

УДК 541.171

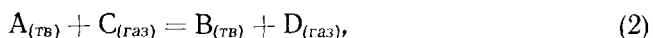
О МЕХАНИЗМЕ И КИНЕТИКЕ ТОПОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ,  
ПРОТЕКАЮЩИХ С УМЕНЬШЕНИЕМ ОБЪЕМА ТВЕРДЫХ ФАЗ*Е. С. Воронцов*

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	2020
II. Диффузия внутри кристаллической решетки исходной фазы . . . . .	2022
III. Механизм образования новой фазы . . . . .	2025
IV. Развитие процесса и особенности его механизма и кинетики . . . . .	2029

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Имеется большой класс реакций, описываемых уравнениями



в которых объем вновь образующейся твердой фазы  $B$  меньше объема фазы  $A$ , подвергающейся превращению. Это очень важное условие, вызывающее своеобразные особенности механизма и кинетики процесса, можно выразить неравенством

$$V_B < V_A. \quad (3)$$

К таким реакциям относятся: диссоциация карбонатов, окислов, сульфидов, восстановление большинства технически важных металлов из их окислов газообразными восстановителями; дегидратация кристаллогидратов и многие другие.

Соотношение (3), как правило, приводит к появлению тонкодисперсной сильно пористой новой твердой фазы. Хорошо известно, что при диссоциации плотного кальцита получается очень пористая тонкозернистая структура окиси кальция, а при восстановлении железа из кристаллов его окислов — «губчатое» железо. Восстановленные при невысоких температурах металлы могут быть пирофорными. Эти факты уже позволяют предположить, что в процессах (1) и (2) образование новой фазы  $B$  сопровождается непрерывным отрывом или отслаиванием ее от исходного вещества.

Общая теория зарождения и роста новой фазы из старой создана Гиббсом и развита в трудах Фольмера, Френкеля, Странского, Данилова, Рогинского и других<sup>1-5</sup>.

Необходимо отметить, что эта теория исходит из наличия идеального контакта между исчезающей и растущей фазами. Она вполне применима, например, к простейшему взаимодействию двух фаз в однокомпонентной системе, то есть к агрегатным и фазовым переходам, когда образуются капелька жидкости или кристаллик в пересыщенном паре, кристаллик или пузырек пара в жидкости и тому подобное:



Здесь символ  $A_{ф. I}$  обозначает существование компонента в каком-либо одном, а  $A_{ф. II}$  — в другом фазовом состоянии.

Некоторые общие положения этой теории справедливы и для реакций типа (1) и (2), что обычно подчеркивается в современной литературе<sup>6-9</sup>. Однако всеобразие рассматриваемых процессов требует значительной корректировки теории при анализе их механизма. Джейкобс и Томпкинс<sup>10</sup> пытались развить теорию применительно к рассматриваемому классу превращений.

Для уточнения современных представлений о механизме и кинетике возникновения новой фазы в топохимических реакциях типа (1) и (2) попытаемся систематизировать главные различия в особенностях протекания рассматриваемых реакций и процессов (4). Эти различия налагают определенный отпечаток на термодинамический анализ и их особенно внимательно следует учитывать при кинетическом анализе сравниваемых превращений (см. табл. 1).

Распространение теории Гиббса на рассматриваемый класс топохимических реакций привело к заключению, что особенностью кристаллохимических превращений в данном случае является существование двух кристаллических фаз с поверхностью раздела, играющей роль реакционной поверхности. Развитие процесса проявляется в росте и перемещении этой поверхности.

Вместе с тем, нельзя не заметить, что распространение теории зарождения и роста новой фазы, разработанной в основном для процессов (4),

ТАБЛИЦА 1

Наиболее характерные различия процессов (1), (2) и (4)

(4)	(1) и (2)
Взаимодействие двух фаз в однокомпонентной системе. Сохраняется идеальный контакт между фазами	В процессе участвуют три фазы. Форсированное образование продукта В осуществляется при контакте фаз А и Д или А и С
Накопление продукта не препятствует протеканию процесса, который идет на границе раздела фаз, а, наоборот, способствует его развитию	Накопление продукта может пространственно разделить фазы А — газ и привести к торможению процесса
Образование гетерофазных флуктуаций, являющихся зародышами новой фазы, связано с перемещением частиц, вызывающим уплотнения и разрежения в микрообъемах	Образование гетерофазных флуктуаций, приводящих к появлению новой фазы В связано с выходом вещества из объема исходной фазы
При одинаковой температуре во всем объеме исходной фазы флуктуации распределены в ней по законам статистики	При одинаковой температуре во всем объеме исходной фазы распределение флуктуаций зависит от скорости выхода из нее газообразного вещества
Образование зародыша новой фазы приводит к появлению межфазной поверхности. Требуется затрата работы на создание этой поверхности	Образование зародыша новой фазы в силу соотношения (3) может привести на отдельных участках поверхности к отрыву от старой фазы. Требуется работа на деформацию кристаллических решеток в месте соприкосновения фаз и на их разрыв, т. е. работа по воспроизводству еще двух поверхностей раздела: А — газ и В — газ
Рост новой фазы связан с подводом к ней вещества из исходной питательной среды	Исчезновение старой фазы сопровождается накоплением вещества в двух растущих фазах
Рост новой фазы не сопровождается нарушением ее контакта со старой	Рост новой фазы может вызвать ее отрыв от старой
Вновь образующаяся растущая твердая фаза в большинстве случаев является компактной, беспористой	Рост фазы В сопровождается, как правило, большим развитием пористости в ее объеме. Последующие рекристаллизация и спекание могут осложнить течение процесса

на реакции (1) и (2) без существенной ее корректировки может оказаться неоправданным в свете тех различий, которые приведены в табл. 1.

Рассмотрим подробнее некоторые аспекты механизма и кинетики интересующих нас реакций.

## II. ДИФФУЗИЯ ВНУТРИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ ИСХОДНОЙ ФАЗЫ

Сущность процессов (1) и (2) сводится к удалению вещества из кристаллической решетки старой фазы с последующей перестройкой ее в новую фазу. Поэтому большой интерес представляет выяснение вопроса о диффузии  $\text{CO}_2$  в карбонатах, ионов  $\text{O}^{2-}$  и  $\text{S}^{2-}$  в окислах и сульфидах при их диссоциации, а также ионов  $\text{O}^{2-}$  в окислах при восстановлении металлов и т. д.

### 1. Диффузия $\text{CO}_2$ в решетке кальцита

Появлению зародышей  $\text{CaO}$  в недрах фазы  $\text{CaCO}_3$  предшествует образование пересыщенного раствора В в А. Его образование связано с выходом молекул  $\text{CO}_2$  из кристаллической решетки карбоната. Поэтому исследование диффузии  $\text{CO}_2$  в  $\text{CaCO}_3$  представляет определенный практический интерес. Такое исследование<sup>11</sup> проведено с помощью изотопа углерода  $\text{C}^{13}$ . По убыли концентрации «меченого» углерода в газовой фазе, находившейся в контакте с кальцитом, были найдены коэффициенты самодиффузии  $\text{CO}_2$  в  $\text{CaCO}_3$  при 692—848°. Определена температурная зависимость:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{58\,000}{RT}\right).$$

Рассчитана энтропия активации самодиффузии  $\text{CO}_2$ :

$$\Delta S^* = R \ln\left(\frac{D_0}{d^2 \nu}\right) = 4,7 \text{ кал/град} \cdot \text{моль},$$

где  $D_0 = 4,5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{сек}$ ;  $d = 4,04 \text{ Å}$  — расстояние между атомами углерода в решетке кальцита,  $\nu = 3 \cdot 10^{12} \text{ сек}^{-1}$  — частота их колебания.

