

无机材料基础

主讲：李志成

中南大学
材料科学与工程学院
材料化学研究所

第12章 固相反应

本章的学习要求:

- **了解**: 固相反应的特点、基本过程与动力学; 固相反应的推动力(化学势和电势); 烧结的含义、推动力及烧结机制。
- **理解与掌握**: 影响固相反应速率的因素; 理解烧结的物理过程及影响因素、晶体生长与烧结过程。
- **重点与难点**: 理解固相的基本过程与动力学基础上, 达到能主动控制固相反应进程; 理解烧结的物理过程及影响因素基础上解决实际烧结中的问题。



一、固相反应概述

1.1 固相反应的定义与分类

广义：凡是有固相参与的化学反应。

例：固体的分解、氧化，固体与固体的化学反应、固体与液体的化学反应

狭义：常指固体与固体间发生化学反应生成新固体产物的过程。



一、固相反应概述

1.1 固相反应的定义与分类

按物质状态分类

纯固相反应

有液相参加的反应

有气体参加的反应

按反应性质分类

氧化反应

还原反应

置换反应

分解反应

加成反应

转变反应



固相内进行，不迁移，如相变

按反应机理分类

化学反应速率控制过程

晶体长大控制过程

扩散控制过程



一、固相反应概述

1.2 固相反应的特点

- ① 固相反应是发生在两种组分分界面上的非均相反应。固相物相互接触是反应物间发生化学作用和物质输送的先决条件；固态物质的反应活性通常较低，速度较慢。
- ② 固相反应开始温度远低于反应物的熔点或系统的低共熔温度，通常相当于一种反应物开始呈现显著扩散作用的温度。此温度称为泰曼温度或烧结开始温度。
- ③ 当反应物之一存在多晶转变时，则转变温度通常也是反应开始明显进行的温度。这一规律也称为海得华(Hedvall)定律。

泰曼温度与其熔点的关系：
金属： $(0.3 \sim 0.4)T_m$ ；
盐类： $0.57T_m$ ；
硅酸盐类： $(0.8 \sim 0.9)T_m$



一、固相反应概述

1.2 固相反应的特点

虽然泰曼的观点(认为汽相和液相一般不参与固态反应)长期以来受到普遍接受,但实际科研与生产中也发现许多问题。

因此,金斯特林格(Ginstling)等人提出:固态反应中,反应物可能转为气相或液相,然后通过颗粒外部扩散到另一固相的非接触表面上进行反应。

指出:气相或液相也可能对固态反应过程起重要作用。



一、固相反应概述

1.2 固相反应的特点

广义固相反应的共同特点

- 固态物质间的反应活性较低、反应速度较慢；
- 固相反应总是发生在两种组分界面上的非均相反应；
- 固相反应包括两个过程：相界面上的化学反应，反应物通过产物扩散（物质迁移）；
- 固相反应通常需在高温下进行，且由于反应发生在非均相系统，因而传热和传质过程都对反应速度有重要影响。

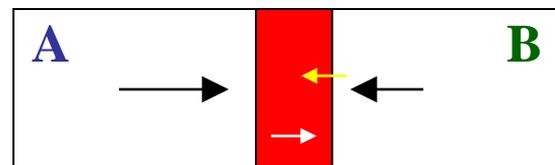
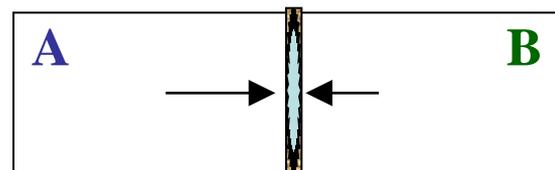
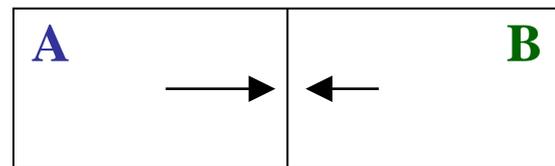
对于固体而言，浓度意义不大，固相反应的动力学是无法用统计规律来描述的。

对于固相反应而言，决定的因素在于：**晶体结构、内部的缺陷、形貌(粒度、孔隙率、表面状况)以及组分的能量状态**等。

一、固相反应概述

1.3 固相反应的基本过程

- ① 首先是反应物颗粒之间的混合接触；
- ② 反应物扩散到界面；
- ③ 在界面发生化学反应形成细薄且含大量结构缺陷的新相；
- ④ 产物新相的结构调整和晶体生长；
- ⑤ 两反应颗粒间所形成的产物层达到一定厚度；
- ⑥ 进一步的反应将依赖于一种或几种反应物通过产物层的扩散而得以进行。这种物质的输运过程可能通过晶体的晶格内部、表面、晶界、位错或晶体裂缝进行。



