

## АВТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ ТВЕРДОФАЗНЫЕ РЕАКЦИИ

В. В. Гусаров, С. А. Суворов

Традиционные кинетические уравнения твердофазных превращений [1-3] не дают полной информации о ходе реакции, так как в них не отражается дуализм процесса: объемное накопление продукта определяется не столько количеством и объемными характеристиками реагирующих макрофаз, сколько долей и свойствами поверхностных фаз, в которых происходит фазообразование [4].

Возможность протекания автокаталитических и колебательных реакций связывают с существованием одновременно протекающих сопряженных обратной связью процессов [5, 6]. Такое представление сдерживало исследования кинетики автокаталитических и колебательных реакций в твердой фазе, так как предполагалось, что при твердофазных превращениях на каждой стадии доминирует один определенный процесс [2, 3]. Ограничение реакционной зоны объемом поверхностных фаз и вследствие этого относительная независимость кинетики процесса от объема реагирующих и образующихся макрофаз требует отличной от традиционной формы записи кинетических уравнений:

$$\frac{d\bar{a}}{dt} = \varphi(\bar{a}), \quad (1)$$

$$\bar{a}|_{t=0} = \bar{a}_0, \quad (2)$$

где вектор  $\bar{a}$  состоит из параметров, изменяющихся в процессе превращения и определяющих ход реакции  $\bar{a} = \left\{ n_{(c, c')\bar{e}_j^m}^{\bar{e}_i^m} \right\} U \left\{ a^{\bar{e}_i^m} \right\} U \left\{ r_{(c, c')\bar{e}_j^m}^{\bar{e}_i^m} \right\} U \times \times \left\{ T_{\bar{e}_j^m}^{\bar{e}_i^m} \right\} U \dots$  ( $\bar{e}_i^m$  — векторный индекс, свидетельствующий о связи индексированного параметра с кристаллографической плоскостью  $\bar{e}_i^m = (h_i^m, k_i^m, l_i^m)$   $m$ -того кристалла  $i$ -того компонента;  $n_{(c, c')\bar{e}_j^m}^{\bar{e}_i^m}$  — количество зародышей, образовавшихся в аморфизированной  $c = c' = 0$  и структурированных  $c = m(n)$ ,  $c' = i(j)$  областях поверхностной фазы;  $a^{\bar{e}_i^m}$  — расстояние от некоторой точки  $m$ -того кристалла  $i$ -того компонента до грани  $\bar{e}_i^m$ ;  $r_{(c, c')\bar{e}_j^m}^{\bar{e}_i^m}$  — объем аморфизированной и структурированных областей поверхностной фазы, расположенной между гранями  $\bar{e}_i^m$  и  $\bar{e}_j^m$ ;  $T_{\bar{e}_j^m}^{\bar{e}_i^m}$  — температура в зоне твердофазного превращения).

Рассмотрение кинетики твердофазных взаимодействий в случае двумерного вектора  $\bar{a} = (\bar{a}, \hat{T})$  (символ « $\wedge$ » указывает на усреднение соответствующих величин по различным кристаллам и ориентациям граней) выявило осуществимость автокаталитического и колебательного процессов синтеза за счет локального повышения температуры при экзотермической реакции [7]. Подобные реакции подробно рассмотрены в литературе [7-9]. Следует отметить, что влияние экспоненциальной связи, присущей сопряженным уравнениям баланса тепла и массы, на ход химических реакций впервые было проанализировано на примере проточного реактора с перемеживанием [10, 11], в которых была показана возможность автокаталитического ускорения процесса или протекания реакции в колебательном режиме.

