

力学化学的成就与前景

Н. З. ЛЯХОВ

力学化学作为固体化学一个独立分支刚刚诞生不过30年之久，而“力学化学”概念本身尚未完全确定下来：常常在力学化学中包括表现完全相反的这样一些过程，如超高压下的相变以及固体物质弥散时产生微量激发粒子（如化学基）。我们将遵循这样的观点，即力学化学过程是在外界力学作用对物质的影响下发生的化学反应^[1]。力学化学效应可能在物质作用的当时也可能在经过或长或短的一段时间之后显现出来。

在本文中主要根据苏联科学院西伯利亚分院固体化学与矿产加工研究所(ИХТТМС)在这一领域中的成果来分析力学化学反应的研究现状及其对本质的看法的发展，同时讨论实际应用力学化学的前景。有关这一问题的进一步的信息，可以从本文引用的专著与综述文章中得到。

1 力学化学与力学活化的物理基础

对于固体物质的任何力学作用可以改变它的状态，也就是使其偏离平衡，这也应反映在它的化学反应能力上。

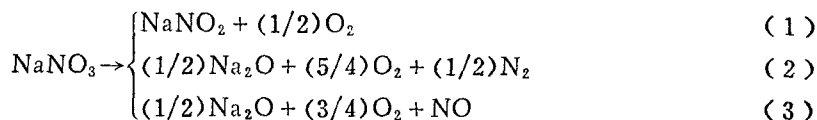
但是事情不这么简单。已提到这样的后效效应：受到力学作用的物质，甚至在撤去载荷以后好久仍然保持提高了的化学反应能力。对固体物质的力学作用，除去静水力压缩外，可以产生多种过程，其中包括化学反应物的弥散。由于大部分固相反应是非均匀反应，而在弥散时化学反应物的比面增大，因而长久以来认为力学化学的主要效应即在于此。

在对固体物质粒子的力学作用的每一举动中至少可以区分出三种最重要的特性：达到的极限载荷值，加载速度以及加载特性，它们决定了固体所受变形的特性^[2]。这时至少从理论上讲允许存在两种极端情况。第一种情况为加载速度很小，即载荷作用时间与系统对于所加的作用力的反应时间（松弛时间）相比为很大。在这种情况下可以将系统看成是经历一系列连续平衡状态，其中的每一个都对应于该时刻的施加的准静力载荷之值。另一种极端情况对应于十分快速的加载。在这种情况下，系统与平衡态的偏离的持续时间完全由被加工的物质中的松弛过程所决定。

从力学化学的观点看来，最有趣的是这样一些问题：化学反应能否成为传输给物质的机械能的耗散的途径之一？传输给物质的机械能的一部分是否能在被加工的物质中积聚起来而提高反应能力？

现在我们试图依据具体的实验研究来回答这些问题。

明确回答第一个问题并不简单。在许多工作^[3]中为此目的研究了硝酸钠的力学化学分解，这个化合物之所以引起兴趣，是因为它的分解可按三种反应进行：



根据选定的温度可以实现不同的反应：反应（1）为低温，反应（2）为高温，反应（3）为中间情况。

当直接在质谱仪的离子源室中破碎单晶 NaNO_3 时，在分解产物中除氧外，还发现了大量的氧化氮。这一事实或许可以看成是被传输的机械能耗散的化学途径存在的直接证明。但有这样一种情况。对于文献[4]中有关运动着裂缝的顶端的直接温度测量结果的分析导致结论，这里 2000K 量级的温度完全是现实的。这样，在硝酸钠分解产物中有氧化氮出现这一事实，也可以用晶体的靠近重新构成的表面附近区域的快速加热到足够高的高温来解释。

所举的例子很好地解释了问题之所在：力学作用是构成物质中化学变化的直接原因呢，还是仅只是——哪怕是局部的和短时间的——温度升高的原因。遗憾的是，有关硝酸盐、溴酸盐和草酸盐的力学化学分解的现有数据^[5]还不能使我们在这两种可能性间做出选择。

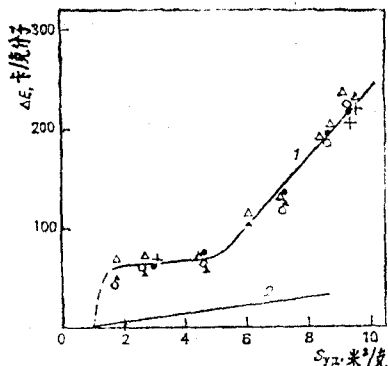


图1 氟化钠NaF在力学活化过程中积累的过剩能量 ΔE 与达到的比表面 $S_{уд}$ 的依赖关系（1），以及用来作比较的表面能量增长的计算依赖关系（2）（根据 А. Ф. Еремин, Е. Л. Гольдберг 等的的数据）

