

УДК 541.053;666.31

Феноменологическая модель механохимической активации в технологии катализаторов и катализе

Р. А. БУЯНОВ, В. В. МОЛЧАНОВ

*Институт катализа имени Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН,
проспект Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090 (Россия)*

(Поступила 30.03.2001)

Аннотация

Предложена феноменологическая модель механохимической активации (МХА) на основе представлений о растворе дефектов различного вида в кристаллической решетке, концентрация которых и равновесие между ними зависят от энергонапряженности, т.е. уровня диссипации. На процесс диспергации, размножения дефектов во время МХА, условия конденсации точечных и рассеянных дефектов в линейные и планарные дефектные образования распространены представления Гиббса-Фольмера о критических размерах и условиях роста кристаллического зародыша. Рассмотрена роль диссипативных структур, возникающих при МХА разной интенсивности.

ВВЕДЕНИЕ

Использование механохимической активации (МХА) в технологии катализаторов и в процессе катализа – перспективное направление в научных исследованиях и в прикладных разработках. В ряде случаев МХА позволяет создать безрастворную, энергосберегающую и экологически безопасную технологию приготовления широкого ассортимента неорганических материалов, в том числе катализаторов. Кроме того, есть основания ожидать существенного влияния МХА на саму каталитическую активность, а в некоторых случаях и на селективность катализаторов за счет повышения их дефектности и избыточной энергии после МХА и в самом процессе МХА, совмещенном с целевым каталитическим процессом. Управление реакционной способностью твердых кристаллических веществ – самостоятельная фундаментальная проблема, сформировавшаяся лишь к середине XX столетия. Несмотря на то что в рамках этой проблемы опубликовано большое число работ, она находится лишь в начальной стадии изучения.

При исследовании этой области необходимо учитывать следующее.

1. В ряде случаев строение и свойства индивидуальных кристаллических веществ, подвергшихся МХА и не претерпевающих химических превращений, настолько изменяются, что их можно рассматривать как новые вещества, имеющие состав исходных веществ.

2. Свойства исходного кристаллического вещества в самом процессе МХА в корне отличаются от его свойств после прекращения МХА. Это особое состояние.

3. МХА смесей взаимодействующих кристаллических веществ повышает их реакционную способность. Термодинамика и кинетика, закономерности и механизмы МХА твердофазных реакций – самостоятельная и весьма сложная область науки.

4. МХА катализаторов в самом каталитическом процессе существенно влияет на его скорость, селективность и другие характеристики. Для изучения этого влияния требуется специальное рассмотрение термодинамики, кинетики и механизмов таких процессов.

Таким образом, в свете вышеизложенного можно выделить по крайней мере два крупных раздела исследований:

- 1) закономерности и механизмы, термодинамика и кинетика МХА твердых кристаллических фаз в приготовлении катализаторов;
- 2) природа и механизмы влияния МХА катализаторов на их каталитические свойства.

В данной статье мы рассмотрим лишь первый раздел, а в последующих публикациях предполагается рассмотреть и второй.

МЕХАНОХИМИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ ТВЕРДЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ В ПРИГОТОВЛЕНИИ КАТАЛИЗАТОРОВ

1. Однокомпонентные кристаллические системы, не претерпевающие химических превращений

Данное рассмотрение позволяет проследить общую картину и динамику структурных и энергетических изменений и высказать некоторые соображения относительно их термодинамики и кинетики. Будем придерживаться известного подхода [1], согласно которому неоднородную дефектную структуру (систему) можно рассматривать как совокупность некоторого числа однородных подсистем, выбранных так, чтобы энергию, связанную с дефектами, можно было рассматривать как энергию, обусловленную наличием поверхностей, разделяющих подсистемы. Неоднородную макросистему, представленную как совокупность однородных подсистем, назвали дисперсной, если поверхностная энергия отдельной подсистемы сравнима с ее объемной энергией или больше нее. В этом случае отдельную подсистему назвали дисперсной частицей.