Для превращений с незначительными тепловыми эффектами размерность системы дифференциальных уравнений (1) — (2) понижается, так как  $d\hat{T}/dt \approx 0$  [ $\hat{T} \approx T(0) = \text{const}$ ], и автокаталитический ход реакции в подобных случаях вызван наличием связи между процессами образования

кристаллических  $\left(\left\{n_{(c, c')}^{\bar{e}_i^m}\right\} U \left\{a_{\bar{e}_i^m}\right\}\right)$  и поверхностных  $\left(\left\{v_{(c, c')}^{\bar{e}_i^m}\right\}\right)$  фаз. В работах [4, 12, 13] показано, что скорость образования локально-равновесных поверхностных фаз лимитирует твердофазные превращения, как правило, при температурах, не превышающих некоторое критическое значение ( $T_G$ ), а при  $T > T_G$  определяющими становятся процессы зародышеобразования или роста кристаллов. Сравнимость скоростей образования макрофазы и локально-равновесной поверхностной фазы в определенных условиях делает необходимым совместное решение задачи кинетики перехода компонентов из макрофаз в поверхностные фазы и образования и роста зародышей новой фазы в поверхностной фазе [12].

Объем поверхностных фаз в системе в значительной степени определяет количество образующихся зародышей, а наличие мелкокристаллических фаз увеличивает удельную межфазную поверхность и, следовательно, долю поверхностных фаз. Подобная сопряженность указанных процессов может быть причиной автокаталитического развития реакции.

В дальнейшем будем рассматривать начальную стадию превращений, для которой зародышеобразование в поверхностной фазе в первом приближении может быть описано с помощью модели кристаллизации Колмогорова [14].

Для поверхностной фазы, контактирующей с гранями  $\bar{e}_j^m$  и  $\bar{e}_j^n$ , кинетика образования и роста зародышей описывается уравнениями

$$\frac{dn_c}{dt} = v_c \alpha_c, \quad (3)$$

$$n_c(0) = 0, \quad (4)$$

$$\frac{da_c(\tau, t)}{dt} = k_c, \quad (5)$$

$$a_c(\tau) = a_c^0, \quad (6)$$

где  $v_c$  — доля поверхностной фазы в системе, в которой происходит зародышеобразование;  $\alpha_c$  — интенсивность зародышеобразования;  $a_c(\tau, t)$  — некоторый характеристический размер кристаллов новой фазы, образовавшейся в момент времени  $\tau$  [15];  $k_c$  — скорость роста зародышей;  $a_c^0$  — значение характеристического размера только что образовавшегося зародыша.

В параметрах уравнений (3)–(6) опущены индексы, указывающие на ориентацию кристаллов исходных компонентов, так как все они относятся к граням  $\bar{e}_i^m$  и  $\bar{e}_j^n$ . При решении сопряженных кинетических уравнений (3)–(6) можно выделить два предельных случая: 1) скорость зародышеобразования намного превышает скорость роста кристаллов и 2) увеличение объема продукта реакции вызвано в основном ростом образовавшихся зародышей. При этом для равных объемов образовавшейся макрофазы максимальный прирост долей поверхностных фаз в первом и втором случаях будет связан соотношением

$$\Delta v_1 \approx \Delta v_2 a_c^0 / a_c^0. \quad (7)$$

Так как размеры зародышей не превышают  $\sim 10$  нм, а размеры кристаллитов образующейся макрофазы при твердофазных превращениях могут достигать  $\sim 1-100$  мкм и более, то доля возникающей поверхностной фазы, как следует из выражения (7), в первом случае на несколько порядков больше, чем во втором, т. е. обратная связь между образованием макрофазы (3)–(6) и локально-равновесной поверхностной фазы

$$\frac{dv_c}{dt} = k_{v_c} \frac{d}{dt} \left[ \int_0^t k_\phi a_c^2(\tau, t) \alpha_c v_c(\tau) d\tau \right], \quad (8)$$

$$v_c(0) = v_c^0. \quad (9)$$

где  $k_\phi$  — константа, зависящая от формы кристаллов,  $k_{v_c}^0$  — постоянная, аналогичная по смыслу константе скорости реакции, существенно сказывается на ход твердофазных превращений только в тех случаях, когда скорость зародышеобразования превышает или, по крайней мере, сравнима со скоростью роста кристаллов.

