



Министерство путей сообщения
РСФСР
Сибирский государственный университет
путей сообщения

ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЙ ОТЧЕТ
по работе:
“Химический дизайн
как форма
компьютерного моделирования
свойств соединений”

Научный руководитель: проф.С.А.Кутолин(кафедра “Химия” СГУПС)
Ответственный исполнитель: доцент Г.М.Писиченко(кафедра
“Химия”СГУПС)

Новосибирск-2000

РЕФЕРАТ

Страниц: 25 ,рис.2 ,таблиц 20 .

Электронное строение, легирующие элементы, химический дизайн, компьютерное моделирование, свойства материалов, неметаллические материалы, состав, состав рецептура абразивных материалов для целей рельсошлифования.

Излагается кибернетический подход моделирования свойств и составов абразивных материалов для целей рельсошлифования , использования интегрированной среды UCMOR- решения многочисленных задач физического материаловедения .

ВВЕДЕНИЕ

Использование современных информационно-технологических средств позволяет при постановке и решении научно-исследовательских поисковых и фундаментальных тем в значительной степени использовать принципы поиска технической информации и поиска технологических решений, что облегчает решение разного рода проблемных ситуаций, возникающих при решении технических задач.

Проблема поиска состава абразивного материала для рельсошлифовального круга может служить тому хорошим примером. Общеизвестные абразивные материалы на бакелитовой основе в значительной степени изменили ресурсные возможности существующих регламентов ГОСТы: 2424,2447,2456,2464, и обычно задаются маркой, зернистостью, степенью твердости, структурой абразивного материала и видом его связки. Поэтому нетривиальная задача подбора рецептуры или изменения состава по крайней мере абразивного материала на основе новых тугоплавких соединений не только с высокой твердостью, но ударной вязкостью, термическим коэффициентом напряжения по - прежнему существует и, можно сказать, решение этой задачи лежит в плоскости материаловедческих проблем теплонапряженной твердосплавной керамики.

В настоящем отчете приводится принципиальный метод расчета свойств неметаллических материалов, использование которых может привести к созданию более эффективных абразивных материалов, чем все известные. При этом состав материала может одновременно являться и средством "полировки", и средой "шлифовки", превосходящей по своим качествам существующие.

Излагаемые ниже кибернетические принципы построения таких сред, проектируемых на основе неметаллических материалов, могут быть использованы и не только на железнодорожном транспорте.

Глава: I. Пространство Интернет и Химический Дизайн.

Введение. Можно ли, используя “метод библиографического поиска в области материаловедения”, у истоков которой стоял в том числе и руководитель настоящей темы (см. А.И.Вулих, С.А.Кутолин. "Что нужно знать о химической литературе?" //Технические библиотеки СССР.1966.-вып.7 .с.40-52.), найти разумное решение проблемной ситуации: "Конструирования тугоплавких материалов с заданными свойствами на примере абразивных материалов", разработанным ранее методом "UCMOR" (универсальная компьютерная модель в операциях), рассчитав рецептуру материала с целевыми свойствами, например для рекомендации составов тугоплавких материалов для целей изготовления опытных партий кругов рельсошлифования.

Средства реализации. Молекулярный дизайн как проектирование молекул химических веществ в форме диалога, конструирование препаратов, например, веществ с заданным набором свойств, представляет собой, если не решенную задачу, то достаточно разработанную в разных направлениях такого проекта:

1.Б.В.Ерофеев, С.А.Кутолин и др. ДАН РАН.-1992.-т.325.-№1-4

2.R.Langridge,T.E.Ferrin at al.Science.1981.-v.211.-p.4483.

3.А.М.Ким,С.А.Кутолин.Теория КЛОП и компьютерное моделирование свойств органических соединений.Новосибирск:НГПУ,1992.-120С.

4.А.М.Ким,С.А.Кутолин. Квантово-химические расчеты и компьютерное моделирование свойств органических соединений. Новосибирск:НГПУ,1992.-115С.

Приемы компьютерной графики можно использовать как при вводе, так и при выводе химического дизайна, фиксируя изменения происходящие в химической системе в процессе реального времени. Для построения рисунка графической системы соединения на плоскости используются примитивы, характер которых считается оговоренным номенклатурой изображения соединения на плоскости.

5.W.T.Wipke,S.R.Heller at all. Computer Representation and Manipulation of Chemical Information.N.Y.-1974.

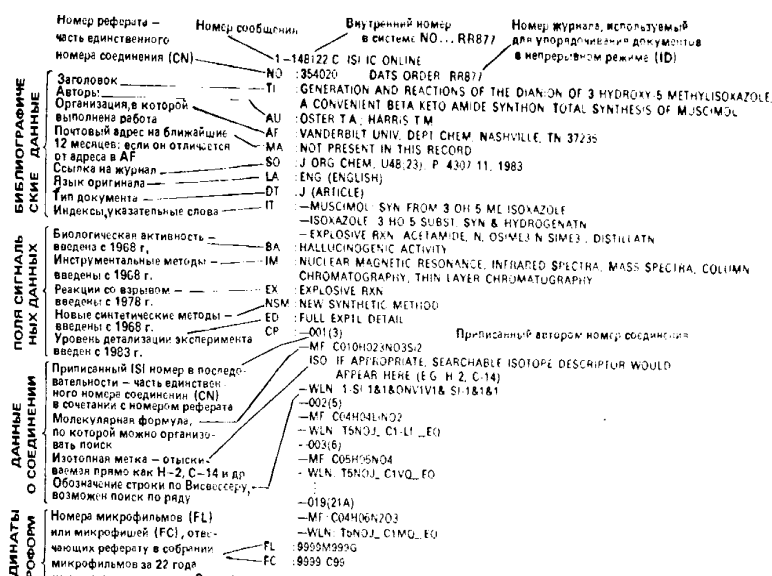
Различные типы связей от ординарной (углерод-углеродной связи= σ -гибридизации) до двойной, клиновидной и т.п. связей, характер которых должен оговариваться и дизайном самой программы так же как и обычная sp-гибридизация вида: C---N! Учитываются так же различные виды трансформации одного вида соединений в другое, по существу отражающие превращения материала в реальном времени и даже с температурой синтеза.

Вот почему для получения столь обширной информации по различным типам соединений целесообразно прибегать не просто к ретроспективному поиску необходимой информации, но осуществлять поиск материал в соответствии с современными методами оценки технологической информации и прежде всего путем поиска в режиме "on line".

Текстовая информация из Базы данных. Цена связи учреждения с компьютером определяется ценой каждого часа связи с добавлением цены получаемой и посылаемой информации. Цена поиска в конкретной базе данных определяется тем, кто ее создал. Печатание справок в режиме непосредственного доступа стоит от 15 до 25 центов каждая, а цена за 1 час связи колеблется от 25 до 75долларов.

Используемый в качестве непосредственного доступа Index Chemicus Online, подготавливаемый ISI имеет то преимущество, что позволяет получать информацию о наличии теоретически предполагаемых соединениях, что отсутствует в других базах данных. Это расширяет возможности поиска. В статью обычно включают сигнальные обозначения, которые используются исследователем для более детального поиска необходимого исследователю материала. Уровень детализации библиографической записи с условными знаками позволяет облегчить поиск

дополнительного материала. Общий вид такой таблицы представлен на нижеследующем рисунке:



Следующая мощная база данных, необходимая для проведения ретроспективной работы с литературой - это CAS Online, разработанная службой "Chemical Abstracts Service". Она дает возможность комбинировать библиографический поиск с доступом к полным рефератам, поиск по химическому словарю, поиск с использованием структурного индексного файла:

- 6.D.W.Melman.National Online Meeting.Proceedings.N.Y.-1982.p.349-363.
- 7.C.R.Zeidner,J.O.Amoss at all.National Online Meeting.N.Y.-1982.p.575-586.
- 8.P.G.Ditmar,N.A.Farmer at all.J.Chem.Inform.and Computer Sci.-1983.v.23.-p.93-102.

Эта единственная база данных, которая дает такие большие возможности. Молекулярные формулы, фрагменты формул облегчают поиск части молекулярной структуры, позволяя при необходимости делать и патентный поиск. Ниже приводится пример распечатки, полученной по завершении поиска в системе CAS Online:

```

STN INTERNATIONAL
PRINT RESULTS -
REGISTRY NUMBER = 69301-61-7 ANSWER NUMBER = 2
INDEX NAME = 1,3-Dithiane, 2-(2,6-dimethyl-5-heptenyl)-2-(3-methyl-2-butyl)- (9CI)
MOLECULAR FORMULA = C18H32S2
      Me2C=CHCH2
      |
Me2C-CH-CH2-CH2-CHMe-CH2
      |
      S
      |
      S
REFERENCES IN FILE CA (1967 TO DATE)
1 REFERENCE
1 CA90(13) 104156d
Terpenes and terpene derivatives. VIII. Terpenes from C6 and C10 building blocks through alkylation of 1,3-dithianes
Hofmann, A.; Weyers, R.
Inst. Org. Chem., Tech. Univ. Berlin
Berlin, Ger.
Tetrahedron, 34(11), 1723-8
1978
40790 (Terpenoids)
41114 HAB
10040 402U
1978
069
1,3-Dithiane derivs I (R' = Me2C-CH(CH3)-CHMe-CH2, E-yl, 6,6-dimethylbicyclo[3.1]hept-2-ene-2-yl, 3-furanyl, R' = Me2C-CH2, R' = Me2C-CH(CH3)-CMe-CH2) prep'd by alkylation of the corresponding 1,3-dithianes (R = H) with Me2C-CH=CH2 and 4-Me2C-CH(CH3)-CMe-CH2Br. (Bull. THF, on hand 78) were converted to RCOBr and the corresponding R2CHBr on hydrolysis (MeOH, HgO, HgCl2, 25°, 2 h) and hydrolysis (Et2O, Na/NH3, 10 min); resp. 85% and 41% RCOR2 and 41% R2CH2Br. (R' = Me2C-CH(CH3)-CMe-CH2) were obtained from I (R, R' as before). For diagram(s), see printed CA issue of this alkylation: geranyl bromide, furanylidithiane alkylation; geranyl bromide, bicycloheptylidithiane alkylation; geranylidithiane alkylation; bicycloheptylidithiane alkylation; ketone diterpene sesquiterpene alkylation.
IT (of dithianes, by geranyl and prenyl bromide)
IT Diterpenes and Diterpenoids
Sesquiterpenes and Sesquiterpenoids
IT 870 63 3 6136 90 S
(alkylation by of dithianes)
IT 6940 63 3 6136 90 S
(alkylation of by geranyl and prenyl bromides)
Copyright 1984 by the American Chemical Society CAS ONLINE
поиска в системе CAS
  
```

Однако для поставленной задачи настоящего исследования на кафедре имелись явные преимущества, поскольку система CAS (Chem. Abstr. Service) является коммерческой системой, а база данных кафедры "Химия" СГУПС располагает на компьютере всеми информационными материалами этой системы за несколько лет.