Рассмотрим процесс МХА как дробление твердого тела до размеров отдельных дисперсных частиц. В этом случае по определению можно ожидать, что свободная энергия однородной системы в зависимости от размера дисперсных частиц будет изменяться согласно теории Гиббса-Фольмера. На рис. 1 такой процесс диспергации можно представить продвижением по кривой $DF - l$ в направлении уменьшения l . Теория Гиббса-Фольмера описывает процесс кристаллизации из растворов. По нашему мнению, она может быть с определенными допущениями приме-

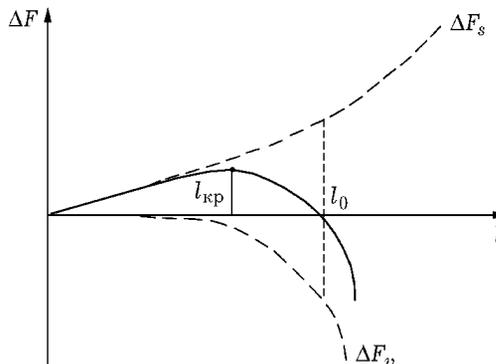


Рис. 1. Зависимость DF_s , DF_v и полной свободной энергии DF кристаллической частицы от ее размера l .

нена для описания МХА твердых кристаллических систем.

Поясним рис. 1. При образовании новой фазы в растворе общее изменение свободной энергии DF системы (частицы) определяется появлением новой фазы с DF_v и образованием поверхности раздела фаз с DF_s : $DF = DF_s - DF_v$ (без учета энергии внутренних напряжений). DF_s всегда положительно и зависит от размера l частиц, т.е. удельной поверхности: $DF_s = jl^2G$. Здесь j — коэффициент формы, G — удельная поверхностная энергия. DF_v связано с появлением новой фазы и имеет отрицательное значение: $DF_v = (m_2 - m_1)Dn$, где Dn — количество вещества, моль; m_1 и m_2 — химические потенциалы исходной и новой фаз. Таким образом, DF зависит от соотношения DF_s и F_v , определяется размерами частиц и проходит через максимум $l_{кр}$.

В классической теории растворов процесс идет самопроизвольно, если $DF < 0$, т.е. без затраты энергии со стороны. При $l = l_0$ $DF_v = DF_s$. По предложенному выше определению дисперсная частица должна иметь размер $l \notin l_0$. При этом в области от $l = 0$ до $l = l_{кр}$ частицы неустойчивы и будут растворяться, а в области между $l_{кр}$ и l_0 будут расти. Однако эти рассуждения в рамках теории Гиббса-Фольмера относятся к кристаллизации в растворах. В случае МХА картина должна существенно измениться. Прежде всего отметим, что в классической модели Гиббса-Фольмера система твердое кристаллическое тело (ТКТ) — раствор динамична, не заторможена кинетическими и иными факторами, поэтому в любой момент в ней устанавливается равновесие. Поведение же твердого кристаллического те-

ла во время механической активации и тем более после ее прекращения коренным образом отличается от вышеописанной модели.

Тем не менее, по нашему мнению, с определенными допущениями и оговорками можно провести некоторую аналогию между процессами, происходящими в системе раствор – ТКТ по Гиббсу–Фольмеру, и процессом МХА кристаллического вещества. При этом систему ТКТ в процессе МХА представим себе как раствор дефектов в частицах ТКТ. Если обратиться к вышеупомянутому определению дисперсной частицы ($l \in l_0$), то вязкотекучее вещество можно представить себе как массу лабильных, подвижных относительно друг друга дисперсных частиц, размер которых (l) будет тем меньше, чем выше концентрация дефектов. Такой взгляд вполне согласуется с представлениями о существовании предельных значений напряжения G_n и размера l_n в частицах ТКТ в процессе МХА [2], которые определяют их поведение и свойства. При $l > l_n$ происходит лишь хрупкое разрушение ТКТ. Пластическая деформация начинается при $G = G_n$ и $l \in l_n$, где $l_n \gg l_0$.

Здесь возникает важный вопрос о соотношении состояний твердого тела в процессе МХА и после прекращения ее воздействия. В открытой диссипативной структуре, находящейся под воздействием установившегося потока энергии, при отклонении от равновесия возникают стационарные упорядоченные состояния. Их устойчивость обеспечивается благодаря диссипации [3, 4, с. 237–242]. Это новое состояние вещества формируется потоком свободной энергии и возникает из флуктуаций в ТКТ, наводимых в процессе МХА. Иными словами, отклонение системы от термодинамического равновесия в процессе МХА характеризуется изменением свободной энергии по сравнению с ее равновесным значением. Каждому уровню диссипации соответствует своя стационарная неравновесная устойчивая структура, аккумулировавшая определенное количество энергии [3, 5, 6]. Эта запасенная в дефектах энергия определяет специфические свойства системы на данном уровне. Возникновение из хаоса таких устойчивых структур является предметом изучения синергетики. Меняя интенсивность МХА, можно управлять эволюцией диссипативной структуры ТКТ и

ее свойствами. Установлено [5], что при возрастании потока энергии извне, т.е. увеличении диссипации выше определенного критического уровня, система становится турбулентной. Тогда исчезают условия существования неравновесной устойчивой структуры и возникает хаотическое состояние. В нашем случае логично предположить, что такое состояние возникает при $l \in l_{кр}$.

