

Министерство образования и науки Российской Федерации

Ивановский государственный химико-технологический университет

Н.Ф. Косенко

**РЕГУЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ
ТВЕРДЫХ ФАЗ**

Иваново 2014

УДК 544.463: [544.478:666]

Косенко, Н.Ф.

Регулирование реакционной способности твердых фаз: [монография] /Н.Ф. Косенко; Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново, 2013 - 224 с.

В монографии проанализированы факторы, приводящие к изменению реакционной способности твердых фаз. Описан эффект микроструктурного упорядочения, который проявляется в оксидах металлов (II), кристаллизующихся по типу галита, под действием механической обработки истирающего типа и приводит к существенному понижению реакционной способности (механопассивации) веществ при растворении; гидратации в воде, растворах ортофосфорной кислоты и растворах солей; карбонизации и последующей декарбонизации образовавшихся продуктов; синтезе карбида кальция и шпинели; схватывании композиций, обладающих вяжущими свойствами.

Монография предназначена для специалистов химиков-технологов, научных работников, аспирантов, магистрантов и студентов по направлениям "Химическая технология" и "Материаловедение и технологии материалов".

Табл. 29. Ил. 91. Библиогр.: 549 назв.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Ивановского государственного химико-технологического университета.

Рецензенты:

Ведущий научный сотрудник, доктор химических наук Ф.Х. Уракаев (Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН); доктор химических наук А.В. Агафонов (Институт химии растворов РАН)

© Косенко Н.Ф., 2013

© ФГБОУ ВПО "Ивановский государственный
химико-технологический университет", 2013

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

SEM	сканирующий электронный микроскоп
АСМ	атомно-силовой микроскоп
БЭТ	Брунауэр-Эммет-Теллер
ВМ	вибрационная мельница
ГЦК	гранецентрированная кубическая [решетка]
ДТА	дифференциальный термический анализ
ДТГ	дифференциальный/ая термогравиметрический/ая
ИК	инфракрасный/ые
ИХТТ и МХ	Институт химии твердого тела и механохимии
КХ	кристаллохимия, кристаллохимическая
МА	механическая активация
МО	механическая обработка
МСУ	микроструктурное упорядочение
МФЦ	магнийфосфатный цемент
МХ	механохимия, механохимический/ая
МХА	механохимическая активация
ОКР	область когерентного рассеяния
ОФК	ортофосфорная кислота
ПМ	планетарная мельница
ПЭМ	просвечивающая электронная микроскопия
рПР	показатель произведения растворимости
РС	реакционная способность
РФА	рентгенофазовый анализ
СВЧ	сверхвысокочастотный/ая
ТГ	термогравиметрический
ТФР	твердофазная реакция
ШКМ	шаро-кольцевая мельница
ШМ	шаровая мельница
ЭПР	электронный парамагнитный резонанс

*Светлой памяти моей мамы – вдохновителя
данной работы – посвящается*

ВВЕДЕНИЕ

Регулирование реакционной способности (РС) химических веществ относится к числу приоритетных проблем химии, имеющей как фундаментальное, так и прикладное значение. Механохимия – один из наиболее эффективных и широко применяемых методов для решения этой проблемы. Оптимизация активности материалов является важнейшей задачей механохимической модификации. В последние десятилетия для интенсификации физико-химических процессов с участием природных, синтетических и техногенных материалов предложены разнообразные механохимические приемы.

Значительный вклад в развитие данного направления внесли как зарубежные (школы Тиссена в Германии, Боудена в Великобритании, Кубо в Японии, Ткачовой в Чехии и др.), так и отечественные (Е.Г. Аввакумов, В.В. Болдырев, П.Ю. Бутягин, Ф.Х. Уракаев и многие другие) ученые.

Для повышения РС неорганических реагентов применяют активаторы, использующие нагрузки ударного, сдвигового и смешанного типа. Вместе с тем, характер воздействия – не единственный фактор, определяющий морфологическую и дефектную структуру твердого тела после обработки. Важную роль играет химическая, термическая и механическая предыстория материала. Это обстоятельство вызывает затруднения при сопоставлении результатов работ, полученных в одинаковых аппаратах разными исследователями. Кроме того, исторически традиционным подходом в химии, связанной с механическим способом повышения РС, является преимущественное использование аппаратов с высокой энергонапряженностью и преобладающей ударной компонентой воздействия. Результативность действия сдвиговых нагрузок, приводящих к специфическим эффектам микроструктурной перестройки материалов с различными кристаллохимическими свойствами, остается не ясной с точки зрения изменения их РС.

В связи с этим особую актуальность приобретает систематическое и целенаправленное исследование влияния типа механической нагрузки на состояние и реакционную способность веществ, предназначенных для осуществления

гетерофазных и твердотельных процессов и реакций, включая выявление механизмов, приводящих к изменению реакционной способности на макро-, мезо- и микроуровнях.

Автор выражает глубокую благодарность д.ф.-м. н. М.Ф. Бутману и д.х.н. Ф.Х. Уракаеву за советы и рекомендации, использованные в работе. Настоящий труд был бы невозможен без плодотворного сотрудничества с верными помощниками и коллегами – к.х.н. Н.В. Филатовой, к.х.н. М.А. Смирновой, к.х.н. Л.А. Виноградовой, за что автор также выражает искреннюю признательность.

Глава 1. РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ТВЕРДЫХ ФАЗ И ЕЕ РЕГУЛИРОВАНИЕ

1.1. Общие представления о реакционной способности твердых фаз

Одной из важнейших проблем физической химии является установление связи между строением вещества и его реакционной способностью (РС), выявление рациональных путей управления химическими процессами.

В общем случае РС – это способность некоторого набора атомов вступать в химическую реакцию. РС обычно рассматривают с термодинамической и кинетической точек зрения. Термодинамика дает возможность получить ответ, возможна ли в принципе та или иная реакция, характеризует вероятность изменения химического или фазового состава соединения, указывая на степень удаленности данного состояния вещества или системы компонентов от равновесия в конкретных условиях. Термодинамическую РС определяют химическим средством, которое можно выразить изменением энергии Гиббса или разностью химических потенциалов. Однако РС в первую очередь важна при рассмотрении кинетики процесса. В работе [1] РС определена как скорость реакции при нормализованной движущей силе.

Количественно РС выражают величинами констант скорости реакции (Вант-Гофф, 1884 [2]), а в случае обратимых реакций – константами равновесия.

Уровень знаний о строении и свойствах молекул и их химической РС непрерывно углубляется и расширяется в связи с появлением новых мощных экспериментальных методов и совершенствованием вычислительной техники, необходимой для теоретического моделирования строения и превращений веществ. Молекулярная динамика изучает структуры, наиболее вероятные сочетания межатомных расстояний, конфигурации и конформации молекул реагентов и продуктов; энергетические соотношения – уровни энергии, соответствующие предпочтительным вариантам строения реагентов и продуктов, энергетические барьеры, определяющие химическую кинетику [3].

Однако вследствие исключительной электронной сложности большинства химических систем, как правило, в теоретических рассмотрениях делают многочисленные допущения; кроме того, за исключением простейших вариантов, в такие рассуждения вводят эмпирические факторы. По этой причине в

анализе твердофазных систем, учитывая их сложность, по-прежнему преобладает эмпирический или качественный подход. Количественную связь между константами скорости / равновесия достаточно строго можно установить лишь для ряда соединений, в минимальной степени отличающихся друг от друга, при проведении однотипных реакций в одинаковых условиях. В правильно составленной серии механизм реакции не должен меняться, т.е. константы скорости должны относиться к одной и той же элементарной стадии. Полученная корреляция описывает зависимость констант от одного из параметров, например величины энергии кристаллической решетки ряда родственных соединений [4]. Как правило, в гомологическом ряду вещества с наименьшей энергии решетки являются наиболее реакционноспособными [5].

Мерой РС являются также величины энергии активации реакций, в которых принимают участие рассматриваемые соединения. Для некоторых превращений активность веществ можно оценивать энергией сублимации и т.п.

В промышленном производстве химических продуктов необходимо знать закономерности протекания реакций во времени, т.е. зависимость их скорости и выхода продукта от вида используемых реагентов и условий проведения. Проблему предсказания химической РС Г. Клопман назвал "постоянным вызовом химику, который хочет найти оптимальные условия для проведения конкретных реакций" [6]. Основные цели изучения РС заключаются в том, чтобы найти объяснения, как протекают химические превращения, и пойти далее – предсказать свойства веществ и реакции, которые интересуют химиков. В связи с этим продолжают исследования в этом направлении как в отношении неорганических [7-12 и др.], так и органических веществ и материалов [13-15 и др.]. В последние годы активно развивается изучение РС нанообъектов, в которых проявляются специфические размерные эффекты [16,17 и др.].

Реакционная способность – характеристика относительной химической активности веществ, учитывающая как разнообразие реакций, возможных для данного вещества, так и их скорость. РС обычно относят к молекулам, атомам, ионам, радикалам. Однако РС твердых тел (даже с идеальной кристаллической решеткой), составленной теми же молекулами, атомами и ионами, принципиально иная [8,18-25]. Связывание структурных элементов в правильное пространственное образование приводит к появлению новых химических, физических, механических и прочих свойств. Многие решетки обладают анизотропно-

стью, т.е. физические свойства химически однородного кристалла в разных направлениях различны.

Твердофазные реакции (ТФР) принципиально отличаются от реакций в газах и жидкостях существенно меньшей подвижностью элементов кристаллической решетки по сравнению с подвижностью молекул и ионов в жидкостях и газах. Кроме того, реакционные зоны твердых фаз, как правило, локализованы на поверхности раздела реагентов и продуктов, тогда как в гомогенных образованиях объем реакционной зоны совпадает с общим объемом физико-химической системы. Вследствие этого превращения веществ в реакциях пропорциональны не их количествам ("концентрациям"), а величинам контактной поверхности.

Известно, что приповерхностный слой даже хорошо отожженных кристаллов находится в упруго-напряженном состоянии, поэтому активности структурных элементов на поверхности кристалла и в его объеме различаются на несколько порядков (например [26]).

Образующийся твердый продукт пространственно разделяет реагенты, следовательно, дальнейшее их взаимодействие возможно лишь за счет объемной диффузии. В идеальной кристаллической решетке массоперенос, необходимый для протекания реакции, практически невозможен. Разнообразные отклонения от совершенной решетки – дефекты – значительно повышают активность твердой фазы.

Важной особенностью ТФР является их многостадийность и образование разнообразных промежуточных соединений и состояний, которые могут энергетически мало отличаться одно от другого.

Твердофазные реакции имеют большое практическое значение, в частности керамические, огнеупорные и другие современные функциональные материалы получают именно в твердой фазе вследствие их высоких температур плавления. Для снижения энергоемкости процессов применяют возможно более активные исходные вещества.

1.2. Формирование реакционной способности твердой фазы

Реакционная способность твердого вещества зависит от множества факторов, в том числе от условий его получения и последующего применения для синтеза нового продукта. Отдельные факторы могут оказывать противополож-

ное воздействие на скорость химической реакции. Все условия, влияющие на структуру и энергетическое состояние частиц кристаллов, изменяют и РС вещества.

В работе [27] все факторы были разделены на внутренние (химическая природа участвующих в реакции веществ; их структура; дефекты кристаллической решетки) и внешние (температура реакции; концентрация реагентов; механическая, термическая или физическая обработка; газовая /жидкостная среда и др.).

Акад. В.В. Болдырев, автор множества исследований по вопросам РС твердых фаз, в частности [8,11,28 и др.], данные факторы представил в виде схемы (рис.1.1).

В.В. Болдырев охарактеризовал разные подходы к управлению РС:

- изменение скорости или выхода целевого продукта – самый простой и распространенный способ направленного регулирования ТФР, используемый в промышленности и в лаборатории;
- более сложной является задача регулирования развития реакции в пространстве;
- наиболее сложным является управление механизмом химической реакции путем подбора способа получения кристаллов и различных методов предварительной обработки для создания в кристалле именно тех дефектов, к которым реакция в наибольшей степени чувствительна.

В.В. Болдырев обнаружил явление обратной связи, позволившее наметить эффективные методы управления химическими реакциями в твердой фазе при известном механизме реакции, путем создания или уничтожения дефектов, варьированием способов получения твердого вещества и методов его предварительной обработки. Найденный подход позволил решить и обратную задачу: по тому, как влияют на реакционную способность твердого вещества отдельные виды дефектов в кристаллах, можно сделать выводы об особенностях механизма реакции.



Рис.1.1. Методы управления реакционной способностью твердых веществ [28]

На схеме (рис.1.2) нами выделены два этапа формирования РС.

Этап *I* относится к воздействию факторов, определяющих активность твердой фазы, которую получает исследователь или производитель химической продукции в качестве исходного вещества, материала, сырья. Как правило, получатель не в состоянии контролировать интенсивность действия каждого фактора, поэтому имеет дело с данной твердой фазой, характеризующейся определенным набором свойств и совокупной РС.

Приведенные на данной схеме факторы анализируются ниже.

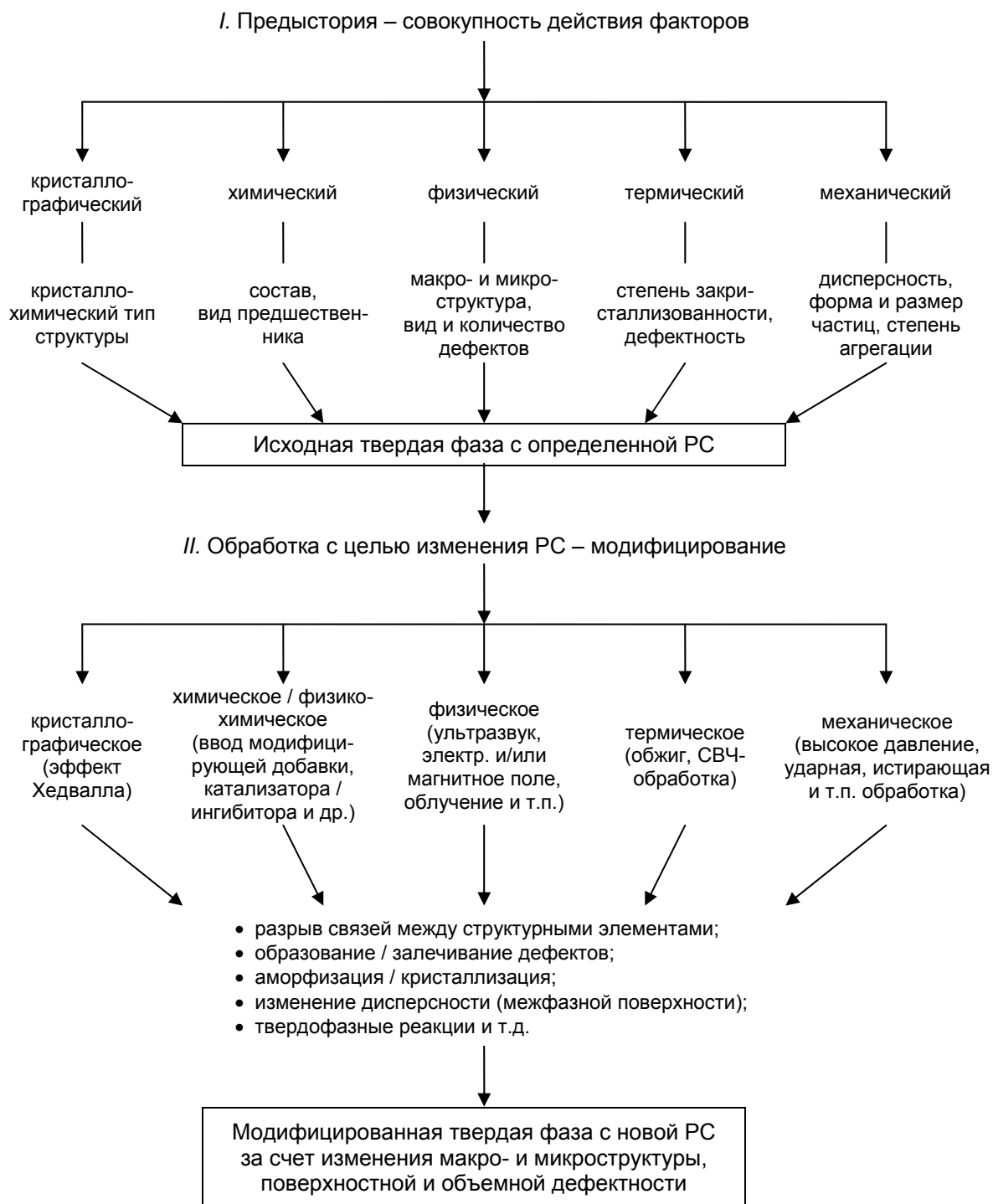


Рис.1.2. Формирование реакционной способности твердой фазы

1.2.1. Роль кристаллографического фактора

Кристаллографический фактор определяет кристаллохимический тип структуры, а значит, наличие или отсутствие плотнейшей упаковки, координационное число каждого вида атомов / ионов, расстояние между частицами, угловые характеристики. Тип структуры, в которой кристаллизуется данное ве-

щество, влияет и на характер химической связи. В свою очередь, от вида связи зависит поверхностная энергия порошка: для веществ с ковалентной связью ее величина составляет 2-2,5; для металлов 1-2; для ионных соединений 0,25-1,5 Дж/м² [29].

П.Ю. Бутягин отмечал [30], что в ионных кристаллах активность разупорядоченной поверхности обусловлена увеличением активности донорных анионов, тогда как в ковалентных кристаллах – стабилизацией деформированных и разорванных связей.

Вещество, кристаллизуясь в виде различных полиморфных модификаций, приобретает разную РС. Так, для оксида алюминия (ОА) характерен сложный полиморфизм. Например, хорошо известны значительные различия в активности α - и γ -форм ОА. Строение γ -глинозема близко к структуре шпинели, однако вместо 9 катионов, содержащихся в последней ($A_3B_6O_{12}$, где А и В – соответственно ионы двух- и трехвалентных металлов), в γ -глиноземе имеется только восемь ионов Al^{3+} (Al_8O_{12}).

Наличие незаполненных катионных позиций (1/9) и неупорядоченность распределения катионных вакансий обуславливают дефектность и более низкую устойчивость по сравнению с высокотемпературной устойчивой α -формой – корундом [31]. В корунде кристаллическая решетка представляет собой гексагональную плотнейшую упаковку, образованную ионами кислорода, в которой 2/3 октаэдрических пустот заполнены ионами алюминия.

Размер пустоты (0,0565 нм) практически совпадает с ионным радиусом алюминия (0,057 нм), поэтому решетка испытывает очень незначительные искажения, предопределяя высокую стабильность структуры. Более подробно полиморфизм и РС различных форм Al_2O_3 описаны в обзорах [32,33].

Величины энергии активации однотипных реакций с участием γ - и α -фаз заметно различаются. Так, для реакции образования хризоберилла $BeAl_2O_4$ (в статье Al_2BeO_4) они составляли 96 и 112 кДж/моль соответственно (в интервале 1000-1400 °С) [34].

Химическая активность соединений алюминия убывает в ряду: аморфный гидроксид алюминия (алюмогель) > байерит ($\alpha-Al(OH)_3$) > гиббсит ($\gamma-Al(OH)_3$) > бёмит ($\gamma-AlOOH$) > диаспор ($\alpha-AlOOH$) > $\gamma-Al_2O_3$ > $\alpha-Al_2O_3$.

Полиморфные модификации кремнезема SiO_2 также различаются по активности: кристобалит > тридимит > кварц. Наибольшей активностью обладает

аморфный кремнезем, выделяющийся при разрушении кристаллических решеток глинистых минералов, слюд и т.п.

Частицы, находящиеся в различных кристаллографических позициях – на грани, на ребре, в вершине, имеют различную РС [35]. Так, по расчетам М.М. Павлюченко [36] при температуре 500 К вероятность реагирования частиц, расположенных на многогранном угле, в $4 \cdot 10^8$ раз больше, чем частиц на грани. Для NaCl вероятность участия в химическом акте частиц, находящихся на вершине куба, в $1,1 \cdot 10^{30}$ раз выше по сравнению с частицами на грани (100).

1.2.2. Роль химического фактора

Химический фактор – комплексный показатель, включающий в себя характеристику состава вещества и его химическую предысторию.

Понятие "*химический состав*" – это не только номинальное соотношение между элементами, составляющими вещество, но также виды, количество и способы распределения примесей, по-разному влияющих на активность материала.

Каждое вещество можно получить, используя различные *предшественники*. Так, полиморфные модификации ОА часто получают из гидратов глинозема, к которым относятся гидраргиллит (гиббсит) $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$, байерит $\beta\text{-Al}(\text{OH})_3$, бёмит $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ и диаспор $\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$, а также термообработкой солей.

Структурные особенности бёмита и диаспора обуславливают отличия в поведении при дегидратации. Диаспор образует непосредственно корунд ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), тогда как бёмит сначала переходит в кубический γ -глинозем, который в дальнейшем формирует решетку корунда. В процессе дегидратации образуются различные промежуточные (переходные) формы ОА (transition alumina), являющиеся метастабильными, которые в конечном итоге переходят в единственную устойчивую форму – корунд ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$).

В работе [37] приведена следующая последовательность стадий разложения гидратов до оксидов с указанием соответствующих температурных интервалов:

гиббсит $\rightarrow \chi$ (300-500 °) $\rightarrow \kappa$ (800-1150 °) $\rightarrow \alpha$ (1150 °С);

бёмит $\rightarrow \gamma$ (500-850 °) $\rightarrow \delta$ (850-1050 °) $\rightarrow \theta$ (1050-1150 °) $\rightarrow \alpha$ (1150 °С);

байерит $\rightarrow \eta$ (300-500 °) $\rightarrow \theta$ (880-1150 °) $\rightarrow \alpha$ (1150 °С);

диаспор $\rightarrow \alpha$ (500 °С).

γ - Al_2O_3 , полученный термическим разложением гидроксида, переходит в α -форму при 600-800 °С, тогда как γ - Al_2O_3 из квасцов относительно стабилен вплоть до 1200 °С [20,26]. η - Al_2O_3 – продукт термолиза $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ – превращался в корунд при 1250 и 1100 °С соответственно [38]. Полученные η -формы участвовали в реакции образования цинковой шпинели, при этом оксид алюминия из сульфата взаимодействовал с ZnO в ~90 раз быстрее, чем η - Al_2O_3 из нитрата (константы скорости рассчитывали по уравнению Яндера) [38].

Аналогично был получен из ряда солей Fe (II) и Fe (III) α - Fe_2O_3 , в качестве критерия РС для которого была взята температура начала восстановления в водороде [39].

Е.Г. Аввакумов [40] проанализировал образование алюминатов кальция, исходя из оксидов и гидроксидов. Экспериментальные данные по динамике механохимического взаимодействия представлены на рис. 1.3. Самая высокая скорость связывания CaO наблюдалась при использовании гиббсита (кривая 4). Добавление воды к смеси безводных оксидов (рис. 1.4, кривая 1) мало способствовало взаимодействию, тогда как в смеси гидратированных оксидов (рис. 1.4, кривая 2) влияние добавок воды оказывалось сильным.

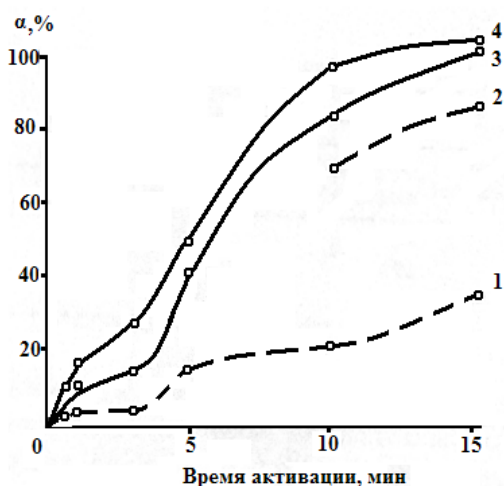


Рис. 1.3. Зависимость степени взаимодействия оксида кальция с соединениями алюминия от времени активации: 1 – α - Al_2O_3 ; 2 – γ - Al_2O_3 ; 3 – $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; 4 – $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [40]

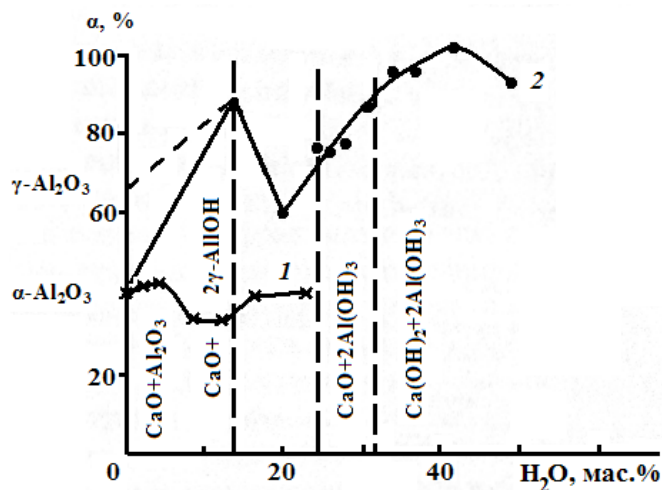


Рис. 1.4. Зависимость степени взаимодействия оксида кальция с соединениями алюминия от содержания в смеси связанной и свободной воды. Время активации 5 мин. 1 – вода добавлена к смеси безводных оксидов; 2 – то же для смеси гидратированных оксидов [40]

В процессе твердофазного превращения одного кристаллического вещества в другое, например при полиморфном превращении, дегидратации и т. д.,

может проявляться топотаксия, т.е. могут сохраняться структурные элементы исходных фаз (плотнупакованные плоскости, определенные направления). Это, в частности, характерно для MgO, который в первоначальный период сохраняет структуру того вещества, из которого его получают. При разложении магнезита $MgCO_3$ появляются псевдоморфозы, сохраняющие внешние очертания карбоната; при дегидратации $Mg(OH)_2$ образуется MgO со слоистой структурой брусита [41,42]. В последнем случае плотнупакованные кислородные слои в плоскостях (0001) гексагональной структуры $Mg(OH)_2$ сохраняются, переходя в плоскости (111) кубической плотнейшей упаковки MgO [43], а ионы магния постепенно перестраиваются, создавая новую структуру типа галита NaCl. Во время дегидратации внешний вид исходной фазы длительное время сохраняется, и только при более высоких температурах (выше 1000 °C) формируется стабильная решетка MgO [5].

Аналогичный эффект обнаружен и для ряда других оксидов, в частности Y_2O_3 [44].

Активные порошки получают различными химическими методами: осаждением, выщелачиванием одного из компонентов, восстановлением, термическим разложением и т.п. Однако активность твердых фаз способна со временем снижаться вследствие неравновесности свежесформированной поверхности.

На рис.1.5 приведены зависимости, характеризующие скорость разложения карбоната кадмия с различной предысторией [36].

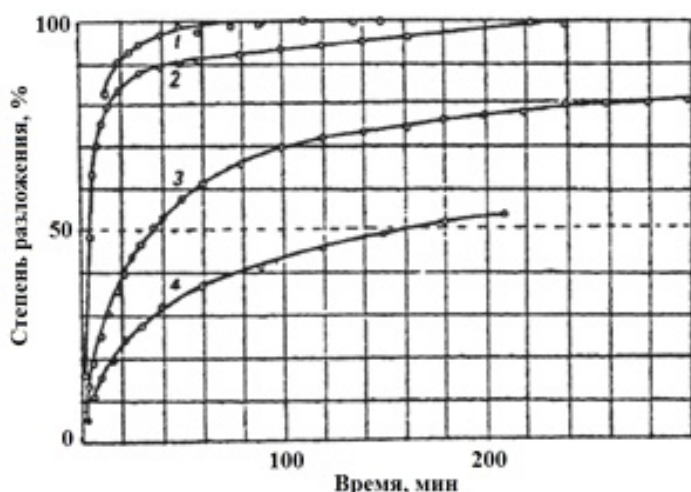


Рис. 1.5. Зависимость доли разложения карбоната кадмия от времени [36]: 1 – при 310 °C свежего препарата после его получения; 2 – при 380 °C после хранения препарата в закрытом бюксе в течение 11 мес.; 3 – при 380 °C после хранения препарата в закрытом бюксе (11 мес.) и отжиге при 260 °C в течение 54 ч в запаянной ампуле в атмосфере воздуха; 4 – при 310 °C свежего препарата, отожженного в запаянной ампуле при 260 °C (114 ч в среде CO_2)

Однако не всегда связь РС вещества и способа его получения проявляется столь очевидно. В противоположность MgO РС оксида кальция, полученного в тех же условиях, не коррелирует с концентрацией поверхностных дефектов.

Даже после обработки при 1023 К, после которой оставались единичные гидроксильные группы, основная РС управлялась остаточным гидроксильрованием поверхности [45].

1.2.3. Значение реальной структуры. Дефектность структуры

Реакционная способность твердых фаз находится в тесной связи с их структурой – кристаллохимической и реальной. Скорость реакции в значительной степени зависит от фактического состояния кристаллической решетки, так как при наличии нарушений в последней энергия активации сильно понижается. Дефекты изменяют химические потенциалы на поверхности кристалла, поэтому при наличии определенных структурных и химических нарушений скорость реакции может повышаться по сравнению с идеальным кристаллом на порядки величин. Таким образом, химическое поведение твердой фазы в значительной степени определяется природой и количеством имеющихся дефектов [1,35,46-51]. (Здесь не рассматриваются дефекты нестехиометрии, хотя они характерны для многих твердых неорганических соединений [52].)

Вид и концентрация дефектов зависят как от исходной нормальной структуры вещества, так и от условий его получения – способа синтеза и обработки, газовой атмосферы, наличия примесей и т.п.

М.М. Павлюченко [36] сформулировал следующее правило: всякое микро- и макроскопическое нарушение кристаллической решетки, приводящее к увеличению ее потенциальной энергии или к уменьшению энергии решетки, повышает РС частиц, расположенных у дефектов, а следовательно, и скорость химической реакции.

В насыщенной дефектами кристаллической решетке облегчается протекание диффузионных процессов. Местами с повышенной реакционной способностью являются дислокации (места их выхода) [35] и границы зерен. В работе [53] отмечено, что активными центрами являются атомы, окружающие дислокацию, т.е. находящиеся в области упругих искажений. Каракозовым [54] построена модель энергетических состояний атомов вокруг дислокации (рис.1.6).

По мнению автора, атомы, которые локализованы в поле искажений вокруг дислокации и имеют энергию не ниже потенциального барьера у поверхности (U), способны разорвать старые межатомные связи и образовать новые.

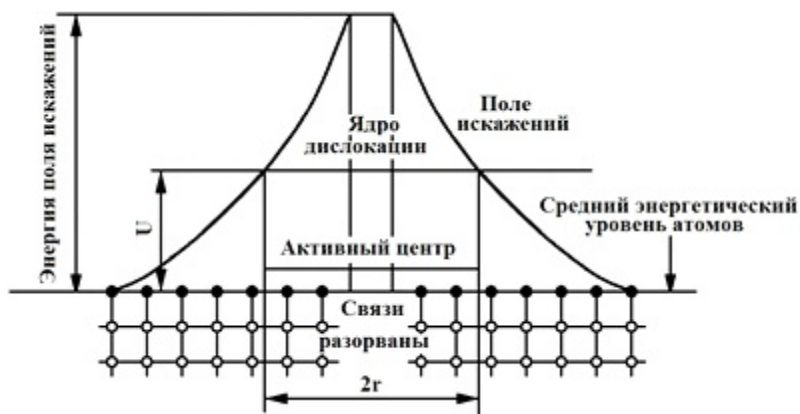


Рис.1.6. Активный центр на выходе дислокации [54]

Рассматривая кинетическую схему механохимических реакций, П.Ю. Бутягин [55] высказал предположения о том, что активные центры локализованы на свежесформированной поверхности, причем их число на единице площади поверхности постоянно для данного вещества, и они энергетически равноценны. Время жизни таких центров связано с релаксацией избыточной энергии новой поверхности раскола.

Зарождение реакции на отдельных наиболее реакционноспособных участках твердого вещества и последующей ее локализацией вокруг этих участков объясняет многие закономерности, связанные с влиянием отжига, старения и т.п. [51].

Свежесформированная поверхность способна освобождаться от неравновесных напряжений, переводить неоднородность поверхностного слоя в более стабильное, но отличающееся характером и концентрацией дефектов состояние. На этот процесс сильное влияние оказывают внешние факторы. Перестройка приповерхностного слоя при высокой дисперсности вещества захватывает значительную часть его объема. Если отдельные фрагменты кристаллической структуры изменяют координацию и характер связей, то постепенно вся структура вещества перестраивается.

1.2.4. Термическая предыстория

При нагревании обычные типы дефектов кристаллических решеток обнаруживают тенденцию к исчезновению, поэтому РС твердых веществ обычно тем выше, чем ниже температура их образования [56, с.405].

Ярким примером влияния температуры термообработки на РС является получение оксида магния [41,43,57-74]. Значительное изменение активности MgO при повышенных температурах проиллюстрировано в работе [58]. С уве-

личением длительности и температуры прокаливания величина кристаллитов MgO возрастает.

В технологии используют порошкообразный оксид магния различной степени термообработки: каустический магнезит, получаемый при температуре от 600 до 900-1000 °С, металлургический MgO (периклаз), называемый также намертво обожженным MgO (dead-burned, hard-burned magnesite), произведенный при температуре 1450-2200 °С, плавленный оксид магния, полученный плавкой сырого или прокаленного оксида магния [41,57,63,66].

Мягко обожженный (каустический) (soft-burned, light-burned, caustic-calcined) магнезит представляет собой рыхлый порошок плотностью около 2300 кг/м³, характеризуется малым размером кристаллитов, относительно большой удельной поверхностью (1-200 м²/г) и реакционной способностью, в том числе гидратационной активностью, от высокой до умеренной.

Оксид магния, обожженный в жестких условиях, т.е. в интервале температур 1100-1650 °С, имеет средние размеры кристаллитов и умеренно низкую РС благодаря малой удельной поверхности (0,1-1 м²/г), но легко растворяется в концентрированных кислотах. Для металлургического магнезита характерны крупные кристаллиты, удельная поверхность менее 0,1 м²/г и очень низкая РС. Минимальную активность имеет плавленный магнезит с плотностью 3500-3600 кг/м³ и твердостью по Моосу 5,5, получаемый при температурах 2800-3000 °С.

MgO, полученный даже при температуре 1500 °С, не является инертным материалом и взаимодействует с водой, однако с увеличением температуры обжига MgO степень его гидратации при прочих равных условиях снижается (рис. 1.7). Удельная поверхность порошка MgO также уменьшается: с 7,60 м²/г (1150 °С) до 3,20 м²/г (1500 °С) [64].

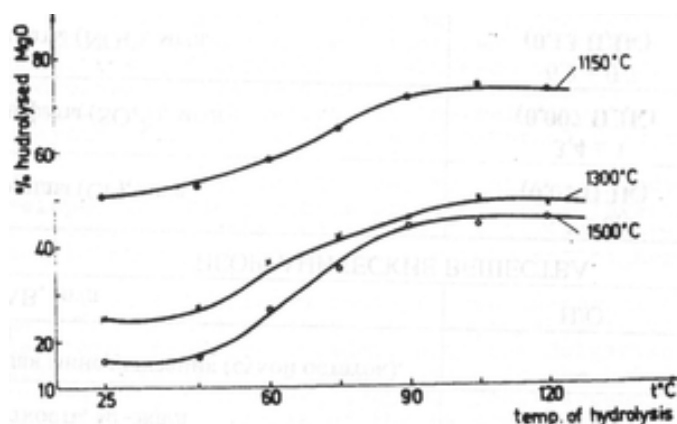


Рис. 1.7. Зависимость количества гидролизованного MgO (%) от температуры гидролиза в течение 24 ч для оксида магния, обожженного при температурах 1150, 1300 и 1500 °С [64]

По данным А.Я. Вайвада [71], повышенная РС MgO, обожженного при низких температурах, объясняется значительным содержанием атомных дефектов. Избыточное количество энергии, превышающее теплоту растворения стабильной формы оксида магния – периклаза, составляет 6,8-28,1 кДж/моль при обжиге в интервале 500-900 °С.

Если принять энергию образования дефектов в структуре MgO равной 1-1,2 эВ, то количество вакансий при 500 °С составит 0,2, а при 600 °С ~ 0,02 ат. доли [71].

Аналогичное воздействие оказывает режим обжига на РС оксида кальция.

Скорость гашения извести во многом определяется параметрами процесса обжига карбонатных пород, к которым относятся средняя температура в зоне обжига и продолжительность нахождения материала при данной температуре [41,73].

Мягкий обжиг характеризуется температурным интервалом в зоне обжига шахтной печи, равным 950-1100 °С. При данной температуре обжига получаемая известь имеет малые размеры кристаллов СаО – менее 1 мкм. Время гашения около 2 мин, температура гашения 90-95 °С.

При среднем обжиге максимальный температурный интервал термообработки извести в шахтной печи составляет 1100-1250 °С. Куски извести отличаются более плотной структурой; размеры кристаллов СаО до 10 мкм. Такая известь также бурно реагирует с водой. Время гашения 3-10 мин, температура гашения 80-90 °С.

Жесткий обжиг отличается еще более высокой температурой в зоне обжига шахтной печи: 1300-1400 °С. Получаемая известь имеет плотную структуру с незначительной пористостью. Кристаллы СаО размерами более 10 мкм значительно медленнее гасятся водой, время гашения 8-15 мин, температура гашения 75-85 °С [73]. На рис. 1.8 приведены кривые мокрого гашения извести, полученные мягким, средним и жестким обжигом [74]. Таким образом, для получения извести с растянутыми сроками гашения необходимо существенно повышать температуру и длительность обжига сырья, а значит, увеличивать расход топлива.

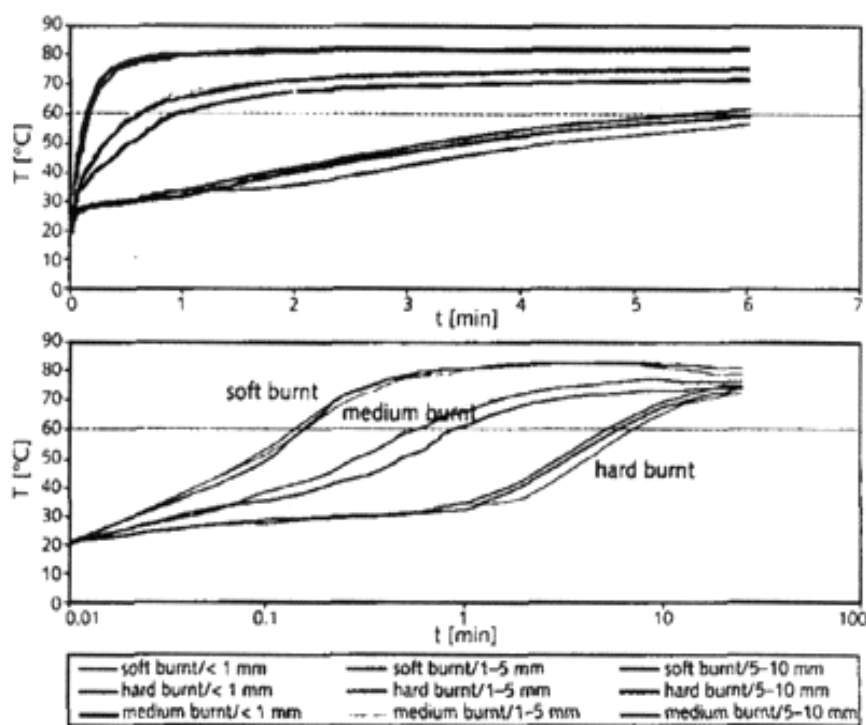


Рис. 1.8. Кривые мокрого гашения для извести мягкого, среднего и жесткого обжига, построенные в линейном и логарифмическом масштабе. Размер частиц – до 0,5 мм [74]

Температура получения вещества может влиять не только на его активность, но в некоторых случаях и на механизм последующей реакции. Так, восстановление $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, полученного термическим разложением солей при различных температурах, происходило по разным механизмам: более низкие температуры предварительного обжига обеспечивали пониженные температуры взаимодействия оксида с H_2 , а реакция протекала ступенчато через образование Fe_3O_4 и затем металлического железа. Для образцов, полученных при более высоких температурах, было установлено одновременное прохождение обеих ступеней восстановления [39].

При быстром обжиге неорганических соединений их реакционная способность возрастает: протекает так называемая термическая активация.

1.2.5. Роль механической предыстории. Дисперсность твердой фазы

Кристаллические вещества в твердофазных процессах принимают участие, как правило, в виде поликристаллических зерен различного размера, содержащих мелкие кристаллы, кристаллические блоки, поры и трещины, в отдельных случаях включения стеклофазы и др. Сложность анализа и прогнозирования поведения поверхностных слоев поликристаллов связана с тем, что ма-

териал является неоднородным, несплошным, дефектным и даже частично анизотропным. Твердые фазы с границами между зернами обладают по сравнению с монокристаллом избыточной энергией (энергией границ).

С физико-химической точки зрения важнейшим следствием увеличения *дисперсности* является возрастание удельной поверхности порошкообразных систем. Рост активности компонентов происходит за счет увеличения доли атомов (ионов) в поверхностных слоях, имеющих пониженное координационное число и определенный запас некомпенсированной энергии.

В работах Г.Б. Сергеева [16] предложено рассматривать размер частиц как эквивалент температуры, поскольку РС тонкодисперсной фазы увеличивается, что проявляется в увеличении растворимости, снижении температуры полиморфного превращения и других ТФР и т.п. Определенным фактором-аналогом по отношению к температуре, очевидно, можно считать и увеличение дефектности за счет механической, физической и другой обработки.

В качестве примера можно привести зависимость для изменения растворимости, получаемую из уравнения Гиббса-Томсона; многие вещества, практически не растворимые в грубодисперсном состоянии, приобретают эту способность с уменьшением размеров частиц:

$$\ln \frac{C_1}{C_2} = \frac{3V\sigma}{RT\rho} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right), \quad (1.1)$$

где C_1 и C_2 – растворимость частиц твердого тела с размерами r_1 и r_2 ; V – мольный объем; σ – удельная свободная поверхностная энергия; R – универсальная газовая постоянная; T – температура; ρ – плотность порошка.

Рост дисперсности частиц способствует их сближению и облегчению образования новых связей. Так, для образования прочной связи расстояние между поверхностями двух частиц должно составлять 0,1-0,2 нм при образовании ионной и ковалентной связи [30].

При уменьшении частиц брусита $Mg(OH)_2$ до $\sim 0,5$ мкм деформация решетки достигает такой величины, что вещество становится рентгеноаморфным.

На РС оказывают влияние не только размеры, но и *форма* частиц [75]. Любая равновесная поверхность не является гладкой. Для обеспечения минимальной поверхностной энергии плоской поверхности требуется маловероятная перегруппировка, тогда как минимум энергии шероховатой поверхности определяется оптимумом между поверхностной энтропией и общей энергией.

Положительное или отрицательное искривление поверхности вызывает повышение или понижение давления в фазе по сравнению с плоской поверхностью фазы такого же химического состава. Очевидно, что это приводит к изменению термодинамических параметров вещества, которые определяют его физические свойства и РС. Стремление системы к выравниванию химических потенциалов способствует формированию плоской поверхности. Так, растворимость выступающих частиц на поверхности всегда повышена по сравнению с идеальной плоскостью. В реальных системах установление такого равновесия обычно ограничено кинетическими факторами.

Вследствие того, что частицы отличаются по размерам и кривизне их поверхности, химические потенциалы каждой фракции различны, а растворимость мелких частиц оказывается большей, чем крупных. Стремление системы к состоянию термодинамического равновесия приводит к наращиванию концентрации крупных частиц за счет растворения более мелких.

Большинство кинетических уравнений для ТФР выведено для зерен порошков сферической или кубической формы [19,21,76,77]. В работе [78] показано, что эти уравнения в определенных интервалах степеней превращения способны описывать и реакции, протекающие на образцах цилиндрической или пластинчатой формы, и наоборот, хотя численные значения полученных при этом констант могут различаться.

Высокодисперсные частицы со значительным запасом свободной энтальпии неустойчивы, поэтому такие частицы имеют тенденцию к слипанию (агрегации, агломерации и т.п.), что снижает их активность.

1.3. Направленное регулирование реакционной способности твердой фазы

Для обеспечения более низких температур осуществления твердофазных процессов и сокращения их длительности используют вещества с максимально возможной активностью. В том случае, если получателя некоторой твердой фазы не устраивает ее активность в последующей реакции, он модифицирует вещество / материал, изменяя РС. Возможности для этого чрезвычайно широки (рис.1.2, этап II).

Активированным называют твердое тело с термодинамически и структурно нестабильным расположением элементов решетки, которое по сравнению с идеальным или слегка нарушенным монокристаллом отличается повышенным

значением свободной энтальпии [5]. Прирост теплосодержания таких веществ может достигать 40 кДж/моль. При этом могут возникать состояния, длительно сохраняющие измененными свойства твердого тела по завершении активирующей обработки или существующие в течение короткого промежутка времени.

В данном разделе приводится лишь краткая характеристика способов повышения РС, поскольку они не являются предметом исследования.

1.3.1. Использование кристаллографического фактора

В момент кристаллографического превращения за счет возникающих при этом напряжений вещество находится в активном состоянии. Повышенная химическая активность при перестройке кристаллической структуры лежит в основе эффекта Хедвалла.

Исходя из представлений о том, что скорость твердофазных реакций увеличивается с повышением подвижности элементов решетки, А. Хедвалл систематически исследовал влияние кристаллографических превращений на ход реакции. Поэтому повышенную реакционную способность твердых фаз во время или в результате кристаллографических превращений называют эффектом Хедвалла. Его широко используют на практике. Этот эффект имеет большое практическое значение для реакций с участием SiO_2 и Al_2O_3 , так как для них характерен сложный полиморфизм, обуславливающий скачкообразное изменение хода реакции. В состоянии полиморфного превращения решетка становится временно нестабильной, что повышает скорость реакции, а в отдельных случаях делает возможной не протекающую в обычных условиях реакцию. Выше (п. 1.2.2) был приведен пример образования $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ из гидроксида и квасцов при различных температурах. Если эти виды низкотемпературного глинозема использовать в дальнейшем в твердофазной реакции, например, для получения магнезиальной шпинели, то оптимальную активность будет иметь оксид, полученный разложением квасцов и испытывающий полиморфное превращение при 1200-1300 °С, т.е. в температурном интервале шпинелеобразования [20,25].

1.3.2. Химические и физико-химические методы повышения РС

Высокую реакционную способность имеют вещества *in statu nascendi*, например, оксиды, образующиеся в процессе термолитического разложения гидратов, солей, вещества, получаемые методами осаждения, выщелачивания одного из компонентов, восстановления и т.п. При этом величина когерентно рассеиваю-

щих зон на начальном этапе формирования кристаллов может быть настолько малой, что формируется квазиаморфное состояние.

Модифицирующие добавки (допанты) могут оказывать как активирующее, так и ингибирующее действие на физико-химические процессы в твердом теле. Например, в работе [79] на примере модельной системы диоксид церия + оксид лантана в качестве легирующей добавки показано, что микрофаза, представляющая собой продукт взаимодействия добавки с дефектами матрицы, в зависимости от концентрации повышает или понижает РС. Сольватация адсорбата молекулами различных растворителей приводит к изменению соотношения между его акцепторной и донорной реакционными способностями, что оказывает влияние на его взаимодействие с поверхностными состояниями и на модификацию поверхности [80].

В отличие от катализаторов, модификаторы, называемые также минерализаторами или легирующими добавками, претерпевают превращения в ходе реакции и остаются в кристаллической решетке продукта, входя в состав продукта. Концентрируясь на дислокациях и в поверхностном слое, допанты изменяют диффузионную подвижность частиц вещества, влияя тем самым на кинетику процесса. Особое значение имеют примеси /добавки легкоплавких соединений, которые образуют с основным веществом микроколичества легкоплавких эвтектик, облегчающих твердофазное взаимодействие и спекание.

Допанты могут стимулировать полиморфные превращения, дополнительно интенсифицируя процессы за счет возрастания подвижности атомов и ионов в ходе структурной перестройки. Так, фториды ускоряют превращение малоактивного кварца в более активные формы SiO_2 – кристобалит и тридимит. Анионы F^- , замещая ионы O^{2-} в кремнекислородных тетраэдрах, способствуют разрыву прочных силоксановых связей – $\text{O} - \text{Si} - \text{O}$ – между тетраэдрами. В присутствии воды SiF_4 гидролизует с образованием высокодисперсного активного кристобалита.

Допирование поверхности MgO влияет на его хемосорбционную способность [81]. Легирующие добавки влияют на активность оксида кальция и степень его спекания [82].

1.3.3. Влияние различных видов физической обработки

Предметом активного исследования является действие ионных пучков, лазерного, светового и другого излучения, ультразвука, магнитного поля и т.п.

При *облучении* твердых тел в кристаллической решетке возникают различные дефекты, вид и количество которых определяется видом связи в твердом теле, способом и дозой облучения и др.

Х. Тэйлор [83] классифицировал действие радиации на твердые тела на три группы явлений: собственная РС; РС твердого тела при соприкосновении с посторонними молекулами и РС посторонних молекул в присутствии твердых тел. К первой группе автор отнес различные типы физических и химических превращений твердых тел под действием радиации: смещение атомов; фазовые превращения; радиолиз; термическое разложение предварительно облученных веществ. Вторая группа – действие предварительной радиационной подготовки на адсорбционные и каталитические процессы. Третью группу составили реакции молекул, адсорбированных на твердой поверхности во время облучения.

Радиационные дефекты и первичные активные формы, возникающие в твердом теле под влиянием ионизирующего излучения (поток электронов, рентгеновские лучи), неустойчивы. Значительные нарушения в решетке, вплоть до полного ее разрушения, вызывает облучение нейтронами [77]. Так, при облучении кварца нейтронами дозами до $3 \cdot 10^{19}$ нейтрон/см² образуются точечные дефекты, а при использовании больших доз образуются аморфные области со структурой кварцевого стекла [77].

Облучение MgO оказывает влияние на концентрацию дефектов, величину удельной поверхности порошка и его хемосорбционные свойства [84,85]. При низких энергиях (порядка 1 кэВ) нарушения состоят из точечных дефектов и небольших дефектных кластеров. Затем междоузельные атомы аннигилируют с вакансиями и объединяются в агрегаты с другими междоузельными атомами [85].

1.3.4. Регулирование РС термической обработкой

При быстром нагревании компонентов дефекты, имевшиеся в их кристаллических решетках, не успевают залечиваться, а мельчайшие частицы – рекристаллизоваться, поэтому вещества активно взаимодействуют между собой. В связи с этим быстрый обжиг называют термической активацией.

В качестве примера ее использования можно привести синтез клинкерных минералов путем обжига смеси карбонатного (CaCO₃) и глинистого компонентов. При резком нагреве шихты температурные интервалы разложения карбоната кальция и минералов глины совпадают с периодом интенсивного

протекания твердофазных реакций. Кристаллические решетки исходных веществ отличаются повышенной активностью из-за появления в них вакантных мест, которые ранее были заняты молекулами H_2O , карбонатными и гидроксильными группами.

При повышенных температурах (отжиге) активированного порошка структурные нарушения исчезают в результате диффузионных процессов, заживающих несовершенства кристаллической решетки; вследствие собирательной рекристаллизации снижается удельная поверхность. Особенно явно эти процессы протекают при длительном нагревании. Такая термообработка является пассивирующей.

Самопроизвольное снятие искажений кристаллической решетки, упругих напряжений, заживание дефектов приближает систему к равновесному состоянию. При этом различают:

- возврат – изменения тонкой структуры и свойств с сохранением формы и размеров кристаллов;
- рекристаллизацию – зарождение и рост или только рост одних кристаллических зерен (кристаллитов) поликристалла за счет других частиц той же фазы [86,87].

Эти стадии обычно накладываются друг на друга (рис.1.9).



Рис.1.9. Схема наложения процессов возврата и рекристаллизации в процессе термообработки [86]

Возврат 1-го рода в металловедении называют отдыхом; на этой стадии температура не превышает 20 % температуры плавления ($T_{пл}$); видимые изменения в микроструктуре отсутствуют; плотность дефектов и остаточные напряжения (наклеп) снижаются на 10-15 %. Возврат 2-го рода – полигонизация – протекает при температуре 0,2-0,3 $T_{пл}$ и сопровождается уменьшением наклепа на 20-30 %.

При дальнейшем повышении температуры появляются зародыши новых равноосных зерен, которые продолжают расти, достигая крупных размеров, т.е.

начинается рекристаллизация, сначала первичная (или рекристаллизация обработки), а затем собирательная – диффузионный рост новых зерен с неискаженной решеткой. При этом рост одних зерен происходит за счет постепенного уменьшения и исчезновения других. Эти процессы сопровождаются уменьшением свободной энергии системы.

Рекристаллизация MgO приводит к увеличению размеров кристаллов и резкому снижению активности [41,43,58-71], в частности по отношению к воде (табл.1.1) [41].

Таблица 1.1

Некоторые свойства MgO, обожженного при различных температурах [41]

Температура обжига, °С	800	1200	1300	1400	1800
Размер кристаллов, мкм		0,05-0,08		1-4	
Степень гидратации, %, через					
1 сут	75,4	66,5	14,6	4,7	3,9
3 сут	100,0	–	38,2	9,3	14,1
30 сут	99,8	94,8	69,5	32,8	36,4

В работе [62] отмечено, что при использовании MgO в виде мелких кристаллов (0,04 мкм) реакция гидратации протекала полностью, а для кристаллов размерами 0,13-0,18 мкм взаимодействие не завершалась за 14 сут. Полную гидратацию периклаза, синтезированного при 1450 °С, обеспечивала лишь гидротермальная обработка при давлении 21 атм, тогда как при обычных условиях взаимодействие с водой начиналось через 6 мес. [59].

Для образца оксида магния, полученного термическим разложением карбоната при температурах 450, 550, 650, 800 °С, по рентгенограммам найдены размеры кристаллитов, соответственно равные 4,2; 9,0; 14,2 и 22,5 нм [88, с.150]. С увеличением температуры обжига удельная поверхность порошка MgO снижалась с 7,6 м²/г (1150 °С) до 3,2 м²/г (1500 °С) [64].

Энергия активации процесса гидратации также зависела от температуры и продолжительности обжига MgO; ее значение находилось в пределах 50-93 кДж/моль [66].

Кристаллизация аморфного оксида алюминия при термообработке приводила к изменению его РС [89].

После прокаливания образцов ZnO при 650 °С размеры кристаллитов (областей когерентности), определенные по Селякову-Шереру, существенно уве-

личились (рис.1.10) [90]. Данный результат авторы связали как со спеканием зерен в местах их контактов, так и слиянием кристаллитов вследствие движения границ областей когерентности. Даже в тонких пленках, отожженных при повышенных температурах, наблюдается значительный рост кристаллитов (рис. 1.11) [91].

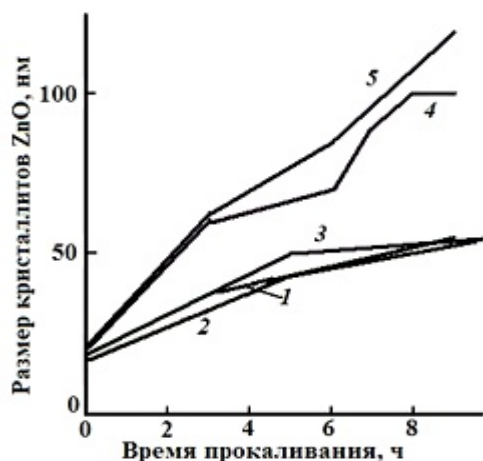


Рис.1.10. Увеличение размеров кристаллитов ZnO в процессе прокаливания для различных порошков (1-5) [90]

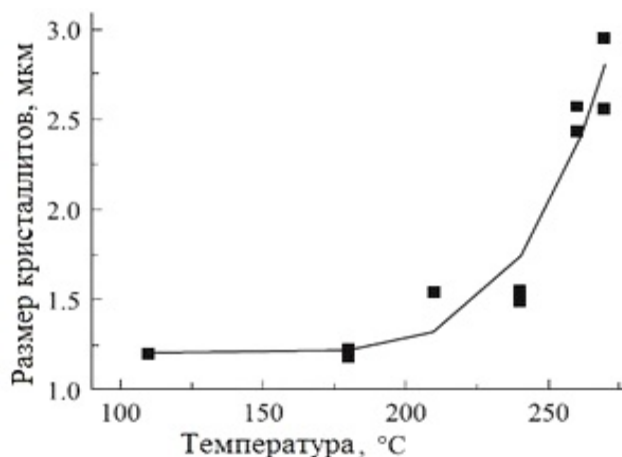


Рис.1.11. Увеличение размеров кристаллитов висмута в зависимости от температуры отжига. (Исходная пленка толщиной 100 нм) [91]

Большое значение имеет не только собственно термическая обработка (температура и длительность изотермической выдержки), но и выход из нее, т.е. скорость охлаждения. Медленно охлажденные вещества, находящиеся в метастабильном состоянии, могут превращаться в устойчивые формы. Так, трехкальциевый силикат Ca_3SiO_5 стабилен в интервале 1250-1900 °C; при медленном охлаждении синтезированный минерал распадается на ортосиликат $\text{Ca}_2[\text{SiO}_4]$ и CaO . Быстрое охлаждение позволяет сохранить высокоактивный минерал в метастабильном состоянии.

Для снижения РС неорганических соединений часто используют высокотемпературный обжиг, приводящий к их рекристаллизации (п. 1.2.4, 1.6.3).

1.3.5. Значение механической обработки

Механическая обработка (МО) относительно неповрежденных кристаллов, как правило, способствует повышению их активности. При этом обработку можно осуществлять с сохранением макроструктуры – так называемая холодная обработка материала (штамповка, прокатка и др.) – или же путем измельче-

ния материала в аппаратах с использованием ударного, истирающего, ударно-истирающего и т.п. воздействия. В первом случае активность возрастает вследствие накопления дислокаций и других дефектов решетки, во втором – доминирующую роль играет увеличение поверхности. В обоих случаях часть механической энергии накапливается в кристаллах, что приводит к повышению энтропии [5,92,93].

Механическая обработка является одним из важнейших методов активирования твердых фаз неорганической природы [92-111 и др.], органических веществ [94,111], техногенных объектов [97] и проч. Протекающие при этом процессы и их результаты изучают трибология (трибохимия, трибофизика, трибомеханика), механохимия, физико-химическая механика и др.

Учитывая важность рассмотрения различных аспектов и способов механической обработки неорганических соединений и материалов для настоящего исследования, эти вопросы вынесены в отдельный раздел (1.4).

1.4. Механическая обработка как эффективный метод регулирования РС неорганических веществ

1.4.1. Общие сведения

Механохимия изучает ускорение и инициирование химических реакций при воздействии упругой энергии, которую можно подавать в систему при механическом измельчении, воздействии ультразвука, ударной волны, высокого давления со сдвигом и др. Сам термин "механохимия" был введен еще В. Оствальдом в учебнике физической химии (Ostwald W. Lehrbuch der Allgemeinen Chemie. Bd 2. Stöchiometrie. – Engelmann, Leipzig, 1891) при рассмотрении видов стимулирования химических процессов.

Большой вклад в развитие механохимии внесли школа Тиссена в Германии, Т. Кубо в Японии, Ф. Боудена в Великобритании, К.Ткачовой в Чехословакии и др.

Примерно с середины прошлого столетия этими проблемами активно занимаются в нашей стране [112]. Ведущей в этой области является сибирская школа [113,94], в первую очередь коллектив Института химии твердого тела и механохимии СО РАН: В.В. Болдырев [8, 11, 28, 95 и др.], Е.Г. Аввакумов [40, 92,114], Н.З. Ляхов [99,100], М.В. Чайкина [98] и многие другие. Эти вопросы находятся в сфере интересов и в ряде других академических институтов СО

РАН [96,102,103 и др.]. Школа П.Ю. Бутягина в Институте химической физики РАН занимается исследованиями, касающимися природы и механизма механохимических процессов [115,116]. В ряду организаций, разрабатывающих проблемы механохимии неорганических веществ и регулирования их свойств, а также различные аппараты, реализующие механическое воздействие, не последнее место занимает Ивановский государственный химико-технологический университет [104,117-120].

Интерес к механохимии не спадает на протяжении многих десятков лет; количество публикаций увеличивается в геометрической прогрессии. Из механохимии выделились самостоятельные направления: механохимический синтез [100], механохимическая (механическая) активация (МХА, МА) и механическое сплавление (mechanical alloying).

В первом случае участники механохимической (трибохимической) реакции находятся в контакте во время МА, обеспечивающей не только повышение активности компонентов, но и максимально полный их контакт за счет непрерывного образования свежих поверхностей и удаления образовавшихся слоев продукта реакции. Ход механохимических реакций и образующиеся продукты могут отличаться от тех, которые имеют место при обычном (термическом) взаимодействии. Так, в зависимости от условий МО может происходить карбонизация оксидов или разложение карбонатов.

Второе направление имеет дело с предварительной МА твердой фазы, после чего последняя участвует в том или ином твердофазном процессе (растворении, реакции, спекании и т.п.). При этом скорость соответствующего процесса увеличивается, а температура его осуществления (например температура спекания) понижается.

Механическое сплавление предусматривает, как правило, участие в процессе металлических и/или металлоподобных порошков с образованием сплавов или интерметаллидов.

Иногда дополнительно выделяют МХ модификацию веществ и материалов – контролируемое изменение их свойств при МО.

В результате механического воздействия изменяется дисперсность частиц, их макро-, мезо- и микроструктура, особенно поверхностных слоев. Образуются новые внешние и внутренние поверхности раздела; в ряде случаев ве-

щества претерпевают химические превращения. Всё это влечет за собой изменение реакционной способности твердых фаз.

Накопление избыточной энергии на структурных дефектах является характерным для кристаллических веществ, поскольку такое состояние с точки зрения термодинамики является более устойчивым по сравнению с равномерным распределением упругих напряжений по межатомным связям.

Химический потенциал механически активированного вещества μ_i отличается от химического потенциала $\mu_{i\Delta p=0}$ для вещества, не подвергнутого механической обработке, на величину ΔpV [121]:

$$\mu_i = \mu_{i\Delta p=0} + \Delta pV = \mu_i^0 + RT \ln a_i + \Delta pV = \mu_i^0 + RT \ln \bar{a}, \quad (1.2)$$

где V – мольный объем вещества; Δp – избыточное давление, которое для твердого тела равно величине шаровой части тензора напряжения по абсолютной величине; μ_i^0 – стандартный химический потенциал; a_i – активность; R – универсальная газовая постоянная; T – температура.

Отсюда механохимическая активность вещества \bar{a} равна:

$$\bar{a} = a \exp \frac{\Delta pV}{RT}. \quad (1.3)$$

Механическое воздействие инициирует излучение электромагнитных волн и эмиссию электронов, вызывает упругие и пластические деформации, сопровождаемые разогревом материала. Главными областями выделения тепла при МО являются зоны образования новой поверхности, образования и развития дислокаций, межчастичного трения, зоны трения рабочих частей механического реактора. Различают локальные и фоновые температуры. Первые возникают в месте контакта соударяющихся тел и имеют малую продолжительность (время соударения порядка 10^{-5} с). Прямое экспериментальное определение этих температур весьма затруднительно. Фоновая температура обусловлена трансформированием значительной части подводимой энергии в тепло и ее рассеянием [122]. Показано [122-126], что температура в активаторах может достигать 500-600 °С (рис. 1.12).

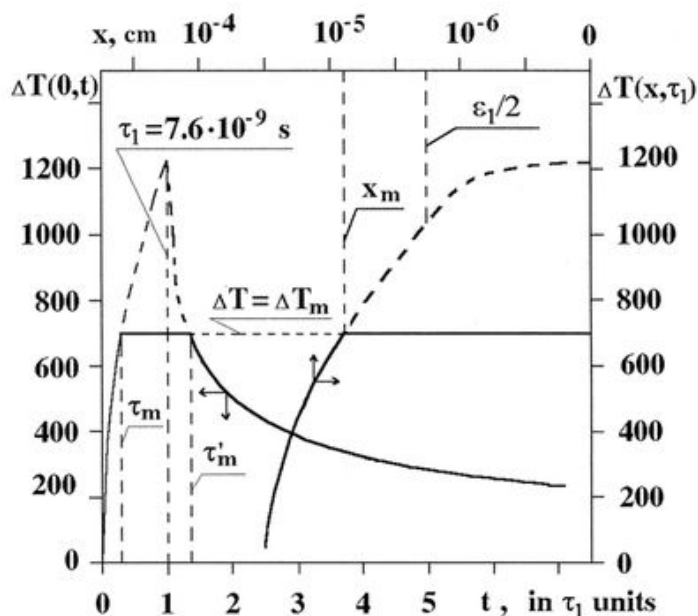


Рис. 1.12. Величина импульсной температуры на ударно-истирающем контакте частиц NaCl в процессе обработки (с учетом их контактного плавления) [124].

При трении скольжения в областях контакта температура возрастает до точки плавления одного из контактирующих материалов.

1.4.2. Изменение энергетического состояния и структуры вещества под действием МО

А. Смекал определил механическую активацию как изменение энергетического состояния, физического строения и химических свойств минеральных веществ под действием механических сил при диспергировании. Таким образом, МА количественно может быть оценена изменением свободной энергии системы под действием механической обработки.

Прирост энергии ΔG активированного вещества, характеризующегося величиной свободной энергии Гиббса G_T^* , по сравнению с его исходным состоянием (G_T) составляет:

$$\Delta G = G_T^* - G_T. \quad (1.4)$$

Хюттиг [127] определил активированное состояние тел как термодинамически и структурно неустойчивое.

В общем случае подводимая механическая энергия преобразуется в энергию упругой и пластической деформации, свободную энергию вновь образованных поверхностей, аккумулированную энергию структурных и химических дефектов, формирование активных центров на свежесформированной поверхности, эмиссионные процессы, акустические, электромагнитные излучения, тепло

и др. Эффективным механизмом рассеивания подводимой энергии является агрегация и пластическая деформация агрегатов. Подведение энергии может приводить как к аккумулярованию части энергии на создание дефектов субструктуры вплоть до аморфизации, так и к ее диссипации при создании более упорядоченных структур [106].

Многочисленные исследования показали, что лишь 5-10 % прироста свободной энергии вещества связано с увеличением поверхности, а большая часть обусловлена ростом внутреннего теплосодержания.

Согласно модели Тиссена, Мейера и Хайнике [93,128,5], которая получила название "магма-плазмы", выделяющаяся при механическом воздействии энергия приводит к возникновению такого состояния вещества, в котором оно находится в виде ионов и электронов (плазмы).

Упругая энергия может аккумуляроваться в системе внутренних напряжений. Различают структурно-обусловленную и тепловую систему внутренних напряжений. К первой относятся все дефекты кристалла, включая границы зерен и искажения структуры, ведущие к внутренним напряжениям. Благодаря пластическим деформациям дефекты могут накапливаться в определенных местах, причем их энергия концентрируется. Накопление значительного количества локальных дефектов может привести к утрате в приповерхностных слоях признаков кристаллического состояния – аморфизации.

Аморфизация в наибольшей степени характерна для материалов с высокой твердостью и хрупкостью (корунда, кварца и т.п.), а также для веществ со сложной структурой, препятствующей возникновению плоскостей скольжения, и низкой теплопроводностью. Проявление аморфизации – эффективная возможность препятствовать дальнейшему измельчению. Пластическая деформация аморфного слоя снижает эффективность дальнейшего измельчения.

Кварц при длительном помолу удается аморфизировать полностью, что доказывают уменьшение рефлексов на рентгенограмме и пика, соответствующего полиморфному превращению $\beta \rightarrow \alpha$ -кварц на кривой ДТА [106]. Измельчение кварцевого стекла в вибрмельнице вызывает увеличение плотности поверхностного слоя, по-видимому, благодаря уплотнению от ударного воздействия мелющих тел. Авторы [106] связывают образование фазы, близкой по плотности к кристаллической, с явлением самоорганизации и повышением упорядоченности структуры стекла и образованием диссипативной структуры, по-

сколькx более упорядоченная фаза обладает меньшей энергией Гиббса по сравнению со стеклообразной. Это открывает возможность получения квазикристаллических структур при МО стеклообразных материалов. Подтверждением служит повышенная кристаллизационная способность порошкообразных стекол, важная для получения ситаллов.

Более пластичные материалы (кальцит, хлористый натрий, оксид магния, слоистые минералы и др.) имеют возможность рассеивать подводимую энергию на пластическую деформацию, поэтому они слабо аморфизируются. В первую очередь это относится к веществам с кристаллической решеткой, допускающей сдвиг. В ряде случаев реализуются другие способы рассеивания энергии, например, карбонаты разлагаются с выделением диоксида углерода. Эффект увеличивается при совместном помоле карбонатов с кварцем, корундом и каолинитом [106].

Аккумуляция энергии веществом может привести не только к аморфизации или к упорядочению кристаллической структуры, но и к полиморфным превращениям. При механических воздействиях могут происходить как фазовые превращения сдвигового типа, так и реконструктивные изменения. Образующиеся модификации сильно зависят от вида механической нагрузки, например, от того, действуют ли только нормальные силы или приложены дополнительные сдвиговые усилия. Возможны превращения термодинамически устойчивой модификации в нестабильную и наоборот (табл.1.2) [5].

Таблица 1.2

Полиморфные превращения, индуцируемые механическим способом [5]

Измельчение или трение		Ударное воздействие	
Кристалл	Фазовое превращение	Кристалл	Фазовое превращение
SiO ₂	β-кварц → аморфный	SiO ₂	β-кварц → аморфный
SiO ₂	α-кварц → коэсит	PbO	Глет → массикот
Co	Гексагональный ↔ ГЦК	PbO ₂	β-PbO ₂ (рутил) → α-PbO ₂ (ромб.)
ZnS	Вюртцит → сфалерит	CdS	Вюртцитоподобный → сфалеритоподобный
CaCO ₃	Кальцит ↔ арагонит	CaCO ₃	Кальцит → арагонит
TiO ₂	Рутил → аморфный	P	Красный, желтый P → черный P
TiO ₂	Анализ → брукит → рутил	C	Графит → алмаз
FeS ₂	Марказит → пирит		

Как правило, в результате механической обработки формируется фаза с более плотной упаковкой, тогда как повышение температуры стимулирует обычно переход из более плотной структуры в менее плотную. Сдвиговые нагрузки ускоряют протекание превращений [92].

Бутягин [116] ввел характеристику механохимических процессов - энергетический выход, который равен числу молей образовавшихся или прореагировавших частиц при затрате 1 МДж механической работы. Так, энергетический выход (моль/МДж) при образовании свободных радикалов в кварце равен 10^{-3} , при разложении неорганических кислородсодержащих солей 0,01-0,1, при хемосорбции газов на поверхности MgO и кварца 0,5, при аморфизации кварца 2-3. Полиморфные переходы в оксидах Pb и Nb показали наибольший выход 10^2 .

1.4.3. Влияние способа приложения механической нагрузки

1.4.3.1. Общие представления

Аккумуляция энергии веществами, активированными в разных аппаратах – шаровых, вибрационных, планетарных, кольцевых, струйных мельницах, дезинтеграторах, атриторах и др., происходит в неодинаковой степени, поскольку оказываемые механические воздействия различны – давление, удар, трение и срез (рис. 1.13) [129].

Создавая тем или иным способом предельные напряжения, осуществляют элементарные акты разрушения.