Текстовая информация и патентные массивы. Значения патентов в областях химического проектирования материалов и соединений, а также их экспериментального синтеза имеет первостепенное значение для проработки проблемных ситуаций, возникающих перед химиком. Патенты-аналоги могут быть получены через указатели патентного соответствия. Массив Дервента - наиболее надежный указатель в химии, реализованный на базовых компьютерах. Европейские патенты доступны благодаря системе "Telesystemes Questel", дающая непосредственный доступ к национальным патентным массивам: INPI, PERGAMON, INFOLINE, INKA, DIMDI, LIS и др. Основой описания патента в Chemical Abstracts является код RN, патенты службы США находятся на USP, а патенты, например, Франции INPI.

Зарубежные mail- и ftp-серверы. Серверы позволяют при определенных условиях в том числе при анонимных входах в такие системы приобретать полезную и в ряде случаев необходимую программную информацию:

1. Отделение Американского компьютерного общества в химии.-анонимный сервер ftp// kekule. esc. Edu (128.146.36.48) смотри директорий: pub /chemistry /comp_news directory.

2. CCL, Computational Chemistry List: help oscpost@ahstpy.

3. CHEM-COMP, Computational Chemistry: mailbase@mailbase.ac.uk (Канада).

4. CHEM-E-L, the Chemical Engineering List: listserv@psuvm.psu.edu.

5. Chem.Mod. Аспекты моделирования в Компьютерной химии: mailbase@mailbase.ac.uk.

6. POLYMER-P, Сервер физики полимеров: listserv@rutvm1.bitnet.

Обычно ученые весьма консервативны и многие читают, что прямое использование выпусков Chem. Abstr., забывая, что программные продукты как таковые, получаемые с CD-дисков и серверов служат прекрасным примером опровержения простой информации описательного характера. Суть стратегии сбора информации заключается в компромиссе: "что вы хотите иметь? Каких усилий это стоит?" Открывающиеся в данном случае возможности, несоизмеримы с тем, что мы имели в прошлом, и такой компьютерный поиск, лично выполняемый самим ученым, облегчит и переводит на новый уровень его повседневную работу в особенности, если ученый обратится в режиме прямого доступа к справочнику по базам данных "Directory of Online Databases" или базе данных "CUADRA", дающих сведения в режиме прямого доступа.

Глава:II. Абразивные материалы и анализ химической связи карбидных фаз.

Сырьевые материалы

Абразивный инструмент на бакелитовой связке состоит из абразивного материала, связки и пор. В свою очередь, связка состоит из фенол-формальдегидной смолы (жидкая и твердая фаза) и наполнителей.

Рассмотрим каждый компонент подробнее.

Абразивные материалы

Абразивные материалы могут иметь естественное и искусственное происхождение. К естественным (природным) абразивным материалам относятся: корунд, наждак, гранат, кремнь и др. В промышленности естественные абразивные материалы вытесняются искусственными абразивными материалами, которые имеют более стабильные физико-механические свойства. Абразивной промышленностью выпускаются следующие основные искусственные абразивные материалы:

электрокорунд (нормальный, белый, а также легированный хромом, цирконием, титаном и т.д.); карбид кремния (зеленый и черный); карбид бора .

Электрокорунд - абразивный материал, состоящий из корунда и небольшого количества примесей.

Нормальный электрокорунд содержит 92...95% корунда Al_2O_3 . Нормальный электрокорунд получают в дуговых печах восстановительной плавкой шихты, состоящей из высокосортного боксита. Высокая твердость и механическая прочность зерен нормального электрокорунда обеспечивают широкое применение его при шлифовании металлов. Нормальный электрокорунд обладает также значительной ударной вязкостью, которая необходима при выполнении работ с переменными нагрузками. Из нормального электрокорунда получают шлифзерно, шлифпорошки и микропорошки различных размеров, которые используются при изготовлении различных абразивных инструментов.

Белый электрокорунд состоит из 98...99% корунда и небольшого количества примесей. Белый электрокорунд получают расплавленном глинозема (чистой окиси алюминия) в дуговой печи. По химическому составу и структуре белый электрокорунд является более однородным, чем нормальный. Зерна белого электрокорунда обладают высокой твердостью, прочностью и имеют острые кромки; они легко внедряются в твердые материалы. Абразивный инструмент из белого электрокорунда обычно применяют при шлифовании закаленных сталей.

Хромистый электрокорунд - абразивный материал, получаемый в дуговой печи плавкой глинозема с добавкой окиси хрома (до 2 %). По цвету он напоминает рубин. Наличие в этом корунде твердого раствора хрома существенно повышает механическую прочность и абразивную способность.

Титанистый электрокорунд - абразивный материал, представляющий собой соединение окиси алюминия с окисью титана ($Al_2O_3 + TiO_2$). Титанистый электрокорунд, в отличие от нормального электрокорунда, обладает большей вязкостью. Титанистый электрокорунд выпускается в виде шлифзерна и шлифпорошков; он предназначен для изготовления абразивного инструмента для обработки углеродистых, конструкционных закаленных и незакаленных сталей.

Циркониевый электрокорунд представляет собой абразивный материал, получаемый в электрической дуговой печи при плавке шихты, в состав которой входит глинозем, циркониевый концентрат с содержанием до 60 % ZrO_2 . Зерно из циркониевого электрокорунда применяют в основном для изготовления кругов для обдирочного шлифования.

Карбид кремния - абразивный материал, представляющий собой химическое соединение кремния с углеродом (SiC), его твердость по шкале Мооса равна 9,1. Получают его в электрических печах сопротивления силицированием частиц углерода парами кремниевой кислоты. Сырьем для получения карбида кремния

служат материалы, богатые кремнеземом, жильный кварц, кварцевые пески и кварциты, содержащие не менее 99,0... 99,5% SiO₂ и углеродистые материалы: нефтяной кокс и антрацит.

Для улучшения хода реакции к шихте добавляют некоторое количество опилок, а при производстве зеленого карбида кремния - поваренную соль. Нагревательным элементом печи является токопроводящий керн из углеродистых материалов. Карбид кремния образуется при температуре 1800...2100°С.

Хрупкость карбида кремния является следствием его кристаллической структуры и сочетается с высокой твердостью. Химически чистый карбид кремния бесцветен и прозрачен. Технический карбид кремния имеет цвет от светло-зеленого до черного в зависимости от состава и содержания примесей.

Абразивная промышленность производит два вида карбида кремния: зеленый и черный. По химическому составу и физическим свойствам зеленый и черный карбиды кремния отличаются незначительно, однако зеленый карбид кремния содержит меньше примесей, имеет несколько повышенную хрупкость и большую абразивную способность.

Из карбида кремния получают шлифзерно, шлифпорошки и микропорошки. Абразивный инструмент из зеленого карбида кремния используют для тонкого шлифования металлообрабатывающего инструмента, твердых сплавов, керамики, камня. Инструмент из черного карбида кремния идет на шлифование твердых сплавов, чугуна, цветных металлов, стекла, пластмасс, кожи и резины.

Карбид бора - абразивный материал, получаемый восстановлением в электрической печи борного ангидрида (технической борной кислоты) углеродом (нефтяным коксом). Продуктом синтеза является материал, состоящий из кристаллического карбида бора, графита и других элементов. Формула карбида бора B₄C. Содержание B₄C в шлифовальном материале карбида бора не превышает 93%. По твердости (по шкале Мооса - 9,32) карбид бора уступает только алмазу и эльбору, но он весьма хрупок, особенно в частицах крупного размера, поэтому его перерабатывают только на шлифпорошки и микропорошки.

Карбид бора в виде порошков и паст применяют главным образом для доводки инструмента из карбидо-вольфрамовых и карбидотитановых сплавов.

Основные физико-механические свойства искусственных абразивных материалов приведены в табл.1.

Таблица 1

Основные физико-механические свойства абразивных материалов

Абразивный материал	Микро-твердость, кгс/мм ²	Плотность г/см ³	Абразивная способность зерна №16 по стеклу	Теплоустойчивость, °С
Карбид бора	4000-4500	2,50±0,02	0,500	700-800
Карбид кремния черный	3300-3600	3,20±0,05	0,400	1300-1400
Карбид кремния: зеленый	3300-3600	3,20±0,05	0,450	1300-1400
Электрокорунд: нормальный	1900-2000	3,90±0,05	0,145	1700-1800
белый	2000-2100	3,95±0,05	0,155	1700-1800
хромистый	2000-2200	3,95±0,05	0,101	1700-1800
титанистый	2200-2300	3,95±0,05	0,112	1700-1800
циркониевый	2300-2400	4,10±0,05 !	"	1900-2000

Создание банка данных решения пространственных задач химии и проектирование свойств материалов.

Средства реализации. Интегрированная среда Chem3D, которая позволит проектировать химический дизайн состава перспективного материала, должна обеспечивать в рамках квантово-химических моделей учет взаимодействия высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) и низшей вакантной молекулярной орбитали (НВМО) в проектируемых структурах материалов. А это можно реализовать в рамках полуэмпирических методов: INDO, MINDO-3, которые предназначены для расчета:

- а. электронного состояния разнообразных молекул.
- б. теплот образования молекул, а, следовательно и расчета энергии атомизации.
- в. потенциалов ионизации.
- г. дипольных моментов.
- д. теплот реакции.
- е. оптимизации геометрии молекул, содержащих атомы, например: B, C, N, Si, O, Al, F.