一、固相反应概述

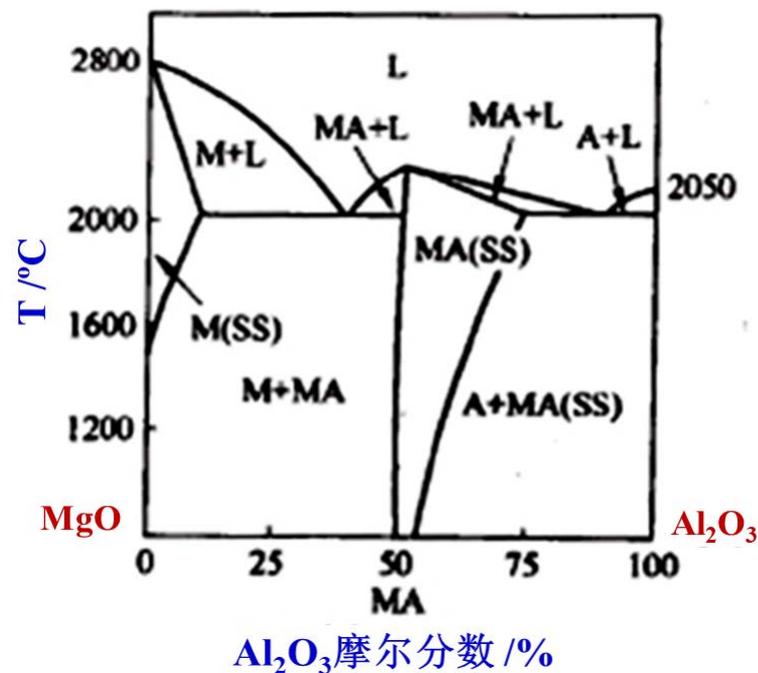
1.3 固相反应的基本过程 实例1：相界面上反应和离子扩散

固态反应一般是由相界面上的化学反应和固相内的物质迁移两个过程构成。但不同类型的反应既表现出一些共性规律，也存在着差异和特点。

尖晶石晶体形成反应式可以下式为代表：



这种反应属于反应物通过固相产物层扩散中的加成反应。



MgO-Al₂O₃二元系相图

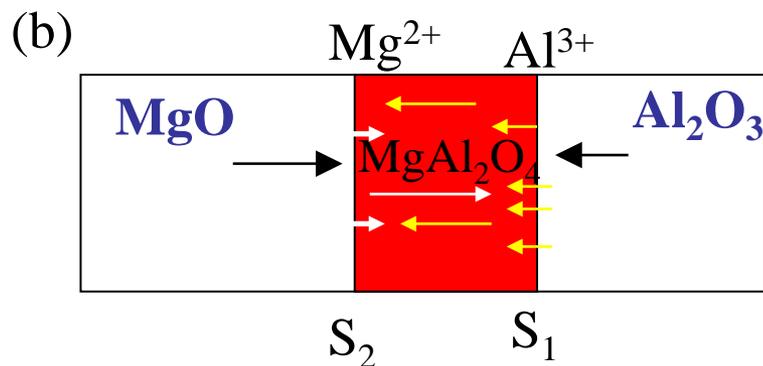


一、固相反应概述

1.3 固相反应的基本过程 实例1：相界面上反应和离子扩散

Wagner提出尖晶石形成是由两种正离子逆向经过两种氧化物界面扩散所决定，氧离子则不参与扩散迁移过程。

按此观点，则在界面上由于扩散必有如下反应：



一、固相反应概述

1.3 固相反应的基本过程 实例1：相界面上反应和离子扩散

反应物的离子的扩散需要穿过相的界面以及穿过产物的物相。

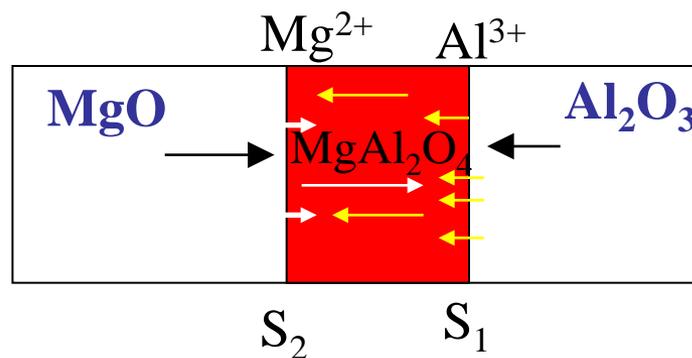
反应产物中间层形成之后，反应物离子在其中的扩散便成为这类反应的控制速度的因素。

因为决定反应速度的是扩散的离子流，所以可以有：

$$J \propto 1/x \propto dx/dt$$

x 为产物层厚度。

对此式积分便得到抛物线增长定律。



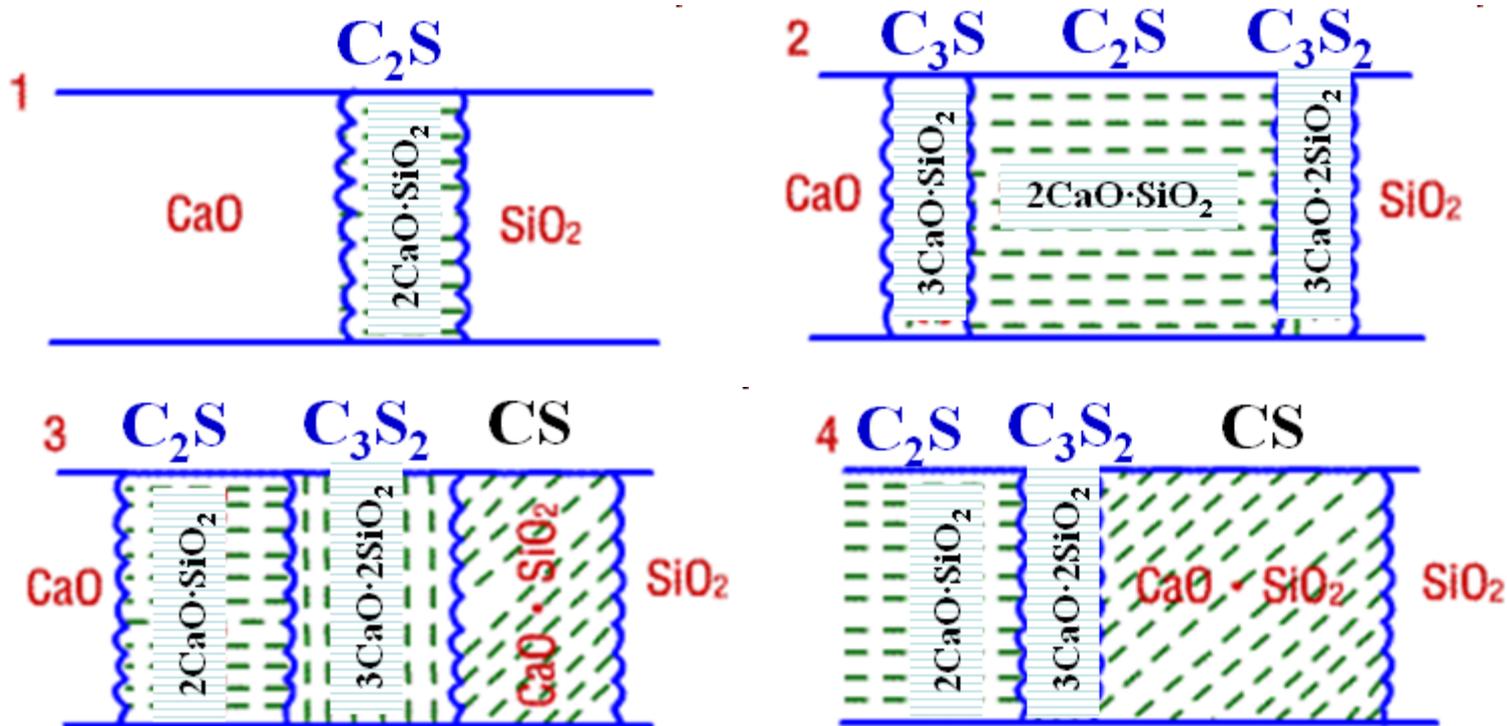
一、固相反应概述

1.3 固相反应的基本过程 实例2：中间产物和连续反应

在固态反应中，有时反应不是一步完成，而是经由不同的中间产物才最终完成，这通常称为连续反应。

例如CaO和SiO₂的反应，尽管配料的摩尔比为1:1，但反应首先形成C₂S，C₃S₂等中间产物，最终才转变为CS。

其反应顺序和量的变化如图 所示。



二、固相反应动力学

许多固相反应从热力学的角度是可行的，但由于受反应物扩散速度的限制，因此从动力学上是不可行的。

固相反应动力学的任务：研究固相反应的速率、机理和影响反应速率的因素。

与液相、气相反应不同，固相反应一般是在相界面上发生的，因此也称为复相反应或非均相反应。
适用与均相反应的动力学不能直接用于固相反应。



二、固相反应动力学

前面已经提出：固相反应特点在于反应通常由几个简单的物理化学过程组成，如：化学反应、扩散、结晶、熔融、升华等，只有每个步骤都完成反应才结束。

速度最慢的一个环节往往对整体反应速度有决定性作用。

动力学是解释反应进程随时间的变化规律。

一般动力学

化学动力学

扩散动力学



二、固相反应动力学

2.1 一般动力学关系

以金属的氧化为例，建立整体反应速度与各阶段反应速度间的定量关系

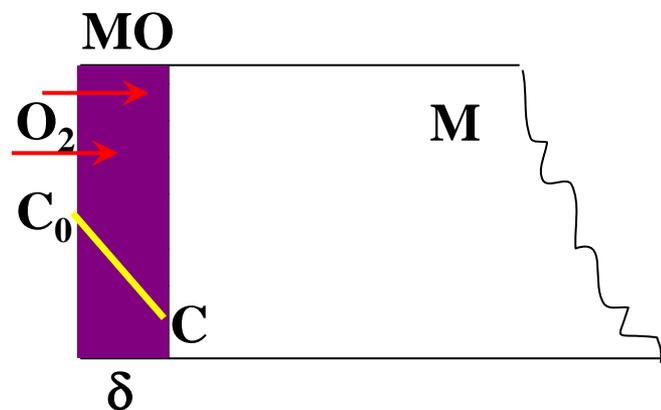
金属氧化反应



前提：稳定扩散

过程

- ① M-O界面反应生成MO；
- ② O₂通过产物层(MO)扩散到新界面；
- ③ 继续反应，MO层增厚



C_0 、 C 分别为氧的浓度



二、固相反应动力学

2.1 一般动力学关系

由化学动力学和菲克第一定律可知，其氧化反应速度 V_R 和扩散速度 V_D 分别为：

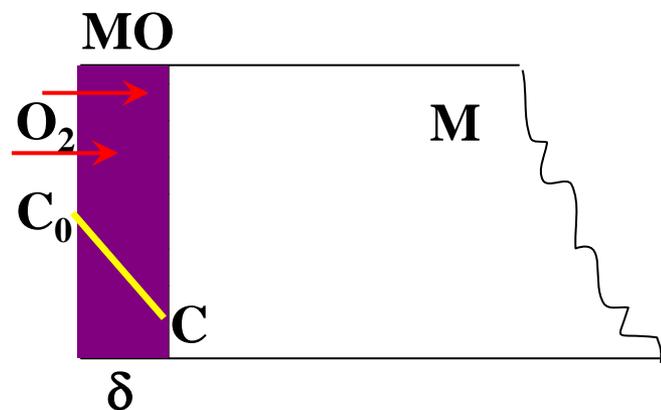
$$V_R = KC$$

$$V_D = D \frac{\partial C}{\partial x} = D \frac{C_0 - C}{\delta}$$

当过程达到平衡时， $V_R = V_D$

则