Повышение энергосодержания (DF) в сопоставляемых системах приведет, как нам кажется, к аналогичным последствиям. Так, повышение температуры раствора над твердым кристаллическим веществом приводит к увеличению концентрации растворенного вещества в соответствии с повышением уровня концентрации насыщенного раствора. В нашем случае увеличение энергонагрузки при МХА должно повысить предел насыщения твердого тела рассеянными дефектами и привести к увеличению поверхностной энергии на единицу массы, т.е. к уменьшению размера дисперсной частицы.

Однако если в данном случае можно увидеть аналогию в результатах повышения температуры раствора и нагрузки при МХА, то это вовсе не означает существования такой корреляции во всех других случаях. На невозможность свести процессы МХА к тепловым указывается и в литературе [6, с. 259]. Воздействие МХА имеет ряд специфических особенностей, прежде всего в формировании метастабильных состояний.

При понижении энергетического уровня системы (понижение температуры или снижение диссипации, т.е. интенсивности МХА вплоть до ее прекращения) возникают пересыщенные растворы и растворенная фаза выпадает в осадок. В случае МХА в "осадок" будут выпадать рассеянные дефекты с образованием более упорядоченных дефектных структур типа линейных и винтовых дислокаций, их сеток, планарных дефектов. Согласно представлениям о размерах дисперсных частиц, такой процесс будет сопровождаться их слиянием в более крупные образования с общим уменьшением удельной поверхностной энергии, вплоть до состояния той "замороженной" неравновесной структуры, которая образуется после МХА. Движущей силой как роста кристаллов, так и образования протяжен-

ных дефектов является снижение избыточной энергии.

Принятая модель дисперсной частицы и всего вышеописанного процесса под воздействием МХА носит пока феноменологический характер. Несмотря на ее условность, она позволяет подойти к проблеме термодинамического описания системы и более наглядно представить себе ее поведение.

Рассмотрим ряд вопросов, касающихся предложенной феноменологической модели процесса МХА.

1.1. Природа дефектов твердого кристаллического тела и пределы концентрации их насыщенных растворов в процессе МХА

Рассматривая природу дефектов в ТКТ в процессе его механохимической активации, следует исходить из того, что в каждый данный момент в такой системе протекают одновременно два противоположно направленных процесса, между которыми устанавливается некое равновесие. В результате непрерывного подвода энергии МХА в твердом теле возникают упругие напряжения, деформации с образованием планарных, линейных и точечных дефектов, разорванных химических связей, колебательных и электронных возбужденных состояний. Глубина разупорядочения в исходной структуре ТКТ в процессе МХА зависит от уровня диссипации, т.е. от энергетической "накачки". Повышение этого уровня способствует максимальному рассеянию подводимой энергии по различным степеням свободы: точечным дефектам, возбужденным колебательным и электронным уровням и т.п. с одновременным уменьшением плотности планарных и линейных дефектов. Такая динамическая система отличается неустойчивостью и структурной подвижностью, вплоть до подвижности отдельных атомов, т.е. частичного разрушения ТКТ на атомном уровне. Остается открытым вопрос, как оценить степень "гомогенизации" рассеянных дефектов.

В таком состоянии система обладает повышенной реакционной способностью, в том числе и наиболее высокой каталитической активностью. Естественно, что в такой системе одновременно протекают процессы релаксации по всем известным каналам, скорость

которых зависит от структурной подвижности, продолжительности жизни и термической устойчивости дефектов на макро- и микроуровнях. В общем случае, благодаря конкуренции противоположно направленных процессов на каждом установившемся уровне диссипации в такой неравновесной системе достигается стационарное состояние порядка, т.е. динамическое равновесие. При этом следует иметь в виду, что сосредоточение избыточной энергии в виде линейных и планарных дефектов термодинамически более выгодно, чем ее равномерное распределение по всем межатомным связям и степеням свободы. Это обусловлено вкладом конфигурационной энтропии в свободную энергию кристалла [7] и в значительной мере объясняет поведение ТКТ в процессе МХА и наши представления о конденсации точечных дефектов при понижении нагрузки при МХА.