Решением системы сопряженных дифференциальных (3)—(6) и интегро-дифференциальных (8)—(9) уравнений для первого предельного случая будет выражение

$$v_c = v_c^0 \exp(k_{v_c} k_\phi a_c^0 \alpha_c t), \quad (10)$$

а для второго случая

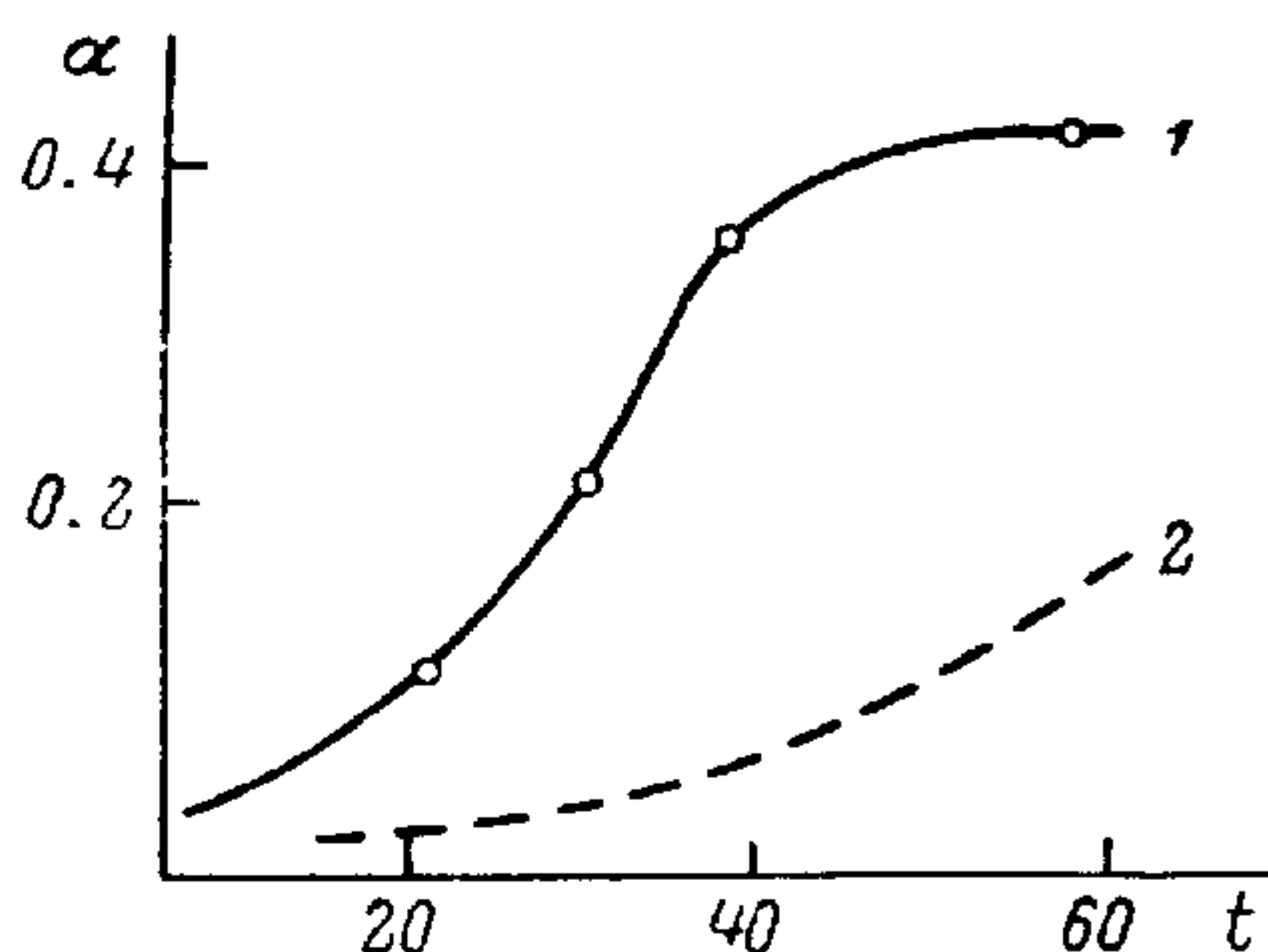
$$v_c = v_c^0. \quad (11)$$

Полученный результат свидетельствует о применимости традиционных кинетических методов исследования твердофазных превращений только в тех случаях, когда  $k_c \gg \alpha_c$  или константа скорости образования локально-равновесной поверхностной фазы ( $k_{r_c}$ ) близка к нулю. В других случаях на начальной стадии наблюдается экспоненциальное возрастание доли поверхностной фазы в системе (10) и автокаталитическое ускорение реакции. В связи с тем что поверхностная фаза в значительной степени аморфизирована [4], признаком автокаталитического протекания реакции является увеличение доли аморфных состояний в системе.

Подобная ситуация реализуется, например, при взаимодействии оксидов бериллия и алюминия [4]. Наблюдаемые при реакции образования хризоберилла одновременно с появлением «аморфных» и «полуаморфных» фаз [16] аномально низкие значения эффективной энергии активации и их изменение в процессе превращения [17] в соответствии с представлениями [18] указывают на автокаталитический характер процесса. Уравнения (3)—(6), (8), (9) описывают реакции без учета различия между поверхностными фазами, контактирующими с различными в кристаллохимическом отношении гранями разных по размерам и химическому составу кристаллов. Поэтому при проведении кинетического анализа необходимо либо оставаться в рамках модели (3)—(6), (8), (9), справедливой в случае эквивалентности поверхностных фаз, в которых происходит реакция, либо проводить суммирование уравнений (3)—(6), (8), (9) по всем индексам ( $\bar{e}_j^m, \bar{e}_j^n$ ). Пренебрегая различием в свойствах поверхностных фаз, рассмотрим реакцию фазообразования в системах  $MeO-MO_{1.5}$  ( $Me - Be, Mg; M - Al, Fe$ ). В случае, когда доля поверхностной фазы экспоненциально возрастает со временем (10), число зародышей новой фазы ( $MeM_2O_3$ ) будет описываться также зависимостью экспоненциального вида