$$KC = \frac{D(C_0 - C)}{\delta} \Rightarrow C = \frac{C_0}{1 + \frac{K\delta}{D}}$$



二、固相反应动力学

2.1 一般动力学关系

$$\therefore V = KC = \frac{KC_0}{1 + \frac{K\delta}{D}}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{V} = \frac{1}{KC_0} + \frac{1}{DC_0/\delta}$$

由扩散和化学反应构成的固相反应历程其整体反应速度的倒数为扩散最大速率倒数和化学反应最大速率倒数之和。

说明： 整体反应速率由各个反应的速率决定。

即 **反应总阻力 = 各分阻力之和**



二、固相反应动力学

2.1 一般动力学关系

讨论：

(1) $V_D \gg V_R$ ，反应阻力主要来源于：化学反应

——属化学反应控制动力学范围

(2) $V_R \gg V_D$ ，反应阻力主要来源于：扩散

——属扩散控制动力学范围

(3) $V_R \approx V_D$ ：属过渡范围，反应阻力同时考虑两方面

推广
$$\frac{1}{V} = \frac{1}{V_D} + \frac{1}{V_R} + \frac{1}{V_{\text{结晶}}} + \dots$$



二、固相反应动力学

2.2 化学控制反应动力学

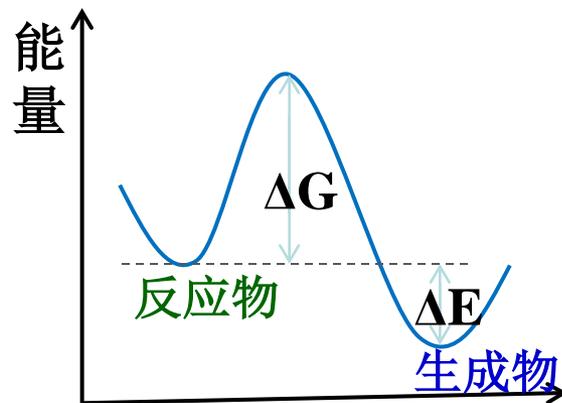
[1] 均相二元系统反应

特点： $V_D \gg V_R$

反应式： $mA + nB \rightarrow pZ$

反应速率： $V_R = \frac{dC_Z}{dt} = K \cdot C_A^m \cdot C_B^n$

$$K = K_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_R}{kT}\right)$$



其中， C_A 、 C_B 、 C_Z 分别为反应物和产物的浓度， K 为反应速率常数， ΔG_R 为反应活化能



二、固相反应动力学

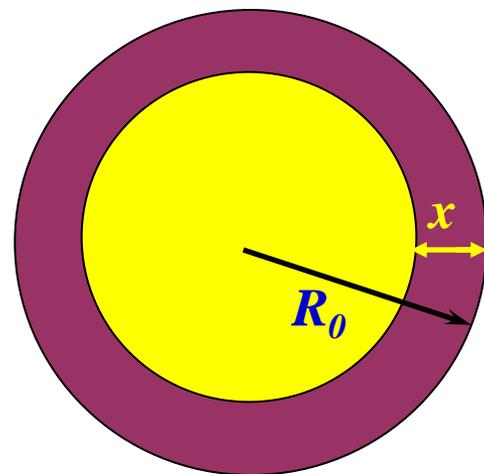
2.2 化学控制反应动力学

[2] 非均相的二元系统反应

反应物间的机械接触，即在界面上进行反应，与接触面积 F 有关。浓度的概念对反应整体已失去了意义。引入转化率概念。

转化率(G): 参与反应的反应物，在反应过程中被反应了的体积分数。

设反应物颗粒呈球状，半径 R_0 ，则时间 t 后，颗粒外层有 x 厚度已被反应



$$G = \frac{V}{V_0} = \frac{R_0^3 - (R_0 - x)^3}{R_0^3}$$

$$\Rightarrow R_0 - x = R_0(1 - G)^{\frac{1}{3}}$$

[2-1]



二、固相反应动力学

2.2 化学控制反应动力学

[2] 非均相的二元系统反应

则固相反应动力学一般方程为

$$\frac{dG}{dt} = KF(1-G)^n$$

反映浓度演变特征

[2-2]

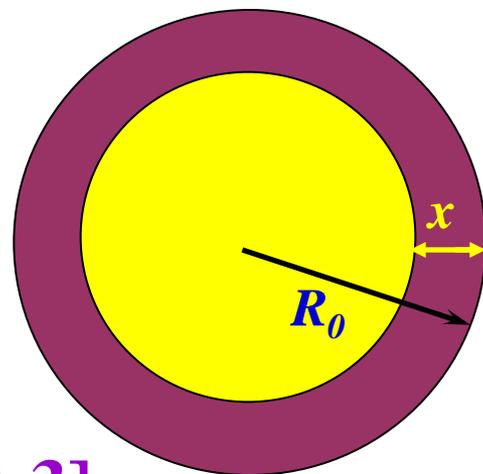
式中， n 为反应级数， K 为反应速率常数； F 为反应截面。该式类似于

$$V_R = K_n C^n$$

当反应物颗粒为球形时（参考[2-1]），

$$F = 4\pi(R_0 - x)^2 = 4\pi R_0^2 (1-G)^{\frac{2}{3}}$$

[2-3]



