованности и большой насыпной плотностью, что делает его пригодным в качестве шихты для роста монокристаллов и сырья для приготовления пьезокерамики. Достоинствами этой методики по сравнению с общепринятыми являются более низкая температура синтеза ( $\leq 400^\circ\text{C}$ ), сравнительная дешевизна оборудования, исключение труда и энергоемких операций — спекания, дробления спека и рассева. По данной технологии можно получить кристаллы необходимого размера и габитуса, а также проводить легирование ниобата лития в процессе синтеза.

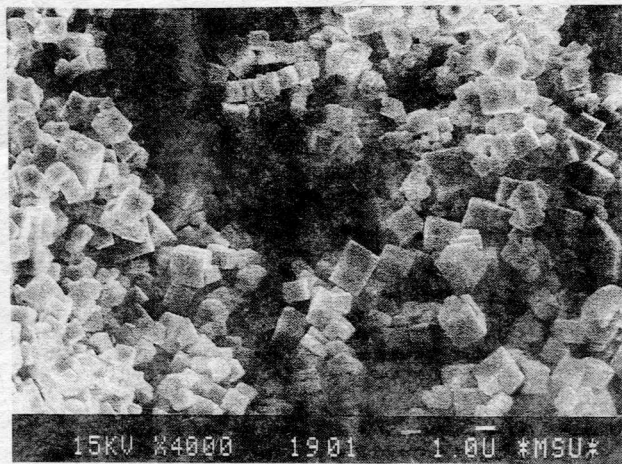


Рис. 12. Кристаллы ниобата лития, синтезированные ТПО из смеси гидроксидов ниобия и лития при  $T=400^\circ\text{C}$ ,  $p_{\text{H}_2\text{O}}=200$  атм

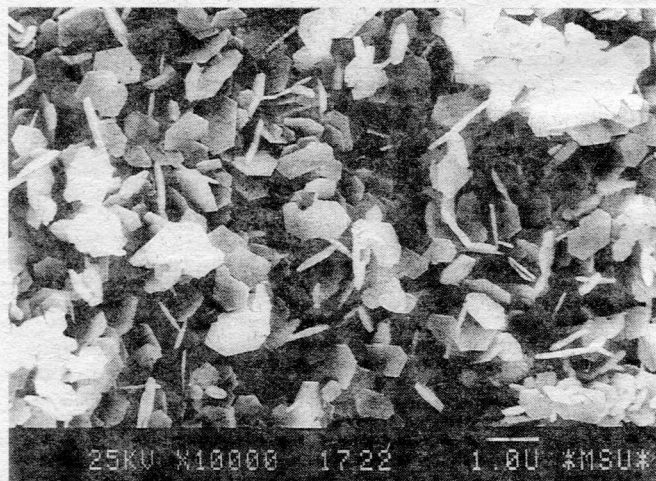


Рис. 13. Кристаллы гексаферрита бария, синтезированные ТПО из смеси гидроксида бария и оксида железа при  $T=400^\circ\text{C}$ ,  $p_{\text{H}_2\text{O}}=200$  атм

**Гексаферрит бария.** Термопаровой синтез мелкокристаллических ферритмагнитных порошков позволяет получать однофазные сложные оксиды железа в виде гексагональных пластинок (рис. 13) либо бипирамид с контролируемыми размерами частиц и требуемыми магнитными характеристиками (коэрцитивной силой, не превышающей 2000 Э при достаточно высоком уровне удельной намагниченности —  $\sim 60 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\text{г}$ ). Использование материала с указанными магнитными свойствами в качестве носителя высокоплотной вертикальной магнитной записи информации обеспечивает максимальное быстродействие запоминающего устройства.

Технология позволяет в процессе синтеза изменять физико-химические свойства ферритов за счет легирования. Синтез проводится при  $T=250 \div 400^\circ\text{C}$  и  $p_{\text{H}_2\text{O}}=100 \div 300$  атм с использованием активатора. Следует отметить, что феррит, полученный таким способом, от-

личается хорошей спекаемостью и рекомендуется также для изготовления постоянных магнитов.

Основным преимуществом данной технологии является возможность создания экологически чистого и безотходного производства дефицитных материалов, причем оно может быть не только безотходным, но и базироваться на использовании отходов других производств. При синтезе корунда, например, применяется дешевый отход производства алюминиевой фольги — гидроксид алюминия, который без дополнительной очистки способен превратиться в ценный абразивный материал. Основу технологии синтеза мелкокристаллического кварца составляет использование галогенидов кремния, являющихся побочными продуктами при производстве минеральных удобрений и монокристаллов кремния. Применение предложенной технологии позволяет заменить в стекольной промышленности природный кварц синтетическим. Приведенные примеры показывают, что аналогичные технологии могут быть разработаны и для синтеза других ценных материалов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Третьяков Ю. Д., Лепис Х. Химия и технология твердофазных материалов. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1985.
2. Алесковский В. Б. Химия твердых веществ. М.: Высш. шк., 1978.
3. Вернон Р. Х. Метаморфические процессы. М.: Недра, 1980.
4. Плюснина И. И. Метаморфические реакции низкотемпературного кремнезема в земной коре. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1983.
5. Мицюк Б. М., Горогоцкая Л. И. Физико-химические превращения кремнезема в условиях метаморфизма. Киев: Наук. думка, 1980.
6. Асхабов А. М. Процессы и механизмы кристаллогенезиса. Л.: Наука. Ленингр. отд-ние, 1984.
7. Гегузин Я. Е. Физика спекания. М.: Наука, 1984.
8. Пат. США № 4 529 430, 1985.
9. Пат. ФРГ № 3317327, 1986.
10. Данчевская М. Н., Крейсберг В. А., Ракчеев В. П. Ж. физ. химии, 1988, т. 62, № 1, с. 122—127.
11. Данчевская М. Н., Овчинникова О. Г., Крейсберг В. А., Ракчеев В. П. Там же, № 7, с. 1867—1872.
12. Данчевская М. Н., Овчинникова О. Г. Там же, № 1, с. 128—132.
13. Данчевская М. Н., Овчинникова О. Г. Там же, 1989, т. 63, № 11, с. 3364—3367.
14. Danchevskaya M. N., Torbin S. N., Muravieva G. P. e. a. React. of Solids, 1988, v. 5, p. 293—303.
15. Усов Л. В., Панасюк Г. П., Лазарев В. Б. Ж. неорганической химии, 1990, т. 35, № 10, с. 2464—2472.
16. Sharpataya G. A., Panasyuk G. P., Budova G. P., e. a. Thermochimica acta, 1985, v. 93, p. 271—274.
17. Лазарев В. Б., Панасюк Г. П., Будова Г. П. и др. Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1984, т. 20, № 10, с. 1676—1680.
18. Lazarev V. B., Panasyuk G. P., Danchevskaya M. N. e. a. In: Advances in inorganic chemistry. M.: Mir, 1983, p. 196—208.
19. Усов Л. В., Панасюк Г. П., Лазарев В. Б. Там же, № 11, с. 2741—2747.
20. Авт. свид. СССР № 1388384, 1986; Бюл. изобрет., 1988, № 14.
21. Авт. свид. СССР № 1520027, 1986; Бюл. изобрет., 1989, № 41.
22. Авт. свид. СССР № 1477682, 1987; Бюл. изобрет., 1989, № 17.
23. Авт. свид. СССР № 1560644, 1987; Бюл. изобрет., 1990, № 16.
24. Айцингер Р. В. кн.: Поликристаллические полупроводники. М.: Мир, 1989, с. 315—338.