При этом параметры приближения КЛОП, развитые А.М. Кимом и С.А. Кутолиным (1992), успешно конкурируют с указанными методами и хорошо коррелируют сами с расчетными величинами: а.-д. вычислений.

Вот почему банк данных решения пространственных задач в рамках среды Chem3D фактически опирается на совокупность квантово-химических методов INDO, MINDO-3, КЛОП, развитых в многочисленных работах проф. С.А. Кутолина с сотрудниками. А ниже приводятся сведения по компьютерным моделям и конструкционным свойствам тугоплавких материалов, прототипами которых в плане использования абразивных средств были рекомендованы неметаллические материалы, по своим параметрам, отвечающие перечисленным выше абразивным материалам, но отличающиеся от них своей вязкостью, прочностью в том числе при изгибе и значительными коэффициентами напряжений в условиях плоской деформации и знакопеременных нагрузок. Поэтому, ориентируясь в области конструирования свойств сталей и чугунов, в рамках предложенного метода можно произвести необходимые расчеты применительно к прогнозированию неметаллических сред с заданным набором для таких материалов их параметров трения, механических свойств, определяющих надежную работу в качестве абразивных материалов, что является новым подходом к теории тугоплавких материалов вообще.

Новый подход к теории неорганических материалов. Современный научно-технический прогресс характеризуется непрерывным возрастанием технико-экономических показателей машин, приборов и сооружений. Это обуславливает непрерывный рост требований к уровню и разнообразию рабочих свойств материалов. Условия массового производства требуют определенного уровня технологических свойств, обеспечивающих экономичность изготовления и надежности в эксплуатации изделий.

Все возрастающие требования промышленности ориентируются на разработки новых сплавов, обладающих повышенными и эксплуатационными характеристиками. В настоящее время их количество достигла 10000. Существующая система разработки составов веществ методом проб и ошибок перестала удовлетворять современным требованиям. Она поглощает все больше времени и средств и дает все более скромные конечные результаты.

В 90-х годах была предложена система разработки материалов с оптимальными свойствами получившая название «синтеза тугоплавких материалов». Основными инструментами системы являются: физико-химический анализ, периодическая система элементов, построение математических моделей твердых растворов как функции их свойств на основе планируемых экспериментов.

Одним из решающих этапов синтеза является систематическое сопоставление диаграмм состояния с их свойствами. Для выполнения этой операции необходимы полные сведения о метасистеме диаграмм состояния для каждой основы сплава. Подавляющая масса технических сплавов располагается в пределах начальных участков диаграммы с различными легирующими добавками. Поэтому фактически необходимы только начальные участки метасистемы диаграммы состояния.

Существующие методы систематизации таких материалов, к сожалению, не позволяют перейти к количественному анализу таких систем, что существенно снижает возможности и полезность использования данного метода.

Свойства тугоплавких соединений, особенно многокомпонентных систем, определяются не только составом компонентов, но и технологическими условиями их получения. Учет технологических условий при синтезе вызывает огромные трудности у исследователей. Далеко не всегда удается перейти к количественному описанию их влияния на свойства материала. Без решения этого вопроса трудно ожидать существенного продвижения вперед в вопросе синтеза вещества с заранее заданными свойствами.

Метасистемы начальных участков сплавов фактически свидетельствуют лишь о достижении не равновесных, а квазиравновесных состояний и в этом смысле тождественно не описываются известным правилом фаз. Подобного рода состояния, например, в сложных силикатных системах потребовали построения особой теории субликвидусных состояний для которых правило фаз Гиббса есть частный случай. Настоящая работа ставит своей целью показать, что электронное строение квазиатомов легирующих, примесных элементов в тугоплавких материалах и качественно, и количественно определяет свойства абразивных материалов. С этой целью использован метод компьютерного моделирования свойств материалов как функции электронного строения их квазиатомов (модель КваМВ), который успешно применялся для построения моделей карбидных фаз, пленочных материалов и физико-химических свойств цветного стекла и служит основой вообще кибернетических моделей в материаловедении (см. Кутюлин С.А., Котюков В.И., Писиченко Г.М. «Кибернетические модели в материаловедении», Новосибирск: Chem. Lab.NCD,1996. С. 232). Универсальность возможностей метода фактически базируется как на основаниях периодического закона в современной формулировке: «свойства элементов и образуемых ими простых и сложных соединений находятся в периодической зависимости от порядкового номера элемента (заряда ядра), или что тоже самое периодического заполнения электронами уровней и подуровней их атомов», так и на принципах «устойчивости симметрии», сформулированных следующим образом [см. Сб. «Электронное строение и свойства тугоплавких соединений и металлов», Киев: ИПМ АН УССР, 1991, с. 21):

1. во-первых: «...явления и процессы протекают в физико-химических процессах устойчиво, если механизм лимитирующего процесса есть флюктуация»;

2. во-вторых: «симметрия физико-химической системы поддерживается механизмом флюктуации ее частей по закону распределения Пуассона-Смолуховского, в противном случае симметрия нарушается за счет необратимого протекания процессов диффузии, взаимной миграции, тунелирования, каналирования и т.п. процессов динамики».

Одним из ответственных элементов построения современной теории физического материаловедения является выбор основополагающих принципов, увязывающих физические, физико-химические и механические свойства со строением и структурой твердого тела.

Создавшаяся в настоящее время проблемная ситуация с одной стороны утверждает, что макроскопические свойства материалов не зависят от атомной структуры и электронного строения вещества, а, с другой, в соответствии с положениями, лежащими в основе периодического закона Д.И. Менделеева утверждается как раз обратное.

Разумеется следует понимать, что создавшаяся парадоксальная ситуация не есть простая “точка зрения” тех или иных авторов, а отражает по разному осмысливаемый возможно один и тот же экспериментальный материал, в результате чего вырабатываемые в этих случаях формы абстракции приводят к постановке и различных аспектов экспериментальной проверки.

Под квазиатомной моделью вещества понимается такое конденсированное состояние (жидкое или твердое), которое составлено из квазиатомов, т.е. по существу квазичастиц, представляющих такую суперпозицию частиц, что распределение квазичастиц по импульсам совпадает с распределением в идеальном газе. Таким образом, квазиатом представляет собой атом, окруженный облаком других атомов. В этом смысле конфигурационная модель вещества (КМВ), развитая Г.В. Самсоновым применительно к пониманию квазиатома, представляет собой устойчивую конфигурацию электронов, возникшую в суперпозиции s , p , d , f — электронов. Такая модель уже по существу содержит приближение слабой и сильной кулоновской внутриатомной корреляции, понимает твердое тело как суперпозицию атомной и зонной модели вещества. Эта модель в квантовомеханическом понимании вводит при решении уравнения Шредингера для такой конфигурационной системы гамильтониан Хаббарда, удовлетворяющий интерполяционной теории, в которой проявляются в качестве конечных результатов одноэлектронно-зонная и атомная модель вещества.

В отличие от квантовомеханического подхода метод приближения случайных фаз для квазичастиц классифицирует состояние электронного газа по плотности, рассматривая систему основных, коллективизированных и локализованных состояний (КЛО) как совокупность состояний, где плотность электронов n определяется как функция безразмерного параметра r_s , измеренного в борзовских радиусах d_0

$$\frac{1}{n} (\text{см}^3/\text{электрон}) = \frac{4}{3} \pi (r_s \cdot d_0)^3 \quad (2.1)$$

Статистическая модель (КЛО) М.И. Корсунского с учетом поляронных состояний, т. е. состояний, в которых принимают участие состояния типа валентный электрон-фонон, т.е. электрон — колебательные состояния конденсированной системы, позволили вычислить энергию основного состояния квазиатомов и модели КЛОП:

$$E_0 = \frac{2,21}{r_s^2} N_k^{5/3} - \frac{0,916}{r_s} N_k^{4/3} + 0,62 N_k^{4/3} \ln r_s + \frac{1,79}{r_s} (z - N_k)^{4/3} + \frac{2,66}{r_s^{3/2}} (z - N_k)^{3/2} + (z - N_k) \left[\frac{a^2}{r_s^2} + \frac{b^2}{r_s^{5/2}} \right], \quad (2.2)$$

где z — общее число электронов, равное заряду атома; N_k — число локализованных электронов; $(z - N_k)$ — число локализованных электронов.

Тогда, по крайней мере, основные значения E_0 соответствуют самой интересной, промежуточной области реальных металлов ($r_s = 1,8 + 5,6$). И, соответственно, металлоподобным фазам и легированным сталям. При этом коэффициенты a , b принимают значения в КЛО соответственно 1,79 и 2,66, а модели КЛОП принимаются равными трем.

Укажем, что развитие модели КЛОП как статистического приближения квазиатомной модели вещества имеет свое продолжение в рамках стандартных состояний (КЛОПС) и упругих смещений в твердом теле (КЛОПУС), развитых в последнее время.