二、固相反应动力学

2.2 化学控制反应动力学

[2] 非均相的二元系统反应

考虑一级反应，由式[2-2]可得：

$$\frac{dG}{dt} = KF(1-G) \quad [2-4]$$

[2-3]代入[2-4]，可得：

$$\frac{dG}{dt} = 4K\pi R_0^2 (1-G)^{2/3} (1-G) = K_1 (1-G)^{5/3} \quad [2-5]$$

若反应截面在反应过程中不变（例如金属平板的氧化过程）
则有：

$$\frac{dG}{dt} = K_1' (1-G) \quad [2-6]$$

二、固相反应动力学

2.2 化学控制反应动力学

[2] 非均相的二元系统反应

积分[2-5]、[2-6]两式，并考虑到初始条件 $t=0$ 、 $G=0$ ，得：

$$F_1(G) = [(1 - G)^{-2/3} - 1] = K_1 t \quad [2-7]$$

$$F_1(G) = \ln(1 - G) = -K_1' t \quad [2-8]$$

上两式（右边等式）便是反应截面分别依球形和平板模型变化时，固相反应转化率或反应度与时间的函数关系

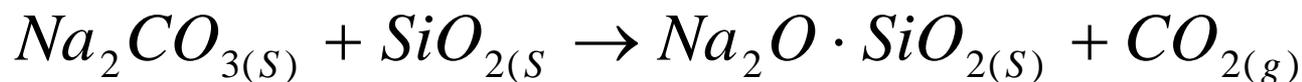


二、固相反应动力学

2.2 化学控制反应动力学

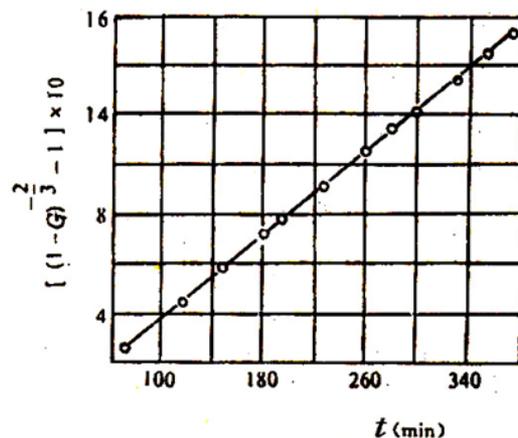
[2] 非均相的二元系统反应

举例：碳酸钠 Na_2CO_3 和二氧化硅 SiO_2 在 740°C 下进行固相反应：



当颗粒 $R_0=0.036 \text{ mm}$ ，并加入少量 NaCl 作溶剂时，整个反应动力学过程完全符合上面关系，如图所示。

这说明该反应体系于该反应条件下，反应总速率为化学反应动力学过程所控制，而扩散的阻力已小到可忽略不计，且反应属于一级化学反应。



二、固相反应动力学

2.3 扩散控制反应动力学

固相反应一般伴有物质的迁移，而扩散速率较缓慢，

→ 在多数情况下，扩散速度往往控制整个固相反应。

根据反应截面的形状和变化，扩散控制的反应动力学常基于**平板模型**和**球体模型**进行讨论。



二、固相反应动力学

2.3 扩散控制反应动力学——平板模型

若化学反应速度远大于扩散速度，则过程由扩散控制。

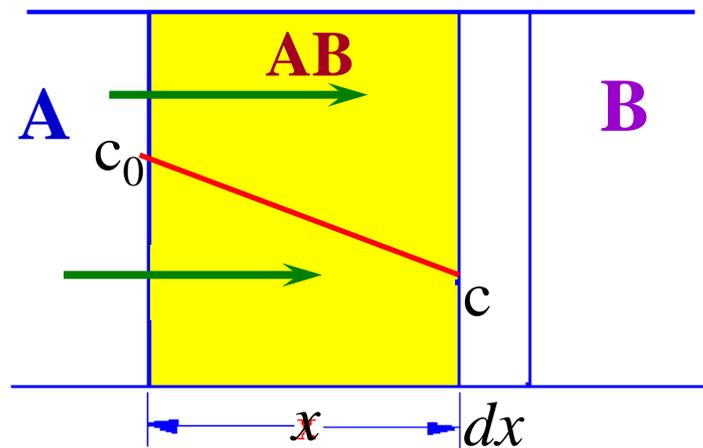
经 dt 时间，通过单位截面积AB层迁移的A物质质量为 dm 。

假设在反应过程中的某一时刻，反应界面AB-B处A物质的浓度为 $c=0$ ，而AB-A界面处的A物质浓度为 c_0 。

根据菲克第一定律：

$$\frac{dm}{dt} = D \left(\frac{dc}{dx} \right)_{x=\xi}$$

[3-1]



二、固相反应动力学

2.3 扩散控制反应动力学——平板模型

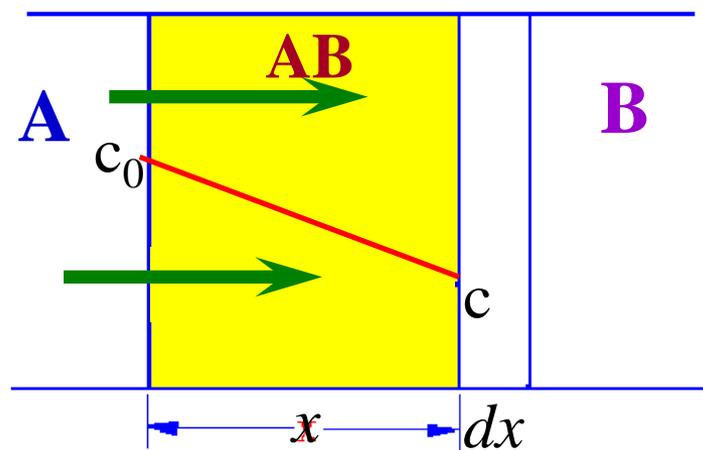
考虑物质属于稳定扩散，则

$$\left(\frac{dc}{dx}\right)_{x=\xi} = \frac{c_0 - c}{x} = \frac{c_0}{x} \quad [3-2]$$

设AB物质的密度为 ρ ，而通过单位截面积的A的量为 $dm = \rho s dx$ ($s=1$)。

则将[3-2]代入[3-1]，可得

$$\frac{dx}{dt} = \frac{Dc_0}{\rho} \cdot \frac{1}{x} \quad [3-3]$$



二、固相反应动力学

2.3 扩散控制反应动力学——平板模型

对[3-3]积分，并考虑边界条件 $t=0, x=0$ ，得

$$f(x) = x^2 = \frac{2Dc_0}{\rho} t$$

$$\rightarrow x = Kt^{\frac{1}{2}} \quad [3-4]$$

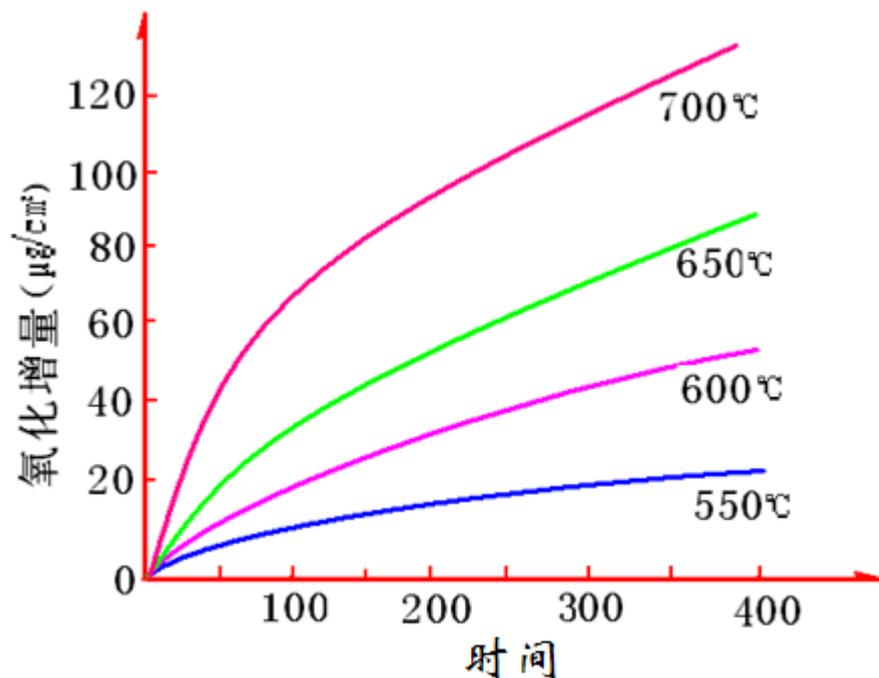
→ 以平板模型进行扩散控制的反应时，反应产物的厚度与时间的平方根成正比。

厚度随时间的变化存在二次方关系，故常称之为抛物线速率方程(即杨德尔方程, Jander)。



二、固相反应动力学

2.3 扩散控制反应动力学——平板模型



金属镍的氧化增重曲线

局限性:

该平板模型忽略了实际固相反应常以粉体为原料进行，实际反应物间接触面积随时间是变化。因此，该方程也存在局限性。



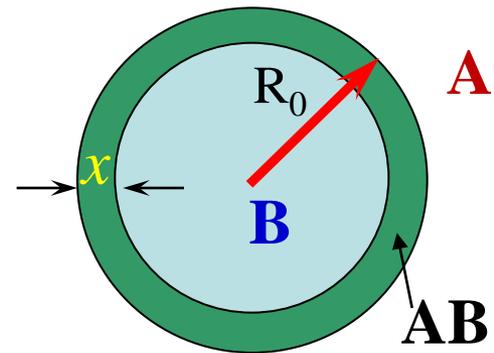
二、固相反应动力学

2.4 扩散控制反应动力学——杨德尔球体模型

杨德尔 (Jander) 在抛物线速度方程基础上采用了“球体模型”导出了扩散控制的动力学关系。

Jander假设:

- 反应物B是半径为 R_0 的等径球粒;
- 反应物A是扩散相, 即 $A \rightarrow B$ 扩散远大于 $B \rightarrow A$ 扩散(假设只有 $A \rightarrow B$ 单向扩散), A成分总是包围着B的颗粒, 反应自B球表面向中心进行;
- A在产物层中的浓度是线性的。



杨德尔球体模型



二、固相反应动力学

2.4 扩散控制反应动力学——杨德尔球体模型

在前面化学反应动力学分析中得出[2-1]: 以B物质为基准的转化率为

$$G = \frac{R_0^3 - (R_0 - x)^3}{R_0^3} = 1 - \left(1 - \frac{x}{R_0}\right)^3 \quad [4-1]$$

求解[4-1], 并代入抛物线速度方程式得

$$\begin{aligned} x &= R_0 \left[1 - (1 - G)^{1/3} \right] \\ \rightarrow x^2 &= R_0^2 [1 - (1 - G)^{1/3}]^2 \\ &= Kt \end{aligned} \quad [4-2]$$

这是杨德尔球体模型反应动力学方程。

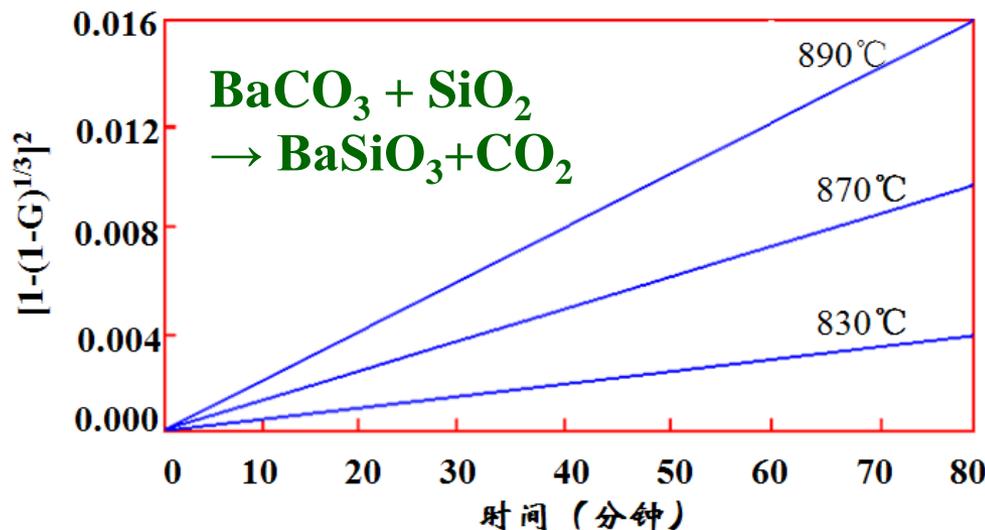


二、固相反应动力学

2.4 扩散控制反应动力学——杨德尔球体模型

杨德尔球体模型反应动力学方程是建立在平板模型基础上得到的，为考虑反应截面的变化，因此只能适合于反应初期的情况。

对碳酸盐和氧化物间的一系列反应进行实验研究，发现在反应初期都基本符合杨德方程式，而后偏差就愈来愈大。



不同温度下BaCO₃与SiO₂的反应情况



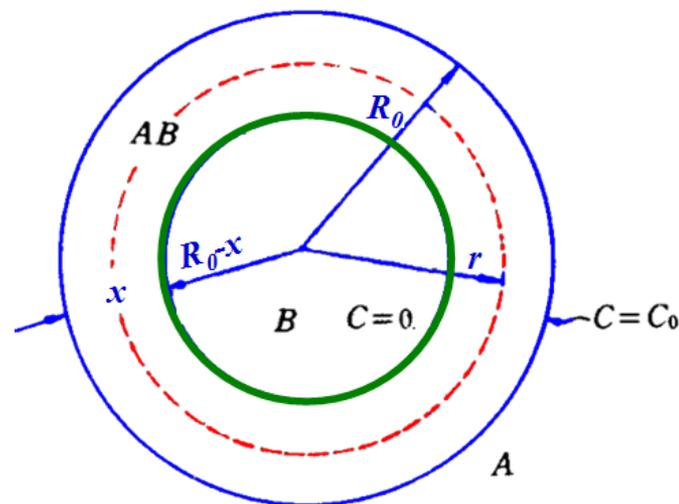
二、固相反应动力学

2.5 扩散控制反应动力学——金斯特林格三维球体模型

金斯特林格采用了Jander的球状模形，但放弃了扩散截面不变的假设从而导出了更有普遍性的动力学关系。

金斯特林格假设：

- ① A是扩散相、B是平均半径为 R_0 的球形颗粒；
- ② A布满整个B的表面，反应沿B整个球表面同时进行；
- ③ A和B形成产物AB，产物厚度 x 随反应进行而增厚。
- ④ A扩散到A-AB界面的阻力远小于通过AB层的扩散阻力，则A-AB界面上A的浓度不变(为 C_0)；
- ⑤ A在AB中的扩散远大于B。因扩散控制则A在B-AB界面上的浓度为0。



金斯特林格模型



二、固相反应动力学

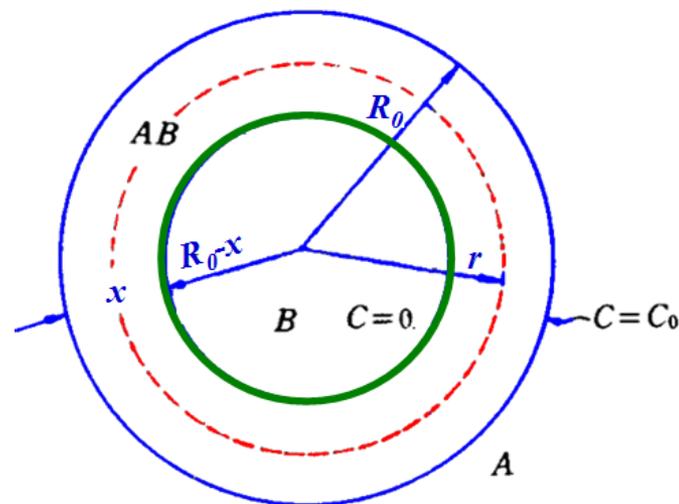
2.5 扩散控制反应动力学——金斯特林格三维球体模型

由于粒子是球形的，产物两侧界面A的浓度不变，故随产物AB层增厚，A在AB层内的浓度分布是 r 和时间 t 函数，即过程是一个不稳定扩散问题。

设单位时间内通过半径为 r 的球面扩散进入AB中的A物质的量为 dm/dt ，则由扩散第一定律可得：

$$\frac{dm}{dt} = D4\pi r^2 \left(\frac{\partial C}{\partial r} \right)_{r=R_0-x}$$