Но следует отметить, что между процессами самодиффузии  $\text{CO}_2$  в стабильной решетке  $\text{CaCO}_3$  и диффузией в условиях диссоциации карбоната должно существовать принципиальное различие. Первый процесс может быть затруднен отсутствием (или незначительным количеством) вакансий  $\text{CO}_2$  в кристаллической решетке. Второй процесс в поверхностных слоях кальцита может быть значительно облегчен разрыхлением анионной подрешетки. Изъятие молекул  $\text{CO}_2$  и образование ионов  $\text{O}^{2-}$  вместо  $\text{CO}_3^{2-}$  можно рассматривать как воспроизводство вакантных мест для диффузии  $\text{CO}_2$  в решетке карбоната. Эти вакансии могут распространяться в глубину кристаллической решетки.

Таким образом, диффузионные среды для обоих видов перемещения будут разными и полученная энергетическая характеристика ( $E = 58\,000 \text{ кал/моль}$ ), а также величина  $\Delta S^*$  вряд ли дают правильное представление о трудности протекания процесса выхода  $\text{CO}_2$  из решетки  $\text{CaCO}_3$  при диссоциации карбоната.

### 2. Диффузия кислорода в решетке окисла

Извлечение кислорода из кристаллической решетки окислов составляет главную цель реакций восстановления металлов. Между тем, роль диффузии кислорода в таких процессах остается до сих пор невыясненной.

Многие окислы технически важных металлов ( $\text{Zn}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Ni}$  и т. д.) представляют собой либо полупроводники восстановления ( $\text{ZnO}$ ), либо

полупроводники окисления ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{NiO}$ ), в которых подвижность катионов выше, чем анионов. Данный экспериментальный факт вместе с результатами исследования чисел переноса ионов в кристаллах окислов дает основание рассматривать процессы окалинообразования во многих случаях, как преимущественное перемещение катионов при наличии жесткой сетки кислородной (или в более общем случае анионной) подрешетки.

Действительно, во многих опытах нейтральные частицы на поверхности меди, никеля или железа обрастают окалиной в процессах высокотемпературного окисления, оказываясь ближе к границе металл — окисел, а не окисел — газ. Опыты по сульфированию серебра<sup>12</sup> и меди<sup>13</sup> доказали несомненно большую подвижность катионов металла по сравнению с анионами серы.

Все это дало основание некоторым исследователям провести слишком далеко идущую аналогию в механизмах высокотемпературных процессов окисления и восстановления. Так, например, при анализе механизма процессов восстановления железа<sup>14, 15</sup> подробно обсуждается преимущественная диффузия катионов и не уделяется внимания возможности перемещения анионов, хотя без соответствующего удаления (выхода) атомов кислорода трудно понять образование трехмерного металлического зародыша, зональность процесса, перестройку кислородной подрешетки в фазовых переходах и другие явления. При этом преимущественная диффузия катионов «подтверждается» такими экспериментальными данными, которые с равным успехом могут быть объяснены и двухсторонней диффузией катионов и анионов и даже преимущественным перемещением последних.

Прямое восстановление железа из окислов<sup>16</sup> также трактуется как процесс, при котором диффузия кислорода не имеет места. Но, вместе с тем, авторы вынуждены предположить, что после заполнения последней катионной вакансии в решетке вюстита и образования трехмерного металлического зародыша дальнейшее восстановление осуществляется за счет диффузии кислорода по поверхности раздела металл—окисел. Здесь остается совершенно не ясным вопрос о том, а как же может появиться трехмерный зародыш металла без соответствующего выхода атомов кислорода, почему эти атомы должны «ждать» полного заполнения всех катионных вакансий в вюстите, почему восстановитель должен реагировать непременно с кислородом, протиффундировавшим из глубинных зон вдоль границы металл — окисел, и не вступать в реакцию с более близкими и более доступными для взаимодействия атомами кислорода и так далее.

Такая односторонняя трактовка механизма процессов восстановления была обусловлена, очевидно, тем, что еще совсем недавно не было сведений по диффузии кислорода в окислах. Однако за последние годы появилось много работ, которыми установлена диффузия кислорода в ряде окислов. Например, Барзаковский и Волков в обзорной статье<sup>17</sup> приводят следующие данные (см. табл. 2).

Расчет коэффициентов диффузии кислорода по формуле.

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

на основании данных табл. 2 позволяет сделать вывод, что при высоких температурах (800—1400°) скорость перемещения кислорода становится во многих случаях близкой к аналогичной величине для катионов металлов. Авторы<sup>17</sup> приходят к выводу, что при реакциях между твердыми окислами, возможно, надо учитывать массопередачу кислорода.

Следует особо подчеркнуть, что приведенные данные получены в условиях стабильного существования окислов. Обычная методика изучения самодиффузии кислорода в них состоит в наблюдении изотопного обмена между газообразным кислородом, меченным изотопом  $O^{18}$ , и кристалла окисла. Зная величину поверхности порошка и убыль концентрации изотопа, можно рассчитать коэффициент диффузии.

ТАБЛИЦА 2  
Диффузия кислорода в окислах \*

Окисел	Температурный интервал	$D_0$ , $см^2/сек$	$E$ , ккал/моль	$\Delta S^*$ , ккал/моль·град
BeO	1600—1900	$5,2 \cdot 10^{-7}$	4,29	—
$Cu_2O$	1030—1120	$6,5 \cdot 10^{-3}$	39,3	-3,4
$UO_2$	550—800	$1,2 \cdot 10^{+3}$	65,3	—
$TiO_2$	860—1030	1,4	73	+12
$CdO$	640—820	$8 \cdot 10^6$	93	+43
$ZnO$	1100—1300	$6,5 \cdot 10^{11}$	165	+59

\*  $D_0$ —предэкспоненциальный множитель в уравнении для температурной зависимости коэффициента диффузии  $D$ ,  $E$ —энергия активации, а  $\Delta S^*$ —энтропия активации процесса.

Данные табл. 2 не очень сопоставимы между собой, так как для различных окислов опыты проведены в разных температурных интервалах. Но видно, что величины  $D$  и  $E$  меняются в очень широких пределах, что, конечно, зависит от природы окисла, наличия дефектов решетки (в частности кислородных вакансий), механизма диффузии и других факторов.

В связи с этим следует обратить внимание на то, что в процессах высокотемпературного восстановления, протекающих с необратимым разупорядочением кислородной подрешетки, условия для диффузии кислорода из глубинных слоев кристалла к его поверхности должны быть несравненно благоприятнее, чем в случае стабильного существования окислов. Здесь вполне уместна аналогия с разрыхлением анионной подрешетки при диссоциации карбонатов.

В работе<sup>18</sup>, выполненной кондуктометрическим методом, сделано заключение, что в ходе восстановления металлов диффузия кислорода, по крайней мере в поверхностных слоях окислов, может оказаться процессом более предпочтительным, чем миграция катионов в противоположном направлении как с термодинамической, так и с молекулярно-кинетической точек зрения.

В исследованиях<sup>19, 20</sup> обнаружено, что при восстановлении вюстита на его поверхности может образоваться плотная пленка железа. Исследования такой пленки под электронным микроскопом указывают на полное отсутствие пор. Между тем восстановление вюстита, хотя и очень медленно, продолжается. В данном случае процесс может идти только за счет диффузии кислорода через плотный слой железа. Подсчитана<sup>20</sup> энергия активации такой диффузии —  $53\,000 \pm 4000$  ккал/г-атом О.