Автор [7] рассматривает вакансионный механизм повышения коэффициента диффузии отдельных частей ТКТ во время воздействия МХА, когда он растет прямо пропорционально концентрации вакансий. Во многих материалах при комнатной температуре концентрация вакансий пренебрежимо мала, но в результате МХА ее можно приблизить к концентрации, которая достигается при плавлении [8, 9], когда один вакантный узел приходится на 10^3 - 10^4 атомов в узлах решетки. В этом случае, по мнению авторов, коэффициент диффузии увеличивается на много порядков. Такое явление названо "холодным плавлением" [10]. В состоянии "холодного плавления" ТКТ может быть достигнуто перемещение твердых компонентов на атомном уровне [7]. Однако здесь логично ожидать, что, как и в случае растворов, при МХА существует предел насыщения, выше которого концентрацию дефектов поднять не удастся. Вопрос о таком пределе с точки зрения термодинамики не рассмотрен. Изложенное выше позволяет еще раз высказать наше предположение о том, что ТКТ в процессе МХА переходит в состояние, которое можно описать с использованием модели насыщенного раствора. В такой системе роль температуры играет энергия, подводимая в процессе МХА.

В литературе высказывается мнение, что дислокации размножаются во время МХА.

Этот процесс связан с их миграцией в объеме вещества и встраиванием атомов в линии дислокаций. Сама миграция атомов и дислокаций является результатом преодоления сил внутреннего трения. В нашей модели дислокации следует рассматривать, как последствия выпадения в "осадок" из пересыщенных растворов точечных и других рассеянных дефектов и их конденсации в кластеры типа дислокаций.

Существует мнение о том, что движение и взаимодействие дислокаций в конечном итоге определяет всю дефектную структуру ТКТ, подвергнувшегося МХА [2]. Такой взгляд в принципе верен именно для конечного итога, т.е. для состояния после прекращения МХА, когда конденсация рассеянных дефектов уже завершена, однако в самом процессе МХА при условии $l \ll l_0$ общая концентрация дислокаций будет определяться динамическим равновесием дефектов всех видов, в том числе точечных. Соответственно и свойства системы будут различными для каждого уровня диссипации.

К сожалению, в настоящее время прямых экспериментальных доказательств ни того, ни другого утверждения нет, так как известные физические методы исследования не могут быть использованы в самом процессе МХА. Они фиксируют лишь состояние ТКТ после прекращения МХА, поэтому в данном случае мы довольствуемся феноменологической моделью. Вакансионный механизм, рассматривающий ТКТ в состоянии "холодного плавления", говорит в пользу нашей модели раствора рассеянных дефектов в ТКТ.

1.2. Особенности релаксационных процессов заторможенного выпадения в "осадок" рассеянных дефектов и их конденсации в более организованные формы

Эти вопросы изучены крайне слабо из-за отсутствия соответствующих методик. Однако, опираясь на общие соображения, некоторую научную информацию и логику термодинамики, их можно рассмотреть хотя бы в некотором приближении.

О самих процессах релаксации написано немало. Но вся известная информация формировалась с других позиций. Обычно счи-

тается, что в самом процессе МХА возникают линейные и планарные дефекты с разорванными химическими связями и короткоживущими центрами (КЖЦ). По данным [11-13], при раскалывании кристаллов выход молекул на 1 м^2 образовавшейся поверхности изменяется от 10^{15} - 10^{17} в щелочно-галлоидных кристаллах до 10^{18} - 10^{19} в карбонатах щелочноземельных металлов. При этом перегруппировка химических связей и все процессы химической релаксации происходят за 10^{-4} - 10^{-7} с. Кроме того, как мы уже рассматривали, образуется широкий набор рассеянных микродефектов.