[5-1]



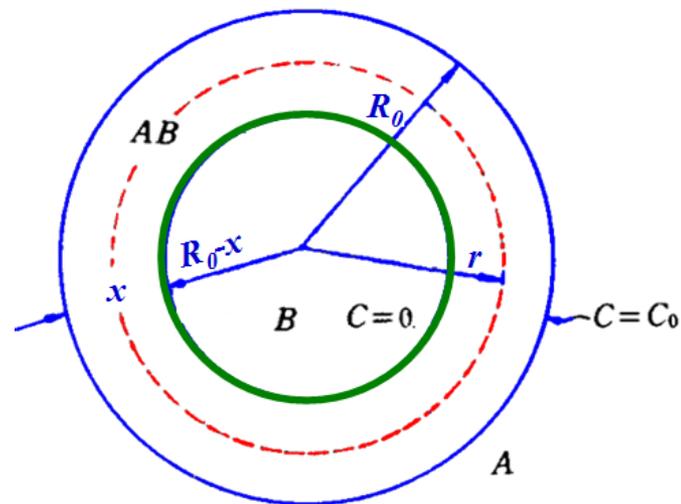
金斯特林格模型

二、固相反应动力学

2.5 扩散控制反应动力学——金斯特林格三维球体模型

为了简化，近似地将不稳定问题归结为一个等效的稳定扩散问题，扩散量随产物厚度 x 而变化(当然也随时间变化)，则[5-1]式可写成一个随 x 的变化量 $M(x)$ ：

$$\frac{dm}{dt} = D4\pi r^2 \left(\frac{\partial C}{\partial r} \right)_{r=R_0-x} = M(x)$$



金斯特林格模型

[5-2]



二、固相反应动力学

2.5 扩散控制反应动力学——金斯特林格三维球体模型

根据初始和边界条件

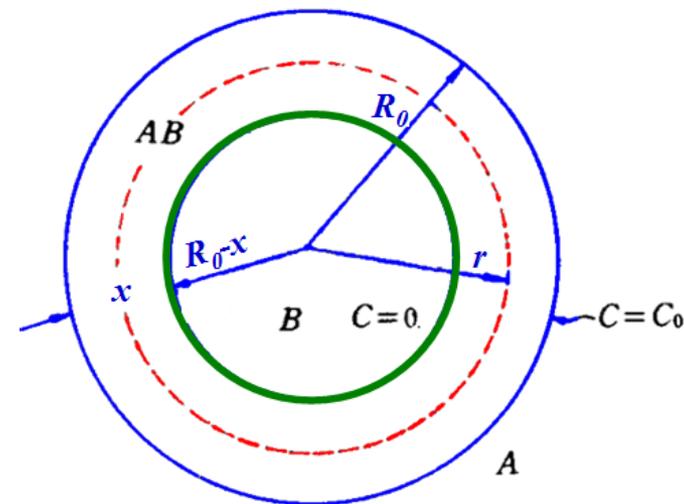
$$r = R_0 \text{ 和 } t > 0 \text{ 时, } C_{(R_0,t)} = C_0$$

$$r = R_0 - x \text{ 和 } t > 0 \text{ 时, } C_{(R_0-x,t)} = 0$$

$$t = 0 \text{ 时, } x = 0$$

[5-2] 右边等式可写成

$$dC = \frac{M(x)}{D4\pi r^2} dr$$



[5-3]

在 $r = R_0 - x$ 和 $r = R_0$ 范围内积分, 整理可得

$$M(x) = \frac{C_0 R_0 (R_0 - x) 4\pi D}{x}$$

[5-4]



二、固相反应动力学

2.5 扩散控制反应动力学——金斯特林格三维球体模型

[5-4]代入[5-2]右边等式, 可得

$$\left(\frac{\partial C}{\partial r}\right)_{r=R_0-x} = \frac{C_0 R_0 (R_0 - x)}{r^2 x} \quad [5-5]$$

若AB的密度为 ρ 、相对分子质量为 μ , AB中A的分子数为 n , 则相当于A在AB中的密度为 $\varepsilon = n\rho/\mu$, 则 $dm = \varepsilon 4\pi r^2 dx$, 则结合公式[5-2], 有

$$\frac{\varepsilon 4\pi r^2 dx}{dt} = D 4\pi r^2 \left(\frac{\partial C}{\partial r}\right)_{r=R_0-x}$$
$$\Rightarrow \frac{dx}{dt} = \frac{D}{\varepsilon} \left(\frac{\partial C}{\partial r}\right)_{r=R_0-x}$$

[5-6]



二、固相反应动力学

2.5 扩散控制反应动力学——金斯特林格三维球体模型

[5-5]代入[5-6]，并考虑 $r=R_0-x$ ，可得

$$\frac{dx}{dt} = \frac{D}{\varepsilon} \frac{C_0 R_0}{(R_0 - x)x} = K_k \frac{R_0}{(R_0 - x)x} \quad [5-7]$$

积分可得

$$x^2 \left(1 - \frac{2}{3} \cdot \frac{x}{R_0} \right) = 2K_k t \quad [5-8]$$



二、固相反应动力学

2.5 扩散控制反应动力学——金斯特林格三维球体模型

将球形颗粒转化率关系式[4-1]代入[5-8]，并整理成转化率的标示方式，可得

$$\frac{dG}{dt} = \frac{1}{3} K_k \frac{(1-G)^{1/3}}{1-(1-G)^{1/3}} \quad [5-9]$$

$$F(G) = 1 - \frac{2}{3} G - (1-G)^{\frac{2}{3}} = K_k t \quad [5-10]$$

这分别是金斯特林格方程式的微分式和积分式。



二、固相反应动力学

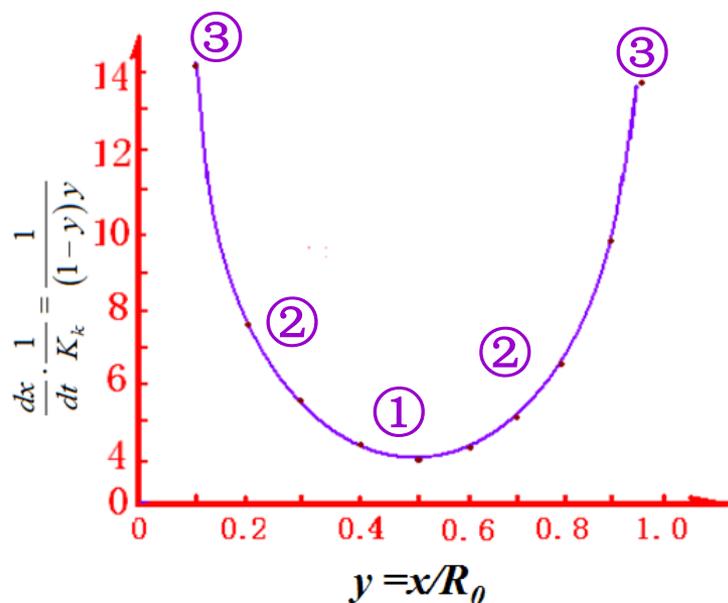
2.5 扩散控制反应动力学——金斯特林格三维球体模型

分析方程本身的普遍性：设 $y=x/R_0$ ，代入[5-7]。

$$\frac{dx}{dt} = K_k \frac{1}{(1-y)y}$$

用 $\frac{dx}{dt} \cdot \frac{1}{K_k} : y$ 作图，如右图。产物层增厚速率随 x/R_0 而变化。

- ① $y \approx 0.5$ 处出现极小值；
- ② 当 y 很小(即转化程度很小)时， $\frac{dx}{dt} \approx \frac{K_k}{y}$ ，相当于抛物线速度方程；
- ③ 当 $y \rightarrow 0$ 或 $y \rightarrow 1$ 时， $dx/dt \rightarrow \infty$ ，说明反应不受扩散控制，而以化学反应动力学范围。