Роль главного героя в теоретико-полевого подходе к описанию квазичастиц для построения количественной теории электронных оболочек сложных молекул, когда существует взаимодействие между электронами в задаче многих тел, играет функция Грина G , про которую говорят, что она есть функция распространения

или амплитуда вероятности, описывающая поведение квазичастиц во времени и пространстве. При этом одночастичная функция Грина непосредственно выдает времена жизни и энергии квазичастиц, а двухчастичная функция G_2 , представляя собой амплитуду вероятности, позволяет найти одну частицу в пространственно-временной точке r_3, t_3 , другую — в точке r_4, t_4 , если их выпустили в точки r_1, t_1 и r_2, t_2 , а также позволяет найти значения энергии и времена жизни коллективных возбуждений, магнитную проницаемость, электрическое сопротивление и целый сонм других неравновесных характеристик. Существует два эквивалентных способа вычисления функций Грина. Один заключается в решении бесконечной иерархии нелинейных дифференциальных уравнений, а другой — расположении функций Грина в бесконечный ряд теории возмущений или в приближении суммы этого ряда. Однако, оба эти метода требуют априорного знания или налагаемых на систему дифференциальных уравнений граничных условий для их решения или знания систематического метода частичного или выборочного суммирования, опирающегося на технику диаграмм Фейнмана, составляемых для энергии ω и квазиимпульса k квазичастиц функции Грина $G(\omega, k)$. Имеются прекрасные руководства, которые раскрывают как наглядное, так и строгое содержание и теоретические возможности техники функции Грина и диаграмм Фейнмана для описания свойств в квазичастиц. Однако, поскольку этот подход базируется большей частью на интуитивном представлении о состоянии квазиатомной среды и не требует построения компьютерной модели, априори полагая, что величина Δ между $Y_{\text{эксперимент}} - Y_{\text{расчет}}$ равна тождественно нулю, что, вообще говоря, противоречит эксперименту, то рассмотрению этого общетеоретического мощного метода здесь не будет уделяться внимания. Однако, можно указать, что расчет этим методом энергии основного состояния электронного газа в приближении Хартри и Хартри-Фока как функции r_s приводит к тем же первым трем составляющим, что и в уравнении (1), если полагать $N_k = 1$.

Амплитуда вероятности, или двухчастичная функция Грина $G(k, \omega)$, которая описывается:

$$G(k, \omega) = \frac{1}{\omega - \varepsilon_k - \Sigma(k, \omega) + i\tau_k^{-1}}, \quad (2.3)$$

где $G(k, \omega)$ рассматривается как функция, обратная разности энергий ω и $-\omega_{\text{пол}} = \varepsilon_k - i\tau_k^{-1}$ с действительной и малой мнимой частью — $i\tau_k^{-1}$, которая характеризует время жизни квазичастицы с импульсом k , при этом $\Sigma(k, \omega)$ — описывает “обобщенное поле” или “эффективный потенциал”, который действует на частицу с импульсом k вследствие взаимодействия ее со всеми остальными частицами системы.

Не останавливаясь на методике вычисления $G(k, \omega)$ по уравнению (3) и методологии вычисления суммы $\Sigma(k, \omega)$ таких вычислений в квантовомеханической системе взаимодействия квазичастиц в области поверхности Ферми укажем, что для электронов в металлоподобных фазах и сплавах разрыв непрерывности вблизи $|k| = k_F$ существует с точностью до 10^{-4} эВ(!), а скачок функции распределения по импульсам существует и в системе с взаимодействием, однако при этом величина скачка меньше 1, а этот важный теоретический вывод позволяет, используя представления одноэлектронного приближения, строить карты распределения энергии E валентных электронов для квазиатомов конденсированной системы в форме зависимостей $E(k)$ как для металлов, их сплавов, так и карбидов (рис. 1 а-в), используя в качестве приближения обычный потенциал Томаса-Ферми, но заменяя его в практических расчетах такими значениями эффективных потенциалов, которые бы для глубоколежащих уровней карты распределения электронных полос были равны или близки их потенциалам ионизации, а для уровней и подуровней

электронных полос описывались бы псевдокулоновским потенциалом типа потенциала Слейтера:

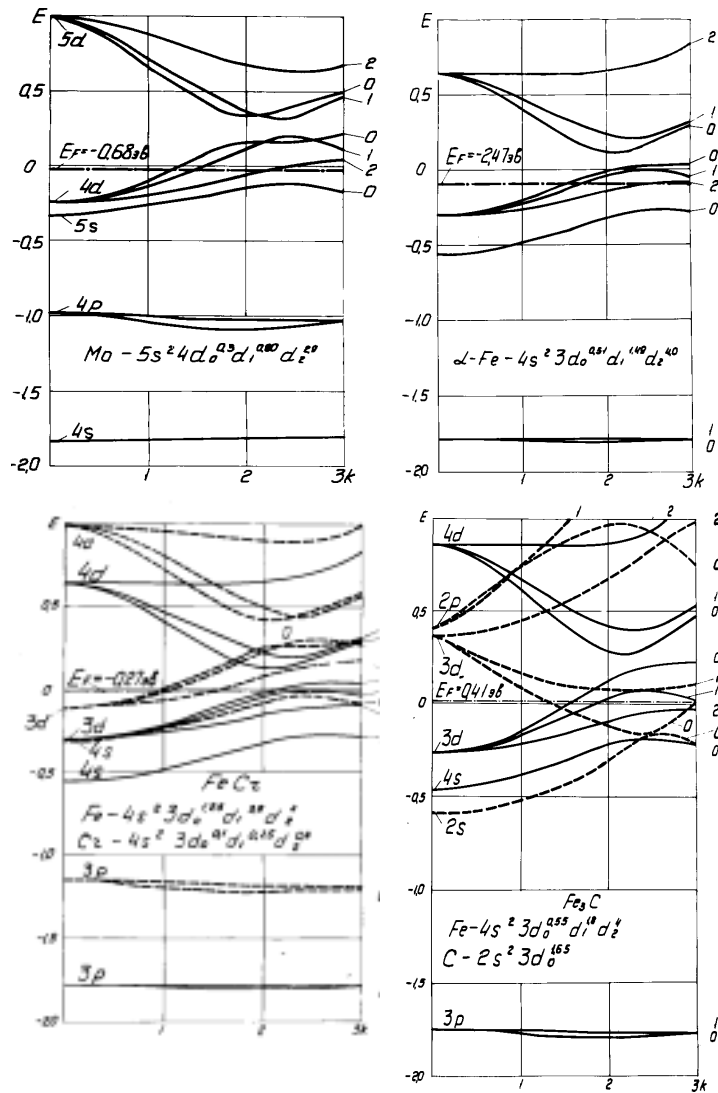


Рис. 2.1 а-в. Карты распределения энергии (E) валентных электронов в а.е.м. (1 а.е.м. = 27,2 эВ) в зависимости от квазипульса K для металла (Mo, Fe). Сплошные линии металлов -Fe; пунктирные — хрома, углерода для FeCr, Fe₃C; магнитные числа подуровней 0, 1, 2 проставлены с правой стороны.

Таблица 2.2

Энергия Ферми (E_f), число электронов в полосе, ширина полосы и плотность $n(F)$ состояний в сплавах железа (Fe) с sp -элементами (\mathcal{E})

Состав	Число электронов				Ширина spd -полосы, эВ	$n(E)$, эВ ⁻¹			E_f
	Fe	d	s	$p(d)$		Fe	\mathcal{E}	Σ	
$FeAl$	2	7	2	0	19,3	0,53	0,13	0,57	-2,18
Fe_3C	2	6,35	2	1,65	16,3	0,65	0,22	0,73	0,41
Fe_3Si	2	6,20	2	1,80	17,1	0,67	0,22	0,70	-0,28
$FeSi$	2	6,40	2	1,60	16,32	0,58	0,22	0,74	-1,36
$FeSi_2$	2	6,06	2	1,94	17,68	0,64	0,22	0,68	-2,58
Fe_3Sn	2	6,4	2	1,6	17,4	0,69	0,21	0,69	-1,9
$FeSn$	2	6,4	2	1,6	15,0	0,81	0,24	0,80	-1,6
Fe_4N	2	3,57	2	5,43	18,77	0,56	0,40	0,69	0,27
Fe_3P	2	7,5	2	1,5	15,23	0,67	0,23	0,85	-1,09
Fe_2P	2	10	1	0	17,95	0,72	0,15	0,72	2,7
FeP	2	7,1	2	1,9	17,68	0,67	0,22	0,74	-1,36
FeP_2	2	7,2	2	1,8	16,05	0,69	0,24	0,81	-1,22
$FeAs$	2	3,12	2	5,88	20,4	0,47	0,39	0,64	-3,4
$FeSb$	2	3,80	2	5,20	16,3	0,61	0,44	0,80	-2,12
Fe_2O_3	2	4,13	2	5,87	19,0	0,55	0,41	0,74	-3,26
FeS	2	3,35	2	6,65	20,94	0,52	0,42	0,67	-3,13
$FeSe$	2	4	2	6,0	20,67	0,60	0,39	0,68	-2,18
$FeTe_2$	2	4,19	2	5,81	16,32	0,67	0,48	0,86	-1,77

$$V_{\text{эфф}}(r) \cong \frac{e^2}{r} e^{-\lambda r},$$

где λ , см⁻¹, — экранизированный потенциал.

Однако, для изоэнергетических состояний пар электронов, вырожденных по спину, т.е. варьонов, для расчета волновой функции многоэлектронных атомов постоянные экранирования λ , возможные для соответствующих оболочек и подоболочек атомов элементов, могут быть вычислены из теории флуктуаций и таким образом, не только состояния близкие к поверхности Ферми в квазиатомной конденсированной среде, но и сами энергетические состояния в упрощенной модели (рис. 2.1 а-б) могут быть уточнены в рамках квантово-флуктуационной модели строения тугоплавких соединений в том числе и такие состояния, которые относятся к структуре и энергетике центров дефектообразования. Термодинамические свойства и распределение электронных полос в карбидах d -переходных металлов удачно интерпретируются в рамках модели КваМВ.

Рис. 2.1 и табл. 2.1–2.2 позволяют сделать некоторые общие замечания относительно электронного строения карбидов (d -металлов и сплавов железа с sp -элементами в зависимости от их положения в периодической системе элементов. Прежде всего следует отметить, что в большинстве случаев действительное число электронов на подуровнях атомов конденсированной среды оказывается дробным, а положение занятых и свободных уровней отличается не только от положения уровней и числа электронов на них для атомов в свободном состоянии, но и для однородных атомов, находящихся в конденсированном состоянии. Все валентные электроны металлов находятся в s - и d -полосах, а p -электроны атомов углерода переходят в d -полосу. Однако, несмотря на формальное название d -полосы, большая часть электронов в ней находятся в p -состояниях, так как с увеличением значений квазиимпульса (d_0 - и d_1 - ветви стремятся занять низкоэнергетическую часть d -полосы атомов углерода.