$$n_c = \frac{v_c^0}{k_{v_c} k_\phi a_c^0} [\exp(k_{v_c} k_\phi a_c^0 \alpha_c t) - 1]. \quad (12)$$

Интенсивность зародышеобразования  $\alpha_c$ , как следует из выражения (12), определяет крутизну экспоненциальной кривой  $n_c = n_c(t)$ . При взаимодействии оксидов магния и железа процесс образования новой фазы происходит с реконструктивными изменениями в первой координационной сфере, т. е., согласно представлениям Бюргера, является медленнопротекающим [19], что проявляется в виде достаточно пологой кинетической кривой



Кинетика образования хризоберилла (1) при  $T=1573$  К [4] и феррита магния (2) при  $T=1273$  К [19] на начальной стадии реакции.

$\alpha$  — интенсивность зародышеобразования,  $t$  — время (с).

зависимости степени превращения от времени [20], имеющей в начальный период экспоненциальный вид (см. рисунок). О значительном отставании скорости зародышеобразования в системе  $\text{MgO}-\text{FeO}_{1,5}$  локально-равновесной поверхностной фазы свидетельствуют и данные работы [13], в которой показано, что процесс образования макрофазы ( $E_a=110 \pm 10$  кДж/моль) лимитируется не переходом гематита в поверхностную фазу, контактирующую с гранями кристаллов периклаза ( $E_a=56 \pm 6$  кДж/моль), а процессами образования и роста зародышей.

Взаимодействие оксидов бериллия и алюминия с образованием хризоберилла происходит без реконструктивных изменений в первой и второй координационных сферах и, как показал кинетический анализ фазообразования в системе  $\text{BeO}-\text{AlO}_{1,5}-\text{FeO}_{1,5}$  (оксид железа в виде микропримеси использовался в качестве мессбауэровской метки) [4, 12], лимитируется стадией образования локально-равновесной поверхностной фазы ( $E_a=125 \pm 10$  кДж/моль), т. е. интенсивность процесса зародышеобразования в данном случае велика, и зависимость  $n_c=n_c(t)$ , а следовательно, и  $\alpha=\alpha(t)$  будет иметь вид более крутовосходящей, чем для образования феррита магния, экспоненциальной кривой, что подтверждается полученными экспериментальными данными (см. рисунок).