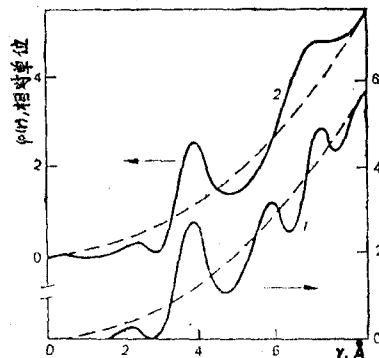


图2 BiFeO_3 在力学活化过程中径向分布函数 $\phi(r)$ 的变化（根据 А. И. Рымков 等的的数据）
1 原始试件 2 非晶格化试件
虚线表示函数的平均值

近几年来在有关力学作用下物质积累能量的问题上成功地取得了较清晰的了解。在以氟化钠的力学活化为例的一系列工作^[6]中，通过直接量热表明，将此物质弥散就引起能量的积聚，其大小要比比面增加所产生的计算增长量高很多（图1）。这一效应实际上与弥散的速率无关。此结论的可靠性还因以下事实而得到确证：活化了的氟化钠在活化时溶解于自己的过饱和溶液中，在初始时刻给出其中的浓度增值达到平衡值的5%。

这时能量过剩的绝对值大约超过这些缺陷的可达到最大浓度下类似系统位错能量的极限值1倍^[7]。确实如此，上述工作的作者利用控制物质状态的物理方法，将曲线1上的开头一段（在 $S_{уд} \leq 5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以前，见图1）归结为氟化钠位错结构的形成过程，而将储存能量的随后的增长与点缺陷的浓度增加联系起来。

储存能量的总的水平随时间而下降，但下降很慢：在活化一个月以后能量过剩大约下降30%。

因此，由结构无序性所制约的力学活化的结果，会产生物质的能量不平衡状态已是毋庸

置疑的事实。

有关力学活化时无序化的本质，以亚铁酸尖晶石（其中包括亚铁酸锌、亚铁酸镍）为例进行了详细的研究^[8]。用核 γ 共振光谱学方法证明，亚铁酸尖晶石的力学活化导致结构的远程规律的破坏，而且在原来结构中占据四面体空穴的小尺寸阳离子转变为八面体的状态。这一现象的机理是尖晶石结构关于氧紧密堆集的平面 [I I I] 中的晶体错位。亚铁酸盐活化后，由于是伦琴非晶形的，从根本上改变了自己的磁特性，其中包括磁转换温度：亚铁酸锌的从9K变为210K，亚铁酸镍的从858K变为260K。

在其他一些氧化物，硫化物，磷酸盐等活化时全有本质相似的效应发生。例如，锐钛矿 TiO_2 活化导致三价钛的节点间离子的生成^[9]。这些都证明存在着深刻的结构变化，其最后结果可能是物质的非晶形化。

由于非晶形化是深度力学活化的最早被可靠确定的效应，因此有必要弄清楚，非晶形状态的本质是什么：它是真的非晶形呢，还是只不过是伦琴非晶形（即相干散射结构的尺度小于标准的伦琴射线衍射技术的灵敏度的极限）。

最近对于力学活化了的氧化铋和亚铁酸铋用径向分布函数方法得到了这一问题的直接了当的回答^[10]。在图2中可以看到，亚铁酸铋 BiFeO_3 的分布函数如何依赖于活化深度而变化（对于氧化铋 Bi_2O_3 有类似的图象）。计算表明，结果与刚球贝尔纳不规则紧密排列结构模型最相符合。因此，今天可以以较大的自信宣称，深度力学活化导致按其结构特性与真正非晶形状态相近的亚稳态。这一结果允许我们把力学化学看成为得到非晶形物质的新方法的源泉。