Для большинства карбидов характерно заполнение электронами d -полосы атомов металла за счет перехода валентных электронов от атомов углерода. Таким образом последние являются донорами, а d -полоса атомов металла обладает акцепторными свойствами. Исключением являются атомы титана и ванадия, которые в отличие от всех других d -металлов инжектируют большую часть s - и d -валентных электронов в d -полосу атомов углерода. Просматривается также определенная закономерность в изменении акцепторных свойств и в зависимости от атомного номера и каждом ряду периодической системы. Так, например, если атомы титана и ванадия являются донорами электронов, то следующие за ними цирконий и ниобий уже захватывают из d -полосы атомов углерода 0,54 и 1,72 электрона соответственно. Еще большими акцепторными свойствами обладают гафний и тантал. Такая же закономерность наблюдается и для металлов других групп, переход валентных электронов от атомов металла к атомам углерода следует рассматривать как увеличение электронной плотности в окрестностях либо атомов металла, либо атомов углерода карбида. Общая ширина spd -полосы карбидов уменьшается с увеличением атомного номера в каждом ряду, соответственно увеличивается плотность состояний — $n(E)/\text{эВ}$ — в окрестностях атомов металла и уменьшается вблизи атомов углерода. Под плотностью состояний $(E)/\text{эВ}$ понимается число электронов, приходящихся на один электрон-вольт ширины валентной полосы, а ширина последней отсчитана от дна полосы до уровня Ферми может служить мерой энергии Ферми карбидов.

Следует ожидать, что энергия связи $Me-Me$ и $C-C$, и $Me-C$ в карбидах также определяется плотностью состояний, рассчитанных отдельно для атомов металла и атомов углерода. Как правило, плотность состояний для атомов металла в ряду повышается с увеличением атомного номера. Соответственно и энергия связи между металлическими атомами в карбидах должна расти. Для sp -элементов углерода, кремния и олова установлена обратная зависимость, т.е. увеличение плотности состояний сопровождается уменьшением энергии межатомной связи. Объясняется это тем, что у d -металлов наибольшая плотность состояний приходится на верхний край полосы, а у sp -элементов, а том числе и для углерода, наибольшая плотность s и $d(p)$ состояний находится на дне энергетической зоны. Поэтому у карбидов IV и V групп по мере увеличения атомного номера следует ожидать увеличение энергии связи как между атомами металла, так и между атомами углерода и уменьшение энергии связи между разнородными атомами.

Энергия атомизации карбидов определяется по уравнению:

$$\Omega = \Delta H^{\circ}_{MeC(298)} - \Delta H^{\circ}_{Me(298)} - \Delta H^{\circ}_{C(298)}$$

где $\Delta H^{\circ}_{MeC(298)}$ — теплота образования карбидов из элементов; $\Delta H^{\circ}_{Me(298)}$ — теплота сублимации металла; $\Delta H^{\circ}_{C(298)}$ — теплота сублимации графита.

Энергия связи $Me-Me$ — как составную часть энергии атомизации можно определить по плотности состояний, приходящейся в карбидах на s и d -полосы металла. При этом предполагается прямая зависимость величины энергии связи $Me-Me$ от плотности состояний. Например, энергия межатомной связи в металлическом титане равна 112 ккал/г-атом, а рассчитанная плотность состояний для него составляет 0,46 эл/эВ. В монокарбиде титана плотность состояний, приходящаяся на атом титана, составляет 0,24 эл/эВ и, соответственно, энергия связи $Ti-Ti$ в карбиде будет равна 59 ккал/г-атом. Подобным путем рассчитана энергия связи $C-C$, однако в последнем случае принималась обратная зависимость энергии связи от плотности состояний, приходящейся в карбиде на $sd(p)$ -полосу углерода. Соответственно энергия связи $Me-C$ представляет собой разницу между энергией атомизации и суммой энергий связей $Me-Me$ и $C-C$.

В табл. 3–4 приведена рассчитанные по настоящей методике величины энергии связи $Me-Me$, $C-C$ и $Me-C$, $Fe-\text{Э}$, $\text{Э}-\text{Э}$, $Fe-Fe$, удовлетворительно согласующиеся с известными экспериментальными данными о свойствам карбидов и соединении железа с sp -элементами. Видно, что карбиды Co_2C , Co_3C и Ni_3C имеет

отрицательные значения энергии связи $Me-C$. Это свидетельствует о невозможности образования карбидов кобальта и никеля в стандартных условиях. Нестабильным соединением являются и карбид железа, у которого энергия связи $Fe-C$ хотя и имеет положительное значение, однако по величине она значительно отличается от энергии связи $Me-C$, рассчитанной для других карбидов. Учитывая сравнительно высокие значения энергии связи $Me-C$ для карбидов титана и ванадия, следует предположить существование у них ковалентной связи между разнородными атомами, что подтверждается экспериментально высокими значениями электросопротивления и твердости и пониженными значениями модуля нормальной упругости по сравнению с этими характеристиками для карбидов гафния, титана и других металлов.

Развитый подход к построению квазиатомной модели вещества (КваМВ) позволяет не только количественно оценить энергию химического взаимодействия между атомами в карбидных фазах, но и рассчитать степень ионности (i), ковалентности (q) и металличности (η), где

$$i + q + \eta = 1$$

$$\text{где } i = \frac{E_{св}(Me-C)}{\Omega}; \quad q = \frac{E_{св}(C-C)}{\Omega}; \quad \eta = \frac{E_{св}(Me-Me)}{\Omega}.$$

Таблица 2.3

Энергия связи ($E_{св}$) $Me-Me$, $C-C$, $Me-C$
в карбидах d -переходных металлов

Карбид	$E_{св}$ $Me-Me$, ккал/моль	$E_{св}$ $C-C$, ккал/моль	Ω карбида; ккал/моль	$E_{св}$ $Me-C$, ккал/моль	η $Me-Me$
TiC	59	75	328	194	0,18
ZrC	178	122	364	64	0,49
HfC	207	180	400	13	0,52
VC	91	85	336	160	0,27
NbC	171	145	394	78	0,43
TaC	154	200	395	39	0,39
V_2C	62	77	340	201	0,18
Nb_2C	224	115	363	24	0,62
Ta_2C	195	190	400	15	0,49
MoC	175	150	380	56	0,46
WC	112	200	382	70	0,29
Cr_7C_3	99	170	283	14	0,35
Mo_2C	234	145	427	48	0,55
W_2C	136	180	381	65	0,36
Mn_3C	64	150	233	19	0,28
Fe_3C	101	160	263,7	2,7	0,38
RuC	137	145	325	43	0,42
OsC	78	210	350	69	0,22
Co_2C	136	180	267	-49	0,51
Co_3C	138	180	262	-56	0,53
Ni_3C	173	170	263	-80	0,66

Таблица 4

Энергия связи ($E_{св}$) $\mathcal{E}-\mathcal{E}$, $Fe-Fe$, $Fe-\mathcal{E}$
в соединениях железа с sp -элементами

Состав	Ω энергия атомиза ции; ккал/моль	Энергия связи в ккал/моль			η $\mathcal{E}-\mathcal{E}$
		$Fe-Fe$	$\mathcal{E}-\mathcal{E}$	$Fe-\mathcal{E}$	
$FeAl$	180	83	38	59	0,21
Fe_3C	263,7	101	160	2,7	0,61
Fe_3Si	215	105	76	44	0,35

<i>FeSi</i>	227	91	75	61	0,33
<i>FeSi₂</i>	227	100	76	51	0,34
<i>Fe₃Sn</i>	182	107	38	37	0,21

Исследование природы химического взаимодействия рентгеноэмиссионными методами в сплавах и сопоставление этих результатов с расчетами, производимыми по картам распределения энергии валентных электронов в приближении КваМв, позволило в натурном эксперименте убедиться в необходимости и достаточности моделируемых представлений конденсированной среды в приближении квазиатомного строения карбидов и сплавов [6, 7].

Полученные результаты позволяли надеяться на плодотворность использования данной модели при описании макроскопических физико-химических свойств, например, сплавов металлов и получение в компьютерном эксперименте решающих правил, позволяющих предсказывать искомое свойство $C_{расч}$ как функцию строения электронных полос подрешетки металла.

Представление химической среды, в которой взаимодействие между электронами валентной полосы рассматривается как взаимодействие коллективизированных, локализованных и поляронных состояний электронов, позволило представить элементы в виде упрощенных зонных структур (карт распределения), а карты распределения электронных полос (рис.1) представляют собой зависимости энергии E валентных электронов от величины квазиимпульса $E(k)$ при значениях главного ($n = 1,2,3...$), орбитального ($l = 0,1,2..., n - 1$) и магнитного $m = 0,1,2,3$) квантовых чисел (рис.1). Благодаря m -расщеплению p -полоса разделяется на p_0, p_1, p_{-1} ; d -полоса на $d_0, d_1, d_2, d_{-1}, d_{-2}$ -подполосы. В силу симметрии рассматриваются только положительные значения l .

Кривые $E(k)$ (рис.2.1) рассчитаны вплоть до значения

$$k_{max} = 4 \left(\frac{3}{4} \right)^{2/3} = 2,418 \quad (2.6)$$

в интервале значений энергий от $E_{min} = 1,0$ а.е. $E_{max} = 20$ а.е. (1 а.е. = 27,23 эВ)

Полученные зависимости энергии валентных электронов от величины квазиимпульса $E(k)$ [3–5] раскладывали в ряд по полиномам Чебышева и ограничивались квадратичным членом. Для этого энергия основного состояния электронов для дальнейших расчетов на ЭВМ задавалась рядом

$$E(k) = b_1 P_0(k) + b_2 P_1(k) + b_3 P_2(k) \quad (7)$$

где $P_0(k), P_1(k), P_2(k)$ — полином Чебышева, отражающие инвариантное, линейное и квадратичное изменение $s, p_0, p_1, d_0, d_1, d_2$ — валентных полос элемента;

$$P_0(k) = 1$$

$$P_1(k) = (k - 7) \quad (8)$$

$$P_2(k) = (k^2 - 14k + 35)$$

b_1, b_2, b_3 — коэффициенты при соответствующих полиномах Чебышева.