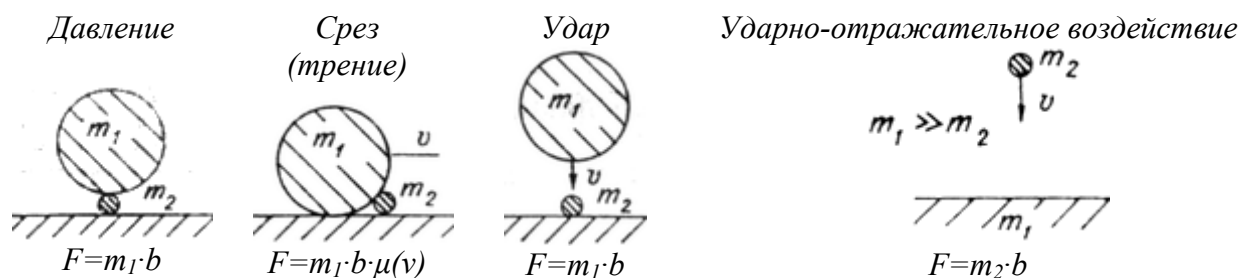


Рис. 1.13. Виды механического воздействия в мельницах:

m_1 – масса мелющих тел; m_2 – масса измельчаемого материала; $\mu(v)$ - коэффициент трения; b – ускорение; F – сила; v - скорость

В последние годы для объяснения процессов разрушения вместо теории Гриффитса, длительное время считавшейся основополагающей, исследователи все чаще используют термофлуктуационную теорию прочности твердых тел.

Разрушение рассматривают не как мгновенную потерю прочности, связанную с накоплением в локальной области критической плотности энергии, достаточной для роста трещины, а как следствие закономерного изменения физико-химических свойств материалов до потери их устойчивости. Основы этой теории были заложены в работах акад. С.Н. Журкова [130].

При местном превышении прочности внутренние связи разрываются путем сдвига или хрупкого излома или при их совместном действии. Сдвиг происходит за счет касательных напряжений, а хрупкий излом – результат растягивающих нагрузок. В случае неоднородной структуры вещества сдвиг может вызывать локальные растягивающие напряжения, приводящие к хрупкому разрушению [131].

В отдельных кристаллах и поликристаллах проявляется структурный механизм скольжения, который приводится в действие касательными напряжениями. Однако после короткого проскальзывания наступает блокировка на границах зерен, при которой возникают высокие местные растягивающие напряжения, вызывающие хрупкое разрушение.

При истирающем воздействии преобладают сдвиговые, или тангенциальные, напряжения, действующие в ориентированной плоскости с тензором напряжений σ_{12} . Ударная нагрузка может быть направлена под любым углом к поверхности тела, поэтому и возникающие напряжения могут быть от нормальных до тангенциальных. Показано [118], что высокоскоростной свободный удар как способ разрушения эффективнее стесненного удара и раздавливания.

В мельницах, содержащих мелющие тела, на зерна материала одновременно действуют ударные, раздавливающие, истирающие и другие нагрузки.

Разрушение материала в шаровых мельницах происходит как в результате медленного раздавливания-истирания при скатывании шаров, так и быстрого сжатия от ударов при их падении. Ударная составляющая в первую очередь определяется массой (плотностью) и скоростью движения шаров. Вращение корпуса мельницы увлекает шары, которые, поднявшись на определенную высоту, отрываются от стенки и падают вниз. При этом шары падают не отвесно, а по параболе. После отрыва от стенки шар продолжает двигаться как тело, брошенное под углом к горизонту со скоростью, равной скорости вращения барабана. Механизм движения мелющих тел в шаровых мельницах хорошо изучен [132];

работу мельниц совершенствуют путем интенсификации именно ударного воздействия.

В вибрационных и планетарных шаровых мельницах для побуждения мелющих тел вместо сил гравитации используют инерцию и центробежные силы. Вращение вала вибратора, а за ним и самого корпуса мельницы заставляет мелющие тела совершать движения в соответствии с величиной эксцентриситета или радиуса водила. Передача энергии мелющей загрузки осуществляется через корпус мельницы. Под действием инерции, центробежных сил шары внутри корпуса движутся по сложной траектории, прижимаются к стенкам барабана, ударяются друг о друга, а также о частицы материала, разбивая, раздавливая и перетирая их.

Эффект истирания достигается за счет раздавливающих сил, действующих на материал, и разности линейных скоростей движения соответствующих точек, принадлежащих сжимающим поверхностям [133].

Деформация в хрупком состоянии происходит за счет разрушения и скольжения порошинок друг по другу, а в пластическом – за счет образования и движения дислокаций. Переход от хрупкого поведения к пластическому происходит тогда, когда с ростом сжимающего давления силы трения, действующие на внутренних (контакты порошинок друг с другом) и внешних (контакты образца с наковальнями) поверхностях скольжения, сравниваются с величиной сдвиговой прочности материала. Механическая обработка материалов в аппаратах сопровождается контактами их элементов: контактными перемещениями (нормальными и тангенциальными) и контактными деформациями (упругими и пластическими), поэтому для описания результатов применимы понятия физики и механики контактных взаимодействий и контактного разрушения.

Выбор способа обработки вещества имеет огромное значение для процесса МА, так как тип нагрузки и способ передачи энергии оказывают влияние на механически индуцированные структурные дефекты в зернах порошка. Поскольку химические реакции с участием твердых веществ в зависимости от особенностей их механизма по-разному чувствительны к различным дефектам, задача МА состоит не только в том, чтобы произвести накопление дефектов вообще, но и получить именно тот вид дефектов, который необходим для данной реакции [134]. Эта цель может быть достигнута как подбором условий механического воздействия на кристалл (энергия воздействия, длительность, соотно-

шение между давлением и сдвигом, температура обработки, состав окружающей атмосферы), так и учетом особенностей строения кристалла, характера химической связи, его прочностных характеристик и т.д.

Если диаметр, форму частиц и содержание примесей можно контролировать концентрацией, температурой химического синтеза и термообработки, то контроль видов дефектов и их распределения более сложен. С топахимической позиции целесообразно модифицирование веществ методом излучения и механохимической активации [135].

При исследовании МО порошков MgO [136] отмечено, что ударные воздействия вызывают накопление точечных дефектов и появление небольшого количества дислокаций.

В работе [137] ионные монокристаллы MgO, NaCl и KCl использовали как модельные вещества с частично хрупким разрушением. Безразмерный параметр, характеризующий склонность вещества к истиранию, предложено использовать для оценки зависимости потери материала при ударе от свойств материала.

Сдвиговые напряжения, возникающие между частицами, способствуют удалению продукта из приконтактной области и возобновлению непосредственного взаимодействия между реагентами, то есть переходу из диффузионной в кинетическую область. Кроме того, выделение тепла вследствие трения может приводить к контактному плавлению, также интенсифицируя процесс [134].

1.4.3.2. Воздействие давления, давления в сочетании со сдвигом

Давление оказывает влияние на твердофазные процессы по различным направлениям¹. Во-первых, изменения касаются непосредственно реальной структуры твердых веществ. При увеличении давления (при прочих равных условиях) концентрация вакансий понижается, а число межузельных ионов, напротив, увеличивается [138]. Это, в свою очередь, отражается на характере любых диффузионных процессов, в том числе при спекании, твердофазном взаимодействии, полиморфных превращениях и т.п.

¹ Здесь и далее при наличии большого количества публикаций, посвященных рассматриваемой проблеме механохимии, предпочтение отдано неорганическим неметаллическим системам.

Под действием давления изменяются также межатомные расстояния и углы связей между ними с последующим возможным уменьшением ширины запрещенной зоны; при этом диэлектрик может превратиться в полупроводник и даже приобрести металлические свойства [139].

При уплотнении смеси твердых реагентов увеличивается число и площадь межфазных контактов, которые определяют скорость их взаимодействия, особенно на начальной стадии [140]. Так, синтез ряда шпинелей (феррита никеля, алюминатов магния и цинка) из оксидов ускорялся с увеличением давления от атмосферного до 6 ГПа. Дальнейший рост нагрузки тормозил реакции из-за невозможности диффузии по вакансиям.

П.У. Бриджмен, автор пионерских работ в области высоких давлений [141], впервые использовал идею так называемого пресса-наковальни, получившего впоследствии название пресса-наковальни Бриджмена (Bridgman anvil apparatus). "За изобретение прибора, позволяющего создавать сверхвысокие давления, и за открытия, сделанные в связи с этим в физике высоких давлений", Бриджмену была присуждена Нобелевская премия по физике в 1946 г. Устройство этого типа позволяет создать давления до 200 000 атм. В аппарате Бриджмена сочетались давление на веществе и его сдвиговая деформация, причем величины давления, сдвига, скорость деформации и температуру образца можно было регулировать. Бриджменом было установлено ускорение твердофазных процессов под действием высокого давления в сочетании со сдвигом [141]. Кристаллы многих веществ разрушались, иногда наблюдались химические превращения: из оксида висмута был получен висмут, из двуокиси олова – оксид олова; красный фосфор превратился в черный.

Эти работы дали толчок множеству исследований [142-150 и др.].

Рост давления стимулировал фазовые переходы, не свойственные твердым фазам в обычных условиях. Например, волокнистый цеолит эдингтонит демонстрировал аномалии свойств, испытывая полиморфные превращения при низких температурах и высоких давлениях [149]. Эксперименты в условиях высокого гидростатического давления (установка с алмазными наковальнями, давление до 8 ГПа) показали, что фторид скандия испытывал следующие переходы [150]:



Обнаружены [151, 152] и другие реакции, протекающие при наложении давления со сдвигом: молибден (VI) в составе оксида превращается в молибден (IV); из смесей чистых магния и цинка с красным фосфором были получены соответствующие фосфиды и др.

Деформационные процессы при сжатии и сдвиге в тонких слоях, в том числе и в периклазе, были исследованы В.В. Неверовым [153,154]. В работе [154] было показано, что наибольшая активация оксида магния наблюдалась при пластической деформации уплотненного слоя.

Е.Г. Аввакумов [92] считает, что в процессах, происходящих в результате обработки веществ в измельчительных аппаратах и при одновременном действии высоких давлений со сдвиговой деформацией, много общего, в частности, пластическое течение. Однако при ударных воздействиях наблюдается локальное повышение температуры и давления, тогда как в установках, создающих высокие давления со сдвигом, этого можно избежать, что делает второй способ более "чистым" с точки зрения механохимии.

1.4.3.3. Истирающее воздействие

Химики издавна использовали истирающую обработку веществ для так называемого порошокования (trituration). Было обнаружено, что при этом может изменяться не только степень дисперсности твердых фаз, но и их химический состав. Так, Кэрри Ли [155] в конце XIX в. показал, что многие соединения Ag, Hg, Au, Pt при растирании в ступке разлагаются с выделением металлов. С другой стороны, при сухом трении в присутствии воздуха происходит окисление активных поверхностей. Е.Г. Аввакумов в монографии [92] привел и другие примеры исследований реакций при растирании порошков, выполненных Ф.М. Флавицким, Л. Паркером и др. Поведение твердых веществ при их истирании изучал В.В. Болдырев [156].

Истирающее действие ограничено применяют для тонкого измельчения мягких и вязких материалов. При этом тело измельчается под действием сжимающих, растягивающих и срезающих сил. Истирание всегда комбинируется с раздавливанием или ударом. Данный вид воздействия улучшает процесс тонкого измельчения и перемешивания материалов, но при этом увеличиваются расход энергии и износ рабочих элементов измельчителя [133].

При сдвиговых нагрузках определенной величины могут возникнуть пластические деформации. Механические напряжения σ связаны с деформацией ε в соответствии с законом Гука:

$$\sigma = G\varepsilon = G \frac{x}{d}, \quad (1.5)$$

где x – смещение атомной плоскости при деформации; d – межплоскостное расстояние.

В условиях сдвигового напряжения происходит относительное смещение атомных плоскостей – скольжение (рис. 1.14).

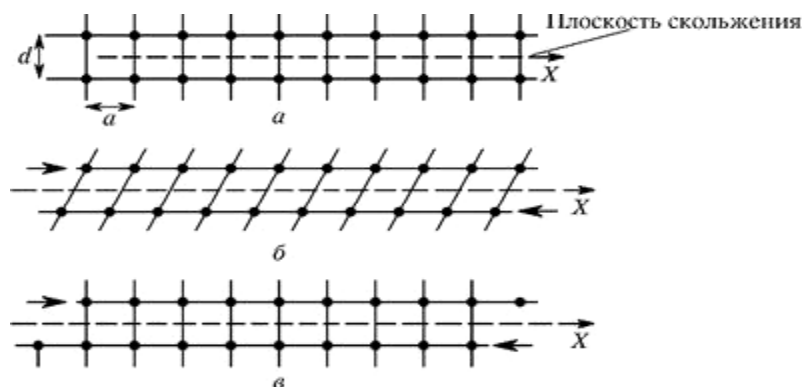


Рис. 1.14. Модель сдвиговой деформации кристалла со скольжением атомных плоскостей: *a* – невозмущенная решетка; *б* – деформированная решетка; *в* – смещение атомных плоскостей в новое равновесие [157]

Смещение атомов в новое положение отвечает минимуму потенциальной энергии. Для случая сдвига в кубическом кристалле критическое скалывающее напряжение имеет величину: $\sigma_{кр} = \frac{G}{2\pi}$, т.е. критическое напряжение сдвига примерно равно 1/6 от сдвигового упругого модуля [157]. При бóльших нагрузках развивается пластическая деформация.

Анализ прочности и разрушения тонкого поверхностного слоя, деформируемого трением, представляет собой гораздо более сложную задачу, нежели изучение объемных свойств. Исследование активационных характеристик поверхностных слоев осложнено влиянием множества одновременно протекающих и конкурирующих синергетических процессов, дающих специфические поверхностные явления: механохимические, эффект Ребиндера и др., обусловленные взаимодействием поверхности со средой и их обменом энергией и веществом [158].

В качестве универсальной базы для описания изменения состояния поверхностного слоя принят синергетический подход и структурно-энергетическая теория, в которой критическое состояние материала связано с достижением плотностью внутренней энергии величины энергии активации, необходимой для разрушения [106,158-160 и др.].

На смену представлению о трении как об исключительно деградационном процессе приходит понимание его эволюционной роли, направленной на оптимизацию состояния трибосистемы в целом и поверхностного слоя в частности. Трибосистемы считают открытыми термодинамическими системами, обменивающимися с окружающей средой энергией и массой. При трении все процессы являются результатом двух фундаментальных явлений: активации за счет увеличения свободной энергии вещества и пассивации [161]. В этом смысле трение является сложным, необратимым, разветвленным, многоэтапным процессом, в результате которого на смену исходной структуре, микрогеометрии, физико-механическим свойствам приходят новые структуры, приспособленные к наиболее эффективному функционированию в существующих условиях. Схема разрушения поверхностного слоя может быть описана следующей последовательностью: механическое воздействие → деструкционные процессы → эволюционные (аккомодационные) процессы → достижение предельного состояния → образование частицы износа [158]. Некоторые из диссипативных процессов при трении приведены на рис. 1.15.

В зависимости от конкретных условий происходит перераспределение энергии и, согласно принципам неравновесной термодинамики, одни диссипативные механизмы становятся преобладающими, другие, напротив, кинетически затормаживаются. Саморегулирование основано на принципе минимума производства энтропии Гленсдорфа-Пригожина [162] и направлено на оптимизацию состояния системы за счет приоритетной активации малоэнергоемких диссипативных механизмов. Это позволяет системе максимально сохранить устойчивость при поступлении в нее больших потоков энергии. Представления о термофлуктуационных процессах, вызванных неравномерным распределением кинетической энергии атомов на микроуровне, легли в основу молекулярно-кинетической теории Я.И. Френкеля и термофлуктуационной концепции прочности твердых тел С.Н. Журкова [130].

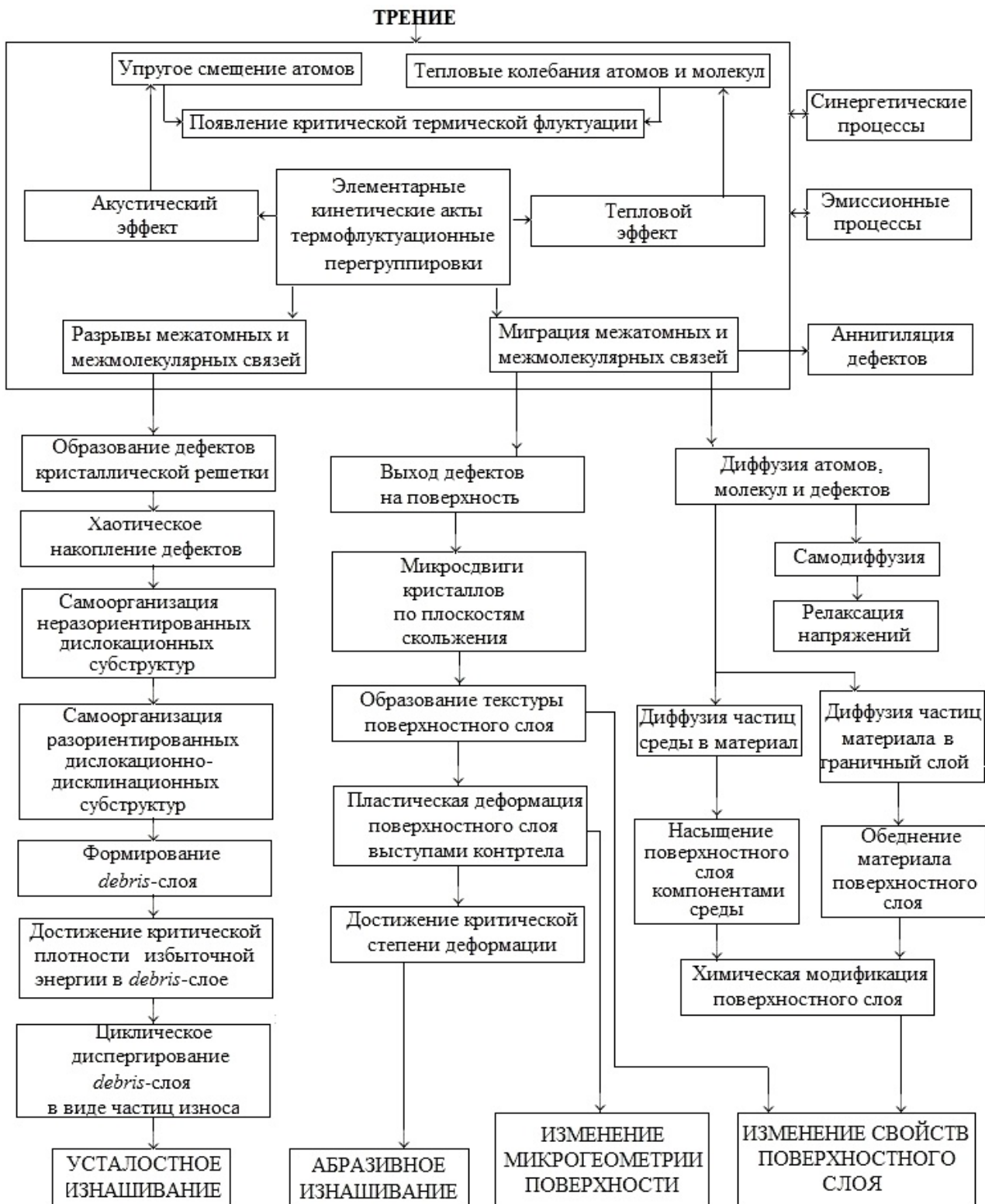


Рис. 1.15. Диссипативные процессы при трении [158]

При появлении критической флуктуации в поле механических напряжений происходит разрушение существующих связей с последующим образованием новых (рекомбинация связей) либо с образованием дефектов кристаллической решетки. В первом случае происходит незначительное отклонение ато-

мов от положения равновесия, и работа затрачивается, как правило, на перемещение только одной связи.

Такая перегруппировка сопровождается тепловым эффектом. Во втором случае внутри материала энергия термических флуктуаций преобразуется в упругую энергию искажений кристаллической решетки. При этом обычно разрушается несколько связей, что требует существенных затрат энергии. Преобладание рекомбинации связей подтверждается тем, что основная доля диссипации энергии приходится на нагрев (75 % и более), а не на поглощение энергии материалом [163].

При наложении накопленной энергии диссипативных структур на потенциальную энергию внутренних механических напряжений достигается энергия активации разрушения, что приводит к циклическому разрушению *debris*-слоя (*debris* – частица изнашивания, обломок) в виде частиц износа. При трении поверхностный слой проявляет свойство адаптивности к внешним условиям путем непрерывного активного приспособления за счет внутренней перестройки к постоянно меняющимся внешним факторам. Адаптация осуществляется в соответствии с принципом Ле-Шателье–Брауна [164], который указывает на то, что реакция системы всегда направлена на ослабление внешнего воздействия, отклоняющего ее от состояния равновесия. Наиболее интенсивно аккомодационные процессы протекают в ходе приработки материалов, когда формируются благоприятные, равновесные для данных условий трения микрогеометрия и свойства поверхностных слоев, зачастую сильно отличающиеся от исходных.

Механические напряжения позволяют активировать кинетические процессы с относительно высокими энергиями активации. Так, энергии термических флуктуаций недостаточно для образования дислокаций, но наложение упругого отклонения атомов за счет механической активации понижает соответствующий энергетический барьер. При эволюции диссипативных структур новые структуры "поглощают" старые таким образом, что собственная энергия последних и избыточная энергия вновь появившихся дефектов преобразуются в собственную энергию новых квазиравновесных структур. Таким образом, самоорганизация новых структур уравнивает избыточную энергию материала и происходит за счет этой энергии.

Основным условием самоорганизации диссипативных структур на более высоких масштабных уровнях, согласно теории И.Р. Пригожина [159,162], яв-

ляется необратимость кинетических актов на микроуровне. Примером диссипативной структуры, в пределах которой происходит самоорганизация и смена диссипативных структур, при усталостном изнашивании является *debris*-слой, толщина которого, как правило, составляет несколько микрометров [158]. В микрообъемах этого слоя, ограниченного площадью фактического контакта ΣA_r и глубиной h , накапливаются разнообразные повреждения и локализуются зоны наибольшей концентрации дислокаций, приводящие к необратимому разрушению. После удаления продуктов износа начинается новый цикл повреждаемости и разрушения на новой совокупности выступающих неровностей [130,165,166]. Впервые на наличие тонкого дефектного, но сверхпластичного поверхностного слоя, сильно отличающегося по свойствам от материала в объеме, который может легко отделяться, указал в 1911 г. Бейльби [167].

Диссипация механической энергии при трении обуславливает появление в зоне контакта ряда эффектов, имеющих различную природу и степень интенсивности, в том числе микровзрывы при отделении частиц износа от поверхностей хрупких материалов, образования магма-плазмы при соударении выступов и т.п. Наличие на реальных поверхностях твердых частиц неровностей различного масштаба приводит к тому, что непосредственный контакт поверхностей осуществляется только на дискретных участках, через которые передается давление. Как образно выразился один из пионеров трибологии Ф. Боуден [168]: "Наложение двух твердых тел одного на другое подобно наложению швейцарских Альп на перевернутые австрийские Альпы – площадь контакта оказывается очень малой". Суммарная площадь этих точек составляет фактическую площадь касания A_r , которая на несколько порядков меньше номинальной площади контакта A_a . В результате в зонах ("пятнах") фактического контакта даже незначительные приложенные нагрузки приводят к появлению высоких локальных давлений, приводящих к концентрации напряжений в тонком поверхностном слое, толщина которого соизмерима с размером самой зоны контакта. При этом максимальные давления в зонах контактов могут быть в несколько раз больше средних [169], достигая предела текучести, т.е. возникают условия для пластического деформирования материала. Следует отметить также циклическое изменение поля внутренних напряжений в поверхностном слое вследствие миграции пятен контакта.

Развивающиеся при диспергировании давления косвенно были оценены в работе [170] по протеканию полиморфных превращений в веществах с известными давлениями фазовых переходов. Исследование показало, что давления в зонах контакта могут составлять 1,5-1,8 ГПа. Близкая величина (2 ГПа) получена Ф.Х. Уракаевым [171].

Распределение напряжений в этом слое во многом определяет характер его разрушения. Механическая неоднородность в частности проявляется в отличии механических характеристик поверхностного слоя и основного материала [169]. В процессе механического воздействия эти характеристики непрерывно меняются. Микронеоднородности (остроконечные "горные пики", по Боудену) могут сминаться, смещаться, отделяться от основного тела. Циклическое деформирование контактирующих тел при скольжении способствует диссипации энергии.

Малый шаг неровностей на поверхности обуславливает малую длительность фактического контакта, что позволяет сопоставить процесс механического контактирования с ударом. При этом в области фактического касания появляется температурная вспышка. Однако малая геометрическая площадь касания приводит к быстрому отводу генерированного тепла. Общий эффект локальных повышений температуры проявляется на макроуровне в виде саморазогрева поверхностного слоя при трении до некоторого равновесного в данных условиях значения.

"Атермическое" плавление в результате локального разогрева при трении впервые было исследовано А. Смекалом [172].

В работах Боудена с сотр. [168,173] показано, что при трении скольжения температура в зоне контакта различных веществ может повыситься до температуры наиболее легкоплавкого компонента, но никогда ее не превышает. Локальное (на площади 10^{-7} - 10^{-9} м²) кратковременное ($\sim 10^{-4}$ с) возрастание температуры для тугоплавких веществ достигает 1300 К.

Согласно гипотезе авторов [174], одной из причин значительного повышения температуры при пластической деформации является способность дислокаций с антипараллельными векторами Бюргерса к аннигиляции, сопровождаемой восстановлением совершенной структуры и выделением тепла порядка энергии дислокации. При плотноупакованной структуре в среднем на каждый атом в зоне аннигиляции приходится энергия $\sim 0,1$ эВ, что соответствует интен-

сивности локального разогрева ~ 1000 K в объемах, не превышающих объема одной координационной сферы [92].

Теоретическая оценка температурного максимума на контакте трущихся твердых частиц в планетарной мельнице при скорости движения мелющих тел 5-10 м/с выполнена Ф.Х. Уракаевым [171]. Расчет, выполненный автором на примере NaCl, показал, что на $6 \cdot 10^{-9}$ с температура может достичь 1035 K на контактной площади $7 \cdot 10^{-14}$ м². Наибольшие значения импульса температуры обусловлены явлением "сухого трения".

Значительные нормальные σ_n и касательные σ_τ нагрузки создают условия для активации пластической деформации (течения) материала поверхностного слоя в локальных микрообъемах. Пластичность на микроуровне сопровождается зарождением и движением дислокаций, образованием двойников, зарождением и распространением краудионов – одномерных сгущений в цепочках атомов, расположенных вдоль плотноупакованных направлений, проскальзыванием по границам зерен.

В общем случае деформации выступов поверхностей могут быть обусловлены различными механизмами, действующими на макроуровне (срезания, смятия, вырывания выступов) и микроуровне (скольжение и переползание дислокаций, диффузия атомов по границам зерен – ползучесть Кобла, объемная диффузия – ползучесть Набарро-Херринга). При низких температурах или высокой интенсивности пластической деформации основным действующим механизмом является скольжение дислокаций [158].

Небольшое трение снижает эффективность воздействия рабочих органов на материал, поскольку измельчаемые частицы выскальзывают, особенно в высокоэнергетических мельницах. На контакте выступов трущихся поверхностей происходит образование химических связей и их последующий разрыв, сопровождающийся переносом вещества через поверхность контакта [106].

Пластическая деформация в монокристалле осуществляется путем сдвига одной его части относительно другой. Сдвиг вызывают касательные напряжения, когда их значение превышает критическое τ_k .

Имеется две разновидности сдвига: скольжение и двойникование. Под скольжением понимают сдвиговое перемещение двух частей кристалла по определенной кристаллографической плоскости под действием деформирующих напряжений. Скольжение – основной вид сдвига в металле и сплавах. По срав-

нению со скольжением, двойникование имеет второстепенное значение, и его роль возрастает, когда скольжение затруднено. Деформация скольжения развивается по плоскостям и направлениям, на которых плотность атомов максимальна. Плоскость скольжения вместе с направлением скольжения, принадлежащим этой плоскости, образует систему скольжения.

В тех случаях, когда тангенциальная нагрузка, приложенная к взаимодействующим телам, меньше, чем предельная нагрузка, способная вызвать полное скольжение в области контакта, проявляется частичное проскальзывание [169]. В области скольжения выполняется закон трения Амонтона-Кулона, согласно которому величина силы трения не зависит от площади соприкосновения тела с поверхностью, а определяется исключительно свойствами соприкасающихся поверхностей. Направление касательных сил противоположно направлению проскальзывания.

При качении деформируемых тел сопротивление перекачиванию обусловлено, прежде всего, несовершенной упругостью реальных материалов и проскальзыванием поверхностей в пределах площадки контакта. С увеличением дефектности слоя при заданной области контакта и фиксированной глубине локализации дефектов максимальные значения контактных давлений падают [169].

Механическое воздействие на зерна материала с аморфизованной поверхностью можно с определенной степенью приближения уподобить контактному взаимодействию тел, разделенных смазкой, с существенным различием, заключающимся в неоднородной толщине дефектного слоя на зернах. Последняя в основном определяется предысторией твердой фазы. Жидкость уменьшает трение между частицами, снижая долю энергии, которая идет на аморфизацию поверхностного слоя частиц, поэтому при мокром помоле толщина аморфизованного слоя существенно меньше, чем при сухом. Глубокой аморфизации препятствует адсорбционно-сольватный слой жидкости. Контакт с жидкостью также обеспечивает интенсивный отвод тепловой энергии, которая могла бы аккумулироваться внутри системы в результате дефектообразования.

Реологические свойства поверхностных слоев оказывают существенное влияние на контактные характеристики взаимодействующих тел и силу трения. При нагружении часть дефектного слоя отщепляется подобно выдавливанию жидкой смазки. Восстановление формы поверхности после снятия нагрузки не-

возможно. С увеличением относительной податливости верхнего слоя контактное давление уменьшается. Перемещение границы слоя, а значит, и скорость отщепления частиц с поверхности уменьшаются с ростом скорости скольжения.

Для описания податливости поверхностных слоев пользуются одномерной моделью Максвелла, для которой справедливо следующее соотношение между нормальным давлением p , которое предполагают равномерно распределенным вдоль координаты y внутри слоя толщиной h_i , и нормальным смещением v_i^L :

$$dv_i^L = \frac{h_i}{E_n} \left(\frac{p}{T_n} + \frac{dp}{dt} \right), \quad (1.6)$$

где E_n и T_n – модуль упругости и время релаксации материала слоя.

При анализе разрушения поверхностных слоев используют методы и модели механики разрушения. Удаление материала с поверхности трения вследствие ее разрушения, проявляющееся в постепенном изменении формы и размеров взаимодействующих тел, называют изнашиванием. Данный процесс может быть обусловлен напряженно-деформированным состоянием, т.е. концентрацией напряжений в приповерхностных слоях материала при трении, приводящей к трещинообразованию и отделению фрагментов материала (частиц износа) с поверхности трения. (При ударном воздействии на поверхность твердых частиц возникает эрозионный износ.) Износ имеет место как на макро-, так и на атомно-молекулярном уровне.

Металлографический и рентгеноструктурный анализы трущихся материалов показали [175], что процесс изнашивания сопровождается существенными изменениями структуры и свойств тонких поверхностных слоев на микроуровне с соответствующими изменениями их энергетического состояния [176].

Для описания изменения формы частиц при истирании могут быть использованы понятия трибологии – науки о трении и изнашивании твердых тел. Неслучайно Г. Хайнике [93] назвал трибохимию частью трибологии.

Менее прочно связанные частицы отделяются с поверхности в дискретные моменты времени и выносятся из зоны трения; размер частицы сравним с диаметром единичного пятна контакта. Многократность элементарных актов разрушения является главной особенностью изнашивания, отличающего этот процесс от разрушения материала в объеме. После удаления материала вновь

образованная поверхность снова вступает в контакт. Ее характеристики (микрогеометрия, степень повреждения и т.п.) зависят от истории процесса фрикционного взаимодействия, т.е. изнашивание рассматривают как процесс наследственного типа. Кроме того, изнашивание есть процесс с обратной связью (рис. 1.16), поскольку форма поверхности является, с одной стороны, характеристикой, влияющей на износ, а с другой стороны – изменяющимся объектом [169].



Рис. 1.16. Модель изнашивания: взаимосвязь основных этапов [169]

Учитывая то, что характерный размер диаметра d пятна контакта находится в пределах от 1 до 10 мкм, а высота неровностей – от $0,1d$ до d , средний размер частиц износа не превосходит $1-2d$. Это позволяет оценить толщину приповерхностного (активного) слоя h_d , в котором происходит разрушение при трении. Активный слой неоднороден по механическим характеристикам и имеет сложную структуру. На поверхности образуются адсорбционные и хемосорбционные пленки. В этих слоях возникают дефекты различного масштаба и природы, остаточные напряжения и т.д.

Размер отделившихся частиц существенно зависит от коэффициента трения, оказывающего влияние как на напряженное состояние, так и на распределение температуры. Рост коэффициента трения увеличивает фрикционный разогрев и смещает к поверхности точку максимума функции наибольших касательных напряжений. Оба эти фактора ведут к уменьшению размера отделяемых частиц. Увеличение нагрузки способствует отделению более крупных фрагментов с поверхности частиц, а значит, формированию более шероховатой поверхности (если роль тепловыделения незначительна). Таким образом, изнашивание может привести как к росту, так и снижению шероховатости [169].

Во время приработки, как правило, формируется равновесная (установившаяся) шероховатость поверхности, стабилизируется температурное поле, т.е. протекает процесс самоорганизации [177-179]. Данный процесс и формиро-

вание равновесных структур в виде равновесной шероховатости являются проявлением действия обратной связи, что было показано многими исследователями [180,181].

Начальная шероховатость определяется числом контактирующих неровностей и их расположением внутри номинальной области. В процессе приработки это количество меняется; в контакт вступают новые неровности. Скорость износа меняется во времени; давления на этой стадии перераспределяются. В центре площадки контакта давление максимально, поэтому здесь наблюдается наибольший износ. При этом вне зависимости от первоначальной топографии формируется стационарная (равновесная) микрогеометрия, которая воспроизводится при установившемся режиме изнашивания. Ее параметры существенно зависят от условий трения (нагрузки, характера движения и т.п.) [182]. Качество поверхности трения при этом может как улучшаться, так и ухудшаться.

Частицы материала, отделившиеся с поверхности при разрушении, могут вести себя по-разному: они могут, имея высокий запас свободной энергии и свежесформированные поверхности, образовать плотный агрегат или же могут внедряться в поверхность более мягкого материала и затем исполнять роль абразивной частицы по отношению к поверхности контакта.

Образование агрегатов можно рассматривать как пример самоорганизации системы. Объединившись в агрегат, частицы начинают кооперативно сопротивляться внешнему воздействию. Подводимая механическая энергия тратится на взаимное смещение частиц в агрегате, т.е. на его пластическую деформацию.

Сцепление частиц в агрегате в отсутствие жидкости определяется главным образом силами химической связи. Образование твердотельных мостиков называют "сваркой трением". Регулирование процессов агрегирования в процессе МА часто становилось предметом детального изучения [183,184].

При фрикционном взаимодействии тел, которые характеризуются существенно различающейся твердостью, часто реализуется другой механизм разрушения – абразивный износ. Неровности более твердого тела вытесняют мягкий материал из-под дорожки трения за счет его пластического деформирования при абразивном взаимодействии двух тел. Кроме того, пластические деформации могут возникать и при наличии между телами в зоне трения твердых

частиц износа или абразива (напол мелющих тел) [169]. Твердые поверхности или частицы играют роль резца, удаляющего стружку с поверхности мягкого тела. Новая технология, названная абразивно-реакционным износом (ARW), на примере МА кварца, алмаза, систем абразивных минералов, системы Си – алмаз – графит рассмотрена Ф.Х. Уракаевым в работе [185].

Изменение состояния частиц можно рассматривать на двух масштабных уровнях; макроуровень определяет кинетику изменения макроформы частиц, а микроуровень характеризует элементарные акты отделения частиц с поверхности. Критерий разрушения учитывает механические характеристики материала, напряженно-деформированное состояние, температуру поверхностного слоя и др. Следует учитывать то, что вследствие миграции контактных зон происходит циклическое изменение полей напряжений и температур в приповерхностном слое.

В результате механического воздействия поверхность твердого тела имеет сильно поврежденную шероховатую поверхность. Последующая механическая обработка типа полировки дает относительно гладкую поверхность. Однако близкие к поверхности зоны уже не имеют монокристаллическую структуру. По Рейтеру [5] на поверхности обработанного металлического кристалла квазиаморфная структура плавно переходит в мелкокристаллический слой, а затем в почти неповрежденный монокристалл. Толщина различных зон зависит от метода обработки и от твердости материала. Чем мягче последний и интенсивнее механическое воздействие, тем толще переходный слой. Постепенно происходит некоторое упорядочение структуры этого слоя, так как сильно разупорядоченные приповерхностные слои неустойчивы в контакте с внутренним объемом, где решетка стабильна.

У хрупких кристаллов – изоляторов и полупроводников (например щелочных и щелочно-земельных галогенидов и карбонатов) при механической полировке квазиаморфный поверхностный слой не образуется, однако также существуют различные переходные зоны от монокристалла до сильно искаженного поликристалла. Трещиноватость поверхностного слоя ионных кристаллов после механической обработки была показана [186] на примере фторида кальция.

В поликристаллах деформация зерен начинается сразу по нескольким системам скольжения и сопровождается изгибами и поворотами плоскостей

скольжения. Пока деформация мала, порядка 1%, зерна деформируются неоднородно в силу их разной ориентации по отношению к приложенной нагрузке. С ростом деформации различия в ориентации между зернами уменьшаются, изменяется структура: зерна постепенно вытягиваются в направлении пластического течения, что обуславливает анизотропию механических свойств. Проявление текстуры особенно характерно для металлов. При значительных деформациях металлов образуется волокнистая структура, где границы зерен различаются с трудом.

Пластическая деформация непосредственно связана с возникновением и размножением подвижных дислокаций в процессе механического воздействия. Внутри зерна повышается плотность дефектов. В результате холодного пластического деформирования металл упрочняется, изменяются его физические свойства. Изменение свойств в результате пластической деформации называют наклепом.

В основе упрочнения металла при деформировании лежит, прежде всего, повышение плотности дислокаций и, как следствие, их взаимное торможение при пересечении дислокаций. Движению дислокаций мешают различные препятствия – границы зерен, межфазные поверхности, дислокации, пересекающие плоскость скольжения. Через некоторые препятствия дислокации проходят, но при более высоких напряжениях. Такими препятствиями являются, например, пересекающиеся с плоскостью скольжения дислокации. Границы зерен являются непреодолимыми препятствиями, перед ними дислокации скапливаются. Каждое скопление дислокаций создает поле напряжений, отталкивающее приближающуюся дислокацию. Чем больше дислокаций в скоплении, тем сильнее отталкивание и тем труднее деформируется металл. Когда плотность дислокаций в скоплении достигает определенного значения, в этом месте зарождается трещина.

Неравновесная структура, созданная холодной деформацией, у большинства металлов устойчива при температуре 25°C. Переход вещества в более стабильное состояние происходит при нагреве. Процессы, протекающие при повышении температуры, подразделяют на две основные стадии: возврат и рекристаллизацию.

Снятие искажений решетки, как результат многочисленных микропроцессов (уменьшение плотности дислокаций в результате их взаимного уничто-

жения – аннигиляции, уменьшение внутренних напряжений, уменьшение количества вакансий и т.д.) в процессе нагрева деформированного металла называется возвратом, или отдыхом. При возврате не наблюдается заметных изменений структуры, видимой в световом микроскопе, по сравнению с деформированным состоянием. Возврат происходит при относительно низких температурах (около 0,3 температуры плавления $T_{пл}$).

Рекристаллизацией называют зарождение и рост новых зерен с меньшим количеством дефектов строения; в результате данного процесса образуются новые, чаще всего равноосные, зерна. Температура рекристаллизации (0,4-0,45 $T_{пл}$) обеспечивает возможность зарождения новых зерен.

Зарождение новых зерен при рекристаллизации происходит в участках с наибольшей плотностью дислокаций, обычно на границах деформированных зерен. С течением времени образовавшиеся центры новых зерен увеличиваются в размерах вследствие перехода атомов от деформированного окружения к более совершенной решетке. Эта стадия называется первичной рекристаллизацией или рекристаллизацией обработки. Зарождение новых зерен при рекристаллизации происходит в участках с наибольшей плотностью дислокаций, обычно на границах деформированных зерен. С течением времени образовавшиеся центры новых зерен увеличиваются в размерах вследствие перехода атомов от деформированного окружения к более совершенной решетке. Процесс заканчивается при полном замещении новыми зернами всего объема деформированного металла. Первичная рекристаллизация полностью снимает наклеп, созданный при пластической деформации; материал приобретает равновесную структуру с минимальным количеством дефектов кристаллического строения. Свойства металла после рекристаллизации близки к свойствам отожженного металла.

В механохимических исследованиях обработку типа истирания применяют редко, обуславливая это низким уровнем передаваемой энергии. Вместе с тем, в ряде работ показана перспективность использования аппаратов и приспособлений, обеспечивающих истирающее воздействие (в сочетании с раздавливанием) в отсутствие ударной компоненты. Так, изучая превращения веществ при истирании, А.М. Калинин показал [187,188 и др.], что обработка в ступке способна привести к глубокой карбонизации устойчивых природных и синтетических силикатов.

Было отмечено [189] механохимическое превращение $\text{MnO} \rightarrow \text{MnOОН}$ при сухом растирании в ступке.

С помощью поверхностного механического истирания на поверхности чистой железной пластины получен наноструктурированный поверхностный слой [190]. Механизм разрушения зерен включал образование плотных дислокационных стенок и клубков в исходных зернах, далее превращающихся в субграницы с малой разориентацией, разделяя субзерна, а затем и в высокоугловые границы.

Из мельниц, использующих принцип истирания, наибольшее распространение получили шаро-кольцевые мельницы, имеющие несколько конструктивных модификаций с общим принципом действия: материал измельчается при его попадании между кольцом и рядом прижатых к нему крупных металлических шаров [191,192].

В ряде случаев (например [193]) авторы указывали на бóльшую эффективность истирания по сравнению с шаровым помолем. Отмечено [194], что истирающая обработка может заменить шаровой помол для снижения энергозатрат (при получении керамики с использованием ила бумажного производства и стеклобоя).

Здесь не рассматриваются исследования, выполненные с применением атриторов, несмотря на то, что само название этих мельниц часто переводят на русский язык как *истиратели*. В работе [195] было изучено движение мелющей среды и порошка в атриторе. Авторы разбили мельницу на несколько зон, проанализировали характер воздействия (прямых ударов, качения, скольжения шаров) и установили значительную роль удара (см. п. 1.4.3.5).

1.4.3.4. Воздействие, включающее удар

Ударное воздействие является наиболее распространенным и эффективным способом передачи энергии в процессах МА и измельчения, так как оно позволяет концентрировать механическую энергию в определенных участках обрабатываемого тела. Удар реализуется в большинстве конструкций измельчительных аппаратов: дезинтеграторах, шаровых, струйных, вибрационных, молотковых, планетарных, ударно-дисковых и других мельницах.

Удар – сложный способ механического воздействия на материал: при сосредоточенной нагрузке эффект подобен раскалыванию, а при распределенной – аналогичен раздавливанию. При стесненном ударе тело разрушается между

двумя рабочими органами измельчителя, причем эффект зависит от кинетической энергии ударяющего тела. При свободном ударе разрушение наступает в результате столкновения его с рабочим органом аппарата или другими телами в полете. В этом случае результат определяется скоростью их столкновения независимо от того, движется кусок материала или рабочий орган [133].

В чистом виде ударное воздействие на материал реализуется в различных струйных и вихревых мельницах, дисмембраторах, дезинтеграторах и др. Однако сферой применения мельниц свободного удара является относительно грубый помол (до 100 мкм) мягких материалов с невысокой производительностью и относительно большими затратами энергии.

В слое порошков, которые захватываются между поверхностями деталей, во время удара действуют высокие сжимающие и сдвигающие напряжения. По мнению автора [196], условия, в которых находится слой порошка во время удара, можно воспроизвести с помощью наковален Бриджмена. В области удара действуют сжимающие давления до 2-3 ГПа [154,171].

При высоких скоростях воздействия измельчаемый материал проявляет хрупкие свойства, так как системе недостаточно времени для преобразования энергии в медленные пластические деформации. Энергия удара в этих условиях может передаваться на материал даже через пластичные слои. При прохождении ударной волны через кристалл возникают состояния сильного возбуждения, связанные с кратковременным повышением температуры и давления. Продолжительность ударной волны находится в пределах микросекунды. При этом появляются высокие скалывающие усилия [5]. Развивающиеся динамические давления по своему воздействию нельзя приравнять к статическим нагрузкам.

Движение трещины сопровождается разрывом химических связей в материале, а разрыв – колебаниями прилегающих связей, образованием ударной волны, идущей от стенки трещины в глубь материала. Чем прочнее химическая связь, тем больше энергии несет эта волна. Напряжение в любой точке определяется наложением падающей и отраженной ударных волн [196]. Интерференция этих волн может вызвать высокие напряжения, сопровождающиеся разрушением [108]. В.В. Болдырев [197] показал, что в процессе удара наблюдается возбуждение колебательных степеней свободы кристаллической решетки, релаксация которых может вызвать нарушения структуры.

Скалывающие нагрузки ускоряют переходы со смещением и реконструктивные фазовые переходы, поэтому скорость превращения может повышаться на порядки по сравнению с испытаниями на статическое сжатие. Например, для превращения кальцита в арагонит в статических условиях при 100 °С и давлении ~ 6000 атм необходимо 5 сут. Ударное воздействие, напротив, приводит к спонтанному превращению. Новые фазы, образовавшиеся при ударной обработке, часто "замораживаются", тогда как формы, появившиеся под действием статического давления, обычно после снятия давления снова возвращаются в исходное состояние [5].

Во второй половине XX века С.С. Бацанов открыл эффект сверхбыстрых твердофазных химических превращений: экспериментально зафиксировано протекание химических превращений в реагирующей порошковой смеси на фронте ударного импульса за интервал времени порядка 10^{-8} с [198].

Исторически сложился повышенный интерес исследователей к аппаратам с высокими импульсными нагрузками и скоростями нагружения. Так, в известной монографии Е.Г. Аввакумова [92] отмечено: "Суть научного направления ... составляют исследования механохимических превращений неорганических веществ при обработке их в измельчительных аппаратах с повышенной интенсивностью подвода механической энергии". Там же (с.56): "... эффективная механическая активация твердого тела требует больших плотностей энергии в рабочем пространстве, и механохимические эффекты реализуются в основном в аппаратах с высокой энергонапряженностью". (Энергонапряженностью (ЭН) обычно называют мощность, сообщаемую единице объема помольной камеры [107] или единице массы измельчаемого материала. В любой вращающейся мельнице максимально достижимая дисперсность пропорциональна ее ЭН.)

Интенсивность ударного воздействия в современных активаторах достигла значений, позволяющих эффективно вмешиваться в структуру кристаллов, что дает возможность менять свойства материалов в широком диапазоне [92-94].

Физико-химические параметры реакторов диспергирующего типа, используемых для МА, давно находятся в поле зрения исследователей. Подробно проанализированы энергетические параметры активаторов, факторы, действующие на частицы обрабатываемых веществ, кинетика МХ процессов [92-94,124,171 и др.].

И.А. Массалимов [199,200] изучил вопросы устойчивости и стабильности кристаллических структур веществ в условиях сильных деформаций при обработке в дезинтеграторе, рассматривая процесс удара как резкое одновременное изменение скоростей всех атомов соударяющейся частицы.

Известны работы Е.В. Шелехова и Т.А. Свиридовой [201,202], в которых рассмотрена физическая модель МА в планетарной мельнице. Показано [201], что стационарная температура шаров достигается через 1 мин. Деформация частиц происходит за счет комбинации чередующихся порций сдвиговой нагрузки, при нормальном ударе возможно "расплющивание" частиц; при наличии тангенциальной составляющей скорости удара к нормальной деформации добавляется чистый касательный сдвиг [202]. Деформационное упрочнение имеет место при любой МО, причем в случае смеси компонентов сначала преимущественно деформируется более мягкий компонент, "догоняя" по твердости остальные.

В рамках упругопластического подхода лобовой удар до некоторой критической скорости остается чисто упругим, т.е. не приводит к пластической деформации контактной зоны. Даже для ударов, у которых нормальная компонента скорости ниже критического порога, теплота выделяется при наличии касательной компоненты скорости, так как шары теряют кинетическую энергию в результате трения. Когда среднее по контактной площадке нормальное напряжение достигает порога пластической деформации, начинает образовываться пластическая лунка деформации от индентора-шара. Сдвиги в контактной зоне происходят и под действием нормальной компоненты скорости удара, однако степени смещения частиц в разных точках контактной площадки сильно отличаются.

Тела различной формы, размеров и плотности имеют разную фоновую температуру [202]. Локальный разогрев является случайной величиной, поскольку слой порошка, покрывающий шары и стенку, неоднороден по толщине. Удар осуществляется за короткое время и остро локализован в пространстве, т.е. теплота удара выделяется в сверхтонком слое на площади контактной площадки, откуда частично успевает отводиться в прилегающие с обеих сторон слои порошка. В случае тангенциального воздействия локальный разогрев происходит в результате контактного трения, т.е. скольжения шаров, покрытых порошком, тогда вся теплота трения выделяется на контактной площади трения.

Изучено распределение углов удара для вибромельницы SPEX, характеризующейся преимущественно ударным воздействием [203]; установлено, что преобладают углы, приближающиеся по величине к прямому углу (рис. 1.17).

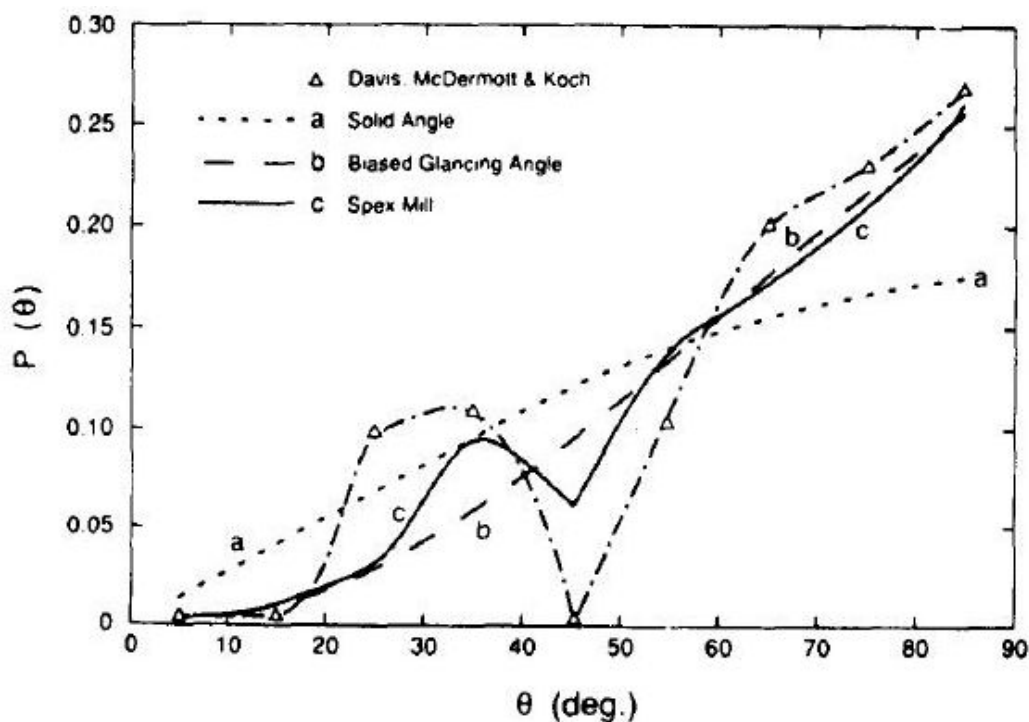


Рис. 1.17. Распределение углов удара [203]

При ударной обработке часто наблюдается аморфизация поверхности, особенно материалов с высокой твердостью и хрупкостью, таких как кварц, корунд и т.п., поскольку подводимая энергия в них не успевает рассеиваться. Более пластичные вещества, например кальцит, слабо аморфизируются [106].

Нетривиальна постановка задачи снижения дефектообразования и аморфизации структуры при тонком измельчении геоматериалов [204]. Авторами установлено, что механохимическая обработка в присутствии поверхностно-активных веществ может приводить к нивелированию поверхностных свойств. На примере касситеритовых и медно-никелевых руд показана возможность торможения генерации дефектов и снижения аморфизации.

1.4.3.5. Сравнение степени воздействия механической обработки разного типа на материал

Проблемы эффективности активаторов, влияния параметров воздействия на его результативность неоднократно становилось предметом пристального рассмотрения исследователей [118,124,187,188,195,205-220 и др.]. Вместе с тем, следует отметить, что в подавляющем большинстве публикаций сопоставляют-

ся активаторы, в которых проявляется преимущественно воздействие ударного типа.

В табл. 1.3 приведены важнейшие характеристики ряда активаторов [213].

Таблица 1.3

Характеристики различных типов мельниц [213]

Параметр	Аттриктор	Вибромельницы		Планетарные мельницы			Гориз. стержн.
		Pulv.0	SPEX	Pulv.P5	Pulv.G7	Pulv.G5	
Скорость шаров, м/с	0-0,8	0,14-0,24	< 3,9	2,5-4,0	0,24-6,58	0,28-11,24	0-1,25
Кинетическая энергия, 10^{-3} , Дж/удар	< 10	3-30	< 120	10-400	0,4-303,2	0,53-884	0-190
Частота импульса, Гц	> 1000	15-50	200	~ 100	5,0-92,4 (5 шаров)	4,5-90,7 (5 шаров)	0-2,4 (1 стержень)
Мощность, Вт/г/шар или стержень	< 0,001	0,005-0,14	< 0,24	0,01-0,8	0-0,56	0-1,604	0-0,1

В перечисленных мельницах сочетаются прямой удар с качением/скольжением мелющей среды, в том числе и в аттрикторе, несмотря на то, что последний часто называют истирателем. Аттриктор – шаровая мельница с неподвижным корпусом, в которой подвод энергии от внешнего источника в зону обработки осуществляется за счет приведения в движение массы рабочих тел (шаров) с помощью мешалки (импеллера), находящейся внутри этой массы шаров.

В работе [195] рассмотрено движение мелющей среды и порошка в аттрикторе, в связи с чем мельница разбита на несколько зон с разным соотношением между прямыми ударами (рис. 1.18).

Отмечена большая эффективность ударного действия для механического сплавления.

В аттрикторах высока интенсивность обработки, что позволяет сократить ее длительность. Отмечен [215] значительный намол железа с мелющих тел (табл. 1.4).

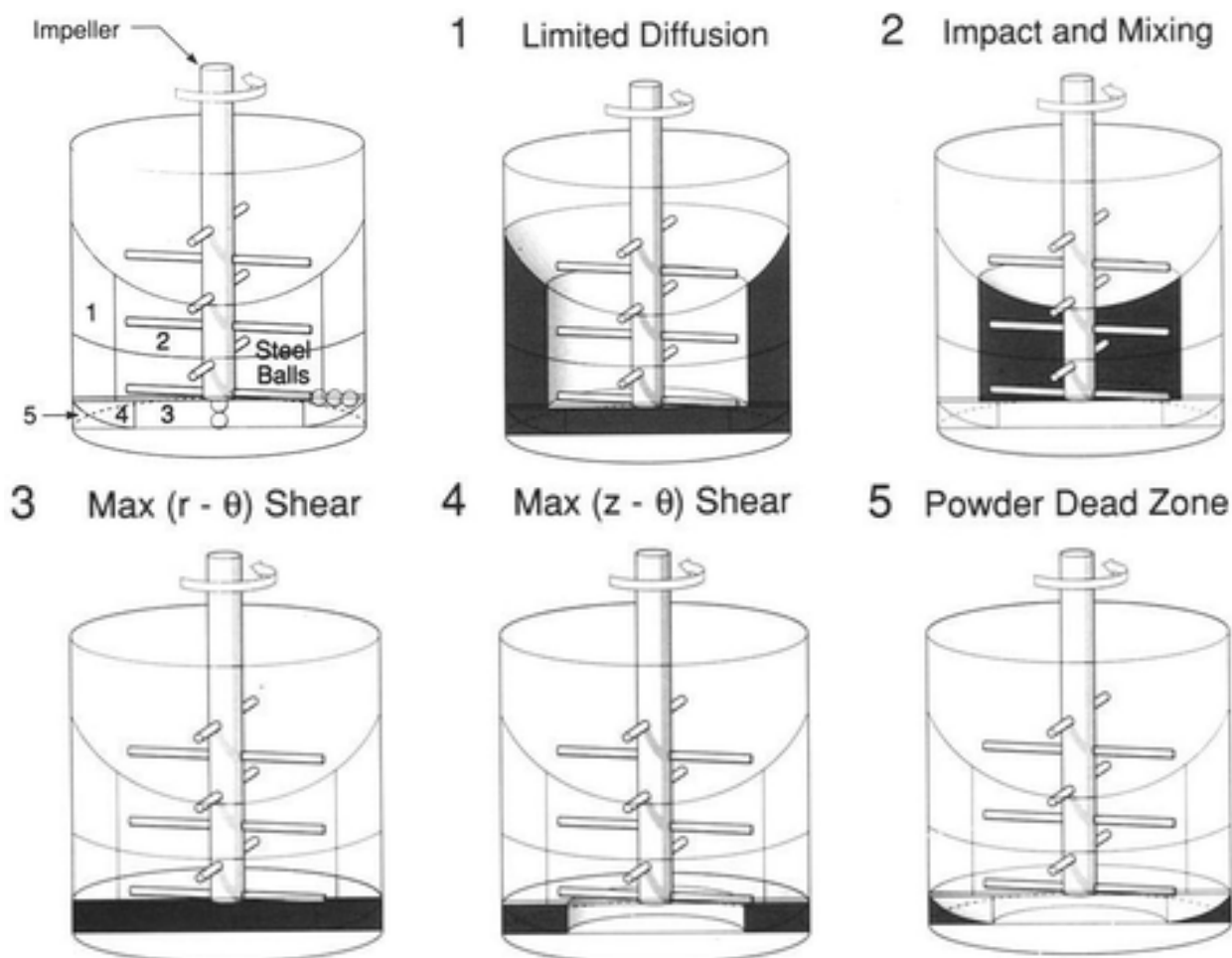


Рис. 1.18. Области атритора с различным мелющим действием. Центральная часть (2) – прямое ударное действие и интенсивное перемешивание, оставшаяся часть (где эти явления проявляются существенно в меньшей степени). Максимальные сдвиговые нагрузки в зонах 3 и 4 [195]

Таблица 1.4
Гранулометрический состав Al_2O_3 после атриторной обработки [215]

Параметр	Время измельчения, мин				
	0	3	8	15	30
Средний размер, мкм	20	8	5	3	2
Удельная поверхность, m^2/kg	300	650	900	1100	1250
Намол железа, мас. %	–	0,06	0,12	0,2	0,43

В работах [217,218] сравнена обработка гематита в барабанной, вибрационной и планетарной мельницах. Полученные дифрактограммы и кривые, характеризующие величины аморфизации вещества, имеют одинаковый характер для разных мельниц (рис. 1.19, 1.20).

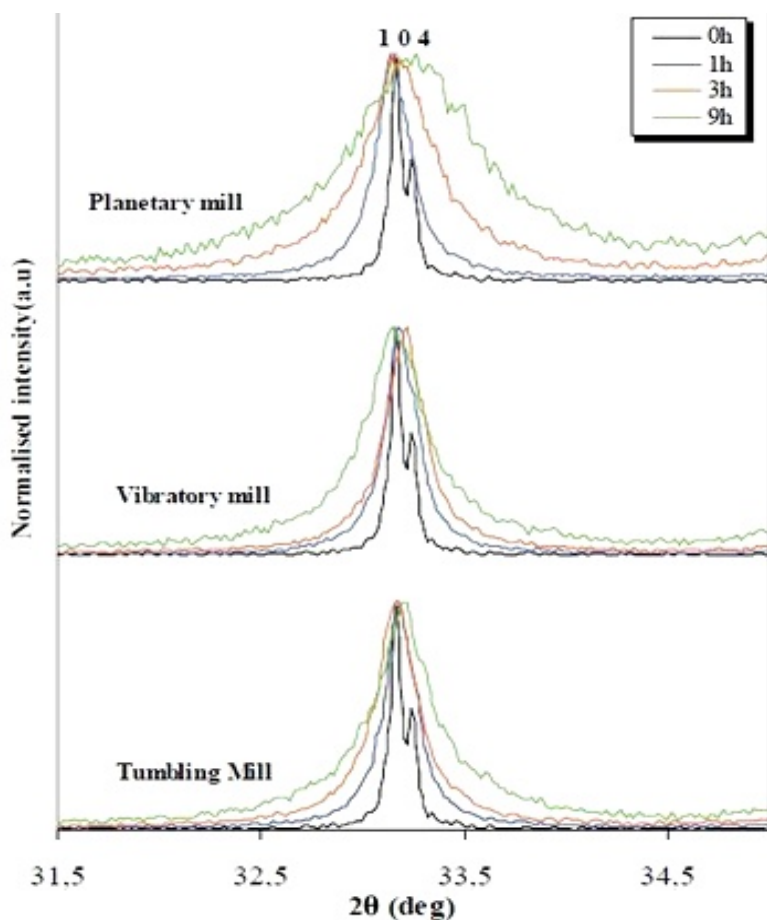


Рис. 1.19. Сравнение уширения рефлекса (104) для различной длительности измельчения в планетарной, вибрационной и барабанной мельницах. Интенсивность нормализована по отношению к максимальной интенсивности пика (104) [217]

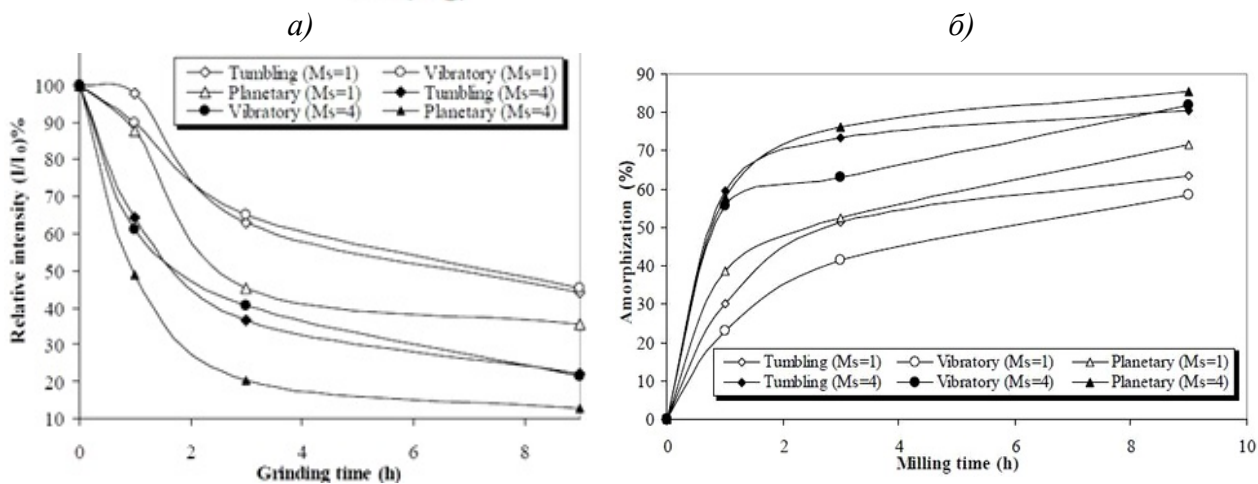


Рис. 1.20. Изменение относительной интенсивности дифракционных пиков (а) и степени аморфизации (б) гематита, обработанного в различных мельницах (Ms- удельная поверхность, м²/кг) [218]

После вибромельницы гематит содержал меньшее количество структурных нарушений по сравнению с другими. В планетарной мельнице образовывалось большее количество дислокаций. Гематит, размолотый в барабанной и планетарной мельнице, имел более высокую степень аморфизации и больший запас избыточной энергии по сравнению с обработкой в вибромельнице. Для барабанной мельницы характерны относительно низкая удельная поверхность и

высокая концентрация дефектов (аморфизация) на единицу поверхности, несмотря на сравнительно низкий уровень напряжений [217,218].

Аналогичный сходный характер имеют зависимости, полученные при измельчении порошка TiV_2 в планетарной мельнице и аттриторе [213]; отличаются лишь время достижения близких размеров частиц, связанное, по-видимому, с различной энергонапряженностью аппаратов (рис. 1.21).

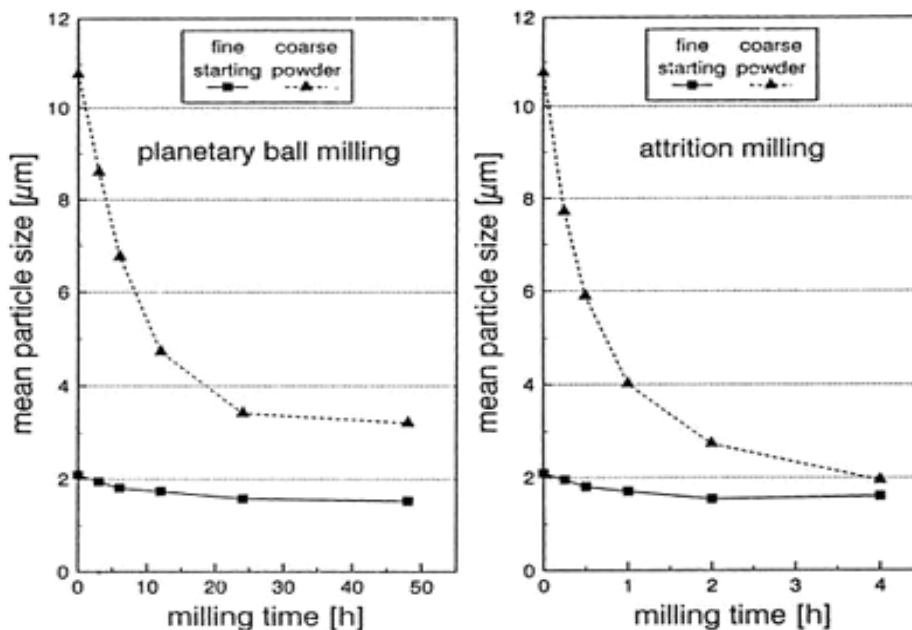


Рис. 1.21. Время достижения близких размеров частиц порошка TiV_2 в планетарной мельнице и аттриторе [213]

Вяжущие вещества, получаемые в шаровой мельнице (ШМ), при равной дисперсности имеют более высокие прочностные показатели (на 20-30 %), чем в более эффективных измельчителях (вибрационных, планетарных). В ШМ за счет длительного механического воздействия при небольшом росте удельной поверхности или даже ее уменьшении реализуются условия прямого перехода механической энергии во внутреннюю. Полагая, что весь поток подводимой энергии проходит через порошок материала, именно в ШМ имеет место постоянное "накачивание" частиц измельчаемого материала дозами энергии [216]. В мельницах ударного действия (струйные, дезинтеграторы) достигается узкий гранулометрический состав и обеспечивается дополнительная активация. Полученные в дезинтеграторах порошки обычно имеют меньше нарушения структуры (аморфизация, микроискажения решетки), но более высокий выход свободных радикалов по сравнению с порошками аналогичной дисперсности, полученными в шаровой или вибромельнице [216].

Универсальный способ МА, в равной степени влияющий на все стадии синтеза цементного клинкера, отсутствует. Для разных стадий температурных превращений сырьевых шихт оптимален свой вариант способа МА. Ударно-раздавливающее измельчение в роликовых мельницах позволяет в 1,5-2 раза ускорить декарбонизацию, ударно-истирающий помол в ШМ интенсифицирует твердофазный синтез, быстроударная активация (струйная мельница и дезинтегратор) способствует жидкофазному спеканию [216].

В доступной литературе нами было обнаружено небольшое число работ, посвященных сопоставлению действия истирающей и ударной обработки [129, 187, 188, 208, 209, 219-221]. Определенные затруднения вызывают разночтения при переводе англоязычной научной литературы, в которой термин "истирание" очень часто относят к активаторам с преимущественно ударным способом воздействия – шаровой, вибрационной, планетарной и подобным мельницам. В связи с этим особый интерес представляют работы Х. Хеегна [129, 212], в которых проанализированы основные виды воздействия и другие факторы, характеризующие эффективность МО в разных мельницах (табл. 1.5).

Таблица 1.5

Факторы, характеризующие эффективность МО в мельницах [129]

Тип мельницы	Основной вид воздействия	Количество актов воздействия	Скорость соударения	Подводимая энергия в пересчете на массу материала
Барабанная (шаровая)	Удар (давление)	$N = nt$	$v = \sqrt{2gD}$	$E = \frac{m_1}{m_2} ntgD$
Вибрационная	Удар (трение)	$N = nt$	$v = 4\pi na$	$E = \frac{m_1}{2m_2} nt(4\pi na)^2$
Планетарная	Удар (трение)	$N = nt$	$v = \sqrt{2bD}$	$E = \frac{m_1}{m_2} bntD$
Аттриктор	Трение (давление)	$N = nt$	$v = \pi nD$	$E = \frac{m_1}{m_2} ntg\pi D\mu(v)$
Кольцевая (роликовая)	Трение (давление)	$N = nt$	$v = \pi nD$	$E = \frac{F_1}{m_2} nt\pi D\mu(v)$
Дезинтегратор	Удар	N	$v = \pi nD$	$E = \frac{N}{2} (\pi nD)^2$
Струйная	Удар	N	$v = v_{\text{газ}}$	$E = \frac{N}{2} v_{\text{газ}}^2$

Обозначения: n – число оборотов; t – продолжительность МО; g – гравитационное ускорение; b – ускорение мелющего тела; D – диаметр мельницы; a – амплитуда; $\mu(v)$ – коэффициент трения; m_1 – масса мелющих тел; m_2 – масса измельчаемого материала; F_1 – сила.

Для мельниц со свободно подвижными мелющими телами при отношении масс тел к измельчаемому материалу, равному 10, и для кольцевых истирающих мельниц с давлением на единицу массы вещества, равным 6000, можно получить те же самые значения подвода энергии, которые достигаются в дезинтеграторе и струйной мельнице с удельной мощностью 10-40 кВт·ч/т. Близкий по величине подвод энергии для шаровой мельницы достигается за 0,25-1 ч, в атриторе за 0,5-2 мин, для кольцевой и вибрационной мельниц за 10-30 с, в планетарной – за 5 с. Различаются также и подводимые мощности: для шаровой мельницы – от 30 до 50, для вибрационной 250-4500, для планетарной 9000-36000, для кольцевой 1000-5000 кВт/т. С повышением интенсивности воздействия уменьшаются размеры первичных частиц и кристалличность веществ; повышается глубина структурных изменений (рис. 1.22) [129].