Таким образом, если приходится считаться с диффузией кислорода через плотную пленку железа в ходе восстановления вюстита, то возможность перемещения кислорода в окислах с разрыхляемой в процессе<sup>2</sup> кислородной подрешеткой не вызывает сомнений.

По-видимому, настало время пересмотреть роль диффузии кислорода в реакциях восстановления железа и других металлов из кристаллических окислов. Значительным достижением была бы теоретическая или экспериментальная оценка скорости диффузии анионов в условиях разрыхления анионной подрешетки.

### III. МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ НОВОЙ ФАЗЫ

#### 1. Природа твердого раствора В в А

Принято считать, что возникновению зародыша новой фазы предшествует образование твердого раствора компонента В в А. Если с термодинамической точки зрения такой раствор можно рассматривать как избыток  $\text{MeO}$  в  $\text{MeCO}_3$  или  $\text{Me}$  в  $\text{MeO}$  и  $\text{MeS}$  по сравнению со стехиометрическими формулами карбонатов, окислов и сульфидов, то с точки зрения механизма его образования могут быть две трактовки.

С одной стороны, образование раствора можно рассматривать как внедрение катионов металла и анионов кислорода при диссоциации карбонатов или катионов металла при восстановлении и диссоциации окислов и сульфидов в кристаллическую решетку исходной фазы.

С другой стороны, выход молекул  $\text{CO}_2$ , атомов кислорода или серы, в рассматриваемых процессах из исходного вещества А, создает неустойчивую переходную структуру в поверхностном слое, которую можно рассматривать как твердый раствор. Совершенно ясно, однако, что его природа будет совсем иной по сравнению с раствором, полученным контактным насыщением карбоната окислом или окисла и сульфида металлом.

Растворимость окислов в карбонатах, по-видимому, ничтожна. Так, в исследовании Гельда с соавторами<sup>21</sup> она не была обнаружена, вследствие чего было сделано заключение, что растворимость компонентов во всяком случае не превышает 0,06 %, т. е. точности измерений.

Что касается растворимости металлов хотя бы в низших окислах и сульфидах, то такого определенного вывода сделать нельзя. Оксидные и сульфидные фазы могут иметь избыток металла и неметалла<sup>22</sup>, при этом области их гомогенности могут быть достаточно широкими. Металл может растворяться в окисле внедрением между узлами кристаллической решетки. Заполнение вакансий, очевидно, правильнее рассматривать не как растворение, а как химическое взаимодействие, потому что этот акт связан с перераспределением электронов в кристалле.

Особенностью рассматриваемых взаимодействий является то, что появление новой фазы связано с выходом вещества из старой и поэтому в данном случае наибольший интерес будут представлять не растворы, образуемые контактными насыщением фаз А и В, а неустойчивые переходные структуры, возникающие в ходе процессов (1) и (2).

Неустойчивость переходной структуры связана со степенью отклонения системы от равновесия и с позиций термодинамики может трактоваться как химическое пересыщение твердого раствора В в А. Наступит ли это пересыщение в поверхностном слое, в некотором или во всем объеме будет, очевидно, зависеть при данной температуре от скорости удаления вещества из исходной фазы.

Например, очень быстрое удаление  $\text{CO}_2$  из решетки карбоната и замена анионов  $\text{CO}_3^{2-}$  на  $\text{O}^{2-}$  может сравнительно легко вызвать образование окисла в микрообъемах поверхностного слоя. С другой стороны, можно представить себе, что удаление нескольких молекул  $\text{CO}_2$  еще не вызовет перестройки старой решетки в новую и, если, отбирая ничтожные количества  $\text{CO}_2$ , создавать условия для равномерного перераспределения частиц во всем объеме, то можно добиться пересыщения во всем куске карбоната. Таким образом, чем меньше кусок, тем легче добиться пересыщения во всем его объеме (для этого потребуется меньше времени). С этой точки зрения понятно, почему ступенчатость процесса при восстановлении окислов может быть реализована тем легче, чем меньше размер восстанавливаемых зерен и медленнее скорость превращения.

Термодинамически необходимым условием пересыщения является меньшее значение величины химического потенциала вещества в новой фазе по сравнению с ее значением в твердом растворе:

$$\mu_2 < \mu_1 \quad (5)$$

Есин и Гельд<sup>8</sup> предлагают для диссоциации карбонатов рассматривать  $\mu_2$  как химический потенциал чистого окисла, а  $\mu_1$  — окисла в твердом растворе. По аналогии с этим можно считать, что при диссоциации окислов и их восстановлении  $\mu_2$  будет потенциалом чистого металла, а  $\mu_1$  — металла, растворенного в окисле. При этом для термодинамической оценки пересыщения безразлично, за счет чего создана эта разность химических потенциалов: диссоциацией окисла или его восстановлением. Но с точки зрения практической реализации процесса известно, как трудно создать химическое пересыщение, чтобы вызвать диссоциацию, например, низших окислов меди, железа, никеля, хрома и других металлов (по крайней мере при температурах обычных пирометаллургических процессов) и как сравнительно легко достигается оно в высокотемпературных реакциях восстановления этих металлов.

Через величину химического пересыщения выражают вероятность образования новой фазы, а с помощью последней — скорость процесса, связывая, таким образом, термодинамическую величину с кинетической характеристикой.

Особенностью рассматриваемых превращений является то, что пересыщение твердого раствора определенным образом связано со степенью отклонения от равновесия системы в целом. Форма записи

$$\Delta G = \mu_2 - \mu_1 \quad (6)$$

игнорирует термодинамические свойства газа, который активно участвует в процессе становления новой конденсированной фазы. Поэтому для характеристики способа достижения пересыщения в «растворе» правильнее, по-видимому, связывать вероятность образования зародыша не с разностью (6), а с величиной  $\Delta G_i$ , обусловленной протеканием реакции (1) и (2):

$$\Delta G_1 = \mu_D + \mu_B - \mu_A \quad (7)$$

или

$$\Delta G_2 = \mu_D + \mu_B - \mu_C - \mu_A \quad (8)$$

В уравнении (6)  $\Delta G$  — изменение изобарно-изотермического потенциала системы, обусловленное появлением новой твердой фазы В, а  $\Delta G_1$  и  $\Delta G_2$  — изменение потенциала системы, вызванное течением реакций (1) и (2);  $\mu_i$  — химические потенциалы каждого из участвующих в реакции веществ.

Если в системе (1) D отсутствует, то  $\mu = \infty$ , так как

$$\mu_D = \mu_D^0 + RT \ln P_D, \quad (9)$$

где  $P_D$  — давление газа D в системе и  $\Delta G_1 = -\infty$ . Термодинамическая вероятность образования фазы В в этом случае должна быть очень большой величиной.

С этих позиций в сравнительном исследовании скоростей окисления железа и его восстановления из окислов<sup>23</sup> вероятность образования зародышей новой фазы была связана с величиной  $\Delta G_2$ .

## 2. Гетерофазные флуктуации

В карбонатах, окислах и сульфидах, как и во всех других термодинамических системах, существуют флуктуации плотности. Но гетерофазные флуктуации, которые могут стать устойчивыми зародышами новой фазы В, образуются также в результате химического процесса — в этом существенное отличие механизма образования новой фазы в превращениях (1) и (2) по сравнению с процессами (4).