Таким образом, каждая кривая изменения энергии валентной полосы от величины квазиимпульса представлялась тремя коэффициентами X_1, X_2, X_3 , отображающими инвариантное, линейное и квадратичное ее изменение. Распределение валентных электронов переходных металлов, имеющих s, d_0, d_1, d_2 -валентные полосы, представлялось двенадцатью коэффициентами Чебышева X_1-X_{12} соответствующими четырем триадам коэффициентов b_1, b_2, b_3 . Для описания полосной структуры p -элементов, имеющих s, p_0, p_1 -валентные полосы, требовалось девять коэффициентов (X_{10}, X_{11} и X_{12} — коэффициенты принимались равными нулю).

Коэффициенты рассчитывались исходя из значений функций $E(k)$, взятых в 13 различных точках в интервале изменения квазиимпульса $0 < k < k_{\max}$. Все расчеты производились на ЭВМ.

Использование коэффициентов Чебышева позволяет по уравнению (7) вычислить энергию валентной полосы электронов для соответствующих элементов, применение метода компьютерного моделирования, с использованием коэффициентов Чебышева и значения энергии Ферми (Табл.2.5), дает возможность установить связь между физико-химическими свойствами материала и электронным строением легирующих элементов в форме линейных или дискриминантных зависимостей позволяющих количественно вычислять свойства материала.

Таблица 5

Численные значения коэффициентов Чебышева и энергии Ферми легирующих элементов 2–5

Элемент	Уровень Ферми; E_F , эВ	Значения коэффициентов Чебышева			Уровень валентности полос
		b_1	b_2	b_3	
C	4,35	-0,343	0,065	-0,016	s
		0,140	-0,029	0,008	p_0
		0,254	-0,047	0,011	p_1
Mn	-10,60	-0,311	0,058	-0,014	s
		-0,044	0,010	-0,003	d_0
		-0,031	0,008	-0,003	d_1
		-0,082	0,016	-0,004	d_2
Si	1,63	-0,293	0,054	-0,013	s
		0,000	-0,002	0,001	p_0
		0,086	-0,015	0,003	p_1
P	-6,80	-0,629	0,114	-0,026	s
		-0,323	0,055	-0,011	p_0
		-0,234	0,041	-0,009	p_1
S	-1,10	-0,395	0,071	-0,016	s
		-0,079	0,011	-0,001	p_0
Cr	0,68	-0,249	0,047	-0,011	s
		0,036	-0,001	-0,001	d_0
		0,031	-0,001	-0,001	d_1
		-0,048	-0,011	-0,004	d_2

Глава III. Компьютерная, статистическая модель и физико-химические свойства абразивных материалов на основе нитрида кремния (Si_3N_4 и $\text{Si}_3\text{N}/\text{SiC}$)

Еще в 1968г. проф.Кутолиным с сотрудниками были синтезированы нитриды кремния высокой степени дисперсности состава Si_3N и Si_3N_4 методом электродугового синтеза (С.А. Кутолин. Докт. дисс.,1969г) и получены патенты на эти способы материалов заданного состава(Pat.USA,1357418,19June,1974). Долгое время вопрос о возможности синтеза материала состава Si_3N тем не менее оставался спорным. И лишь в 1998г. независимыми методами была подтверждена возможность синтеза нитрида состава Si_3N , выяснены в том числе его свойства и абразивная прочность керамики на основе $\text{Si}_3\text{N}/\text{SiC}$ и Si_3N_4 . Ниже приведены кальки английских текстов из зарубежной литературы по этому поводу:

Copyright (c) 1998 American Chemical Society All Rights Reserved.

Chem.Abstr.,v.127:10678

A Knudsen effusion mass spectrometric study of the molecule Si_3N . Gingerich, Karl A.; Viswanathan, R.; Schmude, Richard W., Jr. (Dep. Chem., Texas AM Univ., College Station, TX 77843, USA). J. Chem. Phys., 106(14), 6016-6019 (English) 1997 American Institute of Physics CODEN: JCPA6. ISSN: 0021-9606. DOCUMENT TYPE: Journal CA Section: 73 (Optical. Electron, and Mass Spectroscopy and Other Related

Properties) Section cross-reference(s): 67

Condensed phase mixts. (Ge + Si + Si₃N₄) and (Si + Si₃N₄) were evapd. from BN Knudsen cells and the partial pressures of Si₃N(g), Si₂N(g), and Si(g) were measured with a mass spectrometer at 1770-2000 K. The thermal functions for Si₂N(g) were calcd. from theor. mol. consts., and the enthalpy change was calcd. for the dissocn. reaction: Si₃N(g) = Si₂N(g) + Si(g) detd. With the revised

atomization enthalpy of Si₂N(g), atomHm⁰ = 1011 ± 12 kJ mol⁻¹ at T = 0 K and 1020 ± 12 kJ mol⁻¹ at T = 298.15, the atomization enthalpy of Si₃N(g) was derived as 1298 ± 19 kJ mol⁻¹ at T = 0 K and 1312 ± 19 kJ mol⁻¹ at T = 298.15 K. These values in combination with the enthalpies of formation of Si(g) and N(g) yielded the enthalpies of formation AfHmo at T = 298.15 K: 352 ± 15 kJ mol⁻¹ for Si₂N(g), and 511 ± 22 kJ mol⁻¹ for Si₃N(g). Exptl. and theor. bond dissocn. energies were compared and discussed, indicating a strong bonding of N to Si₃.

Copyright (c) 1998 American Chemical Society All Rights Reserved.

Strength

effects of yttrium and aluminum nitrate sintering additives on pressureless sintering and mech. properties of monolithic Si₃N₄ ceramics and Si₃N/SiC composites
Ceramic composites
silicon nitride-silicon carbide; effects of yttrium and aluminum nitrate sintering additives on pressureless sintering and mech.
properties of monolithic Si₃N₄ ceramics and Si₃N/SiC composites

Ceramics

silicon nitride; effects of yttrium and aluminum nitrate sintering additives on pressureless sintering and mech. properties of monolithic Si₃N₄ ceramics and Si₃N/SiC composites

409-21-2, processes

ceramic composites; effects of yttrium and aluminum nitrate sintering additives on pressureless sintering and mech. properties of monolithic Si₃N₄ ceramics and Si₃N/SiC composites

12033-89-5, processes

ceramics and composites; effects of yttrium and aluminum nitrate sintering additives on pressureless sintering and mech. properties of monolithic Si₃N₄ ceramics and Si₃N/SiC composites

10361-93-0 13473-90-0

sintering aid; effects of yttrium and aluminum nitrate sintering additives on pressureless sintering and mech.-properties of monolithic Si₃N₄ ceramics and Si₃N/SiC composites

Результаты моделирования абразивной прочности нитридной керамики.

Техническими заданиями производства перед инженерами, технологами, исследователями часто ставятся проблемы, касающиеся предсказания набора свойств композиционных материалов, получаемых на основе известного тех-процесса. При этом свойства композиционного материала существенно по своим функциональным параметрам отличаются в целом от свойств каждого из химически чистых веществ, составляющих композицию. Спрашивается, возможно ли применительно к композиционным составам рассчитывать методами модельно-статистического прогноза с использованием представления о среде как КваМВ-системе целевые свойства материала? Излагаемый в этой лекции материал на

примере нитридной и карбонитридной керамики убеждает в положительном решении таких задач.

В последнее время возник интерес к созданию теплонапряженных силовых конструкций из нитридов и, в частности, из нитрида кремния. Отсутствие пластической деформации, низкая ударная вязкость, сравнительно невысокие критические коэффициенты интенсивности напряжений K (аналог многоциклового усталости для сталей) требуют казалось бы разработки новых принципов при конструировании изделия, отличных от конструирования изделий из металлов.

В области теории прочности керамики имеет место парадоксальная ситуация: и статистические, и модельные представления теории прочности лишь отчасти описывают явления, определяющие прочностные характеристики материалов во всем интервале стандартных условий и высоких температур и давлений. Положение хотя и изменяется к лучшему, но не вскрывает сути физико-химических явлений, протекающих в хрупкопластическом состоянии с приложением к ситуации принципа Даламбера.

Тем не менее ясно, что именно принцип минимальных измерений (принцип Даламбера) может оказываться весьма полезным при моделировании экспериментально наблюдаемой характеристики прочности хрупкопластического материала (Y_3), когда в компьютерном эксперименте можно получить стационарный теоретический закон, описывающий прочностные характеристики величиной Y_T , так что разница $Y_3 - Y_T$ есть величина случайная. Тогда, если Y_T определяется электронным строением и составом нитридной керамики, т.е. физико-химическим строением материала, то разница $Y_3 - Y_T$ есть функция распределения, связанная с технологией и механизмом физико-химических явлений, протекающих в хрупкопластическом состоянии керамики.

Если обозначить такие смещения свойств керамики Δ в форме вектора смещения ϵ_r с проекциями $U_\alpha, U_\beta, U_\gamma$, то использование таких криволинейных координат в теории упругости, вообще говоря, позволяет записать тензорное интегродифференциальное уравнение для величин изменения искомого свойства $\Delta_{\alpha,\beta,\gamma}^2$, если имеет место соотношение $\Delta = Y_3 - Y_T$ в виде:

$$Y_{\alpha,\beta,\gamma}^{ri} - Y_{\alpha,\gamma,\beta}^{ri} = R_{\alpha,\beta,\gamma}^{\delta} Y_{\delta}^{ri} = \Delta_{\alpha\beta\gamma}^{ri} \quad (3.1)$$

где R – тензор Римана–Кристоффеля в форме принципа минимальных изменений, аналогичных принципу Даламбера:

$$\int R_{\alpha\beta\gamma}^{\delta} Y_{\delta}^{ri} dU_{\alpha} dU_{\beta} dU_{\gamma} = \int \Delta_{\alpha\beta\gamma}^{ri} dU_{\alpha} dU_{\beta} dU_{\gamma} = 0 \quad (3.2)$$

где индекс $i = 1, 2, 3$ в r_i означает отнесение изменения искомого свойства:

- 1) к принципу минимальных напряжений в конструкциях;
- 2) к принципу соответствия тепловых деформаций керамического элемента его свободному расширению;
- 3) к принципу тепловой однородности керамического элемента.