В самой общей форме такие рассуждения приемлемы лишь в той мере, в какой это соответствует динамическому равновесию между всеми видами дефектов в конкретных условиях МХА. Такое динамическое равновесие между всеми видами дефектов зависит от интенсивности МХА, подведенной избыточной энергии DF и пока что может быть оценено лишь чисто теоретически. Однако тенденции этого равновесия очевидны. Чем большим значением DF будет характеризоваться система, тем более фрагментарными, рассеянными будут дефекты. Логично высказать предположение, что при достаточно интенсивной МХА могут быть достигнуты размеры частиц, соответствующие дисперсному по определению ($\ll l_0$). В этом случае и должно достигаться то особое состояние ТКТ, которое названо пластичным или вязкотекучим. По принятой терминологии вещество в таком состоянии приобретает свойства квазиджидкости, в которой ускоренный массоперенос обеспечивается пластическим течением и диффузией дефектов за счет градиента напряжений [6]. Здесь понятие "кристаллическое" можно рассматривать лишь условно. Такая система должна содержать в себе избыточную энергию, сопоставимую с энергией, необходимой для разогрева до температуры Тамма. Она крайне неустойчива и склонна к спонтанной кристаллизации.

Возникают вопросы, возможна ли диспергация или разрушение ТКТ до размеров $l_{кр}$, и что произошло бы, если бы было возможно войти в область $l < l_{кр}$. С уверенностью можно сказать, что такое состояние методом МХА недостижимо, так как оно соответствует

тенденции к распаду ТКТ на атомы или к слиянию частиц с размерами $l < l_{кр}$ с частицами, у которых $l > l_{кр}$. Такой естественный взгляд дает нам ориентацию для дальнейших рассуждений.

Итак, при постепенном снижении нагрузки при МХА динамическое равновесие будет смещаться в сторону слияния дисперсных частиц в более крупные и образования более организованных дефектов – линейных и планарных с построением в конечном счете дефектной “замороженной” кристаллической структуры. В области $l > l_0$ смещение равновесия, по существу, является процессом выпадения в “осадок” из пересыщенного раствора точечных и кластерных дефектов и их конденсации в линейные и планарные дефекты. Можно высказать предположение, что если бы можно было пренебречь внутренним трением, препятствующим свободному перемещению всех видов дефектов, то равновесие, например между точечными и линейными дефектами, определялось бы известным термодинамическим уравнением $DF = -RT \ln K$.

Однако такое динамическое равновесие имеет свои специфические особенности. Они возникают из-за того, что в отличие от материальных частиц в растворах веществ дефекты ТКТ могут возникать и бесследно исчезать как эфемерные образования в процессах релаксации. Так, точечные дефекты могут исчезать в процессе аннигиляции. Существует мнение, что при определенных условиях возможен и процесс аннигиляции дислокаций с антипараллельными векторами Бюргерса. При этом восстанавливается совершенная структура с выделением соответствующей энергии релаксации, вследствие чего возникает как бы параллельный маршрут изъятия дефектов разного типа из процесса динамического равновесия между ними. На все эти процессы накладывається влияние точечных перегревов ТКТ в процессе МХА. Таким образом, комплексное описание состояния ТКТ в процессе МХА на каком-то уровне диссипации оказывается чрезвычайно сложной задачей.

Известная [14, 15] обобщенная схема в виде кривой зависимости скорости релаксации дефектов и изменения суммарных свойств ТКТ от времени релаксации с момента пре-

кращения МХА до асимптотического приближения системы к стационарному состоянию отражает наличие короткоживущих и долгоживущих дефектов. Она иллюстрирует положение о том, что свойства ТКТ в процессе МХА на разных уровнях диссипации существенно отличаются, как и от свойств после прекращения МХА. Эта схема вполне соответствует и предлагаемой нами феноменологической модели процесса МХА и процесса релаксации.

Согласно классификации П. Брукса [16], мы наблюдаем следующие дефекты кристаллической решетки:

- точечные или атомные (дефекты Шоттки, дефекты Френкеля, растворы замещения, растворы внедрения);
- линейные (в основном дислокации);
- поверхностные, планарные (границы зерен, свободные поверхности).

В нашем случае, после прекращения воздействия МХА – это те дефекты, которые зафиксируются в структуре ТКТ после выпадения в “осадок” рассеянных дефектов и их конденсации в линейные и планарные образования в процессе релаксации.

Вопрос состоит в том, до какой степени со временем преобразуется ТКТ, находившееся под воздействием МХА, после того, как она прекращена. Именно это определяет различие в свойствах ТКТ до и после МХА. В обоих случаях подвижность структурных элементов и отклонения от идеального строения ТКТ в процессе МХА в той или иной степени связаны с одним из четырех известных видов связей между частицами в кристаллах: металлической, ионной, ковалентной, межмолекулярной. Они же определяют прочность ТКТ, возможность достижения размеров дисперсных частиц (l_0) и пластичного состояния. Таким образом, возможность достижения состояний с различным насыщением дефектами зависит не только от интенсивности МХА, но и от типа связей между частицами. При снижении нагрузки в процессе МХА большую роль играют скорости “замораживания” системы.