在活化物质中有如此高的缺陷浓度，以致使远程规律变得没有意义，这是怎样变为可能的呢？力学活化过程大多数都带有脉冲的特性：紧接着快速加载（冲击）的是同样快速的卸载。众所周知这样的一个事实，在塑性变形过程中位错浓度增加并产生点缺陷的高浓度，点缺陷的源是众所周知的位错结构的相互作用和变化过程。变形区中可能的短时间的温度升高一般并不导致点缺陷的平衡浓度，而其退火却是活化过程。好象在发生工件的淬火。多次重复（而在行星式活化器，振动研磨机，粉碎机等等中正是如此）后，脉冲式的变形最终导致被活化物质实际上完全非晶形化。

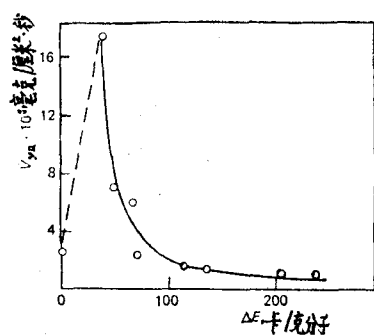


图3 力学活化了的NaF的溶解比速度 $V_{уд}$ 依赖于活化过程中积累的过剩能量 ΔE 的变化（据 А. Ф. Еремич, Е. Л. Гальдберг 等人的数据）

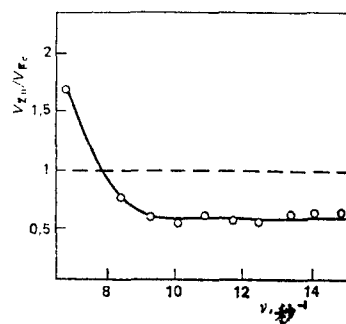


图4 从相同时间内不同强度力学作用下活化亚铁酸锌中浸析出的 Zn^{+2} 和 Fe^{+3} 离子的速度比的变化（据 Ю. Т. Павлюхин 等人的数据）
 ν 为活化器鼓轮旋转频率

力学活化过程的松弛性质在银丝和铜丝因切割变形的试验中被证实了^[11]。同步加速器辐射快速衍射计量方法允许的很高的时间分辨率研究物质晶体结构的变化,用此方法证明了,由切割引起变形的工件经过两个结构松弛阶段:快速的初始阶段不依赖于温度,以及缓慢的热活化阶段,它们分别用残余应力场中位错的消失以及点缺陷与位错按扩散机理相互作用来解释。具有典型意义的是,甚至在金属中,为了消去所有的残余应力并将变形区域恢复到初始状态,要求有提高了的温度及几小时量级的时间。

因此,力学活化不归结为化学反应因弥散时表面的增加而引起的简单加速。这是一个加载与松弛交错作用的复杂过程,并导致深刻的保持长久时间的结构变化。活化了的物质的特点是内能的过剩,因而具有与原有特性不同的化学反应能力。

2 力学活化的化学后果

不同反应的进程以不同的方式随固体的这种或那种缺陷形式而变化,此现象决定了力学活化的化学后果。广为流传的“活化越久,所得越多”的说法实际上并不总是正确的。

活化的氟化钠在乙醇中的溶解是个有代表性的例子^[12]。图3中给出了溶解比速随活化进程中所积蓄的能量大小而变化的关系曲线。溶解速度只在初始活化阶段明显增加,而此后虽然积蓄能量一直增大,但溶解速度却向初始值趋近(与图1作比较)。

由于乙醇对NaF来说是腐蚀性溶剂,所以溶解过程对溶质在活化初始阶段的位错密度急剧增长十分敏感。而此后的活化过程使得溶质中点缺陷增加和类玻璃态形成,这时位错就失去了溶解的活性中心作用。

在另一些情况下,力学活化能够有选择性地作用于结构中的某一组分。前面提到的亚铁酸锌例子中,在盐酸里锌离子比铁离子能更快地被浸析。而在机械能的供给达到某个阈值强度之后,力学活化将使这种关系逆转:铁离子开始比锌离子被浸析得更快(图4)。此现象的发生无疑是与上节描述的结构深刻变化有关。

近年来得到的许多结果表明^[13],力学活化可加速固体物质与气体的相互作用。这里说的是在所谓的力学合金基础上制造新型蓄氢器的问题。例如,镁和微量(~0.1%)添加剂镍的力学活化,可使该系统的反应能力提高到熟知的金属互化物Mg₂Ni的水平。此外已查明,在镁的氢化作用的第一个循环中,由于在行星式活化器中有少量与镁不能产生金属互化物的金属存在,对镁进行力学加工,也可能有活化作用。