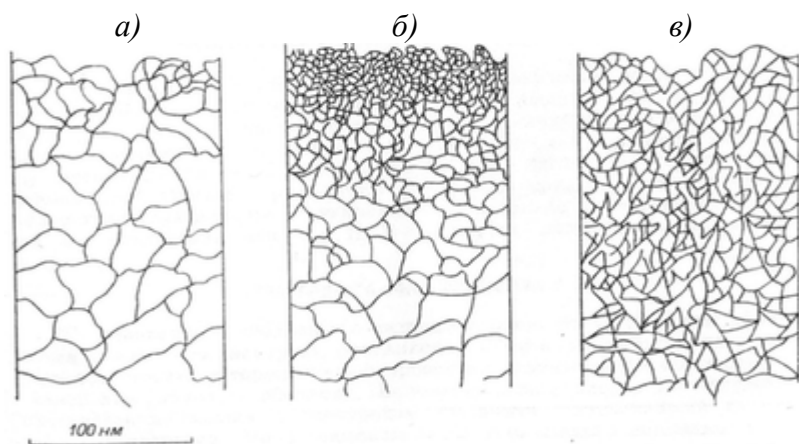


Рис. 1.22. Модель микро-структуры твердых тел после различных воздействий: *а* – исходный материал; *б* – после давления или среза; *в* – после ударного или ударно-отражательного воздействия [129]

Х. Хеегн [129] заключил, что для получения материала с высокой РС целесообразно использовать мельницы ударно-отражательного (струйные, дезинтеграторы) или ударного действия (планетарные, вибрационные). В случае проведения реакций на поверхности, например в процессах спекания или катализа, при формировании связующих фаз в строительных материалах или литейных формовочных смесях, повышение поверхностной РС методом давления или среза более предпочтительно.

В.В. Болдыревым с сотр. в работе [208] сделано предположение о том, что в отсутствие достаточно мощных ударов в аппарате активация отсутствует. Пластическая деформация материала не вызывает увеличения дефектности, так как последняя определяется свойствами вещества, а не ударом.

В.В. Полубояров с сотр. [208, 209] предложил колориметрический метод оценки эффективности механических реакторов с использованием цветных ре-

акций оксида алюминия с фенолфталеином, ионов кобальта с роданидом и др. В табл. 1.6 приведены результаты выполненных испытаний.

Таблица 1.6

Результаты сравнительных испытаний различных активаторов [208]

Тип мельницы	Эффективность, отн. ед.
Планетарная мельница АГО-2	1,000
Планетарная мельница АПФ-1: загрузка реагентов 5 г	1,600
То же	10 г
Аттритор	0,220
Вибромельница IE-102/I	0,023
Планетарная дифференц. вибромельница (стальные барабаны)	0,230
То же (керамические барабаны)	0,100
Валковая мельница ВМ-1	0,005
Шаровая мельница МШК-50	0,003
Механическая ступка МС-1	0,09

Авторы [208] отметили существенное влияние режима работы механической ступки, величины зазора между ступкой и пестиком и других условий на сравнительную эффективность ее работы: относительно АГО-2, взятой за эталон, эта величина может колебаться от 0,10 до 0,75.

В работе [219] сопоставлена обработка одного материала – апатитового концентрата – в пуансонах Бриджмена (сдвиг под давлением) и в планетарной мельнице (табл. 1.7).

Таблица 1.7

Активирующие процессы в слое порошка и значения параметров воздействия [219]

Давление в опыте Бриджмена σ , ГПа	Скорость шара (1 см) $v_{ш}$, м/с	Процесс		Обозначение процесса
< 0,2	< 2	Пластическая деформация поверхности частиц за счет высоких локальных напряжений на контактах частиц	при деформировании сыпучего слоя	I
< 1,6	> 2		при уплотнении слоя порошка	II
2-6	> 20	Взрывообразные выбросы сжимаемых слоев		III
> 1,6	–	Пластическая деформация сжатого слоя		IV

Активация в мельнице эффективнее одиночных шаровых ударов. Авторами установлена аналогия активирующих процессов. С повышением сжимающего давления и скорости шара материал активируется за счет деформирования порошка в сыпучем состоянии, его уплотнения, выбросов, пластической деформации уплотненного слоя порошка как целого. Приведены значения параметров воздействия и активирующие процессы в разных аппаратах (табл. 1.8).

Таблица 1.8

Характерные значения параметров воздействия на материал и активирующие процессы в слое порошка в установках различного типа [219]

Тип установки	Скорость удара, м/с	Сжимающее давление, ГПа		Обозначение процесса
		на слой	на контакте частиц	
Вибромельница	1	< 0,04	2	I
Планетарная мельница	≤ 5	< 0,17	2	I, II
Атритор	≤ 20	< 0,31	2	II, I
Центробежная мельница	≤ 40	< 0,40	2	II, III, I
Дезинтегратор, струйная мельница	100	–	2	I, III
Валковая мельница	–	1-2	2	II, IV

Принципиально отличие сущности активации в валковой мельнице, работа которой основана на сдавливании и истирании материала.

Влияние МА ряда неорганических веществ (силикатов, титаносиликата и др.) в различных активаторах рассмотрено в работах А.М. Калинкина [187,220]. Для сфена (каркасного титаносиликата со сложной структурой) и планетарной мельнице АГО-3 [220] установлено, что обработка в механической агатовой ступке (108 ч) дает относительно небольшую степень нарушения кристаллической структуры, тогда как 30 мин активации в планетарной мельнице приводит к практически полной аморфизации минерала.

Однако для некоторых материалов авторами не было отмечено существенных различий в результатах МО в аппаратах разного типа.

Так, дифрактограммы обработанного в ступках и вибромельнице каолинита принципиально не отличаются (рис. 1.23); параметры тонкой структуры минерала после МА в фарфоровой ступке и вибромельнице также одинаковы (табл.1.9) [221].

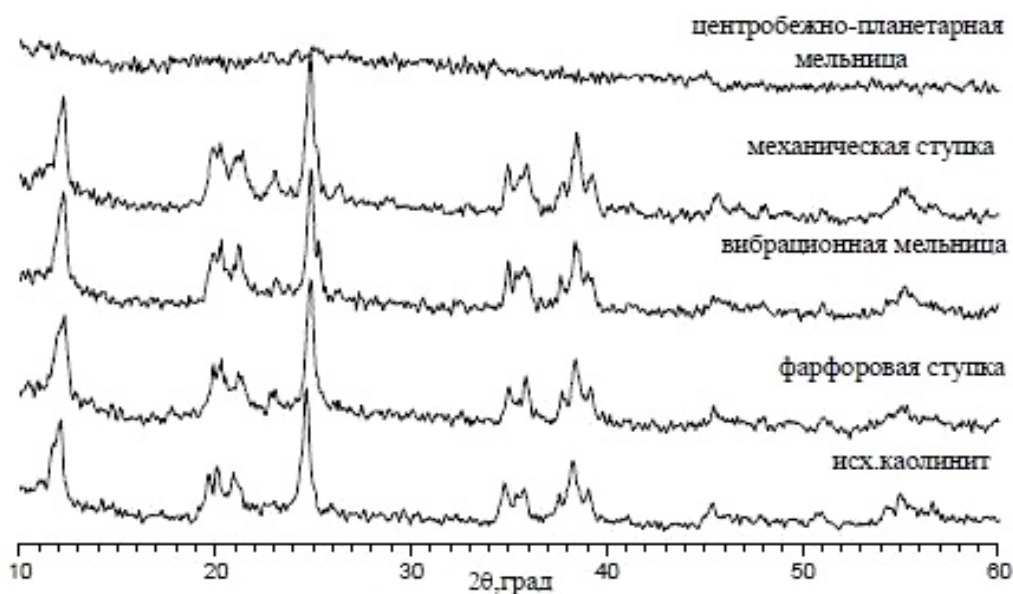


Рис. 1.23. Дифрактограммы МА каолинита, обработанного в различных мельницах (600 с) [221]

Таблица 1.9

Характеристики продуктов МА каолинита, полученных в аппаратах различного типа [221]

Тип аппарата	Время активации, с	Степень аморфизации A_{hkl} , %	Средний размер ОКР D , нм	Абсолютное сред-неквadrat. микро-искажение $\Delta d/d \cdot 10^3$
Исходный каолинит	—	0	130 ± 40	$0,09 \pm 0,02$
Фарфоровая ступка	600	16 ± 2	53 ± 14	$0,31 \pm 0,08$
Механическая ступка	600	9 ± 1	25 ± 7	$1,2 \pm 0,3$
Вибрационная мельница	600	8 ± 1	56 ± 15	$0,36 \pm 0,09$
Центробежная планетарная мельница 40 g	30	7 ± 1	97 ± 26	$1,3 \pm 0,4$
	60	26 ± 3	85 ± 23	$3,4 \pm 1,0$
	180	54 ± 4	44 ± 12	$6,0 \pm 1,8$

Вместе с тем, по результатам извлечения алюминия из продуктов активации установлено, что активация каолинита в механической ступке (МС), где преобладает истирающий вид воздействия, более эффективна, чем активация в вибромельнице (ВМ) с преобладающим ударным воздействием [221].

По оценке общей подведенной энергии количество энергии, подведенной при активации каолинита в МС, в 3 раза меньше количества энергии, затраченной на активацию в ВМ. Это подтверждает высокую эффективность истираю-

шего воздействия на слоистую структуру минерала при МА каолинита даже при относительно невысокой величине подводимой энергии. В присутствии в системе жидкой фазы эффективность механического воздействия снижается; блоки КР вдвое больше.

Выбор активатора оказывает влияние также на форму получаемых частиц. При изучении истирания и абразивного износа талька в лабораторной шаровой и стержневой мельнице [222] обнаружены существенные различия в форме частиц. Частицы талька, молотые в мельницах самоизмельчения, имели повышенную сферичность и ровность поверхности по сравнению с шаровой и стержневой мельницами. Наиболее грубую поверхность и удлиненную форму имели частицы, полученные в стержневой мельнице [223].

При МА в вибромельнице в течение 6-12 мин частицы $\text{VOHPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ изменяли форму с пластинчатой на кубовидную, при этом микронапряжения увеличивались от $0,7 \cdot 10^{-3}$ до $1,7 \cdot 10^{-3}$ [224].

Стержневидные кристаллы Al_2TiO_5 при спекании смеси анатаза и корунда образовывались благодаря МА в планетарной мельнице [225].

Отмечено [226], что виброобработка шарами поверхности стали приводила к появлению локальных кратеров.

1.4.4. Влияние среды

Влияние среды, в которой осуществляется механическая обработка, огромно, поэтому, как правило, учитывается в механохимических исследованиях. В монографиях [92,93,102,106,107,227 и др.] данный вопрос рассмотрен достаточно подробно. Ниже приведено краткое резюме.

Процесс преобразования подводимой механической энергии имеет ряд особенностей. При сухом помоле часть микротрещин залечивается. Жидкая среда, проникая в трещину и расширяя ее, препятствует смыканию стенок. Кроме того, жидкость эффективно отводит тепловую энергию. Из-за интенсивной теплоотдачи твердые частицы аморфизуются на значительно меньшей глубине, чем в сухой среде. Кроме того, при мокром помоле возможно изменение рН среды за счет гидролиза, что может повлиять на ход дальнейших процессов.

В средах, которые растворяют твердую фазу, возможно залечивание микротрещин, возникающих при деформации, что способствует повышению прочности. Ярким примером этого является проявление ярко выраженной пластичности щелочных галогенидов под водой (эффект Иоффе) [228].

Мокрое измельчение, как правило, вызывает большее увеличение удельной поверхности при меньшем разрушении структуры, чем сухое измельчение [107,129,227,229]. Примером может служить рост дисперсности оливина при МА в планетарной мельнице (рис. 1.24) [229].

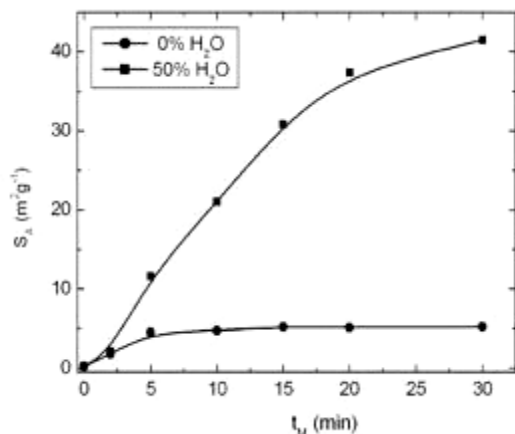


Рис. 1.24. Увеличение удельной поверхности оливина в процессе сухой и мокрой обработки в планетарной мельнице [229]

Высокодисперсные частицы понижают свою избыточную поверхностную энергию, объединяясь в агрегаты. Если адгезия между частицами в агрегате велика, как это наблюдается при сухом помоле, то пластическая деформация сопровождается продолжением аморфизации их поверхностных слоев. Это доказано исследованием молотых порошков кварца. С увеличением длительности сухого помола площадь поверхности по БЭТ не возрастает, а растворимость в воде продолжает увеличиваться [106].

Основные закономерности подтверждены многочисленными исследованиями МА конкретных веществ, в частности апатита [230], доломита, кальцита и кварца [231], оксидных материалов (ферритов, $\alpha-Fe_2O_3$, TiO_2) [232], оксида ванадия (V) [233], кварца при его мокром помоле в атриторе [234].

1.4.5. Релаксационные процессы. Снижение активности

Накопленная энергия оказывает существенное влияние на кинетику последующих технологических процессов. Одновременно с накоплением энергии происходит её частичная диссипация вследствие протекания в материале ряда вторичных релаксационных процессов. При этом напряжения в материале релаксируют; свободные радикалы и ионизированные частицы рекомбинируют; дислокации аннигилируют или выходят на поверхность [92-94].

В общем случае релаксация напряжений может происходить по следующим направлениям:

- 1) переход энергии поля напряжений в тепло;
- 2) при достижении энергией поля напряжений некоторого критического значения появляются микро, а затем и макротрещины, приводящие к разрушению – диспергированию материала с образованием новой поверхности;
- 3) пластическая деформация, связанная с перемещением точечных дефектов или движением дислокаций в кристаллах;
- 4) нарушение структуры кристалла, в том числе к полной или частичной аморфизации.

При повышенных температурах (отжиге) активированного порошка структурные нарушения исчезают в результате диффузионных процессов, "залечивающих" несовершенства кристаллической решетки; вследствие рекристаллизации снижается удельная поверхность.

Метод механического активирования компонентов бывает статическим и динамическим. В первом случае возникают "замороженные" состояния, сохраняющиеся длительное время метастабильными. Во втором случае кратковременное активирование проявляется в момент механического воздействия. Однако в дальнейшем в любом случае (в большей или меньшей степени) происходит частичная релаксация дефектов.

В работе [116] проанализирован энергетический баланс в механохимических превращениях. В результате затраты работы ансамбль межатомных связей растянут и разорван; на месте разрыва стабилизированы образовавшиеся свободные радикалы или низкокоординированные атомы с суммарной избыточной энергией $\sum N_i H'_i$ (H'_i – парциальная мольная энтальпия каждого из продуктов разрыва; N_i – доля дефектов данного типа). После разрыва энергия деформации межатомных связей в освободившихся от нагрузки фрагментах за время релаксации превращается в теплоту. МА, цель которой состоит в создании структурных дефектов и/или активных центров, всегда сопровождается экзотермическим процессом релаксации энергии – освобождением теплоты (рис. 1.25):

$$Q_{rel} = A_{MA} - \sum N_i H'_i.$$

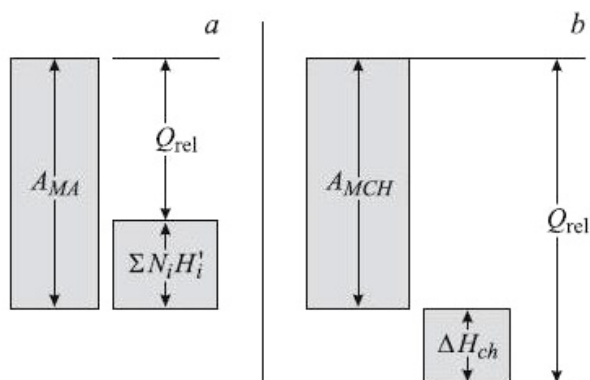


Рис. 1.25. Соотношения между затратами работы при создании структурных дефектов A_{MA} и энтальпией дефектов $\Sigma N_i H'_i$ (a) и между работой, затраченной при механохимическом синтезе A_{MCH} , и энтальпией МХ реакции ΔH_{ch} (b) [116]

При импульсном нагружении реагентов или их смеси неупругое соударение шаров длится всего $\sim 10^{-5}$ с (τ_{col}), за этот промежуток времени кинетическая энергия шара передается веществу.

Порошок, получив дозу энергии, переходит в равновесное состояние, в котором внешние напряжения уже не действуют, а внутренние (остаточные) напряжения релаксируют, стремясь перевести вещество в равновесное состояние. Время релаксации (τ_{rel}) изменяется в широких пределах (рис. 1.26) [116].

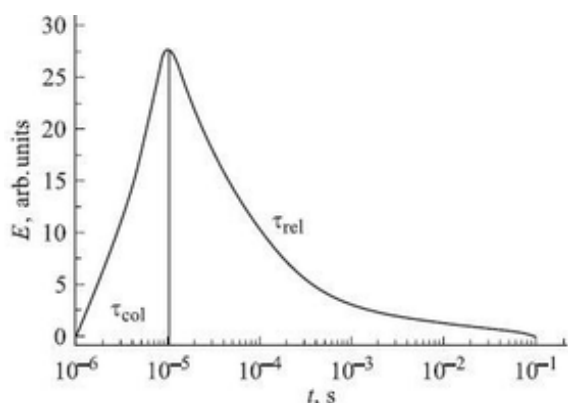


Рис. 1.26. Схема превращений энергии при ударе шара по слою порошка: неупругое взаимодействие шара с порошком ($\tau_{col} \sim 10^{-5}$ с), последующая релаксация напряжений (τ_{rel}) [116]

Вопросы релаксации упругой энергии подробно рассмотрены в диссертационной работе А.Н. Стрелецкого [235].

Разработаны стохастические модели накопления – диссипации энергии в дисперсных системах при импульсном механическом нагружении в мельницах-активаторах ударного принципа действия и кинетики релаксации избыточной энергии, накопленной в активированных системах в результате механической обработки [236].

Высокая энергонапряженность и большая скорость распределения ударной волны в материале уменьшают релаксацию напряжений материала и повышают концентрацию статических (сохраняющихся в активированной струк-

туре) дефектов и степень сохранности динамических (релаксирующихся) дефектов [216].

В условиях интенсивной МО скорость роста количества дефектов в частице начинает преобладать над скоростью процесса релаксации, над скоростью затягивания дефектов под действием внутренних сил, плотность их растёт, частица не успевает релаксировать, вернуться в равновесное состояние. При низких же скоростях энергоподвода на процесс роста плотности дефектов структуры большое влияние оказывают релаксационные свойства обрабатываемого материала [237].

Обычно увеличение продолжительности МА приводит к снижению энергии активации процесса последующей переработки. Однако в ряде случаев механоактивация приводит к отрицательным результатам, что авторы [238] связывают с переактивацией фазы. Так, увеличение продолжительности МА приводило к снижению её результативности для вольфрамитового концентрата.

На примере минералов апатита и кварца выявлен обратимый характер процессов механической активации [239].

Степень и скорость релаксации зависят от множества факторов, поэтому в разных исследованиях авторы указывают широкие временные интервалы. Например, в работе [240] установлено, что инициированные мощными механическими импульсами реакции окисления сульфидов продолжались длительное время после снятия нагрузки. В течение 0,5-1 года достигалось полное разложение механоактивированного в мокром режиме пирротина до гетита и сульфатов с переходом до 30% сульфидной серы в элементную.

Авторы [241], напротив, отмечают, что максимум приобретенной щелочными силикатами энергии при обработке в вибротельнице соответствовал непосредственно моменту механического воздействия на вещество, затем структура начинала восстанавливаться, что сопровождалось уменьшением активности силиката.

По-видимому, решающее значение имеет характер приобретаемых веществом дефектов и возможная скорость их залечивания.

1.5. Влияние кристаллохимической структуры вещества на результативность механической обработки

Пути использования подводимой при механической обработке энергии во многом зависят от кристаллической структуры вещества и типа химической связи. Рассмотрим основные принципы поведения поликристаллов под действием механической нагрузки.

Поликристалл – агрегат, состоящий из мелких кристаллов вещества, иногда называемых из-за неправильной формы кристаллитами. Свойства поликристаллов обусловлены характеристиками составляющих зёрен, их средним размером (как правило, от 1-2 мкм до нескольких миллиметров), кристаллографической ориентацией зерен и строением межзеренных границ. Если зерна ориентированы хаотически, а их размеры малы по сравнению с размером поликристалла, то в последнем не проявляется анизотропия физических свойств, характерная для монокристаллов. Межзеренные границы могут служить источниками и стоками вакансий и дислокаций, ловушками для примесей и т.п.

Для поликристалла, так же как и для монокристалла, основным механизмом изменения формы является скольжение. Принципиальным различием является взаимодействие зерен между собой. Если бы зерна деформировались независимо как монокристаллы, то в результате деформации они имели бы различную форму, а на границах зерен возникали бы полости. Однако этого не наблюдается, поскольку зерна деформируются совместно и принимают взаимобусловленную форму.

В поликристалле пластическая деформация начинается в отдельных зернах с наиболее благоприятной ориентировкой плоскостей скольжения относительно направления действия силы, т.е. такой ориентировкой, при которой плоскости скольжения совпадают с площадками действия максимальных касательных напряжений. По этим плоскостям происходит легкое скольжение. Соседние зерна с менее благоприятной ориентацией деформируются только упруго и могут получить относительное смещение или поворот вследствие значительной внутризеренной деформации благоприятно ориентированных зерен. По мере увеличения деформации эти зерна поворачиваются в направлении действия внешней силы. Одновременно происходит поворот их кристаллографических осей в пространстве. Плоскости скольжения стремятся расположиться по направлению наиболее интенсивного течения. Касательные напряжения дости-

гают величины, необходимой для начала пластической деформации этих зерен [242].

Пластичность зависит от симметрии кристаллов, поскольку именно симметрия определяет количество и распределение плоскостей скольжения, возможные варианты расщепления дислокаций, величину вектора Бюргерса и другие параметры. Наиболее пластичны кристаллы, относящиеся к кубической сингонии. С понижением симметрии и усложнением элементарной ячейки пластичность снижается [106]. Структуры с малой возможностью рассеивания подводимой энергии (большой долей ковалентности химической связи при отсутствии плоскостей скольжения и т.п.) аккумулируют значительную энергию на создаваемых дефектах.

При приложении внешней силы к кристаллическому веществу по кристаллографическим плоскостям возникают сдвигающие или касательные напряжения. При достижении некоторой критической величины они могут преодолеть сопротивление химической связи данного вещества и вызвать необратимое перемещение в соответствующей плоскости. Скольжение в решетке, вызываемое наименьшим касательным напряжением, происходит по плоскостям с наибольшей ретикулярной плотностью. Нормальное напряжение в процессе скольжения не участвует. Раскалывание кристалла осуществляется по плоскостям спайности с максимальной ретикулярной плотностью.

В кристаллах с гексагональной решеткой деформация при относительно низких температурах может происходить только в плоскости базиса по направлению одной из трех больших диагоналей шестиугольника (диагональная ось первого рода) – три возможных направления скольжения. Базальная (первичная), а также призматические и пирамидальные системы скольжения, приводимые в действие лишь при высоких температурах, показаны на рис. 1.27 [243].

При температуре ниже половины температуры плавления кристаллов CdSe проявляются две системы скольжения дислокаций – в базисной плоскости (0001) и в призматической плоскости $\{10\bar{1}0\}$ с одним и тем же вектором Бюргерса $b=1/3\langle 11\bar{2}0 \rangle$ [244]. Аналогичные плоскости скольжения были установлены для CdS, также кристаллизующегося по типу вюртцита [245].

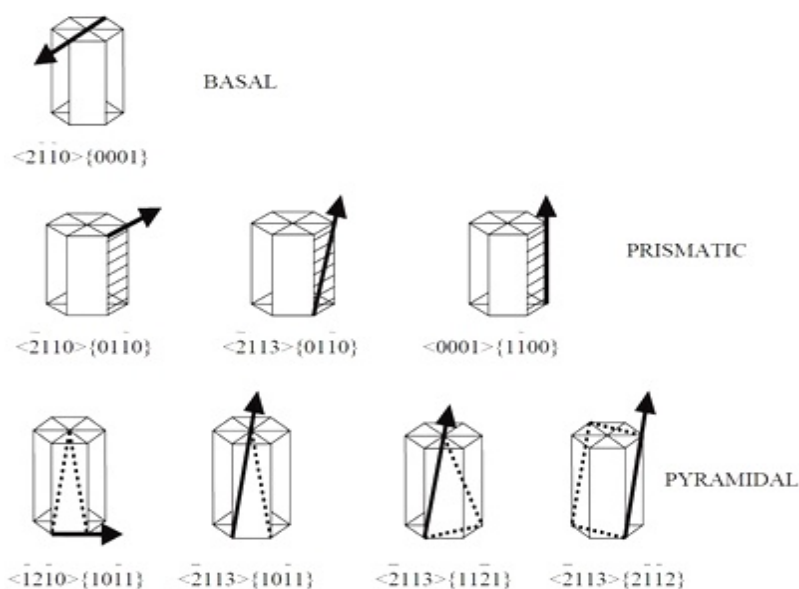


Рис. 1.27. Потенциально возможные системы скольжения в гексагональных кристаллах [243]

В кристаллах с гранцентрированной кубической (ГЦК) решеткой, соединенных в поликристалл, имеется в четыре раза больше возможностей для того, чтобы число благоприятно ориентированных кристаллитов было максимальным: 4 плоскости и 3 направления, т.е. 12 элементов сдвига. По этой причине пластичность поликристаллов, состоящих из ГЦК кристаллитов, значительно выше.

В объемно-центрированной решетке имеется 6 плоскостей сдвига и в каждой из них – 2 направления сдвига, т.е. система скольжения содержит 12 элементов.

Большой интерес представляют процессы скольжения в решетке галита (каменной соли) NaCl, поскольку по этому типу кристаллизуется огромное количество соединений: MgO, CaO, SrO, BaO, CdO и ряд других оксидов, множество сульфидов, нитридов, карбидов.

Плоскость (100) сложена чередующимися ионами Na^+ и Cl^- , а плоскость (111) – только ионами одного вида. Расстояния между плоскостями, параллельными плоскости (100), являются наибольшими, а сила их взаимодействия – минимальна. Следовательно, раскалывание наиболее вероятно параллельно именно этой грани. Самыми неблагоприятными являются условия для расщепления параллельно граням октаэдра (111) из-за чередования слоев противоположно заряженных ионов. Это подтверждается величинами удельной свободной поверхностной энергии: $\sigma_{(100)} = 0,150 \text{ Дж/м}^2$, $\sigma_{(111)} = 0,872 \text{ Дж/м}^2$.

Еще в 1867 г. изучение деформации кристаллов каменной соли показало, что они деформируются путем скольжения по плоскостям $\{110\}$, а направлени-

ем скольжения у них является $\langle 110 \rangle$ [246]. Дж. Гилман в работе [246] подробно обосновал причины того, что при низких температурах главной системой скольжения, называемой первичной системой, является $\{110\}\langle \bar{1}10 \rangle$. Целесообразность перемещения частиц именно в плоскости $\{110\}$ иллюстрируют схемы, приведенные на рис. 1.28, 1.29 [246]. Дж. Гилман также отметил важный факт: все ионные кристаллы типа галита ведут себя качественно одинаково.

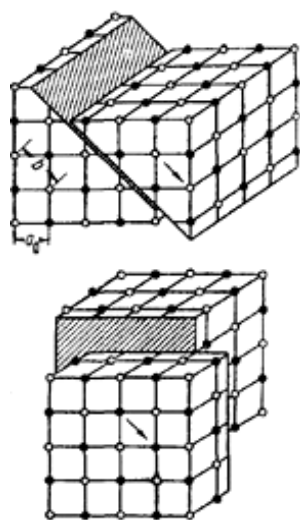


Рис. 1.28. Трансляционное скольжение в направлении $\langle 110 \rangle$ в плоскостях $\{110\}$ и $\{100\}$ [246]

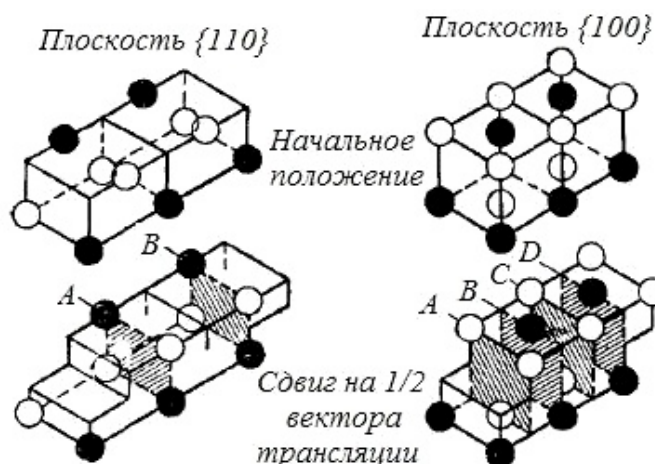


Рис. 1.29. Структуры плоскостей скольжения в кристаллах NaCl в положениях после сдвига ионов на $\frac{1}{2}$ трансляции $b/2$ [246]

Первичная система скольжения является доминирующей при низких давлениях [247].

При высоких температурах число плоскостей увеличивается, хотя скольжение по плоскостям $\{100\}$, $\{111\}$ создает определенные электростатические проблемы. Картер и Хёд (1970) [246] установили, что скольжение по этим плоскостям становится активным при 300°C (рис. 1.30).

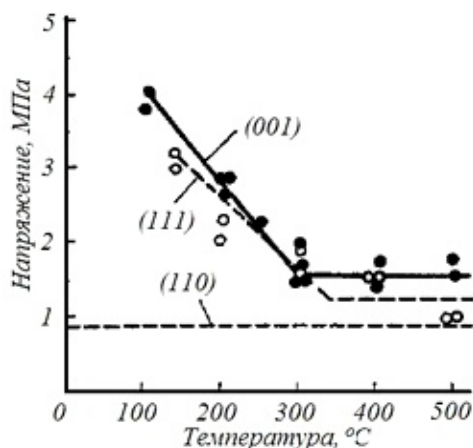


Рис. 1.30. Сравнение напряжений, необходимых для скольжения по различным плоскостям в NaCl. Направление скольжения $\langle 110 \rangle$ [246].

Отличные по абсолютным величинам температур, но принципиально аналогичные результаты были получены недавно Дж. Амодео с сотр. [248] с использованием расчетов, основанных на законе Орована (рис. 1.31).

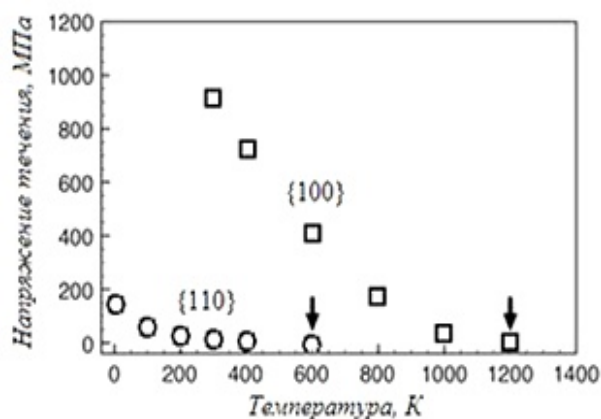


Рис. 1.31. Напряжение пластического течения MgO как функция температуры [248].

Поверхностная энергия находится в прямой связи также с сопротивлением кристаллов истиранию. В.Д. Кузнецов, предположив, что при взаимной притирке двух кристаллов работа, затрачиваемая на увеличение поверхности, распределяется равномерно на оба кристалла и что размеры зерен обоих кристаллов после истирания одинаковы, получил зависимость, согласно которой стертый объем V обратно пропорционален поверхностной энергии [249]:

$$V_1:V_2 = \sigma_2 : \sigma_1. \quad (1.7)$$

Данную формулу автор предложил использовать для определения поверхностной энергии веществ по известному значению σ какого-либо вещества, выполнив измерения по истиранию.

Беспорядочно ориентированные до деформации зерна с развитием его приходят в упорядоченное состояние в отношении ориентировки, что вытекает из следующих двух положений [242]:

1. Разнообразно направленные до деформации одноименные оси кристаллитов стремятся к параллельному положению, совпадающему с каким-то определенным направлением для каждой области поликристалла, в которой деформация может быть принята однородной. Это утверждение вытекает из теории однородной деформации.

2. Кристаллографические оси отдельных частиц зерна стремятся занять определенное положение относительно оси, в направлении которой происходит наибольшая вытяжка зерна. Это явление носит геометрический характер и вы-

зывается неизменяемостью направлений внешних сил в процессе деформации. Неизменяемость направления внешней силы при растяжении монокристалла вызывает поворот плоскостей скольжения относительно оси растяжения. Подобное же явление наблюдается и при деформации поликристалла.

Склонность материала к пластическим деформациям тесно связана с типом химической связи. Для металлов такие деформации без разрушения весьма велики (до 15 %); для ковалентных соединений не характерны вовсе, а материалы с преимущественно ионной связью занимают промежуточное положение. Пластические деформации таких кристаллов, как NaCl, LiF, MgO, могут достигать 14, 8 и 4 % соответственно (при комнатной температуре) [157]. При повышенных температурах пластичность всех материалов увеличивается.

По данным [250] в металлических и ионных кристаллах барьер для перемещения дислокаций в 10^3 - 10^4 раз меньше энергии межатомной связи и преодолевается дислокациями при напряжении (10^3 - 10^4)G, а в ковалентных (хрупких) кристаллах потенциальный барьер для движения дислокаций по порядку величины приближается к энергии химических связей. Такая особенность ковалентных твердых тел обусловлена более высоким потенциальным барьером Пайерлса, который необходимо преодолеть дислокациям при их движении. Структурные особенности химических связей в ковалентных кристаллах исключают их заметное пластическое течение даже при достаточно высоких напряжениях и температурах. Энергия активации на единицу длины дислокации у меди меньше, чем у корунда, на 5 порядков, а критическое напряжение сдвига – на 4 порядка [251,252].

Высокая прочность ионно-ковалентных связей при сложном строении элементарной ячейки, составленной из двух и более подрешеток, способствует хрупкому поведению тел, в частности керамических материалов. Для них пластичность проявляется лишь в области высоких температур – более 50-70 % от температуры плавления.

Работ, в которых целенаправленно рассмотрено влияние индивидуальных характеристик вещества на продуктивность МО, очень немного.

И.А. Массалимов [199,200] описал изменение структурных характеристик кристаллических веществ с различным типом химической связи (типичные ионные и ковалентные кристаллы, вещества со смешанным типом связи) в процессе их обработки в дезинтеграторе. Установлено, что кристаллы реагировали

на ударные воздействия в дезинтеграторе путем изменения размеров блоков и величин микродеформаций, причем характер изменения этих величин был одинаковым для одного типа кристаллов и различным – у веществ с разным типом химической связи.

В зависимости от кристаллографической структуры энергия ударной волны локализуется в слое большей или меньшей глубины. Высокая прочность химической связи и сложное строение элементарной ячейки, как у кварца, способствуют локализации энергии волны в достаточно тонком слое и его аморфизации [106]. Такие вещества, как хлорид натрия и тальк, имеют значительно меньшую силу связи, их кристаллическая решетка позволяет волне проникать на значительно большую глубину и при этом постепенно рассеиваться. Кроме того, для кристаллических структур этих соединений характерна возможность восстановления кристаллической решетки. Такие вещества не удается помолотом перевести в аморфное состояние [106].

В работе [253] сопоставлены результаты МА пирита и молибденита в планетарной мельнице. Показано, что кажущаяся энергия активации процесса растворения в кислотах для молибденита со слоистой структурой существенно ниже, чем для изотропного пирита: 6,0 и 18,3 кДж/моль соответственно. Для пирита установлена бóльшая чувствительность к МО, поскольку его структура не в состоянии, в отличие от молибденита, "перенаправить" механическое воздействие на скольжение слоев. В статье [253] также показано на примере карбонатов щелочно-земельных металлов, что их кристаллическая структура оказывает более существенное влияние на результаты МА по сравнению с энергией кристаллической решетки. МА SrCO_3 и BaCO_3 , кристаллизующихся по типу арагонита (ромбическая решетка), в большей степени снижает величину энергии активации процесса декарбонизации по сравнению с MgCO_3 и CaCO_3 , имеющими ромбоэдрические решетки кальцита (табл. 1.10).

На примере ортофосфатов и изоморфных разновидностей апатита показана возможность направленного механохимического синтеза соединений сложного состава и структуры при МА многокомпонентных смесей и показано влияние соотношения структур исходных веществ и синтезируемого продукта на кинетику и механизм МХ синтеза [254].

Кажущиеся энергии активации термического разложения карбонатов
щелочно-земельных карбонатов [253]

Время активации, ч	ΔE , кДж/моль			
	MgCO ₃	CaCO ₃	SrCO ₃	BaCO ₃
0	121	163	251	259
0,5	100		205	
2,0				188
3,0	100			
4,0				176
4,5		163		
6,0			172	
8,0		155	167	
10,0	105			
12,0		138		
24,0	105	134		

1.6. Роль реакционной способности в твердофазных процессах

подавляющее большинство примеров, приведенных выше, относилось к тем или иным твердофазным реакциям, поэтому в данном разделе отметим роль РС в таких твердофазных процессах, как растворение, спекание и схватывание вяжущих композиций, имеющих большое значение для настоящего исследования.

1.6.1. Растворение кристаллических веществ

Равновесие в системе *твердое вещество – раствор* достигается при условии равенства химических потенциалов растворенного и твердого вещества.

Обычно растворение кристалла происходит не равномерно по всей поверхности, когда удаляется слой за слоем, а начинается на локальных участках с неустойчивым расположением элементов решетки, т.е. особым энергетическим состоянием с повышенной РС. Растворимость выступающих частиц на поверхности всегда повышена по сравнению с идеальной плоскостью, поэтому растворение начинается прежде всего на мономолекулярных ступеньках поверхности кристалла. Ступенька удаляется до тех пор, пока поверхность кристалла не станет гладкой на атомно-молекулярном уровне. Для дальнейшего растворения идеально построенной грани требуется затратить работу по созда-

нию вакансионного зародыша [5]. Стремление системы к выравниванию химических потенциалов способствует формированию плоской поверхности. В реальных системах установление такого равновесия обычно ограничено кинетическими факторами.

Теоретическая оценка роли микротопографии в растворении МА тонкомолотых минералов была выполнена в работе [255]. Особое внимание уделено роли поверхностных ступенек, образовавшихся при раскалывании и абразивном истирании. На краю ступеньки энергия активации по крайней мере на 20 % меньше по сравнению с энергией для растворения с террасы (плоских участков), что способствует ускоренному растворению ступенек.

Вследствие того, что частицы имеют неодинаковые размеры, различна кривизна их поверхности и, соответственно, различны химические потенциалы каждой фракции. В результате растворимость мелких частиц оказывается большей, чем крупных. Стремление системы к состоянию термодинамического равновесия приводит к наращиванию концентрации крупных частиц за счет растворения более мелких.

В общем случае растворимость зависит от природы вещества, вида растворителя и температуры. Повышение этой характеристики для мелких кристаллов по сравнению с крупными можно описать уравнением Гиббса-Фрейндлиха-Оствальда:

$$\lg \frac{c_r}{c_\infty} = \pm \frac{2\sigma \cdot V_m}{rRT}, \quad (1.8)$$

где c_r - растворимость вещества в высокодисперсном состоянии с радиусом частиц r ; c_∞ - растворимость крупных частиц вещества, т.е. макроскопической фазы, образованной частицами с малой кривизной поверхности, для которых можно пренебречь давлением Лапласа; σ – удельная свободная поверхностная энергия; V_m – мольный объем.

При взаимодействии жидкости с полидисперсной смесью твердых частиц наблюдалось уменьшение растворимости, обусловленное перекристаллизацией – растворением мелких и ростом крупных кристаллов [107].

Поскольку химическое растворение представляет собой топохимическую реакцию, в ходе которой реакционный фронт продвигается от поверхности в глубь частицы, представляется важным, чтобы область повышенной РС не ог-

раничивалась только поверхностным слоем, а распространялась и на объем твердых частиц.

Интенсификация растворения путем механической активации является весьма важным направлением механохимии [92,93,110,256-265 и др.].

Хайнике [93] рассмотрел обстоятельства, влияющие на растворение активированных твердых тел:

- 1) ускорение растворения за счет роста удельной поверхности;
- 2) облегчение растворения в результате возникновения структурных несовершенств, а значит, увеличения избыточной энергии твердого вещества; предполагается, что именно данный фактор является решающим, определяющим ускорение растворения, так как даже при уменьшении внешней поверхности в ходе механической обработки из-за молекулярно-плотного агрегирования растворимость может существенно возрасти;
- 3) с ростом степени разупорядоченности твердого вещества его равновесная растворимость заметно увеличивается, причем ее рост может составлять несколько порядков по сравнению с необработанным веществом.

Увеличение не только скорости растворения обработанного вещества, но и его растворимости относят к парадоксам МА. В обзоре [257] отмечено, что под влиянием МА наблюдалось значительное возрастание растворимости для таких веществ, как оксиды железа, меди, алюминия, олова, кварц, хлорид натрия, карбонат кальция, боксит и др. Аналогичный факт для фторapatита отмечен в работе [261] и т.д.

Накопление энергии веществом при его МО не всегда сопровождается симбатным изменением РС, что отражается и на процессах растворения. Так, например, растворение ионных кристаллов в полярных растворителях особенно чувствительно к линейным дефектам кристаллов (дислокациям) [29,262-265]. Скорость растворения фторида натрия в воде с увеличением количества дефектов при МО характеризуется максимумом, соответствующим тому периоду, когда накопление дислокаций в кристалле в результате МО заканчивается, и его сменяет образование точечных дефектов.

МА NaF приводит к образованию в его частицах двух пространственно разделенных областей – внутренней части ("ядра") и приповерхностного слоя,

энергетические состояния которых различны. Изучение стадий процесса растворения активированных частиц позволило определить долю вещества, находящегося в приповерхностном слое, равную 26-30 % для конечных стадий активации [262]. Определена энергия, запасенная в наружном слое и ядре активированных образцов, и различие в скоростях их растворения: $v_1/v_2 \sim 84$ [263]. В качестве критериев для описания скорости растворения авторами были выбраны значения аккумулированной энергии или дисперсность образцов [264].

Падение удельной скорости растворения по мере измельчения определяется не столько точечными дефектами, сколько дислокационной структурой частиц. После отжига остаются только дислокации. Нетривиальным является тот факт, что удельная скорость растворения исходного NaF выше удельной скорости растворения МА образцов при удельной поверхности выше 5-6 м²/г. Максимум обусловлен образованием и последующим исчезновением дислокаций при пластической деформации [265].

В работе [266] также описано наличие максимума скорости растворения в зависимости от величины и скорости пластической деформации монокристаллов галита в условиях одноосного сжатия. Было показано, что при превышении степени деформации ~14 % скорость растворения исходного NaCl становится выше, чем скорость растворения сжатого образца. Авторы объяснили данный факт различием в механизме растворения за счет присутствия дислокаций разного типа: винтовых или краевых; исходные образцы с малой плотностью дислокаций одного типа могли растворяться быстрее активированных образцов с большей плотностью дислокаций другого типа.

Особенности растворения оксида магния и влияние МА на этот процесс подробно описаны в п. 2.3.

1.6.2. Спекание

Изделия на основе оксидных материалов получают из тонкодисперсных порошков, частицы которых при нагревании объединяются в прочный монолит – спекаются. На этой стадии формируются основные свойства изделий.

С физико-химической точки зрения спекание – термически активируемый самопроизвольный или стимулируемый внешним воздействием переход системы контактирующих твердых частиц в термодинамически более устойчивое состояние за счет уменьшения свободной поверхностной энергии.

В.Л. Балкевич [267] определил спекание как "процесс формирования прочного твердого тела из конгломерата слабосвязанных отдельных частиц при воздействии повышенных температур". Увеличение прочности происходит в процессе изменения природы контактов между частицами, т.е. при переходе от конденсационных к фазовым контактам. Основным механизмом массопереноса является образование направленного потока вакансий от вогнутых участков поверхности к выпуклым, поэтому интенсивность спекания непосредственно связана с реакционной способностью поверхностных слоев твердых фаз.

Диффузионный массоперенос протекает при высокой температуре (1600-1800 °С), поэтому обязательным условием спекания является термическая активация порошкообразных веществ. В связи с этим целью многих исследований является снижение температуры и длительности спекания. Подходы к решению этой проблемы разнообразны: регулирование размеров частиц, ввод добавок, использование механической активации, применение специфических условий спекания и т.п., обеспечивающие накопление структурных дефектов и запасенной энергии.

Одним из важнейших факторов является сохранение необходимых дефектов до температурного диапазона активного спекания, поскольку при повышенных температурах искажения в кристаллической структуре способны заживаться.

В последнее время эволюцию материала в процессе спекания часто рассматривают с позиций синергетики. Обмен материей с внешней средой при самоорганизации приводит к образованию системой диссипативных и аккумулирующих структур. При этом локальные флуктуации плотности, микро- и макрообласти уплотнений и сложенный из них каркас играют роль диссипативных структур. Объектами, аккумулирующими энергию, являются поверхность частиц и пор, границы кристаллов и блоков, трещины, дислокации, дисклинации, зародыши новой фазы, вакансии и их ассоциаты. Однако каждая структура в зависимости от условий может быть диссипативной или аккумулирующей [268].

Физикохимия спекания подробно описана в монографиях [31,268,269]. Процессы консолидации оксидов магния и алюминия, факторы, влияющие на них, в том числе и механоактивационные, кинетические особенности и т.п. охарактеризованы в главе 4 и в обзоре [270].

1.6.3. Схватывание вяжущих композиций

Известно, что множество гетерогенных систем различной химической природы, включающих порошкообразный компонент и жидкость затворения, способны проявлять вяжущие свойства. Твердая фаза может представлять собой простой или сложный оксид, соль, стеклообразное вещество, какой-либо техногенный продукт и т.п. В качестве затворителя можно использовать воду, водные растворы органических и неорганических веществ и даже неводные растворы. Однако несмотря на такое многообразие составов, реальное воплощение и практическое использование находят сравнительно немногие из них. Одной из главных причин этого является трудность и даже невозможность подбора таких условий, в которых проявлялась бы требуемая соразмерность скоростей химического взаимодействия компонентов вяжущей композиции и структурообразования. Химическая реакция должна иметь такую скорость, чтобы смогла сформироваться малодефектная структура новообразования. Если же скорость реакции будет существенно превышать скорость структурообразования, то появляются многочисленные зародыши новой фазы, не обеспечивающие формирование прочного монолитного материала. При обратном соотношении скоростей процесс является нетехнологичным, малопродуктивным.

Существует множество способов повышения реакционной способности твердых фаз, важнейшими из которых являются повышение степени дисперсности порошков, активирование фаз, нагревание.

Вместе с тем, некоторые композиции схватываются слишком быстро и с выделением значительного количества тепла, что приводит к разрыхлению и разрушению первичного каркаса новообразований и делает невозможным образование устойчивой структуры. К таким относятся сочетания извести с водой, оксидов Ca, Mg с фосфорной кислотой, ряд систем магнезиального твердения.

Применяют различные химические и технологические методы замедления реакции. В их число входят высокотемпературный обжиг порошка, модификация кислотных связей (например, путем понижения кислотности частичной нейтрализацией затворителя, в частности фосфорной кислоты, его буферирование), пассивирование частиц материала, удаление из смеси тонкодисперсных активных частиц, разбавление активного порошка инертным компонентом и т.п. Выбор метода зависит от конкретных технологических условий и требуемых свойств затвердевшего материала [271-273]. Л.Г. Судакас [271] назвал

главным средством управления кинетическими характеристиками таких систем снижение уровня и/или рассредоточение тепловыделения.

Для снижения РС неорганических соединений часто используют высокотемпературный обжиг, приводящий к их рекристаллизации. Однако данная технология является весьма энергоемкой, а для таких высокоактивных оксидов, как CaO и MgO, не всегда дает существенные положительные результаты. Способность к гидратации сохраняется даже для оксида кальция, обожженного при 1950 °С, хотя после обжига существенно укрупняются размеры кристаллов (мкм): при температуре 1300 °С 0,2-1,0; 1750 °С – 10-40; 1950 °С – 30-100 [274].

Оксиды кальция и магния нашли широкое применение в составе различных материалов. Распространенным вяжущим веществом на основе CaO является известь. MgO входит в состав магнезиальных вяжущих материалов, магнифосфатного цемента. Однако на их основе практически невозможно изготовление объемных изделий и конструкций из-за высокой скорости их взаимодействия с затворителями и значительного тепловыделения.

Для снижения активности извести предложено искусственное охлаждение (отвод выделяющейся теплоты гидратации), которое способствует увеличению прочности известкового камня на порядок (работы Б.В. Осина и Л.Г. Шпыновой). Комплексные полифункциональные добавки позволяют снизить скорость тепловыделения и обеспечивают достаточно высокую прочность известкового камня (30-50 МПа) при минимальной пористости (10-20 %) за счет гидратационного твердения. Внедрение в кристаллическую решетку CaO катионов малого размера, проявляющих высокое поляризационное действие, типа Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} в процессе обжига также ограничивает скорость протонизации ионов O^{2-} при гидратации [275].

Предварительную частичную нейтрализацию затворителя впервые весьма эффективно использовали для замедления схватывания зубных цементов [272]; кислоту заменяют кислотной связкой – раствором кислой соли [276].

Существует возможность регулирования скорости процесса за счет изменения типа реакции [272, с. 63]. Так, замена активного оксида металла его фосфатом в реакции с ортофосфорной кислотой позволяет существенно замедлить взаимодействие компонентов (табл. 1.11, 1.12, рис. 1.32).

Таблица 1.11

Проявление вяжущих свойств в композициях *фосфат – ортофосфорная кислота*
[272]

Ка- тион	Ионный потен- циал	Трехзамещенный фосфат +ОФК			Двухзамещенный фосфат+ОФК		
		Условия проявле- ния вя- жущих свойств	Длитель- ность схватыва- ния, мин	Проч- ность при сжатии, МПа	Условия проявле- ния вя- жущих свойств	Длитель- ность схватыва- ния, мин	Проч- ность при сжатии, МПа
Mg ²⁺	2,7	При ком- натной темпера- туре	4	20	При ком- натной темпера- туре	12	32
Ca ²⁺	1,92		4	30		11	22
Sr ²⁺	1,67		1	5		4	3,5
Ba ²⁺	1,45	Бурная реакция	–	–	–	4	5

Таблица 1.12

Температура предварительного обжига оксида и живучесть систем MeO –
H₃PO₄ (предварительно нейтрализованная) [271]

Вяжущая система	Температура предваритель- ного обжига оксида, °С	Живучесть, мин
MgO – H ₃ PO ₄	1100	11,5
	1200	11,5
	1300	12,5
	1450	21,0
ZnO – H ₃ PO ₄	1100	–
	1200	4
	1300	5
	1450	12
CdO – H ₃ PO ₄	400	2
	800	4
	1100	5
	1200	8

Примечание. Живучесть – возможная длительность хранения связки до применения.

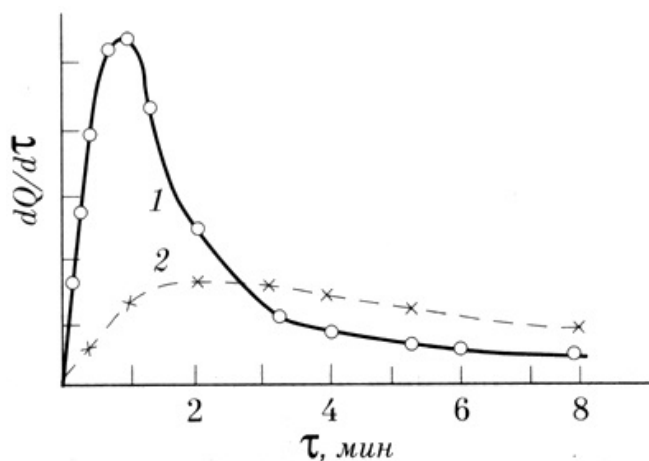


Рис. 1.32. Тепловыделение при твердении системы $\text{MgO} - \text{H}_3\text{PO}_4$: 1 – металлургический (спеченный при 1450°C) магнезит; 2 – плавленый магнезит (1900°C) [271]

Экранирование поверхности активного оксида производят с помощью ПАВ, различных химических реагентов, в том числе тонким слоем продуктов реакции с затворителем (в результате взаимодействия вяжущего порошка с небольшим количеством жидкости затворения).

Известно, что при МО происходит активация материалов, в том числе и повышение гидратационной активности вяжущих веществ (работы Л.М. Сулименко, Г.С. Ходакова и др.). При длительном измельчении наблюдается агрегация получаемых тонкодисперсных частиц, что снижает активность материала в целом.

Отмечена пассивация поверхности частиц глинистых минералов, положительно влияющая на уменьшение чувствительности глин к сушке, в процессе МА в струйной мельнице [277]. Изменение РС поверхностных слоев порошкообразных материалов в результате МО было описано в работах [278,279 и др.].

Несмотря на кажущееся обилие используемых способов, проблеме снижения РС оксидов металлов, в первую очередь – MgO и CaO , нельзя считать решенной.

1.7. Заключение к главе 1

С каждым годом всё сложнее анализировать ситуацию в механохимии. Учитывая широчайшие возможности изменения реакционной способности химических соединений и материалов, количество исследований в этой области непрерывно растет. В связи с этим возникает необходимость *a priori* ограничивать спектр публикаций. В главе 1 основное внимание уделено характеристике РС и влияющих на нее факторов, в первую очередь – механической обработке. Охарактеризованы способы приложения механической нагрузки: давление, ис-

тирание, удар. Описано влияние кристаллохимической структуры вещества на результаты МО.

Поскольку в рамках одной главы практически невозможно систематизировать имеющиеся данные по механохимии различных веществ и материалов, в данной главе сделаны акценты на роли МО в ряде важнейших твердофазных процессов. Сведения о МА конкретных соединений перенесены в последующие главы.

Анализ доступной литературы показал явно недостаточное внимание исследователей к использованию обработки истирающего типа, результаты которой могут быть в определенной степени обусловлены кристаллохимической структурой.

Глава 2. ВЛИЯНИЕ СПОСОБОВ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ (II)

2.1. Проблемы, связанные с реакционной способностью оксидов металлов (II), и постановка задачи

Для анализа влияния способа МО на активность твердых фаз были выбраны оксиды металлов II группы. Данный выбор обусловлен высокой степенью изученности структур этих соединений, стабильной степенью окисления, а также большой практической значимостью этих оксидов, в первую очередь MgO и CaO [31,69,280-286]. Кроме того, оксиды металлов II группы формируют кристаллические решетки, относящиеся в основном к двум структурным типам: MgO, CaO, CdO – к типу галита (каменной соли) NaCl, а BeO, ZnO – к типу вюртцита (вюрцита) ZnS, что дает возможность сопоставить результативность МО разного типа для веществ с различной структурой. Оксиды, кристаллизующиеся в кубической сингонии по типу галита, имеют совершенную спайность, поэтому для их кристаллитов сдвиговые нагрузки могут иметь особое значение.

Известно [287], что характер химических связей в рассматриваемых оксидах различен. По данным, приведенным в [288], степень ионности связей в оксидах MgO, BeO, ZnO составляет 0,69; 0,60 и 0,57 соответственно. Глубина перекрытия противоположных ионов, характеризующая ковалентность связи, для CaO, MgO и BeO равна 15, 15 и 32 пм соответственно [289].

Как было показано в главе 1, реакционная способность веществ в значительной степени зависит от их предыстории, в частности способов термической и механической подготовки. На практике широко используют методы как повышения химической активности соединений (активация), так и ее снижения (пассивация). Если проблема активации разнообразных соединений и материалов постоянно находится в центре внимания множества исследователей, поскольку получение положительного результата гарантирует снижение энергоемкости технологического процесса, сокращение его длительности и т.п., то работы по пассивации весьма разрозненны и относятся главным образом к пассивации поверхности металлов, полупроводников и некоторых других соединений [290-294].

Постоянной проблемой при использовании оксидов магния и кальция в качестве огнеупоров является повышение их устойчивости к гидратации [31,280,295]. Указанные оксиды имеют высокие температуры плавления (~ 2800 и 2570 °С соответственно) и хорошую устойчивость по отношению к шлакам, однако в присутствии воды интенсивно гидратируются с последующим значительным объемным расширением [31,280,295,296]. Даже плавленный оксид изменяет химический состав на воздухе с относительной влажностью 40-70 % через 1-2 мес. [296].

Существуют различные способы повышения гидратационной устойчивости: получение высокоплотных соединений спеканием или плавкой; использование спекающих добавок, дающих соединения, стойкие к гидратации; поверхностная обработка изделий разными методами и др. [295-314].

Предложено использовать как ингибиторы соли Ca и Mg [297], хеланты – этилендиаминтетрауксусную кислоту (0,3 мас. %), лимонную кислоту [298], борсодержащие [299] и другие соединения [300]. Поверхность CaO предложено обрабатывать органическим соединением алюминия, которое затем разлагается с образованием тончайшего защитного слоя из оксида алюминия [301-303]. И.Д. Кащеев с сотр. [304] показал, что при вводе соединений Ti и обжиге в среде азота гидратационная стойкость возрастает в 2,5-3 раза. Активность CaO может быть понижена введением MgO вследствие образования твердого раствора и уплотнения микроструктуры [305].

Проблема регулирования РС оксидов существует также в химии и технологии соединений, обладающих вяжущими свойствами (см. п.1.6.3).

Учитывая высокую активность оксидов кальция и магния, работ по их МА сравнительно немного. Исследователей в основном интересовало изменение структуры и свойств оксидов [115,154,315-325].

Диспергирование MgO сопровождается образованием химически активных центров, количество которых имеет порядок 10^{14} см⁻² [315].

После МО (планетарная мельница) РС MgO резко увеличивалась, изменялись оптические свойства поверхности [316]. В типично ионном кристалле типа MgO MX эффекты обусловлены уменьшением энергии электростатического взаимодействия ионов при разупорядочении поверхности, в то время как в твердых телах с гомеополлярными связями основную роль играют разрывы и деформации химических связей. При МА резко усиливались донорные свойства

анионов O^{2-} . Разупорядочение структуры MgO делало возможным электронный перенос с образованием ионов Mg^+ и O^- . Квазиэкситонные состояния $\{Mg^+O^-\}$ сохранялись длительное время, т.к. релаксация деформированной поверхности в обычных условиях заторможена [115,317]. Поверхностные комплексы влияли на протекание адсорбции газов (CO , O_2 , H_2 и др.). Наряду с увеличением параметра решетки MgO наблюдалось образование поверхностных соединений типа основного гидроксида магния [115,316,317].

При МХА (ПМ, корундовые шары в керамических барабанах) CaO в среде аргона происходил гомолитический разрыв связи $Ca - O$ с образованием Ca^+ и анион-радикалов O^- [318]. Катионы Ca^+ размещались в октаэдрической координации с тетрагональным сжатием, накапливаясь в объеме, а анион-радикалы O^- были локализованы на поверхности CaO .

Структурные изменения, вызванные обработкой MgO в вибромельнице, приводили к повышению скорости растворения MgO в кислотах и усилению образования $Mg(OH)_2$ в щелочных средах [319]. При спекании МА оксида магния обеспечивалась высокая плотность материала [320].

В работе [321] проанализировано изменение свойств MgO при вибропомоле (рис.2.1). В течение нескольких часов обработки наблюдалось увеличение удельной поверхности и прочности с одновременным снижением кристалличности. Длительная механоактивация приводила к снижению характеристик.

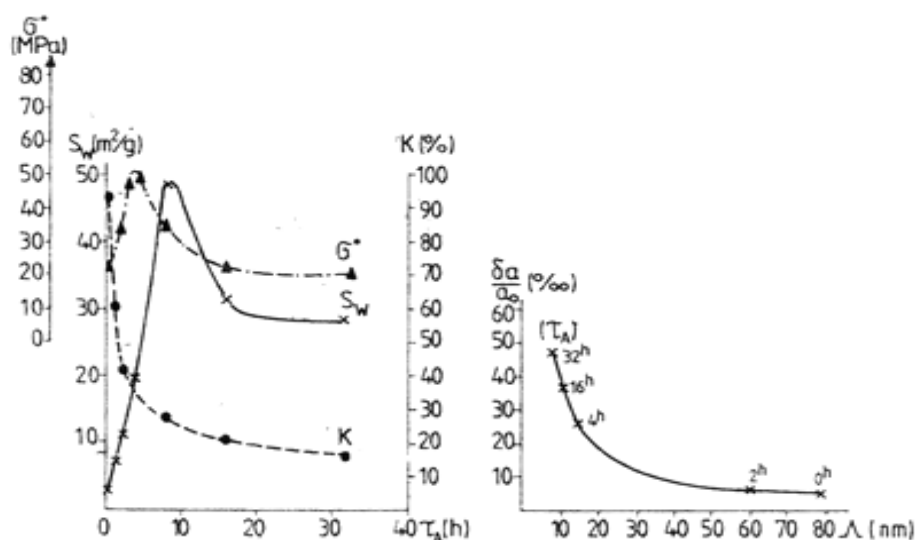


Рис. 2.1. Активация MgO в вибромельнице: прочность на разрыв σ^o , удельная поверхность S_w и кристалличность K как функции длительности измельчения τ_A (слева); деформация кристаллической решетки $\delta a/a_0$ как функция размеров кристаллитов Λ [321] (справа)

В.В. Неверов с сотр. [154] изучили влияние обработки периклазового порошка на наковальнях, в ходе которой материал пластически деформировался по схеме сдвига. Под действием деформации и давления происходила агрегация, а возможно, и холодная сварка порошинок, и формировался монолитный образец. Механическая активация MgO при воздействии давления в сочетании со сдвиговой деформацией определялась последовательностью: дробление – агрегация - пластическое течение.

Изучив спектры ЭПР примесного иона Mn^{2+} в MgO, М.В. Власова и Н.Г. Каказей [324] предложили идеализированную модель частиц порошка оксида магния: тончайший слой на поверхности, который содержит хемосорбированные газы, – поверхностный сильно разупорядоченный слой – пластически деформированный приповерхностный слой, содержащий микротрещины, – слабо искаженное ядро частицы.

В работе [325] изучена удельная поверхность, кристаллическая структура, свободная поверхностная энергия и реакционная активность CaO при вибропомоле. Дисперсионный компонент Лондона свободной поверхностной энергии увеличивался в процессе измельчения. Степень активирования оценивали, измеряя скорости растворения в HCl и гидратации порошков CaO.

Механическую активацию ZnO используют главным образом для проведения твердофазных реакций [326-333], для получения электрокерамики [334,335], катализаторов и сорбентов [336-338]. Работы [338-348] непосредственно посвящены изучению влияния МО на физико-химические свойства оксида цинка.

Авторы работы [338] связали изменение субструктурных характеристик с особенностями кристаллического строения оксида цинка: дефектами наложения слоев вдоль удлиненной кристаллографической оси *c* и микроискажениями по другим направлениям; уменьшением размеров областей когерентного рассеяния. Выделены 3 этапа изменения структурно-морфологических характеристик при МХА:

1. Накопление дефектов структуры со слабым изменением морфологии и размеров кристаллов (до 180 с).
2. Интенсивное трещинообразование, растрескивание кристаллических блоков, их взаимное смещение и разворот. Быстрое накопление дефектов наложения слоев в структуре и релаксация за счет этого мик-

ронапряжений в направлении 00 l . По остальным кристаллографическим направлениям наблюдался рост микроискажений (180-600 с).

3. Распад кристаллов на отдельные первичные кристаллические блоки размером 50-100 Å, их агрегация с образованием вторичных агрегатов глобулярной формы размером более 1000 Å, релаксация микронапряжений за счет разрушения кристаллов. Достигалось изотропное расположение микроблоков (600-1200 с).

В работе [339] ZnO подвергали МО в условиях удара с истиранием (ПМ), быстрого соударения частиц (плоскокамерная струйная мельница) и стесненного удара с различной энергией импульса (ВМ). Закономерности изменения структуры изучены на примере реакции оксида цинка с сероводородом. В.В. Молчанов [340] связал повышение каталитической активности ZnO с появлением на поверхности мест выхода дислокаций и дефектов упаковки.

В большинстве исследований, в частности [329,331,341,345, 348], для МА оксида цинка использовали вибромельницы. Такая обработка вызывала образование парамагнитных центров, которые можно рассматривать как центры окраски или радикалы [341]. Было отмечено [345], что на начальной стадии в первую очередь разрушаются агломераты и более длинные частицы. В результате последующей агрегации возникают частицы пластинчатой формы. При вибропомоле (до 300 мин) цвет оксида переходил из белого в темно-желтый, свидетельствуя о наличии нестехиометричности соединения [348].

Сведения по МА оксида кадмия отсутствуют.

Нами не было обнаружено в доступной литературе сведений о реакционной способности оксидов с одинаковой предысторией под действием механической обработки разного типа, поэтому для характеристики активности оксидов, испытавших воздействие различных нагрузок, нами была изучена кинетика ряда твердофазных процессов с их участием, в частности:

- растворения оксида магния в воде;
- гидратации оксидов кальция в воде, растворах H_3PO_4 и солей (Т + Ж);
- карбонизации оксидов металлов (II) – реакции типа Т + Г;
- реакции образования карбида кальция ($T_1 + T_2$);
- схватывания магниезальных и фосфатных вяжущих композиций.

2.2. Влияние МО на гранулометрию и химический состав оксидов

Для достоверной интерпретации полученных экспериментальных результатов были исследованы изменения, происходящие в порошках оксидов при их механической обработке.

Обработку осуществляли в следующих аппаратах:

- в лабораторной шаровой мельнице с энергонапряженностью 5 кВт/кг;
- лабораторной вибрационной мельнице 14,9 кВт/кг;
- шаро-кольцевой мельнице (ШКМ), оборудованной стальными шарами диаметром 25,4 мм и работающей по принципу истирания, – 4,7 кВт/кг;
- планетарной мельнице (ПМ) АГО-2 с мелющими телами в виде корундовых шаров диаметром от 5 до 10 мм – 270 кВт/кг.

Масса обрабатываемой порции, как правило, составляла 5-15 г, а масса мелющих тел 50-150 г соответственно.

При кратковременном истирании вещества вручную в ступке или механическим способом в шаро-кольцевой мельнице/механической ступке, на наш взгляд, раздавливающим действием можно пренебречь в том случае, если исходное вещество находится в виде порошка. В литературе [316] отмечалось, что при истирании MgO возможно уменьшение удельной поверхности порошка в ~1,5 раза.

Седиментационный анализ (прибор Fritsch Particle Sizer 'analissette 22'), показал, что гранулометрический состав порошков при кратковременном истирании мало изменяется (рис. 2.2, 2.3), т.е. доизмельчение крупных частиц компенсируется сокращением межфазной границы раздела при агрегации.

Поскольку в большинстве экспериментов механическую обработку исходных оксидов металлов (II) проводили в воздушной среде, на их поверхности могли образовываться новые соединения в результате взаимодействия с парами воды и углекислым газом, содержащимися в воздухе. Определение потерь массы при прокаливании (1000 °С) механически обработанных оксидов показало, что после истирания веществ, кристаллизующихся по типу галита (MgO, CaO, CdO), наблюдалось некоторое снижение количеств хемосорбированных H₂O и CO₂ (табл. 2.1).

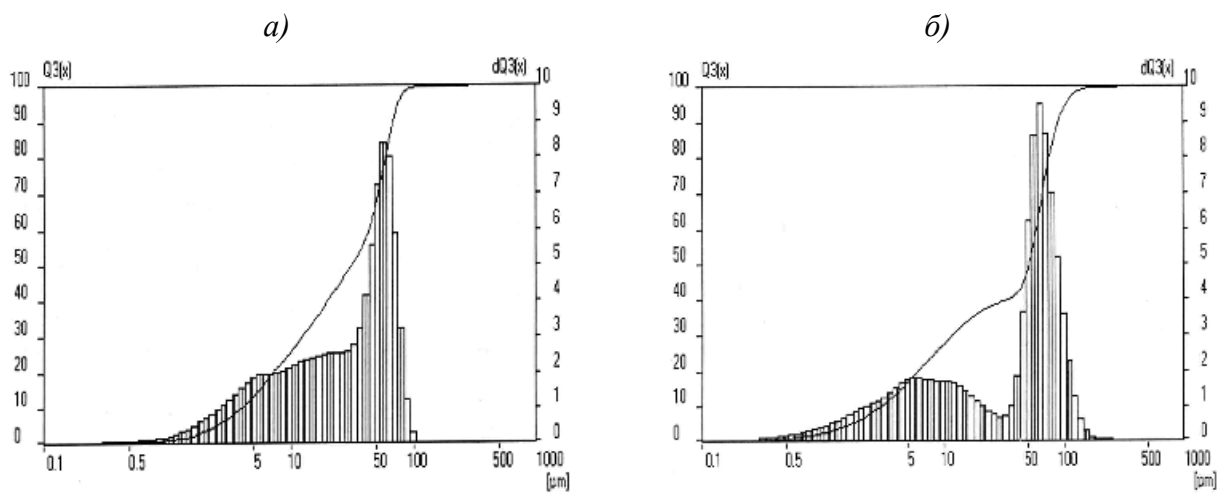


Рис. 2.2. Кривые распределения частиц MgO без механической обработки (а), после истирания в течение 10 мин (б)

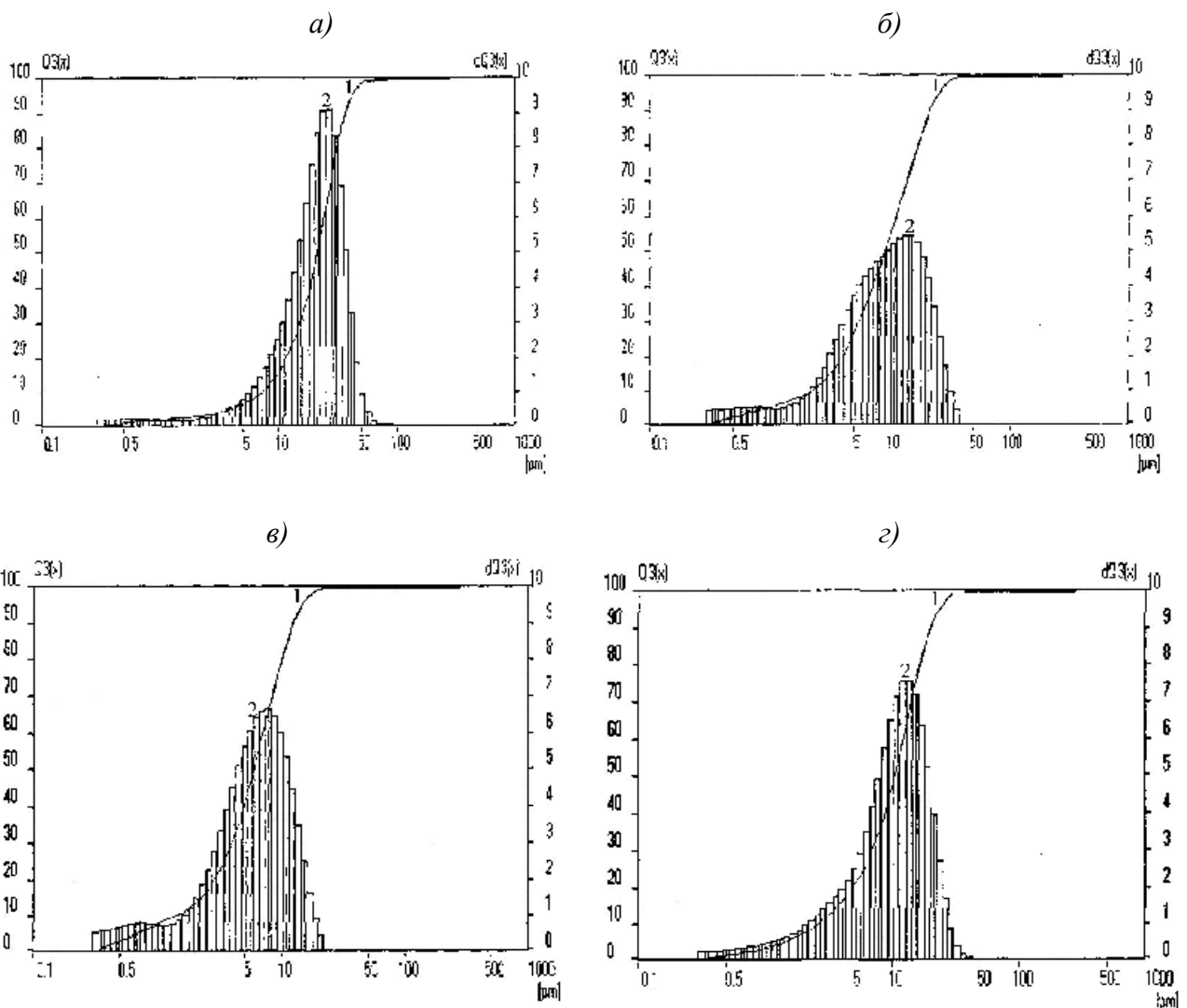


Рис. 2.3. Дифференциальные (1) и интегральные (2) кривые распределения частиц CaO по размерам. Время механической обработки, мин: а – 0; б – 5; в – 10; г – 15 (седиментационная жидкость - бутиловый спирт)

Таблица 2.1

Содержание примесей (CO₂, H₂O) в исходных оксидах и после их истирания

Оксид	Исходные оксиды		Оксиды после истирания (15 мин)	
	Потери при прокаливании (CO ₂ + H ₂ O), %	В том числе CO ₂ , %	Потери при прокаливании (CO ₂ + H ₂ O), %	В том числе CO ₂ , %
MgO	0,06 ± 0,01	0,04 ± 0,01	0,02 ± 0,01	0,01 ± 0,01
CaO	0,06 ± 0,01	0,03 ± 0,01	0,03 ± 0,01	0,02 ± 0,01
CdO	0,03 ± 0,01	0,02 ± 0,01	0,02 ± 0,01	0,01 ± 0,01
ZnO	0,03 ± 0,01	0,02 ± 0,01	0,05 ± 0,01	0,02 ± 0,01
BeO	0,04 ± 0,01	0,02 ± 0,01	0,04 ± 0,01	0,03 ± 0,01

Вместе с тем, учитывая невысокие значения потерь массы, сопоставимые с погрешностью определения, для проверки возможности уменьшения активности оксида за счет поверхностной гидратации или карбонизации был поставлен следующий эксперимент. Оксиды подвергали гидратации путем выдерживания в условиях 100 % относительной влажности (в эксикаторе над водой в течение 1-14 сут), затем их механически обрабатывали и выполняли физико-химические исследования (рентгенофазный, термический, ИК-спектральный анализ).