Как отмечалось, искажения в ТКТ приводят к значительным изменениям его важнейших физико-химических свойств. К столь же существенным изменениям могут приводить незначительные примеси инородных ионов.

Так, высказывается мнение [17], что для этого достаточно всего 0.14 % иона примеси. Это значит, что существует возможность целенаправленно выбирать такие технологические условия, которые позволят получать ТКТ с особыми термодинамическими, структурными и физическими свойствами.

2. Взаимодействующие системы

Существенно более сложная задача – исследование процессов, протекающих во время МХА взаимодействующих или химически изменяющихся твердых веществ, и их возможных лабильных состояний. Это связано с огромным разнообразием твердофазных реакций, их специфическими особенностями и многосложными зависимостями от многих факторов. По существу, каждый отдельный случай твердофазных реакций и синтезов – это самостоятельный предмет для изучения [18–21]. И здесь мы выразим лишь надежду, что развиваемые феноменологические представления о процессах МХА взаимодействующих твердых кристаллических веществ будут способствовать появлению дальнейших работ по данной проблеме.

Одной из определяющих особенностей протекания твердофазных реакций, в том числе и в процессе МХА, является то, что в отличие от газо- и жидкофазных реакций основное значение здесь приобретают свойства не только отдельных молекул, но и их коллектива, образующего кристаллы. Вследствие этого возникают области контактов, в которых реализуются различные виды взаимодействий на молекулярном и кластерном уровне перемешивания и взаимной диффузии компонентов при их пластической деформации [18, 4, с. 32–52]. Таким образом, интенсивность взаимодействия разнородных твердых веществ в процессе МХА определяется двумя факторами: процессом массопереноса и собственно их реакционной способностью. В большинстве случаев лимитирующей стадией является массоперенос, т.е. интенсивность перемешивания масс. И здесь предлагаемая феноменологическая модель МХА может сыграть положительную роль в понимании некоторых особенностей этой стадии, так как она учитывает зависимость состояния системы от интенсивнос-

ти МХА, т.е. от состояния динамического равновесия между всеми видами известных дефектов, а не только от дислокаций. Отметим, что подвижность дислокаций во время МХА зависит от торможения за счет точечных дефектов, взаимодействия с кристаллической решеткой и между собой. На миграцию дислокаций затрачивается преобладающая часть поглощаемой энергии МХА.

Наиболее простым примером взаимодействующих двухкомпонентных и более систем является смесь разных металлов. Из бинарных металлических систем методом МХА сегодня могут быть синтезированы все основные группы интерметаллических соединений и твердых растворов [22, 23]. При этом МХА в сочетании с закалкой позволяет получать пересыщенные твердые растворы из смеси не только с отрицательным значением свободной энергии, но и с положительным значением, т.е. в случае, когда в равновесных условиях смесь не образует твердых растворов. Такой метод получения неравновесных твердых растворов известен как метод механического сплавления. Наиболее легко он осуществляется при достижении размеров дисперсных частиц в несколько нанометров [22]. В этом случае резко увеличиваются процессы диффузии. По-видимому, это можно объяснить тем, что при размерах $l < l_0$ дисперсные частицы становятся менее устойчивыми, понижается температура их плавления, возрастает подвижность фрагментов системы и ее дефектов. Иными словами, возникает вязкотекучее состояние.

Для случая МХА металлов сообщается [7], что их поверхностная активность связана с энергией смешения различных атомов:

$$j = 1/2 (j_{AA} + j_{BB}) - j_{AB}$$

где j_{AA} , j_{BB} , j_{AB} – энергии взаимодействия между атомами А и В. Указывается, что энергия смешения близка к изменению термодинамического потенциала системы.

В общей форме реакционная способность взаимодействующих твердых веществ в процессе МХА определяется увеличенным запасом их свободной энергии на данном уровне диссипации за счет как энтальпийного, так и энтропийного члена [24]. Направление реак-

ции и степень превращения будут определяться уравнением [4]

$$SF_{\text{продукта}} - SF_{\text{реагентов}} = DF_{\text{реакции}} < 0$$

Поэтому, когда отмечается, что в процессе МХА совмещаются два, казалось бы, несовместимых процесса – распад исходных кристаллических структур и упорядочение структуры продукта, то в свете рассмотренного материала это представляется естественным. Действительно, в процессе МХА идет разрушение структур исходных веществ с повышением реакционной способности их фрагментов на данном уровне диссипации. Затем в процессе прекращения МХА в этом “бульоне” формируются новые структуры термодинамически более устойчивых продуктов. Вопрос состоит лишь в том, в какой мере этот процесс пойдет до момента его полного торжества.