Так, в случае диссоциации карбонатов химический акт отрыва  $\text{CO}_2$  от комплексного аниона  $\text{CO}_3^{2-}$ , а также диффузия  $\text{CO}_2$  приводят к замене анионов  $\text{CO}_3^{2-}$  одноатомными  $\text{O}^{2-}$ . Это нарушает симметрию силовых полей и искажает кристаллическую решетку карбоната, создавая неустойчивую переходную структуру, в недрах которой возможно образование гетерофазных флуктуаций — зародышей новой фазы МО.

При диссоциации или восстановлении окислов и сульфидов химический акт состоит в переходе электронов к катионам металлов, что вместе с процессом выхода кислорода или серы из кристаллической решетки также приводит к появлению переходной структуры — «твердого раствора».

Когда окисел или сульфид имеют катионные вакансии, то в ходе превращения возможна миграция одноатомных частиц металла на незаполненные узлы<sup>24</sup>. Но если создать такую скорость воспроизводства анионных вакансий, при которой величина скорости диффузии кислорода или серы превзойдет интенсивность перемещения металла в глубь окисла или сульфида, что, по-видимому, и имеет место в реальных технологических процессах, то «раствор» будет представлять собой не что иное, как незаполненные анионные места в решетке фазы А. Его пересыщение вызовет появление устойчивых гетерофазных флуктуаций, которые могут стать зародышами новой фазы.

Неустойчивость переходных структур связана также с заменой пар  $\text{M}^{2+}—\text{CO}_3^{2-}$  на  $\text{M}^{2+}—\text{O}^{2-}$  или  $\text{M}^{2+}—\text{O}^{2-}$  на  $\text{M}—\text{M}$ , которым свойственны меньшие расстояния между частицами и стремление сблизиться.

С изложенных позиций легко объяснить появление трехмерного зародыша продукта В, а также явление зональности в ходе восстановления окисла.

Ростовцев и Руденко<sup>25</sup> обсудили вопрос о том, может ли существовать атомизированное железо на межфазной поверхности. Каждый ион железа находится в некотором окружении анионов кислорода. В дефектных местах поверхности окисла есть, очевидно, почти «газообразные» атомы металла, которые легко могут быть восстановлены до металлизированного состояния. Но вряд ли такие атомы могут стать устойчивыми зародышами новой фазы.

Гетерофазная флуктуация может появиться в любой части объема фазы А, однако появление ее в поверхностном слое наиболее вероятно. При интенсивном ведении процесса возникшие на поверхности флуктуации не успевают распространяться по всему объему исходной фазы; их «концентрация» в поверхностном слое становится большой. В таких условиях возможна даже коагуляция (слияние) малых флуктуаций в крупные и более устойчивые. Образование зародышей новой фазы на поверхности, а не в объеме, становится преобладающим.

Принято считать, что процессы диссоциации и восстановления начинаются с активных центров, которыми являются наиболее искаженные места кристаллической решетки, поверхностные дефекты кристаллов: здесь связь между частицами может быть ослаблена, и первоначальный



акт отнятия кислорода или углекислого газа более вероятен<sup>26</sup>. В связи с этим следует отметить, что возникновение гетерофазной флуктуации — трехмерного зародыша новой фазы связано не только с удалением отдельных атомов кислорода, серы или молекул углекислого газа с поверхности кристалла, но и с возможностью выхода их из объема наружного слоя фазы А.

Из схемы, представленной на рис. 1, нетрудно видеть, что такая возможность слишком неодинакова для частиц, находящихся у выступа и у впадины. Точки *a* и *b* равно удалены от поверхности кристалла, но если для первой имеется множество кратчайших путей к поверхности, то

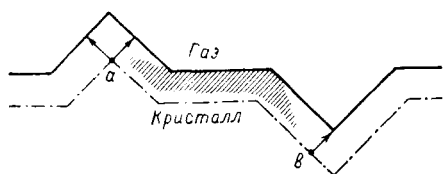


Рис. 1. Механизм выхода вещества из дефектных мест поверхности кристалла

для второй — только один. Поэтому вероятность возникновения флуктуации у вершины куба будет большей, чем у ребра; у последнего больше, чем около грани, а у грани больше, чем около угловой впадины.

Если предположить, что поверхность кристалла идеальна и не имеет дефектных мест, то и тогда вероятность протекания элементарного акта отнятия частиц в отдельных ее точках будет неодинаковой в силу различного энергетического состояния ионов. Всегда найдутся отдельные частицы, энергетически более подготовленные к свершению элементарного химического акта, чем другие.

### 3. Образование зародыша новой фазы

В агрегатных переходах (4) по меньшей мере одна из фаз является подвижной, и это обеспечивает идеальный контакт между фазами. Если в однокомпонентной системе имеет место взаимодействие двух твердых фаз при небольшом различии их удельных объемов, то контакт между ними может быть также очень длительным и устойчивым.

Соотношение (3) обуславливает появление специфических особенностей в механизме образования зародыша новой фазы. Ясно, что в процессах (1) и (2) контакт между твердыми фазами А и В может оказаться очень несовершенным, а на отдельных участках даже полностью нарушенным. Наличие субмикropористости в продуктах служит прямым тому подтверждением<sup>19, 27</sup>.

Так как кристаллик новой фазы должен обладать присущими ей свойствами и иметь соответствующие параметры решетки, то его образование в результате действия неравенства (3) должно сопровождаться отрывом от материнской среды А, если не по всей межфазной поверхности, то хотя бы частично. Образование, например, зародыша окиси кальция в кальците должно привести к появлению в соседстве с ним «свободного» объема, достигающего ~117% объема самого зародыша.

Это обстоятельство следовало бы отразить уже в исходном уравнении для изменения термодинамического потенциала при образовании гетерофазной флуктуации:

$$\Delta G = (\mu_2 - \mu_1)n + \alpha \sigma n^{2/3}, \quad (10)$$

где первое слагаемое отражает изменение величины *G* за счет различия химического потенциала частиц в новом (2) и старом (1) состояниях, а второе слагаемое — работу по созданию межфазной поверхности А — В.

За последнее время уже отмечалось, что величину  $\sigma$  для превращений (1) и (2) не следовало бы трактовать как межфазное натяжение<sup>10, 23</sup>.

Ориентирующее действие атомных сил на поверхности соприкосновения двух кристаллических решеток или внутренние напряжения должны вызвать соответствующие деформации или изменения параметров решетки, что требует определенной работы. Это учтено в обзорной статье<sup>10</sup> Джейкобса и Томпкинса, где вместо величины  $\sigma$  вводится  $\gamma$  — энергия напряжения, приходящаяся на единицу поверхности раздела:

$$\Delta G = \Delta G_i n + \alpha \gamma n^{2/3}. \quad (11)$$

Не трудно видеть, что существо процессов (1) и (2) не отражено полностью и здесь, так как не учтено соотношение (3).

Для реакций типа (1) и (2) второе слагаемое в уравнениях (10) или (11) должно учитывать еще и работу отрыва новой фазы от старой, что можно сделать введением третьего слагаемого:

$$\Delta G = \Delta G_i n + x \alpha \gamma n^{2/3} + y \alpha \epsilon n^{2/3}, \quad (12)$$

где  $\alpha$  — числовой множитель, зависящий от геометрической формы возникшей флуктуации;  $\gamma$  — энергия напряжения;  $\epsilon$  — работа адгезии (если зародыш отрывается от исходной фазы) или когезии (если происходит разрыв самого зародыша);  $x$  — доля межфазной поверхности А — В,  $y$  — доля поверхности раздела А — газ или В — газ;  $n$  — число частиц.

Очевидно,  $x + y = 1$ . Но следует иметь в виду, что величины поверхности А — газ и В — газ для зародыша могут несколько отличаться друг от друга в силу соотношения (3).