反应产物层增厚速率与 x/R_0 关系



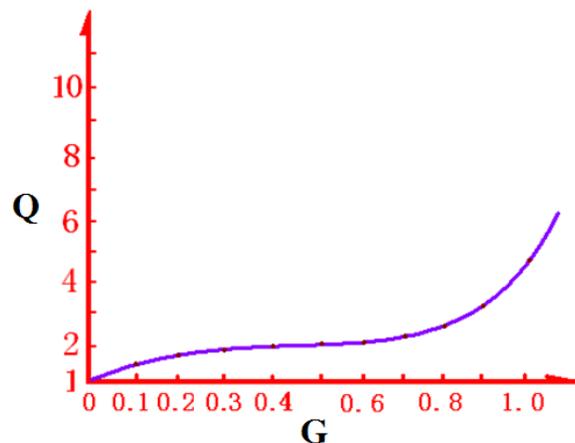
二、固相反应动力学

杨德尔方程与金斯特林格方程之比较

$$Q = \frac{\left(\frac{dG}{dt}\right)_k}{\left(\frac{dG}{dt}\right)_j} = \frac{K_k(1-G)^{1/3}}{K_j(1-G)^{2/3}} = (1-G)^{-1/3}$$

Q对G作图可得如图曲线。

可见，当G值较小即转化程度较低时，说明两方程是基本一致的；反之，随G值增加，两式偏差越来越大。



金斯特林格方程与杨德方程之比较

杨德尔方程只是在转化程度较小时适用，当G值较大时， K_j 将随G的增大而增大；而金斯特林格方程则在一定程度上克服了杨德尔方程的局限。



三、影响固相反应的因素

反应物化学组成和结构



反应物颗粒尺寸及分布

反应温度、压力和气氛

矿化剂、反应物活性等

化学组成是影响固相反应的内因，是决定反应方向和反应速率的重要条件。

从热力学角度看：在一定温度、压力条件下，反应能进行的方向是自由焓减少($\Delta G < 0$)的过程，而且 ΔG 的负值愈大，该过程的推动力也愈大，沿该方向反应的几率也愈大。

从结构角度看：反应物中质点间的作用键愈大，则可动性和反应能力愈小，反之亦然。各种缺陷的多少也明显影响反应速度。



三、影响固相反应的因素

(1) 颗粒尺寸的影响

反应物化学组成和结构

反应物颗粒尺寸及分布

反应温度、压力和气氛

矿化剂、反应物活性等

(a) 颗粒尺寸大小对反应速率的影响

- 1) $K \propto \frac{1}{R_0^2}$, R_0 愈大, 反应速率越慢, 反应延缓
- 2) R_0 愈小, 比表面积愈大, 反应界面和扩散截面增加, 反应产物层厚度减少, 使反应速率增大。
- 3) R_0 愈小, 弱键比例增加, 反应和扩散能力增强。



三、影响固相反应的因素

(1) 颗粒尺寸的影响

反应物化学组成和结构

反应物颗粒尺寸及分布

反应温度、压力和气氛

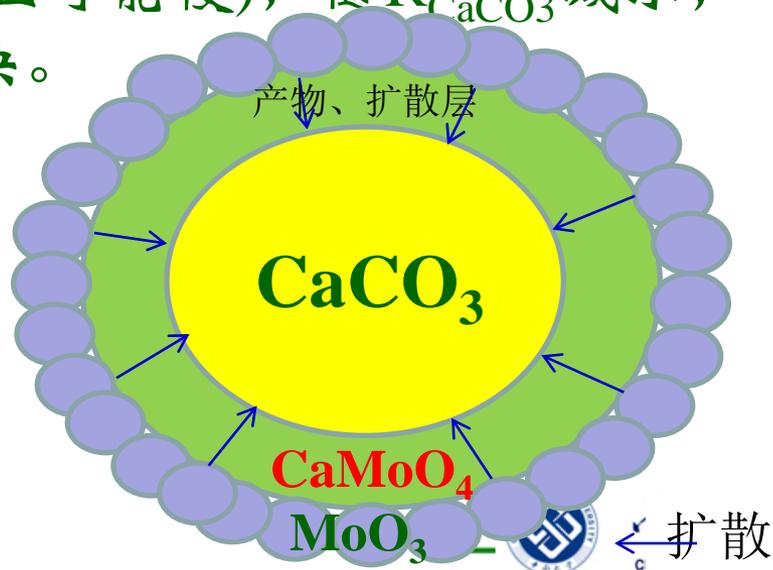
矿化剂、反应物活性等

(b) 颗粒尺寸大小对反应机理的影响:

同一反应物系由于物料尺寸不同, 反应速度可能会属于不同动力学范围控制, 即反应机理不同。

例如: 在 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下, CaCO_3 与 MoO_3 反应。

当 $R_{\text{CaCO}_3} > R_{\text{MoO}_3}$ 时: 反应由扩散控制(在产物层扩散距离大、且可能慢), 随 R_{CaCO_3} 减小, K 增大, 反应加快。



MoO_3 熔点为 $795\text{ }^{\circ}\text{C}$

三、影响固相反应的因素

(1) 颗粒尺寸的影响

例如：在600 °C下， CaCO_3 与 MoO_3 反应。

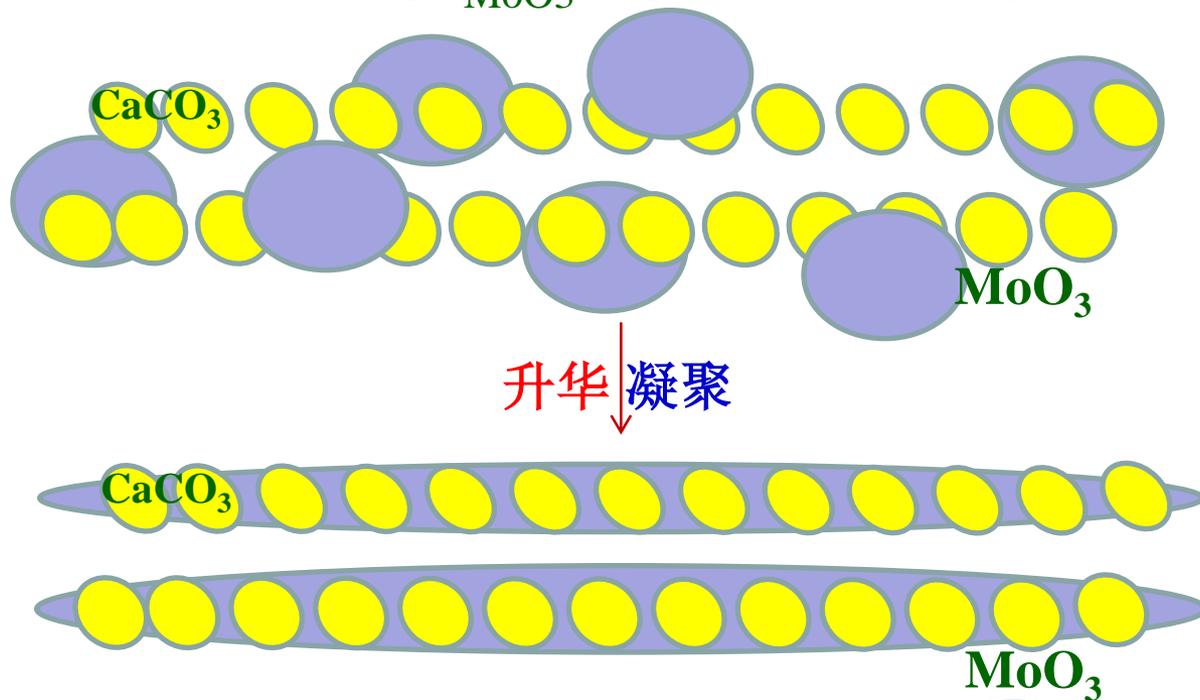
当 $R_{\text{CaCO}_3} < R_{\text{MoO}_3}$ ，且 CaCO_3 过量时：由于产物层厚度减薄，扩散阻力很小，则反应将由 MoO_3 升华过程所控制，扩散距离明显减小，随 R_{MoO_3} 减少，反应加剧。