这些研究工作还有另一个指向,即利用力学活化来制取金属亚稳固溶体。

反应混合物中某些组分的力学活化显著加快陶瓷材料的固相合成和其制件的烧结。由于力学活化,可作到将上述合成过程的温度降低几百度,这对材料工艺无疑是重要的。而更有前途的是有可能在反应混合物的力学活化进程中来直接合成上述化合物。这展示在图5中,由图可见,在可接受的时间内无需任何外部加热即可完成力学化学合

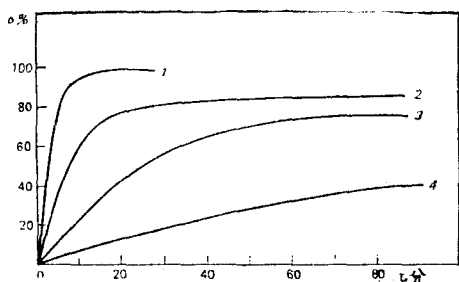


图5 BaLa₄(WO₄)₇的力学化学合成动力学(反应式:
BaCO₃+2La₂(CO₃)₃+7WO₃→BaLa₄(WO₄)₇;
数据引自文[14])
活化器旋转频率: 1 15.6秒⁻¹ 2 12.3秒⁻¹ 3 8.9秒⁻¹
4 7.2秒⁻¹ α 转化百分数 τ 反应时间

成^[14]。

在文献中可以找到另外一些在力学活化条件下进行反应（分解、固相还原、交换）的例子。力学活化对温度较高的相变过程的影响尤为显著。作为例子我们引证力学活化对 α 锂辉石 $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ 相变影响的研究^[15]。已经证明， α 锂辉石向伦琴非晶态的转换，可促进它下一步在温度为800—900℃条件下就能直接向亚稳 γ 型态转换，而无力学活化时，这种转换需按 $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma$ 顺序，并且在加热到温度高于1400℃的条件下才能实现。

3 力学化学过程动力学

松弛特性决定了描述力学化学过程动力学的困难：这里需要计及两个基本因素。

第一个因素，这就是下述很明显的事实：在脉冲式作用下，物质中无论是物理的还是化学的变化，都是在短暂而又多次重复的时间区间内进行的，如前所述，此时间区间的长短决定于被加工材料的松弛特性。

第二个因素也是显而易见的：随着活化过程的进展，每个单独抽取（考虑）的固体粒子的个体特性将发生变化，从而又引起松弛特性的变化；有代表性的例子为固体物质的位错硬化（冷作硬化）。由此可见，系统对每个下一次的力学活化脉冲的响应将与前一次的有差别。此外还需要补充以试件体内活化效应的不均匀性，这使得用物理方法来测量活化度问题变得极为复杂。

尝试计及这些使问题复杂化的因素的研究工作暂时还不多。其中有的已证明，由于力学活化过程的时间不均匀性，材料的活化（力学加工）时间不能用作动力学参数^[16]。用在冲击力为常量、频率可调的周期性作用的反应器中力学化学分解氢氧化铝的具体例子可以证明，如果力学脉冲的持续时间，也就是所产生的应力的松弛时间为已知，则时间这个作为表征转化百分数的参数可以被消掉。同时在一定的脉冲频率范围内，可观察到转化百分数对脉冲数的叠加性质（图6）。超过某个阈值频率，就会引起对上述叠加性质的偏离，在“转化百分数-频率”（脉冲数固定不变）曲线中很容易看到表明此偏离的折点。

由于这个缘故，应该讨论一下 П. Ю. Бутягин^[17]发展的力学化学反应的能量产出率概念。其实质在于用力学化学过程生产这种或那种产品所需的能耗尺度来代替动力学研究中的时间尺度，这就象人们在光化学或辐射化学中的做法一样。但是由上例可知，象能量产出率这样的特性，只能在结果效应对力学作用次数有叠加性质，并且作用强度不变的条件下，才能引进，而这显著限制了该方法的应用范围。

也尝试过将力学活化过程描述为一定数目的连续的前级（脉冲）作用结果的阈值过程。在力学加工中，粉末状试件每一个粒子一般受到的是随机序列脉冲的作用，在此意义上说这种描述方法更接近实际过程。所得结果至少是定性地表示出了改变加工工况时的动力学曲线的多样性。