Рентгенофазный анализ проводили на дифрактометре ДРОН-6 с использованием CuK_α-излучения ($\lambda=0,154051$ нм) с идентификацией соединений по межплоскостным расстояниям с помощью базы данных ASTM-JCPDS (Боровичский комбинат огнеупоров, Центр совершенствования технологий и производства).

Комплексный термический анализ добавок был выполнен на дериватографе METTLER TOLEDO STAR^с System TGA/SDTA851e/LF/1600 (Боровичский комбинат огнеупоров, Центр совершенствования технологий и производства). Температурная программа: от 25 до 1000 °С со скоростью подъема температуры 5 град/мин. Газ продувки – воздух (50 мл/мин). В качестве эталона использовали α -Al₂O₃, предварительно прокаленный при 1600 °С.

ИК-спектры исследуемых веществ, разбавленных бромидом калия, получали на ИК-спектрометре AVATAR 360 FT-IR (фирма "Nicolet").

Ниже представлены примеры дифрактограмм для CdO и CaO (рис. 2.4 и 2.5). Исходный оксид кадмия характеризуется присутствием только собственных рефлексов (рис. 2.4, кривая *a*). Выдержанный над водой оксид содержит

гидроксиды и карбонат (кривая *б*), причем механическая обработка в планетарной мельнице увеличивает их содержание, тогда при истирании бо́льшая часть их разрушается или переходит в рентгеноаморфное состояние.

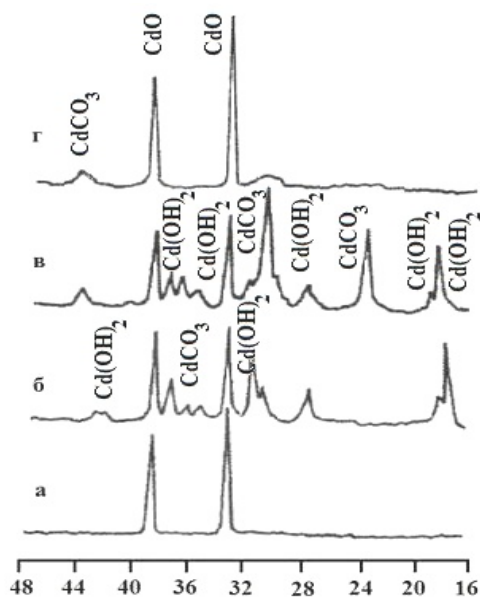


Рис. 2.4. Дифрактограммы CdO: без обработки (*а*), после хранения над водой в эксикаторе в течение 14 сут (*б*), после обработки гидратированного оксида в планетарной (*в*) и шаро-кольцевой мельнице (*г*)

Близкая картина наблюдается и для оксида кальция (рис. 2.5).

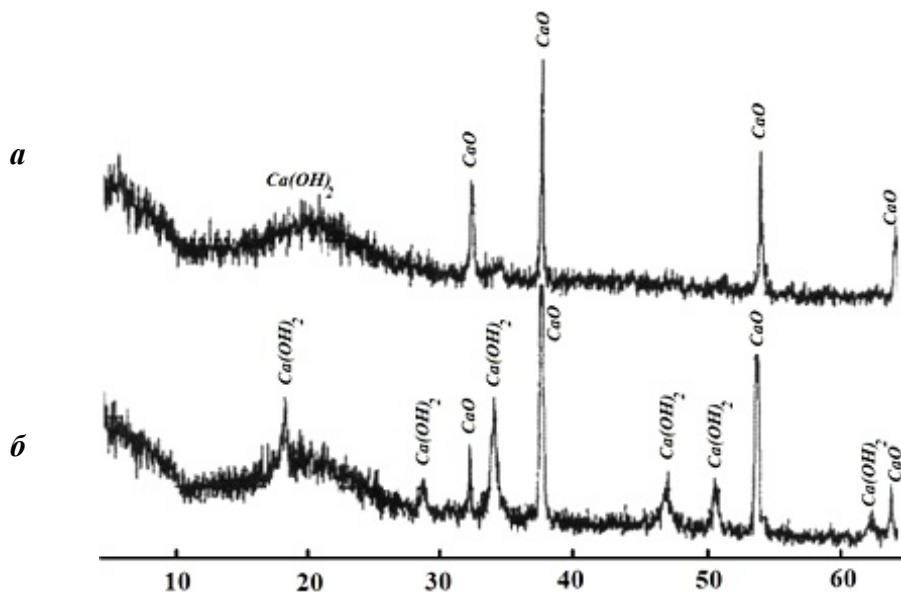


Рис. 2.5. Дифрактограммы гидратированного (1 сут) оксида кальция после обработки в шаро-кольцевой (*а*) и в планетарной мельнице (*б*)

После истирания остается малое количество гидроксида с плохо сформированной кристаллической решеткой (четкие линии отсутствуют), а после обработки ударно-истирающего типа наблюдаются интенсивные линии Ca(OH)₂. Следует отметить, что линии CaO после истирания имеют меньшую ширину.

Порошок MgO, выдержанный в условиях 100% влажности, гидратируется до Mg(OH)₂, подтверждением чего является термограмма (рис. 2.6, а).

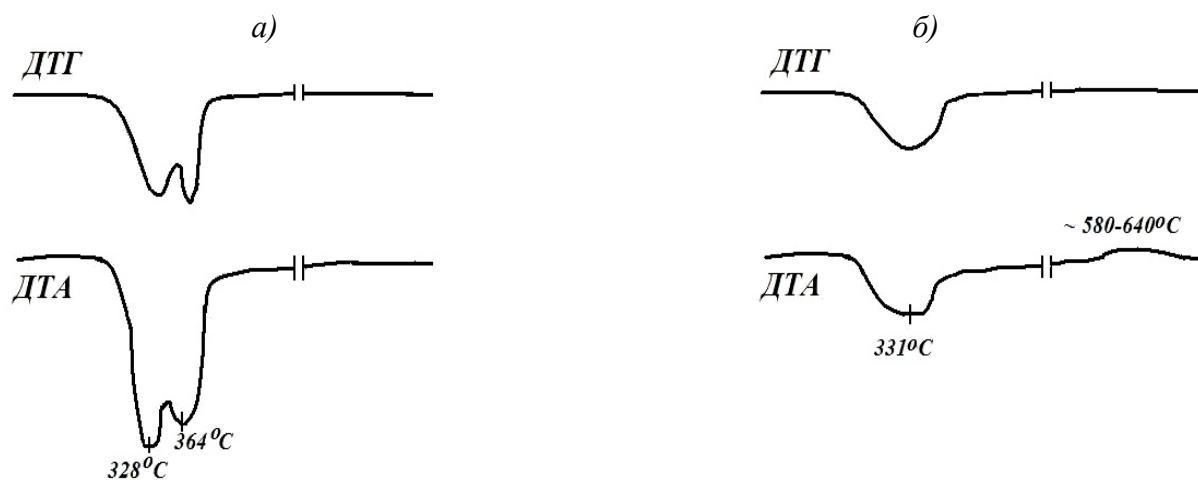


Рис. 2.6. Термограммы гидратированного (7 сут.) оксида магния без МО (а) и после истирания в механической ступке (б)

После обработки методом истирания в механической ступке в течение 5 мин потери массы и эндоэффект заметно снижаются (рис. 2.6, б), причем минимумы, соответствующие отщеплению гидроксогрупп, сливаются. Факт исчезновения пиков дегидратации и декарбонизации на термограммах, вызванный разрушением поверхностных кальциевых соединений в процессе измельчения, был отмечен Ходаковым [227, с. 108].

В области температур ~ 580-640 °С появляется слабый размытый максимум экзоэффекта, по-видимому, соответствующий кристаллизации образовавшегося оксида. Аналогичный эффект при ~ 560 °С был обнаружен в работе [349].

Поскольку в мельницах использовали металлические и корундовые шары, было проанализировано содержание металла и Al₂O₃ в виде намола спектрофотометрическим методом по разработанным нами методикам с применением индикаторов сульфопфталеинового ряда [350-354]. Было установлено, что при кратковременной механической обработке оксидов металлов (II) намол металла минимален и составляет не более 0,1 % в ШКМ в течение истирания длительностью до 30 мин. При использовании той же мельницы для обработки оксида алюминия продукт содержал до 1,3 % Fe. Максимальный намол оксида алюминия с корундовых шаров и футеровки планетарной мельницы был равен 0,8 %.

2.3. Растворение оксида магния в воде

Растворение MgO тесно связано с его гидратацией, поэтому эти процессы часто рассматривают в совокупности [355].

Гидратацию MgO изучают с XIX века. Ряд работ был опубликован в 60-х гг. прошлого столетия [57,59,356-359]. Было установлено, что механизм реакции включает стадии растворения оксида с последующим осаждением гидроксида. Физические свойства реагента оказывают большое влияние на процесс растворения.

Известно, что оксид магния относится к труднорастворимым соединениям. Считается [360,361], что в обычных условиях в воде MgO практически нерастворим. Повышенная (по сравнению с CaO) инертность оксида магния по отношению к воде связана с низкой растворимостью продукта гидратации Mg(OH)₂, образующего непроницаемые пленки на зернах исходного материала. Последние препятствуют проникновению воды в глубь зерен. На ранних стадиях гидратации гидроксид магния выделяется в виде метастабильного геля, который с течением времени кристаллизуется. При этом растворимости свежеосажденного и состаренного Mg(OH)₂ существенно различаются: $1,61 \cdot 10^{-4}$ и $7,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л соответственно. Произведение растворимости метастабильной и устойчивой форм составляет $6,0 \cdot 10^{-10}$ и $1,2 \cdot 10^{-11}$ соответственно [41].

Скорость растворения определяется массой вещества, отрывающегося от твердых частиц в единицу времени с единицы поверхности, и пропорциональна концентрации реагента вблизи поверхности.

В работе [362] был описан механизм гидроксирования:



причем преобладающими являются ионы Mg²⁺ и OH⁻, при pH ниже 11,5 концентрация MgOH⁺ очень низка. Механизм растворения включает следующие стадии:

- 1) адсорбция воды на поверхности и диффузия внутрь пористых частиц MgO;
- 2) растворение оксида внутри частиц с изменением пористости;
- 3) создание пересыщения, образование зародышей и рост частиц Mg(OH)₂ на поверхности оксида.

Для гидратации MgO водяным паром предложен следующий механизм:

- 1) первоначально водяной пар физически адсорбируется на поверхности MgO, а затем хемосорбируется с образованием водного слоя на поверхности твердой фазы;
- 2) слой воды взаимодействует с MgO с образованием поверхностного слоя Mg(OH)₂;
- 3) гидроксид магния растворяется в слое воды;
- 4) так как слой воды становится насыщенным Mg(OH)₂, наблюдается осаждение.

MgO реагирует с водой и переходит в раствор в виде ионов Mg²⁺ и OH⁻. По мнению авторов, именно стадия этого перехода, а не образование Mg(OH)₂ является лимитирующей.

В одной из ранних работ, относящихся к исследованию кинетики реакции, Смитсон и Бакши [57] установили, что модель сжимающейся сферы для химической лимитирующей стадии неадекватно описывает гидратацию образцов MgO жидкой водой. Китамура с сотр. [363] предложили модифицированную модель сжимающейся сферы, включив член, учитывающий влияние продукта, осажденного на твердом реактанте:

$$\log r_o [1 - (1 - \alpha)^{1/3}] = (1/N) \log(\tau - \tau_o) + (1/N) \log NK, \quad (2.1)$$

где r_o – средний радиус частиц; τ – время реакции; τ_o – индукционный период; K – отношение константы скорости к плотности частиц. Константа N указывает на влияние продукта, который дает дополнительное сопротивление гидратации ($N = 1$ для химической лимитирующей стадии, $N = 2$ – для диффузионного контроля).

Были рассчитаны [359] скорости растворения MgO и Mg(OH)₂ – $1 \cdot 10^{-9}$ и $5 \cdot 10^{-11}$ моль/(см²·с) соответственно.

В последние десятилетия, учитывая важность правильного понимания процессов растворения, гидратации, выщелачивания оксидов для решения технологических задач, многие исследователи вновь обратились к исследованию этих явлений [65,362-370]. Вызвали также интерес реакционноспособные пары Me²⁺O²⁻ и гидроксильированные поверхности MgO и CaO как каталитические центры [371-373].

Модель, приведенная в статьях Китамуры [363], была справедлива для данных, полученных при гидратации высокочистого поликристаллического

магнезиального клинкера насыщенным водяным паром (135-200 °С), но не работала в условиях гидратации MgO жидкой водой. Принимая во внимание ограничения существующих моделей, авторы работы [367] разработали кинетическую модель процесса, учитывающую временное изменение пористости материала в ходе реакции. Показано, что модель хорошо описывает механизм гидратации порошка и монокристалла MgO в жидкой воде и водяном паре в интервале температур 35-200 °С. Модель включает уравнения массопереноса для гидратации MgO (уравнения (2.2)-(2.4)) и полуэмпирическую кинетическую модель (2.5), не принимающую во внимание диффузионный эффект:

$$\frac{dC_3(\tau)}{d\tau} = \frac{\varepsilon(\tau)}{1-\varepsilon(\tau)} a_v k^* C_2(\tau); \quad (2.2)$$

$$C_2(\tau) = C_2^0 - C_3(\tau); \quad (2.3)$$

$$\frac{d\varepsilon(\tau)}{d\tau} = f(\tau, C_3); \quad (2.4)$$

$$C_3(\tau) = C_2^0 - C_2^0 \exp\left[\frac{b}{a}(1 - e^{a\tau})\right], \quad (2.5)$$

где C_2 и C_3 – концентрации MgO и Mg(OH)₂ соответственно; τ – время реакции; ε – пористость; a_v – удельная поверхность, м⁻¹; k^* – кажущаяся константа скорости, м/ч; b – параметр, определяемый пористостью; a – константа скорости, относимая к изменению пористости со временем, л/ч.

Однако впоследствии многие исследователи [362,368-370] вернулись к модели сжимающейся сферы:

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = k\tau. \quad (2.6)$$

Авторами [368,369] были получены близкие значения энергии активации 42,26 и 39,1 кДж/моль соответственно.

При изучении кинетики реакции между порошкообразным MgO и водой при 9-38 °С в химическом реакторе периодического действия [362] было установлено, что после корректировки данных на распределение частиц по размеру скорость реакции была пропорциональна площади поверхностного слоя частиц. Энергия активации – (59 ± 1) кДж/моль, т.е. реакция лимитировалась химическим фактором.

Скорость кислотного растворения MgO контролировалась химической реакцией MgO с ионами H⁺ на границе жидкость – твердое вещество [370]. Энергия активации составила 58-64 кДж/моль. На начальной стадии растворения MgO наблюдался быстрый рост скорости, несмотря на уменьшение концентрации H⁺.

Для описания кинетики гидратации обожженного MgO авторами [65] было использовано уравнение Ерофеева:

$$\ln 1/(1 - \alpha) = k\tau^n. \quad (2.7)$$

Энергия активации гидратации по Аррениусу составила 50-93 кДж/моль.

В гидротермальных условиях гидратация монокристаллов MgO при 135-200 °С в начальный момент протекала медленно [363]. На этом этапе процесс лимитировался скоростью химической реакции и скоростью диффузии. Энергия активации по уравнению Аррениуса 65,5 кДж/моль. Гидратация поликристаллов на ранних стадиях протекала быстрее за счет диспергации частиц при взаимодействии с водой.

Сопоставление величин энергии активации различных авторов показывает их близость даже при использовании отличающихся кинетических уравнений.

При гидратации периклаза количество Mg(OH)₂ зависело от типа механического активатора и длительности обработки [43], причем масса гидратированной фазы была примерно одинаковой после обработки в фарфоровой шаровой мельнице в течение 8 ч, и в планетарных мельницах типов ЭИ-2х15 и М-3.

В работе [154] исследовано влияние величины давления и деформации на наковальнях Бриджмена на наведенную химическую активность периклаза, в том числе на убыль массы образцов после первых минут растворения в водном растворе HCl, что авторы связали с формированием монолитных образцов.

После завершения обработки решающее влияние на скорость растворения оказывали искажения решетки, поэтому скорость растворения увеличивалась (рис. 2.7).

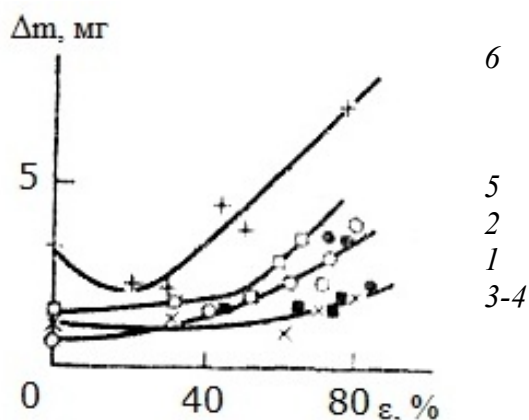


Рис. 2.7. Зависимость убыли массы образцов после растворения в HCl (2,5 мин) от деформации для образцов, деформированных под давлением 0,5 – 1,2; 1,0 – 3; 2,0 – 4,5 и 3,0 ГПа – 6 между наковальнями из сплава ВК8 (2,4) и стали ШХ15 (1,3,5,6) [154]

Гидратация поверхности MgO делала ее термодинамически неустойчивой [43], что облегчало ионный обмен протон – катион, способствуя растворению, особенно с ростом концентрации поверхностных дефектов.

Йост [374] отметил, что взаимодействие активированного MgO с водой контролировалось в основном химическим фактором, причем энергетически предпочтительна гидратация на плоскостях (111). Автор комплексонометрическим методом (индикатор тимолфталексон) при 20 °С изучил растворение MgO в растворе HCl. МА (вибромельница) ускоряла процесс, а термообработка снижала скорость растворения. Автор описал кривые растворения (рис. 2.8, а) уравнением:

$$U = k_1 + k_3 t - k_1 e^{-k_2 t}, \quad (2.8)$$

где U – степень превращения; k_1, k_2, k_3 – константы.

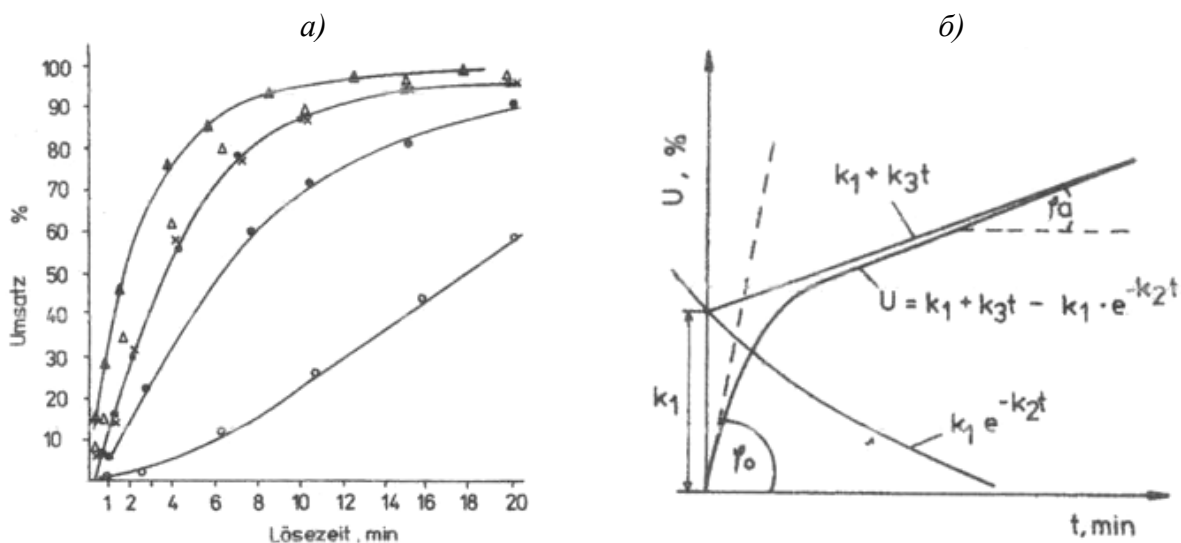


Рис. 2.8. Влияние МА и термической обработки на растворение MgO [374]:

▲ – МА, 20 °С; ■ – МА, 700 °С; ○ – МА, 1400 °С;
 Δ – 20 °С, × – 700 °С, ● – 1400 °С

МА приводила к росту констант скорости k_2 и k_3 .

Обработка кривых выполнена по схеме, представленной на рис. 2.8, б. Константы скорости получены по величинам тангенсов участков кривых:

$$\operatorname{tg} \varphi_o = \left(\frac{dx}{dt} \right)_{t=0} = k_3 + k_2 \cdot k_1 = k_0 ; \quad (2.9)$$

$$\operatorname{tg} \varphi_a = \left(\frac{dx}{dt} \right)_{t \rightarrow \infty} = k_3 . \quad (2.10)$$

Возможность использования тангенсов угла наклона кинетических зависимостей была использована и нами в последующем (п. 2.4).

С учетом имеющихся литературных данных нами была изучена кинетика растворения MgO [375-377], предварительно обработанного механически в мельницах разного типа: вибрационной (ВМ), использующей ударно-истирающее воздействие, и шаро-кольцевой (ШКМ), обеспечивающей преимущественно истирание порошка без ударной компоненты.

Нами в работе был использован реактивный оксид магния и тот же реагент, предварительно обожженный при 1100 °С в течение 2 ч. Растворителем служила дистиллированная вода.

При растворении оксида магния в объем жидкой фазы переходят небольшие количества ионов Mg^{2+} и OH^- . Концентрацию гидроксидных ионов определяли потенциометрическим (рН-метрическим) методом с помощью универсального иономера EV-100. Содержание ионов Mg^{2+} устанавливали комплексонометрическим методом с фотометрической фиксацией с помощью автоматического титратора Т-107. В качестве индикатора использовали метилтимоловый синий [378], подвергнутый очистке методом гель-фильтрации [350].

Температуру раствора в процессе растворения поддерживали с помощью термостата ($25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$).

Свежеобразованный гидроксид магния существует в виде гидрогеля, обволакивающего исходные зерна. Различные микрообъемы геля имеют различную плотность, поэтому для освобождения поверхности исходных зерен и для усреднения системы применяли непрерывное перемешивание.

Измерение рН и содержания Mg^{2+} в процессе растворения MgO показало, что концентрации ионов быстро увеличиваются, достигая максимума (рис. 2.9).

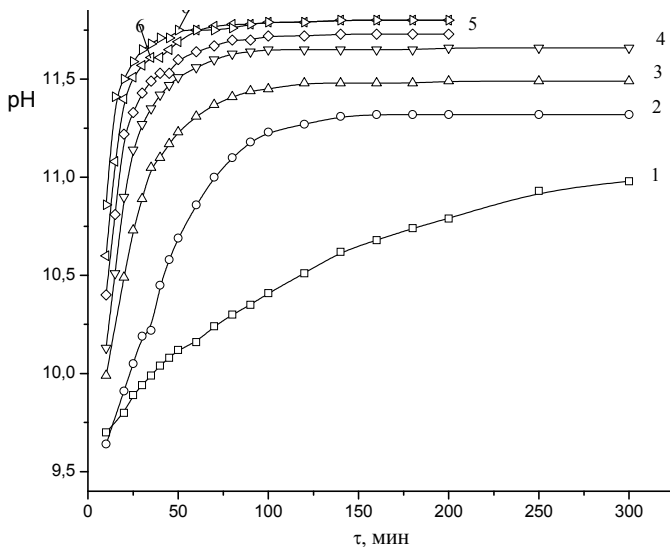


Рис. 2.9. Изменение рН в процессе растворения обожженного MgO после обработки в вибрационной мельнице в течение, мин: 1 – 0; 2 – 1; 3 – 3; 4 – 5; 5 – 7,5; 6 – 10; 7 – 12,5

После обработки в вибромельнице скорость растворения монотонно возрастает, что связано с ростом толщины слоя материала, в котором под влиянием ударных воздействий происходит структурное разупорядочение.

При использовании истирающего воздействия предельные концентрации ионов магния и величины рН проходят через максимум (рис. 2.10).

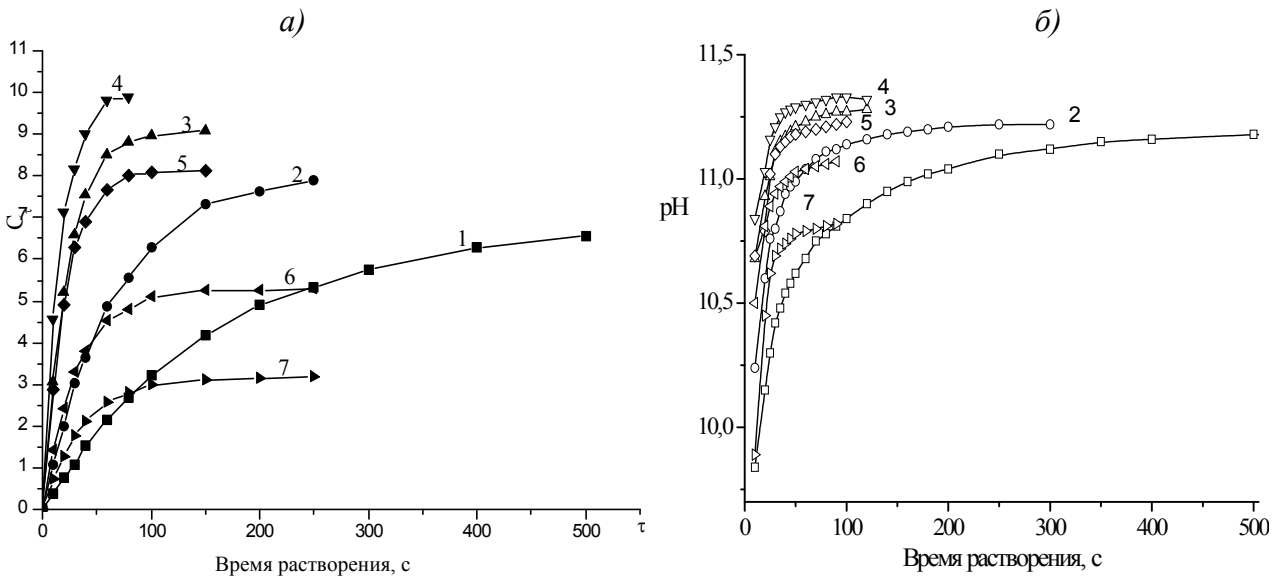


Рис. 2.10. Изменение концентрации ионов магния (а) и рН (б) в процессе растворения MgO после истирания в течение, мин: 1 – 0; 2 – 1; 3 – 3; 4 – 5; 5 – 7,5; 6 – 10; 7 – 12,5

Обработку результатов проводили по уравнению Ходакова [107]:

$$C = C_{\infty}(1 - e^{-k\tau}), \quad (2.11)$$

где C и C_{∞} - текущая и предельно достигаемая концентрации определяемых ионов, моль/л, соответственно; k - эффективная константа скорости, с^{-1} ; τ - время растворения, с.

Для рН-метрических данных уравнение интерпретировали в соответствующих терминах, приняв за текущую концентрацию содержание ионов OH^- .

Эффективные константы скорости растворения рассчитывали как тангенсы углов наклона зависимостей в координатах $\ln C_\infty/(C_\infty - C_\tau) - \tau$ и $\ln(10^{pH_\tau - 14})/(10^{pH_{\max} - 14}) - \tau$ (рис. 2.11). Полученные величины приводили к постоянной (начальной) величине удельной поверхности порошка.

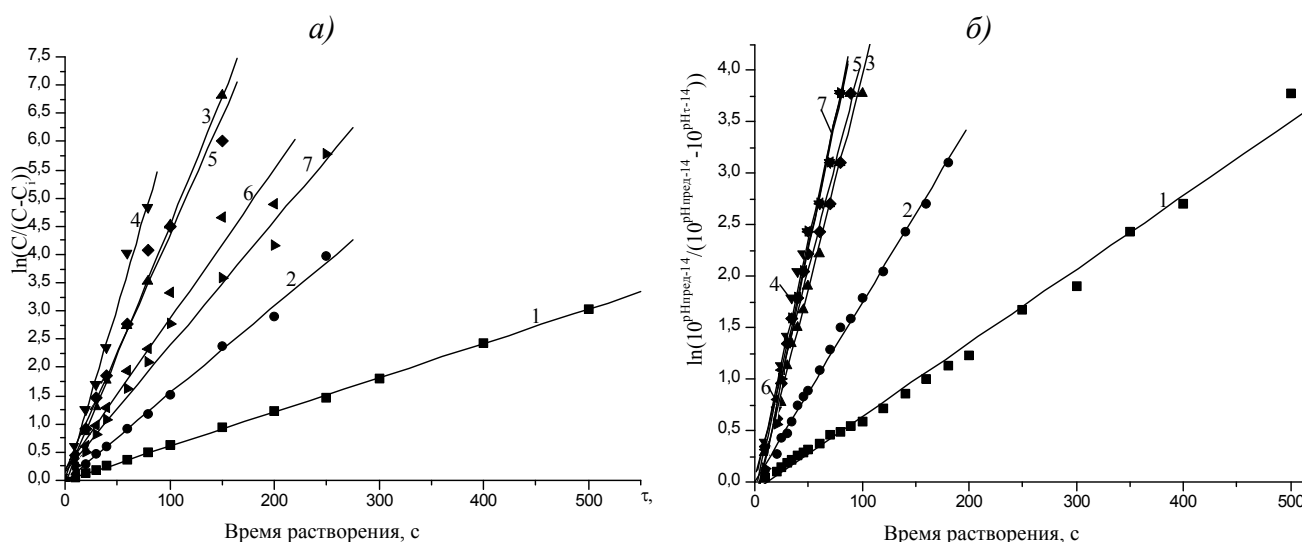


Рис. 2.11. Зависимости в координатах $\ln C_\infty/(C_\infty - C_\tau) - \tau$ (а) и $\ln(10^{pH_\tau - 14})/(10^{pH_{\max} - 14}) - \tau$ (б) для растворения MgO после истирания, мин: 1 – 0; 2 – 1; 3 – 3; 4 – 5; 5 – 7,5; 6 – 10; 7 – 12,5

Кинетические результаты, полученные для механической активации MgO в вибромельнице (рис. 2.12), соответствуют данным, полученным другими авторами [379], согласно которым при обработке MgO в шаровой и планетарных мельницах дефектность структуры вначале возрастает, а затем количество "активного" оксида магния стабилизируется.

При увеличении длительности истирания порошка MgO значения эффективных констант скорости растворения (рис. 2.13, кривые 1,2) и предельных величин концентраций ионов (рис. 2.13, кривые 3,4) проходят через максимум, соответствующий ~ 5-минутной обработке оксида.

Несмотря на то, что стеклянный электрод иономера в ходе определения рН не достигал равновесного состояния, характер зависимостей (1, 2) и (3, 4) близок, что свидетельствует о возможности использования данных рН-метрии.

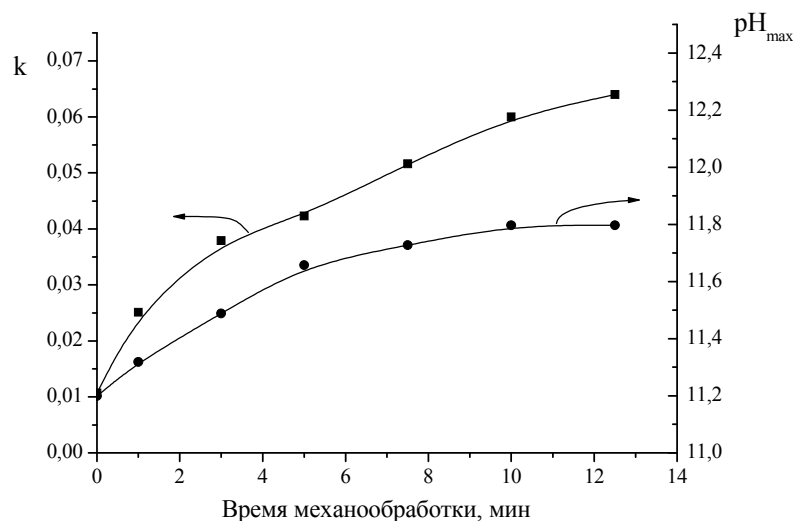


Рис. 2.12. Влияние длительности обработки в вибрационной мельнице на величину константы скорости растворения MgO и максимальные значения pH раствора

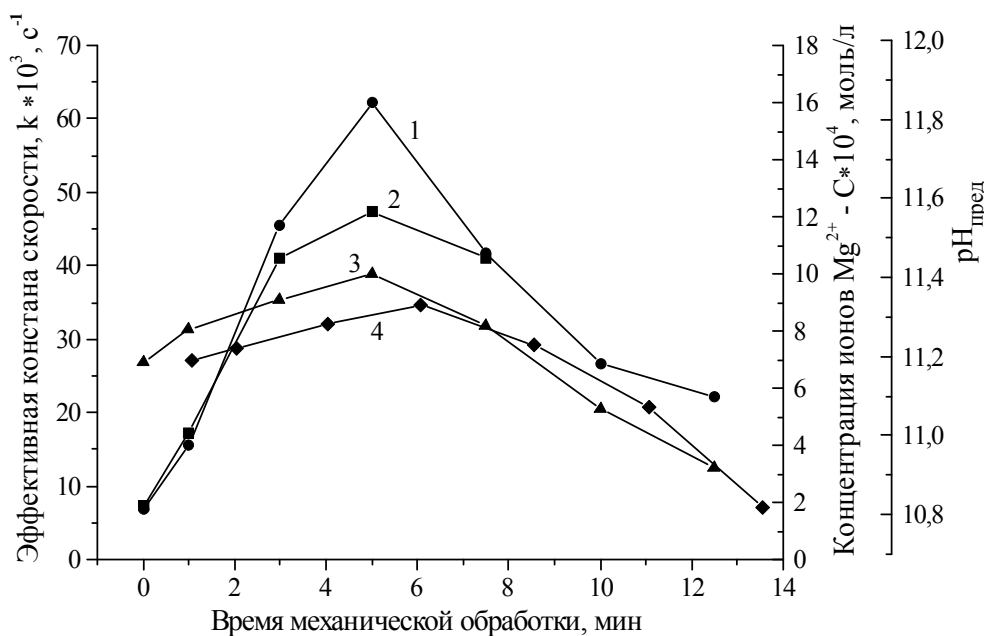


Рис. 2.13. Влияние времени истирания на скорость растворения MgO, определенную по изменению концентрации ионов Mg^{2+} (1) и по данным pH-метрии (2), и максимальные значения концентрации Mg^{2+} (3) и pH раствора (4)

Константа скорости процесса быстро достигает максимума, что свидетельствует о нарушении структуры лишь поверхностного слоя оксидного материала. Гидроксилирование ионов магния в дефектных позициях с последующим их переходом в раствор при этом облегчается.

Зависимость рассчитанных значений рПР от длительности механической обработки (рис. 2.14) проходит через минимум, соответствующий наибольшей растворимости оксида магния при 5-мин истирании. При этом наблюдается увеличение растворимости (левая ветвь кривой) в 2,6 раз по сравнению с необ-

работанным порошком и последующее уменьшение растворимости в ~ 33 раза (правая ветвь).

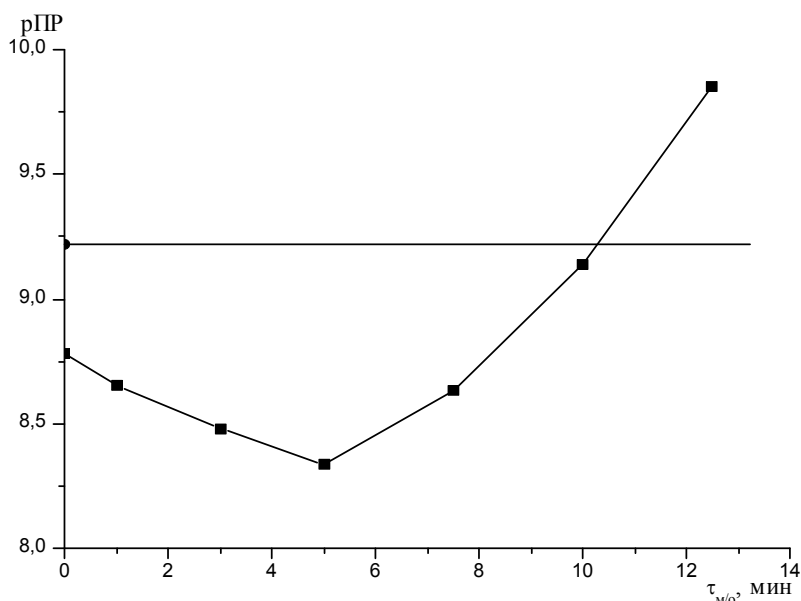


Рис. 2.14. Влияние длительности истирающей обработки на растворимость MgO. (Горизонтальная линия соответствует справочному значению $\rho_{\text{ПР}}=9,22$ [380])

Полученные данные свидетельствуют о существенном различии результативности истирающего и ударного воздействия на оксид магния, а также отличаются от общепринятого мнения, что механическая обработка всегда способствует повышению химической активности материалов. Механохимическую активацию обычно проводят в агрегатах ударного (молотковые, барабанные, газоструйные мельницы, дезинтеграторы и дисмембраторы) или ударно-истирающего (вибрационные, планетарные, коллоидные и др. мельницы) действия, всегда включающего ударную компоненту.

С учетом того, что гранулометрический состав порошка при истирании изменяется незначительно (п. 2.2), он не может быть причиной уменьшения скорости растворения. Максимальной величине снижения удельной поверхности (30-40 %) соответствует уменьшение скорости растворения в 3-5 раз.

Для проверки обнаруженного факта было предпринято кинетическое исследование сходного процесса – гидратации оксида кальция.

2.4. Гидратация оксида кальция

Оксид кальция является главным компонентом такого технического продукта, как негашеная известь. Его использование основано на реакции гидратации, поэтому естественно, что данный процесс давно находится в поле внимания химиков [381-383]. Еще в 20-е гг. прошлого века было установлено значи-

тельное увеличение объема при гидратации с уменьшением размеров частиц [381]. Теплота гидратации извести составляет ~ 64 кДж/моль. Отмечено [381] влияние предшественника оксида кальция: быстрее схватывается масса, содержащая СаО из СаСО₃, медленнее – из оксалата. В последующих работах было изучено влияние температуры и перемешивания [382], удельной поверхности исходного материала [384,385] на свойства гидратированной извести. Многообразие задач, стоящих перед исследователями, подтверждается тем, что практически одни и те же проблемы рассматривались в работах, отдаленных друг от друга на десятки лет, например [381] и [386-388], [384] и [389], [382] и [390]. Было отмечено [391], что гидратация и последующее прокаливании приводит к понижению кристалличности СаО. Внедрение в кристаллическую решетку СаО катионов малого размера, проявляющих высокое поляризационное действие, типа Si⁴⁺, Al³⁺, Fe³⁺ в процессе обжига также ограничивает скорость протонизации ионов O²⁻ при гидратации [275].

Работы, посвященные влиянию МА на свойства оксида кальция, весьма малочисленны [318,322,325], что можно объяснить его высокой реакционной способностью, а значит, и отсутствием технологической необходимости в активировании материалов на его основе. Шрадер с сотр. [322] установили, что значение всех изученных свойств в зависимости от времени вибропомола имело четко выраженный максимум. Для энтальпии растворения и степени дефектности решетки он соответствовал одной и той же продолжительности помола – 5 ч, что могло указывать на связь повышения энергии твердого СаО при МА исключительно с увеличением дефектности решетки. Для скорости гидратации, скорости растворения и величины свободной поверхности максимум наблюдали после вибропомола в течение 12 ч., т.е. повышение скорости гидратации и растворения связано именно с увеличением свободной поверхности СаО.

Более низкий потенциал Маделунга на поверхности СаО из-за большей константы решетки по сравнению с MgO означает пониженную устойчивость оксидного аниона. Как результат, электронное облако O²⁻ в СаО является более диффузным по отношению к аналогичному аниону в MgO, объясняя увеличенную основность и РС первого оксида [392]. Кроме того, в оксиде кальция отношение ионных радиусов кальция и кислорода (0,71) близко к величине 0,732, граничной для пределов устойчивости координационных чисел 6 и 8, что понижает устойчивость кристаллической решетки СаО. Вследствие этого оксид

кальция характеризуется высокой скоростью гидратации с большим выделением тепла (1160 кДж/кг), что приводит к разрыхлению и разрушению первичного каркаса гидроксида кальция. Бурное взаимодействие оксида кальция с водой препятствует нормальному структурообразованию и формированию прочного затвердевшего конгломерата, так как деструктивные процессы преобладают над структурообразующими, определяя низкую прочность получаемого известкового камня [275].

Нами была поставлена задача: выявить возможность снижения гидратационной активности оксида кальция в различных средах с помощью механической обработки истирающего типа. Выбор среды – вода, растворы ортофосфорной кислоты, растворы солей – обусловлен практической значимостью вяжущих композиций гидратационного, фосфатного и магниезиального твердения.

Использовали оксид кальция квалификации "ч.д.а.". Для сравнения брали свежееобожженную известь Ивановского завода силикатного кирпича (технический продукт). Гидратацию СаО проводили в дистиллированной воде, в разбавленных растворах H_3PO_4 различных концентраций (1,2-15,4 %), в растворах хлорида и нитрата кальция с концентрациями 5-20 %.

Обработку проводили методом истирания в ступке и шаро-кольцевой мельнице в течение 1-15 мин. Низкая энергонапряженность механического воздействия и его непродолжительное воздействие приводило к незначительному изменению гранулометрии порошка в процессе обработки, что подтверждено седиментационным анализом оксида (п. 2.2).

Поскольку оксид кальция взаимодействует с водой с выделением значительного количества тепла, традиционным методом оценки скорости его гидратации является получение термокинетических кривых по стандартной методике (ГОСТ 9179-77), т.е. по величине подъема температуры, развивающейся в процессе реакции СаО с водой в сосуде Дьюара. Аналогичный способ исследования скорости гидратации СаО был использован в работах Шрадера [322].

2.4.1. Гидратация оксида кальция в воде

Зависимости температуры от времени гидратации для различной длительности истирающей обработки исходного оксида кальция приведены на рис. 2.15, а.

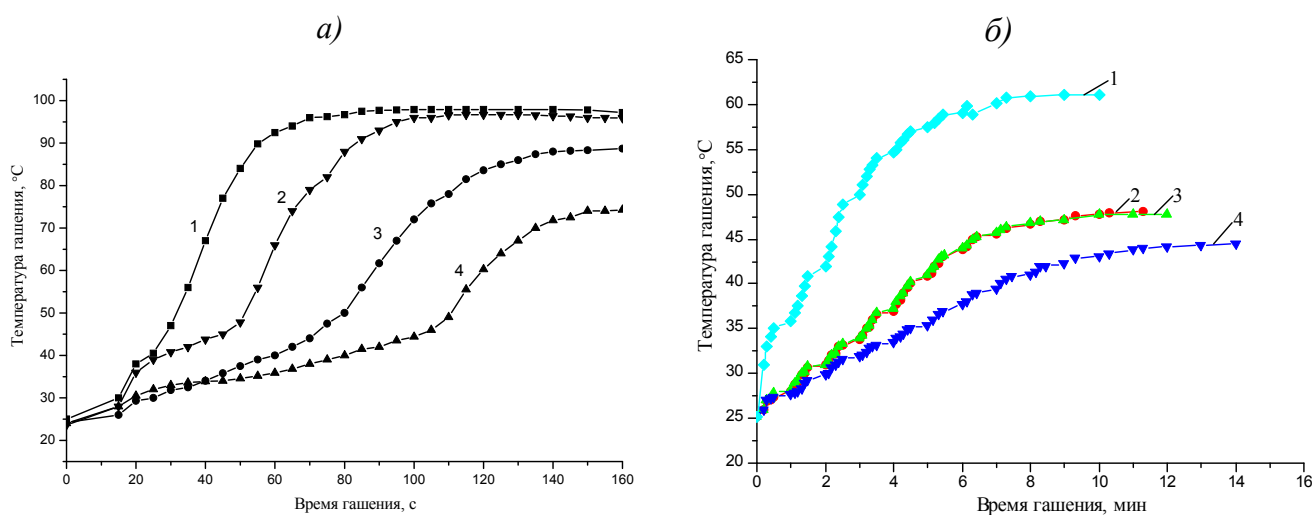


Рис. 2.15. Термокинетические кривые для гидратации CaO, взятого в виде химического реагента (а) и технического продукта (б). Длительность истирания, мин: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15

Исходный оксид имеет высокую реакционную способность по отношению к воде: развиваемая температура практически пропорциональна времени реакции (рис. 2.15, а, кривая 1). Для вещества, подвергнутого истиранию, на начальном этапе наблюдается значительное замедление роста температуры, причем с увеличением длительности механического воздействия эффект пассивирования CaO усиливается. Характер полученных зависимостей сходен с кривыми гашения извести, полученной при жестком обжиге (см. рис. 1.8). При этом происходит не только замедление процесса взаимодействия с водой, но и снижение глубины протекания реакции (меньшие значения температуры, развивающейся при гашении) [393,394].

Достижение высокой температуры в процессе гашения свидетельствует о получении исходного оксида кальция путем обжига при умеренной температуре. Известно [395], что мягкообожженный CaO отличается большой пористостью и высокоразвитой внутренней поверхностью, поэтому значительная часть извести гидратируется внутри пор.

Зерна CaO, подвергнутого истирающей обработке, становятся более плотными (объемная масса возрастает на ~ 15 %), поэтому их гидратация протекает главным образом на поверхности. При этом на частицах образуются тестообразные гидратные пленки, насыщенные гидроксидом кальция, которые замедляют дальнейшее проникновение воды к непрореагировавшим внутренним слоям извести; процесс присоединения воды постепенно замедляется. При гидратации извести большим количеством воды образуется водная суспензия с

коллоидными положительно заряженными частицами, представляющими собой кристаллиты $\text{Ca}(\text{OH})_2$, окруженные молекулами воды [41]. С повышением плотности частиц оксида кальция в отсутствие внутреннего отсоса влаги толщина окружающих их диффузных оболочек возрастает, а следовательно, скорость гидратации уменьшается. Вместе с тем, снижение величины k' при истирающей обработке в 3,5-4,5 раза нельзя объяснить только уменьшением удельной поверхности и уплотнением частиц.

Аналогично работе [322], скорость гидратации оценивали по уравнению Нернста-Нойеса (Nernst-Noyes):

$$V = \frac{dT}{dt} = \text{tg}\alpha \text{ [}^\circ\text{C/s]} , \quad (2.12)$$

где dT – изменение температуры, соответствующее интервалу времени dt .

Поскольку термокинетические зависимости имеют несколько участков, поддающихся линеаризации, были рассчитаны тангенсы угла их наклона: V' – для участков с переменным наклоном, V'' – для интервалов быстрого роста температуры. Это позволило количественно охарактеризовать кинетику гидратации и сопоставить данные для оксида кальция, прошедшего различную по продолжительности механическую обработку. Значения этих констант приведены в табл. 2.2 (п. 2.4.2).

Сходные результаты были получены при использовании технического продукта – извести, полученной в промышленных условиях (рис. 2.15, б) [396]. Относительно низкое значение максимальной достигаемой температуры и большая длительность реакции связаны с пониженным суммарным содержанием активных CaO и MgO в продукте (так называемой активностью извести) из-за присутствия инертных примесей.

Таким образом, кратковременная истирающая обработка позволяет существенно понизить гидратационную активность оксида кальция.

2.4.2. Гидратация в растворах ортофосфорной кислоты

Для подтверждения данного факта было предпринято исследование процесса взаимодействия оксида кальция с растворами H_3PO_4 различных концентраций. Соотношение $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{CaO}$ в опытах составляло 0,014-0,17.

Если бы снижение реакционной способности CaO в результате механической обработки было связано с образованием гидроксида и карбоната кальция в

поверхностном слое, то скорость реакции в присутствии кислоты не понижалась бы. Вместе с тем, и в этом случае наблюдается существенное замедление реакции (рис. 2.16).

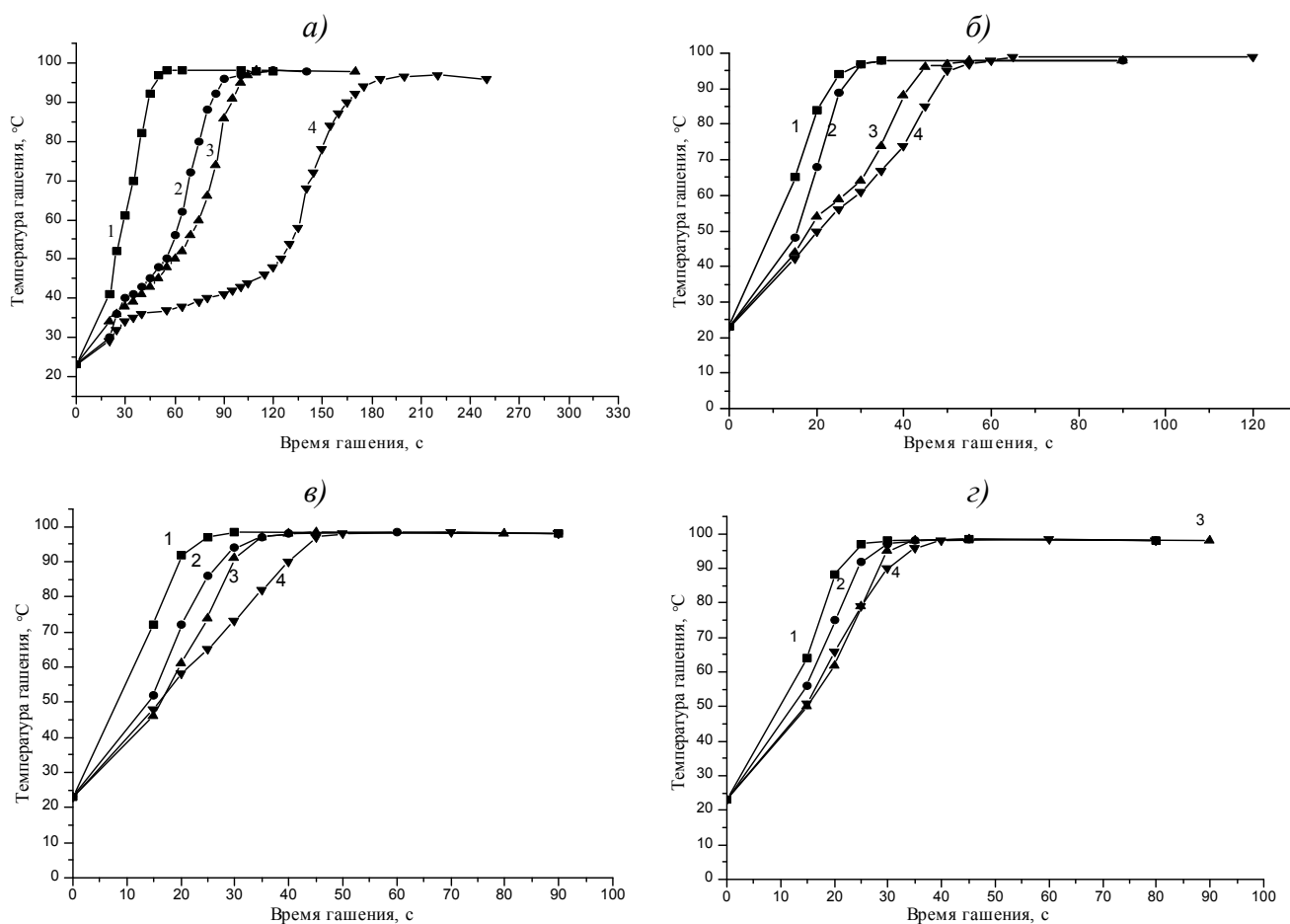


Рис. 2.16. Термокинетические кривые для гидратации CaO в разбавленных растворах ортофосфорной кислоты. Концентрация H_3PO_4 , %: а – 1,2; б – 7,6; в – 12,1; г – 15,4. Длительность истирания, мин: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15

На зависимостях появляются перегибы, особенно отчетливо выраженные для низких концентраций кислоты (рис. 2.16, а). Аналогичный вид имеют термокинетические кривые, полученные для гидратации CaO в воде (рис. 2.15, а). С ростом концентрации H_3PO_4 данный эффект сглаживается (рис. 2.16, в-г). Кривые на рис. 2.16, б имеют переходную форму.

Величины скоростей гидратации V' и V'' приведены в табл. 2.2.

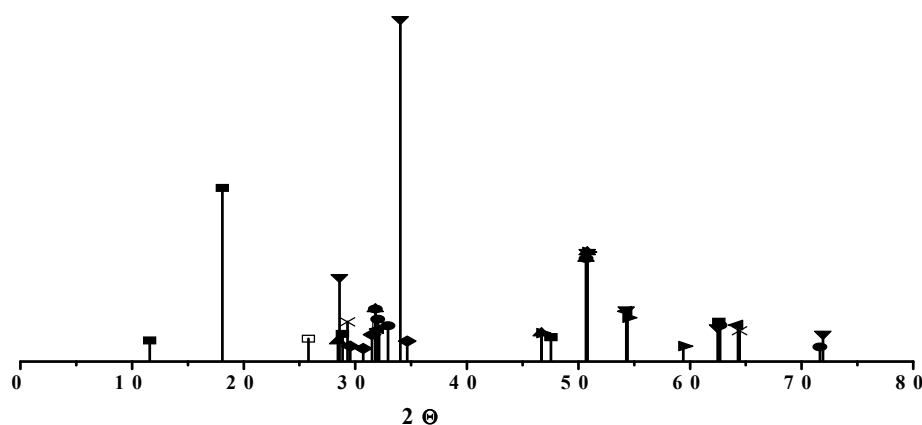
Взаимодействие CaO с ОФК протекает очень быстро и приводит к образованию на поверхности исходных частиц поверхностных труднопроницаемых пленок фосфатов, дополнительно замедляющих диффузию воды к несвязанному оксиду. Реакция протекает бурно по всей поверхности, с сильным разогревом (температура 90-99 °C достигается за 20-30 с) (рис. 2.16, а-г).

Скорость гидратации оксида кальция в воде и разбавленных растворах ОФК

Длительность истирающей обработки, мин	V'/V'' , °C/c, при концентрации H_3PO_4 , %				
	0	1,2	7,6	12,1	15,4
0	$0,50 \pm 0,01$ $1,8 \pm 0,1$	- $2,0 \pm 0,1$	- $2,9 \pm 0,1$	- $3,4 \pm 0,1$	- $3,1 \pm 0,1$
5	$0,35 \pm 0,03$ $1,6 \pm 0,1$	$0,42 \pm 0,03$ $1,6 \pm 0,1$	- $3,4 \pm 0,4$	- $2,4 \pm 0,1$	- $3,6 \pm 0,1$
10	$0,31 \pm 0,01$ $1,1 \pm 0,1$	$0,38 \pm 0,02$ $1,7 \pm 0,2$	$1,3 \pm 0,2$ $2,2 \pm 0,2$	- $3,0 \pm 0,1$	- $3,0 \pm 0,1$
15	$0,11 \pm 0,01$ $0,89 \pm 0,08$	$0,12 \pm 0,01$ $1,2 \pm 0,0$	$1,3 \pm 0,1$ $2,1 \pm 0,1$	- $1,7 \pm 0,1$	- $2,6 \pm 0,1$

В таких условиях формирование непрерывных фосфатных слоев на зернах CaO невозможно, поэтому вода имеет постоянный непосредственный доступ к реакционной поверхности оксида. Подтверждением этого является близость рассчитанных значений скорости гидратации V'' в фосфатных растворах и в воде (табл. 2.2); все их величины можно заключить в интервал $(2,3 \pm 0,8) \text{ c}^{-1}$.

С помощью рентгенофазного анализа установлено, что продукты гидратации CaO в разбавленных растворах ОФК, наряду с основным компонентом – гидроксидом кальция, содержат пиро- и ортофосфаты, гидроксиапатит (рис. 2.17) [394].

Рис. 2.17. Штрих-диаграмма продукта гидратации CaO в разбавленном растворе H_3PO_4 :

▼ – $Ca(OH)_2$; ■ – $Ca_2P_2O_7 \cdot 2H_2O$; ▲ – $Ca_3(PO_4)_2 \cdot nH_2O$; ● – $Ca_5(PO_4)_3OH$;
 ► – $Ca_3(PO_4)_2$; × – $\beta-Ca_3(PO_4)_2$; ◆ – $\alpha-Ca_3(PO_4)_2$; ◀ – CaO; □ $CaCO_3$

2.4.3. Гидратация в растворах солей

Рис. 2.18 характеризует изменение температуры в реакционных смесях $\text{CaO} - \text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaO} - \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ при различной длительности механической обработки истирающего типа.

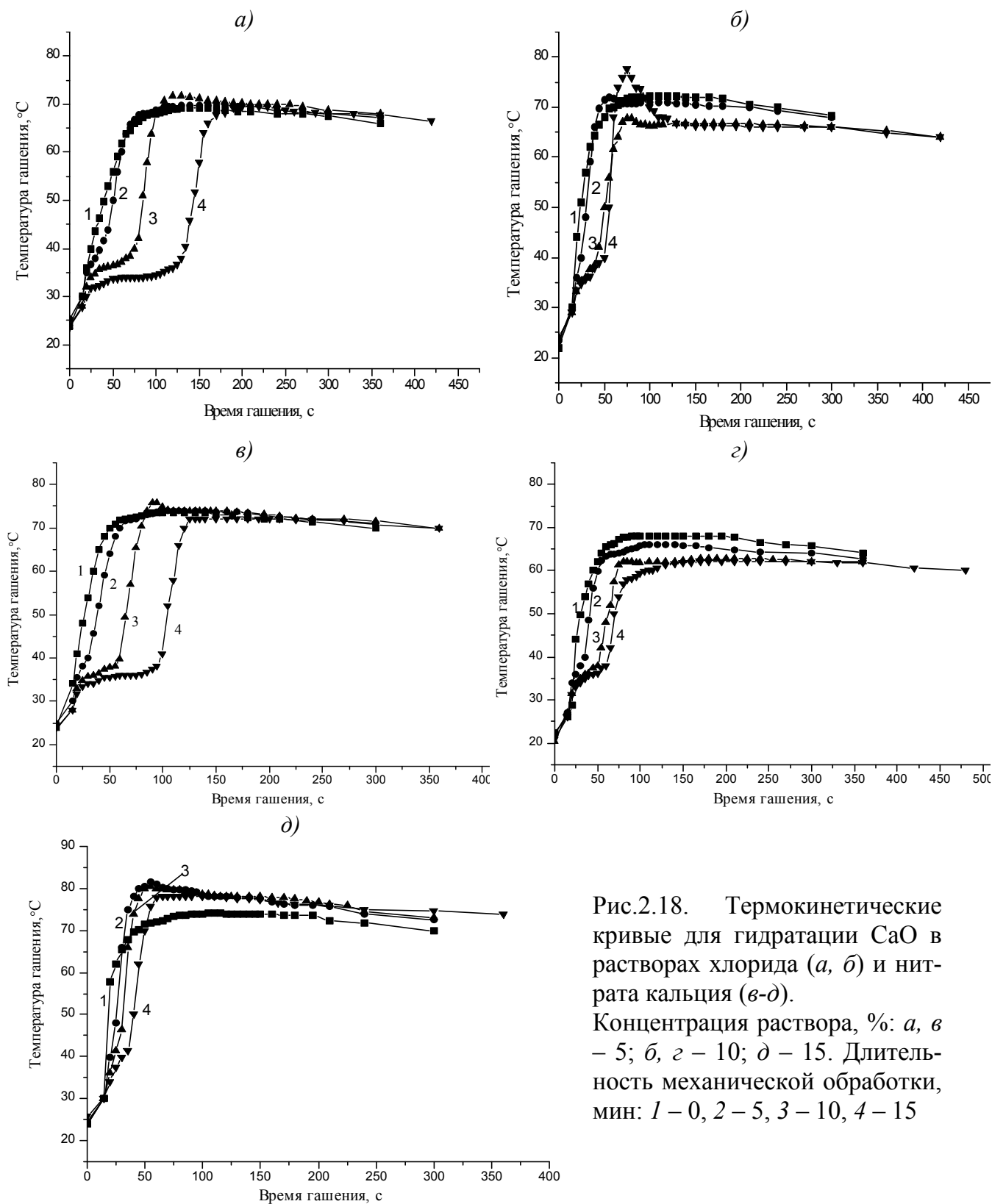
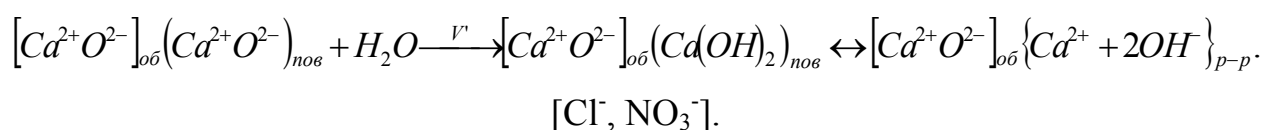


Рис.2.18. Термокинетические кривые для гидратации CaO в растворах хлорида (а, б) и нитрата кальция (в-д). Концентрация раствора, %: а, в – 5; б, г – 10; д – 15. Длительность механической обработки, мин: 1 – 0, 2 – 5, 3 – 10, 4 – 15

Термокинетические кривые после истирающей обработки приобретают перегибы, аналогичные тем, которые наблюдались для процессов гидратации СаО в воде и в растворах ОФК (п. 2.4.1, 2.4.2). Перегибы особенно отчетливо проявляются для оксида в разбавленных растворах солей (рис. 2.18, а, в). С повышением концентрации солей эффект замедления реакции уменьшается; кривые сближаются (рис. 2.18, б, г, д). Известно, что растворимость Са(ОН)₂ в присутствии солей (особенно хлоридов [381,397]) увеличивается; переходя в раствор, гидроксид освобождает поверхность твердых частиц для дальнейшего присоединения воды. Кроме того, при повышенных концентрациях электролиты разряжают коллоидные мицеллы Са(ОН)₂, что приводит к отрыву диффузных слоев [73] и более активному протеканию дальнейшей гидратации. Эффект пассивации поверхности при этом сглаживается. В присутствии солей в составе гидратных оболочек, окружающих зерна СаО возможно также образование малорастворимых оксихлоридов и оксинитратов.

Начальные участки кривых (до 10-20 с) соответствуют насыщению приповерхностных слоев катионами Са²⁺ и анионами ОН⁻ и Сl⁻ (NO₃⁻) в соответствии со схемой:



Рассчитанные величины скоростей V' и V'' сведены в табл. 2.3 [398].

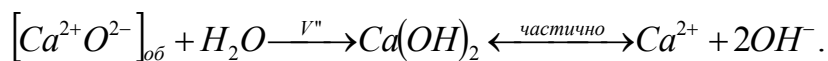
Таблица 2.3

Скорость гидратации СаО в растворах солей

Длительность истирающей обработки, мин	$V'/V'', \text{ }^\circ\text{C}/\text{с}$, в растворе				
	CaCl ₂ (5 %)	CaCl ₂ (10 %)	Ca(NO ₃) ₂ (5 %)	Ca(NO ₃) ₂ (10 %)	Ca(NO ₃) ₂ (15 %)
0	$0,68 \pm 0,02$ $1,4 \pm 0,1$	$0,54 \pm 0,01$ $1,5 \pm 0,2$	$0,44 \pm 0,02$ $1,2 \pm 0,1$	$0,31 \pm 0,07$ $1,6 \pm 0,4$	$0,40 \pm 0,01$ $5,6 \pm 0,1$
5	$0,32 \pm 0,01$ $1,1 \pm 0,1$	$0,59 \pm 0,15$ $1,8 \pm 0,1$	$0,44 \pm 0,02$ $1,2 \pm 0,1$	$0,40 \pm 0,03$ $1,6 \pm 0,1$	$0,37 \pm 0,03$ $2,3 \pm 0,1$
10	$0,08 \pm 0,02$ $1,5 \pm 0,1$	$0,26 \pm 0,02$ $1,2 \pm 0,5$	$0,10 \pm 0,01$ $1,5 \pm 0,1$	$0,16 \pm 0,01$ $1,0 \pm 0,1$	$0,40 \pm 0,01$ $3,9 \pm 0,1$
15	$0,02 \pm 0,00$ $1,2 \pm 0,1$	$0,21 \pm 0,01$ $1,8 \pm 0,5$	$0,03 \pm 0,01$ $1,6 \pm 0,1$	$0,14 \pm 0,01$ $1,1 \pm 0,1$	$0,28 \pm 0,01$ $2,0 \pm 0,1$

С увеличением продолжительности истирания скорость реакции в 5 % растворах CaCl_2 и $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ уменьшается в 34 и 15 раз соответственно.

Учитывая тот факт, что тангенсы угла наклона участков быстрого роста температуры имеют примерно одинаковые значения в различных средах (рис. 2.15, 2.16 и 2.18), скорость V'' , на наш взгляд, относится к реакции присоединения воды объемной частью CaO :



По имеющимся микротрещинам поликристаллитов осуществляется постоянный подсос воды в глубь частиц. Присоединение воды оксидом в объеме зерен приводит к расширению микротрещин и растрескиванию частиц, что способствует дальнейшему продолжению гидратации, скорость которой характеризует величина V'' .

При этом всю совокупность скоростей V'' , независимо от вида соли, можно заключить в интервал $(1,8 \pm 1,0)$. Для сравнения: среднее значение V'' в водной среде равно $(1,3 \pm 0,4)$, а в растворах ортофосфорной кислоты – $(2,5 \pm 0,8)$. Среднее значение скорости, полученное объединением всех трех совокупностей V'' , равно $(1,9 \pm 0,8)$. Это свидетельствует о чрезвычайно слабом влиянии вида среды на скорость объемной гидратации оксида кальция.

Измерение удельной поверхности порошка CaO до и после истирающей обработки методом БЭТ по тепловой десорбции аргона показало максимальное уменьшение данной характеристики на 50-60 %, тогда как изменение скорости V'' составляет от полуторакратного до 34-кратного. Еще Ходаков отметил [227, с. 154], что молекулярно-плотное агрегирование, наряду с деструкцией решетки, делает невозможным установление однозначной взаимосвязи между дисперсностью и химической активностью порошков. По-видимому, существенное значение имеет изменение состояния поверхности твердой фазы, которое приводит к тому, что ее отдельные участки приобретают различную активность. (От отождествления полной поверхности частиц с реакционноспособной предостерегал П.Ю. Бутягин [399].)

2.5. Карбонизация оксидов магния, кальция и цинка

При хранении оксидов металлов (II) в условиях влажного воздуха, наряду с гидроксигированием поверхности, возможно также протекание карбонизации

(карбоксилирования). Взаимодействие оксида с диоксидом углерода может играть положительную роль, например, в ходе твердения известковых вяжущих или быть нежелательным (при необходимости сохранения на поверхности основных центров). В связи с этим, процессы карбонизации оксидов и других соединений неоднократно становились предметом исследования [400-405 и др.].

Известно [400,401], что эти реакции являются обратимыми. Оксид и гидроксид кальция при контакте с влажным углекислым газом в обычных условиях образуют сначала нестабильный аморфный карбонат, переходящий затем в ватерит и кальцит [403,404].

Кислородные вакансии вызывали изменения в электронной структуре MgO и в PC по отношению к CO₂, NO₂ и металлам [401]. Изучение поглощения CO₂ оксидами CaO и MgO в водном растворе при 15-75 °C показало [404], что при прочих равных условиях скорость связывания CO₂ была ниже для системы с MgO. MgCO₃, полученный из MgO, подвергался термической деструкции уже при 400 °C [405].

Обратимость процесса присоединения и отщепления CO₂ послужила основой для разработки возобновляемых сорбентов на основе CaO [406-409] (CO₂ capture-and-release cycle). CaO является эффективным сорбентом для выделения CO₂ при высоких температурах за счет реакции карбонизации. Отмечено [406], что цикл карбонизации / декарбонизации CaO может составлять 20-100 с. Для тонкодисперсных порошков CaCO₃ (~ 10 нм) реакция декарбонизации обратима на 93 % [407], причем величина PC оставалась неизменной в течение 30 сут циклов при 629 °C в атмосфере азота. Во время термообработки устанавливалось равновесие между объемом пор и площадью поверхности, причем регенерация поверхности находилась в соответствии с механизмом твердофазной диффузии [408].