Из уравнения (3.2) следует важный вывод необходимости построения величин $\Delta_{\alpha\beta\gamma}^{ri}$, что в частном случае может быть достигнуто путем обнаружения приемлемой (по данным метода статистической достоверности) функция распределения E , которая позволяет на основании средних величин Y_{cp} определить $\Delta = Y_{cp} E$ с минимальной ошибкой обнаружения Δ . Тогда дифференциальное уравнение, соответствующее оригиналу функции распределения E описывает динамику изменения искомого свойства Δ и позволяет искать условия минимизации в форме соотношения (3.2).

Следовательно можно утверждать, что отыскание стационарной Y_T и динамической модели $Y_{cp} E = \Delta$ описания искомого свойства теплонапряженной керамики Y_3 позволяет моделировать это свойство в форме соотношения:

$$Y_3 = Y_T + Y_{cp} E \quad (3.3)$$

Моделирование физико-химических свойств (Y_T) нитридной керамики

Для расчета на ЭВМ энергии основного состояния валентных электронов квазиатомов нитрида кремния и легирующих элементов задавалось рядом:

$$E(k) = v_0 p_0(k) + v_1 p_1(k) + v_2 p(k) \quad (3.4)$$

где k – величина квазиимпульса.

$$P_0(k) = 1 \quad P_1(k) = k - 7 \quad P_2(k) = k^2 - 14k + 35;$$

v_0, v_1, v_2 – коэффициенты Чебышева полиномов Чебышева для $s, p_0, p_1, d_0, d_1, d_2$ – подрешеток кремния, азота нитрида кремния и легирующих элементов.

Таким образом, каждый подуровень можно охарактеризовать тремя коэффициентами Чебышева (с X_1 по X_{12}) за тринадцатый аргумент X_{13} взято положение энергии Ферми. В форме многофакторной линейной регрессии взято соотношение:

$$Y_3 = \sum_n a_n \Gamma_n + B \quad (3.5)$$

где Y_3 – наблюдаемое в эксперименте физико-химическое или механическое свойство;

$\Gamma_n = C_n X_i^n$ – произведение концентрации (C) n -катиона, аниона нитрида или легирующего компонента (табл 3.1) и X_i^n – i -того значения коэффициента Чебышева для n -легирующего компонента;

B – постоянный член регрессии.

Методом модельно-статистического прогноза на основании экспериментальных табличных данных на ЭВМ отыскивались зависимости типа (3.5). Для открытой пористости (ПО) такая зависимость имеет вид:

$$ПО = 3,03S^1(N) + 2963,4 S^3(Mg) - 164,51 P_1^3(Si_{общ}) + 93,7 \quad (3.6)$$

Таблица 3.1

Пример составов компонентов нитридной керамики

№№ пп	Химические элементы, %						
	Si_{cb}	N	Al	O	Y	Fe	Si
1	–	33,9	1,3	4,4	8,8	0,1	51,6
2	0,1	36,3	1,0	3,7	4,8		54,9
3	0,1	31,8	5,25	7,25	8,00	0,1	47,7
4	-1,0	36,0	2,0	3,23	4,8	0,07	53,9
5	1,2	37,0	1,3	2,16	3,2	0,14	55,4
6	1,2	35,0	3,6	2,33	8,1	0,14	49,7
7	1,2	34,3	1,58	3,8	8,5	0,14	51,5
8	1,2	36,2	1,2	2,30	4,5		54,3
9	1,2	34,6	0,8	2,93	8,5	0,14	52,0
10	1,2	32,4	0,8	2,01	4,8	0,14	48,7
11	1,5	36,4	2,9	0,43	4,8	0,14	52,7

Вклад включенных параметров, рассчитанный методом исключения (а) и включения (б) для квазиатомов необходимых и достаточных компонентов составил в %

	N	Mg	$Si_{общ}$
а.	43.3	39.8	17.0
б.	35.8	39.0	25.2

а коэффициент корреляции модели (К.К.М.) – 90,7%. Результаты сопоставления Y_3 с расчетными величинами Y_T приведены для ПО в табл.3.2.

Таблица.3.2

Прогноз ПО

№	Y_3	$Y_{расч}$	Δ	№	Y_3	$Y_{расч}$	Δ
1	17.000	19.457	-2.457	2	23.000	18.617	4.383
3	18.000	20.321	-2.321	4	13.000	15.224	-2.224
5	23.000	20.213	2.787	6	21.000	21.678	-0.678
7	21.000	20.102	0.898	8	25.000	24.975	0.025
9	13.000	11.818	1.182	10	2.500	2.500	0.000
11	11.000	13.767	-2.767	12	12.000	15.957	-3.957
13	16.000	14.357	1.643	14	18.000	14.513	3.487

Статистический анализ величины Δ (ПО) позволяет утверждать:

Критерий Ястремского. Значимость = 3.000;

Закон распределения – биномиальный;

Параметры закона:

Среднее = 3.500;

Дисперсия = 1.000;

Асимметрия = 1.299;
 Эксцесс = -3.658

Расхождение между эмпирическим и теоретическим распределением носит случайный характер. Следовательно, уравнение (11.31.6) есть закон для описания открытой пористости нитридной керамики, молучаемой реакционным спеканием. Из результатов статистической обработки величин $\Delta = Y_э - Y_т$ для КТР следует, что величины Δ настолько малы ($T = 293 - 1173^\circ\text{K}$), что реализуется только стационарная модель вида (11.31.7):

$$\text{КТР } 10^6 = -26.83 d_2^{(2)} (Si_{св}) - 2.15 S^{(2)} (AI) - 0.07 S^{(2)} (Si_{св}) - 28.88 P_0^{(3)} (AI) = 4.14 d_2^{(1)} (N) + 3.8 \quad (11.31.7)$$

Вклад включенных параметров, рассчитанный методом исключения (а) и включения (б) составил в %

	$Si_{св}$	AI	$Si_{св}$	AI	N
а.	17.3	24.9	26.3	13.3	18.3
б.	21.0	21.5	19.4	19.6	18.5

Таблица 3.3

Прогноз КТР·10⁶

№	$Y_э$	$Y_{расч}$	Δ	№	$Y_э$	$Y_{расч}$	Δ
1	2.680	2.562	0.118	2	2.510	2.755	-0.245
3	3.070	3.029	0.041	4	2.710	2.741	-0.031
5	2.880	2.836	0.044	6	2.770	2.764	0.006
7	2.670	2.670	0.000	8	3.200	3.200	0.000
9	2.810	2.852	-0.042	10	2.970	2.853	0.117
11	2.800	2.818	-0.018	12	2.860	2.809	0.051
13	2.750	2.792	-0.042				

А термостойкость (ТР) оказывается функцией электронного строения и состава квазиатомов общего кремния в окислительном режиме работы керамики, табл. 49

$$ТР = 779.23 P_1^{(2)} (Si_{общ}) + 254.08 P_0^{(1)} + 1843.28 \quad (3.8)$$

Вклад включенных параметров, рассчитанный методом исключения (а) и методом включения (б) составил в %

	$Si_{общ}$	0
а.	35.5	64.5
б.	35.5	64.5

Таблица.3.4

Прогноз ТР

№	$Y_э$	$Y_{расч}$	Δ	№	$Y_э$	$Y_{расч}$	Δ
1	968.00	876.96	91.04	2	813.00	962.739	-149.739
3	1138.0	1143.5	5.593	4	938.00	942.172	-4.172
5	928.00	903.12	34.87	6	973.00	997.445	-24.445
7	1223.0	1130.2	92.72	8	1128.0	1179.36	-51.364
9	1200.0	1196.8	3.103	10	1238.0	1214.43	23.570

Распределение величин $\Delta = Y_э - Y_т$ также позволяет выявить лимитирующую стадию кинетики взаимодействия общего кремния нитридной керамики с кислородом по закону Пуассона:

Критерий Берштейна. Отклонение от I = 0.300

Закон распределения – Пуассона;

Параметры закона:

Среднее = 3.333

Дисперсия = 4.333

Асимметрия = -0,704;

Эксцесс = 2.000

Расхождение между эмпирическим и теоретическим распределением носит случайный характер. Вероятность ошибочного отклонения гипотезы о выбранном законе распределения = 0.246.

Результаты статистической обработки позволяют утверждать в технологическом плане, что получение реакционно-спекаемой безпористой керамики целесообразно проводить, используя как газовые среды (азот), так и вакуум.

Результаты моделирования ударной вязкости (a_{293}) при 293°K , среднего предела прочности при статическом изгибе при $T=293^\circ\text{K}$ – σ_{1673} приведены в форме рецептур (3.9), (3.10), (3.11), результаты расчета по ним приведены в табл. 3.5 –7.