## В ы ы в о д ы

Автокаталитическое протекание твердофазных реакций без существенных тепловых эффектов возможно в случаях, когда переход исходных компонентов из макрофазы в поверхностную фазу, контактирующую с гранями образующихся зародышей, термодинамически обусловлен и кинетически облегчен, а интенсивность зародышеобразования превышает скорость роста кристаллов. Подобному автокаталитическому протеканию твердофазных превращений сопутствует увеличение доли поверхностных фаз в системе, т. е. доли рентгеноаморфных состояний. Начальная стадия твердофазных реакций, имеющих на кривых  $\alpha=\alpha(t)$  участок роста скорости реакции, хорошо описывается экспоненциальными зависимостями, выведенными на основании предположения об автокаталитическом характере процесса фазообразования.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] Архаров В. И. — Тр. Инст. физ. мет. УФ АН СССР, 1955, № 16, с. 40—52. — [2] Александров В. В. — Изв. СО АН СССР, Сер. хим. наук., 1977, Вып. 3, № 7, с. 59—67. — [3] Кононюк И. Ф. — В кн.: Гетерогенные химические реакции и реакционная способность. Минск: Наука и техника, 1975, с. 93—115. — [4] Гусаров В. В., Суворов С. А. Фазообразование и свойства материалов в системах  $\text{BeO}-\text{AlO}_{1,5}-\text{MeO}$  (Me — 3d-элемент, Ga). Деп. ОНИИТЭХИМ, № 1278ХП-86. 100 с. — [5] Гленсдорф П., Пригожин И. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуации. М.: Мир, 1973. 280 с. — [6] Гарел Д., Гарел О. Колебательные химические реакции. М.: Мир, 1986. 150 с. — [7] Мержанов А. Г. — Вестн. АН СССР, 1976, № 10, с. 76—84. — [8] Мержанов А. Г. — Усп. хим., 1976, т. 45, вып. 5, с. 827—848. — [9] Мержанов А. Г. — В кн.: Физическая химия. Современные проблемы. М.: Химия, 1983, с. 6—45. — [10] Франк-Каменецкий Д. А. — Усп. хим., 1941, т. 10, с. 373—415. — [11] Сальников И. Е. — ДАН СССР, 1948, т. 10, № 3, с. 405—408. — [12] Гусаров В. В., Егоров Ф. У., Муromцева М. Э., Суворов С. А. — В кн.: Материалы X Всесоюзного совещания по рентгенографии минерального сырья. Тбилиси, 1986, с. 128—129. — [13] Егоров Ф. К., Гусаров В. В., Екимов С. П., Суворов С. А. — В кн.: IX Всесоюзное совещание по кинетике и механизму химических реакций в твердом теле: Тез. докл., т. I. Черноголовка, 1986, с. 18—19. — [14] Колмогоров А. И. — Изв. АН СССР, Сер. мат., 1937, № 3, с. 355—358. — [15] Беленький В. З. Геометрико-вероятностные модели кристаллизации. М.: Наука, 1980. 84 с. — [16] Лазарев Э. М., Федорчук Н. М., Зайцев А. А., Шаранов А. А. — Изв. АН СССР, Металлы, 1984, № 2, с. 182—186. — [17] Семин Е. Г. — ЖПХ, 1977, т. 50, № 6, 1378—1380. — [18] Рогинский С. З. Гетерогенный катализ. Некоторые вопросы теории. М.: Наука, 1979. 416 с. — [19] Третьяков Ю. Д. Твердофазные реакции. М.: Химия, 1978. 360 с. — [20] Третьяков Ю. Д., Олейников Н. Н., Гранин В. А. Физико-химические основы термической обработки ферритов. М.: Изд-во МГУ, 1973. 201 с.

Ленинградский технологический институт  
им. Ленсовета

Поступила в Редакцию  
21 января 1987 г.