Высокопористые CaO-материалы карбонизируются с большей скоростью, причем CaCO₃ в первую очередь образуется на поверхности и в порах (рис. 2.19) [410]. Процесс контролируется диффузией CO₂ через слой карбоната.

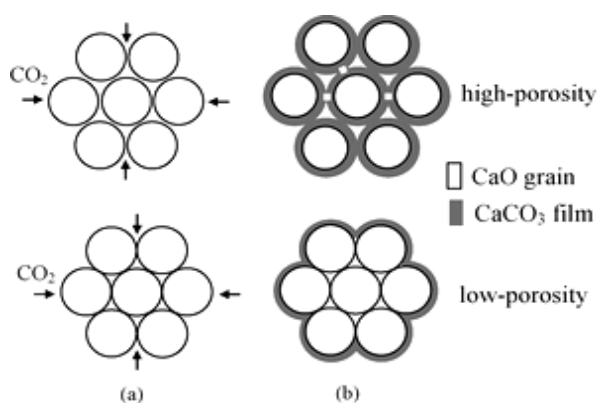


Рис. 2.19. Модели карбонизации зерен CaO до (а) и после (б) карбонизации для высоко- (сверху) и низкопористых частиц [410]

На примере модельных смесей MgO с портландцементом и золой уноса установлено, что карбонизация MgO при относительной влажности 65-98 % и содержании CO₂ 5 и 20 % происходит после его гидратации до брусита и приводит к образованию нескехонита (neskehonit) MgCO₃·3H₂O [411].

Количество сорбированного CO₂ образцами CaO совместно с отходами бетона в процессе помола в центробежной шаровой мельнице в атмосфере диоксида углерода было больше, чем та же величина без измельчения, причем сорбция газа осуществлялась на свежесформированной поверхности [412].

Влияние МА на процессы карбонизации оксидов и силикатов было детально исследовано А.М. Калинкиным [187,413]. Им был обнаружен эффект глубокой механосорбции углекислого газа, заключающийся в гомогенном (на молекулярном уровне) "растворении" CO₂ в структурно разупорядоченной силикатной или оксидной матрице в виде карбонатных ионов подобно карбонатсодержащим силикатным стеклам аналогичного состава. Особенностью обнаруженного эффекта является то, что он не связан с поверхностной сорбцией газа или механохимическим превращением исходных соединений в карбонаты.

Установлено [413], что продуктом взаимодействия CaO с углекислым газом при МА в планетарной мельнице (продолжительностью до 10 мин) являлся аморфный CaCO₃, который кристаллизовался в кальцит при 280 °С. В случае МА гидроксида кальция в аналогичных условиях сразу образовывался кальцит. В обоих случаях возможно образование небольших количеств ватерита. После 5 мин МА содержание карбоната в пересчете на CaCO₃ в образцах CaO и Ca(OH)₂ составляло 25 и 57% соответственно; после 10 мин активации – 37 и 100% соответственно. Большая реакционная способность Ca(OH)₂ по сравнению с CaO в отношении CO₂ связана с каталитической ролью воды, образующейся при взаимодействии гидроксида с углекислым газом, и более развитой

исходной удельной поверхностью, хотя в работе [414] отмечена бóльшая склонность $\text{Ca}(\text{OH})_2$ к агрегации.

В работе [415] описано резкое изменение дифракционной картины для $\text{Ca}(\text{OH})_2$ после МА в сухом режиме в вибромельнице в течение всего 5 мин, что авторы связали с активным протеканием карбонизации, указав, что реакция почти полностью прошла в первый период ее МА.

Для изучения взаимодействия оксидов, в том числе и механически обработанных, с углекислым газом широко используют метод инфракрасной спектроскопии [416-419]. Данные ИК-спектров о комплексах CO_2 преимущественно взаимодействует с основными центрами поверхности (O^{2-} и OH^-), образуя карбонатные и гидрокарбонатные соединения соответственно [416]. Присутствие в ИК-спектрах образцов интенсивной полосы поглощения ν_3 в области 1500-1400 см^{-1} , соответствующей валентным колебаниям CO_3^{2-} группы, свидетельствует о появлении значительного количества карбоната.

На поверхности MgO существуют основные центры нескольких типов; по данным авторов [417] – по меньшей мере трех типов, а в работе [416] отмечено присутствие, как минимум, четырех типов. По данным [417], основные центры – анионы кислорода в состояниях с пониженной координацией ($\text{O}_{\text{xc}}^{2-}$): $\text{O}_{5\text{c}}^{2-}$ на грани (001), $\text{O}_{4\text{c}}^{2-}$ на ребрах и $\text{O}_{3\text{c}}^{2-}$ в углах. В соответствии с этим образуются различные карбонаты: гидрокарбонат (полосы поглощения 1220 и 1680 см^{-1}); карбонаты с бидентатным (1680, 1630, 1610 и 1280, 1315, 1370 см^{-1}), монодентатным (1530 и 1400 см^{-1}) и симметричным (1450 см^{-1}) карбонатным комплексом [416]. Сложный набор полос поглощения свидетельствует об образовании трех видов бидентатных карбонатов, образующихся при участии поверхностных ионов кислорода, отличающихся величиной основности. Структура интенсивной полосы в области 1700-1500 см^{-1} , характеризующей $\nu\text{C}=\text{O}$ в карбонатах, указывает на энергетическую (структурную) неоднородность кислорода, участвующего в их образовании.

Вместе с тем, ИК-спектры диоксида углерода, адсорбированного на CaO , имели менее сложный контур, что позволило сделать вывод о большей однородности основных центров поверхности этого оксида по сравнению с MgO [416]. Монодентатные карбонаты образуются с участием более основного кислорода. Адсорбированный на поверхности оксида кальция [416] и гидроксида [420] CO_2 присутствовал только в виде монодентатного карбоната.

Поскольку ранее (пп. 2.3-2.4) было установлено, что истирающая обработка оксидов кальция и магния способствует замедлению химических процессов с их участием, представляло интерес подтвердить полученные результаты исследованием кинетики карбонизации поверхности обработанных оксидов. Известно, что первичные хемосорбционные связи локализуются на активных адсорбционных центрах, поэтому неоднородность строения поверхности и различные дефекты ее структуры должны оказывать существенное влияние на количество присоединившегося вещества.

С помощью торсионных весов определяли изменение массы исходных и механически обработанных оксидов в среде углекислого газа. По приросту массы Δm в процессе карбонизации определяли количество образующихся карбонатов и рассчитывали степень превращения: $\alpha = \Delta m/m_0$.

На рис. 2.20 представлены зависимости α от длительности контакта CaO и MgO с диоксидом углерода для различных способов предварительной обработки порошка.

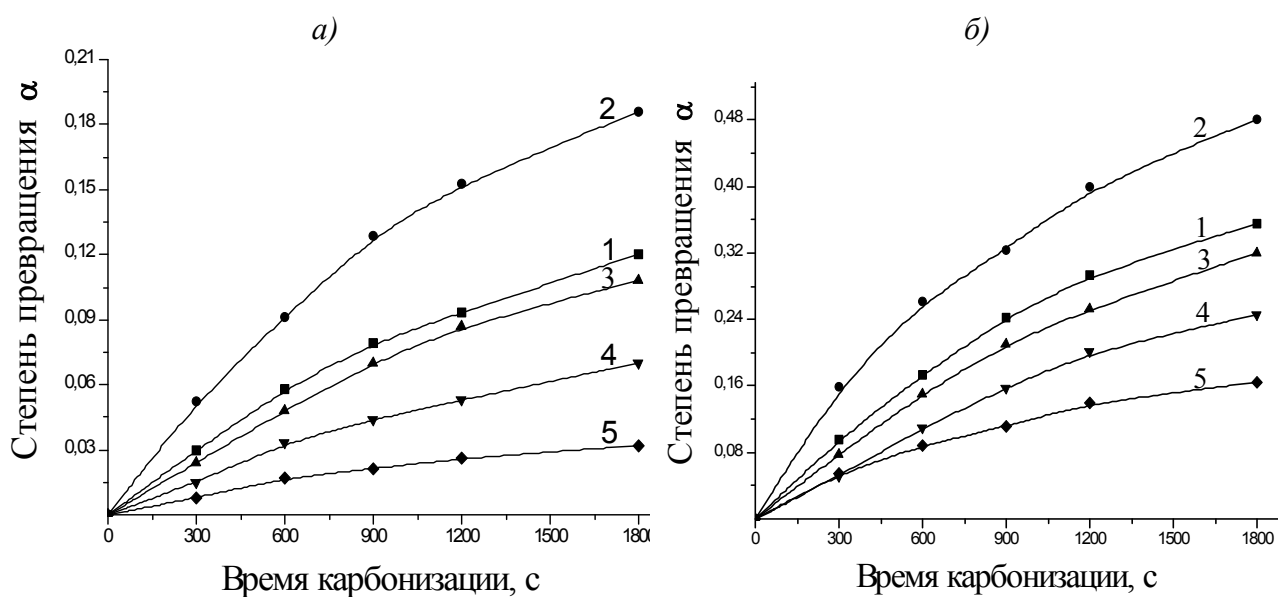


Рис. 2.20. Влияние способа предварительной обработки MgO (а) и CaO (б) на количество образующихся карбонатов магния и кальция: 1 – исходный (необработанный) порошок; 2 – оксид обработан в вибрационной мельнице; 3-5 – оксид обработан в шаро-кольцевой мельнице в течение 5, 10 и 15 мин соответственно

В отличие от ударной обработки (кривая 2) при истирании (кривые 3-5) скорость взаимодействия оксида с углекислым газом снижается, причем увели-

чение длительности данного воздействия всё в большей степени замедляет реакцию.

Оксид кальция, имеющий более высокую реакционную способность, более активно взаимодействует с CO_2 по сравнению с MgO , поэтому значения степени превращения CaO больше в $\sim 2,7$ раза (рис. 2.20).

Достаточно высокие значения степени превращения свидетельствуют о том, что между компонентами идет химическое взаимодействие, а не адсорбция, поскольку хемосорбционные связи формируются только в пределах мономолекулярного слоя. Подтверждением является также прямолинейность зависимостей (с коэффициентом достоверности линейной аппроксимации R^2 не менее 0,99) в координатах уравнения Гинстлинга-Броунштейна (рис. 2.21):

$$1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}} = k_{\text{карб}} \tau, \quad (2.13)$$

где α - степень превращения; $k_{\text{карб}}$ - эффективная константа скорости карбонизации оксида, с^{-1} ; τ - время, с.

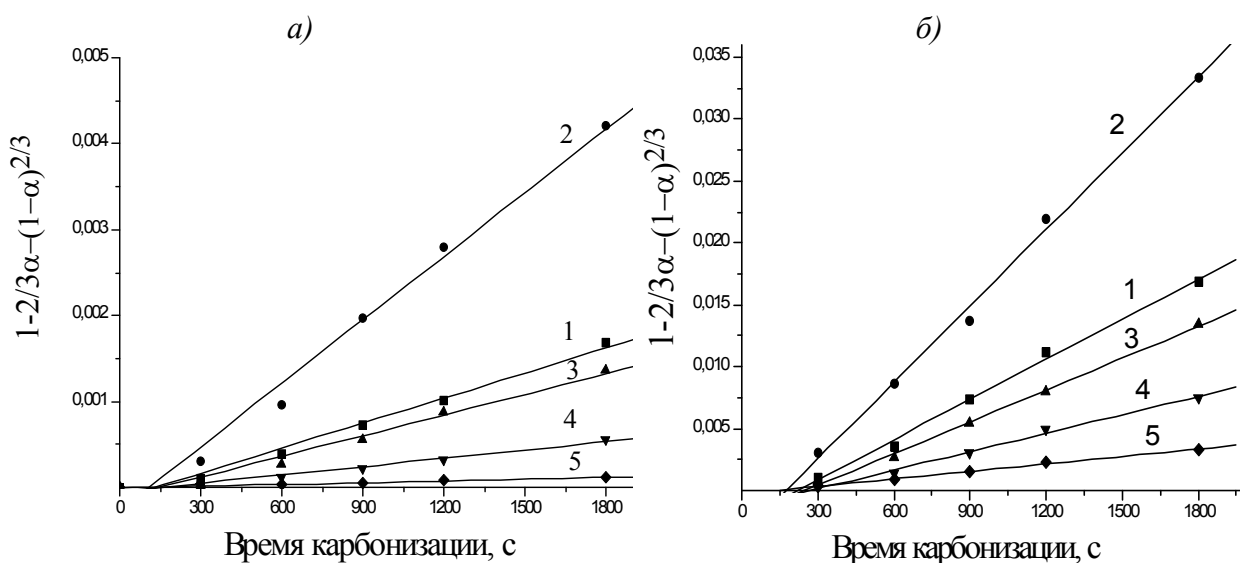


Рис. 2.21. Кинетические зависимости для реакции карбонизации оксидов магния (а) и кальция (б) в координатах уравнения Гинстлинга-Броунштейна. Обозначения приведены на рис. 2.20

Таким образом, лимитирующей стадией является диффузия газа через слой образующегося карбоната кальция.

Данное уравнение отражает одну из самых распространенных моделей, применяемых для изучения кинетики твердофазных реакций в порошкообраз-

ных системах, лимитируемых диффузией; оно учитывает сокращение фронта реакции при возрастании α .

Лимитирующей стадией процесса является проникновение газа через слой образующегося карбоната магния или кальция.

Как и следовало ожидать, максимальные значения степени превращения и эффективной константы скорости карбонизации соответствуют предварительной ударно-истирающей обработке оксидов в вибрационной мельнице (рис. 2.20-2.21, зависимости 2; табл. 2.4). В моменты импульсного воздействия (10^{-5} – 10^{-6} с) локальная мощность, передаваемая кристаллической структуре, может достигать 10^7 – 10^8 Дж/(см³·с) [399], приводя к накоплению дефектов, разрыхлению поверхностных и более глубоких слоев.

После истирающей обработки скорость взаимодействия CaO и MgO с CO₂ снижается: изменение эффективной константы скорости составляет для CaO от полуторакратного до 5-кратного, а для MgO от 1,3-кратного до 14-кратного (табл. 2.4). В то же время, уменьшение удельной поверхности порошка (по БЭТ) составляет всего ~ 50-60 % для CaO и лишь 20-30 % для MgO.

Таблица 2.4

Эффективные константы скорости реакции карбонизации CaO и MgO и декарбонизации образовавшихся CaCO₃ и MgCO₃

Способ предварительной обработки оксидов	Эффективная константа скорости, с ⁻¹ , для реакции	
	карбонизации $k_{карб} \cdot 10^6$	декарбонизации $k_{декарб} \cdot 10^3$
Без обработки	<u>9,9 ± 0,7</u>	<u>1,2 ± 0,1</u>
	1,0 ± 0,1	2,9 ± 0,1
Обработка в вибрационной мельнице	<u>19 ± 1</u>	<u>1,0 ± 0,1</u>
	2,5 ± 0,1	2,4 ± 0,1
Обработка в шаро-кольцевой мельнице, мин:	<u>7,7 ± 0,6</u>	<u>1,4 ± 0,1</u>
	5	0,8 ± 0,1
	10	3,0 ± 0,2
	<u>4,5 ± 0,4</u>	<u>1,5 ± 0,2</u>
	0,32±0,02	3,2 ± 0,3
	15	13 ± 1
	<u>1,9 ± 0,1</u>	<u>1,9 ± 0,1</u>
	0,07±0,01	

Примечание. В числителе приведены значения для CaO, в знаменателе – для MgO.

Изучение последующего термолиза полученных карбонатов показало, что углекислая соль, образовавшаяся на поверхности оксида, обработанного разными способами, и разлагается с разной скоростью (рис. 2.22).

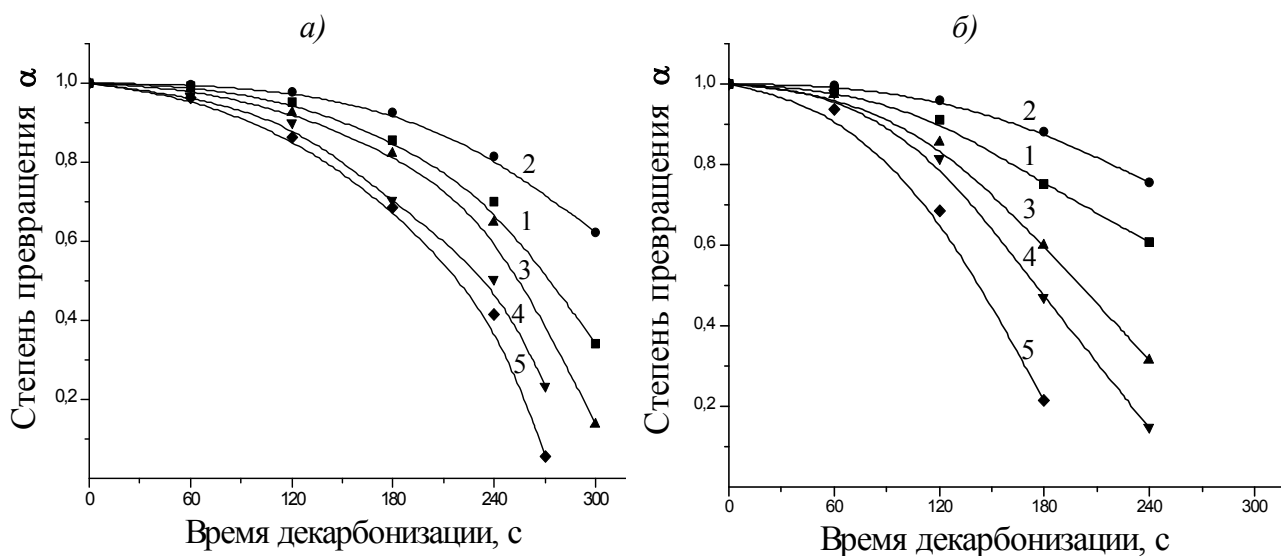


Рис. 2.22. Влияние способа предварительной обработки MgO (а) и CaO (б) на скорость разложения образовавшихся карбонатов магния и кальция. Обозначения приведены на рис. 2.20

Карбонат, образовавшийся в значительном количестве на поверхности виброобработанного оксида, разлагается медленнее по сравнению с CaCO_3 , полученным на кристаллитах оксида после истирания. По-видимому, после виброобработки карбонаты формируются не только на внешней, но и на внутренней поверхности разрыхленных агрегатов, заполняют поры, что затрудняет термодесорбцию газа из зоны реакции и делает возможной рекарбонизацию.

Для процесса декарбонизации за степень превращения α принимали остаточное содержание CO_2 .

Обработку полученных результатов проводили по уравнению сжимающейся сферы:

$$1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} = k_{\text{декарб}} \tau . \quad (2.14)$$

Здесь k'' – эффективная константа скорости декарбонизации, с^{-1} .

Данное уравнение широко применяют в кинетике топохимических реакций, протекающих одновременно по всей поверхности, в частности для изучения кинетики декарбонизации [400].

В координатах уравнения (2.14) получены прямолинейные зависимости (R^2 не менее 0,98) (рис. 2.23).

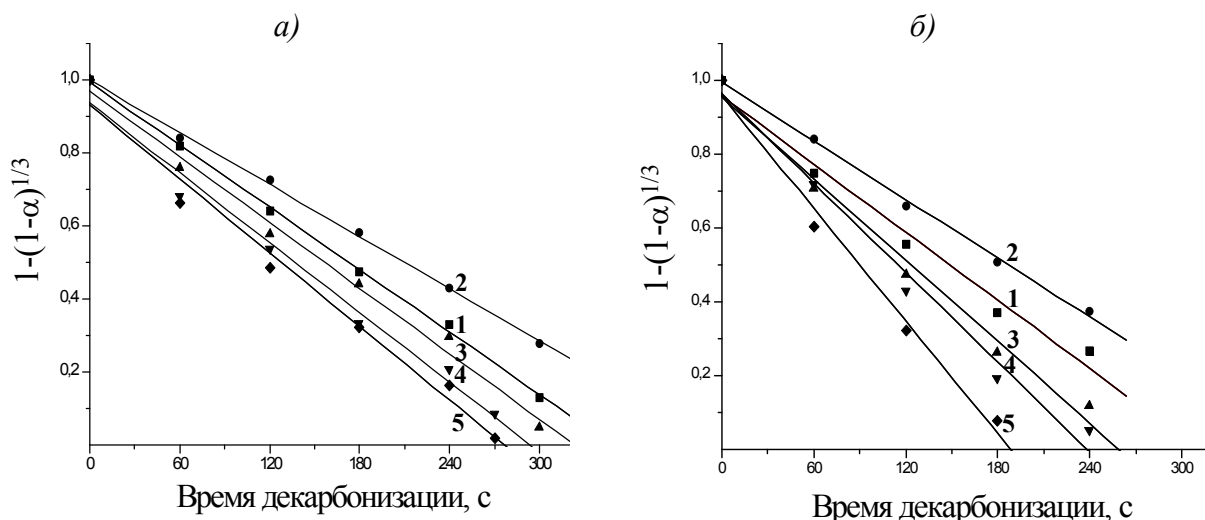


Рис. 2.23. Кинетические зависимости для реакции декарбонизации MgCO_3 (а) и CaCO_3 (б) в координатах уравнения сжимающейся сферы. Обозначения приведены на рис. 2.20

Карбонатная фаза, сформировавшаяся в значительном количестве на зернах обработанных в вибрационной мельнице оксидов, разлагается немного медленнее по сравнению с CaCO_3 и MgCO_3 , полученными на кристаллитах CaO и MgO , подвергнутых истирающему воздействию (табл. 2.4). Можно предположить, что в первом случае карбонатные слои формируются не только на внешней, но и на внутренней поверхности разрыхленных агрегатов, заполняют поры, что затрудняет термодесорбцию углекислого газа и делает возможной рекарбонизацию. Подтверждением этого является большее количество карбоната, оставшегося в зернах оксида, подвергнутого обработке, включающей ударную компоненту (рис. 2.24) [421].

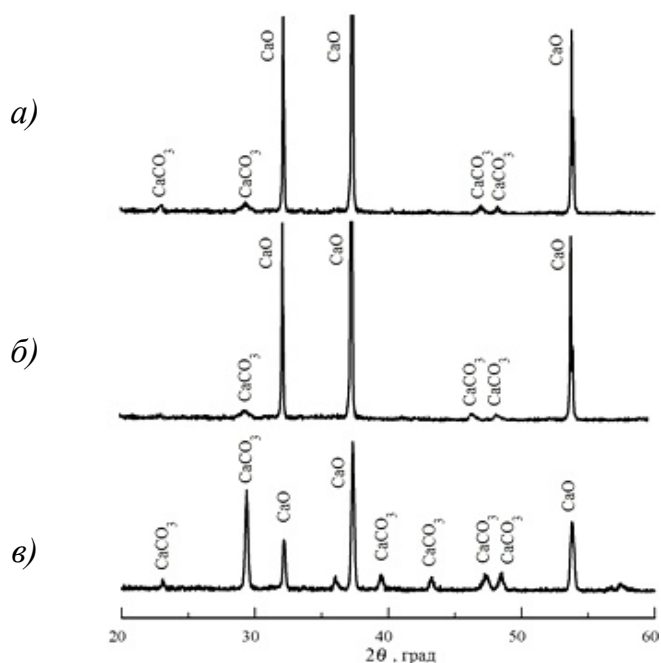


Рис. 2.24. Дифрактограммы карбонизированного оксида кальция, полученные после частичной декарбонизации (640°C , 5 мин), при использовании CaO без MO (а) и CaO , подвергнутого обработке в ШКМ (б) и ВМ (в)

Для сравнения была изучена кинетика аналогичных процессов для оксида цинка, кристаллизующегося по типу вюртцита (табл. 2.5, рис. 2.25, 2.26) [422].

Таблица 2.5

Эффективные константы скорости реакции карбонизации ZnO и
декарбонизации образовавшегося ZnCO₃

Способ предварительной обработки оксида	Эффективная константа скорости, с ⁻¹ , для реакции	
	карбонизации $k_{карб} \cdot 10^6$	декарбонизации $k_{декарб} \cdot 10^3$
Без обработки	0,8 ± 0,1	4,1 ± 0,3
Обработка в ВМ	5,5 ± 0,2	2,6 ± 0,2
Обработка в ШКМ, мин:		
5	1,4 ± 0,2	3,1 ± 0,4
10	1,9 ± 0,3	3,0 ± 0,3
15	3,0 ± 0,1	2,8 ± 0,3

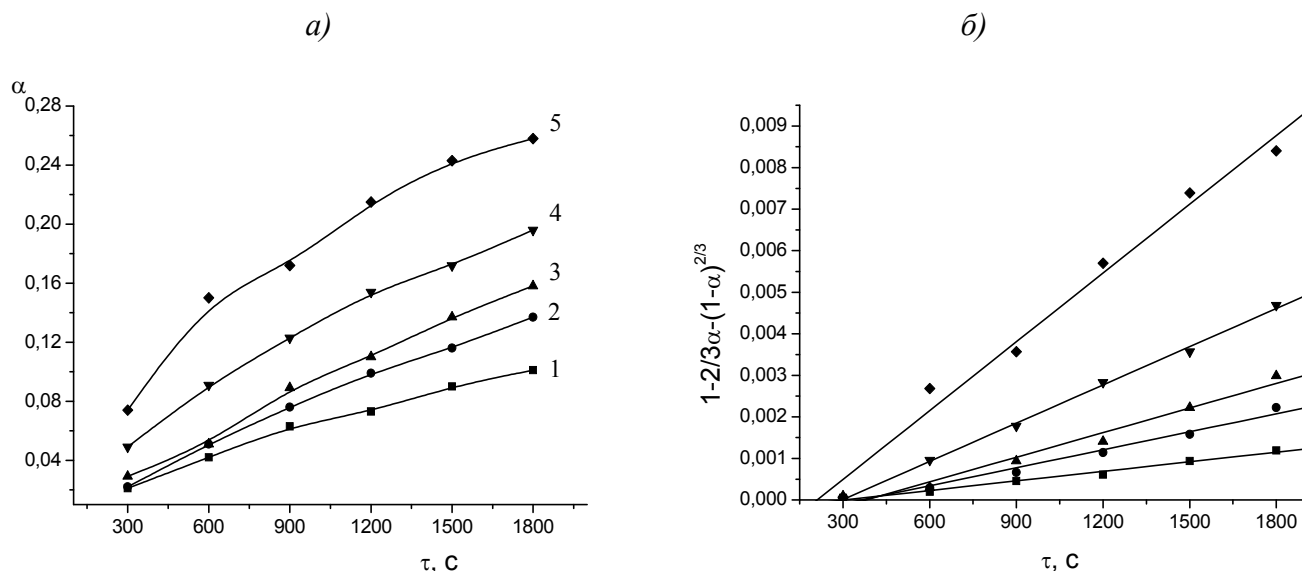


Рис. 2.25. Кинетические кривые (а) и зависимости для реакции карбонизации оксида цинка в координатах уравнения Гинстлинга-Броунштейна (б) для различных способов предварительной обработки: 1 – исходный порошок; 2 – оксид обработан в вибрационной мельнице; 3-5 – оксид обработан в шаро-кольцевой мельнице в течение 5, 10 и 15 мин соответственно

Полученные для оксида цинка данные свидетельствуют о принципиально одинаковом характере действия механической обработки разного типа: оксид активируется, что подтверждается ростом скорости карбонизации. Степень ускорения реакции нормально коррелирует с интенсивностью и длительностью механического воздействия.

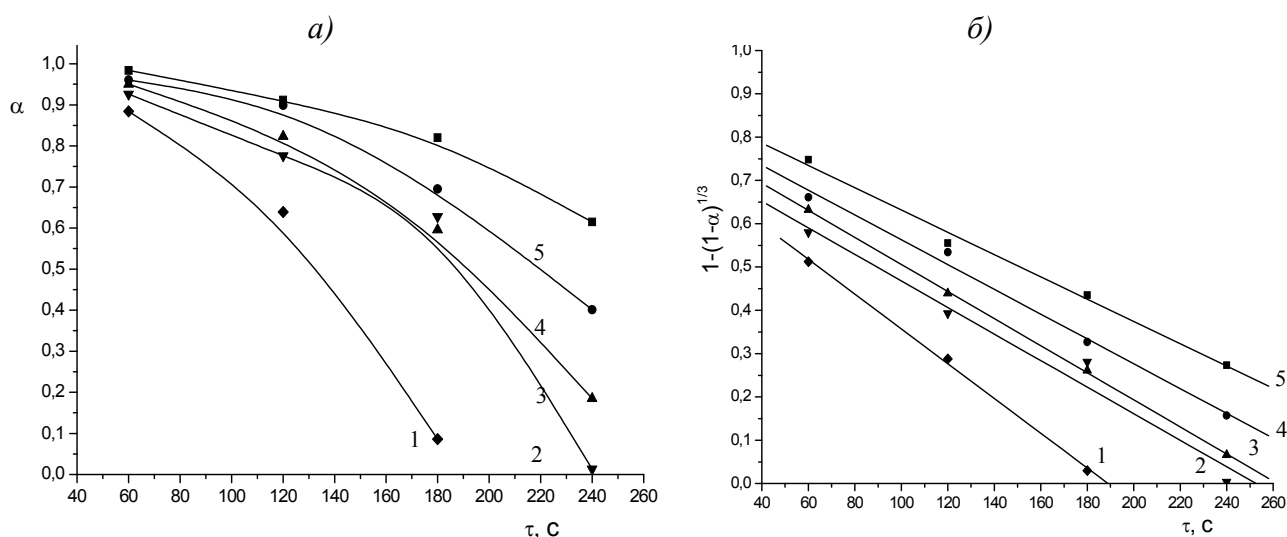


Рис. 2.26. Кинетические кривые (а) и зависимости для реакции декарбонизации оксида цинка в координатах уравнения сжимающейся сферы (б). Обозначения приведены на рис. 2.25

Обратный процесс – декарбонизация – протекает примерно с одинаковой скоростью, что можно объяснить релаксацией значительной части приобретенных во время МА дефектов.

2.6. Синтез карбида кальция

Далее нами был изучен синтез карбида (ацетилида) кальция, исходя из оксида кальция и кальцита и аморфного углерода, обработанных различными способами.

Механическую обработку часто используют для проведения механохимического синтеза карбидов металлов или механического сплавления металлов с углеродом [423-428], а также для карботермического восстановления оксидов углеродом [429-432].

Отмечено [426], что после МА термическая активация в расплаве соли приводила к получению TiC, практически не содержащего примесей оксисоединений. В большинстве случаев МО способствовала понижению температуры синтеза, а в отдельных случаях продукт получали без дополнительной термической обработки (например в [427]).

В работе [430] сообщали о полном превращении МА смеси в продукт в отличие от неактивированной. Исследовано также поведение углерода [433] и карбидов при измельчении [434].

2.6.1. Синтез карбида кальция из CaO и углерода

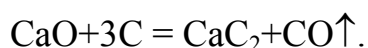
Мы использовали МО в шаро-кольцевой и планетарной мельнице в течение 10 мин. Исходную реакционную смесь готовили различными способами:

- простым смешением компонентов;
- смешением CaO, подвергнутого обработке в ШКМ, с углеродом;
- совместной предварительной обработкой смеси CaO и C в ШКМ;
- совместной обработкой смеси CaO и C в ПМ.

Синтез проводили в микроволновой печи (частота 2,45 ГГц; мощность 6 кВт).

. Выбор СВЧ-печи обусловлен тем, что в электромагнитном поле происходит быстрый и сильный саморазогрев смеси исходных компонентов, приводящий к образованию CaC₂, с минимальной непродуктивной потерей углерода. Протеканию процесса способствует наличие в смеси радиопоглощающего углерода. В последние годы большое внимание уделяется проблемам протекания химических реакций в высокочастотных полях [435,436 и др.]. Исследователей привлекает возможность использования концентрированных потоков энергии переменных электромагнитных полей для управления процессами сушки, спекания, твердофазными реакциями.

Аморфный углерод вводили в шихту в избытке (5%) по отношению к стехиометрии реакции:



После выдержки шихты в печи в течение определенного времени смесь представляет собой совокупность синтезированного карбида кальция и непрореагировавших исходных компонентов. Для установления содержания CaC₂ в этой смеси навеску обрабатывали избытком воды для выделения ацетилена:



Для изучения кинетики реакции использовали объем выделяющегося газа C₂H₂, приведенный к нормальным условиям, пропорциональный массе образовавшегося карбида. За степень превращения α принимали содержание CaC₂ в продукте в долях единицы.

На рис. 2.27, а представлены зависимости α от времени микроволновой обработки.

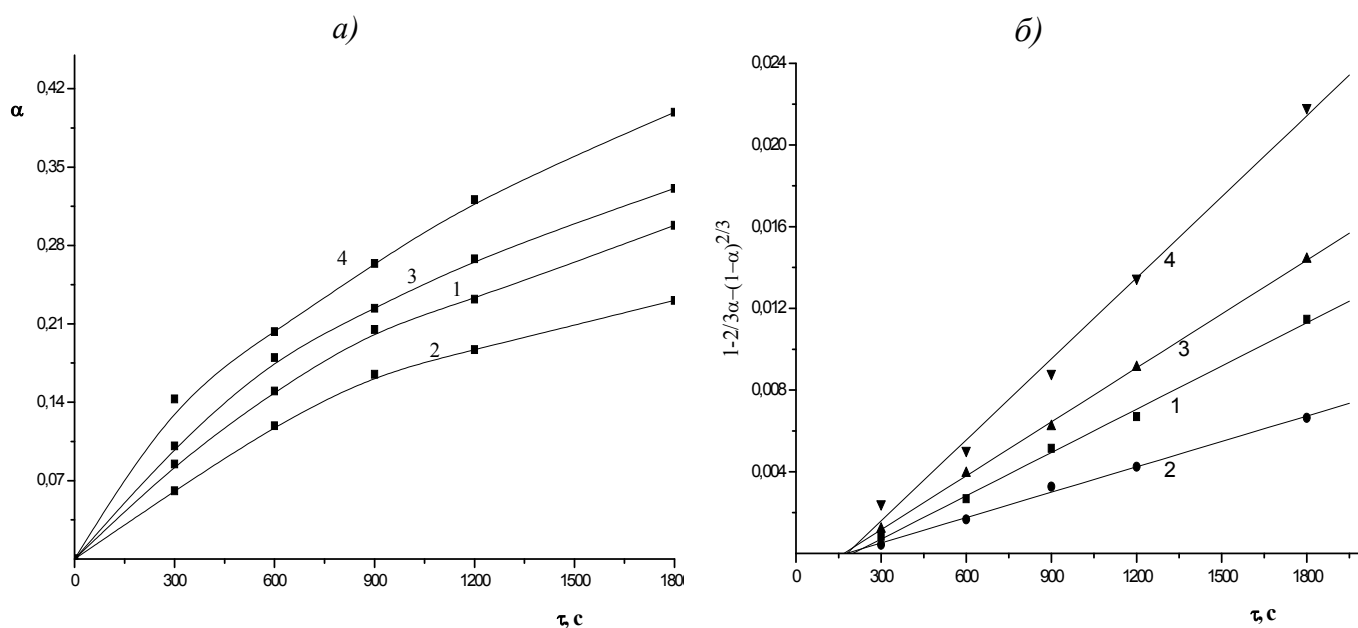


Рис. 2.27. Кинетика СВЧ-синтеза CaC_2 : кинетические кривые (а) и зависимости в координатах уравнения Гинстлинга-Броунштейна (б) при использовании: необработанной смеси $\text{CaO}+\text{C}$ (1); смеси CaO , подвергнутого обработке в ШКМ, с углеродом (2); смеси $\text{CaO} +\text{C}$, совместно обработанных в ШКМ (3); смеси CaO и углерода, совместно обработанных в ПМ (4)

В процессе реакции на зернах оксида образуется слой продукта в виде карбида кальция, через который диффундирует аморфный углерод для дальнейшего протекания реакции. Для обработки экспериментальных результатов была выбрана диффузионная модель Гинстлинга-Броунштейна:

$$1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}} = k_{Г-Б}\tau . \quad (2.13, a)$$

На рис. 2.27, б приведены зависимости в координатах уравнения (2.13, а). Полученные зависимости характеризуются коэффициентом достоверности линейной аппроксимации R^2 не ниже 0,99. По-видимому, в ходе реакции выделяющийся с поверхности зерен оксид углерода (II) не препятствует формированию непрерывного слоя продукта. Эффективные константы скорости реакции приведены в табл. 2.6.

Известно, что при ударе и скольжении происходит локальный разогрев материалов, который в условиях непосредственного контакта реагирующих компонентов способствует более интенсивному протеканию процесса. Вместе с тем, в таких условиях, безусловно, будут наблюдаться потери углерода за счет его окисления.

Эффективные константы скорости СВЧ-синтеза карбида кальция из CaO и C

Способ приготовления реакционной смеси	Эффективная константа скорости $k_{(CaO)} \cdot 10^6, \text{с}^{-1}$
Простое смешение	$6,5 \pm 0,4$
Смешение CaO, предварительно подвергнутого обработке в ШКМ, с углеродом	$3,9 \pm 0,2$
Совместная истирающая обработка CaO и углерода в ШКМ	$8,2 \pm 0,4$
Совместная ударная обработка CaO и углерода в ПМ	$12,3 \pm 0,7$

При измельчении графита возможно протекание механической деградации его слоистой структуры вплоть до формирования новой агрегатной структуры, состоящей из наноразмерных блоков, соединенных химическими сшивками [399], однако данный процесс весьма длительный и энергоемкий, поэтому в условиях кратковременной обработки в мельнице существенных изменений в структуре углерода, по-видимому, не происходит.

Совместная ударная обработка шихты приводит к ее наибольшему активированию, что приводит к ускорению синтеза. Истирание смеси исходных компонентов также увеличивает скорость твердофазной реакции, хотя и в меньшей степени. Представляет интерес тот факт, что при различии в величинах энергонапряженности мельниц в ~ 60 раз эффективные константы скорости отличаются всего в $\sim 1,5$ раза. Основным фактором ускорения процесса после обработки в шаро-кольцевой мельнице, по-видимому, является обеспечение максимального контакта реагентов при истирании путем увеличения площади контактных зон. Естественно, истинная площадь контакта частиц гораздо меньше, чем макроскопическая плоская поверхность [93], так как последняя имеет сложный микроскопический рельеф, но при скольжении под нагрузкой происходит притирание неоднородных поверхностей реагентов друг к другу.

Замедление процесса наблюдается лишь при использовании реакционной смеси, содержащей оксид кальция, который был подвергнут истиранию в ШКМ [437,438].

2.6.2. Синтез карбида кальция из кальцита и углерода

В аналогичных условиях была изучена кинетика образования карбида кальция, исходя из кальцита CaCO_3 и аморфного углерода [439,440]:



На рис. 2.28 представлены зависимости α от времени микроволновой обработки.

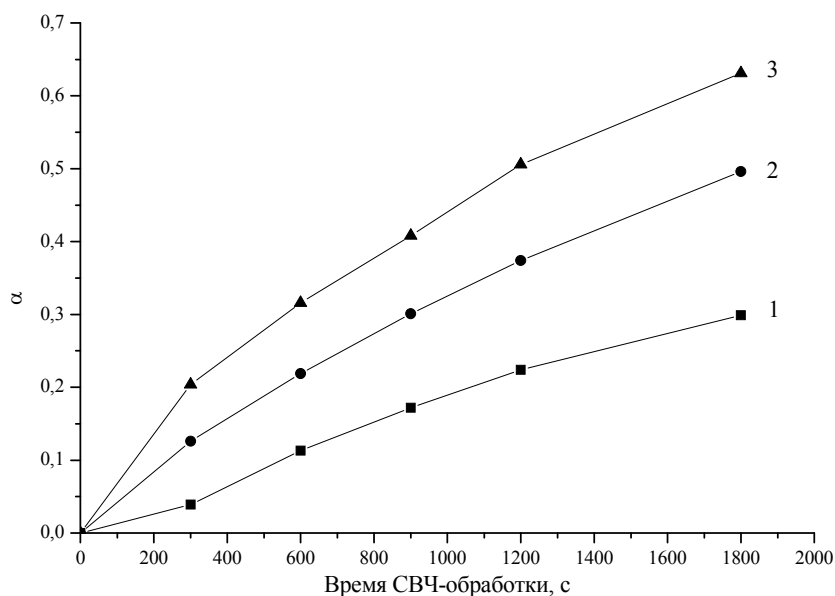


Рис. 2.28. Кинетика СВЧ-синтеза карбида кальция при использовании необработанного порошка кальцита (1) и кальцита, предварительно подвергнутого механической обработке в шарокольцевой (2) и планетарной (3) мельницах

Для обработки экспериментальных данных по разложению карбонатов ранее (п. 2.5) было использовано уравнение сжимающейся сферы (2.14). Эта модель справедлива для реакций, предполагающих быстрое и сплошное зародышеобразование или быстрое образование реакционной границы раздела с последующим быстрым продвижением в объеме кристаллитов [21,400]. Вместе с тем, в ходе реакции образуется слой продукта в виде карбида кальция, через который должен диффундировать аморфный углерод для дальнейшего протекания реакции, поэтому в принципе возможно использование и уравнения одной из диффузионных моделей, в частности, Гинстлинга-Броунштейна (2.13, а).

На рис. 2.29 приведены зависимости, построенные в координатах этих уравнений.

Анализируя ход полученных зависимостей, нетрудно установить, что из двух приведенных уравнений в лучшей степени процесс описывает модель сжимающейся сферы (рис. 2.29, а): зависимости характеризуются коэффициентом достоверности линейной аппроксимации R^2 не ниже 0,99.

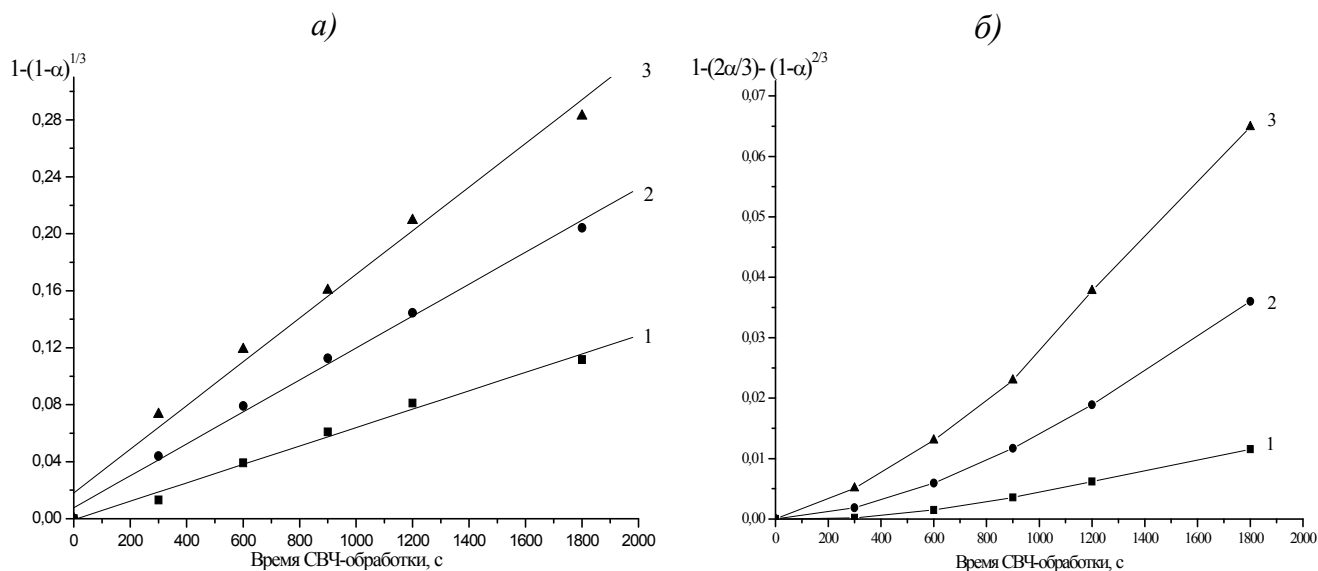


Рис. 2.29. Кинетические зависимости в координатах уравнения сжимающейся сферы (а) и уравнения Гинстлинга-Броунштейна (б). Обозначения приведены на рис. 2.28

Таким образом, лимитирующей стадией процесса синтеза карбида, исходя из кальцита, можно считать реакцию разложения карбоната кальция. Это представляется вполне логичным, учитывая то, что, во-первых, декарбонизация углекислого кальция является весьма энергоемким и медленным процессом, а во-вторых, разложение карбоната при развившейся в материале высокой температуре не дает возможность сформировать непрерывный слой продукта в условиях постоянного выделения газа.

Эффективные константы скорости реакции приведены в табл. 2.7.

Таблица 2.7

Эффективные константы скорости СВЧ-синтеза карбида кальция из кальцита и С

Вид используемого кальцита	Эффективная константа скорости $k_{(CaCO_3)} \cdot 10^4, c^{-1}$
Без обработки	$3,3 \pm 0,2$
Предварительно подвергнутый обработке в ШКМ	$5,5 \pm 0,6$
Предварительно подвергнутый обработке в ПМ	$6,0 \pm 0,5$

Известно, что механоактивация углекислых солей может привести к частичной декарбонизации веществ из-за сильной деформации анионов CO_3^{2-} [19]. В процессе механической обработки кальцита резко увеличивается удельная поверхность первичных кристаллитов. Поскольку на реакцию разложения $CaCO_3$, протекающую без переноса заряда, сильно влияют решеточные искаже-

ния, в повышенной концентрации присутствующие на границах зерен [92,93], рост удельной поверхности влечет за собой возрастание давления CO_2 , т.е. ускорение декарбонизации.

Меньший эффект обработки в шаро-кольцевой мельнице по сравнению с планетарной, по-видимому, связан с существенными различиями в величинах их энергонапряженностей. Кроме того, в этих аппаратах обрабатываемый материал испытывает различные по характеру нагрузки. В ШКМ воздействие, проходящее по касательной, имеет преимущественно истирающий характер и приводит к существенным изменениям в поверхностных и приповерхностных слоях поликристаллических сростков. (Раздавливающим действием на частицы тонкодисперсного порошка, на наш взгляд, можно пренебречь.) В ПМ основными являются ударные нагрузки, направленные внутрь твердых частиц и приводящие к глубоким изменениям в структуре вещества.

Проведенное исследование показало высокую эффективность синтеза карбида кальция из кальцита и аморфного углерода с использованием микроволновой энергии, что связано с высоким содержанием радиопоглощающего углерода в исходной шихте. СВЧ-синтез позволяет заменить более доступным и дешевым кальцитом обычно применяемый для получения CaC_2 оксид кальция, получаемый путем предварительной термообработки, а следовательно, существенно сократить продолжительность обжига и суммарные энергозатраты.

2.7. Схватывание фосфатных и водно-солевых вяжущих композиций

В данной части работы представлены результаты сравнительного изучения поведения вяжущих систем, включающих оксиды металлов (II). В число изучаемых оксидов были дополнительно включены оксиды кадмия и бериллия, имеющие структуры NaCl и ZnS соответственно. В сочетании с оксидами были использованы затворители в виде растворов ортофосфорной кислоты (ОФК) и солей, поскольку композиции фосфатного и магниезиального типов твердения нашли широкое практическое применение [62-63,66-71,73,271-273].

Количественным показателем были выбраны сроки схватывания композиций. При схватывании появляются новообразования, возрастает число локальных участков, на которых расстояние между соседними частицами становится соизмеримым с размерами самих частиц. Это приводит к образованию

контактов срастания за счет проявления координационных и водородных связей. Совокупность когезионных контактов в цементирующей фазе и обеспечивает отвердевание вяжущей дисперсии. Таким образом, на наш взгляд, скорость данного процесса может служить характеристикой реакционной способности поверхности оксидов, проявляющих вяжущие свойства.

Выше (п. 1.6.3) было показано, что твердеющие структуры в системах с участием оксидов металлов (II) и фосфорной кислоты образуются только после предварительного обжига порошков при высоких температурах, а реакция даже обожженного оксида кальция и на холоду протекает настолько бурно, что формирование прочной композиции невозможно.

На рис. 2.30 представлены зависимости, характеризующие время начала схватывания композиции, состоящей из оксида кальция, подвергнутого истиранию, и разбавленного раствора ОФК различных концентраций.

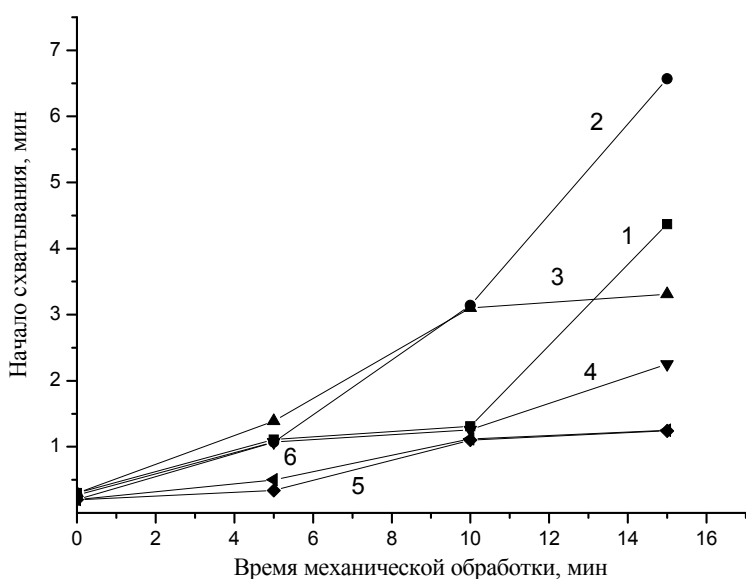


Рис. 2.30. Влияние предварительной истирающей обработки CaO на начало схватывания фосфатной композиции.
Концентрация H_3PO_4 , %:
1 – 1,2; 2 – 3,1; 3 – 4,9; 4 – 7,6;
5 – 10,3; 6 – 15,4

При использовании растворов ОФК с низкой концентрацией удается значительно замедлить процесс схватывания смеси, отодвинув его начало с практически мгновенного до 4,5-5,5 мин [394].

Экспериментальные результаты для других оксидов даны в табл. 2.8.

Был отмечен также факт замедления гидратации CaO в солевых растворах. Для исходного высокоактивного оксида кальция при использовании в качестве жидкости затворения раствора хлорида кальция (5-10 %) начало схватывания установить не удалось из-за бурного протекания реакции; конец схватывания составил ~20 с.

Влияние истирающей обработки оксидов на сроки схватывания фосфатных композиций. Концентрация ОФК 60 %

Длительность обработки, мин	Начало схватывания, ч-мин-с	Конец схватывания, ч-мин-с
BeO – H₃PO₄		
0	0-28-15	0-38-20
5	0-26-50	0-37-50
10	0-21-45	0-40-15
15	0-29-30	0-42-25
MgO – H₃PO₄		
0	Быстрое схватывание	0-02-00
5	0-02-00	0-04-30
10	0-51-30	1-47-40
15	Более 3,5 ч	Не установлен
CdO – H₃PO₄		
0	0-00-35	0-02-25
5	0-04-45	0-09-00
10	0-42-00	1-15-00
15	1-15-30	2-30-00
ZnO – H₃PO₄		
0	0-12-00	0-13-50
5	0-06-50	0-07-40
10	0-09-10	0-10-45
15	0-10-00	0-11-15

После проведения механической обработки истирающего типа порошок взаимодействовал с растворами соли с измеримой скоростью: начало схватывания 25-29 с, конец – 30-32 с.

Результаты, полученные при использовании водно-солевых затворителей для оксидов магния, кадмия и цинка, приведены в табл. 2.9.

Данные, представленные в табл. 2.8 и 2.9, позволяют обнаружить существенное замедление химического взаимодействия оксидов магния и кадмия, кристаллизующихся по типу галита, тогда как подобный эффект отсутствует в случае оксидов бериллия и цинка (структурный тип вюртцита) [441-446].

Таблица 2.9

Влияние истирания оксидов на сроки схватывания композиций
с водно-солевыми затворителями

Композиция и кон- центрация раствора	Длительность обработки, мин	Начало схватывания, ч-мин-с	Конец схватывания, ч-мин-с
MgO – Mg(NO ₃) ₂ (15 %)	0	0-21-05	0-34-44
	5	0-54-30	1-06-45
	10	0-40-30	2-57-14
	15	3-15-50	3-36-41
MgO – MgCl ₂ (20 %)	0	1-24-45	2-47-05
	5	2-03-10	2-41-10
	10	3-01-15	3-18-35
	15	3-25-15	3-46-30
CdO – CdCl ₂ (15 %)	0	0-01-20	0-01-45
	5	0-02-05	0-03-00
	10	0-02-10	0-03-20
	15	0-02-20	0-05-50
CdO – CdSO ₄ (15 %)	0	0-10-10	0-11-25
	5	0-14-05	0-17-50
	10	0-19-15	0-20-25
	15	0-27-55	0-30-05
ZnO – Zn(NO ₃) ₂ (15 %)	0	0-09-40	0-13-30
	5	0-16-10	0-17-45
	10	0-16-20	0-18-05
	15	0-16-50	0-19-10
ZnO – ZnSO ₄ (15 %)	0	0-01-30	0-01-45
	5	0-01-10	0-01-25
	10	0-01-20	0-01-35
	15	0-01-20	0-01-30

Следует отметить, что степень снижения активности оксидов значительно выше той, которую можно объяснить уменьшением площади межфазных границ частиц порошков. Так, после кратковременного истирания удельная поверхность MgO уменьшается на 30-40 %, а активность оксида в составе магнезиального цемента – на 250-1000 %.

Таким образом, механическая обработка истирающего типа оксидов, кристаллизующихся по типу галита, действительно позволяет понижать их реакционную способность в достаточно широких пределах.

Явление механопассивации открывает новые возможности в химии вяжущих веществ, позволяя добиваться соразмерности между скоростями химического взаимодействия и структурообразования, что является необходимым условием для формирования прочных монолитных композиций. Истирающая обработка является, безусловно, более экономичной по сравнению с длительным высокотемпературным обжигом, применяемым в настоящее время для снижения активности некоторых оксидов. Широко распространенные фосфатные связки, получаемые частичной нейтрализацией H_3PO_4 оксидами и гидроксидами металлов для снижения ее химической активности по отношению к затворяемым веществам, в сочетании с механопассивированными оксидами можно заменить более доступной и дешевой ортофосфорной кислотой.

2.8. Заключение к главе 2

На примере твердофазных реакций различного типа (растворение MgO , взаимодействие оксидов магния и кальция с водой и углекислым газом и др.) показано, что механическая обработка истирающего типа, в отличие от воздействия, включающего ударную компоненту, приводит к существенному снижению реакционной способности оксидов, кристаллизующихся по типу галита.

Исследование кинетики синтеза карбида кальция показало, что скорость реакции снижается лишь после истирающей обработки оксида кальция. Несмотря на то, что кальцит $CaCO_3$ имеет сходную кристаллическую структуру, которую можно получить деформированием решетки $NaCl$ вдоль одной из осей третьего порядка, сдвиговые нагрузки по отношению к карбонату не приводят к уменьшению РС.

Таким образом, обработка истирающего типа способствует снижению активности веществ лишь с определенной кристаллохимической структурой. Данное заключение подтверждено исследованием процесса схватывания вяжущих композиций, содержащих оксиды, кристаллизующихся по типам галита (MgO , CaO , CdO) и вюртцита (BeO , ZnO).

Полученные результаты позволяют заключить, что оксиды металлов со структурой галита являются, возможно, уникальными веществами, для которых

механическая обработка дает возможность регулировать реакционную способность в очень широких пределах, проводя как их пассивацию, так и активацию.

Эффект механопассивации был отмечен и для ряда других оксидов, в частности NiO и FeO, также кристаллизующихся по типу NaCl.

Уменьшение удельной поверхности обработанных порошков за счет агрегации оказывается не настолько большим (по БЭТ от 20-30 до 50-60 %), чтобы объяснить уменьшение скорости химического взаимодействия в десятки и сотни раз.

Поскольку явление механопассивации обнаружено нами впервые, для выяснения его физической природы были поставлены специальные исследования.

Глава 3. ЭФФЕКТ МИКРОСТРУКТУРНОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ ПРИ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ (II)

Удельная поверхность порошков различных оксидов по БЭТ в процессе истирания снижается от 7-8 до 50-60 %. Однако только этим фактором невозможно объяснить уменьшение активности оксидов на 250-1000 % (в частности для MgO в составе магнезиального цемента). Для изучения изменений в поверхностных слоях на разных уровнях структурной иерархии и объяснения явления механопассивации, описанного в главе 2, был выполнен ряд физико-химических исследований.

3.1. Топография кристаллитов

Поликристаллы оксидов были исследованы с помощью различных видов микроскопии: оптической, сканирующей, атомно-силовой.

Петрографические исследования проводили на микроскопе Studar-E с фотонасадкой MNF Zs 10 "Polskie Zaklady Optyczne" при 180-1600-кратном увеличении иммерсионным методом.

Микрофотографии порошков снимали на сканирующем электронном микроскопе SEM LEO-1450 фирмы "Karl Zeiss" (Германия) и на микроскопе электронном просвечивающем CM30/STEM ("Philips", Нидерланды).

АСМ-изображения получили на атомно-силовом микроскопе Solver P47-PRO фирмы NT-MDT (Россия) на воздухе при обычной температуре. Использовали полуконтактный метод сканирования поверхности; площадь сканирования объектов составляла 50×50 мкм. В качестве зонда использовали стандартный кремниевый кантилевер пирамидальной формы.

Наблюдения, выполненные на оптическом микроскопе, показали, что оксиды, кристаллизующиеся в различных системах, по-разному реагируют на механическую обработку изменением формы поликристаллов. От исходных зерен оксидов магния, кальция и кадмия (структурный тип галита), имеющих округлые или сложноизрезанные очертания (рис. 3.1, *а, б*; 3.2, *а, б*; 3.3, *а*), отщепляются мельчайшие частицы поверхностного слоя, слабо связанные с более упорядоченной центральной частью (рис. 3.1, *в-и*; 3.2, *в-и*; 3.3, *б-е*).

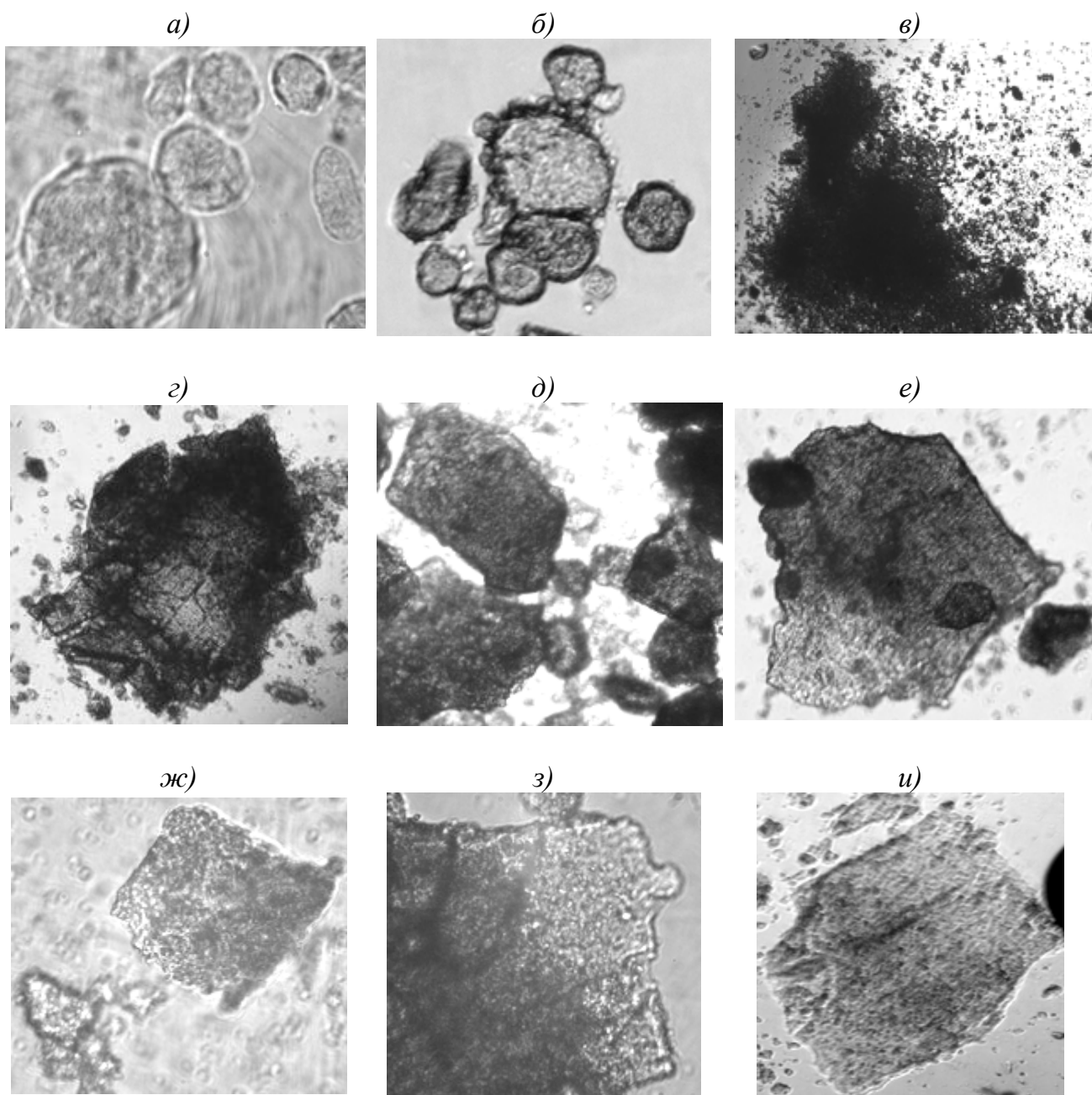


Рис. 3.1. Микрофотографии кристаллитов MgO без обработки (а, б) и после истирания (в-и) в течение, мин: в – 1; г – 2; д – 3,5; е – 5; ж – 7,5; з – 10; и – 15

Таким образом, с поверхности поликристаллических сrostков снимается неровный разрыхленный слой, в котором сосредоточено основное количество дефектов. Это находится в хорошем соответствии с имеющейся в литературе [5,447,448] точкой зрения о том, что поверхностному слою не свойственна упорядоченная структура. Даже кажущаяся гладкой грань имеет сложный микро-рельеф, состоящий из площадок, сбросов, уступов, ориентированных в разных плоскостях [449].

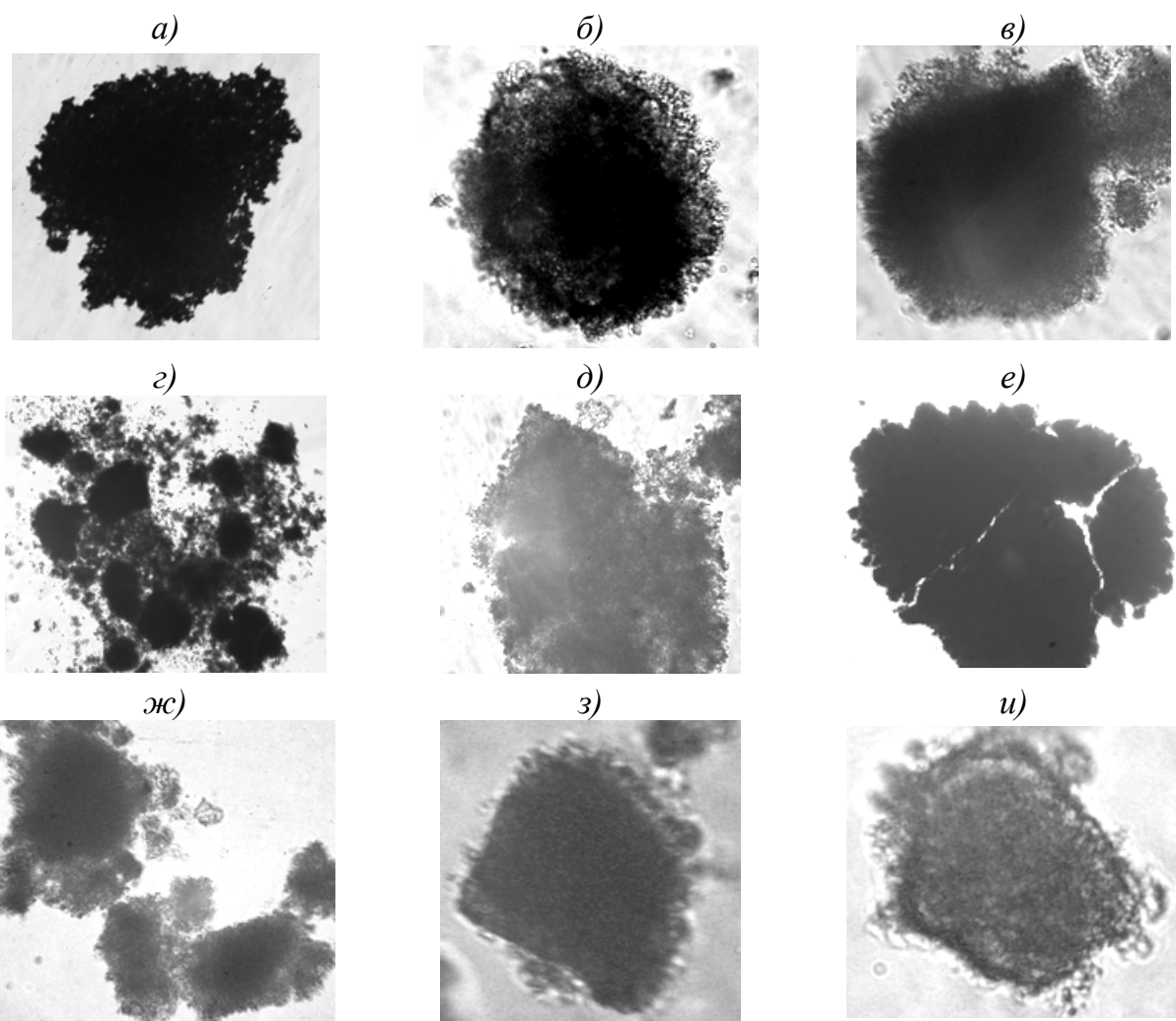


Рис. 3.2. Микрофотографии кристаллитов CaO без обработки (а, б) и после истирания (в-и) в течение, мин: в – 1; г – 2; д – 3; е – 3,5; ж – 5; з – 10; и – 15

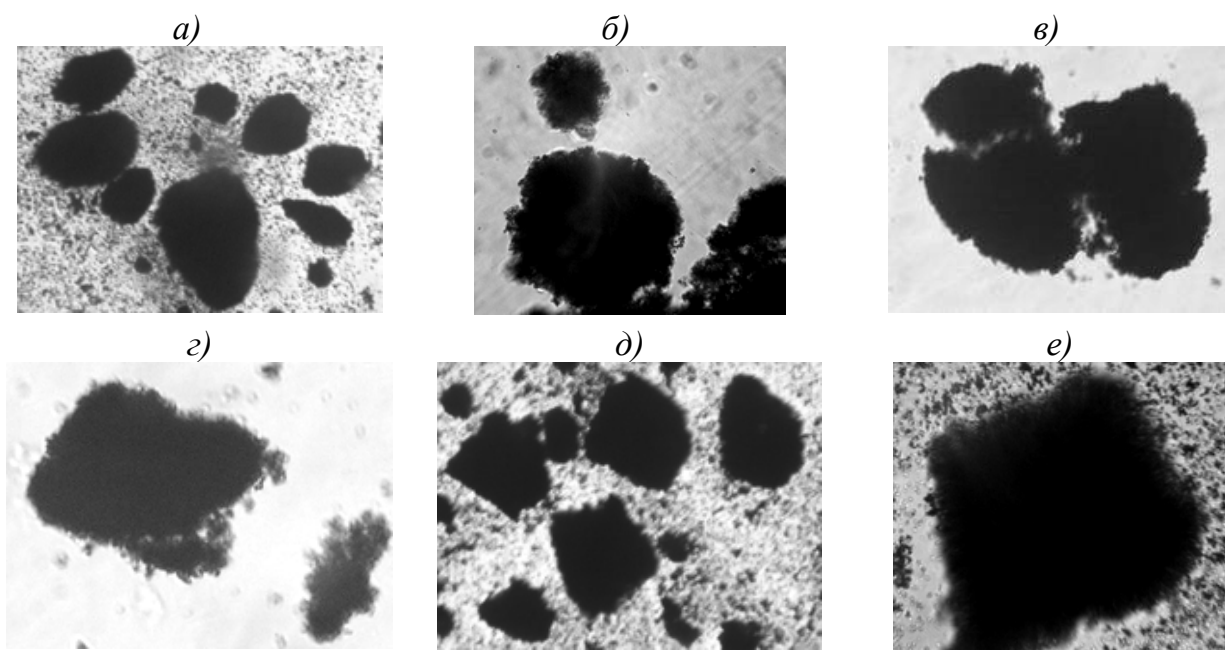


Рис. 3.3. Микрофотографии кристаллитов CdO без обработки (а) и после истирания (б-е) в течение, мин: б – 1; в – 2; г – 5; д – 10; е – 15

В.Е. Панин [450] назвал поверхностный слой в деформируемом твердом теле самостоятельной функциональной подсистемой. Характерными особенностями кристаллической структуры поверхностного слоя являются террасно-ступенчатая субструктура, аномально высокая концентрация структурных вакансий и т.п. Ослабление межатомного взаимодействия понижает сдвиговую устойчивость поверхностного слоя по сравнению с объемом кристалла, поэтому пластическое течение развивается наиболее интенсивно в его поверхностных слоях. Сдвиги развиваются в направлении максимальных касательных напряжений.

Дефектную структуру частиц порошка можно представить идеализированной моделью трехслойной сферы: сильно разупорядоченный поверхностный слой; пластически деформированный приповерхностный слой, в котором также сосредоточены мелкие трещины; слабо искаженное ядро частицы [108,451]. Эту структуру дополняет чисто поверхностный слой, связанный с хемосорбированными газами.

Н.Г. Каказей [448] описывал дефектную структуру мелкодисперсных частиц периклаза как сильно разрыхленную аморфную массу, морфологически связанную с более упорядоченным приповерхностным слоем. Разрыхленность поверхностного слоя обуславливает образование в нем большого количества разорванных связей, значительно повышающих его химическую активность. Автором оценена толщина приповерхностного дефектного слоя мелкодисперсных кристаллических частиц MgO с использованием радиоспектроскопии (ЭПР) - $\sim (1 \pm 0,3)$ мкм [448].

Наши наблюдения показали, что просвечивающее более плотное ядро, окруженное слабосвязанными частицами поверхностного слоя, особенно отчетливо просматривается на микрофотографиях оксида кальция (рис. 3.2, а-в).

В процессе истирания частицы приобретают более правильную геометрическую форму; обнажаются ровные плоскости, т.е. наблюдается частичное устранение шероховатостей рельефа поликристаллических блоков, а значит, определенное упорядочение поверхности (рис. 3.1-3.3).

Однако появление относительно гладких поверхностей невозможно лишь за счет снятия неровных слоев; по-видимому, должны включаться и механизмы скольжения. Известно, что кристаллы кубической сингонии отзывчивы на воздействие скольжением, которое преобладает при истирании. Деформация

структуры типа галита – кубической кристаллической структуры с множеством плоскостей скольжения – облегчается отсутствием направленных связей между ними; эти плоскости ориентируются параллельно поверхности трения.