Изменение свободной энергии приводит к изменению константы равновесия (K): $DF = -RT \ln K$, т.е. к отклонению от равновесия, ожидаемому для данной температуры [24].

Для описания фазовых состояний смеси взаимодействующих твердых и жидких компонентов обычно применяют диаграммы состояний гетерогенных равновесных систем и фазовые диаграммы термодинамически нестабильных и неравновесных систем. Рассматриваются диаграммы состав – температура, состав – реакционная среда, в общем виде P – T – X (среда). Большое внимание уделяется термодинамике фазовых равновесий, выявлению химического и фазового состава при заданных параметрах (P , T , X). Анализ таких диаграмм раскрывает особенности химических и других превращений в зависимости от параметров, определяющих образование тех или иных фаз.

Однако в нашем случае, несмотря на то что цели схожи – получение конечного продукта и возможность его охарактеризовать, методы достижения такой цели в корне отличаются от традиционных. Поэтому возникает проблема, как определить соотношение реального нестабильного состояния системы после МХА с известными фазовыми диаграммами гетерогенных систем. Именно этот пример ярко иллюстрирует несводимость воздействия МХА к температурному воздействию.

Различия здесь могут быть весьма значительными. Они определяются тем, что по Гиббсу равновесие в системе устанавливается при максимальной энтропии и минимальной свободной энергии. Между тем система из двух взаимодействующих фаз и более, подвергшихся МХА, всегда далека от равновесия. Фазовые диаграммы здесь будут существенно различаться в зависимости от условий МХА, среды, условий снижения нагрузки при МХА, т.е. “закалки” продукта, и ряда других факторов.

От того, что воздействие МХА на вещество не нормализовано [25], возникает неопределенность в совокупности интенсивных параметров, от которых зависит взаимодействие между разными ТКТ. Это не позволяет получать однозначные кинетические зависимости и строить фазовые диаграммы. Кроме того, само время пребывания ТКТ в аппаратах для МХА не является истинным временем активации частиц ТКТ [25]. В связи с такой неопределенностью информация в этой области пока крайне ограничена. Что же касается концентрации и “ассортимента” дефектов в гетерогенных системах, подвергшихся МХА, то для таких систем диаграммы состояния вообще вряд ли будут продуктивны и воспроизводимы. Попытки сравнения равновесных диаграмм состояния некоторых бинарных металлических систем с состоянием этих систем после синтеза с использованием МХА известны. Они показали, что равновесные диаграммы состояния для случая МХА могут служить лишь как самая грубая ориентировка.

Тем не менее классические диаграммы состояния указывают на термодинамическую направленность процесса, который будет реализовываться в той или иной степени и при МХА. Так, в тех случаях, когда в соответствии с традиционными диаграммами состояний гетерогенные смеси могут образовывать твердые растворы, можно ожидать, что и с применением МХА сохранится такая же тенденция к их образованию. И она проявится тем полнее, чем интенсивнее будет процесс МХА. Так, процесс образования твердого раствора пройдет более полно в случае образования псевдорасплава, когда интенсивное механическое перемешивание способно довести подвижность молекул хотя бы одного из реаген-

тов до уровня подвижности расплава или аморфизации. По-видимому, такое состояние возникает при достижении размеров частиц $l < l_0$. В случае перехода в вязкотекучее состояние одного из компонентов его взаимодействие с более твердым компонентом можно оценить по величине работы адгезии, т.е. той энергии, которую необходимо затратить для разделения фаз.

Как уже отмечалось, после прекращения МХА процесс релаксации по всем каналам постепенно затухает по мере асимптотического приближения к исходному "равновесному" состоянию ТКТ. В таком случае в системе сохраняется нерелаксированная, "замороженная" структура с неравновесными концентрациями продуктов и дефектов [15]. Такая неравновесная система ТКТ может сохранить столь значительные и невоспроизводимые неравновесные структурные и химические особенности, что вышеупомянутая тенденция будет проявляться весьма слабо. Тогда конечное состояние продукта будет зависеть от скорости и других условий его "закалки" в период снижения нагрузки при МХА. Можно высказать мнение, что сверхбыстрая "закалка" низкими температурами в ряде случаев позволит получить продукт, пересыщенный рассеянными (точечными и кластерными) дефектами со специфическими свойствами, близкими к аморфному состоянию.