По-видимому, возможны случаи, когда либо величиной  $x$ , либо  $y$  можно пренебречь и тогда более общее уравнение (12) примет форму частных выражений (10) и (11).

Величина  $\Delta G_i$  может быть определена по уравнениям (7) или (8). При этом надо помнить, что в уравнении (12) она отнесена к одной элементарной частице: при образовании металлического зародыша — к одному атому металла, при образовании окисла из карбоната — к одной паре ионов  $\text{Me}^{2+} - \text{O}^{2-}$ .

#### IV. РАЗВИТИЕ ПРОЦЕССА И ОСОБЕННОСТИ ЕГО МЕХАНИЗМА И КИНЕТИКИ

##### 1. Роль газовой фазы

В реакциях (1) и (2) новая фаза может появиться только в результате взаимодействия исходной фазы с газом. Поэтому процесс начинается всегда на границе А — D или А — С. Появление продукта реакции В осложняет течение процесса, так как пространственно разделяет реагенты.

Это хорошо видно из следующих примеров. Почти все металлы (за исключением палладия, иридия, платины и золота) в обычных атмосферных условиях неустойчивы и должны переходить в ионное состояние<sup>25</sup>. Но известно, что большинство из них в этих условиях не окисляется, так как образующаяся очень тонкая оксидная пленка разделяет металл и кислород воздуха. По современным воззрениям<sup>29</sup> время образования пленки на железе в атмосфере воздуха составляет 0,05 сек. Во многих случаях реакция карбонизации также почти полностью прекращается ввиду образования плотной пленки карбоната на кристаллическом окисле.

Эти два примера относятся к обратному ходу реакций (1) и (2), при котором имеет место соотношение, противоположное неравенству (3). Прямое течение рассматриваемых процессов в большинстве случаев облегчено тем, что новая фаза получается очень пористой. В этом случае приходят, например,<sup>19, 30</sup> к заключению, что образование продукта не ведет к нарушению контакта между реагентами  $A$  — газ. Но в тех же самых исследованиях, на основании которых сделано предыдущее заключение, обнаружено, что когда продукт получается плотным и беспористым, течение процесса резко замедляется. Оно еще возможно только благодаря диффузии элементарных частиц через кристаллическую решетку продукта реакции. При этом местом протекания химического взаимодействия становится уже не граница исходная фаза — газ, а новая фаза — газ или поверхность раздела твердых фаз.

Так, при окислении металла первоначально реакция идет за счет контакта его с газом-окислителем, а затем (после образования пленки) продолжается либо благодаря перемещению катионов к поверхности окисла, где они вступают во взаимодействие с кислородом, или путем диффузии кислорода через окисный слой к поверхности металла.

При восстановлении окислов с образованием на них плотной пленки металла место взаимодействия также перемещается с границы окисел — газ — восстановитель на поверхность раздела металл — газ, к которой диффундирует кислород, вступающий здесь во взаимодействие с восстановителем<sup>19, 20</sup>.

Таким образом, химическое взаимодействие и фазовое превращение могут оказаться пространственно разделенными. В этом можно видеть существенное усложнение механизма превращений (1) и (2) по сравнению с переходами (4).

Следовательно, в рассматриваемых реакциях возникновение продукта, блокирующего поверхность реагента  $A$ , может резко затормозить течение процесса. Наоборот, нарушение этой блокады за счет, например, растрескивания окалины при высокотемпературном окислении металлов или образования пор и трещин в продукте при диссоциации карбонатов и восстановлении окислов может сильно ускорить течение процесса как вследствие возобновления контакта фаз  $A$  — газ, так и в результате большого сокращения путей диффузии элементарных частиц.

Заметим, что по многочисленным исследованиям скорости реакций (1) и (2) обычно значительно выше скоростей обратных им превращений, если их относить к одинаковым физическим и геометрическим условиям опыта. Например, кондуктометрическое исследование скоростей окисления и восстановления медных и железных проволок<sup>18</sup> показало, что при одних и тех же степенях превращения на восстановление требуется в десятки раз меньше времени, чем на окисление. Диссоциация карбонатов протекает несравненно быстрее и полнее, чем карбонизация<sup>31</sup>.

## 2. Скорость образования зародышей и их рост

Термодинамическая устойчивость гетерофазных флуктуаций — зародышей новой фазы — определяется по уравнению (12), из которого видно, что даже при отрицательном значении первого слагаемого положительное значение последующих двух может оказаться по абсолютной величине больше первого, и тогда флуктуация станет неустойчивой.

Так как при данной степени отклонения системы от равновесия (или при определенном химическом пересыщении) первое слагаемое в уравнении (12) с увеличением числа частиц  $n$  растет быстрее суммы второго

и третьего, то  $\Delta G$ , как функция  $n$ , имеет максимум. Величине  $\Delta G_{\text{макс}}$  отвечает такое критическое значение  $n$ , при котором рост зародыша может осуществляться самопроизвольно, потому что он сопровождается убылью  $\Delta G$ .

$$\frac{\partial(\Delta G)}{\partial n} = \Delta G_i + \frac{2}{3} \kappa \chi \gamma n^{-\frac{1}{3}} + \frac{2}{3} y \chi \epsilon n^{-\frac{1}{3}}. \quad (13)$$

Приравняв эту производную нулю, находим  $n_{\text{кр}}$ :

$$n_{\text{кр}} = \frac{8}{27} \alpha^3 \frac{(\chi \gamma + y \epsilon)^3}{(-\Delta G_i)^3}. \quad (14)$$

Анализ этого уравнения показывает, что не только энергия деформации кристаллической решетки, но и работа образования первичных субмикропор должна влиять на величину  $n$ . Из уравнения (14) следует, что необходимым условием возникновения критических зародышей является неравенство

$$\Delta G_i < 0, \quad (15)$$

так как при соотношении, обратном (15), получим  $n_{\text{кр}} < 0$ , что не имеет физического смысла. Для реакций (1) и (2) очень важно подчеркнуть, что если кристаллик новой фазы в процессе его образования отделяется от исходной и тем самым исключается возможность его дальнейшего роста, то он может быть термодинамически устойчивым только при условии  $\Delta G < 0$ . Надо заметить, что если зародыши в превращениях (1) и (2) не могут расти в местах их отрыва от фазы А за счет присоединения элементарных частиц, то возможность их роста путем взаимного слияния, по-видимому, не исключена (особенно при больших химических пересыщениях в системе).

Вероятность ( $p$ ) образования зародыша зависит не только от величины  $\Delta G$ , но и от подвижности атомов, так как образование новой фазы требует перестройки кристаллической решетки, что невозможно без соответствующего перемещения частиц. Исходя из этих соображений, величину  $p$  определяют соотношением:

$$p = C \exp \left( - \frac{U + \Delta G}{KT} \right), \quad (16)$$

а скорость образования зародышей —  $v$ :

$$v = A \exp \left( - \frac{U + \Delta G}{KT} \right), \quad (17)$$

где энергетический фактор  $U$  отождествляют с энергией активации диффузии,  $A$  и  $C$  — коэффициенты пропорциональности,  $K$  — константа Больцмана.

В процессе кристаллизации из расплава  $\Delta G$  с температурой растет, а  $U$  — падает. Поэтому существует температура, при которой скорость образования зародышей будет максимальной (рис. 2, а).