Поскольку степень ионности связи у хлорида натрия и оксидов магния и кальция примерно одинаковы [288]; глубина перекрывания противоионов для CaO и MgO невелика и составляет 15 пм [289], для этих оксидов характерны системы скольжения, аналогичные галиту. Так, периклаз, по данным [452], имеет плоскости легкого скольжения $\{110\}$, причем температура их активации составляет всего 0 °С. При повышенных температурах скольжение также протекает по плоскостям $\{100\}\langle 110\rangle$ и $\{111\}\langle 110\rangle$. Скольжение по системе параллельных плоскостей дает макроскопический сдвиг.

Несмотря на то, что основные закономерности скольжения установлены в основном для монокристаллов, Сэйлор с сотр. [453] показали, что в ряде поликристаллических твердых тел, в том числе оксиде магния, границы индивидуальных зерен в плотных кристаллитах предпочитают определенные кристаллографические характерные плоскости так, как если бы они не зависели от соседних кристаллов. При этом специфические характерные плоскости внутри поликристалла соответствуют тем же плоскостям, которые влияют на внешний рост и равновесные формы изолированных кристаллов той же фазы.

Циклическое силовое воздействие шаров на контактирующие частицы в момент их периодического "прокатывания" способствует сдвигу поверхностных слоев по плоскостям скольжения. При этом к первичным плоскостям скольжения (110) с повышением температуры при МО добавляются и плоскости (100) и (111).

Образование более сглаженной поверхности приводит к уменьшению удельной поверхности, несмотря на относительную стабильность размеров частиц (п. 2.2). На плоской поверхности расстояния между ионами меньше, а значит, энергия связи частиц больше, чем в разрыхленной (дефектной) кристаллической решетке¹. Это не противоречит принципу Гиббса-Кюри, согласно которому равновесной формой кристалла как наиболее устойчивой надо считать ту, поверхностная энергия которой при данном объеме кристалла будет наименьшей [454]. Следствием этого является замедление твердофазных реакций (глава

¹ Еще в работах акад. А.Ф. Иоффе было показано, что растворение в воде поверхностного слоя каменной соли приводит к существенному увеличению прочности и пластичности.

2), причем с увеличением длительности механической обработки истирающего типа скорость процесса падает.

Различия в скорости и степени протекания твердофазных реакций с участием частиц на различно ориентированных плоскостях описаны в литературе. Лангель [455] установил, что на близкой к совершенной поверхности (001) MgO молекулы воды адсорбируются по механизму физической адсорбции. Энергия связи невелика, и молекулы воды десорбируются с этой поверхности при умеренных температурах, что подтверждено методом ИК-спектроскопии. В то же время на ступенчатой поверхности протекает быстрая диссоциативная хемосорбция молекул воды.

В работах [456, 457] было проанализировано влияние кристаллографической ориентации граней (100), (110), (111) монокристалла MgO на склонность к гидратации и установлено существенное различие в максимальной толщине гидратного слоя на разных гранях.

При взаимной притирке соседних зерен образуются высокоактивные тонкодисперсные частицы, которые вначале (до ~ 5 мин) проявляют повышенную активность, а затем из них образуются весьма плотные агрегаты (рис. 3.4), выступающие в последующих химических реакциях как частицы суммарного объема с пониженной реакционной способностью.

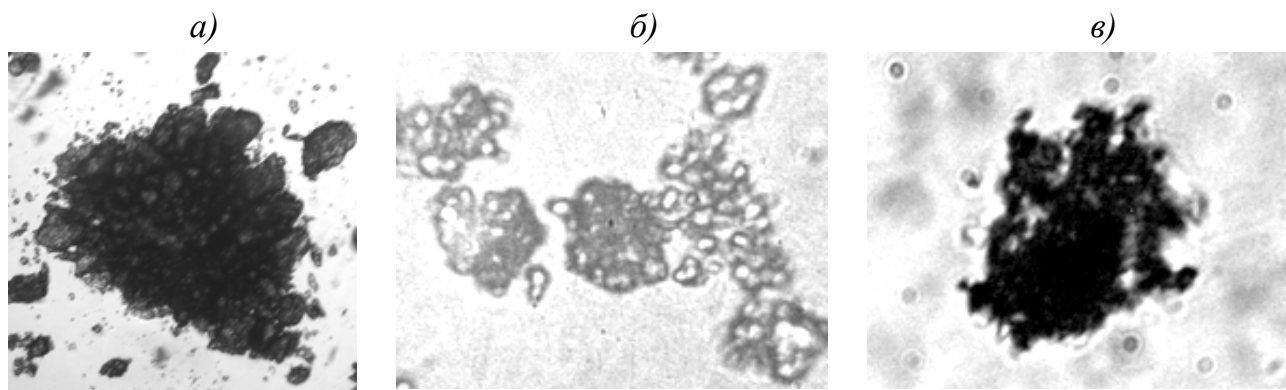


Рис. 3.4. Образование плотных агрегатов MgO (а), CaO (б) и CdO (в)

Обработка истиранием оксида цинка, кристаллизующегося по типу вюртцита – гексагональной модификации ZnS, не приводит к заметному изменению характера поверхности (рис. 3.5).

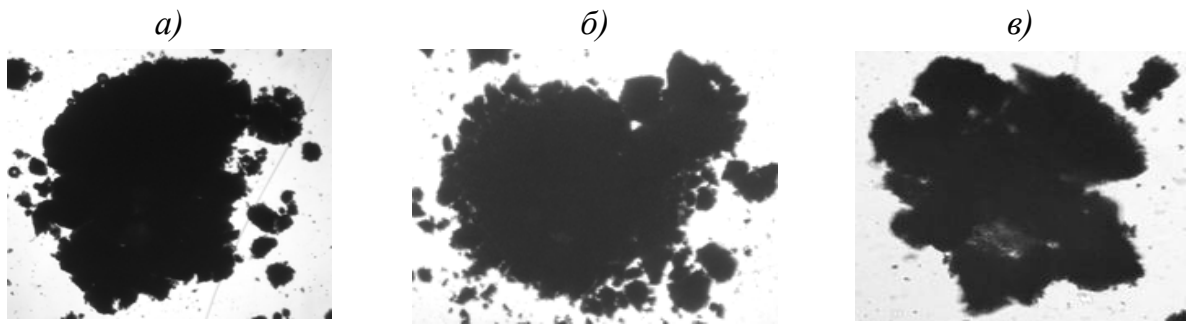


Рис. 3.5. Микрофотографии кристаллитов ZnO без обработки (а) и после истирания (б-с) в течение, мин: б – 5; с – 10

Для гексагональных структур типа вюрцита и корунда даже первичная система скольжения $\{0001\} \langle 11\bar{2}0 \rangle$ или $\{0001\} \langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$ начинает работать при высоких температурах: 1000 и 1200 °С соответственно [246].

Существенно меньшая склонность к изменению состояния поверхностных слоев поликристаллов оксидов, кристаллизующихся в гексагональной системе, – ZnO, BeO – приводит к отсутствию эффекта механопассивации. Таким образом, истирающая обработка с малой энергонапряженностью практически не оказывает влияния на скорость твердофазных процессов с их участием.

Различные механические методы приводят к неодинаковым воздействиям на частицу, поэтому картина дефектной структуры кристаллической частицы видоизменяется в зависимости от способа ее получения [448].

МО с ударной компонентой, например, в шаровой, вибрационной, планетарной мельнице приводит к повышению степени дисперсности, усложнению очертаний поликристаллитов оксидов (рис. 3.6, 3.7) и увеличению дефектности в целом.

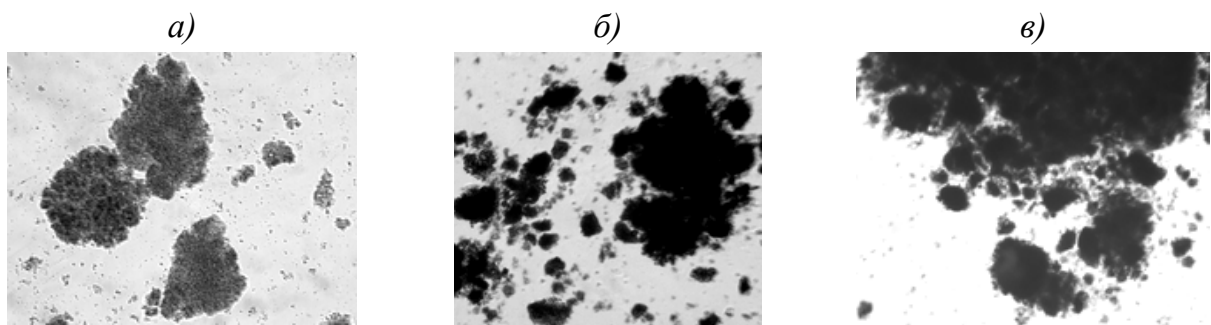


Рис. 3.6. Микрофотографии кристаллитов MgO после виброобработки в течение, мин: а – 5; б, в – 10

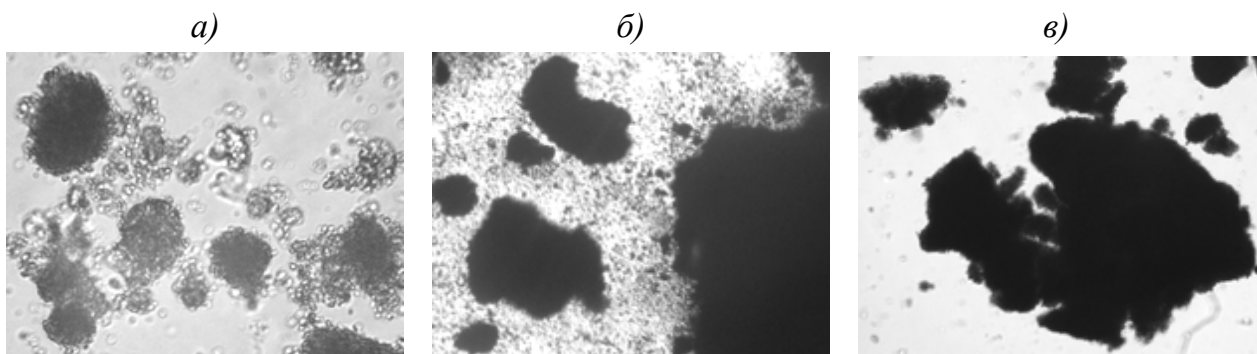


Рис. 3.7. Микрофотографии кристаллитов CaO (а), CdO (б), ZnO (в) после виброобработки (10 мин)

Результатом такого механического воздействия является классическая активация, приводящая к ускорению любых процессов с участием твердых фаз.

Изменение формы кристаллов обработанных оксидов подтверждено также с помощью сканирующей электронной микроскопии (рис. 3.8-3.11).

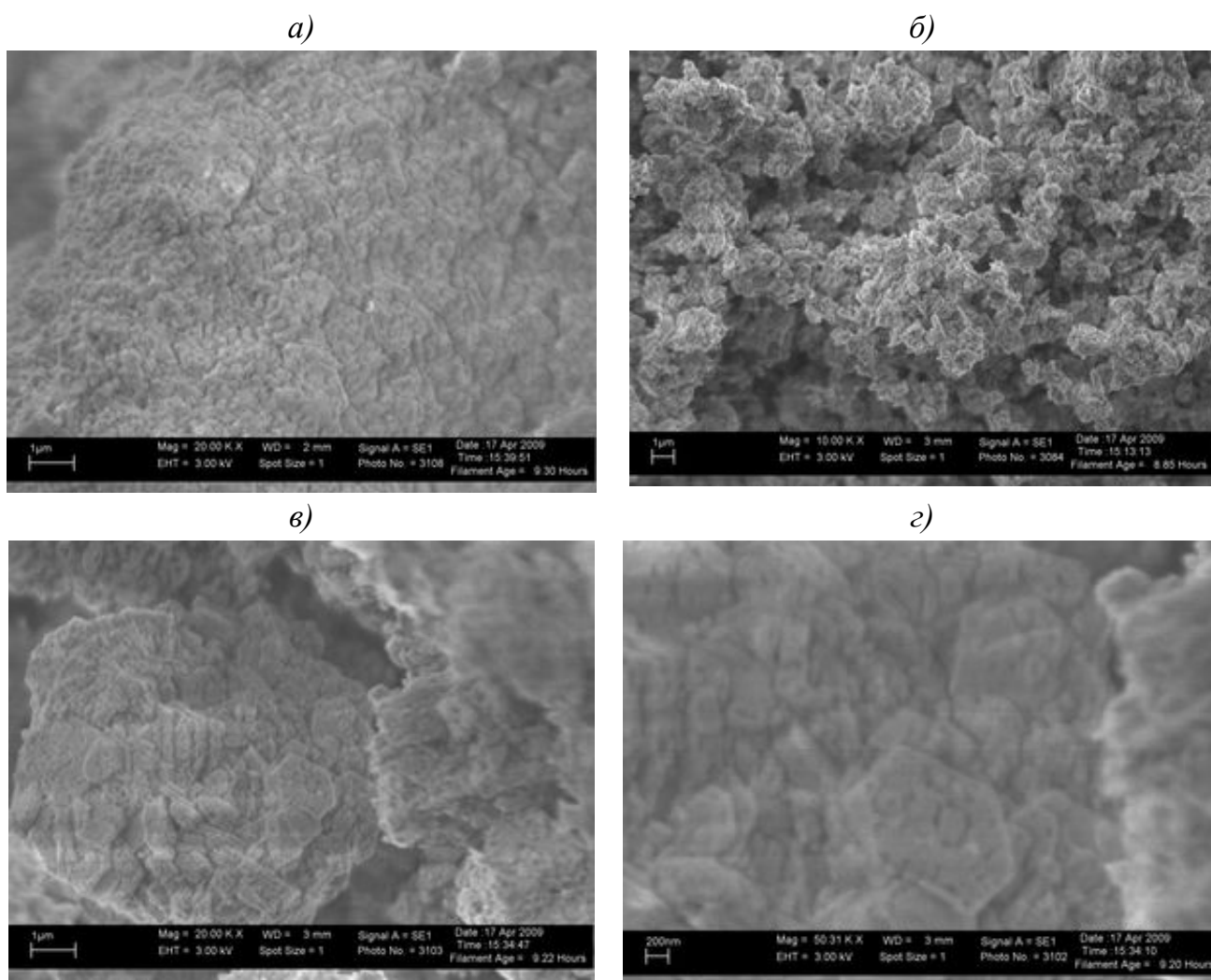


Рис. 3.8. SEM-фотографии поликристаллов MgO без MnO (а), после истирания в течение, мин: б – 10; в, г – 20

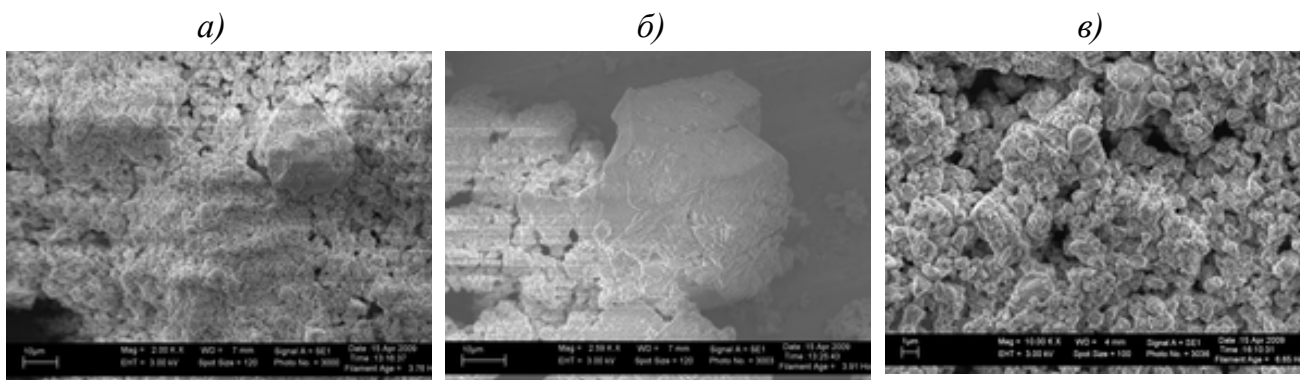


Рис. 3.9. SEM-фотографии поликристаллов CaO без MO (а), после истирания в течение 10 мин (б, в)

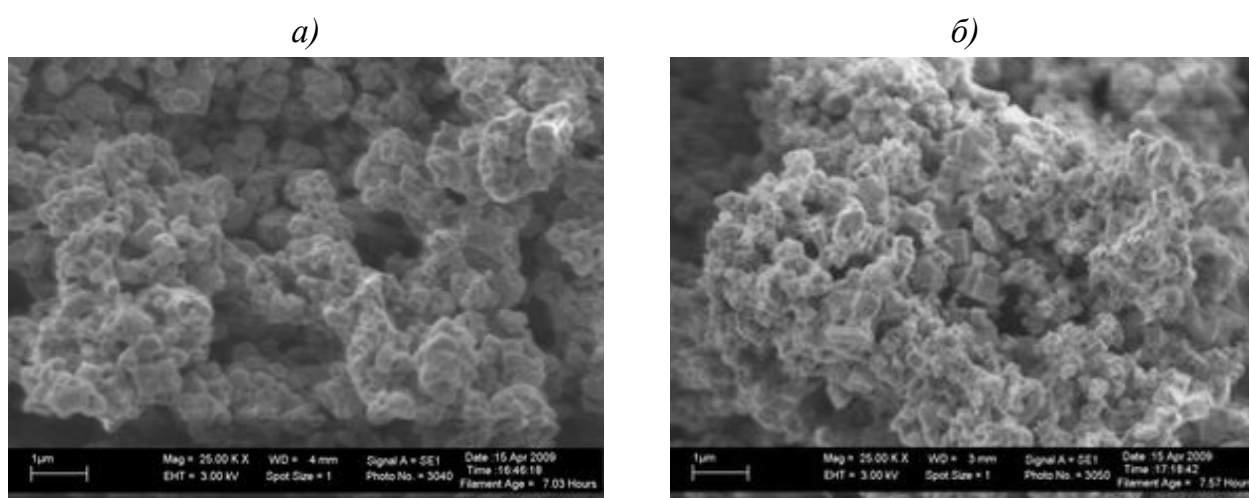


Рис. 3.10. SEM-фотографии поликристаллов CdO без MO (а), после истирания в течение 10 мин (б)

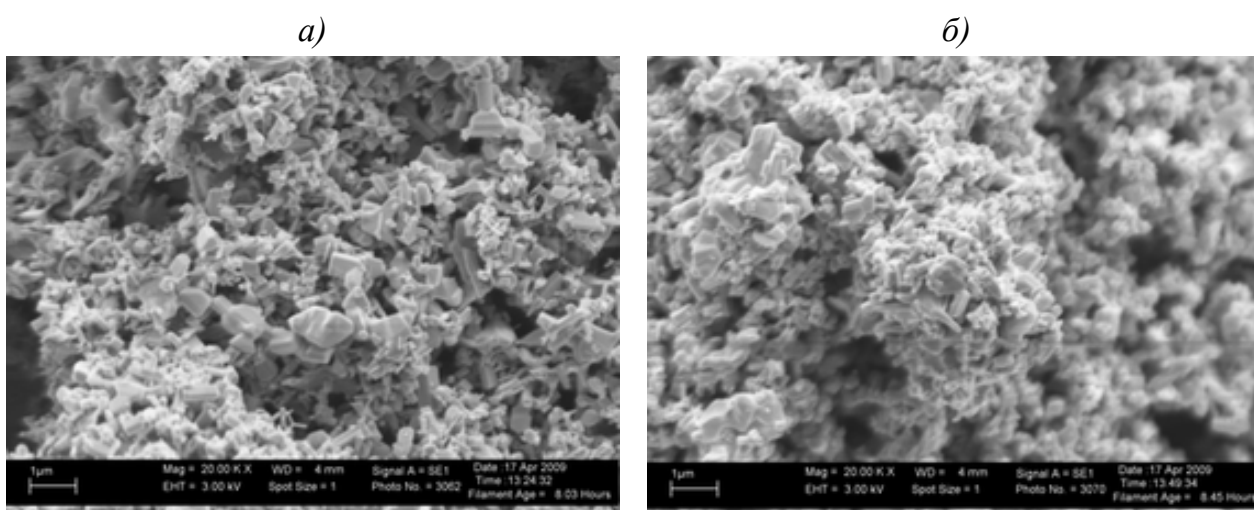


Рис. 3.11. SEM-фотографии поликристаллов ZnO без MO (а), после истирания в течение 10 мин (б)

Изображения, полученные на атомно-силовом микроскопе (рис. 3.12), подтверждают характер изменений топографии поверхности и ее шероховатости после обработки разного типа. Для корректной оценки шероховатости устраняли влияние общей неровности фона изображений путем вычитания плоскости или поверхности (в данном случае – поверхности 3-го порядка). На скорректированных таким способом изображениях (рис. 3.12, справа) отчетливо видно, что минимальную шероховатость имеют поликристаллы MgO после истирания в ШКМ (рис. 3.12, б).

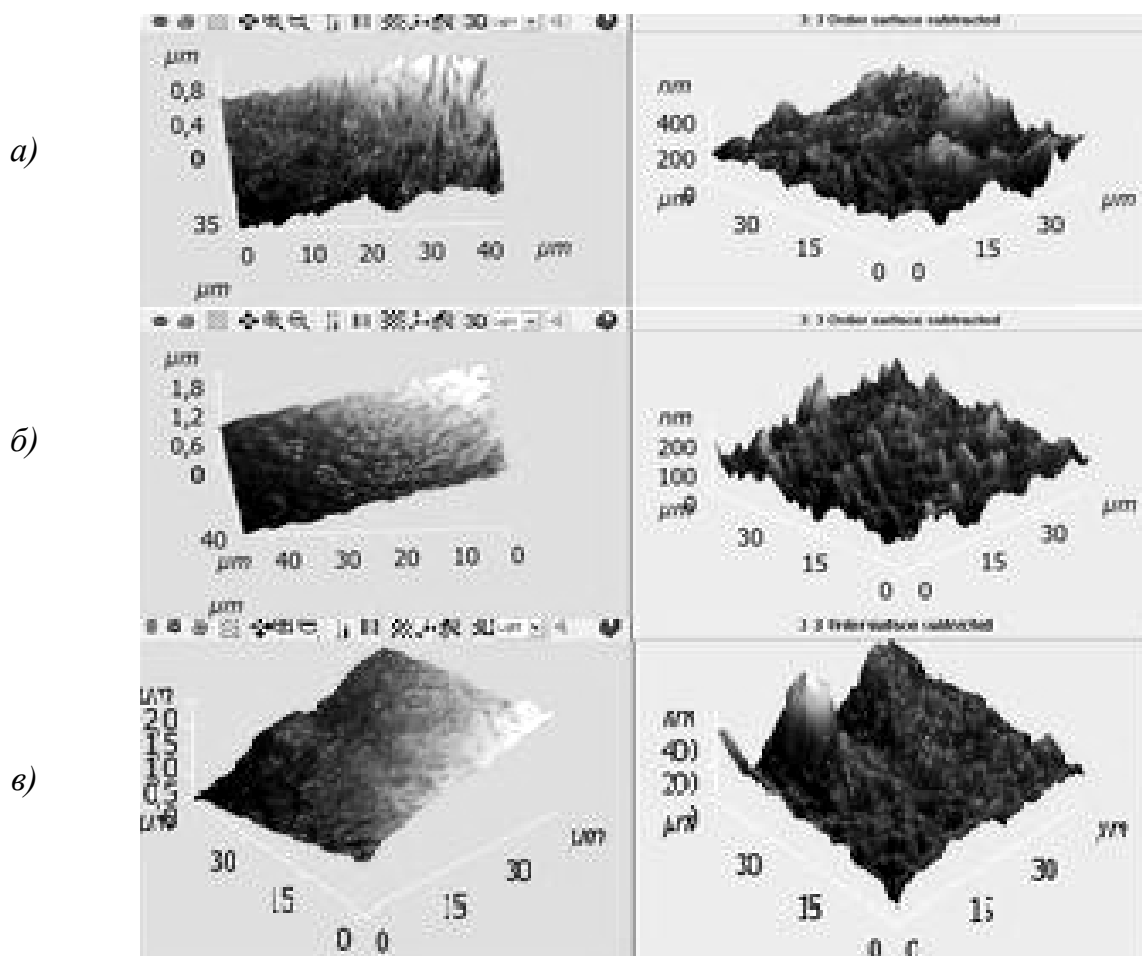


Рис. 3.12. АСМ-изображения поликристаллов MgO (в пределах одного зерна):
a – без обработки; *б* – после обработки в ШКМ; *в* – после обработки в ПМ.
 Длительность механической обработки 10 мин

Координаты по вертикали для исходной поверхности охватываются диапазоном 0-400 нм, тогда как после истирания этот интервал сокращается примерно вдвое – до 0-200 нм. В результате механической обработки, включающей ударную компоненту, появляются явно выраженные неровности поверхности (рис. 3.12, в).

Анализ многочисленных АСМ-изображений показал, что расчетные величины суммарной шероховатости частиц MgO и CaO после истирания уменьшаются. В случае оксида кадмия этот эффект выражен слабее, а для ZnO – отсутствует.

Рис. 3.13 и 3.14 иллюстрируют шероховатость поверхности исходных поликристаллов оксидов на отдельных участках. Профили поверхности оксидов Mg (рис. 3.13) и Ca (рис. 3.14) характеризуются округлыми очертаниями; шероховатость составляет 15 нм на отрезке 8 мкм и 14 нм на отрезке 2,1 мкм соответственно.

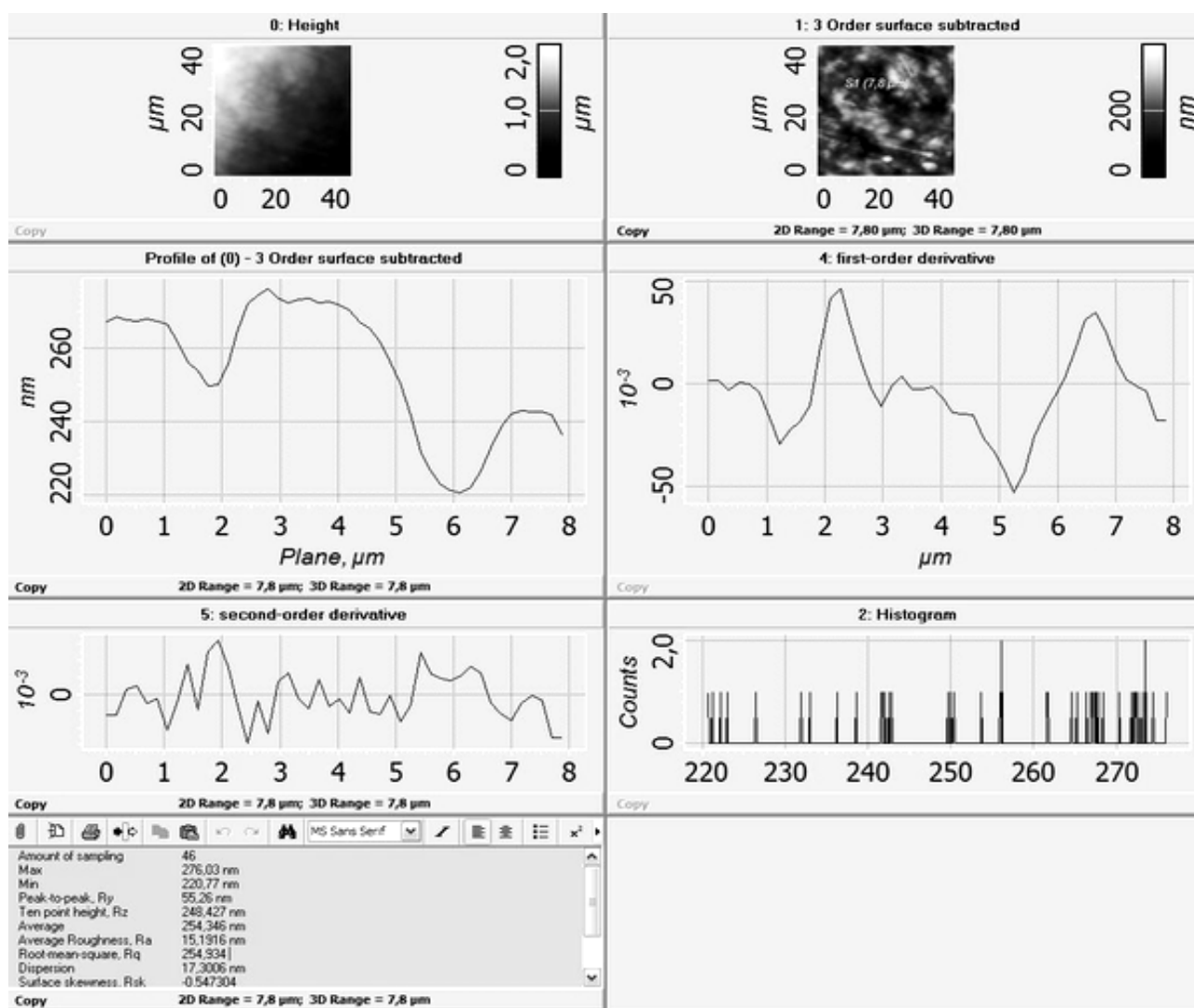


Рис. 3.13. АСМ-изображение исходных поликристаллов MgO

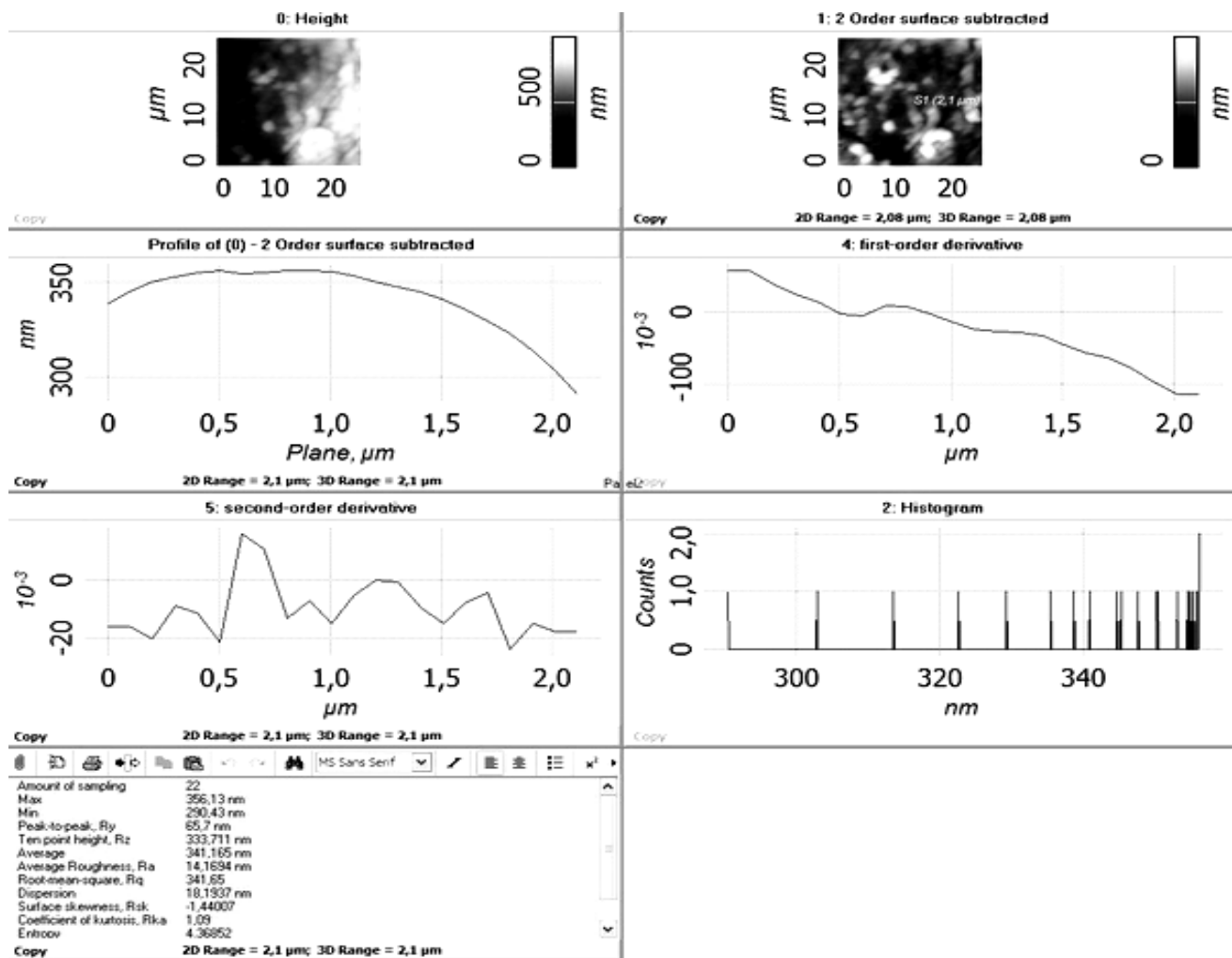


Рис. 3.14. АСМ-изображение исходных поликристаллов СаО

После обработки истиранием оксидов Mg, Ca и Cd рельеф изменяется (рис. 3.15-3.17); он состоит из совокупности линейных отрезков, соответствующих плоским поверхностям. АСМ-изображения свидетельствуют о том, что шероховатость поверхности поликристаллов заметно снижается: у MgO – до ~ 1 нм (1,5 мкм), у СаО – до ~ 3 нм (6,2 мкм), у CdO – до ~ 4 нм (6,3 мкм).

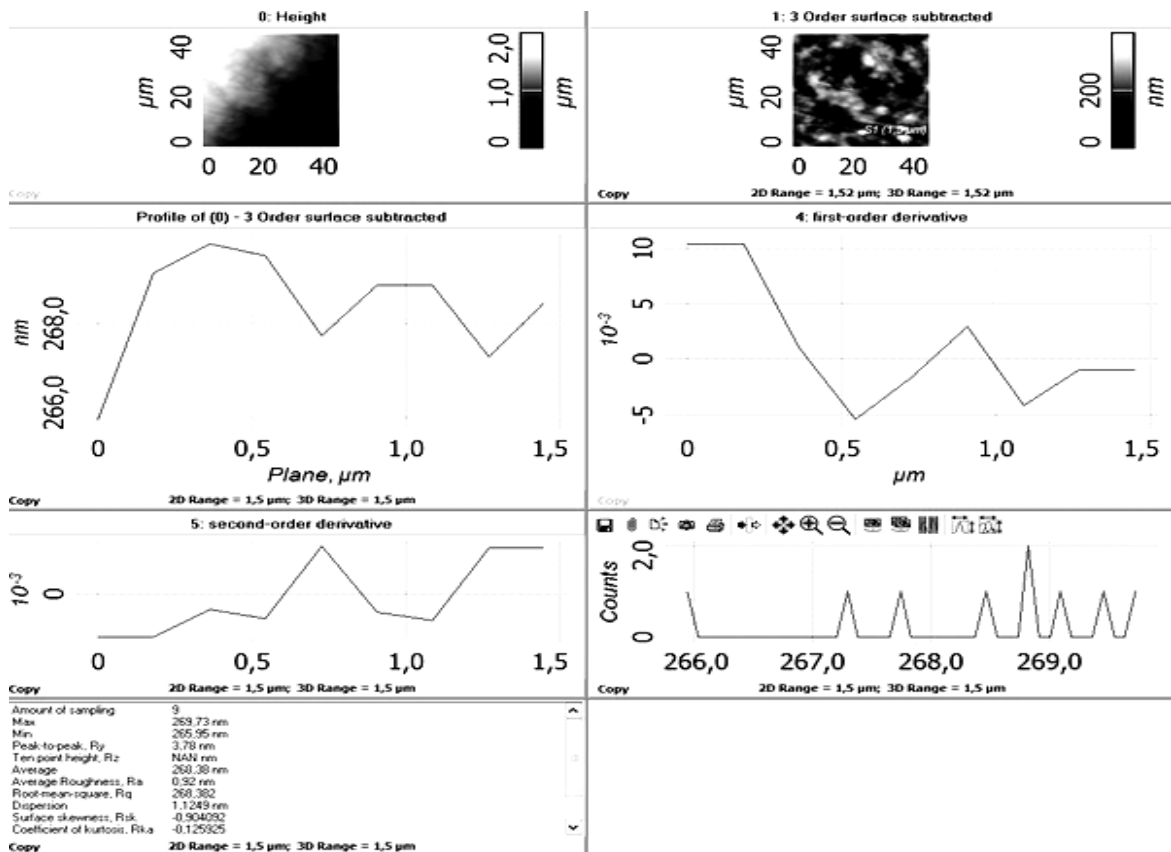


Рис. 3.15. АСМ-изображение поликристаллов MgO после обработки в ШКМ (10 мин)

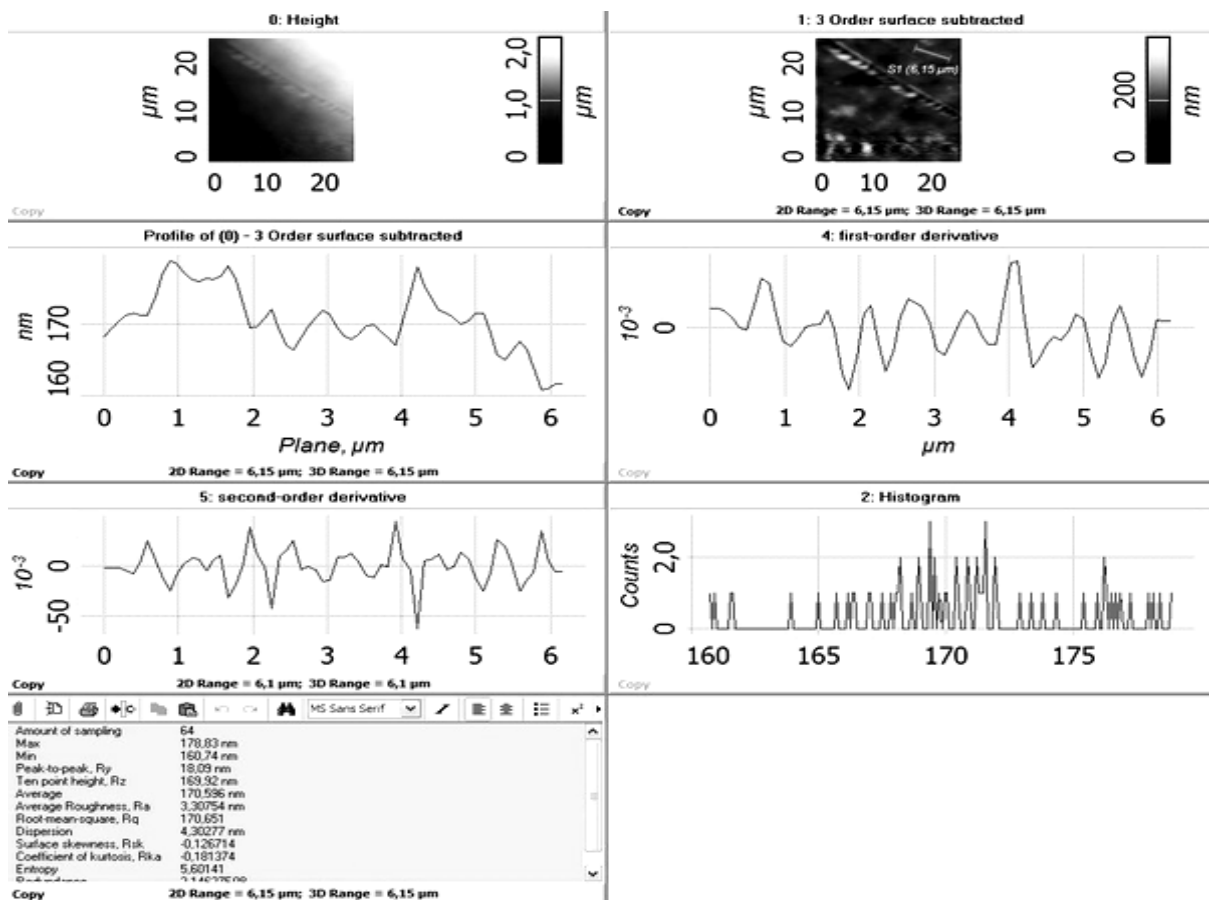


Рис. 3.16. АСМ-изображение поликристаллов CaO после обработки в ШКМ (10 мин)

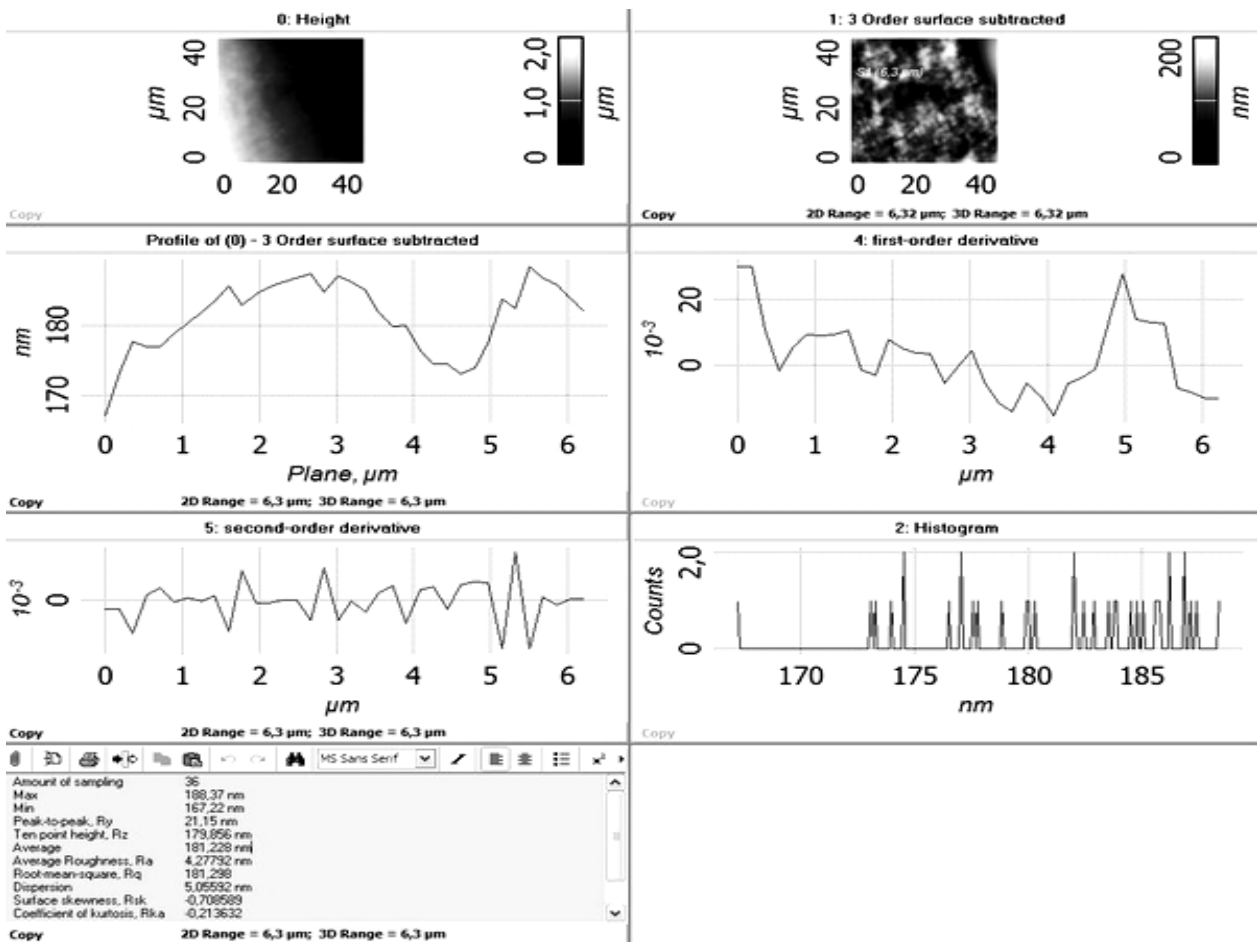


Рис. 3.17. АСМ-изображение поликристаллов CdO после обработки в ШКМ (10 мин)

Образование плоских участков с низкой шероховатостью действительно должно было повлечь за собой снижение РС оксидов в специфических процессах, что было описано в главе 2.

При релаксации накопленных во время МО дефектов восстанавливаются исходные или промежуточные метастабильные состояния вещества. Например, инициированные механическими воздействиями структурные нарушения в MgO могут быть устранены нагреванием [319], тогда как достигнутое изменение микрорельефа поверхности сохраняется и после температурной обработки, и не подвергается релаксации при длительном хранении (несколько месяцев) в герметичных условиях обработанных образцов (во избежание хемосорбции H₂O и CO₂).

Наряду со сглаживанием рельефа поверхности, на наш взгляд, возможно залечивание части дефектов под действием совокупности механического воздействия и повышенной температуры.

3.2. Механизм микроструктурного упорядочения

Последующие исследования показали, что упорядочение проявляется не только в изменении морфологии кристаллов и топографии их поверхности, но и на микроуровне. Скольжение связано с другими явлениями, обеспечивающими макроскопическое формоизменение кристаллов.

Классические представления о пластической деформации основаны на том, что в процессе ее развития происходит накопление дислокационных дефектов, причем первичные дислокации в нагруженном кристалле зарождаются на его поверхности [246,458]. Последующие работы [252,459,460 и др.] подтвердили это наблюдение.

По подвижности дислокаций материалы отличаются. Значительную роль играют величина энергии связи и ее характер. В ковалентных кристаллах потенциальный барьер Пайерлса для движения дислокаций по порядку величины приближается к энергии межатомных связей и может быть преодолен только за счёт тепловой активации (термической флуктуации). Поэтому подвижность дислокаций становится заметной лишь при достаточно больших температурах, а при умеренных – ковалентные кристаллы непластичны. Чем слабее выражена ковалентная составляющая, чем меньше локализованы электроны незаполненных оболочек, тем легче совершаются атомные перестройки, тем выше пластичность кристаллов. В металлических и ионных кристаллах барьер для перемещения дислокаций в $\sim 10^3$ - 10^4 раз меньше энергии связи; он исчезает при напряжениях 10^3 - $10^4 G$ (где G – модуль сдвига) [250]; в этих условиях движение дислокаций не нуждается в тепловой активации, и их подвижность слабо зависит от температуры. Поэтому сопротивление движению дислокаций пренебрежимо мало, чем обусловлена высокая пластичность ионных и металлических кристаллов.

Для оксида магния энергия напряжения дислокации и напряжение Пайерлса-Набарро сопоставимы с аналогичными величинами для LiF: $2.4 \cdot 10^{-19}$ и $9 \cdot 10^{-19}$ Дж; 8000 и 3100 МПа соответственно [461].

В последние 20 лет школой академика В.Е. Панина развивается новое научное направление – физическая мезомеханика деформируемого твердого тела, в основе которого лежит концепция о том, что тело есть многоуровневая система, в которой пластическое течение самосогласованно развивается как последовательная эволюция потери сдвиговой устойчивости на различных масштаб-

ных уровнях: микро-, мезо- и макро- [450,462]. Последовательность иерархической соподчиненности зависит от кристаллографической ориентации оси деформации монокристалла, а особенности реализации деформации внутри доменов определяются как кристаллографическими, так и физическими свойствами деформируемого объекта [463].

Макроскопическая однородная пластическая деформация скольжения для кристалла как целого складывается из кристаллографических сдвигов в элементарных областях скольжения. Границей элементарного скольжения – минимального уровня иерархической организации пластической деформации – является дислокация. В условиях внешнего механического воздействия на кристалл именно на этом уровне происходит изменение конфигурационной и кинетической составляющих внутренней энергии деформируемого кристалла, связанной с его дефектной подсистемой, осуществляется диссипация энергии [464,465].

Эволюция деформационной дефектной среды определяется, главным образом, образованием, движением и аннигиляцией дефектов кристаллической решетки: дислокаций и точечных дефектов.

П.Ю. Бутягин [399] назвал скольжение легким консервативным смещением дислокации в плоскости скольжения, начинающимся при напряжениях, превышающих предел текучести. В настоящее время само понятие пластичности кристалла подразумевает в основном трансляционное перемещение дислокаций по наиболее плотноупакованным плоскостям, в результате чего происходит пластическое изменение формы кристаллического тела [466].

Кристаллы кубической сингонии наиболее пластичны. В веществах с гексагональной плотноупакованной решёткой деформационное двойникование связано с ограниченностью набора действующих систем скольжения. Во многих кристаллах гексагональной сингонии при низких температурах векторы Бюргерса дислокаций лежат в плоскости базиса. Такие дислокации не в состоянии осуществить сдвиг материала в направлении, перпендикулярном плоскости базиса. Видимо, по этой причине истирание оксида цинка, кристаллизующегося по типу вюртцита, не приводило к заметному изменению формы кристаллов (п. 3.1).

В нагруженном кристалле одновременно идут процессы активной и аккомодационной пластической деформации. До тех пор, пока дислокационная структура может легко перестраиваться, уровень внутренних напряжений, соз-

даваемых в ней, существенно не увеличивается и пластическая деформация может продолжаться без нарушения сплошности материала [467].

В условиях сдвигообразования по нескольким плоскостям скольжения формируются диссипативные дислокационные структуры с критической плотностью дислокаций 10^{12} - 10^{14} см⁻², при этом их образование связано с термодинамической неустойчивостью системы в точке бифуркации, когда, например, хаотичная структура переходит на новый более дифференцированный и более высокий уровень упорядоченности или организации (рис. 3.18) [468].

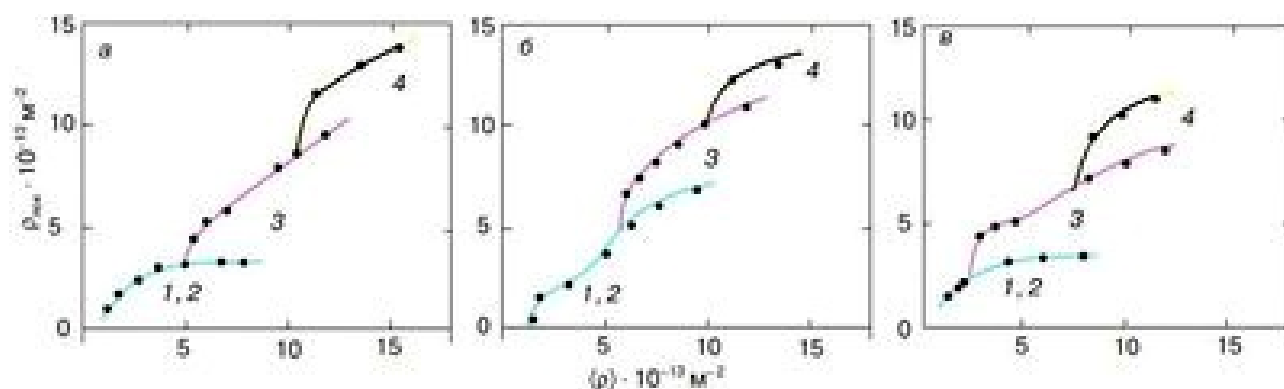


Рис. 3.18. Зависимости локальной плотности дислокаций $\rho_{\text{лок}}$ от средней $\langle\rho\rangle$ по материалу в сплавах на основе меди: Cu+5% Al (а), Cu+0,5% Al (б), Cu+0,4% Mn (в). Цифрами обозначены субструктуры: 1 – хаос дислокаций; 2 – дислокационные скопления; 3 – ячейки без разориентировки; 4 – ячейки с разориентировками [468]

Каждая вновь образующаяся при деформации субструктура обладает большей плотностью дислокаций. После точки бифуркации "старая" (предыдущая) субструктура продолжает эволюционировать, однако ее объемная доля убывает, и она вскоре исчезает. При упорядоченном расположении линейных дефектов их дальнедействующее поле гасится упругими полями дислокаций. Это приводит к понижению общей энергии дислокационной подсистемы. Формирование упорядоченных образований приводит к тому, что при тех же деформациях или плотностях дислокаций энергия вновь образующихся структур оказывается ниже энергии предыдущих, т.е. структуры эволюционируют к квазиравновесным состояниям, причем дефектная подсистема кристалла стремится к относительному минимуму запасенной энергии. Этот принцип выполняется для низкоэнергетической последовательности превращений дислокационных структур [468]. Вместе с тем развитие субструктур с высокой кривизной кристаллической решетки (например, образование деформационных двойников),

как правило, сопровождается ростом энергии. Самоорганизация дислокационных структур рассмотрена также в работах [469 и др.].

Д. Кульман-Вильсдорф (D. Kuhlmann-Wilsdorf) [470] называет такие структуры низкоэнергетическими дислокационными структурами (LEDS—low energy dislocation structures), для которых характерно наличие объемов, практически свободных от дислокаций, с граничными областями, в которых плотность дислокаций очень высока.

Группировка дислокаций в плотные стенки разбивает зерна поликристалла на субзерна, каждое из которых представляет собой малодефектный кристаллит, напоминающий монокристалл. Отдельные субзерна разориентированы на малые углы. Следствием является фрагментация вещества, т.е. образование разориентированных объемов, разделенных границами дислокационного типа. В работе [471] отмечено, что простой сдвиг под давлением наиболее эффективен в плане фрагментации. Границы субзерен представляют собой плоские скопления дислокаций преимущественно одного знака [472]. Полигонизация краевых дислокаций наблюдается во многих ионных кристаллах [473].

На фоне возросшей плотности дислокаций наблюдаются четкие субграницы. Данные процессы детально изучали Н.А. Конева, Э.В. Козлов и др. [474-478].

По мере увеличения степени пластической деформации и роста плотности дислокаций субструктуры закономерным образом последовательно сменяют друг друга. Дислокационный ансамбль характеризуется высоким упругим полем, которое не уступает внешнему воздействию, т.е. дислокационную подсистему кристалла можно рассматривать как самоорганизующуюся, благодаря внутренним взаимодействиям и превращениям. Перераспределение дислокаций при деформации постоянно стремится привести эту подсистему к некоторому локальному минимуму внутренней энергии [477].

С кинетических позиций образование динамически полигонизированных структур есть синергетический процесс самоорганизации геометрически необходимых дислокаций [479]. Г.А. Малыгин проанализировал энергетический аспект различных способов нахождения дислокаций в структуре твердого тела [479]. Распределение дислокаций в виде одиночной стенки соответствует минимуму энергии дислокационного ансамбля. Если дислокации распределены

хаотически, энергия дислокационного ансамбля, равная сумме собственных энергий дислокаций и энергии их взаимодействия, описывается выражением:

$$E_s = A\rho \ln \frac{1}{r_0 \rho^{1/2}}, \quad A = \frac{\mu b^2}{2\pi(1-\nu)}. \quad (3.1)$$

Здесь $\rho = 1/bR$ - плотность геометрически необходимых дислокаций; b - вектор Бюргерса; r_0 - эффективный радиус ядра дислокации; μ - модуль сдвига; ν - коэффициент Пуассона.

При распределении дислокаций в виде системы $n=2L/\Lambda$ (L - полуширина кристалла; Λ - среднее расстояние между дислокационными стенками) вертикальных стенок или в виде одиночной стенки наклона энергии будут соответственно равны:

$$E_n = A\rho \ln \frac{h_n}{r_0}, \quad E_1 = A\rho \ln \frac{h_1}{r_0}, \quad (3.2)$$

где h_n и h_1 - расстояния между дислокациями в стенках и в одиночной стенке.

В результате с учетом равенств $\rho = (h_n \Lambda)^{-1} = (2h_1 L)^{-1}$ разница энергий трех состояний ансамбля составит:

$$E_s - E_n = \frac{1}{2} A\rho \ln \frac{\Lambda}{h_n} > 0, \quad E_n - E_1 = \frac{1}{2} A\rho \ln \frac{2L}{\Lambda} > 0. \quad (3.3)$$

Отсюда следует, что энергии рассматриваемых ансамблей уменьшаются в ряду: $E_s > E_n > E_1$, т.е. распределение дислокаций в виде одиночной стенки соответствует минимуму энергии. Это является результатом уменьшения взаимодействия дислокаций вследствие сокращения радиусов их взаимодействия в последовательности $\rho^{-1/2} > h_n > h_1$. Разориентации соответствующих фрагментов кристалла увеличиваются в обратной последовательности: $\omega_s < \omega_n < \omega_1$. Здесь $\omega_s = b\rho^{1/2}$; $\omega_n = b/h_n$; $\omega_1 = b/h_1$.

В высокопластичных материалах разориентировки между фрагментами могут достигать нескольких десятков градусов, при этом сами фрагменты очищаются от дислокаций и становятся высокосоввершенными монокристаллическими областями. В деформированном зерне самопроизвольно происходит снятие искажений структуры (отдых, или возврат).

Освобождение объема ячеек и субзерен от закрепленных дислокаций обеспечивает возможность для дополнительного скольжения по плоскостям

решетки [480]. При неизменной скорости нагружения субзерна ориентированы таким образом, что накопления дислокаций в их объеме не происходит.

Указанные закономерности применимы не только к монокристаллам, но и к поликристаллическим материалам.

Известно, что границы зерен представляют собой специфические области дефектной структуры с характерной толщиной 0,1-0,6 мкм и с повышенной в несколько раз плотностью дислокаций. Они являются генераторами и стоками дефектов, а также объектами, реализующими аккомодационные механизмы. В поликристаллах при деформации накапливается большее количество дислокаций, чем в монокристалле, так как длина их свободного пробега ограничена размерами зерен.

С синергетической точки зрения приповерхностный слой как подсистема общей термодинамически открытой системы имеет больше возможностей обмениваться энергией и веществом с окружающей средой и, следовательно, более эффективно диссипировать энергию. Именно эта подсистема ответственна за обмен энергией и веществом с окружающей средой и определяет внешние свойства системы в данной среде. Результатом является возможность эффективного управления свойствами системы в целом посредством изменения свойств приповерхностных слоев [450].

Поверхностный слой имеет наименьшую сдвиговую устойчивость в нагруженном кристалле. Поэтому его пластическое течение начинается ранее и развивается более интенсивно по сравнению с объемом материала. Первичные сдвиги распространяются в направлении максимальных касательных напряжений, генерируя дефекты в объеме материала [481].

В поликристаллах действие механизмов пластической деформации осложнено взаимодействием между зёрнами, поэтому развитие деформации не имеет чётко выраженной стадийности. На начальном этапе деформации работает эстафетный механизм передачи скольжения от одного зерна к другому. При повышенных температурах емкость границ зерен в качестве стоков дислокаций увеличивается, особенно если на границах или вблизи них происходит аннигиляция дефектов [482]. Аннигиляция интенсивно протекает в ультратонкозернистых материалах из-за возрастающего соотношения между поверхностью зерен и их объемом и сильного уменьшения диффузионных расстояний в границах агрегатов.

При некотором критическом размере зерен взаимодействие границы с дислокациями становится столь значительным, что дислокации вытягиваются из тела зерна полями напряжений от границы зерна, особенно полями напряжений от ступеней на границе и тройных стыков. Затем дислокации перемещаются на границу зерна. Для чистых металлов этот критический размер близок к 100 нм. Образование бездислокационных зерен упрочняет субмикрополикристалл и вносит изменения в механизмы его деформации [478]. Бездислокационные зерна растут за счет миграции границы зерна. В работе [483] описано образование дислокаций, их размножение и последующее освобождение нанозерен порошка железа от них в процессе холодной механической обработки.

Эволюция дефектной структуры поверхностного слоя при сухом трении представлена [484] следующим образом. Вначале под действием механической нагрузки, обусловленной контактом с перемещающимся контртелом трения, в поверхностном слое интенсивно генерируются дислокации. Плоские скопления дислокаций, заторможенные границами зерен и другими внутренними препятствиями, служат зародышами микротрещин, рост которых происходит за счет поглощения дислокаций. Развитие системы микротрещин приводит к быстрому слиянию микротрещин и к лавинообразному отслоению (отламыванию) микрочастиц поверхностного слоя. Микрочастицы разрушения, отслаиваясь от материала, "уносят" с собой трещины и обнажают новый поверхностный слой.

Это хорошо согласуется с экспериментальными данными, описанными в главе 2. Так, в начальный период рост скорости растворения MgO (п. 2.3) обусловлен увеличением удельной поверхности при отщеплении мельчайших частиц с поверхности зерен. В дальнейшем скорость растворения и растворимость согласуются с уменьшением микродеформаций.

В процессе пластической деформации при сжатии происходит усиление связей между зернами, микротрещины смыкаются. При определенных условиях микротрещины могут залечиваться, превращаясь в другие дефекты – дислокации или вакансии [485-487]. Движущей силой процесса в этом случае могут являться сжимающие напряжения, приводящие к эмиссии дислокаций, или поверхностная энергия, стимулирующая вакансионное растворение трещины при повышенных температурах. Данные вопросы исследованы в первую очередь для материалов, деформирующихся преимущественно скольжением, в том числе щелочных галогенидов [485-489 и др.]. Показано [485], что площадь зале-

ченной области может быть увеличена повторением процедуры воздействия по мере закрытия трещины. Залечивание трещин в щелочно-галоидных кристаллах обусловлено обратимым движением дислокаций в полость трещины [486,487], причем залеченные участки трещины имеют повышенную прочность в сравнении с исходным кристаллом.

Д.Н. Гаркунов назвал трение самоорганизующимся процессом, при котором с определенной последовательностью и весьма "разумно" протекают явления, направленные на разрушение поверхности или же, наоборот, на создание целой серии систем, снижающих износ и трение. Б.И. Костецкий отметил, что при трении все процессы являются результатом двух фундаментальных явлений: активации за счет увеличения свободной энергии вещества и пассивации [161].

Нами было изучено изменение распределения дислокаций в процессе МО истирающего типа.

На рис. 3.19 представлены изображения кристаллитов оксида магния, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии. В исходных зернах распределение и ориентация протяженных дефектов произвольны; кристаллы неравноплотны.

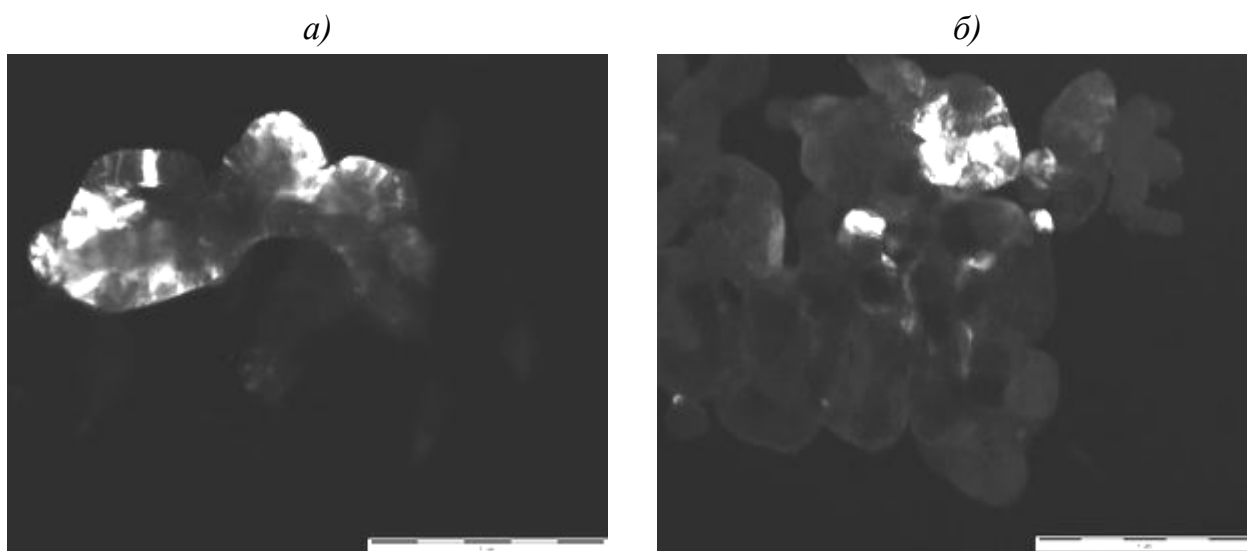


Рис. 3.19. ПЭМ-изображения исходных кристаллитов MgO

Под действием сдвиговых нагрузок происходит пластическая деформация приповерхностных слоев; концентрация дефектов возрастает; накопленные дислокации выстраиваются в стенки (рис. 3.20). Перемещающиеся внутри кри-

сталла дислокации на своем пути способствуют также аннигиляции точечных дефектов.

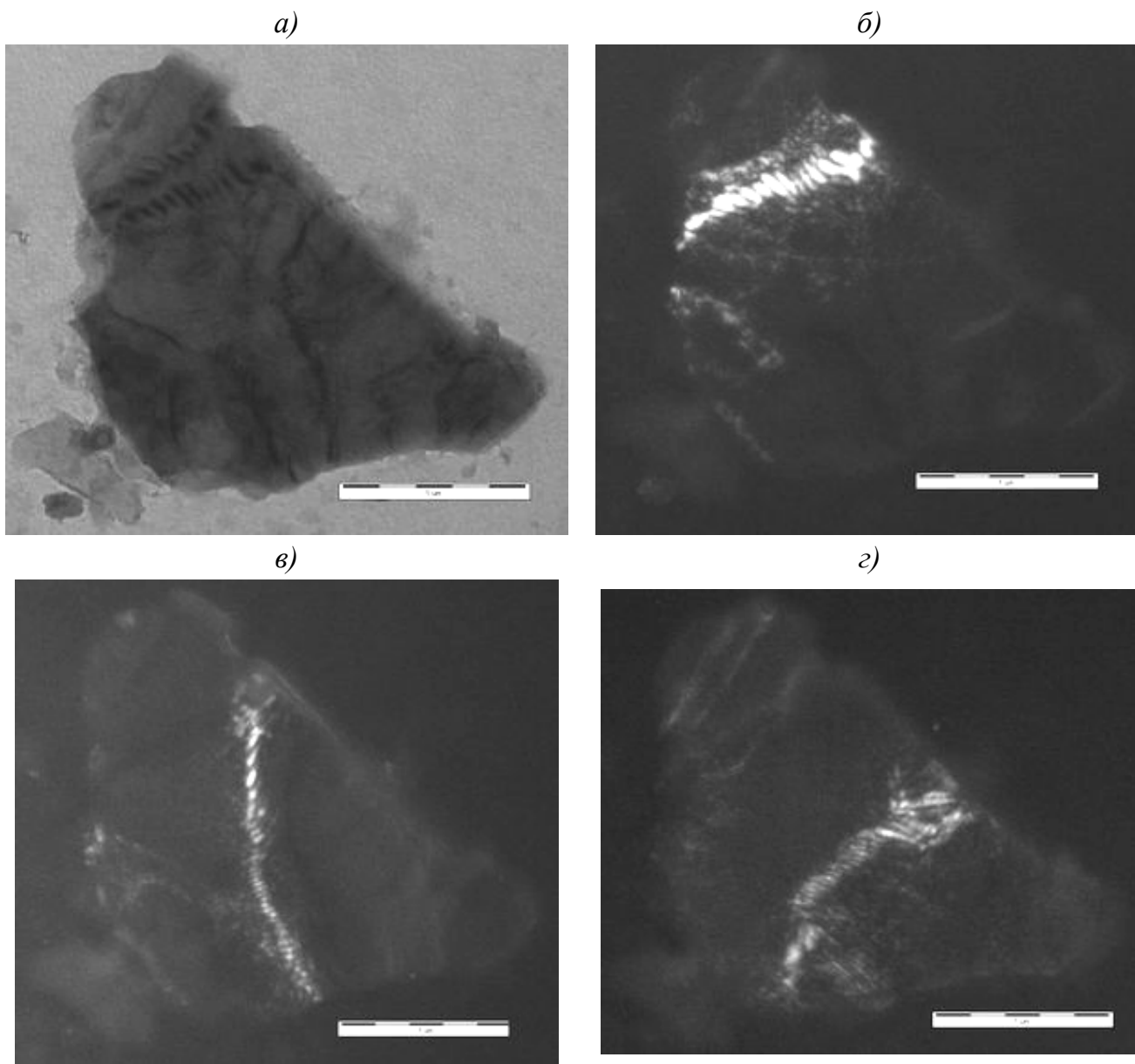


Рис. 3.20. ПЭМ-изображения кристаллитов MgO после истирания в течение 5 мин

В дальнейшем концентрация дислокаций уменьшается за счет их взаимодействия и аннигиляции; происходит полигонизация – формирование субзерен, разделенных малоугловыми границами (рис. 3.21). Наблюдаемая динамическая полигонизация в виде периодической системы стенок наклона характерна для низких и умеренных температур.

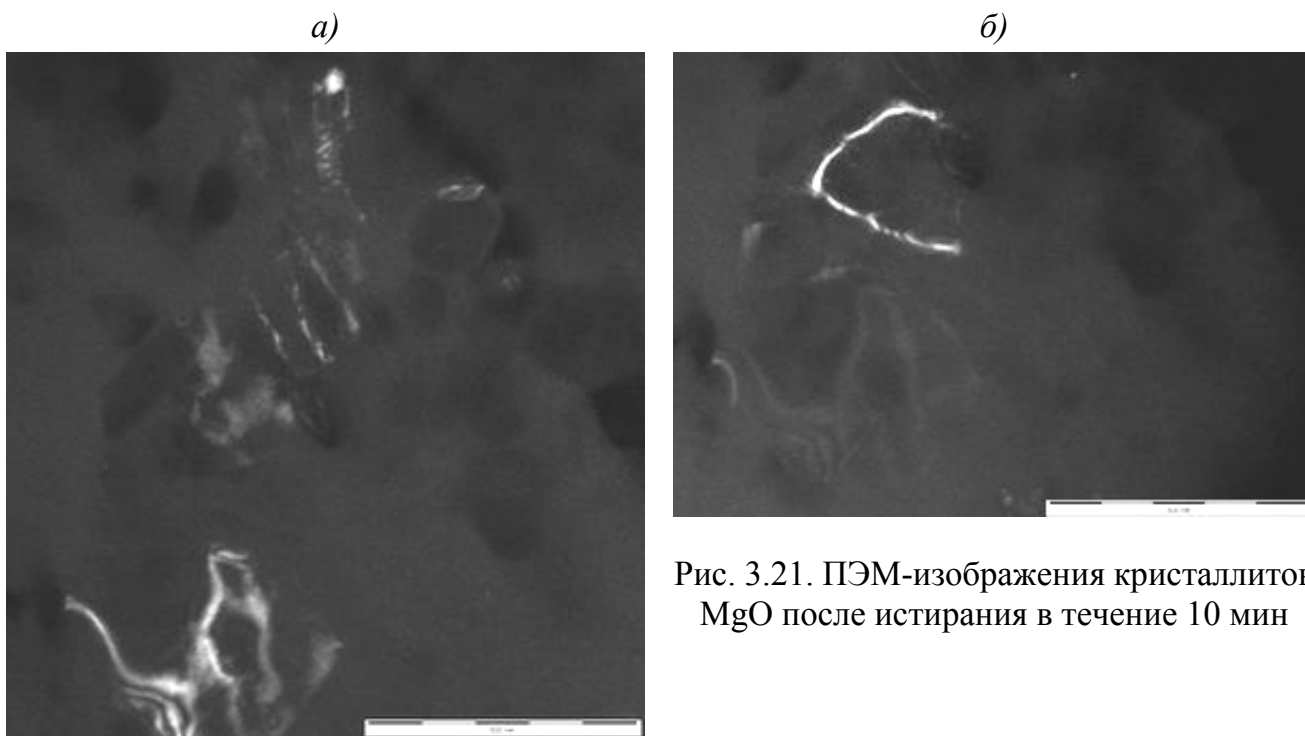


Рис. 3.21. ПЭМ-изображения кристаллитов MgO после истирания в течение 10 мин

Как следует из расчетов, выполненных Г.А. Малыгиным [479] (см. выше), образование систем(ы) дислокационных стенок является энергетически более выгодным по сравнению с хаотическим расположением дислокаций. Ячеисто-фрагментированные структуры, с позиций работ Д. Кульман-Вильсдорф [470], есть естественное продолжение развития ячеистых структур, в которых объем ячеек очищается от дислокаций, а границы становятся узкими и являются либо дислокационными конфигурациями, либо границами зерен деформационного происхождения.