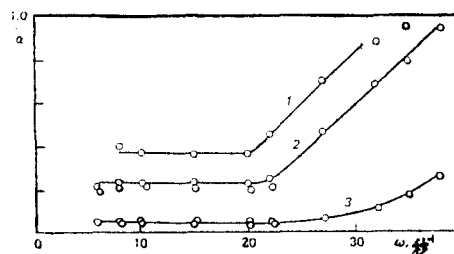


图6 氢氧化铝 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 力学化学分解度 α 对力学脉冲频率 ω 的依赖关系（脉冲数为常量）
脉冲数：1 5×10^4 2 4×10^4 3 2×10^4

在 E. Г. Аввакумов 的专著中提出的模型计及了该问题的其他方面, 其中包括活化进程中粒子的比面和粒度的变化。

最后应指出, 为了定量地作用于力学化学过程动力学, 必须有能分别控制力学脉冲的频率和强度的专门的活化器装置。但是, 至少在当今已知的活化器运动学公式范围内来制造这样的装置是困难的。由于这个原因, 文献中大部分动力学数据实际上是进行此实验研究的设备的“名片”, 因而不允许我们相当深入地去评论力学化学过程的机理。

4 力学化学和力学活化的工艺应用前景

力学化学方法的工艺应用领域决定于活化过程的化学效应。

能促进溶解、浸析等过程加速的力学化学效应, 在开采矿物原料新方法的工艺研究中得到了应用。用力学活化原料直接无氧制取磷肥的过程也是人们感兴趣的^[18]。已经证明, 在这种肥料中磷被吸收的比例, 直接与原磷钙石的力学非晶化程度有关。

这种方法已用来按国立矿物化学学院研制的工艺过程制取所谓的活化磷钙粉。制造这种在酸性土壤中效能接近过磷酸钙的新型磷肥的生产线, 目前正在学院的实验区运行。虽然很明显, 力学化学方法效率高和工艺简单, 但在大产量工业生产中的应用仍受到抑制, 这是因为缺少能提供很高强度的力学脉冲的高生产率活化器装置。

力学活化在材料学中的应用情况更为令人鼓舞。有可能在(工艺)过程的产量较小而最终产物价值高情况下, 影响材料合成温度及其有益特性, 这为力学化学效应的实际应用开辟了良好前景。明显的例子之一是苏联科学院西伯利亚分院固体化学和矿产加工研究所研制的, 为儿童口腔科生产以铜汞齐为基础的镶补材料的力学化学工艺过程^[19]。根据国外专家的评估, 生产药物是力学化学方法的最有应用前景的领域之一, 这是因为加速或减慢人体组织对药物的吸收(力学化学加工正好能获此结果), 是提高药物疗效的强有力手段。

在功能陶瓷生产中利用力学化学可望在近些年内取得不亚于上述制药领域的重要成果。这里存在尚待克服的问题, 就是在力学活化过程中保证物质的必要的化学纯度, 此外仍旧是用能符合生产率和生产效益要求的活化器来装备工艺生产线。

由上述例子可以得出结论, 在尝试实际应用力学化学时, 最佳加工工况和活化器类型的选择问题被提到了首位。为了帮助解决此问题苏联国家科学技术委员会(ГКНТ СССР)决定在苏联科学院西伯利亚分院固体化学和矿产加工研究所附近, 建立用于力学化学和力学活化的设备的工艺实验中心。可以预期, 在不久的将来, 以力学化学为其强化因素的实际重要的工艺过程, 将会急剧地增加。

参 考 文 献

- 1 Ляхов Н З, Болдырев В В. Изв. СО АН СССР. Сер. хим. нау, Вып. 5 (1983) : 3—8; Болдырев В В. Экспериментальные методы в механохимии твердых неорганических веществ. Новосибирск, Наука (1983)
- 2 Boldyrev V V. *J. Chim. Phys.*, **83** (1986) : 821—829
- 3 Болдырев В В, Регель В Р, Уракаев Ф Х, и др. Докл. АН СССР, **221** (1975) : 634—636; Уракаев Ф Х, Болдырев В В, Поздняков О Ф, Регель В Р. Кинетика и катализ, **18**, 2 (1977): 350—358
- 4 Болдырев В В. Экспериментальные методы...
- 5 Аввакумов Е Г. Механические методы активации химических процессов. Новосибирск, Наука (1986)