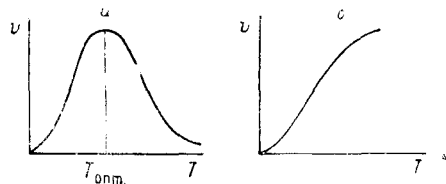


Рис. 2. Скорость образования трехмерных зародышей ( $v$ ) как функция температуры ( $T$ ): а — для кристаллизации из расплава, б — для диссоциации карбонатов, окислов, сульфидов

Для процессов диссоциации (1) такого оптимума температуры может и не быть. При постоянном давлении рост  $T$  должен уменьшать как  $\Delta G$ , так и  $U$ . Поэтому скорость образования зародышей будет возрастающей функцией температуры (рис. 2, б). Данное обстоятельство необходимо отметить потому, что в современных монографиях<sup>7, 8</sup> авторы, предпосылая рассмотрению механизма и кинетики диссоциации карбонатов теорию образования и роста новой фазы и фиксируя наличие оптимума температуры на кривой  $v - T$ , почему-то не отмечают, что для рассматриваемых процессов его может и не быть.

Что касается процессов восстановления, то, по-видимому, во всех случаях уменьшая величину  $U$ , рост температуры по-разному влияет на

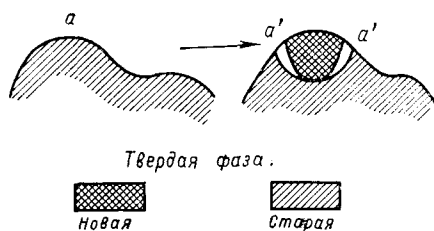


Рис. 3. Схема воспроизводства «дефектных» мест — активных центров реакции

$\Delta G$ . Так, например, при восстановлении магнетита и вюстита до железа водородом  $\Delta G$ , как и  $U$ , является убывающей функцией температуры и поэтому на кривой  $v - T$  нельзя ожидать экстремальных явлений. А при восстановлении этих же соединений окисью углерода такой экстремум может появиться, так как  $\Delta G$  — возрастающая функция температуры.

Превращения (1) и (2) в реальных технологических процессах ве-

дутся при больших степенях химического пересыщения с большими скоростями. В таких условиях скорость образования зародышей новой фазы обычно велика, а условия для их роста могут оказаться очень неблагоприятными. Следующие особенности рассматриваемых реакций затрудняют рост зародышей.

1. Если в процессах (4) доставка вещества осуществляется сравнительно легко, то в превращениях (1) и (2) рост зародышей новой фазы осложнен медленностью диффузии элементарных частиц в кристаллической решетке.

2. Образование кристаллика новой фазы должно сопровождаться если не полным, то хотя бы частичным отрывом его от исходного вещества в силу соотношения (3) (см., например, рис. 3). Образующиеся в соседстве с кристалликами пустоты будут непреодолимым препятствием для диффузии частиц к поверхности зародыша.

3. Если сопряжение зародыша новой фазы со старой не является когерентным, а имеется четкая граница, то ее перемещение должно вызвать движение зародыша, так как  $v_b < v_a$ . Но при условии интенсивного образования зародышей свободное их перемещение исключено (это не газ и не жидкость). Кристаллики теснят друг друга и даже незначительная их достройка на межфазной границе должна привести к разрыву фаз.

По-видимому, рост кристалликов в большей мере обязан процессам слияния, спекания и рекристаллизации, которые будут тем успешнее и при тем более низких температурах, чем мельче, а, следовательно, активнее и подвижнее сами зародыши; в меньшей степени — присоединению элементарных частиц. Этим, очевидно, и объясняется возможность получения пиррофорных металлов при низкотемпературном восстановлении их из окислов<sup>30</sup>.

Изложенное хорошо согласуется с наблюдаемой на практике легкостью получения очень тонкодисперсного и пористого продукта В в ходе реакций (1) и (2).

Следует отметить, что данные исследования физических и химических свойств продуктов превращений типа (1) и (2) (например, таких, как плотность, электропроводность, механическая прочность, адсорбционная способность, химическая активность и так далее) в современной литературе очень ограничены. Подобные исследования весьма желательны, так как они могут дать дополнительную информацию о механизме процесса.

### 3. Порообразование

В механизме анализируемых превращений особое место занимает образование пор и их роль в развитии реакции. Возникновение пор во многих случаях может рассматриваться как такой же результат процесса, как и получение продукта. Поэтому величина относительной пористости (объем пор в сравнении с объемом куска карбоната, окисла или сульфида) может даже служить мерой завершенности процесса.

В ряде исследований, например<sup>30</sup>, было обнаружено, что размеры кусковых образцов в ходе диссоциации и восстановления или совсем не меняются или меняются незначительно, хотя различие объемов фаз А и В может быть очень значительным. Если поэтому пренебречь изменением размеров моно- или поликристаллических образцов в ходе превращения, то не трудно подсчитать предельную величину общей пористости ( $\pi_n$ , %), соответствующую полному переходу старой фазы в новую.

Пример:  $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2 + \text{поры}$

$$\pi_n = \left(1 - \frac{2,8 \cdot 56}{100 \cdot 3,4}\right) \cdot 100 = 54\%,$$

где 100 и 56 — молекулярные веса соответственно  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{CaO}$ , а 2,8 и 3,4 — их плотность в г/см<sup>3</sup>.

Аналогично можно подсчитать, что восстановление  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  до  $\text{FeO}$  вызовет появление в продукте относительной пористости, величина которой составит примерно 15%;  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  до  $\text{Fe}$  ~52%;  $\text{FeO}$  до  $\text{Fe}$  ~40%.

В этом случае отношение пористости  $\pi$ , соответствующей определенной стадии процесса, к предельной ее величине  $\pi_n$ , может служить показателем степени завершенности процесса А:

$$(\pi/\pi_n) \cdot 100 = A\%. \quad (18)$$

Отклонение таким образом найденной величины А от действительной обусловлено, как правило, спеканием или рекристаллизацией.

В ряде работ<sup>23, 32-34</sup> было обнаружено, что спекание слоя продуктов может вызвать даже некоторое уменьшение скорости процесса с ростом температуры, что объясняют возникновением диффузионных затруднений с уплотнением слоя. В связи с этим большой интерес вызывает исследование не только общей, но и дифференциальной пористости, а также величины истинной поверхности реагентов.

Татиевской и Чуфаровым<sup>27</sup> было найдено, что от 65 до 90% пор, образующихся в результате восстановления гематита и магнетита при температурах до 500°, составляют очень мелкие капилляры, радиус которых не превышает  $50 \cdot 10^{-7}$  см. Рост температуры до 800° приводит практически к полному исчезновению мелких пор радиусом менее  $200 \cdot 10^{-7}$  см.

В более позднем исследовании<sup>19</sup> восстановления вюститита при температурах от 600 до 870° доля пор с радиусом до  $1,3 \cdot 10^{-5}$  см менялась соответственно от 42,8 до 56,3%. При этом обнаружено, что относительная поверхность продуктов уменьшалась от 23540 до 13910 см<sup>2</sup>/см<sup>3</sup>.

Эти экспериментальные данные позволяют сделать предположение о том, что субмикropоры появляются в продуктах реакций (1) и (2) при образовании кристалликов новой фазы как следствие неравенства (3).

Возникновение пор приводит к воспроизводству контакта между исходной твердой и газообразной фазами, значительно облегчая течение реакций (1) и (2) по сравнению с обратными превращениями. В последнем продукт должен быть плотным и беспористым, так как его объем больше объема расходуемого в реакции твердого вещества. Правда, в процессах, обратных анализируемым реакциям, могут образоваться поры во внутренних слоях продукта (например, при высокотемпературном окислении металлов), но по другой причине — как следствие эффекта Киркендала<sup>35</sup>.