В результате стока дислокаций на границы каждое субзерно практически свободно от протяженных дефектов. Границы полигонов мигрируют в сторону большей объемной плотности дислокаций, присоединяя новые дефекты. Данная стадия аналогична рекристаллизации.

Более длительная механическая обработка способствует определенному дислокационному упорядочению (рис. 3.22).

Дальнейшая последеформационная выдержка или повышение температуры может привести к рекристаллизации, то есть увеличению угла разориентировки между субзёрнами и их превращению в зёрна. Наиболее искажённые и, следовательно, наименее пластичные зерна обычно поглощаются растущими зёрнами с более совершенной структурой.

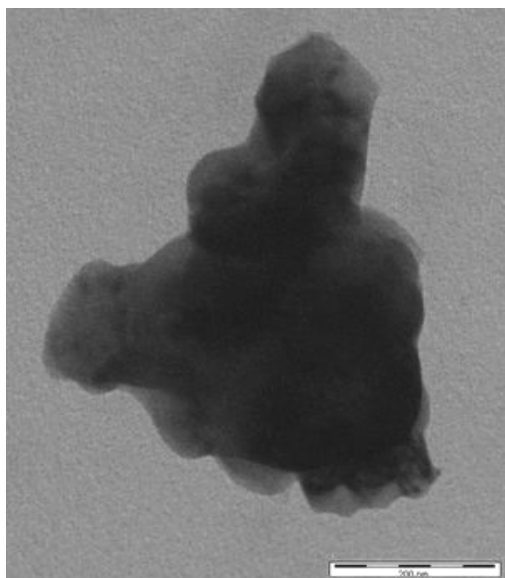


Рис. 3.22. ПЭМ-изображение кристаллитов MgO после истирания в течение 15 мин

Подтверждением микроструктурного упорядочения (МСУ) являются электронограммы MgO (рис. 3.23, *a*, *б*), характер которых после МО типа истирания в большей степени соответствует кубической структуре кристаллов в отличие от обработки, содержащей ударную компоненту (рис. 3.23, *в*).

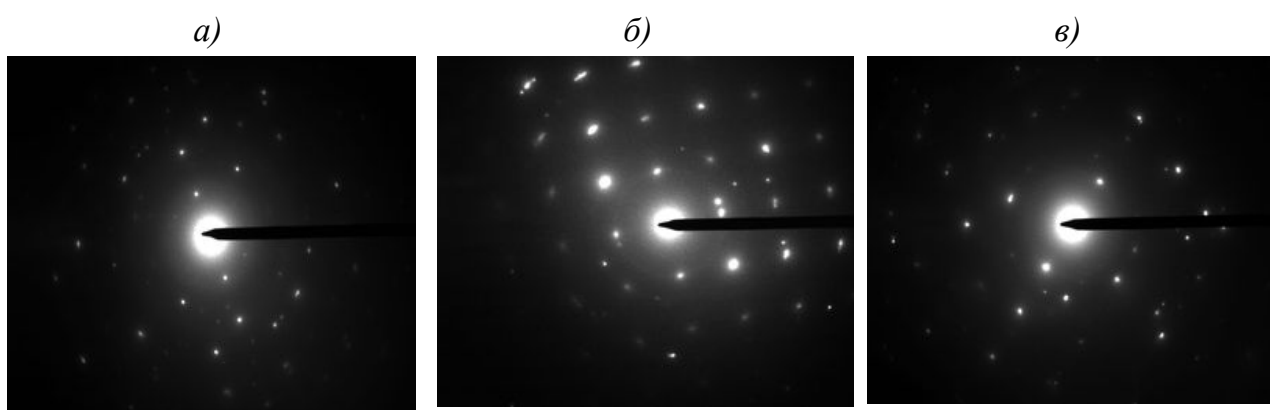


Рис. 3.23. Электронограммы MgO без МО (*a*), после истирания 15 мин (*б*), после обработки в планетарной мельнице в течение 10 мин (*в*)

3.3. Доказательства микроструктурного упорядочения

Эффект МСУ был подтвержден другими физико-химическими методами.

Достаточно надежным доказательством можно считать заметное изменение формы рефлексов на дифрактограммах (рис. 3.24). Если после механоактивации порошка MgO в мельницах ударно-истирающего действия наблюдается уширение пиков и уменьшение их интенсивности (рис. 3.24, *a*), то обработка в ШКМ приводит к обратному эффекту: увеличению интенсивности дифракционных пиков и уменьшению их ширины (рис. 3.24, *б*; рис. 3.25).

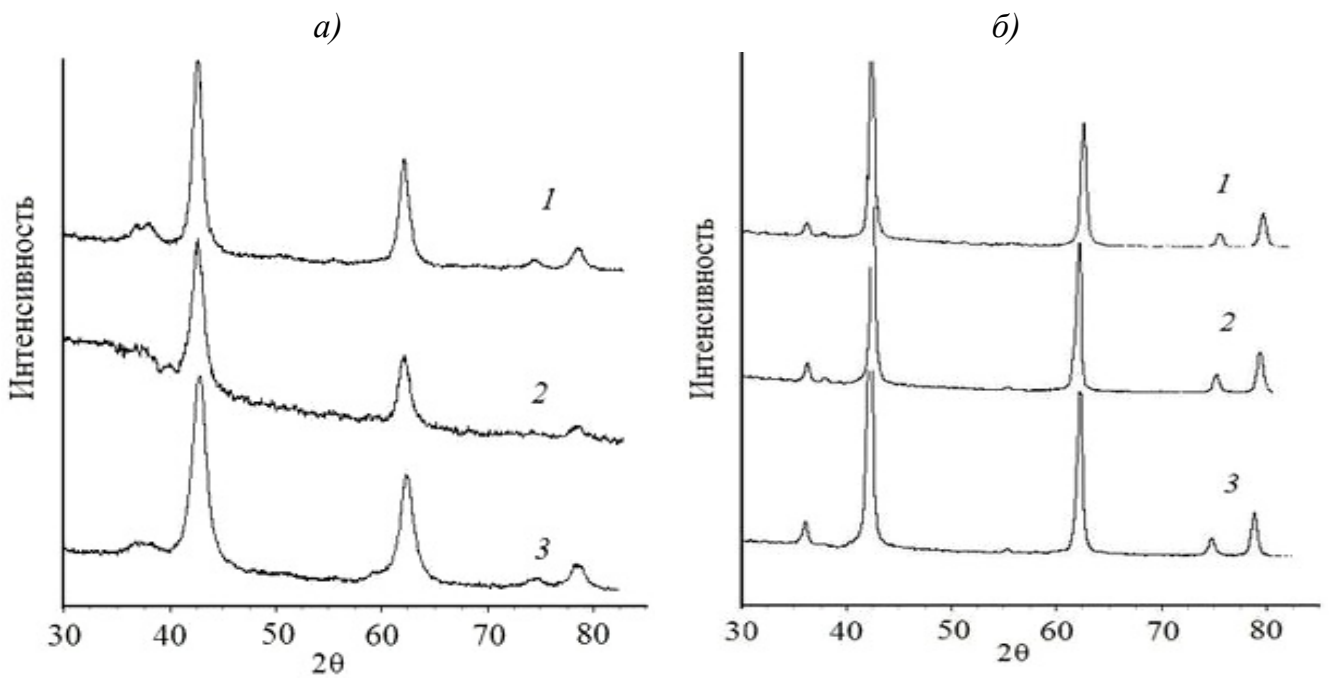


Рис. 3.24. Дифрактограммы порошка MgO после обработки в мельницах ударно-истирающего типа (а): ШМ – 1; ПМ – 2; ВМ – 3 и в ШКМ (б) в течение 0 (1); 5 (2); 10 мин (3)



Рис. 3.25. Изменение интенсивности и полуширины ($b_{1/2}$) главных дифракционных рефлексов MgO, %

Уровень микронапряжений в формируемой при истирании субструктуре понижается (табл. 3.1), тогда как в мельницах с ударным воздействием, деформации заметно увеличиваются с одновременным уменьшением размеров субзерен.

ИК-спектры карбонизированных оксидов свидетельствуют о существенных различиях в области валентных колебаний групп CO_3 (рис. 3.26).

Таблица 3.1

Параметры субструктуры MgO: размер областей когерентного рассеяния ($D_{\text{ОКР}}$) и величина микронапряжений (ε)

Вид мельницы	Размер областей когерентного рассеяния $D_{\text{ОКР}}$, нм	Микронапряжения $\varepsilon \cdot 10^3$
Без обработки	28 ± 5	$2,6 \pm 0,3$
Шаро-кольцевая: 5 мин 10 мин	34 ± 4 33 ± 5	$2,1 \pm 0,2$ $1,7 \pm 0,4$
Шаровая (1 ч)	21 ± 6	$3,1 \pm 0,5$
Планетарная (10 мин)	13 ± 4	$4,9 \pm 0,7$
Вибрационная (20 мин)	18 ± 7	$3,5 \pm 0,6$

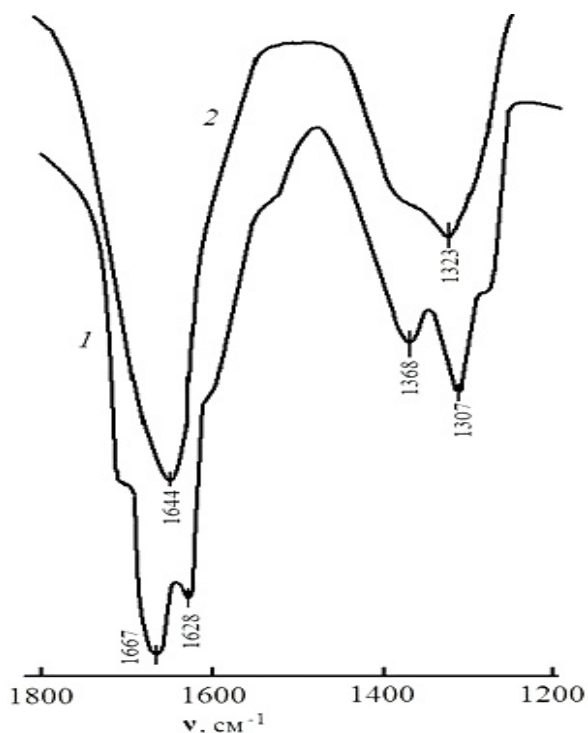


Рис. 3.26. ИК-спектры карбонизированного оксида магния без предварительной механической обработки (1) и после истирания в ШКМ (2)

Плоские малодефектные поверхности проявляют меньшую активность по отношению к парам воды и CO_2 . Снижение интенсивности полос связано, очевидно, с меньшим содержанием присоединенных карбонатных групп после истирающей обработки частиц MgO. Количество полос, степень и характер их расщепления может служить косвенной характеристикой поверхности, на которой хемосорбируется углекислый газ. Выравнивание энергетического состояния поверхностного слоя оксида способствует вырождению полос (рис. 3.26, спектр 2).

Определение величины энергии, запасенной кристаллитами оксида магния в процессе механической обработки, методом дифференциальной калориметрии показало существенное ее увеличение при использовании высокоэнергонапряженных аппаратов преимущественно ударного действия (планетарная, вибрационная мельница) в отличие от истирания порошков (табл. 3.2).

Таблица 3.2

Энергия, запасенная MgO при механической обработке в различных мельницах, кДж/моль

Время МО, мин	Вид мельницы		
	шаро-кольцевая	вибрационная	планетарная
2,5	$0,9 \pm 0,1$	$1,8 \pm 0,1$	–
5,0	$2,0 \pm 0,1$	$3,0 \pm 0,2$	$4,5 \pm 0,1$
7,5	$2,6 \pm 0,1$	–	–
10,0	$2,4 \pm 0,1$	$5,2 \pm 0,2$	$6,9 \pm 0,2$
12,5	$2,1 \pm 0,1$	–	–
15,0	$1,9 \pm 0,1$	$6,0 \pm 0,2$	$8,1 \pm 0,2$

Таким образом, в ходе истирания (в отличие от МО с ударной компонентой) протекает не только накопление структурных дефектов, но и определенные синергетические явления, направленные на саморегулирование и оптимизацию состояния поверхностного слоя, что можно представить в виде схемы (рис. 3.27).

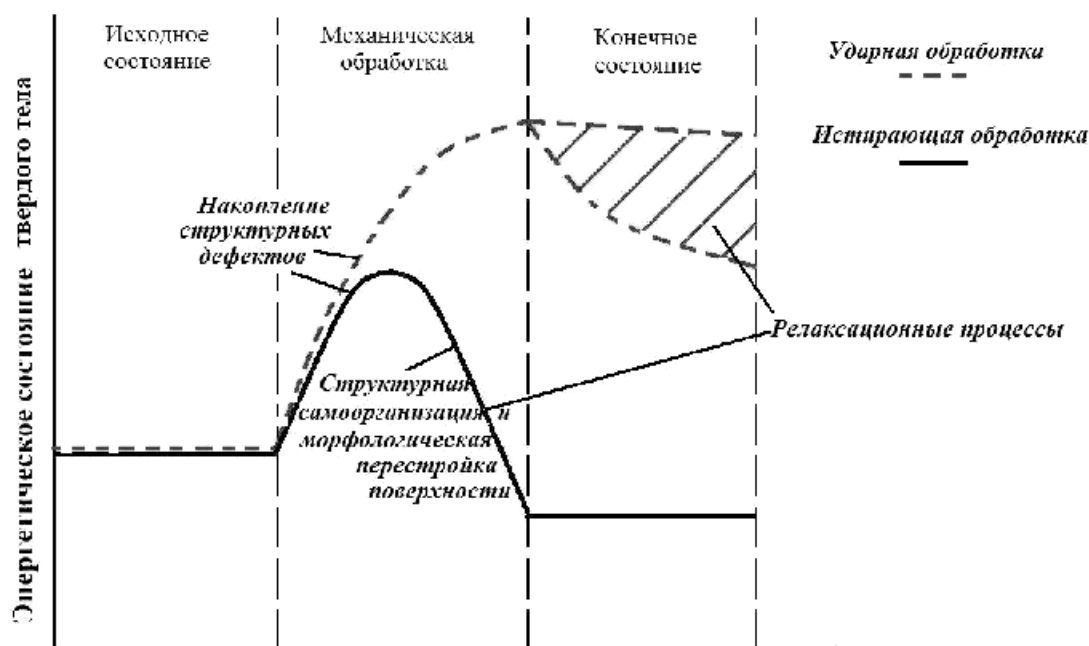


Рис. 3.27. Диаграмма энергетических состояний в процессе механической обработки

Открытые системы, т.е. обменивающиеся с окружающей средой энергией и веществом и развивающиеся в ряду "устойчивость – неустойчивость – устойчивость", являются синергетическими, т.е. энтропия в таких системах может не только возрасть, но и уменьшаться, т.е. может происходить самоорганизация [106,490]. Основополагающим является положение И. Пригожина [159,162] о том, что именно неравновесность в открытых системах служит источником их упорядочения.

Затрачиваемая механическая энергия закачивается в деформируемый поликристаллический материал, являющийся открытой термодинамической системой. Эта энергия затрачивается на создание упругих деформаций, работу пластической деформации, образование дефектов кристаллической структуры и т.п. Значительная часть энергии рассеивается в окружающей среде, т.е. превращается в тепло. Наряду с накоплением структурных отклонений в приповерхностном слое протекают процессы перестройки в направлении к равновесному состоянию с минимумом свободной энергии. Релаксационные явления, сопровождающиеся структурной самоорганизацией и морфологической перестройкой поверхности, в рассматриваемом случае переносятся на этап МО.

Этот результат важен и с точки зрения подтверждения дислокационного механизма растворения, установленного в ИХТТ и МХ (Новосибирск). Снижение количества выходов дислокаций по сравнению с исходным приводит к механопассивации.

3.4. Заключение к главе 3

Изучение явления снижения реакционной способности оксидов металлов (II), кристаллизующихся по типу галита, позволило выявить определенную эволюцию материала. Выделено два основных направления, по которым происходит упорядочение на различных структурных уровнях: на макроуровне – изменение морфологии кристаллов и выравнивание их поверхности, на микроуровне – процесс самоорганизации дислокационных диссипативных структур в приповерхностных слоях деформируемого материала.

Эффект микроструктурного упорядочения также подтвержден изменением характера дифракционных пиков (ростом их интенсивности и уменьшением ширины), а также параметров субструктуры кристаллитов и др.

Глава 4. СПЕКАНИЕ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ (II)

4.1. Спекание оксида магния

Оксид магния из-за высокой температуры плавления относится к самым высокоогнеупорным материалам и при этом химически устойчивым к различным агрессивным средам. Периклазовые огнеупоры с содержанием MgO более 98% находят широкое применение в металлургии, где предъявляют высокие требования по чистоте используемых материалов. Снижение температуры обжига позволяет не только увеличить объемы производства, но и расширить области применения.

РС оказывает влияние не только на протекание собственно химических реакций, но и процессы спекания. Так, Йост с сотр. [320] проанализировали способы улучшения свойств порошка MgO с целью последующего применения его в керамике: термическое разложение $MgCl_2$ на MgO и HCl; осаждение Mg^{++} раствором аммиака; МА MgO. В результате МА обеспечивались малые размеры частиц и высокая плотность материала при спекании.

Кинетика спекания оксида магния в виде каустического магнезита, полученного из гидрата, карбоната и других соединений магния при низких температурах (600-1000 °C), существенно отличается от кинетики спекания периклаза, полученного при высоких температурах (свыше 1600 °C) из-за различий в характере поведения различных форм MgO.

В литературе описана кинетика спекания в неизотермических условиях по методу уплотнения [491,492]. Выявлено, что скорость спекания лимитировалась собирательной кристаллизацией. Оптимальной температурой прокаливания $Mg(OH)_2$ для получения MgO для спекания авторы считают 900 °C, т.к. материал, обожженный при более низких температурах, характеризовался интенсивным ростом зерен и образованием закрытой пористости, а оксид, полученный в условиях $> 900^\circ C$, терял активность к спеканию.

Показано [493], что скорость уплотнения, т.е. скорость образования границ зерен на месте уменьшающихся в размере пор, расположенных на границах зерен, значительно больше скорости исчезновения границ зерен в ходе собирательной рекристаллизации.

При пластических деформациях частиц наблюдались их морфологические изменения [494]. Анализ скорости уплотнения и его сравнение с опубли-

кованными данными согласовывался с ползучестью по Коблу, когда самодиффузия катионов Mg^{2+} вдоль границ зерен являлась основным механизмом уплотнения. Отмечено [495], что, в отличие от корунда, рост зерен контролировался процессом диффузии, и кинетика их роста сильно зависела от содержания жидкой фазы. В присутствии $CaMgSiO_4$ скорость роста зерен определялась массопереносом через карманы, занятые жидкой фазой, на углах зерен, что обеспечивало наибольший диффузионный путь между зернами [496].

В работе [497] предложена модель для неизотермической кинетики уплотнения твердых материалов высшей огнеупорности, в том числе MgO , на основе представления о том, что высокотемпературное уплотнение кристаллического порошка определялось двумя взаимосвязанными и одновременно протекающими процессами: квазивязким течением вещества под влиянием дефектов решетки и аннигиляцией дефектов, описываемых соответственно уравнениями 1-го и 2-го порядков:

$$\frac{dz}{d\tau} = -\kappa N \exp\left(-\frac{E_\kappa}{RT}\right)z \quad (4.1); \quad \frac{dN}{d\tau} = -\nu \exp\left(-\frac{E_\nu}{RT}\right)N^2, \quad (4.2)$$

где z , N – параметры, характеризующие относительный объем пор спекаемого тела (изменяется от 1 до 0) и концентрацию дефектов его кристаллической решетки; E_κ и E_ν – энергия активации соответствующих процессов; T – температура; τ – время; R – газовая постоянная; κ и ν – постоянные.

Для MgO , полученного термическим разложением $Mg(OH)_2$, найдено: $E_\kappa = 243$ кДж/моль; $E_\nu = 196$ кДж/моль. Анализируя результаты, авторы [497] сделали вывод о том, что спекание MgO в условиях $dz/dT = \text{const}$ протекало более эффективно, чем при $dz/d\tau = \text{const}$, и позволило получить продукт большей плотности при меньших температурах обжига.

Для оценки скорости изотермического спекания MgO [498] использовано уравнение:

$$\frac{\Delta V}{V} = k\sqrt{\tau}. \quad (4.3)$$

Здесь $\Delta V/V$ – изменение объема; τ – время; k – коэффициент пропорциональности, характеризующий относительную скорость спекания.

В работе [499] для характеристики степени спекания использовали параметр уплотнения σ , предложенный в [500]:

$$\sigma = \frac{\rho_{сн} - \rho_{бр}}{\rho_{к} - \rho_{бр}}, \quad (4.4)$$

Где $\rho_{сн}$, $\rho_{бр}$, $\rho_{к}$ – плотность после спекания, исходного брикета и теоретическая плотность, г/см³, соответственно.

Предложен метод понижения температуры спекания MgO за счет предварительной термической обработки [491,498,499], при этом в качестве исходного материала рекомендовано применять карбонаты и гидроксиды магния. Оксид магния, например, осажденный при окислении из паровой фазы [501], имел свои особенности спекания. Цикл исследований по спеканию MgO, выделенному из морской воды, выполнен В. Мартинаком с сотр. [502 и др.].

Интересно наблюдение, сделанное в работе [503]: относительная плотность спеченных бимодальных порошковых компактов была ниже, чем спеченных образцов монофазных порошков, что авторы объяснили сдерживанием уплотнения в результате захвата пор вследствие быстрого неоднородного роста зерен. Спекание порошка MgO с широким распределением зерен по размерам вызывал быстрый рост зерен в процессе обжига [504].

Для интенсификации спекания MgO, как и других огнеупорных оксидов, часто используют различные добавки. Так, И.Д. Кашеев [505] показал, что спекающее действие добавок связано с энергетической характеристикой катионов, причем основной эффект наблюдался в температурном интервале 1400-1500 °С. Так, энергия активации спекания MgO снижалась с 365 кДж/моль до 379-210 кДж/моль в присутствии борного ангидрида в количестве 0,5-5,0 % [499].

Плавленый периклаз, подвергнутый вибропомолу [506], имел меньшие значения истинной плотности и среднего размера зерен по сравнению с материалами после струйного измельчения. Первый порошок имел большую активность при спекании.

Для формования образцов из MgO необходимо использовать связующие компоненты из-за плохой прессуемости зерен оксида [507]. Возможно также применение горячего прессования [494], однако эта операция требует сложного оборудования и не всегда доступна.

В литературе отсутствуют данные по кинетике спекания оксида магния на фосфатных связующих.

4.2. Обоснование выбора спекающих добавок

Механическая обработка зерен спекаемых материалов приводит к активации поверхностных слоев путем накопления структурных и химических дефектов и аморфизации, однако при последующей термообработке активно протекают релаксационные процессы. Замыкание разорванных связей протекает задолго до начала активного спекания материала с высокой температурой плавления, поэтому роль трибохимической обработки заметно снижается.

Широко используется введение добавок, которые, концентрируясь в поверхностном слое на дислокациях, меняют их подвижность, тем самым влияя на стадии твердофазного процесса, имеющие дислокационный механизм. Примеси, находящиеся в кристаллической решетке основного огнеупорного вещества, препятствуют залечиванию дефектов, приводя, вместе с тем, к уменьшению его температуростойчивости. Вводя добавки, которые в процессе высокотемпературной обработки приобретают состав, аналогичный матрице, можно избежать неоднородности конечного материала, а значит, и снижения его огнеупорности.

Механическая активация оксидных материалов в присутствии рационально подобранных добавок, т.е. комбинированное активирование, может оказаться высокоэффективной. На наш взгляд, целесообразно использование добавок, приводящих к появлению активного тонкодисперсного оксида. При "растворении" высокоактивных ионов металла в кристаллической решетке его оксида способность последнего к спеканию растет, т.к. в структуре появляются напряжения, вызванные дополнительными несовершенствами в виде точечных дефектов, микроискажений и т.п. Первичные квазиаморфные частицы кристаллизуются сначала в виде низкотемпературных форм, которые впоследствии переходят в устойчивые модификации – корунд или периклаз, продлевая их активность вплоть до температур интенсивного спекания. Совместная механическая обработка исходного оксида и добавки способствуют равномерному распределению последней по объему.

Комбинированное активирование оксидов включает одновременное механическое и химическое воздействие. В процессе измельчения поверхность кристаллов аморфизуется, и в разрыхленные участки имплантируются ионы химических добавок, препятствующие залечиванию дефектов при повышении температуры. Для периклаза были выбраны добавки магниевой природы.

Разложение таких добавок начинается уже в процессе механической обработки и завершается при обжиге, что поддерживает аморфизованную поверхность основного оксида в активном состоянии. По окончании их разложения остается только высокоактивный оксид магния, не нарушающий химическую однородность конечного продукта.

Эффективность действия добавок на процесс спекания оценивали по изменению плотности материала и по набору прочности на сжатие при термообработке.

Было установлено, что оптимальными добавками, способствующими как увеличению скорости спекания, так и быстрейшему достижению максимальной плотности материала, являются нитраты и бораты магния.

Комплексный термический анализ показал, что выбранные добавки начинают разлагаться при низких температурах.

Добавки оказывают наибольшее влияние при низких температурах спекания (1200-1300 °С). В области высоких температур влияние добавок практически отсутствует, т.к. их разложение протекает очень быстро, и образовавшиеся дефекты структуры быстро залечиваются. Кроме того, в этих условиях повышенные значения коэффициентов диффузии ионов обеспечивают спекание и без введения добавок.

Я.Е. Гегузин [269] обратил внимание на то, что коэффициент граничной диффузии определяется структурой именно поверхностных слоев, а не тугоплавкой сердцевиной частиц. Совокупность приведенных факторов обуславливает высокую эффективность комбинированного активирования оксидов именно при пониженных температурах.

4.3. Кинетика спекания MgO

Известно, что интенсифицированию процесса спекания способствует более плотная укладка исходного дисперсного материала, приводящая к увеличению истинной площади контактов зерен. Частицы кубической или близкой к ней формы при укладке, сопровождающейся уплотнением, способны образовать более плотную упаковку по сравнению с частицами сферической или сложной формы с изрезанным рельефом. Вместе с тем, частицы правильной формы, как правило, содержат пониженное количество дефектов, а следовательно, спекаются с меньшей скоростью. Проведение предварительной механи-

ческой обработки порошков приводит к росту их активности в целом, в том числе и к повышению их способности к спеканию.

При разработке принципов механохимического регулирования свойств твердых тел длительное время руководствовались стремлением достичь максимального эффекта за счет повышения энергонапряженности активаторов. Единственным существенным фактором, сдерживающим увеличение количества энергии, передаваемой обрабатываемому материалу, являлся вопрос экономической целесообразности.

Однако применение высокоэнергонапряженных активаторов приводит к насыщению дефектами не только приповерхностных, но и глубинных слоев частиц. Для их залечивания требуются весьма высокие температуры и длительное время [93,269], поэтому в спеченном материале могут сохраняться микропоры, понижающие его прочность. При использовании для механической обработки порошков агрегатов с низкой энергонапряженностью структурному изменению подвергаются в основном поверхностные слои.

Перед исследованием собственно спекания оксида магния нами была поставлена задача: сравнить механические свойства образцов, полученных после активирующей обработки периклаза различными методами, до и после спекания путем анализа кривых деформации и определения прочности.

Так как порошок оксида магния в чистом виде плохо прессуется, к периклазу добавляли небольшое количество раствора полиакриловой кислоты. Образцы имели цилиндрическую форму ($\varnothing 20 \times 20$ мм). Процесс деформации при осевом сжатии под нагрузкой исследовали на машине ИП5170. Скорость испытания составляла 1 мм/мин.

Кривые деформации снимали в два этапа: 1 – в процессе уплотнения смеси при прессовании образцов, 2 – при нагружении полученных сырых образцов до их разрушения, а затем совмещали их для соответствующих материалов [508].

На полученных зависимостях (рис. 4.1) можно выделить несколько участков. Первичное уплотнение свободно засыпанного порошка оксида магния, увлажненного полиакриловой кислотой, во всех случаях сопровождается значительным перемещением при низких нагрузках. Продолжительность начальных участков зависит от формы и ориентировки кристаллитов по отношению к деформирующему усилию. Максимальная линейная деформация характерна для

уплотнения порошка, предварительно подвергнутого истиранию в шаро-кольцевой мельнице.

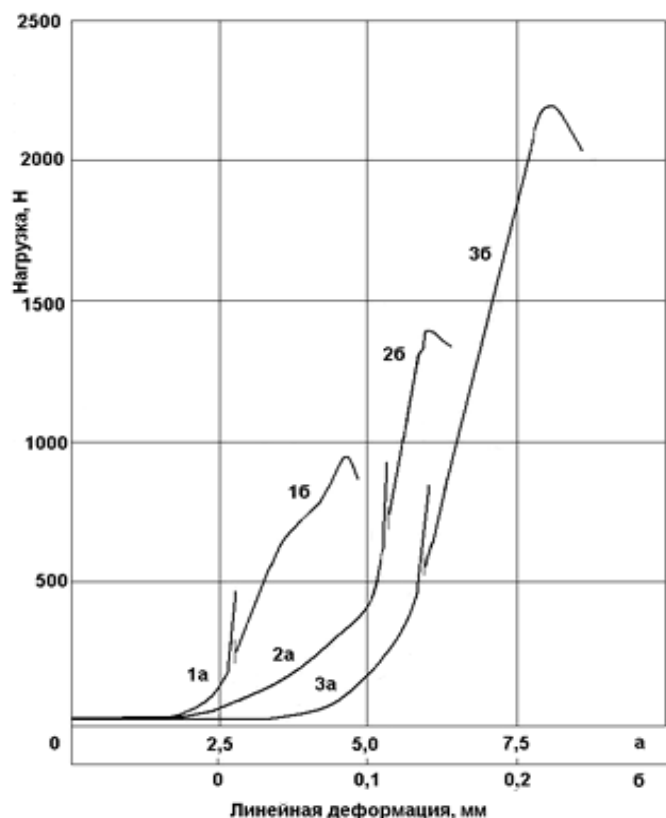


Рис. 4.1. Кривые деформации в процессе уплотнения (1а, 2а, 3а) и разрушения (1б, 2б, 3б) образцов из оксида магния (периклаза) без обработки (1), после ударной обработки (2), после истирания (3)

Средние участки кривых 1а, 2а, 3а (рис. 4.1) соответствуют квазипластичности порошков, обусловленной разрывом связей между зернами, скольжением и выдавливанием, микрорастрескиванием и частичной деструкцией зерен, хотя заметного разрушения зерен поликристаллитов не наблюдается, т.к. вскрытие микротрещин происходит в ходе предварительной механической обработки. Основное уплотнение осуществляется за счет зернограничного скольжения. Заключительные крутые участки кривых характеризуют собственно прессование, сопровождающееся интенсивным упрочнением образцов.

Кривые деформации, полученные при разрушении образцов (рис. 4.1, кривые 1б, 2б, 3б), показывают, что предварительная механическая обработка порошка позволяет существенно повысить прочность сырца: с 3 до 4,5 МПа (ударное воздействие) и до 7 МПа (истирание). На кривой 3б практически отсутствует область пластических деформаций, предшествующая разрушению образца, что свидетельствует об его большей однородности и монолитности.

При высокотемпературном обжиге сырые образцы спекаются. Кривые деформации для спеченных материалов являются типичными для керамики, т.е. преобладают упругие деформации.

Далее нами был изучен процесс спекания порошков оксида магния в виде спеченного периклаза, обработанных в планетарной и шаро-кольцевой мельницах. Длительность механической обработки ограничили 5 мин с целью предотвращения заметного изменения степени дисперсности и агрегации тонкодисперсных частиц. Кратковременная обработка оксида в замкнутом пространстве активатора не приводила к заметной гидратации и карбонизации его поверхности, что подтверждено ранее на примере более активного оксида кальция [509]. Для придания образцам начальной прочности к порошку периклаза добавляли небольшое количество магнийфосфатной связки.

Эффективные константы скорости спекания определяли двумя методами: по упрочнению и уплотнению образцов.

Кинетические зависимости, полученные в ходе твердофазного упрочнения образцов, обработали по уравнению:

$$\sigma_{разр} = \sigma_1 + \sigma_2 = k\tau^n + \chi\tau^m, \quad (4.5)$$

где χ и m – коэффициенты, зависящие от условий протекания процесса и определяющие вклад химического фактора в упрочнение спекаемого материала.

Величину χ нельзя трактовать как константу химической реакции между компонентами, так как значительная часть взаимодействия протекает до начала изотермического обжига; член уравнения $\chi\tau^m$ характеризует лишь определенный вклад химических процессов в формирование прочности образующегося конгломерата.

Моделирование процесса проводили с помощью пакета программ Math-Cad 2001 (решение системы нелинейных уравнений при помощи итерационных методов) [510].

Степень и скорость протекания процесса оценивали по изменению объемной массы образцов, пользуясь методикой В.М. Гропянова [511,512]. Изотермы спекания обрабатывали в координатах уравнения:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_\infty} + \frac{1}{C_\infty K_T \tau}, \quad (4.6)$$

где C – текущая степень уплотнения: $C = (\rho_\tau - \rho_0)/(\rho_{ист} - \rho_0)$; C_∞ - степень уплотнения, максимально достижимая в данных условиях; K_T – эффективная константа скорости спекания при температуре T , c^{-1} ; τ – время спекания.

Рассчитанные константы скорости спекания оксида магния и величины прочности при сжатии спеченных образцов представлены в табл. 4.1 [513, 514].

Таблица 4.1

Эффективные константы скорости процесса спекания оксида магния (периклаза) и достигаемая прочность спеченного материала

Вид активатора	Температура спекания, °С	Эффективная константа скорости спекания k	Предел прочности при сжатии, МПа, (при изотермической выдержке 150 мин)
Отсутствует	1200	$(1,1 \pm 0,02)10^{-5}$	20 ± 1
	1300	$(9,2 \pm 0,2)10^{-5}$	31 ± 1
	1400	$(1,8 \pm 0,1)10^{-3}$	41 ± 1
	1500	$(1,0 \pm 0,1)10^{-2}$	52 ± 1
	1600	$(8,0 \pm 0,3)10^{-2}$	56 ± 1
Планетарная мельница	1200	$(3,4 \pm 0,1)10^{-5}$	24 ± 0
	1300	$(4,1 \pm 0,1)10^{-4}$	40 ± 1
	1400	$(3,5 \pm 0,2)10^{-3}$	48 ± 1
	1500	$(4,1 \pm 0,1)10^{-2}$	58 ± 1
	1600	$0,19 \pm 0,01$	70 ± 1
Шаро-кольцевая мельница	1200	$(4,1 \pm 0,0)10^{-5}$	26 ± 0
	1300	$(6,1 \pm 0,2)10^{-4}$	47 ± 1
	1400	$(4,9 \pm 0,2)10^{-3}$	50 ± 1
	1500	$(3,0 \pm 0,2)10^{-2}$	65 ± 1
	1600	$0,19 \pm 0,01$	73 ± 2

Механическая обработка исходного порошка, как и следовало ожидать, приводит к ускорению спекания, особенно при пониженных температурах (1200-1300 °С). При обработке периклаза, обладающего средней твердостью (6 по шкале Мооса), в планетарной мельнице происходит повышение дефектности структуры, но не за счет аморфизации поверхностных слоев (как в случае обработки твердых материалов типа корунда), а в результате изменения упорядоченности системы в целом. Ударно-истирающее воздействие приводит к перетеканию имеющихся дислокаций от поверхностных слоев к более глубоким, тем самым повышая энергонапряженность системы.

Авторы [25] отмечают, что при таком типе воздействия происходит ускорение процесса диффузии атомов в материале за счет нарушений кристаллической решетки в ядре дислокации.

Интересно отметить, что при использовании истирающей обработки порошка в шаро-кольцевой мельнице эффективная константа скорости спекания возрастает в ~ 4 раза, тогда как после планетарной мельницы – только в 3 раза ($1200\text{ }^{\circ}\text{C}$). Аналогичная закономерность наблюдается и при температурах $1300\text{--}1400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Можно предположить, что меньшее разрыхление поверхностных слоев поликристаллитов, достигаемое в активаторе низкой энергонапряженности, достаточно для стимулирования процесса спекания, что подтверждают как значения констант скорости, так и полученные значения прочности спеченных материалов. Кроме того, соприкосновение соседних кристаллитов по относительно плоским участкам способствует формированию большей площади их контакта и меньшего объема межзеренных промежутков.

Характер полученных закономерностей был проверен на процессе спекания периклаза в присутствии различных спекающих добавок магниальной природы (нитрата и бората магния) [515]. Введение их в небольшом количестве (5 %) позволяет дополнительно интенсифицировать спекание: в случае использования нитрата магния константа скорости увеличивается в $\sim 6\text{--}7$ раз, а при вводе бората магния – в $\sim 2,7\text{--}3$ раза (табл. 4.2).

Представляет интерес тот факт, что прочность формирующегося монолита практически не зависит от вида используемой добавки, а определяется в основном только температурой обжига. Это может быть связано с характером MgO, образующегося при разложении соли: такой оксид магния в структуре содержит кислород, обладающий повышенной диффузионной способностью [516].

Структура периклаза представляет собой систему двух F-ГЦК подрешеток, из которых одна занята O^{2-} , а другая Mg^{2+} . Исследования оксида магния показали, что в нем возможен дефицит металла; при высоких температурах основными дефектами являются катионные вакансии [31]. По этой причине коэффициент диффузии кислорода значительно меньше, чем магния, и лимитирующей стадией процесса массопереноса при спекании является диффузия кислорода [491]. Поэтому наличие активного кислорода в структуре MgO может приводить к повышению скорости диффузии, а значит, и к интенсификации процесса спекания.

Таблица 4.2

Эффективные константы скорости процесса спекания оксида магния (периклаза) в присутствии спекающих добавок и достигаемая прочность спеченного материала

Вид активатора	Температура спекания, °С	Эффективная константа скорости спекания k	Предел прочности при сжатии, МПа, (при изотермической выдержке 150 мин)
1	2	3	4
Спекающая добавка – нитрат магния			
Планетарная мельница	1200	$(2,3 \pm 0,12)10^{-4}$	36 ± 1
	1300	$(1,83 \pm 0,14)10^{-3}$	52 ± 1
	1400	$(2,01 \pm 0,00)10^{-2}$	58 ± 1
	1500	$(7,41 \pm 0,2)10^{-2}$	69 ± 1
	1600	$0,41 \pm 0,01$	84 ± 2
Шаро-кольцевая мельница	1200	$(6,7 \pm 0,2)10^{-4}$	34 ± 0
	1300	$(5,5 \pm 0,2)10^{-3}$	51 ± 1
	1400	$(2,7 \pm 0,1)10^{-2}$	62 ± 1
	1500	$0,15 \pm 0,01$	66 ± 1
	1600	$0,61 \pm 0,01$	81 ± 2
Спекающая добавка – борат магния			
Планетарная мельница	1200	$(9,1 \pm 0,2)10^{-5}$	29 ± 1
	1300	$(1,5 \pm 0,1)10^{-3}$	40 ± 1
	1400	$(7,4 \pm 0,1)10^{-3}$	60 ± 1
	1500	$(6,1 \pm 0,1)10^{-2}$	63 ± 1
	1600	$0,30 \pm 0,01$	79 ± 2
Шаро-кольцевая мельница	1200	$(1,2 \pm 0,1)10^{-4}$	34 ± 0
	1300	$(1,3 \pm 0,0)10^{-3}$	52 ± 1
	1400	$(1,2 \pm 0,1)10^{-3}$	54 ± 1
	1500	$(7,4 \pm 0,2)10^{-2}$	78 ± 1
	1600	$0,37 \pm 0,01$	92 ± 3

Рассчитанная по уравнению Аррениуса эффективная энергия активации спекания периклаза – (255 ± 13) кДж/моль – практически совпадает с энергией активации диффузии кислорода в MgO – $252,05$ кДж/моль [517]. При комбинированном активировании наблюдается понижение энергии до (234 ± 10) кДж/моль – в присутствии бората магния и до (222 ± 9) кДж/моль – при использовании нитрата магния.

Механизм процесса спекания оксида магния принято рассматривать с позиции дислокационно-вязкого течения [492]. В связи с тем, что коэффициенты n , характеризующие механизм процесса, остаются практически неизменными, можно считать, что проведение МА в присутствии солей не меняет механизма процесса спекания.

Таким образом, предложенная математическая модель адекватно описывает процессы, протекающие при спекании периклаза на магнийфосфатной связке. Использование предварительной механической обработки порошка MgO позволяет не только ускорить процесс спекания, но и повысить абсолютные значения прочности.

Аналогичные результаты были получены при замене фосфатного связующего временной связкой в виде раствора полиакриловой кислоты [508].

Способ предварительной механической обработки мало влияет на прочность спеченного материала, полученного при одинаковой температуре (табл. 4.1, 4.2). По этой причине в целях снижения энергозатрат нецелесообразно использование высокоэнергонапряженных мельниц.

Таким образом, комбинированное активирование периклаза в процессе механической обработки с введением магниезиальных добавок позволяет повысить спекаемость оксида, несколько снизить энергию активации спекания и получать изделия с хорошими характеристиками при пониженных температурах. Учитывая кристаллохимическую структуру вещества и изменение в соответствии с ней характера механического воздействия, можно регулировать и оптимизировать данный процесс.

4.4. Кинетика спекания CdO и ZnO

Для проверки принципиальных закономерностей, установленных для спекания оксида магния, была изучена кинетика уплотнения оксидов кадмия (тип галита) [518] и цинка (тип вюртцита) [519] при спекании.

Кинетические параметры процесса для CdO в сочетании с кадмийфосфатной связкой в количестве, необходимом для формования образцов, приведены в табл. 4.3.

Проведение истирающей обработки CdO приводит к ускорению спекания и уменьшению величины эффективной энергии активации.

Кинетические параметры процесса спекания оксида кадмия

Константа скорости, $K_T \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$, для порошка		Предельно достижимая степень уплотнения C_∞ для порошка		Эффективная энергия активации, кДж/моль	
без обработки	после истирания	без обработки	после истирания	без обработки	после истирания
$2,2 \pm 0,1$	$3,3 \pm 0,1$	$0,79 \pm 0,08$	$0,51 \pm 0,05$	310 ± 40	110 ± 30

Данная закономерность совпадает с установленной для MgO. Вместе с тем, в отличие от оксида магния, здесь наблюдается существенное снижение предельно достижимой степени уплотнения после предварительного истирания порошка. Это может быть связано с частичным разложением CdO при высокотемпературной обработке с образованием субоксида Cd₂O [361]:



При этом в O-подрешетке происходит образование пустот, которые не приводят к изменению кристаллической структуры оксида [361]. В результате выделения кислорода наблюдается некоторое разрыхление кристаллической структуры, противодействующее уплотнению, причем механическое воздействие способно интенсифицировать данный процесс. В то же время рост числа анионных вакансий увеличивает скорость диффузии, активируя спекание.

Представляло интерес изучить влияние истирающей обработки на спекание оксида, обладающего другим типом кристаллической решетки. Изучена кинетика изотермического спекания ZnO после истирающей обработки (15 мин) исходного оксида. В качестве связующего использовали цинкфосфатную связку с соотношением ZnO/P₂O₅, равным 0,45.

Прямолинейность зависимостей в координатах уравнения (4.6) показывает возможность использования данной методики изучения спекания ZnO (рис. 4.2).

Микроскопический анализ показал, что обработка оксида цинка, в отличие от MgO, истиранием не приводит к изменению характера поверхности (рис. 4.3); для порошка характерно агрегирование.

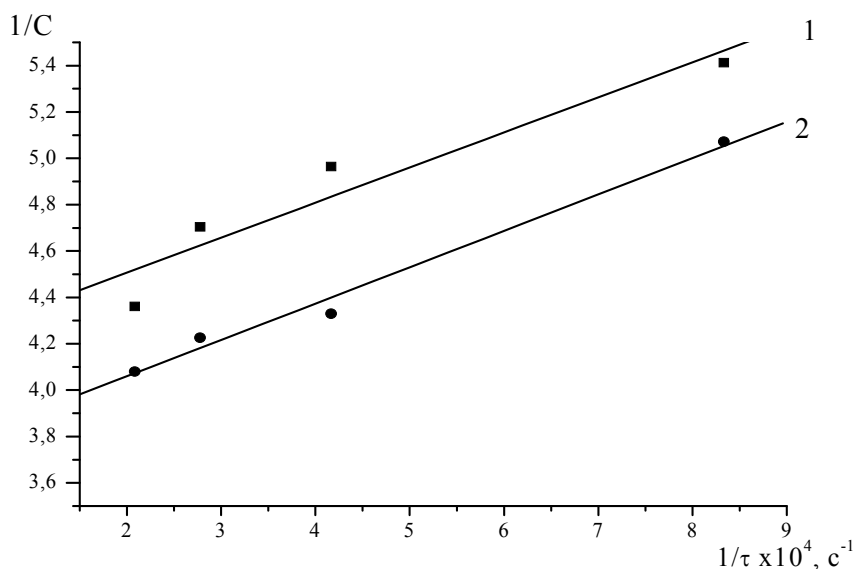


Рис. 4.2. Зависимости в координатах уравнения (4.6) для спекания ZnO без механической обработки (1) и после истирания (2). Температура обжига 900 °С

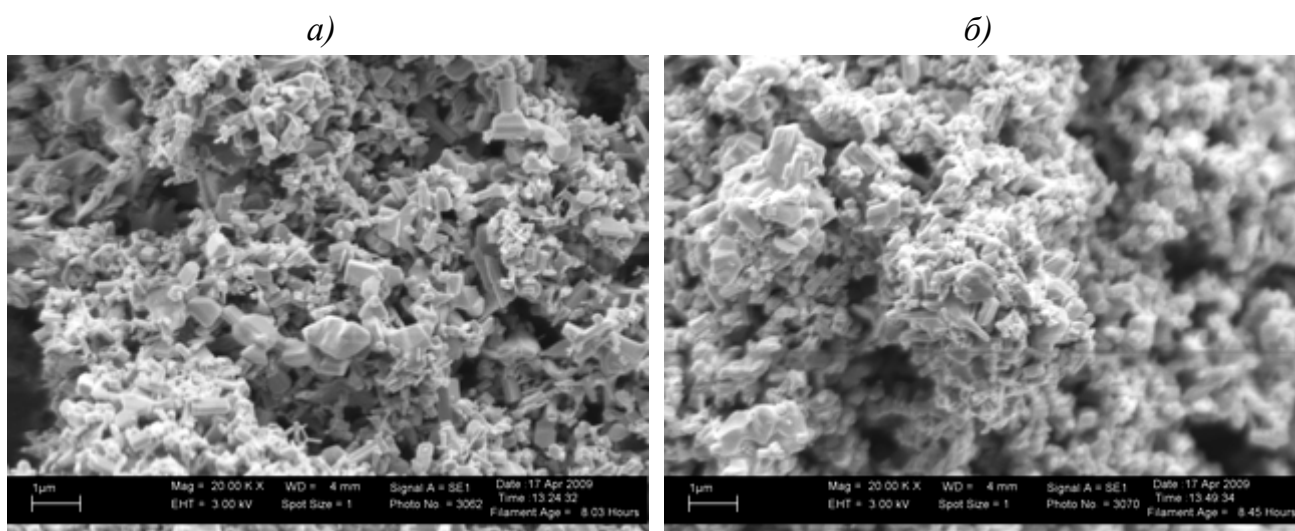


Рис. 4.3. SEM-изображения ZnO, необработанного (а) и подвергнутого истиранию (б)

Низкая энергонапряженность активатора не приводит к значительному накоплению структурных дефектов, поэтому кинетические параметры и прочность спеченных образцов после обработки в шаро-кольцевой мельнице изменяются незначительно (табл. 4.4).

Таким образом, на основании проведенных исследований истирающую обработку можно рекомендовать лишь для порошков оксидов, кристаллизующихся по типу галита, для которых характерно наличие значительного числа плоскостей скольжения, работающих при сдвиговых нагрузках.

Кинетические параметры процесса спекания оксида цинка

Константа скорости, $K_T \cdot 10^3, \text{с}^{-1}$, для порошка		Предельно достижимая степень уплотнения C_∞ для порошка		Предел прочности при сжатии, МПа	
без обработки	после истирания	без обработки	после истирания	без обработки	после истирания
Температура обжига 900 °С					
$2,8 \pm 0,2$	$2,4 \pm 0,2$	$0,24 \pm 0,04$	$0,27 \pm 0,06$	8 ± 2	11 ± 3
Температура обжига 1000 °С					
$3,6 \pm 0,3$	$3,1 \pm 0,2$	$0,64 \pm 0,08$	$0,73 \pm 0,05$	47 ± 5	–

4.5. Заключение к главе 4

При исследовании кинетики спекания MgO была учтена возможность изменения характера поверхности зерен после истирания, выявленная в главах 2,3. Установлено, что эффект микроструктурного упорядочения проявляется и в этом случае, позволяя получить близкие величины констант скорости спекания и прочности спеченных материалов из порошков, подвергнутых МО в шарокольцевой мельнице и высокоэнергонапряженной планетарной мельнице. МСУ позволяет не только снизить реакционную способность оксидов, но и в определенных случаях содействовать протеканию твердофазных процессов, в данном случае – спеканию.

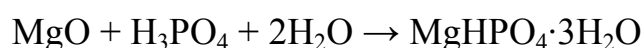
Глава 5. ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИЛОЖЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО РЕГУЛИРОВАНИЯ АКТИВНОСТИ ОКСИДА МАГНИЯ (Синтез магнийфосфатного цемента)

Магнийфосфатный цемент (МФЦ) относится к вяжущим веществам фосфатного твердения и может быть использован в производстве высокотемпературных материалов и покрытий, магнезиальных неформованных огнеупоров (набивных масс и бетонов). МФЦ также применяют для изготовления литейных форм из песчано-глинистых смесей [520,521]. Магнийфосфатный компаунд предложено использовать для кондиционирования негерметичного отработавшего ядерного топлива: данный материал обладает функциями защитного барьера; радионуклиды стронция и цезия прочно фиксируются в структуре материала [522,523]. МФЦ применим для ремонта бетонных конструкций [524], дорожных покрытий [525].

В связи с этим исследованию МФЦ уделяется большое внимание [63,271,272, 526-536 и др.]. Изучены продукты взаимодействия MgO с ОФК [526-529] и фосфатными связками [530]; поведение затвердевших композиций при нагревании [531,532].

Оксид магния бурно взаимодействует с ортофосфорной кислотой, что не позволяет образоваться прочной структуре твердения.

Основная химическая реакция при твердении МФЦ



протекает со значительным выделением тепла – 105 кДж/моль [520].

Для системы MgO – H₃PO₄ (60 % раствор) в виде теста нормальной густоты в количестве 1 г полное тепловыделение составляет 523 Дж [271].

В целях замедления взаимодействия компонентов рекомендован предварительный обжиг MgO вплоть до получения плавленого периклаза [63,271,272, 525,533,534].

Часто ОФК заменяют фосфатами, в частности гидрофосфатами аммония [524,534-536] или калия [525], используют инертные добавки [524,536], вводят реагенты, понижающие активность магнийфосфатной системы, например боракс [525].

Учитывая большую практическую значимость фосфатов кальция как биоматериала, аналогичные исследования проводят и для композиции $\text{CaO} - \text{H}_3\text{PO}_4$ / соли ОФК [537-541].

Для пассивирования зерен оксида магния уменьшают их реакционную поверхность, покрывают зерна инертными пленками, повышают температуру обжига магнезита (табл. 5.1), применяют спекающие добавки [542, с.76]. В.А. Черняховским [273] было предложено в массу вводить 5-10 % жидкого стекла, выполняющего функцию экрана, препятствующего прямому контакту кислоты и основного компонента.

Таблица 5.1

Влияние температуры обжига порошка MgO на свойства МФЦ [272].
Жидкость затворения – 75 % раствор ОФК

Температура, °С	Длительность обжига, ч	Сроки схватывания, мин		Предел прочности при сжатии, МПа, в возрасте, сут			
		начало	конец	1	3	7	28
1200	3	0,5	2	26	27	28	40
130	3	0,5	2,5	26	28	31	39
1350	3	1	3,5	30	41	42	45
1400	3	1	4	38	41	44	48
Плавленый магнезит		3	6	46	48	66	77

Использование ОФК, модифицированной добавками лимонной кислоты и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, позволило снизить интенсивность ее взаимодействия с плавленым оксидом магния: тепловыделение за 35 мин составило 1895 Дж/г MgO против 2406 Дж/г для ортофосфорной кислоты без добавок [63].

Известен МФЦ, получаемый смешением обожженного оксида магния (30 %), диаммонийфосфата или полифосфата аммония в виде водного раствора с концентрацией 56 % (16 %), инертного наполнителя (54 %) и, при необходимости, замедлителя схватывания, преимущественно 4-водного октабората натрия (5 %) [543]. Недостатками данного состава являются выделение аммиака при твердении и короткие сроки схватывания (около 3 мин).

В монографии [272, с. 80-81,84-86] описан магнийфосфатный цемент, содержащий ортофосфорную кислоту и плавленый периклаз с соотношением $\text{MgO} : \text{P}_2\text{O}_5 = 0,8$. Несмотря на применение в составе вяжущего разновидности MgO , получаемой высокотемпературной обработкой, магнийфосфатный цемент

имеет слишком малые сроки схватывания, а также низкую адгезионную прочность.

Нами была поставлена задача: разработать состав МФЦ, позволяющий существенно замедлить процесс его схватывания, повысить адгезионную прочность.

Данная задача решена путем создания магнийфосфатного цемента [544], включающего оксид магния и ортофосфорную кислоту, причем он содержит оксид магния, обработанный в шаро-кольцевой мельнице в присутствии 0,01-3 % дигидрофосфата магния, при следующем соотношении компонентов, мас. %:

оксид магния, модифицированный дигидрофосфатом магния	24,05 ÷ 32,03;
ортофосфорная кислота	7,97 ÷ 75,95.

При обработке оксида магния путем истирания в шаро-кольцевой мельнице в присутствии дигидрофосфата магния происходит модифицирование путем снятия с зерен оксида рыхлых, слабосвязанных поверхностных частей кристаллов; обнажаются плотные малодефектные поверхности. Отделившиеся мелкие частицы при истирании образуют молекулярно-плотные агрегаты с пониженной активностью.

Представляет интерес тот факт, что истирающую обработку применяли для получения фосфатов кальция медицинского назначения [545], однако из-за бурного взаимодействия CaO с кислотой для синтеза продуктов использовали реакционные смеси $\text{Ca(OH)}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и $\text{Ca(OH)}_2 + \text{P}_2\text{O}_5$ [872] или $\text{Ca(OH)}_2 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$ [546]. Отмечена целесообразность использования сухого, а не мокрого помола [547].

В качестве оксида магния использовали реактивный оксид магния, или каустический магнезит, или спеченный периклазовый порошок, или порошок плавленного периклаза, представляющие собой порошкообразные материалы от белого до сероватого цвета. Дигидрофосфат магния синтезировали по известной методике [548]. В качестве затворителя применяли ортофосфорную кислоту в виде 60 % раствора плотностью 1,425 г/мл.

Сроки схватывания цемента определяли стандартным способом с помощью прибора Вика. Адгезию характеризовали прочностью при сцеплении, определяемой по методике, принятой для лабораторных испытаний вяжущих материалов [549].

Результаты опытов представлены в табл. 5.2.

Таблица 5.2

Составы и свойства МФЦ [544]

Состав, мас. %			Сроки схватывания, мин		Адгезионная прочность, МПа	
Оксид магния модифицированный		Ортофосфорная кислота	начало	конец	со сталью	с алюминием
Оксид магния	Mg(H ₂ PO ₄) ₂					
Оксид магния реактивный 32,027	0,003	67,97	6	18	3,6	0,7
Оксид магния реактивный 27,63	0,42	71,95	26	45	5,8	1,8
Оксид магния реактивный 23,33	0,72	75,95	10	28	4,3	1,2
Каустический магнезит 27,63	0,42	71,95	8,5	21	4,9	1,1
Спеченный периклаз 27,63	0,42	71,95	18	27	4,7	2,0
Плавленый периклаз 27,63	0,42	71,95	20	34	3,9	1,4
<i>Плавленый периклаз 28,05 [16]</i>	–	<i>71,95</i>	<i>3</i>	<i>6</i>	<i>2,8</i>	<i>0,32</i>

Предложенный состав МФЦ позволил решить поставленную задачу, а именно: существенно замедлить процесс схватывания цемента, отодвинув начало схватывания с 3 мин до 6-26 мин, а также повысить адгезионную прочность в 1,3-6,2 раза. Дополнительным преимуществом является возможность использования оксида магния, не прошедшего предварительную высокотемпературную обработку, что исключает необходимость выполнения энергоемкой технологической операции.

Применение эффекта микроструктурного упорядочения позволило предложить состав и способ получения магнийфосфатного цемента с улучшенными (замедленными) сроками схватывания и повышенной адгезионной прочностью без использования обжига исходного оксида магния.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проанализированы факторы, приводящие к изменению реакционной способности твердых фаз.

Обнаружен эффект микроструктурного упорядочения (МСУ), который проявляется в оксидах металлов (II), кристаллизующихся по типу галита, под действием механической обработки истирающего типа и приводит к существенному понижению реакционной способности (механопассивации) веществ при растворении; гидратации в воде, растворах ортофосфорной кислоты и растворах солей; карбонизации и последующей декарбонизации образовавшихся продуктов; синтезе карбида кальция и шпинели; схватывании композиций, обладающих вяжущими свойствами.

Эффект МСУ проявляется на разных уровнях структурной иерархии: в изменении морфологии и шероховатости поверхностных слоев зерен оксидов со структурой галита, а также в дислокационном упорядочении путем формирования стенок дислокаций и последующей полигонизации кристаллитов.

Показано, что этот эффект положительно влияет на спекание оксидов металлов (II), позволяя существенно снизить энергонапряженность активатора, используемого для предварительной обработки.

Для процесса активированного спекания оксида Mg в присутствии добавок магниального состава установлено, что разлагающиеся под действием механической обработки и при относительно низких температурах добавки способствуют появлению высокоактивного оксида, ускоряющего спекание и обеспечивающего его проведение при пониженных температурах.

В качестве примера оптимизации скорости взаимодействия компонентов вяжущей системы разработан состав магнийфосфатного цемента.

СПИСОК ЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schmalzried, H. Influence of structural defects on the reactivity of solids /H. Schmalzried //Reactiv. Solids. Proc. 8th Intern. Symp. Göteborg, 1977. N.-Y. – London, 1977. – P. 237-251.
2. Джуа, М. История химии /М. Джуа. – М.: Мир, 1966. – 452 с.; Фигуровский, Н.А. Очерк общей истории химии. Развитие классической химии в XIX столетии /Н.А. Фигуровский. – М.: Наука, 1979. – 477 с.
3. Олехнович, Л.П. Реакционная способность и внутренняя динамика молекул органических соединений /Л.П. Олехнович //Сорос. образоват. журн. – 1998. – № 1. – С. 40-48.
4. Алексеенко, Л.А. Энергии кристаллических решеток и реакционная способность твердых веществ. I. Связь между изменением свободной энергии и изменением энергий кристаллических решеток при реакциях с участием твердых веществ /Л.А. Алексеенко //Тр. Томск. ун-та. Сер. химич. – 1971. – Т. 204. – С. 29-36.
5. Мейер, К. Физико-химическая кристаллография /К. Мейер. – М.: Metallurgia, 1972. – 480 с.
6. Клопман, Г. Общая теория возмущений и ее применение к химической реакционной способности /В сб.: Реакционная способность и пути реакций /под ред. Г. Клопмана; пер. с англ. – М.: Мир, 1977. – 384 с.
7. Хьюи, Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность /Дж. Хьюи /Пер. с англ. – М.: Химия, 1987. – 696 с.
8. Boldyrev, V.V. The control of the reactivity of solids /V.V. Boldyrev, M. Boulens, B. Delmon. – Elsevier Sci. Publ., Amsterdam, 1979. – 229 p.; Boldyrev, V.V. Reactivity of solids /V.V. Boldyrev //J. Therm. Anal. – 1993. – Vol. 40. – P. 1041-1062.; Boldyrev, V.V. Reactivity of solids and new technologies /V.V. Boldyrev //Reactivity of Solids. Past, Present and Future. – Oxford: Blackwell Sci. Publ. Ltd, 1996. – P. 267-285.
9. Murphy, D.W. Synthesis and reactivity of solids /D.W. Murphy, A.R. West //Current Opinion in Solid State and Mater. Sci. – 1998. – Vol. 3. – No. 2. – P. 125-127.
10. Transformation kinetics and reactivity of solids //Appl. Catal. A: General. – 1995. – Vol. 12. – No. 1. – P. N8.
11. Boldyreva, E.V. Mechanochemistry and mechanical activation of solids. Part 1. Properties of solids under controlled mechanical action /E.V. Boldyreva, V.V. Boldyrev //In: Experimental and Theoretical Studies in Modern Mechanochemistry. – Ed. F. Delogu, G. Mulas, 2010. – P. 1-20.; Boldyreva, E.V. Mechanochemistry and mechanical activation of solids. Part II. Studies of the effects on solid-state properties and reactivity produced by treatment in various mechanical devices /E.V. Boldyreva, V.V. Boldyrev //Ibid. – P. 21-39.
12. Diffusion and reactivity of solids /Ed. J.Y. Murdoch. – Nova Science Publishers Inc., N.-Y., 2007. – 252 p.
13. Семенов, Н.Н. Избранные труды: в 4 т. /Н.Н. Семенов. Т.3. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. – М.: Наука, 2005. – 499 с.
14. Днепровский, А.С. Теоретические основы органической химии. Строение, реакционная способность и механизмы реакций органических соединений /А.С. Днепровский, Т.И. Темникова. – М.: Химия, 1991. – 558 с.
15. Самуилов, Я.Д. Реакционная способность органических соединений /Я.Д. Самуилов, Е.Н. Черезова. – Казань: Казан. гос. технол. ун-т, 2003. – 419 с.

16. Сергеев, Г.Б. Размерные эффекты в нанохимии /Г.Б. Сергеев //Росс. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2002. – Т. 46. – № 5. – С. 22-29.; Сергеев, Г.Б. Нанохимия /Г.Б. Сергеев. – М.: КДУ, 2006. – 336 с.
17. Исследование реакционной способности нанопорошков меди в тестовых реакциях микрокалориметрическим методом /Е.В. Микубаева, Н.С. Коботаева, Т.С. Скороходова [и др.] //Изв. Томск. политехнич. ун-та. – 2008. – Т. 312. – № 3. – С. 67-71.
18. Будников, П.П. Реакции в смесях твердых веществ /П.П. Будников, А.М. Гинстлинг. – М.: Изд-во лит. по строительству, 1971. – 488 с.
19. Третьяков, Ю.Д. Твердофазные реакции /Ю.Д. Третьяков. – М.: Химия, 1978. – 360 с.
20. Моррисон, С. Химическая физика поверхности твердого тела /С. Моррисон. – М.: Мир, 1980. – 488 с.
21. Браун, М. Реакции твердых тел /М. Браун, Д. Доллимор, А. Галвей. – М.: Мир, 1983. – 360 с.
22. Haber, J. The role of surfaces in the reactivity of solids /J. Haber //Pure and Appl. Chem. – 1984. – Vol. 56. – No. 12. – P. 1663-1676.
23. Вест, А. Химия твердого тела: Теория и приложения /А. Вест. – М.: Мир, 1988. – Т. 1. – 556 с.
24. Рао, Ч.Н.Р. Новые направления в химии твердого тела /Ч.Н.Р. Рао, Дж. Гопалакришнан. – М.: Наука, 1990. – 520 с.
25. Третьяков, Ю.Д. Введение в химию твердофазных материалов /Ю.Д. Третьяков, В.И. Путляев. – М.: Изд-во МГУ: Наука, 2006. – 400 с.
26. Theoretical study of the surface reactivity of alkaline earth oxides: Local density of states evaluation of the local softness /C. Cárdenas, F. De Proft, E. Chamorro [et al.] //J. Chem. Phys. – 2008. – Vol. 128. – P. 034708.
27. Gomes, W.P. Factors influencing the reactivity of solids /W.P. Gomes, W. Dekeyser //Treatise Solid State Chem. Vol. 4. – N.-Y. – London, 1976. – P.61-113.
28. Болдырев, В.В. Управление химическими реакциями в твердой фазе /В.В. Болдырев //Сорос. образоват. журн. – 1996. – № 5. – С. 49-55.
29. Arai, Ya. The structure and properties of powder surface /Ya. Arai //Gyps and Lime. –1985. – No. 198. – P. 253-263.
30. Butyagin, P.Yu. Mechanochemical reactions of solids with gases /P.Yu. Butyagin //Reactivity of Solids. – 1986. – Vol. 1. – No. 4. – P. 345-359.
31. Стрелов, К.К. Теоретические основы технологии огнеупорных материалов /К.К. Стрелов, И.Д. Кашеев. – М.: Металлургия, 1996. – 608 с.
32. Косенко, Н.Ф. Полиморфизм оксида алюминия /Н.Ф. Косенко //Изв. вузов. Химия и хим. технол. – 2011. – Т. 54. – № 5. – С. 3-16.
33. Косенко, Н.Ф. Реакционная способность алюмооксидных материалов /Н.Ф. Косенко //Огнеупоры и технич. керамика. – 2010. – № 7-8. – С. 3-15.
34. Семин, Е.Г. Динамика образования хризоберилла /Е.Г. Семин //Журн. прикл. химии. – 1977. – Т. 50. – № 6. – С. 1378-1380.
35. Thomas, J.M. Enhanced reactivity at dislocations in solids /J.M. Thomas //Advances Catal. and Relat. Subj. Vol.19. N.-Y. – London, 1969. – P. 293-400.
36. Павлюченко, М.М. О некоторых вопросах структуры и реакционной способности твердых тел /М.М. Павлюченко //ДАН БССР. – 1960. – Т. 4. – № 3. – С. 113-115.
37. Ambient-condition nano-alumina formation through molecular control /Y. Wang, S. Bhandari, A. Mitra [et al.] //Z. anorg. allg. Chem. – 2005. – Bd 631. – S. 2937-2941.

38. Превращение η - Al_2O_3 , приготовленной термическим разложением $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, в α - Al_2O_3 и образование ZnAl_2O_4 /Т. Tsuchida, М. Kondo, R. Furuichi [et al.] //Nippon kagaku kaishi, J. Chem. Soc. Jap., Chem. and Ind. Chem. – 1974. – No. 8. – P. 1443-1450.
39. Shimokawabe, M. Influence of the preparation history of α - Fe_2O_3 on its reactivity for hydrogen reduction /М. Shimokawabe, R. Furuichi, Т. Ishii //Thermochim. Acta. – 1979. – Vol. 28. – No. 2. – P. 287-305.
40. Аввакумов, Е.Г. "Мягкий" механохимический синтез – основа новых химических технологий /Е.Г. Аввакумов //Химия в интересах устойчив. развития. – 1994. – Т. 2. – С. 541-558.
41. Пащенко, А.А. Вяжущие материалы /А.А.Пащенко, В.П. Сербин, Е.А. Старчевская. – Киев: Вища школа, 1985. – 440 с.
42. Получение наночастиц MgO /П.П. Федоров, Е.А. Ткаченко, С.В. Кузнецов [и др.] //Неорган. матер. – 2007. – Т. 43. – № 5. – С. 574-576.
43. The kinetics and mechanism of MgO dissolution /J.A. Mejias, A.J. Berry, K. Refson [et al.] //Chem. Phys. Lett. – 1999. – Vol. 314. – No. 5-6. – P. 558-563.
44. Баранчиков, А.Е. Химические превращения основных нитратов иттрия в условиях гидротермально-ультразвуковой обработки /А.Е. Баранчиков, В.К. Иванов, А.В. Дмитриев //Журн. неорган. химии. – 2006. – Т. 51. – № 11. – С. 1797-1803.
45. Basic reactivity of CaO : investigating active sites under operating conditions /Н. Petitjean, С. Chizallet, J.M. Krafft [et al.] //Phys Chem. Chem. Phys. – 2010. – Vol. 12. – No. 44. – P. 14740-14748.
46. Гетерогенные реакции и реакционная способность /Сб. науч. тр. Минск: Вышэйш. школа, 1964. – 195 с.
47. Розовский, А.Я. Гетерогенные химические реакции (кинетика и макрокинетика) /А.Я. Розовский. – М.: Наука, 1980. – 324 с.
48. Дельмон, Б. Кинетика гетерогенных реакций /Б. Дельмон; пер. с франц.; под ред. В.В. Болдырева. – М.: Москва, 1972. – 554 с.
49. Гилевич, М.П. Некоторые вопросы реакционной способности твердых веществ /М.П. Гилевич, И.Ф. Кононюк //Вестн. Белорусск. гос. ун-та. – 1970. – Серия II. – № 1. – С. 19-25.
50. Taylor, H. Crystal imperfections and chemical reactivity. Part I /H. Taylor //Amer. Scientist. – 1959. – Vol. 47. – No. 4. – P. 567-575.
51. Павлюченко, М.М. Дефекты кристаллической решетки и реакционная способность твердых веществ /М.М. Павлюченко, М.П. Гилевич, Е.А. Продан /В сб.: Гетерогенные реакции и реакционная способность /Сб. науч. тр. – Минск: Вышэйш. школа, 1964. – 195 с.
52. Зломанов, В.П. Нестехиометрия и реакционная способность неорганических соединений /В.П. Зломанов //Сорос. образоват. журн. – 2001. – Т. 7. – № 5. – С. 29-35.
53. Красулин, Ю.А. Дислокации как активные центры в топохимических реакциях /Ю.А. Красулин //Теор. и exper. химия. – 1967. – Т. 3. – № 1. – С. 58-62.
54. Каракозов, Э.С. Соединение металлов в твердой фазе /Э.С. Каракозов. – М.: Металлургия. – 1976. – 262 с.
55. Бутягин, П.Ю. Кинетика и природа механохимических реакций /П.Ю. Бутягин //Успехи химии. – 1971. – Т. 40. – С. 1935-1959.