- 6 Еремин А Ф, Гольдберг Е Л, и др. Изв. СО АН СССР, Сер. хим. наук, 6 (1985) : 3, 12, 16; 5 (1986) : 41
- 7 Павлов П В, Хохлов А Д. Физика твердого тела. М., Высшая школа (1985)
- 8 Павлюхин Ю Т, Медиков Я Я, Болдырев В В. Изв. СО АН СССР, Сер. хим. наук, 2 (1983): 8; 5 (1983) : 46
- 9 Зырянов В В, Ляхов Н Э, Болдырев В В. Докл. АН СССР, 258, 2 (1981) : 394—396
- 10 Рыков А И, Павлюхин Ю Т, Болдырев В В, и др. Изв. СО АН СССР, Сер. хим. наук, 2 (1986): 36—44
- 11 Ляхов Н Э, Маслий А И, Толочко Б П, Шеромов М А. Исследование динамики релаксационных процессов в деформированном срезом серебре. Изв. СО АН СССР, Сер. хим. наук, 6 (1986) : 54—63
- 12 Еремин А Ф, Гольдберг Е Л, и др. Указ. соч.
- 13 Герасимов К Б, Иванов Е Ю, Болдырев В В. Изв. СО АН СССР, Сер. хим. наук, 1 (1985) : 27—32; Иванов Е Ю, Констанчук И Г, Степанов А А, и др. Докл. АН СССР, 286 (1986): 385—388; Констанчук И Г, Иванов Е Ю, и др. Изв. СО АН СССР, Сер. хим. наук, 3(1986): 29—35
- 14 Аввакумов Е Г. Указ. соч.
- 15 Бергер А С, Менжерес Л Т, и др. Изв. СО АН СССР, Сер. хим. наук, 1 (1981) : 74
- 16 Ляхов Н Э, Болдырев В В. Изв. СО АН СССР, Сер. хим. наук, 5 (1982) : 3—9; Ляхов Н Э, Baniscke Listu. Mimoriadne cislo. VEDA, Bratislava (1984) : 40—49; Павлюхин Ю Т, Энс Н И, Медиков Я Я. Изв. СО АН СССР, Сер. хим. наук, 5 (1985) : 24—29
- 17 Бутягин П Ю. Кинетика и катализ, No. 1 (1987) ; Он же. Энергетический выход механохимических процессов. УДА-технология, Таллин (1983) : 5—8
- 18 Колосов А С, Болдырев В В, Чайкина М В, и др. Изв. СО АН СССР, Сер. хим. наук, 6 (1979): 148—155
- 19 Возвращение амальгамы. Сов. России, No. 84 (1986)

沈 青 唐锦荣译自: *Вест. АН СССР*, 8 (1989) : 65—74.

(上接第 572 页) 应当予以离散。

另一方案是, 人们可使用满足在半空间或半平面的自由表面上无拉力的边界条件的特殊 Green 函数, 从而不需要表面离散化。对于三维和二维半空间时域中的 Green 函数已分别由 Johnson^[134] 和 Buchen^[58] 作出, 而频域中的则分别由 Kobayashi & Nishimura^[154], Dravinski^[97] 和 Kobayashi^[159] 作出。关于半空间和半平面的 Green 函数, 还应当提到分别由 Lamb^[176] 和 Lapwood^[177] 的经典论文。使用半空间和半平面 Green 函数, 尽管离散化有所简化, 但由于这些函数的高度复杂性却增加了计算工作量。表面离散化与无限空间或无限平面 Green 函数相结合, 可得到更经济的格式^[159, 38, 84, 173]。对于反平面运动的特殊情形, 关于半平面的 Green 函数的构造可用映象法容易地实现^[6]。对于半平面的近似 Green 函数的构造, 映象法最近已由 Kontoni et al^[173] 成功地采用。

当由于具有水平分层因而半空间是非均匀时, 采用特殊 Green 函数甚为方便。对于层状半空间, 文献中可以获得的频域中的各种 Green 函数, 可提及的有 Luco & Apsel^[181, 10], Kausel & Peek^[147, 148], Bouchon^[50], Franssens^[115], Chapel & Tsakalidis^[65], Beskos et al^[40] 最近对于层状半空间问题成功地采用无限平面 Green 函数同自由表面及分层界面的离散化相结合方法。此方法尽管花费较大但具有能处理任意几何形状的分层而不只是水平分层的优点。

在半空间或半平面中各向异性的出现使 Green 函数的构造变得非常困难。在这方面, 就笔者所知, 唯一可获得的是由 Payton^[239-242] 构造的横观各向同性半空间的 Green 函数。

(未完待续) 钟宏九译自: *Appl. Mech. Rev.*, 40, 1 (1987): 1—23. (梁焰校)