Таким образом, переход от окисления металлов к их восстановлению существенно меняет механизм процесса: транспорт реагентов в окислительных реакциях реализуется почти исключительно за счет массопереноса их через кристаллическую решетку продукта, а при восстановлении — путем движения по микropорам, т. е. за счет кнудсеновской диффузии.

#### 4. «Автокатализ»

Для превращений (1) и (2) характерна следующая особенность: на графиках скорость — время во многих случаях обнаруживается максимум. Такое явление называли автокатализом, так как реакция, развиваясь, как бы сама себя ускоряет. Это объясняют тем, что главным местом протекания реакций является поверхность раздела фаз А и В. Межфазная граница в ходе процесса растет, а так как реакция гетерогенна и ее скорость пропорциональна поверхности, то и скорость эта должна возрастать, достигая максимального значения.

Экспериментальным обоснованием автокаталитической теории применительно к рассматриваемым процессам являются многочисленные исследования Чуфарова, Ростовцева, а также других исследователей<sup>36–39</sup>.

Для процессов восстановления металла Чуфаров создал адсорбционно-автокаталитическую теорию, которая получила широкое признание и распространение. Она является ведущей в современной учебной литературе по теории металлургических процессов.

Адсорбционная природа процессов восстановления подробно рассмотрена во многих работах<sup>40–42</sup>.

Следует, однако, отметить, что некоторые стороны и положения адсорбционно-автокаталитической теории не безупречны. Так, в монографии Любана<sup>43</sup> сказано, что с повышением температуры роль адсорбции в процессах восстановления должна неизбежно снижаться. Но при этом следовало бы иметь в виду, что химическая адсорбция газов может иметь место при сравнительно высоких температурах. Так, кислород адсорбируется на графите даже при 1200°.

Адсорбционная сторона теории подвергнута критике в обзорной статье Манчинского и Шкодина<sup>44</sup>. Здесь показано, что в многочисленных опытах, составляющих экспериментальную основу теории, вопреки мнению ее авторов, на основании которого делались весьма важные заключения о природе и механизме исследуемых реакций, применение вакуума могло перевести процесс в диффузионный, а не кинетический режим.

Отмечается, что сторонники адсорбционной теории, критикуя необоснованные аналогии между равновесными и кинетическими характеристиками в «двухстадийной» гипотезе о механизме восстановления металлов, сами допускают аналогичную ошибку, привлекая к объяснению

различия скоростей взаимодействия металлов с водородом и окисью углерода равновесные значения величин адсорбции этих газов. Значения эти без достаточных на то оснований экстраполируются в область высоких температур. Кроме того, величину адсорбции относят не к единице объема адсорбента, а к единице его поверхности, а истинная величина поверхности твердых фаз в опытах не оценивалась. Авторы, к сожалению, не обсуждают вопроса о том, насколько адсорбция в реальных процессах отклоняется от ее равновесных значений.

Механизм «автокатализа» анализируемых процессов также требует значительных уточнений.

В настоящее время принято считать<sup>7-9</sup>, что после образования зародышей новой фазы реакции (1) и (2) локализуются на поверхности раздела  $A \rightarrow B$ , то есть в тех местах, где их течение осложнено тремя указанными выше обстоятельствами. При этом исходят из того, что процесс достройки новой фазы является более легким (с энергетической точки зрения), чем ее образование.

В данном случае, по-видимому, отчасти преуменьшаются трудности протекания реакций на поверхности раздела двух твердых фаз и в определенной мере преувеличиваются трудности образования трехмерных зародышей, которые при больших химических пересыщениях могут быть не так уж велики.

Поскольку для катализа необходима четкая поверхность раздела между твердыми фазами, то прежде всего следует поставить вопрос о том, всегда ли в рассматриваемых превращениях существует такая поверхность. Исходя из проведенного выше анализа природы «твердого раствора» можно ожидать, что между  $A$  и  $B$  может быть и непрерывный — когерентный переход. Интересно в связи с этим отметить, что одни авторы подтверждают ускоряющее действие продукта реакции<sup>45, 46</sup>, другие — отрицают<sup>47, 48, 49</sup>.

Далее, если не игнорировать соотношение (3), то как возникновение, так и рост новой фазы могут приводить к исчезновению поверхности раздела  $A \rightarrow B$  и к воспроизводству контактов  $A \rightarrow D$  и  $A \rightarrow C$ . В этом случае главным местом протекания реакции может стать поверхность раздела исходной твердой фазы с газообразной. Но тогда объяснение максимума на автокаталитических кривых ростом межфазной поверхности  $A \rightarrow B$  оказывается мало убедительным.

За исключением, например, таких процессов, как образование конденсированной фазы из насыщенного пара, кристаллика из расплава и других, механизм которых может оказаться совсем иным, чем в реакциях (1) и (2), где взаимодействуют три фазы, возникновение межфазной поверхности, приводящее к разделению реагентов, может не только ускорить, но и осложнить, замедлить превращение. Сущность последнего сводится к выходу вещества из исходного реагента  $A$ , что затрудняется с появлением продукта и границы раздела твердых фаз.

Таким образом, явление «автокатализа» можно объяснить изменением межфазной поверхности  $A \rightarrow B$  лишь в том случае, когда сохраняется хороший контакт между действующими фазами и имеется четкая поверхность раздела между ними.

В соответствии с изложенным следует обсудить и иные возможные причины появления максимума на кривых скорость — время.

1. Если в результате неравенства (3) происходит отрыв новой фазы от старой, то это может вызвать расширенное воспроизводство поверхности раздела  $A \rightarrow \text{газ}$ . Это воспроизводство имеет свои пределы. По мере расходования реагента  $A$  наступает момент, за которым течение реакции пойдет с уменьшением указанной поверхности.



При больших степенях химического пересыщения и почти сплошном покрытии фазы А зародышами В поверхность соприкосновения исходного вещества с газом очень быстро достигает максимального значения и в последующем сможет только уменьшаться, что хорошо согласуется с опытами.

2. Зародыши новой фазы образуются, главным образом, в дефектных местах поверхности кристалликов. Даже частичный отрыв кристаллика В от исходного вещества А означает воспроизводство дефектных мест, что может также ускорить процесс. Это можно представить, например, схемой, показанной на рис. 3. Здесь видно, что вместо одного активного центра  $a$  образуется острая кромка кратера  $a' - a'$ , на которой будет множество дефектных мест.

Появление нисходящей ветви автокаталитической кривой обусловлено не только сокращением реакционной поверхности и числа дефектных мест, но и ростом толщины слоя продукта, что затрудняет подвод или отвод газообразных реагентов и теплообмен.

Таким образом, успехи общей и физической химии в исследовании анализируемых в настоящем обзоре процессов дают возможность с новых позиций подойти к построению их механизма. Эти успехи позволяют также надеяться, что в ближайшие годы будет проделана существенная корректировка теории зарождения и роста новой фазы в топахимических превращениях рассмотренного типа.

Наиболее интересными, на наш взгляд, особенностями механизма и кинетики рассмотренных реакций надо считать следующие.

1. Процессы (1) и (2) являются сложными гетерогенными взаимодействиями, включающими в себя по меньшей мере шесть стадий: а) собственно химическую реакцию; б) перестройку кристаллической решетки исходной фазы А в новую В; в) перенос газообразных реагентов и продуктов между реакционной поверхностью и ядром газового потока; г) диффузию газов в порах исходной кристаллической фазы; д) диффузию газов в порах (капиллярах) твердых продуктов реакции; е) диффузию частиц (атомов, ионов, молекул) в кристаллических решетках твердых фаз.