反应物化学组成和结构

反应物颗粒尺寸及分布

反应温度、压力和气氛

矿化剂、反应物活性等



三、影响固相反应的因素

反应物化学组成和结构

反应物颗粒尺寸及分布

反应温度、压力和气氛

矿化剂、反应物活性等

(2) 粒径分布的影响

颗粒尺寸分布越集中，对反应速率越有利。

在同一反应系统中，固相反应速度还与各反应物间的比例有关。

如果颗粒相同的A和B反应生成物AB，若改变A与B比例会改变产物层温度、反应物表面积和扩散截面积的大小，从而影响反应速度。例如增加反应混合物中“遮盖”物的含量，则产物层厚度变薄，相应的反应速度也增加。



三、影响固相反应的因素

反应物化学组成和结构

反应物颗粒尺寸及分布

反应温度、压力和气氛

矿化剂、反应物活性等

(1) 反应温度的影响：

温度是影响固相反应速度达到重要外部条件。一般随温度升高，质点热运动动能增大，反应能力和扩散能力增强。对于化学反应，因其速度常数：

$$K = A \exp\left(\frac{-\Delta G_R}{RT}\right)$$

因此，温度对化学反应的加速作用一般也比对扩散过程大。



三、影响固相反应的因素

反应物化学组成和结构

反应物颗粒尺寸及分布

反应温度、压力和气氛

矿化剂、反应物活性等

(2) 压力的影响

对不同反应类型，压力的影响也不同。在两相间的反应中，增大压力有助于颗粒的接触面积，加速物质传递过程，使反应速度增加。但对于有液、气相参与达到反应中，扩散过程主要不是通过固体粒子的直接接触实现的。因此提高压力有时并不表现出积极作用，甚至会适得其反。



三、影响固相反应的因素

反应物化学组成和结构

反应物颗粒尺寸及分布

反应温度、压力和气氛

矿化剂、反应物活性等

(3) 气氛的影响

气氛对固相反应也有重要影响：

- 1) 通过改变固体吸附特性而影响表面反应活性；
- 2) 对非化学计量氧化物，气氛可直接影响晶体表面缺陷的浓度、扩散机构和扩散速率。



三、影响固相反应的因素

反应物化学组成和结构

反应物颗粒尺寸及分布

反应温度、压力和气氛

矿化剂、反应物活性等

(1) 矿化剂

矿化剂： 能促进或控制陶瓷结晶化合物的形成或反应而加入配料中的物质。

- ① 通过与反应物形成固溶体而使其晶核化，使反应增强；
- ② 与反应物形成低共熔物，使物系在较低温度下出现液相，加速扩散对固相的溶解作用；
- ③ 与反应物形成某种活性中间体而处于活化状态；
- ④ 通过矿化剂离子的极化作用，促使其晶格畸变和活化等等



三、影响固相反应的因素

NaCl熔点:801 °C

反应物化学组成和结构

反应物颗粒尺寸及分布

反应温度、压力和气氛

矿化剂、反应物活性等

(1) 矿化剂

矿化剂的作用:

- 1) 影响晶核的形成;
- 2) 影响结晶速率及晶格结构;
- 3) 降低体系低共熔温度, 改善液相性质等。

在 Na_2CO_3 和 Fe_2O_3 反应体系中加入NaCl为矿化剂, 可使反应转化率提高50-60% (特别对反应物粒度较大时)。

NaCl对 $\text{NaCO}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$ 反应的作用

NaCl 添加量 (相对于 NaCO_3 的%)	不同颗粒尺寸的 NaCO_3 转化率百分率		
	0.06~0.088mm	0.27~0.35mm	0.6~2mm
0	53.2	18.9	9.2
0.8	88.6	36.8	22.9
2.2	38.6	73.8	60.1

三、影响固相反应的因素

反应物化学组成和结构

反应物颗粒尺寸及分布

反应温度、压力和气氛

矿化剂、反应物活性等

(2) 反应物活性

同一物质处于不同结构状态时其反应活性差异甚大。

一般说来，晶格能愈高、结构愈完整和稳定的，其反应活性也低。因此，对于难熔氧化物间的反应和烧结往往是困难的。

通常采用具有高活性的活性固体作为原料。例如 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CoO} \rightarrow \text{CoAl}_2\text{O}_4$ 反应中，若分别采用轻烧 Al_2O_3 和较高温度煅烧制得的死烧 Al_2O_3 作原料，其反应速度相差近十倍，表明轻烧 Al_2O_3 具有高得多的反应活性。



三、影响固相反应的因素

反应物化学组成和结构

反应物颗粒尺寸及分布

反应温度、压力和气氛

矿化剂、反应物活性等

(2) 反应物活性

生产实践中常采用活性固体来提高生产效率：

机械活化：研磨、破碎……

化学活化：热分解、多晶转变、脱水……

例：

合成镁铝尖晶石，可用的原料有：

MgCO_3 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 MgO 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，从提高反应速率角度，应选什么？说明原因。



三、影响固相反应的因素

反应物化学组成和结构

反应物颗粒尺寸及分布

反应温度、压力和气氛

矿化剂、反应物活性等

(2) 反应物活性

生产实践中常采用活性固体来提高生产效率：

机械活化：研磨、破碎……

化学活化：热分解、多晶转变、脱水……

例：

合成镁铝尖晶石，可用的原料有：

MgCO_3 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 MgO 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，从提高反应速率角度，应选什么？说明原因。



三、影响固相反应的因素

反应物化学组成和结构

反应物颗粒尺寸及分布

反应温度、压力和气氛

矿化剂、反应物活性等

α -氧化铝(俗称刚玉), 属三方晶系, $a_0=0.475$ nm、 $c_0=1.297$ nm, 结构中的氧离子成近似密排六方堆积, 铝原子则填充在其八面体空隙中。铝原子没有填满所有的八面体空隙, 只填了 $2/3$ 。是所有氧化铝中最稳定的物相。 α - Al_2O_3 可以用 γ - Al_2O_3 于高温燃烧制得。

γ - Al_2O_3 可用 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 在732 K时加热制得, 立方晶系($a=0.7938$ nm), 是一种缺陷型的尖晶石结构, 它不耐酸或碱; γ - Al_2O_3 在 600°C 以后开始转变为 θ - Al_2O_3 (单斜晶系), 900 - 1000°C 转化成 α - Al_2O_3 。