Как следует из полученных результатов связанный в нитрид и общий кремний, их электронное строение, а также добавки квазиатомов алюминия, бора, иттрия являются необходимыми и достаточными компонентами, описывающими искомые механические свойства a , σ_{293} , σ_{1673} :

$$a = 5891.23 P_0^{(2)}(N) + 8771.24 P_0^{(2)}(B) - 51.16 E_P(Si_{CB}) - 262.067 \quad (3.9)$$

Вклад включенных параметров, рассчитанный методом исключения (а) и методом включения (в) составил в %

	N	B	Si _{CB}
а.	37.9	56.1	6.0
в.	27.2	28.7	44.1

Распределение величин $\Delta = Y_9 - Y_T$ описывается геометрическим законом, что свидетельствует об отклонении Y_9 в результате явлений диффузии дефектов в реакционно-спеченном нитриде кремния:

Критерий Бернштейна. Отклонение от $I=0.100$;
Закон распределения – геометрический;

Таблица 3.5

Прогноз а

№	Y_9	$Y_{расч}$	Δ	№	Y_9	$Y_{расч}$	Δ
1	2150.0	2041.4	108.51	2	2150.000	2219.495	69.49
3	2355.0	2404.8	-49.841	4	2250.000	2234.633	15.36
5	2250.0	2249.9	0.051	6	1960.000	2021.912	61.91
7	2254.0	2197.2	56.706	8	2254.000	2138.202	115.7
9	1872.0	1987.2	115.20				

Таблица 3.6

Прогноз σ_{293}

№	Y_9	$Y_{расч}$	Δ	№	Y_9	$Y_{расч}$	Δ
1	215.00	206.39	8.607	2	230.000	206.393	23.60
3	225.00	206.39	18.607	4	284.000	206.393	87.60
5	206.00	206.39	-0.393	6	196.000	206.393	10.39
7	201.00	206.39	-5.393	8	176.000	206.393	30.39
9	88.200	206.39	-118.193	10	238.000	206.393	31.60
11	193.00	206.39	-13.393	12	196.000	206.393	10.39
13	441.00	451.88	-10.884	14	519.000	451.884	67.11
15	500.00	479.16	20.840	16	539.000	589.826	50.82
17	186.00	193.81	-7.812	18	159.000	164.457	5.457
19	156.00	153.97	2.027	20	147.000	143.489	3.511

Параметры закона :
Среднее = 3.000
Дисперсия = 1.000
Асимметрия = 0.0
Экссесс = 2.000

Расхождение между эмпирическим и теоретическим распределением носит случайный характер. Вероятность ошибочного отклонения гипотезы о выбранном законе распределения = 0.066

$$\sigma_{293} = 38966 \times d_1^{(3)}(Y) - 35.3 E_p(B) + 206.39 \quad (3.10)$$

Вклад включенных параметров, рассчитанный методом исключения (а) и методом включения (в) составил в %

	Y	B
а.	88.6	11.4
в.	88.6	11.4

Критерий Ястремского. Значимость = 3.000

Закон распределения – геометрический;

Параметры закона:

Среднее = 2.857;

Дисперсия = 8.476;

Асимметрия = 0.786;

Эксцесс = 2.152.

Расхождение между эмпирическим и теоретическим распределением носит случайный характер.

$$\sigma_{1673} = -27.76436 \times S_1(Si_{\text{общ}}) + 69923..25 P_0^{(2)}(Al) - 246.2 \quad (3.11)$$

Вклад включенных параметров, рассчитанный методом исключения (а) и методом включения (в) составил в % :

	Si _{общ}	Al
а.	49.1	50.9
в.	49.1	50.9

Из анализа табл. 3.6 и 3.7 следует, что стационарные модели удовлетворительно передают характер изменения величин, а $\sigma_{293} = 88.2$ и $\sigma_{1673} = 92$ явно выпадают из наблюдаемых закономерностей. Тем более примечательным является тот факт, что стационарная модель справедливо описывает уменьшение прочности на изгиб с температурой, т.е. для опыта 9 $\sigma_{1673} = 167.28$ и $\sigma_{293} = 206.39$. Если значения средних пределов прочности на изгиб спеченной нитридной керамики в значительной степени зависят от процессов диффузии кислорода в керамику и от характера химических и диффузионных процессов квазиатомов железа, иттрия, алюминия, то технология реакционного спекания также влияет на механические свойства керамики через функциональное поведение квазиатомов в нитриде, например, иттрия, алюминия, бора, но наряду с этим общее содержание кремния в нитридной керамике оказывает существенное влияние на σ_{1673} , что представляется интересным в плане протекания химического процесса в реакционно-синтезируемом нитриде кремния, где и нитридный и свободный кремний оказывают влияние на конечный результат.

Таблица 3.7

Прогноз γ_{1673}

№	Y _э	Y _{расч}	Δ	№	Y _э	Y _{расч}	Δ
1	235.000	246.28	-11.283	2	249.000	240.833	8.167
3	235.000	217.56	17.433	4	195.000	214.801	19.801
5	255.000	238.63	16.364	6	235.000	209.676	25.324
7	225.000	230.82	-5.827	8	157.000	174.614	17.614
9	92.000	167.28	-75.280	10	184.200	165.734	18.466
11	282.000	165.24	116.754	12	151.000	164.758	13.758
13	117.600	163.78	-46.182	14	186.000	207.968	21.968

IV. Общие выводы

1. Используя представления квазиатомной модели вещества (КваМВ) методами модельно-статистического анализа и анализа статистической достоверности, удалось найти и вычислить вклад электронного строения и состава квазиатомов, влияющих на физико-химические свойства нитридной керамики, получаемой по различным технологиям.

2. Найдены правила в форме уравнений, позволяющие составлять рецептуру нитридной керамики, а также использовать электронные аналоги – заместители для предсказания искомых физико-химических (плотность кажущаяся, пористость открытая, средняя линейная усадка, коэффициент термического расширения, термостойкость) и механических (предел прочности при статическом изгибе, ударная вязкость, коэффициент интенсивности напряжений) свойств нитридной керамики.

3. Стационарные модели, описывающие физико-химические и механические свойства нитридной керамики по различной технологии, с высокими коэффициентами корреляции модели (ККМ) позволяют выделить функциональные, избирательные (необходимые и достаточные аргументы для описания искомого свойства как в форме состава нитридного кремния (связанный кремний), так и свободного, а также примесей квазиатомов элементов магний, бор, железо, алюминий, иттрий, вклад подрешетки азота и кислорода в описании искомого свойства. Фактически обнаружено, что не только матрица нитрида, но и добавки селективно влияют на отдельные физико-химические свойства с температурой. При этом наблюдается симбатность в изменении свойств и состава, электронного строения квазиатомов.

4. Динамические модели, описывающие отклонение свойства в форме величин $\Delta = Y_3 + Y_T$ позволяет с заданной степенью безошибочного распознавания получить закон распределения, описывающий отклонение экспериментальной величины Y_3 от величины расчета по стационарной модели Y_T . Этот результат, получаемый в форме функции распределения, описывает механизм дефектообразования (кинетическая область – закон распределения Пуассона; диффузионный процесс – геометрическое, биномиальное распределение, сводящееся к уравнению типа Фоккера – Планка). При этом обнаружено, что в плане влияния технологии на свойства нитридной керамики такие технологические приемы как реакционное спекание, горячее прессование нитрида кремния, полученного плазмохимическим методом, могут инвертировать динамику модели (механизм дефектообразования), оставляя по существу стационарную модель (электронное строение и состав нитрида и примесей) неизменными в плане влияния их на физико-химические и механические свойства с температурой.

5. Записанные в тензорном виде принципы минимизации напряжений в конструкциях, соответствия тепловых деформаций керамического элемента его свободному расширению и т. д. могут быть аналитически разрешены постольку, поскольку установлены динамические модели в форме распределений, описывающие величины $\Delta = Y_3 - Y_T$.

6. Свойства абразивного материала горячепрессованной или спеченной керамики на основе нитрида кремния и нитрида кремния/карбида кремния в среднем составляют (Si_3N_4 и Si_3N/SiC):

Открытая пористость (ПО) абразивного зерна не превышает 12-25%,

Относительная плотность равняется примерно 98%.

Коэффициент термического расширения ($KTP \cdot 10^6, \text{град}^{-1}$) равен (2-3) в интервале температур 293-1173⁰К .

Термостойкость (ТР) 900-1200.

Ударная вязкость при 293⁰К = 1800-2000 дж/м².

Ударная прочность при изгибе, МПа: 500-800.

Средний коэффициент интенсивности напряжений (c), $K_I^-, (Н/М^{3/2})$: 5-9.

Твердость по Моосу 9.5-10.

V.ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые представлен обобщающий подход к современному анализу научно-технической литературы с использованием средств информационных технологий.
2. Проиллюстрирован факт системного подхода к анализу химической связи в неорганических материалах в том числе и сплавах с помощью модели “UCMOR”, позволяющей получать исчерпывающие сведения о межатомном химическом взаимодействии материалов, что позволяет кибернетическими методами рассчитывать физико-механические свойства материалов в различных областях их использования.
3. Произведен расчет рецептуры нового абразивного материала на основе Si_3N_4 и Si_3N/SiC применительно к абразивно-шлифовальному инструменту для установок рельсошлифования.
4. Созданный интегрированный пакет UCMOR может быть взят непосредственно на [http:// www.stu.ru/~kutolin/DEFAULT.HTM](http://www.stu.ru/~kutolin/DEFAULT.HTM) или <http://kutolin.stu.ru>

VI. ЛИТЕРАТУРА

1. Онеупоры для космоса (справочник). М.: Металлургия, 1967.-266С.
2. Самсонов Г.В., Веницкий И.М. Тугоплавкие соединения. М.: Металлургия, 1976.-568С.
3. Кутолин С.А., Писиченко Г.М., Котюков В.И. Неорганическое материаловедение. Новосибирск: МАН ЦНЗ, 1997.-185С.
4. Корнилов И.И. Железные сплавы. т.1-3, М.: ИОНХ им. Н.С. Курнакова, М.-Л.: 1945-С.56.
5. Матюшенко Н.Н. Кристаллические структуры двойных соединений. М.: Металлургия, 1969.-302С.
6. Бацанов С.С. Экспериментальные основы структурной химии. М.: Издательство стандартов, 1986.-239С.
7. Бацанов С.С. Электроотрицательность элементов и химическая связь. Новосибирск: СОАН СССР, 1962.-196С.
8. Бацанов С.С. Структурная рефрактометрия. М.: ВШ, 1976.-304С.
9. Бочвар А.А. Металловедение. М.: ВШ, 1956.-405С.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
Глава: I. Пространство Интернет и Химический Дизайн.....	4
Глава: II. Абразивные материалы и анализ химической связи карбидных фаз.	7
Глава: III. Компьютерная, статистическая модель и физико-хими- ческие свойства абразивных материалов на основе нитрида кремния (Si_3N_4 и $\text{Si}_3\text{N}/\text{SiC}$).....	18
IV. Общие выводы.....	25
V. ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	26
VI. ЛИТЕРАТУРА.....	27