Предложенная феноменологическая модель описывает процессы МХА лишь в самых общих чертах. Разнообразие свойств ТКТ огромно. Это приводит к необходимости индивидуального рассмотрения тех или иных групп ТКТ, обладающих общими специфическими свойствами, например металлов.

Мы не претендуем на безупречность рассматриваемой модели, она дискуссионна. Однако нам кажется, что, опираясь на всю совокупность уже известных подходов и представлений в области МХА ТКТ, часть которых мы осветили, в сочетании с предлагаемой моделью, можно будет продвинуться в понимании природы МХА.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований в рамках проекта "Ведущие научные школы" (№ 00-15-97440).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 В. В. Федоров, Н. Х. Шоршоров, Д. К. Хакимова, Углерод и его взаимодействие с металлами, Металлургия, Москва, 1978.
- 2 Е. Л. Гольдберг, С. В. Павлов, *Сб. хим. журн.*, 4 (1992) 147.
- 3 Л. Гленсдорф, И. Пригожин, Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций, Мир, Москва, 1973.
- 4 Механохимический синтез в неорганической химии, Под ред. Е. Г. Аввакумова, Наука, Новосибирск, 1991.
- 5 Дж. Карери, Порядок и беспорядок в структуре материи, Мир, Москва, 1985.
- 6 Е. Г. Аввакумов, Механохимические методы активации химических процессов, Наука, Новосибирск, 1986.
- 7 П. Ю. Бутягин, *Успехи химии*, 53, 11(1984) 1769.
- 8 М. В. Власов, Н. Г. Каказей, ЭПР в механизме разрушения твердых тел, Наукова думка, Киев, 1979.
- 9 U. Steinike, L. J. Barsova, T. K. Juzik, H. P. Hennig, *Cristall Research and Technology*, 16(1989) 971.
- 10 А. Г. Казакевич, А. А. Жаров, П. А. Ямпольский, *ДАН СССР*, 215 (1974) 1404.
- 11 P. J. Fox, *Materials Sci.*, 10 (1975) 340.
- 12 Т. Е. Gollon, J. G. Higginbotan, *Surface Sci.*, 21 (1970) 224.
- 13 О. Ф. Поздняков, Б. П. Дедков, Тез. докл. 8-го Всесоюз. симп. по механоэссисии и механохимии твердых тел, Таллин, 1981, с. 86.
- 14 N. Z. Lyakhov, Proc. of 1st Intern. Conf. on Mechanochemistry (INCOME-1), Pergamon Press, New York, 1994, pp. 59-65.
- 15 N. Z. Lyakhov, Proc. 2nd Japan-Soviet Symp. on Mechanochemistry, Tokio, 22-24 March 1998, pp. 59-68, 291-296.
- 16 П. Брукс, В сб.: Примеси и дефекты, Металлургиздат, Москва, 1959.
- 17 В. Кузнецов, Кристаллы и кристаллизация, Гостехиздат, Москва, 1954, с. 171.
- 18 В. В. Болдырев, Реакционная способность твердых веществ, Изд-во СО РАН, Новосибирск, 1997.
- 19 Ю. П. Павлюхин, Структурные изменения при механохимической активации сложных оксидов с плотноупакованным мотивом строения: Дис. ... д-ра хим. наук, Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, 2000.
- 20 В. В. Зырянов, Механохимические явления в оксидных системах: Дис. ... д-ра хим. наук, Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, 2000.
- 21 Е. Г. Аввакумов, *Химия в интересах устойчивого развития*, 2, 2-3 (1994) 541.
- 22 Т. Ф. Григорьева, А. П. Барина, Н. З. Ляхов, *Успехи химии*, 70,1 (2001) 1.
- 23 Т. Ф. Григорьева, Механический синтез метастабильных интерметаллических фаз и их реакционная способность: Дис. ... канд. хим. наук, Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, 1988.
- 24 В. В. Болдырев, Экспериментальные методы в механохимии твердых неорганических веществ, Наука, Новосибирск, 1983.
- 25 N. Z. Lyakhov, Proc. Symp. "Theoretical and Technological Aspects of Disintegration and Mechanical Activation of Minerals, VEDA, Bratislava, 1984, pp. 40-49.