

Член-корреспондент АН СССР Н. С. ЛИДОРЕНКО, А. В. СИДЯКИН

**О ВОЗМОЖНОСТИ ВОЗНИКНОВЕНИЯ ТЕПЛООВОГО ВЗРЫВА  
В ТОНКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКАХ**

При нагревании тонких металлических (например, серебряных или платиновых) катализаторов (с размерами частиц порядка  $100 \text{ \AA}$ ) авторы (<sup>1, 2</sup>) наблюдали весьма своеобразный процесс спекания, который, во-первых, происходит при сравнительно низких температурах ( $400\text{--}500^\circ \text{K}$ ) и, во-вторых, развивается лавинообразно по достижении некоторой критической температуры  $T_c$ . Характерная зависимость температуры порошка от времени приводится на рис. 1. Пунктиром показан случай, когда температура подогрева не превышала критического значения  $T_c$ . В этих условиях порошок мог лежать часами, заметно не спекаясь (<sup>2</sup>).

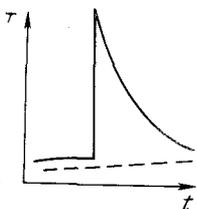


Рис. 1

Сплошная кривая соответствует случаю, когда температура подогрева превышает  $T_c$ . В этом случае появляется резкий всплеск температуры, величина которого порядка сотни градусов; одновременно происходит значительное уменьшение свободной поверхности порошка, что свидетельствует об интенсивно проходящем процессе спекания. Последующий спад температуры связан с теплоотводом (спекание при этом в основном закончилось).

Проведенное в (<sup>2</sup>) сопоставление скачка свободной поверхности и величины теплового эффекта показало, что величина всплеска температуры достаточно хорошо объясняется изменением поверхностной энергии порошка. Однако осталось не совсем ясным, почему процесс спекания оказывается пороговым, от каких параметров зависит пороговая температура  $T_c$  и т. д.

В работе (<sup>2</sup>) на этот счет предполагалось, что при температуре  $T_c$  происходит некоторая перестройка структуры порошка, из-за которой в порошке появляется достаточное количество активных центров и процесс спекания развивается более интенсивно.

В данной работе сделана попытка интерпретировать причину лавинообразного нарастания температуры особенностями кинетики спекания. Известно (<sup>3</sup>), что скорость спекания очень сильно растет с температурой; последняя, в свою очередь, растет с увеличением скорости спекания, поскольку при этом выделяется тепло. Эти две величины как бы ускоряют изменение друг друга, так что в этой ситуации могут реализоваться условия, аналогичные условиям возникновения теплового взрыва.

Поведение температуры порошка мы будем описывать с помощью уравнения теплопроводности

$$c\rho \frac{\partial T}{\partial t} = -\sigma \frac{\partial S}{\partial t} + \lambda \Delta T, \quad (1a)$$

где  $c$ ,  $\rho$  и  $\lambda$  — теплоемкость, плотность и теплопроводность порошка соответственно. Первое слагаемое в правой части описывает интенсивность тепловыделения за счет спекания,  $\sigma$  — удельная поверхностная энергия,  $S(t)$  — свободная поверхность единицы объема порошка. Эту величину мы запишем как  $S(t) = S_0 - Nz_s(t)$ , где  $S_0$  — начальная поверхность единицы объема,  $N = \frac{\rho}{\rho_0} \frac{3}{4\pi a^3}$  — среднее число «порошинок» в единице объема,  $z$  —

координационное число порошка, т. е. среднее число ближайших соседей (число контактов) у каждой порошинки,  $s(t)$  — площадь отдельного контакта, или спеченная площадь. С учетом сказанного, уравнение (1а) можно записать как

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \theta \frac{1}{\pi a^2} \frac{\partial s}{\partial t} + \chi \Delta T, \quad (1)$$