Какая из этих стадий будет лимитирующей — зависит от конкретных условий ведения процесса.

2. Образование твердого продукта В приводит к пространственному разделению реагентов и к затруднениям в протекании процесса.

3. Различие (3) объемов возникающей и исчезающей в ходе взаимодействия твердых фаз приводит к развитию пористости, к пространственному сближению реагентов и даже возобновлению их контакта, что, в свою очередь, облегчает течение реакции в отличие, например, от обратных превращений.

4. Взаимодействие этих двух тенденций (указанных в п. 2 и 3) вызывает своеобразные особенности кинетики анализируемых процессов, вызывая в одних случаях их ускорение, а в других — замедление.

На величину скорости реакции при данных температуре и степени химического пересыщения могут влиять: а) топография поверхности твердых фаз, воспроизводство дефектных мест; б) разупорядочение кристаллических решеток и образование переходных структур в ходе превращения; в) образование электрических полей и возможность их проникновения в связи с развитием пористости в глубину кристалла твердой фазы; г) спекание (рекристаллизация) продуктов реакции и затруднение (или облегчение) капиллярной диффузии газообразных реагентов, а также подвода или отвода необходимого для течения реакции тепла.

5. Многочисленные экспериментальные данные показывают, что твердый продукт реакций рассмотренного типа получается, как правило, тонкодисперсным, с сильно развитой поверхностью, и следовательно, большой химической активностью. Получение крупнокристаллического и монокристаллического продукта чрезвычайно затруднено в силу действия неравенства (3). Рост кристаллов, по-видимому, в большей мере вызван их спеканием, в меньшей мере — присоединением элементарных частиц.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд. АН СССР, 1945.
2. Я. И. Френкель. Введение в теорию металлов, Изд. физ.-мат. лит., 1958, стр. 312.
3. И. Н. Странский, Р. Каишев, Усп. физ. наук, **21**, 408 (1939).
4. С. З. Рогинский, ЖФХ, **13**, 1040 (1939).
5. В. И. Данилов, Проблемы металловедения и физики металлов, Сб. 1, Металлургиздат, 1949, стр. 7.
6. А. А. Жуховицкий, Л. А. Шварцман, Физическая химия, Металлургиздат, 1963, стр. 475.
7. С. Т. Ростовцев, Теория металлургических процессов, Металлургиздат, 1956, стр. 145—167.
8. О. А. Есин, П. В. Гельд, Физическая химия пирометаллургических процессов, ч. 1, Металлургиздат, 1962, стр. 375—382.
9. Н. Л. Гольдштейн, Краткий курс теории металлургических процессов, Металлургиздат, 1961, стр. 121.
10. П. Джейкобс, Ф. Томпкинс, Сб. Химия твердого состояния, под ред. В. Гарнера, ИЛ, 1961, стр. 245.
11. R. Naul, L. Stein, Trans. Faraday Soc., **51**, 1280 (1955).
12. К. Хауффе, Реакции в твердых телах и на их поверхности, т. II, ИЛ, 1963, стр. 11.
13. Я. И. Ольшанский, Экспериментальная техника и методы исследований при высоких температурах. Труды совещ. по эксперим. технике и методам высокотемп. исслед., Изд. АН СССР, 1959, стр. 402.
14. С. Т. Ростовцев, См. <sup>7</sup>, стр. 427.
15. О. А. Есин, П. В. Гельд, См. <sup>8</sup>, стр. 607—612.
16. В. И. Архаров, В. Н. Богословский, М. Г. Журавлева, Г. И. Чуфаров, ЖФХ, **29**, 272 (1955).
17. В. П. Барзаковский, А. Д. Волков, Ж. ВХО им. Д. И. Менделеева, **8**, 2, 128 (1963).
18. Е. С. Воронцов, Изв. ВУЗов, Черная металлургия, 1964, № 2, стр. 13.
19. L. von Bogdandy, H. P. Schulz, B. Würzner, I. N. Stranski, Arch. Eisenhüttenwesen, **34**, 401—409 (1963).
20. Н. К. Kohl, M.-J. Engell, Там же, **34**, 411 (1963).
21. П. В. Гельд, А. И. Пашилов, С. К. Чучмарев, ДАН, **91**, 1115 (1953).
22. К. Хауффе, См. <sup>12</sup>, т. I, 1962, стр. 129—160.
23. Е. С. Воронцов, А. В. Ермаков, Изв. АН СССР, Металлургия и горное дело, **1963**, № 5, стр. 23.
24. С. Т. Ростовцев, Л. Н. Руденко, В. Х. Симонов, Научные доклады высших учебных заведений, Металлургия, 1959, № 2, стр. 5.
25. С. Т. Ростовцев, Л. Н. Руденко, Физико-химические основы производства стали. Труды IV конференции по физ.-хим. основам производства стали, Изд. АН СССР, 1960, стр. 5.
26. С. Т. Ростовцев, См. <sup>14</sup>, стр. 419.
27. Е. П. Татиевская, Г. И. Чуфаров, Металлург, **1940**, № 7, стр. 3.
28. Н. Д. Томашов, Теория коррозии и защиты металлов, Изд. АН СССР, 1959, стр. 14.
29. В. И. Лайнер, Н. Т. Кудрявцев, Основы гальваностегии, Металлургиздат, 1953, стр. 31.
30. И. О. Эдстрем, Проблемы современной металлургии, ИЛ, 1954, № 4, стр. 3.
31. О. А. Есин, П. В. Гельд, См. <sup>8</sup>, стр. 413.
32. Г. И. Чуфаров, А. П. Лохвицкая, ЖФХ, **5**, 1103 (1934).
33. M. C. Udy, C. H. Loring, Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng., **154**, 162 (1943).
34. I. Moreau, I. Bardolle, I. Benard, Rev. metallurge, **48**, 486 (1951).
35. К. Хауффе, См. <sup>12</sup>, стр. 249.
36. С. З. Рогинский, Т. Ф. Целлинская, ЖФХ, **18**, 477 (1944).
37. Е. П. Татиевская, Г. И. Чуфаров, Изв. АН СССР, Отд. техн. наук, **1946**, стр. 899.

38. Е. П. Татиевская, Г. И. Чуфаров, В. К. Антонов, ЖФХ, 24, 385 (1950).
39. С. Т. Ростовцев, М. Р. Мойсик, Сталь, 1953, стр. 679.
40. Г. И. Чуфаров, Б. Д. Авербах, Е. П. Татиевская, В. К. Антонов, ЖФХ, 26, 31 (1952).
41. Г. И. Чуфаров, Б. Д. Авербах, Е. П. Татиевская, В. К. Антонов, ЖФХ, 26, 834 (1952).
42. Г. И. Чуфаров, Б. Д. Авербах, Е. П. Татиевская, В. К. Антонов, ЖФХ, 28, 490 (1954).
43. А. П. Любан, Анализ явлений доменного процесса, Metallurgizdat, 1962, стр. 123.
44. В. Г. Манчинский, К. К. Шкодин, Доменный процесс по новейшим исследованиям, Metallurgizdat, 1963, стр. 152.
45. Б. В. Ерофеев, И. И. Смирнова, ЖФХ, 25, 1098 (1951); 29, 135 (1955).
46. П. И. Белькевич, ЖФХ, 30, 706 (1956).
47. М. М. Павлюченко, ЖФХ, 30, 1169 (1956).
48. М. М. Павлюченко, Э. Гуревич, ЖОХ, 21, 467 (1951).
49. О. Кадлец, М. М. Дубинин, Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 1031.

Челябинск  
Политехнический  
институт

---