где  $\chi = \lambda / (c\rho)$  — температуропроводность порошка, а величина  $\theta = \frac{z}{4} \frac{3\sigma}{c\rho_0 a}$  обладает размерностью температуры и имеет следующий смысл. Пусть порошок состоит из примерно одинаковых частиц плотности  $\rho_0$  и радиуса  $a$ ; тогда 1 г порошка содержит порядка  $3 / (4\pi a^3 \rho_0)$  частиц, полная поверхность которых составляет  $3 / (a\rho_0)$ , а полная поверхностная энергия  $3\sigma / (a\rho_0)$ . Если бы вся поверхность спеклась, температура порошка поднялась бы на  $\delta T = 3\sigma / (c\rho_0 a)$  градусов. Входящая в (1) величина  $\theta$  есть  $\theta = \frac{z}{4} \delta T$  (при  $a \simeq 50 \text{ \AA}$  и  $\rho_0 = 20 \text{ г/см}^3$  свободная поверхность 1 г порошка составляет около  $30 \text{ м}^2$ ; при характерном для металлов значении  $\sigma = 1,5 \cdot 10^3 \text{ эрг/см}^2$  поверхностная энергия 1 г порошка составляет около 10 кал.; в этих условиях и при теплоемкости  $c = 0,03 \text{ кал/г}$  для  $\delta T$  получается величина около  $300^\circ$ . Значение  $\theta$  того же порядка).

Входящую в (1) скорость спекания  $\partial s / \partial t$  определим согласно Френкелю<sup>(3)</sup> (см. также<sup>(4)</sup>) как

$$\frac{1}{\pi a^2} \frac{\partial s}{\partial t} = \frac{1}{\tau(T)}, \quad (2)$$

где  $\tau(T) = 2\eta a / (3\sigma)$ ,  $\eta$  — вязкость вещества порошинок. Эта величина, а вместе с ней и  $\tau(T)$  согласно Френкелю существенно зависят от температуры:

$$\tau(T) = \tau_0 \exp(E / T), \quad (3)$$

где  $\tau_0 = 2\eta_0 a / (3\sigma)$ ,  $\eta_0$  и  $E$  — характерные константы ( $E \gg T$ ). С учетом (2), (3) уравнение (1) принимает вид

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\theta}{\tau_0} e^{-E/T} + \chi \Delta T. \quad (4)$$

Это уравнение и будет основным в рассматриваемой модели, и мы добавим к нему лишь следующее замечание: поскольку соотношение (2) описывает кинетику спекания при  $s(t) \leq s_{\max}$ , т. е. лишь до тех пор, пока имеется доступная для спекания поверхность, а после этого  $\partial s / \partial t$  нужно положить равной нулю, постольку уравнение (4) описывает изменение температуры до соответствующего величине  $s_{\max}$  значения  $T_{\max}$ , после чего источник тепла (первое слагаемое в правой части) следует выключить.

Уравнение (4) представляет хорошо известное в литературе уравнение, описывающее тепловой взрыв (см., например, (5)). С учетом предыдущего замечания, его решения ведут себя как раз так, как это изображено на рис. 1. Пусть, например, порошок помещен в сосуд определенной геометрии, характеризуемой размером  $r$  ( $r$  может быть, например, радиусом сферы, радиусом длинного цилиндра, половиной расстояния между параллельными стенками) и пусть стенки сосуда имеют значительную теплоемкость, заметно превышающую полную теплоемкость порошка; температура стенок считается заданной и равной  $T_0$ . Тогда поведение порошка определяется величиной так называемого взрывного параметра  $\delta$ <sup>(5)</sup>,

$$\delta = \frac{E\theta}{T_0^2} \frac{r^2}{\chi} \frac{1}{\tau_0} \exp(-E/T_0). \quad (5)$$

При значениях  $\delta$ , не превышающих критического значения  $\delta_c$  (равног 3,32 для сферы, 2 для цилиндра и 0,88 для плоской геометрии) в порошке устанавливается некоторое стационарное распределение температуры. При

$\delta \geq \delta_c$  стационарное распределение становится невозможным и происходит тепловой взрыв.

В интересующих нас случаях правая часть (5) вполне может достигнуть критического значения. Действительно, как было упомянуто, при температуре, несколько меньшей  $T_c$ , порошок мог лежать часами, заметно не спекаясь; соответственно можно оценить характерное время спекания  $\tau(T_c) = \tau_0 \exp(E/T_c)$  в  $10^4$  сек. Параметр  $E\theta/T_c^2$  в (5) составляет при  $E \simeq \text{эВ}$  ( $\simeq 10^4$  град.) и  $\theta \simeq 300^\circ$ ,  $T_c \simeq 400-500^\circ \text{K}$  около  $2 \cdot 10^2$ . Характерное время  $r^2/\chi$  при  $\chi \simeq 10^{-2}-10^{-3} \text{ см}^2/\text{сек}$  может составлять  $10^2-10^3$  сек. В итоге правая часть (5) может составлять несколько единиц даже при указанных достаточно низких температурах  $T_c$ . Отметим характерную особенность взрыва: если в его начале характерная скорость спекания была малой (например,  $\tau(T_c) \simeq 10^4$  сек.), то в конце, т. е. при температуре около  $T_c + \delta T$  эта скорость возрастает на много порядков:

$$\tau(T_c)/\tau(T_c + \delta T) = \exp \frac{E\delta T}{T_c(T_c + \delta T)} \simeq e^{1.9}.$$

В результате значительная часть поверхности порошка спекается за доли секунды.

В рассмотренной выше модели процесс спекания порошинок описывался в рамках модели Френкеля, т. е. как вязкое течение их вещества под действием сил поверхностного натяжения. Одним из преимуществ этой модели (помимо простоты) является то, что в ней достаточно ясен вопрос, каким образом поверхностная энергия порошинок превращается в тепло — в этой модели работа сил поверхностного натяжения расходуется на преодоление сил вязкого трения в каждой крупинке. Уравнение (2), описывающее кинетику спекания, было получено Френкелем как раз путем приравнивания соответствующих мощностей. Однако механизм вязкого течения имеет ограниченную область применимости, а именно, как отметил Френкель, он существует при температурах, не слишком далеких от температуры плавления вещества. В других условиях могут стать более важными другие механизмы спекания, где перенос вещества в область контакта осуществляется, например, с помощью объемной или поверхностной диффузии<sup>(3)</sup>. Однако при очень малых размерах крупинок (порядка десятков ангстрем) роль вязкого течения может оказаться доминирующей и при сравнительно низких температурах — за счет того, что такие крупинки плавятся при гораздо более низких температурах, чем массивные частицы (различие может достигать сотен градусов<sup>(3)</sup>). Исходя из этих соображений мы остановились в данной работе на модели спекания Френкеля (в дальнейшем, возможно, будут рассмотрены другие механизмы спекания, в особенности, поверхностная диффузия).

Нам кажется, впрочем, что и в ряде других случаев критические параметры будут удовлетворять соотношению типа (6), определяющему, например, зависимость критической температуры от размеров системы. Если это соотношение подтвердится экспериментом, то оно дает способ определения очень важной характеристики  $E$ , представляющей энергию активации самодиффузии. Из (6) элементарно получить

$$E = \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{r_2^2 T_1^2}{r_1^2 T_2^2},$$

где  $T_1$  и  $T_2$  — критические температуры при радиусах  $r_1$  и  $r_2$  соответственно. Заметим попутно, что независимо от механизма спекания эффект теплового взрыва позволяет оценить поверхностную энергию вещества по соотношению

$$\sigma = Q / \delta S,$$

где  $Q$  — тепловой эффект,  $\delta S$  — уменьшение свободной поверхности порошка. В известных нам экспериментах<sup>(2)</sup> с платиновой чернью тепловой

эффект составлял в одном из образцов около 10 кал/г, а  $\delta S$  около 25 м<sup>2</sup>/г. Тогда поверхностную энергию платины можно оценить примерно в 1700 эрг/см<sup>2</sup>, что хорошо согласуется с другими данными<sup>(6)</sup>.

В заключение авторы выражают благодарность Н. М. Кагану, Э. Л. Нагаеву, А. Л. Мулеру, В. А. Овинуку и И. Б. Рубашову за полезные обсуждения.

Поступило  
21 VII 1971

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Ю. М. Тюрин, Л. Г. Феоктистов, *Кинетика и катализ*, 4, 221 (1963).  
<sup>2</sup> Н. С. Лидоренко, Н. М. Каган и др., *ДАН*, 200, № 1 (1971). <sup>3</sup> Я. Е. Гегузин, *Физика спекания*, М., 1967. <sup>4</sup> Я. И. Френкель, *ЖЭТФ*, 16, 29 (1946).  
<sup>5</sup> Д. А. Франк-Каменецкий, *Диффузия и теплопередача в химической кинетике*, М., 1967, гл. 7. <sup>6</sup> О. М. Полторац, *Лекции по теории гетерогенного катализа*, М., 1968.