56. Уэлш, А. Реакции между твердыми телами /А. Уэлш /В кн.: Химия твердого состояния /Под ред. В. Гарнера; Пер. с англ. под ред. С.З. Рогинского. – М.: Издательский центр «Издательство «ИЗДАТЕЛЬСТВО», 1961. – 543 с.
57. Smithson, G.L. The kinetics and mechanism of the hydration of magnesium oxide in a batch reactor /G.L. Smithson, N.N. Bakhshi //Can. J. Chem. Eng. – 1969. – Vol. 47. – P. 508-513.
58. Белянкин, Д.С. Петрография технического камня /Д.С. Белянкин. – М.: Недра, 1956. – 780 с.
59. Рояк, С.М. Влияние различных факторов на гидратацию периклаза /С.М. Рояк, В.В. Мышляева, В.А. Черняховский //Тр. Гос. Всес. н.-и. ин-та цементн. пром-сти. –1970. – № 23. – С. 107-119.
60. Orel, M. Untersuchungen an kaustischer Magnesia und Magnesia-Zement /M. Orel //Tonind.-Ztg. – 1971. – Bd 95. – N.9. – S.241-244.; Orel, M. Uticaj temperature pečenja magnesita na mehaničke i fizičko-hemijske osobine kaustičnoga magnezita i soret-cementa /M. Orel //Tehnika. Hem. Ind. – 1971. – Т. 26. – № 11. – С. 2006-2009.
61. Bešlagić, S. Uticaj temperature kalcinacije magnesita na mehanička svojstva soret-cementa /S. Bešlagić //Tehnika. Hem. Ind. – 1973. – Т.27. – № 4. – С. 759-762.
62. Sorrell, Ch. Reactions and equilibria in magnesium oxychloride cements /Ch. Sorrell, Ch. Armstrong //J. Amer. Ceram. Soc. – 1976. – Vol. 59. – No. 1-2. – P. 51-54.
63. Судакас, Л.Г. Управление свойствами низкоконцентрированных фосфатных вяжущих систем /Л.Г. Судакас, Л.И. Туркина, А.А. Черникова //Журн. прикл. химии. – 1986. – № 5. – С. 1056-1062.
64. Usunova, I. On the kinetics of hydrolysis of magnesium clinker tempered at temperatures above 1000 °C /I. Usunova, K. Koev //Environ. Technol. – 1990. – Vol. 11. – No. 5. – P. 437-442.
65. Maryška, M. Kinetics of hydration of magnesium oxide in aqueous suspension. Part 2. The effect of conditions of firing basic magnesium carbonate on the specific surface area of magnesium oxide /M. Maryška, J. Blaha //Ceramics – Silikáty. – 1997. – Vol. 41. – No. 1. – P. 21-27.; Maryška, M. Kinetics of hydration of magnesium oxide in aqueous suspension. Part 3. Hydration rate of MgO in terms of temperature and time its firing /M. Maryška, J. Blaha //Ibid. – 1997. – Vol. 41. – No. 4. – P. 121-123.
66. Copp, A.N. Magnesia /magnesite /A.N. Copp //Amer. Ceram. Soc. Bull. – 1997. – Vol. 76. – No. 6. – P. 112-115.
67. Tang, X. Activity of dead-burned magnesite /X. Tang, Ch.-Sh. Liu //Huadong Ligong Daxue Xuebao; J. E. China Univ. Sci. and Technol. – 2001. – Vol. 27. – No. 2. – P. 157-160.
68. Soudée, E. Influence of magnesia surface on the setting time of magnesia-phosphate cement /E. Soudée, J. Péra //Cem. and Concr. Res. – 2002. – Vol. 32. – No. 1. – P. 153-157.
69. Крамар, Л.Я. Особенности твердения магнезиального вяжущего /Л.Я. Крамар, Т.Н. Черных, Б.Я. Трофимов //Цемент и его применение. – 2006. – Сент.-окт. – С. 58-61.; Крамар, Л.Я. Теоретические основы и технология магнезиальных вяжущих и материалов: дис. ... д.т.н. /Л.Я. Крамар. – Челябинск: Юж.-Ур. гос. ун-т, 2007. – 335 с.
70. Легостаева, Н.В. Магнезиальные вяжущие и изделия на их основе из магнезитов Савинского месторождения: дис. ... к.т.н. /Н.В. Легостаева. – Иркутск: ИрГТУ, 2006. – 152 с.
71. Вайвад, А.Я. Магнезиальные вяжущие вещества /А.Я. Вайвад. – Рига: Зинатне, 1971. – 332 с.

72. Birchal, V.S. The effect of magnesite calcination conditions on magnesia hydration /V.S. Birchal, S.D.F. Rocha, V.S.T. Ciminelli //Miner. Eng. – 2000. – Vol. 13. – No. 14-15. –P. 1629-1633.
73. Бутт, Ю.М. Химическая технология вяжущих материалов /Ю.М. Бутт, М.М. Сычев, В.В. Тимашев. – М.: Высш. шк., 1980. – 472 с.
74. Wolter, A. Zur Kinetik der Hydratation von Branntkalk /A. Wolter, S. Luger, G. Schaefer //ZKG Int. – 2004. – Vol. 57. – N. 8. – S. 60-68.
75. Русанов, А.И. Термодинамические основы механохимии /А.И. Русанов. – СПб.: Наука, 2006. – 221 с.
76. Янг, Д. Кинетика разложения твердых веществ /Д. Янг. – М.: Мир, 1969. – 263 с.
77. Барзаковский, В.П. Новое в области реакций в кристаллических телах /В.П. Барзаковский, А.Д. Волков //Ж. Всес. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. – 1963. – Т. 8. – № 2. – С. 128-134.
78. Кононюк, И.Ф. Влияние геометрической формы образцов и зерен порошков на кинетику твердофазных реакций /И.Ф. Кононюк //Журн. физич. химии. – 1977. – Т. 51. –№ 4. – С. 837-841.
79. Леонов, А.И. О взаимодействии между реакционной способностью и критическим состоянием веществ /А.И. Леонов //В сб.: Совещ. по кинетике и механизму хим. реакций в тверд. теле. Ч. I. – Новосибирск, 1977. – С. 82-86.
80. Лебедев, М.В. Роль сольватации сульфид-иона при модификации электронной структуры поверхности GaAs /М.В. Лебедев //Физика и техника полупроводников. –2001. – Т. 35. – Вып. 11. – С. 1347-1355.
81. Cordischi, D. Surface reactivity of magnesium oxide doped with manganese: E.S.R. and chemisorption study /D.Cordischi, R.L. Nelson, A.J. Tench //Trans. Faraday Soc. – 1969. – Vol. 65. – No. 10. – P. 2740-2757.
82. Барбанягрэ, В.Д. Влияние легирующих добавок на степень спекания и активность оксида кальция //В.Д. Барбанягрэ, В.М. Шамшуров //В сб.: Техноген. продукты и соверш. технол. вяжущих. – М., 1983. – С. 138-144.
83. Taylor, E.N. Influence of radiation on reactivity and catalytic activity of solids /E.N. Taylor //Pure and Appl. Chem. – 1964. – Vol. 9. – No. 3. – P. 409-422.
84. Surface reactivity of irradiated magnesium oxide. Effect of dose on defect concentrations, specific surface areas and chemisorption kinetics /R.L. Nelson, J.W. Hale, B.J. Harmsworth [et al.] //Trans. Faraday Soc. – 1968. – Vol. 64. – No. 9. – P. 2521-2532.
85. Exploring long-time response to radiation damage in MgO /B.P. Uberuaga, R. Smith, A.R. Cleave [et al.] //Nucl. Instrum. and Meth. Phys. Res. B. – 2005. – Vol. 228. – No. 1-4. –P. 260-273.
86. Возврат и рекристаллизация металлов /под ред. Л. Химмеля; пер. с англ. под ред. В.М. Розенберга. – М.: Металлургия, 1966. – 326 с.
87. Рекристаллизация металлических материалов /пер. с нем. под ред. Ф. Хесснера. – М.: Металлургия, 1986. – 352 с.
88. Джейкобс, П. Поверхность твердых тел /П. Джейкобс, Ф.Томпкинс /В кн.: Химия твердого состояния /под ред. В. Гарнера; пер. с англ. под ред. С.З. Рогинского. – М.: Издательство, 1961. – 543 с.
89. Zur Reaktivität teilkristalliner Aluminiumoxide /U. Bollmann, H.-J. Berger, S. Engels [u.a.] //22. Jahrestag. Ver. Kristallogr. (VFK): Aspekte Kristallogr. Festkörperchem., Halle, 22-26 Febr., 1988. – Berlin, 1988. – S.22.

90. Динамика рекристаллизации оксида цинка в промышленном поглотителе сероводорода /В.Л.Гартман, Л.А. Сухоручкина, Е.А. Боевская [и др.] //Тез. докл. VI Росс. конф. "Науч. основы приготовления и технологии катализаторов", 4-9 сент. 2008 г., Новосибирск, 2008. – С. 27-28.
91. Грабов, В.М. Оптимизация режимов термического осаждения в вакууме пленок висмута при контроле их дефектности методом атомно-силовой микроскопии /В.М. Грабов, Е.В. Демидов, В.А. Комаров //Физика тв. тела. – 2010. – Т. 52. – Вып. 6. – С. 1219-1222.
92. Аввакумов, Е.Г. Механические методы активации химических процессов /Е.Г. Аввакумов. – Новосибирск: Наука, 1986. – 305 с.
93. Хайнике, Г. Трибохимия /Г. Хайнике. – М.: Мир, 1987. – 584 с.; Heinicke G. Tribochemistry. – Berlin. Akademie-Verlag. 1984. – 495 S.
94. Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий /отв. ред. Е.Г. Аввакумов; СО РАН, Ин-т химии твердого тела и механохимии [и др.]. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2009. – 343 с. (Интеграционные проекты СО РАН, вып. 19).
95. Болдырев, В.В. Реакционная способность твердых веществ (на примере реакций термического разложения) /В.В. Болдырев. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1997. – 303 с.
96. Механохимические явления при сверхтонком измельчении: сб. науч. тр. /ред. В.М. Кляровский, В.И. Молчанов. – Новосибирск: Изд-во Ин-та геологии и геофизики СО АН СССР, 1971. – 156 с.
97. Ломовский, О.И. Механохимия в решении экологических задач: аналитический обзор /О.И. Ломовский, В.В. Болдырев. – Новосибирск: ГПНТБ СО РАН, 2006. – 221 с.
98. Чайкина, М.В. Механохимия природных и синтетических апатитов /М.В. Чайкина. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, филиал "Гео", 2002. – 223 с.
99. Ляхов, Н.З. Влияние механоактивации на процессы фазо- и структурообразования при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе /Н.З. Ляхов, Т.Л. Талако, Т.Ф. Григорьева. – Новосибирск: Параллель, 2008. – 168 с.
100. Григорьева, Т.Ф. Механохимический синтез в металлических системах /Т.Ф. Григорьева, А.П. Барина, Н.З. Ляхов. – Новосибирск: Параллель, 2008. – 311 с.
101. Механохимия создания новых материалов /О.В. Андрюшкова, В.А. Полубояров, И.А. Паули [и др.]. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2007. – 385 с.
102. Молчанов, В.И. Физические и химические свойства тонкодиспергированных минералов /В.И. Молчанов, Т.С. Юсупов. – М.: Недра, 1981. – 160 с.
103. Лаптева, Е.С. Физико-химические изменения слоистых силикатов в процессе механической активации /Е.С. Лаптева, Т.С. Юсупов, А.С. Бергер. – Новосибирск: Наука, 1986. – 89 с.
104. Широков, Ю.Г. Механохимия в технологии катализаторов /Ю.Г. Широков. – Иваново: ИГХТУ, 2005. – 350 с.
105. Кулебакин, В.Г. Применение механохимии в гидрометаллургических процессах /В.Г. Кулебакин. – Новосибирск: Наука, 1988. – 245 с.
106. Беляков, А.В. Физико-химические основы процессов механического измельчения неорганических неметаллических материалов /А.В. Беляков, В.Н. Сигаев. – М.: Издат. центр РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2001. – 60 с.
107. Ходаков, Г.С. Физика измельчения /Г.С. Ходаков. – М.: Наука. – 1986. – 216 с.

108. Власова, М.В. Электронный парамагнитный резонанс в механически разрушенных твердых телах /М.В. Власова, Н.Г. Каказей. – Киев: Наукова думка, 1979. – 200 с.
109. Tkáčová, K. Mechanical activation of minerals /K. Tkáčová. – Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, 1989. – 155 p.
110. Baláž, P. Extractive metallurgy of activated minerals /P. Baláž. – Elsevier, Amsterdam, 2000. – 290 p.; Baláž P. Mechanochemistry in nanoscience and extractive metallurgy /P. Baláž. – Springer, Heidelberg, 2008. – 413 p.
111. Душкин, А.В. Возможности механохимической технологии органического синтеза и получения новых материалов /А.В. Душкин //Химия в интересах устойчив. развития. – 2004. – Т. 12. – № 3. – С. 251-274.
112. Болдырев, В.В. Развитие исследований в области механохимии неорганических веществ в СССР /В.В. Болдырев //В сб. науч. тр. Механохимический синтез в неорганической химии. – Новосибирск: Наука, 1991. – С. 5-32.
113. Болдырев, В.В. Об истории развития механохимии в Сибири /В.В. Болдырев //Химия в интересах устойчив. развития. – 2002. – Т. 10. – № 1-2. – С. 3-12.; Болдырев, В.В. Развитие исследований по химии твердого тела в ИХТТМ СО РАН /В.В. Болдырев //Там же. – 2004. – Т. 12. – № 3. – С. 245-250.
114. Avvakumov, E.G. Soft mechanochemical synthesis: a basis for new chemical technologies /E.G. Avvakumov, M. Senna, N.V. Kosova. – Kluwer Academic Publishers, Boston, 2001. – 200 p.
115. Бутягин, П.Ю. Проблемы и перспективы развития механохимии /П.Ю. Бутягин //Успехи химии. – 1994. – Т. 63. – № 12. – С. 1031-1043.; Бутягин, П.Ю. Принудительные реакции в неорганической и органической химии /П.Ю. Бутягин //Коллоид. журн. – 1999. – Т. 61. – № 5. – С. 581-589.
116. Бутягин, П.Ю. Энергетические аспекты механохимии /П.Ю. Бутягин //Изв. АН СССР. Сер. хим. н. – 1987. – Вып. 5. – С. 48-59.; Бутягин, П.Ю. Кинетика и энергетический баланс в механохимических превращениях /П.Ю. Бутягин, А.Н. Стрелецкий //Физика тв. тела. – 2005. – Т. 47. – Вып. 5. – С. 830-836.
117. Блиничев, В.Н. Разработка оборудования и методов его расчета для интенсификации процессов тонкого измельчения материалов и химических реакций в твердых телах: дис. ... д.т.н. /В.Н. Блиничев. – Иваново, 1975. – 317 с.
118. Бобков, С.П. Механическая активация твердых тел с целью интенсификации гетерогенных процессов: дис. ... д.т.н. /С.П. Бобков. – Иваново, 1992. – 260 с.; Бобков, С.П. Влияние скорости деформирования измельчаемых материалов на энергозатраты и эффективность мельниц: автореф. дис. ... к.т.н. /С.П. Бобков. – Иваново, 1980. – 20 с.
119. Ильин, А.П. Физико-химическая механика в технологии катализаторов и сорбентов: монография /А.П. Ильин, В.Ю. Прокофьев. – Иваново: Иван. гос. хим.-технол. ун-т, 2004. – 316 с.
120. Смирнов, Н.Н. Научные основы механохимического синтеза катализаторов и сорбентов в газожидкостных средах: дис. ... д.т.н. /Н.Н. Смирнов. – Иваново, 2009. – 468 с.
121. Гутман, Э.М. Механохимия металлов и защита от коррозии /Э.М. Гутман. – М.: Металлургия. 1981. – 299 с.
122. Измерение фоновой температуры при механическом сплавлении в планетарных центробежных мельницах /К.Б. Герасимов, А.А. Гусев, В.В. Колпаков [и др.] //Сиб. хим. журн. – 1991. – Вып. 3. – С. 140-145.

123. Tonejc A. Estimation of peak temperature reached by particles trapped among colliding balls in the ball-milling process using excessive oxidation of antimony /A. Tonejc, A.M. Tonejc, D. Dužević //Scripta Metall. et Mater. – 1991. – Vol. 25. – P. 1111-1113.
124. Urakaev, F.Kh. Mechanism and kinetics of mechanochemical processes in comminuting devices: 2. Applications of the theory. Experiment /F.Kh. Urakaev, V.V. Boldyrev //Powder Technol. – 2000. – Vol. 107. – No. 3. – P. 197-206.; Urakaev, F.Kh. Mechanism and kinetics of mechanochemical processes in comminuting devices: 1. Theory /F.Kh. Urakaev, V.V. Boldyrev //Ibid. – 2000. – Vol. 107. – No. 1-2. – P. 93-107.
125. Kwon, Y.-S. Ball temperatures during mechanical alloying in planetary mills /Y.-S. Kwon, K.B. Gerasimov, S.-K. Yoon //J. Alloys & Compounds. – 2002. – Vol. 346. – P. 276-281.
126. Takacs, L. Temperature of the milling balls in shaker and planetary mills /L. Takacs, J.S. McHenry //J. Mater. Sci. – 2006. – Vol. 41. – P. 5246-5249.
127. Hüttig, G.F. Zwischenzustände bei Reaktionen in Festen Zustand und ihre Bedeutung für die Katalyse /G.F. Hüttig //In: Handbuch der Katalyse IV, Springer Verlag, Wien, 1943. – P. 318-331.
128. Thiessen, P.A. Grundlagen der Tribochemie /P.A. Thiessen, K. Meyer, G. Heinicke. – Berlin, Akademie-Verlag, 1966. N. 1. – 194 S.
129. Хеегн, Х. Изменение свойств твердых тел при механической активации и тонком измельчении /Х.Хеегн //Изв. СО АН СССР. – 1988. – № 2. – Сер. хим. н. – Вып. 1. – С. 3-9.
130. Журков, С.Н. Проблема прочности твердых тел /С.Н. Журков //Вестн. АН СССР. – 1957. – № 11. – С.78-82.; Журков, С.Н. К вопросу о физической основе прочности /С.Н. Журков //Физика тв. тела. – 1980. – Т. 22. – Вып. 11. – С. 3344-3349.
131. Румпф, Г. Об основных физических проблемах при измельчении /Г. Румпф //Тр. Европ. совещ. по измельчению. – М.: Стройиздат, 1966. – С. 7-40.
132. Биленко, Л. Ф. Закономерности измельчения в барабанных мельницах /Л.Ф. Биленко. – М.: Недра, 1984. – 200 с.
133. Сиденко, П.М. Измельчение в химической промышленности /П.М. Сиденко. – М.: Химия, 1977. – 368 с.
134. Болдырев, В.В. Использование механохимии в создании "сухих" технологических процессов /В.В. Болдырев //Сорос. образоват. журн. – 1997. – № 12. – С. 48-52.
135. Senna, M. The projection of powder materials controlling their reactivity /M. Senna //Refractories (Japan). – 1986. – V. 38. – N 9. – P. 608-615.
136. Comparative structural investigations of mechanically treated MgO-powders (I), (II) /U. Kretzschmar, I. Ebert, U. Steinike [et al.] //Crystal Res. & Technol. – 1981. – Vol. 16. – P. 949-951; 1982. – Vol. 17. – No. 2. – P. 257-261.
137. Zhang, Z. Impact attrition of particulate solids. Part 2: Experimental work /Z. Zhang, M. Ghadiri //Chem. Eng. Sci. – 2002. – Vol. 57. – No. 17. – P. 3671-3686.
138. Drickamer, H.G. Electronic transitions and the high pressure chemistry and physics of solids /H.G. Drickamer, C. Frank. – Chapman & Hall, London, 1973. – 211 p.
139. Gilman, J.J. Shear induced metallization /J.J. Gilman //Phil. Mag. – 1993. – Vol. 67. – No. 2. – P. 207-214.
140. Komatsu, W. Role of contacts in solid state reactions /W. Komatsu //Reactivity of Solids: Proc. 5th Int. Symp. on Reactivity of Solids (Munich, 1963). – Elsevier, Amsterdam, 1964. – P. 576.

141. Бриджмен, П. Новейшие работы в области высоких давлений /П. Бриджмен //Успехи физич. наук. – 1947. – Т. 31. – Вып. 1. – С. 53-95; Вып. 2. – С. 210-263; Вып. 3. – С. 346-402; Пер. Д. Гамбурга и Д. Циклиса под ред. проф. И. Кричевского ориг. ст.: P. W. Bridgman //Rev. Modern Physics. – 1946. – Vol. 18. – No. 1.; Бриджмен, П.В. Новейшие работы в области высоких давлений /П. Бриджмен. – М.: Издательский центр «Издательство ИГиЛ», 1948. – 299 с.
142. Холл, Г. Исследования в области сверхвысоких давлений /Г. Холл //Успехи физич. наук. – 1959. – Т. 47. – Вып. 4. – С. 705-720.
143. Dacheville, F. Modifications of opposed anvil devices. the physics and chemistry of high pressures /F. Dacheville, R. Roy //Soc. Chem. Ind. – 1962. – P.77-84.; Seck, H. High Pressure Polymorphism and Reactions of Dy₂O₃ /H. Seck, F. Dacheville, R. Roy //Inorg. Chem. – 1969. – Vol. 8. – P. 165.
144. Zeto, R.J. Kinetics of the GeO₂ (quartz) – GeO₂ (rutile) transformation at pressures of 30 kBar /R.J. Zeto, R. Roy //Reactivity of Solids. – Ed. J.W. Mitchell [et al.] – John Wiley and Sons, Inc. – 1969. – P. 803-815.
145. Верещагин, Л.Ф. Твердое тело при высоких давлениях /Л.Ф. Верещагин. – М.: Наука, 1981. – 206 с.
146. Апарников, Г.Л. Механохимические явления при высоких давлениях /Г.Л. Апарников //Изв. СО АН СССР. – 1984. – № 5. – Сер. хим. н. – Вып. 2. – С. 3-9.
147. Okuri, Y. Mechanochemical reactions at high pressures. IV. Transformation of lead monoxide /Y. Okuri, Y. Ogo //Bull. Chem. Soc. Jap. – 1982. – Vol. 55. – No.11. – P. 3641-3642.
148. Jiang, J.S. Pressure induced phase transformation in nanocrystal SnO₂ /J.S. Jiang, L. Gerward, J.S. Olsen //Scr. mater. – 2001. – Vol. 44. – No. 8-9. – P. 1983-1986.
149. Горайнов, С.В. Полиморфные превращения эдингтонита при низких температурах и высоких давлениях /С.В. Горайнов, А.В. Курносков //Докл. Ежегодного семинара по экспер. минералогии, петрологии и геохимии (ЕСЭМПГ-2003). – М., 2003. – С. 11.
150. Индуцированный давлением фазовый переход в кубическом кристалле ScF₃ /К.С. Александров, В.Н. Воронов, А.Н. Втюрин [и др.] //Физика тв. тела. – 2009. – Т. 51. – Вып. 4. – С. 764-770.
151. Зубова, Е.В. Явления химических превращений в твердой фазе под давлением 50 000 кг/см² при одновременном действии сдвига /Е.В. Зубова, Л.А. Коротаева //Журн. физич. химии. – 1958. – Т. 32. – С. 1576-1585.
152. Поведение окислов при действии высокого давления с одновременным приложением напряжения сдвига /Л.Ф. Верещагин, Е.В. Зубова, К.П. Бурдина [и др.] //ДАН СССР. – 1971. – Т. 196. – № 5. – С. 1057-1059.; Верещагин, Л.Ф. Получение плотных модификаций германия и кремния в условиях одновременного действия высокого давления и напряжения сдвига /Л.Ф. Верещагин, Е.В. Зубова, К.П. Бурдина //Там же. – 1966. – № 2. – С. 314-315.
153. Неверов, В.В. Деформационные процессы в тонких слоях при сжатии и сдвиге: Дисс. ... д.ф.-м.н. /В.В. Неверов. – М.: МИСИС, 1995. – 347с.; Механоактивирующая обработка гидраргиллита в валках высокого давления /В.В. Неверов, В.Г. Суппес, В.Н. Буров [и др.] //Сиб. хим. журн. – 1992. – № 5. – С. 141-144.
154. Исследование тонких слоев периклаза при механоактивирующей обработке /В.В. Неверов, П.П. Житников, В.Г. Суппес [и др.] //Изв. АН СССР. Неорг. матер. – 1983. – Т. 19. – № 11. – С. 1917-1920.

155. Takacs L. Carey Lea, the first mechanochemist //J. Mater. Sci. – 2004. – Vol. 39. – P. 4987-4993.
156. Болдырев, В.В. Применение различных методов разложения минералов при анализе их методом растирания /В.В. Болдырев, Ю.Е. Еремеева //Уч. зап. Томск. гос. ун-та. – 1959. – № 29. – С. 121-123.; Болдырев, В.В. Изучение скорости реакций иодидов щелочных металлов с солями свинца при растирании /В.В. Болдырев, Ю.Е. Еремеева //Там же. – 1959. – № 29. – С. 27-30.
157. Зиненко, В.И. Основы физики твердого тела /В.И. Зиненко, Б.П. Сорокин, П.П. Турчин. – М.: Физматлит, 2001. – 336 с.
158. Ибатуллин, И.Д. Кинетика усталостной повреждаемости и разрушения поверхностных слоев: Монография /И.Д.Ибатуллин. – Самара: Самар. гос. технич. ун-т, 2008.– 387 с.
159. Николис, Г. Самоорганизация в неравновесных системах /Г. Николис, И. Пригожин. – М.: Мир, 1985. – 512 с.
160. Тэйбор, Д. Трение как диссипативный процесс /Д. Тэйбор //Трение и износ. – 1994.– Т. 15. – № 2. – С. 296-315.
161. Kostetsky, V.I. The structural-energetic concept in the theory of friction and wear (synergism and self-organization) /V.I. Kostetsky //Wear. – 1992. – Vol. 159. – No. 1. – P. 1-15.
162. Гленсдорф, П. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций /П. Гленсдорф, И. Пригожин. – М.: Мир, 1973. – 280 с.
163. Федоров, В.В. Термодинамические аспекты прочности и разрушения твердых тел /В.В. Федоров. – Ташкент: ФАН, 1979. – 168 с.
164. Синергетика и фракталы в материаловедении /В.С.Иванова, А.С. Баланкин, И.Ж. Бунин [и др.]. – М.: Наука, 1994. – 383 с.
165. Регель, В.Р. Кинетическая природа прочности твердых тел /В.Р. Регель, А.И. Слуцкер, Э.И. Томашевский. – М.: Наука, 1974. – 560 с.
166. Степанов, В.А. Прочность и релаксационные явления в твердых телах /В.А. Степанов, Н.Н. Песчанская, В.В. Шпейзман. – Л.: Наука, 1984. –246 с.
167. Классен-Неклюдова, М.В. Природа межкристаллических прослоек /М.В. Классен-Неклюдова, Т.А. Конторова //Успехи физич. наук. – 1939. – Т. 22. – Вып. 3. – С. 249-292.
168. Боуден, Ф.П. Трение и смазка твердых тел /Пер. с англ. Н.М. Михина и А.А. Силина; Под ред. И.В. Крагельского /Ф.П. Боуден, Л. Тейбор. – М.: Машиностроение, 1968. – 543 с.
169. Горячева, И.Г. Механика фрикционного взаимодействия /И.Г. Горячева. – М.: Наука, 2001. – 478 с.
170. Dachille, F. High-pressure phase transformations in laboratory mechanical mixers and mortars /F. Dachille, R. Roy //Nature. – 1960. – Vol. 186. – No. 34. – P. 39,71.
171. Уракаев, Ф.Х. Оценка импульсов давления и температуры на контакте трущихся частиц в диспергирующих аппаратах /Ф.Х. Уракаев //Изв. СО АН СССР. – 1978. – № 7. –Сер. хим. н. – Вып. 3. – С. 5-10.; Уракаев, Ф.Х. Расчет физико-химических параметров реакторов для механохимических процессов /Ф.Х. Уракаев, В.В. Болдырев //Неорган. матер. – 1999. – Т. 35. – № 2. – С. 248-256.; Уракаев, Ф.Х. Кинетика механохимических процессов в диспергирующих аппаратах /Ф.Х. Уракаев, В.В. Болдырев //Там же. – 1999. – Т. 35. – № 4. – С. 495-503.

172. Smekal, A. Ritzvorgang und molekulare Festigkeit /A. Smekal //Natutwissenschaften. – 1942. – Bd 30. – S. 224-225.
173. Bowden, F.P. The surface temperature of sliding solids /F.P. Bowden, F.R.S. Thomas //Proc. Roy. Soc. – 1954. – Vol. A223. – P. 29-40.; Bowden, F.P. Deformation heating and melting of solids in high speed friction /F.P. Bowden, P.A. Persson //Ibid. – 1961. – Vol. A260. – P. 433-451.
174. Дубнов, А.В. К вопросу о природе локальных микроочагов разложения в конденсированных взрывчатых веществах при механических воздействиях /А.В. Дубнов, В.А. Сухих, И.И. Томашевич //Физика горения и взрыва. – 1972. – Т. 7. – № 1. – С. 147-149.
175. Рыбакова, Л.М. Структура и износостойкость металлов /Л.М. Рыбакова, Л.И. Куксенова. – М.: Машиностроение, 1982. – 212 с.; Рыбакова, Л.М. Особенности структурных изменений при трении под влиянием активной среды /А.Н. Назаров //Физика и химия обработки матер. – 1976. – № 2. – С. 70-73.
176. Polzer, G. Grundlagen zu Reibung und Verschleiss /G. Polzer, F. Meissner //VEB Deutscher Verlag für Grindstoffindustrie. – Leipzig 2, Aufl., 1983. – 264 s.
177. Бершадский, Л.И. Самоорганизация и надежность трибосистем /Л.И. Бершадский. – Киев: Знание, 1981. – 35 с.
178. Трибология: Исследования и приложения: Опыт США и стран СНГ /Под ред. В.А. Белого, К. Лудемы, Н.К. Мышкина. – М.: Машиностроение; Нью-Йорк: Аллертон Пресс, 1993. – С. 139-155.
179. Польцер, Г. Внешнее трение твердых тел, диссипативные структуры и самоорганизация /Г. Польцер, В. Эбелинг, А. Фирковский //Трение и износ. – 1988. – Т. 9. – № 1. – С. 12-18.
180. Крагельский, И.В. Контакт шероховатых поверхностей /И.В. Крагельский, Л.Ф. Бессонов, Е.М. Швецова //ДАН СССР. – 1963. – Т. 93. – № 1. – С. 43-46.
181. Чекина, О.Г. Моделирование разрушения приповерхностных слоев при контактировании шероховатых тел /О.Г. Чекина //Прочность и пластичность. – М.: Наука, 1996. – Т. 1. – С. 186-191.
182. Горячева, И.Г. Механизм формирования шероховатости в процессе приработки /И.Г. Горячева, М.Н. Добычин //Трение и износ. – 1982. – Т. 3. – № 4. – С. 581-588.
183. Коротаева, З.А. Получение ультрадисперсных порошков механохимическим способом и их применение для модифицирования материалов: Автореф. дисс. ... к.х.н. /З.А. Коротаева. – Кемерово, 2008. – 22 с.
184. Исследование процесса агрегации при измельчении материалов в вибрмельнице /В.А. Падохин, Т.А. Афанасьев, В.Н. Блиничев [и др.] //Изв. вузов. Химия и хим. технол. – 1980. – Т. 23. – № 9. – С. 1174-1176.
185. Urakaev, F.Kh. Mineral processing by the abrasive-reactive wear /F.Kh. Urakaev //Intern. J. Mineral Proc. – 2009. – Vol. 92. – No.1-2. – P. 58-66.
186. Калашников, Е.В. Исследование радиационных повреждений в ионных кристаллах фторида кальция в условиях мощного воздействия вакуумного ультрафиолетового и ультрафиолетового излучения /Е.В. Калашников, С.Н. Рачкулик //Журн. технич. физики. – 2007. – Т. 77. – Вып. 5. – С. 69-74.
187. Калинин, А.М. Механосорбция диоксида углерода силикатами и сложными оксидами: Автореф. дисс. ... д.х.н. /А.М. Калинин. – Апатиты: Ин-т химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского НЦ РАН, 2009. – 40 с.

188. Калинин, А.М. Структурные превращения силикатов при продолжительном истирании /А.М. Калинин, Е.В. Калининна, Т.И. Макарова //Журн. общей химии. – 2006. – Т. 76. – № 4. – С. 552-558.; Калинин, А.М. "Магма" в ступке /А.М. Калинин, Е.В. Калининна //Природа. – 2005. – № 4. – С. 3-8.
189. Mendelovici, E. A distinctive mechanochemical transformation of manganosite into manganite by mortar dry grinding /E. Mendelovici, R. Villalba, A. Sagarzazu //Mater. Res. Bull. – 1994. – Vol. 29. –No. 2. – P. 167-174.
190. An investigation of surface nanocrystallization mechanism in Fe induced by surface mechanical attrition treatment /N.R. Tao, Z.B. Wang, W.P. Tong [и др.] //Acta Mater. – 2002. – Vol. 50. – No. 18. – P. 4603-4616.
191. Heegn, H. Physical properties of different minerals and results of fine grinding in a ball-roller mill /H. Heegn, S. Ilgen //Freiberger Forschungsh. Ser A. – 1987. – Vol. A700. – P. 247-263.
192. Shear-mode grinding of brittle materials and evaluating ground surfaces /H. Hashimoto, J. Takeda, K. Imal [et al.] //J. Jap. Soc. Precision Eng. – 1993. – Vol. 59. – No. 3. – P. 455-460.
193. Preparation and characterization of hydroxyapatite from eggshell /G. Gergely, F. Wéber, I. Lukács [et al.] //Ceram. Intern. – 2010. – Vol. 36. – No. 2. – P. 803-806.
194. Production and characterization of sintered ceramics from paper mill sludge and glass cullet /L. Asquini, E. Furlani, S. Bruckner [et al.] //Chemosphere. – 2008. – Vol. 71. – No. 1. – P. 83-89.
195. Rydin, R.W. Milling dynamics: Part I. Attritor dynamics: Results of a cinematographic study /R.W. Rydin, D. Vaurice, T.H. Courtney //Metall. Trans. A. – 1993. – Vol. 24A. – P.175-185.
196. Кащеев, В.Н. Абразивное разрушение твердых тел /В.Н. Кащеев. – М.: Наука, 1970. – 247 с.
197. Болдырев, В.В. О кинетических факторах, определяющих специфику механохимических процессов в неорганических системах /В.В. Болдырев //Кинетика и катализ. – 1972. – № 13. – С. 1411-1421.
198. Бацанов, С.С. Физико-химические эффекты действия взрыва на вещество /С.С. Бацанов //Изв. АН СССР. Неорган. матер. – 1970. – Т. 6. – № 4. – С. 697 -707.; Бацанов, С.С. Ударное сжатие неорганических материалов /С.С. Бацанов /В кн.: Физические методы исследования неорганических материалов. – М.: Наука, 1981. – С. 71-82.
199. Массалимов, И.А. Возможный механизм передачи энергии механическим ударом /И.А. Массалимов //Химия в интересах устойчив. развития. – 2002. – Т. 10. – № 1-2. – С. 161-164.; Массалимов, И.А. Образование неравновесных состояний вещества при ударных воздействиях /И.А. Массалимов //Башк. хим. журн. – 1998. – Т. 5. – № 1.– С. 55-58.
200. Массалимов, И.А. Процессы обработки материалов в дезинтеграторе и их использование для активации химических превращений: Дисс. ... д.т.н. /И.А. Массалимов. – Уфа: Ин-т механики Уфимского ИЦ РАН, 2008. – 281 с.
201. Шелехов, Е.В. Моделирование движения и разогрева шаров в планетарной мельнице. Влияние режима обработки на продукты механоактивации смеси порошков Ni и Nb /Е.В. Шелехов, Т.А. Свиридова //Материаловедение. – 1999. – № 10. – С. 13-22.
202. Шелехов Е.В., Свиридова Т.А. Компьютерное моделирование процесса механического сплавления в шаровых мельницах. Ч. I. Кинетико-статистическая геометрия изменений в обрабатываемом материале в процессе механического сплавления /Е.В.

- Шелехов, Т.А. Свиридова //Материаловедение. – 2007. – № 9. – С. 13-19; № 10. – С. 13-22.; Ч. II. Расчет контактной площадки между мелющими телами и времени удара //Там же. – 2007. – № 11. – С. 13-20.; № 12. – С. 10-14.; Ч. III. Кинетика движения мелющих тел и расчет температуры мелющей среды //Там же. – 2008. – № 3. – С. 11-24.; Ч. IV. Особенности модели для планетарного активатора с квазицилиндрическим мелющим телом //Там же. – 2008. – № 4. – С. 16-24.
203. Maurice, D. Milling dynamics: Part II. Dynamics of a SPEX mill and a one-dimensional mill /D. Maurice, T.H. Courtney //Metall. Mater. Trans. A. – 1996. – Vol.27A.–P.1973-1979.
204. Юсупов, Т.С. Регулирование структурно-химических свойств минералов с использованием поверхностно-активных веществ при тонком измельчении в центробежных мельницах /Т.С. Юсупов, Е.А. Кириллова //Химия в интересах устойчив. развития. – 2009. – № 5. – С. 521-525.
205. Aktivierungseffekte bei der Zerkleinerung von Magnesit in Schwingmühlen und im Desintegrator /H. Heegn, K. Tkáčová, H.-J. Huhn [et al.] //Chem. Technol. – 1978. – Bd 30. – N. 7. – S. 348-351.
206. Бобков, С.П. Влияние типа мельницы на энергозатраты и механохимические явления при тонком измельчении /С.П. Бобков, В.Н. Блиничев, П.П. Гуюмджян //Изв. вузов. Химия и хим. технол. – 1979. – Т. 22. – № 8. – С. 1004-1008.; Бобков, С.П. Влияние параметров механического воздействия на его эффективность при обработке частиц твердой фазы /С.П. Бобков, А.Н. Фролов //Там же. – 1991. – Т. 34. – № 6. – С. 93-96.; Бобков, С.П. Некоторые теоретические аспекты механической активации /С.П. Бобков //Там же. – 1992. – Т. 35. – № 3. – С. 3-14.
207. Колобердин, В.И. Влияние условий механической обработки на химическую активность минерального сырья /В.И. Колобердин //Изв. вузов. Химия и хим. технол. – 1987. – Т. 30. – № 4. – С. 113-117.
208. К вопросу об оценке эффективности действия различных машин в качестве механических активаторов /В.В. Болдырев, С.В. Павлов, В.А. Полубояров [и др.] //Неорган. матер. – 1995. – Т. 31. – № 9. – С. 1128-1138.
209. Оценка эффективности химических реакторов для механической активации твердофазных взаимодействий. Сообщение 1 /В.А. Полубояров, И.А. Паули, В.В. Болдырев [и др.] //Химия в интересах устойчив. развития. – 1996. – Т. 4. – № 6. – С. 519-524.; Полубояров, В.А. Оценка эффективности химических реакторов для механической активации твердофазного взаимодействия. Сообщение 2 /В.А. Полубояров, И.А. Паули, О.В. Андрюшкова //Там же. – 1994. – № 2. – С. 647-664.; Полубояров, В.А. Оценка эффективности химических реакторов для механической активации твердофазных взаимодействий. Сообщение 3 //Там же. – 1996. – Т. 4. – № 6. – С. 519-524.
210. Колобердин, В.И. Термомеханическая интенсификация совмещенных процессов в химической технологии и в производстве строительных материалов: Автореф. дисс. ... д.т.н. /В.И. Колобердин. – Иваново, 1997. – 42 с.
211. Kano, J. Ball mill simulation and powder characteristics of ground talc in various types of mill /J. Kano, M. Miyazaki, F. Saito //Adv. Powder Technol. – 2000. – Vol. 11. – No.3. – P. 333-342.
212. Heegn, H. Mills as mechanoreactors /H. Heegn //Chem.-Ing.-Techn. – 2001. – Bd 73. – No. 12. – S. 1529-1539.
213. Suryanarayana, C. Mechanical alloying and milling /C. Suryanarayana //Progr. Mater. Sci. – 2001. – Vol. 46. – P. 1-184.

214. Different comminution of gypsum in cements ground in different mills /P.K. Panigrahy, G. Gosmani, J.D. Panda [et al.] //Cem. Concr. Res. – 2003. – Vol. 33. – No.7. – P.945-947.
215. Комбинированные измельчители /Новые технологии инжиниринг: http://www.ntds.ru/statyi/119_kombinirovannii_izmelchiteli.pdf
216. Осокин, А.П. Механохимическая активация – перспективное направление в совершенствовании силикатных материалов /А.П. Осокин, Л.М. Сулименко //Наука и технол. силикатных материалов – настоящее и будущее: Матер. науч.-практ. конф. /Под ред. П.Д. Саркисова. – М.: Информатизация образования, 2003. – С.144-163.
217. Pourghahramani, P. Effects of grinding variables on structural changes and energy conversion during mechanical activation using line profile analysis (LPA) /P. Pourghahramani. – Luleå University of Technology, Dept. Chem. Eng. & Geosciences, Div. Mineral Proc., 2006. – 165 p.
218. Pourghahramani, P. Multivariate projection and analysis of microstructural characteristics of mechanically activated hematite in different grinding mills /P. Pourghahramani, B. Pålson, E. Forsberg //Intern. J. Miner. Proc. – 2008. – Vol. 87. – No. 3-4. – P. 73-82.
219. Неверов, В.В. Процессы активации порошков при механической обработке /В.В. Неверов, А.А. Чернов, В.Г. Суппес //Неорган. матер. – 1990. – Т. 26. – № 9. – С. 1918-1922.
220. Калинин, А.М. Влияние механической активации сфена на его реакционную способность /А.М. Калинин, Е.В. Калинкина, Т.Н. Васильева //Коллоид. журн. – 2004. – Т. 66. – № 2. – С. 190-197.
221. Лоухина, И.В. Механохимическое разложение каолинита серной кислотой: Автореф. дисс.... к.х.н. /И.В. Лоухина. – Сыктывкар: Ин-т химии Коми науч. центра УрО РАН, 2006. – 24 с.
222. Ulusoy, U. Comparison of different 2D image analysis measurement techniques for the shape of talc particles produced by different media milling /U. Ulusoy, I. Kursun //Minerals Eng. – 2011. – Vol. 24. – No. 2. – P. 91-97.
223. Ulusoy, U. Application of ANOVA to image analysis results of talc particles produced by different milling /U. Ulusoy //Powder Technol. – 2008. – Vol. 188. – No. 2. – P. 133-138.
224. Steinike, U. Disordered structure of $\text{VOHPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ by mechanical treatment /U. Steinike, B. Müller, A. Martin //Mater. Sci. Forum. – 2000. – Vol. 321-324. – Eur. Powder Diffraction 6. – Ed. R. Delhez, E.J. Mittemeijer. – P. 1078-1085.
225. Formation of rod-like Al_2TiO_5 via mechanical activation followed by thermal processing /X.H. Chen, X.M. Chen, H. Zhao [et al.] //Mater. Sci. Forum. – 2007. – Vol. 534-536. – Progress in Powder Metallurgy. – Ed. D.Y. Yoon [et al.]. – P.53-56.
226. Effect of surface mechanical attrition treatment (SMAT) on microhardness, surface roughness and wettability of AISI316L B. Arifvianto, M. Suyitno, P. Dewo [et al.] //Mater. Chem. Phys. – 2011. – Vol. 125. – No. 3. – P. 418-426.
227. Ходаков, Г.С. Тонкое измельчение строительных материалов /Г.С. Ходаков. – М.: Стройиздат. – 1972. – 239 с.
228. Ioffe, A.F. Deformation und Festigkeit der Kristalle /A.F. Ioffe, M.W. Kirpitschewa, M.A. Lewitsky //Z. Physik. – 1924. – Bd 22. – S. 286-302.
229. Turianicová, E. Milling of olivine $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ in high-energy mills by wet and dry way E. Turianicová, P. Baláž //Chem. Listy. – 2008. – Vol. 102. – S. 921-923.
230. Особенности механической активации апатита в воздушной и водных средах /А.С.Колосов, М.В. Чайкина, Г.И. Гордеева [и др.] //Изв. СО АН СССР. – 1981. – № 9. – Сер. хим. н. – Вып. 4. – С. 38-47.

231. Orumwense, O.A. Surface and structural changes in wet ground minerals /O.A.Orumwense, E. Forssberg //Powder Technol. – 1991. – Vol. 68. – No. 1. – P. 23-29.
232. Kaczmarek, W.A. Transformations in oxides – dry and wet mechanochemical processes /W.A. Kaczmarek, J. Campbell //Mater. Sci. Forum. – 1998. – Vols. 269-272. – P. 259-264.
233. Mechanical activation of V_2O_5 in different media: ethanol, water and air /A.I. Kharlamov, V.A. Zazhigalov, P.A. Kosoroulov [et al.] //NATO Sci. Ser. 3. – 2000. –Vol. 85 (Materials for Lithium-Ion Batteries). – P.587-588.
234. A statistical approach for estimation of significant variables in wet attrition milling A. Shrivastava, S. Sakthivel, B. Pitchumani [et al.] //Powder Technol. – 2011. – Vol. 211. – No.1. – P. 46-53.
235. Стрелецкий, А.Н. Релаксация упругой энергии и механохимические процессы: Автореф. дисс. ... д.х.н. /А.Н. Стрелецкий. – М.: Ин-т хим. физики АН СССР, 1991. – 43 с.
236. Падохин, В.А. Стохастическое моделирование диспергирования и механоактивации гетерогенных систем: Описание и расчет совмещенных процессов: Дисс. ... д.т.н. /В.А. Падохин. – Иваново, 2000. – 369 с.
237. Колобердин, В.И. Влияние релаксации внутренних напряжений на процесс измельчения материалов /В.И. Колобердин //Изв. вузов. Химия и хим. технол. - 2002. – Т. 45. – № 2. - С. 67-68.
238. Возможные причины низкой механоактивации /А.Г. Ермилов, А.С. Медведев, С.И. Рупасов [и др.] //Цв. металлы. – 1998. – № 5. – С. 63-67.
239. Chaikina, M.V. Fracture, grinding, mechanical activation and synthesis processes in solids under mechanical action /M.V. Chaikina, S. Aman //Sci. Sinter. – 2005. – Vol. 37. – No. 2. – P. 93-105.
240. Жижаяев, А.М. Долговременное действие механической активации /А.М. Жижаяев, Г.Н. Бондаренко, Г.И. Викулина //Химия в интересах устойчив. развития. – 1998. – Т. 6. – № 2-3. – С.151-156.
241. Вишневецкий, А.А. Механическая активация щелочных силикатов как способ ускорения их растворения при атмосферном давлении /А.А.Вишневецкий, И.С. Семериков //Стекло мира. – 2005. – № 3. – С. 80-81.
242. Губкин, С.И. Пластическая деформация металлов: В 3-х т. Т. II. Физико-химическая теория пластичности /С.И. Губкин. – М.: Металлургиздат, 1960. – 416 с.
243. Evolution of dislocation density and character in hot rolled titanium determined by X-ray diffraction /I.C. Dragomir, D.S. Li, G.A. Castello-Branco [et al.] //Mater. Characterization. – 2005. – Vol. 55. – P. 66-74.
244. Хирт, Дж. Теория дислокаций /Дж. Хирт, И. Лоте. – М.: Атомиздат, 1972. – 600 с. (Hirth J.P., Lothe J. Theory of dislocations. McGraw-Hill Book Co., N.-Y.-St. Louis-San Francisco-Toronto-London-Sydney. 1968).
245. Тарбаев, Н.И. Определение систем скольжения дислокаций в монокристаллах CdS методом низкотемпературной люминесценции /Н.И. Тарбаев //Физика тв. тела. – 1998. – Т. 40. – № 10. – С. 1845-1848.
246. Гилман, Дж. Механические свойства ионных кристаллов /Дж. Гилман //Успехи физич. наук. – 1963. – Т.80. – Вып. 3. – С. 455-503.
247. Carrez, Ph. Peierls-Nabarro model and kink pair nucleation in MgO /Ph. Carrez, P. Cordier //In: Intern. Conf. on the Fundamentals of Plastic Deformations (Dislocations 2008). October 13-17, 2008. Hong Kong. Books of Abstrs. – 2008. – P. 79.

248. Amodeo, J. Multiscale modelling of MgO plasticity /J. Amodeo, Ph. Carrez, B. Devincere [et al.] //Acta Mater. – 2011. – Vol. 59. – No. 6. – P. 2291-2301.
249. Кузнецов, В. Д. Поверхностная энергия твердых тел /В. Д. Кузнецов. – М.: Гостехиздат, 1954. – 266 с.
250. Физический энциклопедический словарь /Гл. ред. А.М. Прохоров. – М.: Сов. энциклопедия, 1983. – 928 с.
251. Кочегаров, Г.Г. Неупругость твердых тел при малых деформациях /Г.Г. Кочегаров //Письма в ЖТФ. – 1999. – Т. 25. – Вып. 17. – С. 29-35.; Кочегаров, Г.Г. Энергия и механизм квазимикропластической деформации твердых тел /Г.Г. Кочегаров //Там же. – 2000. – Т. 26. – Вып. 11. – С. 41-46.
252. Дударев, Е.Ф. Микропластическая деформация и предел текучести поликристаллов /Е.Ф. Дударев.– Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1988. – 256 с.
253. Influence of crystal structure on mechanical activation effect /Zh. Zhao, H. Li, P. Sun [et al.] //Trans. Nonferrous Met. Soc. China. – 2003. – Vol. 13. – No. 1. – P. 188-194.
254. Чайкина, М.В. Особенности химического взаимодействия в многокомпонентных системах при механохимическом синтезе фосфатов и апатитов /М.В. Чайкина //Химия в интересах устойчив. развития. – 1998. – Т. 6. – № 2-3. – С.141-150.
255. Tromans, D. Enhanced dissolution of minerals: Microtopography and mechanical activation /D. Tromans, J.A. Meech //Miner. Eng. – 1999. – Vol. 12. – No. 6. – P. 609-625.; Tromans, D. Enhanced dissolution of minerals: Stored energy, amorphism and mechanical activation /D. Tromans, J.A. Meech //Ibid. – 2001. – Vol.14. – No.11. – P. 1359-1377.
256. Болдырев, В.В. Механические методы активации неорганических веществ /В.В. Болдырев //Журн. ВХО им. Д.И. Менделеева. – 1988. – Т. 33. – № 4. – С.14-23.
257. Болдырев, В.В. Механохимия твердых неорганических веществ /В.В. Болдырев, Е.Г. Аввакумов //Успехи химии. – 1971. – Т. 40. – Вып. 10. – С. 1835-1856.
258. Широков, Ю.Г. Влияние диспергирования на кинетику растворения труднорастворимых окислов /Ю.Г. Широков, А.П. Ильин, И.П. Кириллов //Изв. СО АН СССР. – 1979. – Вып. 7. – С.45-50.
259. Petrovich, R. Kinetics of dissolution of mechanically comminuted rock-forming oxides and silicates. 1. Deformation and dissolution of quartz under laboratorium condition /R. Petrovich //Geochim. Cosmochim. Acta. – 1981. – Vol. 45. – No. 10. – P. 1665-1674.
260. О влиянии механической активации на процесс растворения некоторых видов силикатов в разбавленных щелочных растворах /А.А. Политов, Г.В. Голубкова, И.В. Таранова [и др.] //Башкир. хим. журн. – 2001. – Т. 8. – № 2. – С. 58-62.
261. Sigrist, K. Zur Loslichkeit von mechanisch Aktivierten Apatiten /K. Sigrist, K. Pottig, K. Paudert //Z. phys. Chem. – 1980. – Bd 261. – S.847-856.
262. Еремин, А.Ф. Механическая активация фторида натрия. III. Особенности растворения активированного NaF /А.Ф. Еремин, Е.Л. Гольдберг, С.В. Павлов //Изв. СО АН СССР. Сер. хим. н. – 1985. – № 17. – Вып. 6. – С. 12-16.
263. Гольдберг, Е.Л. Механическая активация фторида натрия. IV. Баланс аккумулированной энергии /Е.Л. Гольдберг, А.Ф. Еремин //Изв. СО АН СССР. Сер. хим. н. – 1985. – № 17. – Вып. 6. – С. 16-21.
264. Механическая активация фторида натрия. V. Критерии для описания скорости растворения активированного NaF в этаноле /Ф.Х. Уракаев, Е.Л. Гольдберг, А.Ф. Еремин [и др.] //Изв. СО АН СССР. Сер. хим. н. – 1985. – № 17. – Вып. 6. – С. 22-26.

265. Механическая активация фторида натрия. VI. Особенности кинетики растворения активированного NaF в этаноле /Е.Л. Гольдберг, С.В. Павлов, А.Ф. Еремин [и др.] //Изв. СО АН СССР. Сер. хим. н. – 1985. – № 17. – Вып. 6. – С. 22-26.
266. Смирнов, А.Е. Механохимический эффект в кристаллах NaCl /А.Е. Смирнов, А.А. Урусовская, В.Р. Регель //Докл. АН СССР. – 1985. – Т. 280. - № 5. – С. 1122-1124.
267. Балкевич, В.Л. Исследование в области спекания, технологии и свойств высокоогнеупорных материалов зернистого строения из чистых окислов и их соединений: Дисс. ... д.т.н. /В.Л. Балкевич. – М.: МХТИ, 1972. – 365 с.
268. Оксидная керамика: спекание и ползучесть /В.С. Бакунов, А.В. Беляков, Е.С. Лукин [и др.]; Под ред. В.С. Бакунова. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2007. – 584 с.
269. Гегузин, Я.Е. Физика спекания /Я.Е. Гегузин. – М.: Наука, 1984. – 312 с.
270. Косенко, Н.Ф. Спекание алюмооксидных материалов /Н.Ф. Косенко //Изв. вузов. Химия и хим. технол. – 2011. – Т. 54. – № 8. – С. 3-16.
271. Судакас, Л.Г. Фосфатные вяжущие системы /Л.Г. Судакас. – СПб: РИА "Квинтет", 2008. – 260 с.
272. Химические основы технологии и применения фосфатных связок и покрытий /С.Л. Голышко-Вольфсон, М.М. Сычев, Л.Г. Судакас [и др.] – Л.: Химия, 1968. – 192 с.
273. Черняховский, В.А. Основные бетоны на фосфатных связках /В.А. Черняховский //В сб.: Исслед. в обл. фосфат. строит. материалов. – М., 1985. – С. 221-237.
274. К вопросу гидратоустойчивости оксида кальция /Н.В. Питак, Л.Н. Турчанинова, А.М. Гавриш [и др.] //Огнеупоры. – 1988. – № 1. – С. 16-19.
275. Теория цемента /Под ред. А.А. Пашенко. – Киев: Будівельник, 1991. – 168 с.
276. Судакас, Л.Г. Регулирование схватывания фосфатных вяжущих /Л.Г. Судакас, Н.В. Миклашевич //Цемент. – 1960. - № 3. – С. 18-19.
277. Активационное диспергирование глинистого сырья в технологии строительной керамики /Н.Н. Круглицкий, Б.В. Лобанов, В.В. Кузьминович [и др.] //Изв. СО АН СССР. Сер. хим. н. – 1983. – № 14. – Вып. 6. – С. 26-30.
278. Naito M. Applications of comminution techniques for the surface modification of powder materials /M. Naito, A. Kondo, T. Yokoiama //ISIJ Intern. – 1993. – Vol. 33. – No. 9. – P. 915-924.
279. Regrinding sulphide minerals – Breakage mechanisms in milling and their influence on surface properties and flotation behaviour /X. Ye, S. Gredelj, W. Skinner [et al.] //Powder Technol. – 2010. – Vol. 203. – No. 2. – P. 133-147.
280. Огнеупоры для промышленных агрегатов и топок. В 2 кн. Кн. 1. Производство огнеупоров: Справочник /Под общ. ред. И.Д. Кашеева. – М.: Интермет Инжиниринг, 2000. – 663 с.
281. Романовский, Л.Б. Магнезиально-шпинелидные огнеупоры /Л.Б. Романовский. – М.: Металлургия, 1983. – 143 с.
282. Хорошавин, Л.Б. Магнезиальные огнеупоры: Справочник /Л.Б. Хорошавин, В.А. Перепелицын, В.А. Кононов. – М.: Интернет Инжиниринг, 2001. – 567с.
283. Nadachowski, F. Lime refractories /F. Nadachowski //Interceram. – 1975. – Vol. 24. – P. 42-45.
284. Nadachowski, F. Refractories based on lime: development and perspectives /F. Nadachowski //Ceram. Int. – 1976. – Vol. 2. – No. 2. – P. 55-61.
285. Degawa, T. Some properties and application of calcia ceramics /T. Degawa //Ceramics (Jap.). – 1988. – Vol. 23. – P. 1052-1055.

286. Zhong, X.C. Looking ahead – a new generation of high performance refractory ceramics /X.C. Zhong //Naihuo Cailiao, Refractories (China). – 2003. – Vol. 37. – P. 1-10.
287. Бацанов, С.С. Структурная химия (факты и зависимости) /С.С. Бацанов. - М.: Диалог-МГУ, 2000. – 292 с.
288. Случинская, И.А. Основы материаловедения и технологии полупроводников /И.А. Случинская. – М., 2002. – 376 с.
289. Игнатъев, В.Д. Размеры атомов и ионов и ковалентность связи в молекулах и кристаллах /В.Д. Игнатъев //Ж. структ. хим. – 2005. – Т.46. – № 4. – С.764-771.
290. Houssa, M. Surface defects and passivation of Ge and III-V interfaces /M. Houssa, E. Chagarov, A. Kummel //MRS Bulletin. – 2009. – Vol. 34. – P. 504-513; www.mrs.org/bulletin.
291. Passivation of irregular surfaces accessed by diffusion /M. Filoche [et al.] //Proc. Nat. Acad. Sci. USA. – 2008. – Vol. 105. – No. 22. – P. 7636-7640.
292. Influence of surface passivation on ultrafast carrier dynamics and terahertz radiation generation in GaAs /J. Lloyd-Hughes [et al.] //Appl. Phys. Lett. – 2006. – Vol. 89. – P. 232102-1-3.
293. Improvement of crystalline silicon surface passivation by hydrogen plasma treatment /I. Martin [et al.] //Appl. Phys. Lett. – 2004. – Vol. 84. – No. 9. – P. 1474-1476.
294. Reactive plasma immersion ion implantation for surface passivation /R.A. Yankov [et al.] //Surf. & Coat. Technol. – 2007. – Vol. 201. – P. 6752–6758.
295. Кайнарский, И.С. Основные огнеупоры /И.С. Кайнарский, Э.В. Семенова. – М.: Металлургия, 1974. – С. 169.
296. К вопросу гидратоустойчивости оксида кальция /Н.В. Питак, Л.Н. Турчанинова, А.М. Гавриш [и др.] //Огнеупоры. – 1988. - № 1. – С. 16-19.
297. Amaral, L.F. Temperature and common-ion effect on magnesium oxide (MgO) hydration /L.F. Amaral, I.R. Oliveira, R. Salomão [et al.] //Ceram. Intern. – 2010. – Vol. 36. –No. 3. – P.1047-1054.
298. Chelants to inhibit magnesia (MgO) hydration /L.F. Amaral, I.R. Oliveira, P. Bonadia [et al.] //Ceram. Int. – 2011. – Vol. 37. – No. 5. – P. 1537-1542.
299. Moore, R.E. Modelling and experimental studies of the inhibition of hydration of MgO /R.E. Moore, J.L. Mendosa, Ch.-M. Cheng //Proc. Int. Symp. Refract.: Refract. Raw mater. and high perform. refract. prod., Hangzhou, Nov. 15-18, 1988. – Beijing... Oxford, 1989. P. 224-236.
300. Rocha, S.D. Cinética e mecanismo da hidratação do hidróxido de magnésio como retardante de chama para poliamida 6-6.6": PhD Thesis, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Minas, UFMG, Belo Horizonte, MG, Brazil, 1997.
301. The protection of MgO film against hydration by using Al₂O₃ capping layer deposited by magnetron sputtering method /J.H. Eun, J.H. Lee, S.G. Kim [et al.] //Thin Solid Films. – 2003. – Vol. 435. – No. 1-2. – P. 199-204.
302. Hydration retardation of CaO by means of amorphous Al₂O₃ /S. Ueno, K. Kameyana, H. Yoshinatu [et al.] //Chem. Express. Japan. – 1990. – Vol. 5. – No. 3. – P. 157-160.
303. Hydration resistance of CaO ceramics containing a small quantity of Al₂O₃ /E. Fujii, K. Yoshimatsu, A. Osaka [et al.] //Secco, sekkai, semento, chikyu kankyo no kagaku, J. Soc. Inorg. Mater., Jap. – 2002. – Vol. 9. – No. 296. – P. 17-22.
304. Кащеев, И.Д. Спекание оксида кальция /И.Д. Кащеев, Т.А. Сафронова, Г.П. Гулина //Огнеупоры. – 1990. - № 11. – С. 5-6.

305. Chen, M. Densification and improvement of slaking resistance of calcia ceramics by addition of MgO /M. Chen, A. Yamaguchi //Nippon seramikusu kyukai gakujutsu ronbunshi, J. Ceram. Soc. Jap. – 2003. – Vol. 111. – No. 1291. – P. 181-185.
306. Kaneyasu, A. Magnesia raw materials with improved hydration resistance /A. Kaneyasu, S. Yamamoto, A. Yoshida//Taikabutsu Overseas, J. Techn. Assoc. Refract. (Japan). – 1997. – Vol. 17. – No. 2. – P. 21-26.
307. Hydration resistance of MgO aggregate with added CaO /A. Kaneyasu [et al.] //Taikabutsu Overseas, J. Techn. Assoc. Refract. (Japan). – 1999. – Vol. 19. – No. 1. – P. 30–34.
308. Водостойчивый магнезиально-известковый клинкер /С.А. Суворов, М.И. Назмиев, Р.С. Половинкина [и др.] //Новые огнеупоры. – 2006. – № 9. – С. 38-40.
309. Salomão, R. A novel approach for magnesia hydration assessment in refractory castables /R. Salomão, L.R.M. Bittencourt, V.C. Pandolfelli //Ceram. Intern. – 2007. – Vol. 33. – No. 5. – P. 803-810.
310. Гропянов, А.В. Развитие представлений о кинетике гидроксирования известковых клинкеров и изделий /А.В. Гропянов //Огнеупоры и технич. керамика. – 2004. - № 3. – С. 8-11.
311. Oda, Y. Preventive methods for hydration of calcia and dolomite clinkers /Y. Oda //Taikabutsu, Refractories (Jap.). – 1989. – Vol. 41. – P. 690-700.
312. Fukui, H. Hydration properties of calcium oxide which is varied on it's surface by CO₂ gas flow /H. Fukui, S. Tsugenu, T. Nagaishi //Kayaku Gakkaishi, J. Jap. Explos. Soc. – 1998. – Vol. 59. – P. 246-253.
313. Yuan, W.M. Ways of improving the hydration resistance of CaO refractories for steel melt filtration /W.M.Yuan, B.L. Shang //Technol. Cast. (China). – 1994. – Vol. 79. – No. 6/7. – P. 31.
314. Influence of MgO – CaO based spraying material and CaO based cover flux for tundish on steel cleanness /W.X. Feng, J.G. Niu, H.M. He [et al.] //Kang T'ieh, Iron and Steel (China). – 2002. – Vol. 37. – P. 25-27.
315. Бутягин, П.Ю. Разупорядоченные структуры и механохимические реакции в твердых телах /П.Ю. Бутягин//Успехи химии. – 1984. – Т.53. – Вып. 11. – С. 1769-1789.
316. Берестецкая, И.В. Механохимическая активация поверхности оксида магния /И.В. Берестецкая, П.Ю. Бутягин //Докл. АН СССР. – 1981. – Т. 260. – № 2. – С. 361-364.
317. Бутягин, П.Ю. Реакционная способность поверхности трения MgO /П.Ю. Бутягин, И.В. Берестецкая, И.В. Колбанев //Кинетика и катализ. – 1983. – Т. 24. – Вып. 2. – С. 441-448.
318. Dissociative processes in mechanical activation of calcium oxide /V.A. Poluboyarov, E.G. Avvakumov, O.V. Andryushkova [et al.] //Сиб. хим. журн. – 1991. – № 5. – С. 115-122.
319. Йост, Х. Механическая активация оксида магния /Х. Йост //Тез. докл. II Всес. симп. по механохимии и механоэмиссии тв. тел, Чернигов, 11-14 сент., 1990. Т. 2. – Чернигов, 1990. – С. 30.
320. Jost, H. The role of reactivity in syntheses and the properties of magnesium oxide /H. Jost, M. Braun, Ch. Carius //Solid State Ionics. – 1997. – Vol. 101-103. – Part 1. – P. 221-228.
321. Juhász, Z.A. Chemical reaction of substances under mechanical load /Z.A. Juhász //Acta Chim. Hung. – 1983. – Vol. 114. – No. 2. – P. 199-216.
322. Über aktiviertes Calciumoxid /R. Schrader, B. Hoffman, H. Plänitz [et al.] //Zement-Kalk-Gips. – 1970. – Nr 5. – S. 194-199; Schrader, R. Über aktiviertes Calciumoxid /R. Schrader,

- B. Hoffman, H. Plänitz //Wiss. Z. Hochsch. Archit. Und Bauwesen Weimar. – 1970. – Bd 17. – Nr 4. – S. 347-348.
323. Nichtthermisch erzeugte Realstruktur von MgO /U. Steinike, Z.J. Barsova, U. Kretzschmar [et al.] //Banicke listy: Zb. Banickeho ustavu /Sloven. Akad. Vied. Mimoriadne cislo IV Symp. teoreticke a technologicke aspekty rozpojovania a mechanickej aktivacie nerastov. - Bratislava: VEDA, 1984. - S. 340-346.
324. Власова, М.В. Изучение процесса механического активирования твердых тел методом ЭПР /М.В. Власова, Н.Т. Каказей //Изв. СО АН СССР. – 1983. – № 12. – Сер. хим. н. – Вып.5. – С. 40-45.
325. Zheng, Y.F. Mechanochemical activation of calcium oxide powder /Y.F. Zheng, L.W. Shi //Powder Technol. – 1996. – Vol. 87. – No. 3. – P. 249-254.
326. Zdujić M.V. Mechanochemical treatment of zinc oxide and alumina powders by ball milling /M.V. Zdujić, O.B. Milošević //Mater. Lett. – 1992. – Vol. 13. – No. 2/3. – P. 125-129.
327. Козик, А.В. Анализ кинетики твердофазного взаимодействия компонентов Bi_2O_3 и ZnO /А.В. Козик //В сб. науч. тр. Машиностроение. - 1994. – Вып. № 1, ч. 2. – Оренбург, 1994. – С. 82-86.
328. Druska, P. Surface structure of mechanically activated and mechanosynthesized zinc ferrite /P. Druska, U. Steinike, V. Sepelak //J. Solid State Chem. – 1999. – Vol. 146. – P. 13-21.
329. Structural changes of $\text{ZnO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$ system during mechanical activation and their influence on the spinel synthesis /Z.V. Marinković, T.V. Srećković, I. Petrović-Prelević [et al.] //Химия в интересах устойчив. развития. – 2002. – № 1-2. – С. 155-160.
330. Annealing effect in ZnO and $\text{ZnO} - \text{SnO}_2$ powders during grinding /M. Kakazey, J. Sanchez-Mondragon, G. Gonzalez-Rodriguez [et al.] //Mater. Sci. Eng. B: Solid-State Mater. Adv. Technol. – 2002. – Vol. 94. – No.1. – P. 8-13.
331. Nikolić, N.S. The influence of mechanical activation of ZnO and SnO_2 powder mixtures on the obtaining of zinc stannate ceramics /N.S. Nikolić, T.V. Srećković, M.M. Ristić //Химия в интересах устойчив. развития. – 2002. – № 1-2. – С. 213-218.
332. Influence of mechanical activation on synthesis of zinc metatitanate /N. Labus, N. Obradović, T. Srećković [et al.] //Sci. Sinter. – 2005. – Vol. 37. – No. 2. – P. 115-122.
333. Kim, W. Mechanochemical synthesis of zinc ferrite from zinc oxide and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /W. Kim, F. Saito //Powder Technol. – 2001. – Vol. 114. – No. 1/3. – P. 12-16.
334. Kelleher, M.C. The effect of vibratory milling on the powder properties of zinc oxide varistors /M.C. Kelleher, M.S.J. Hashmi //J. Mater. Proc. Technol. – 2008. – Vol. 201. – No. 1-3. – P. 645-650.
335. Reactive milling and mechanical alloying in electroceramics /R. Rivas-Márquez, C. Gómez-Yanez, I. Velasco-Davalos [et al.] //Adv. Sci. Technol. – 2010. – Vol. 63. – P. 420-424.
336. Ильин, А.П. Выбор оптимальных условий приготовления формованного катализатора-хемосорбента на основе оксидов цинка и алюминия /А.П. Ильин, И.П. Кириллов, Ю.Г. Широков //Изв. вузов. Химия и хим. технол. – 1979. – Т. 22. – № 2. – С. 246-248.
337. Влияние механохимической обработки высококонцентрированной суспензии оксида цинка на качество формованного серопоглотителя /Ю.Г. Широков, А.П. Ильин, И.П. Кириллов [и др.] //Журн. прикл. хим. – 1979. – Т. 52. – № 6. – С. 1228-1233.
338. Изучение механохимически активированных катализаторов. I. Изменение структурно-морфологических характеристик поликристаллического оксида цинка /Э.М. Мо-

- роз, С.В. Богданов, В.И. Зайковский [и др.] //Кинетика и катализ. – 1989. – Т.30. – Вып. 4. – С. 993-996.
339. Исследование механоактивации оксида цинка /В.Г. Иконников, Л.И. Тительман, О.В. Растегаев [и др.] //В сб.: Вопросы кинетики и катализа. – Иваново, 1986. – С. 93-99.
340. Молчанов, В.В. Применение механохимии в катализе: Дисс. ... д.х.н. – Новосибирск: Ин-т катализа СО РАН, 2002. – 304 с.
341. Voland, U. Elektronenspinresonanz in mechanisch aktivierten Festkörpern /U. Voland, R. Schrader, H. Schneider //Z. anorgan. und allgem. Chem. – 1969. – Bd 368. – Nr 5-6. – S. 317-326.
342. Takahashi, H. Mechanochemical effect on zinc oxide powder crystals /H. Takahashi, K. Tsutsumi //Rep. Inst. Ind. Sci. Univ. Tokyo. – 1970. – Vol. 20. – No. 1. – P. 37.
343. Политов, А.А. Образование парамагнитных центров при механической обработке оксида цинка /А.А. Политов, В.А. Закревский //Изв. СО АН СССР. Сер. хим. н. – 1988. – Вып. 2. – С. 43-47.
344. Влияние механической активации на физико-химические и технологические свойства оксида цинка /Т.Н. Судзиловская, Е.П. Гладышко, М.И. Волков [и др.] //Технологические проблемы измельчения и механоактивации: Матер. науч.-технич. семина. стран содружества. Могилев, 21-23 окт. 1992. - Могилев, 1993. – С. 59.
345. Evolution of the microstructure of disperse zinc-oxide during tribophysical activation /M.G. Kakazey, V.A. Melnikova, T. Sreckovic [et al.] //J. Mater. Sci. – 1999. – Vol. 34. – P. 1691-1697.
346. Kakazey, M.G. Mechanochemical effects on the defect structure in ZnO powders subjected to hydrostatic pressure /M.G. Kakazey, G.N. Kakazey, J.G. Gonzalez-Rodriguez //Cryst. Res. Tech. – 2001. – Vol. 36. – No. 4-5. – P. 429-436.
347. ZnO nanomaterials synthesized from thermal evaporation of ball-milled ZnO powders /J.S. Lee, K. Park, M.I. Kang [et al.] //J. Cryst. Growth. – 2003. – Vol. 254. – No. 3-4. – P. 423-431.
348. Modification of the structural and optical properties of commercial ZnO powder by mechanical activation /M. Šćepanović, T. Srećković, K. Vojisavljević [et al.] //Sci. Sinter. – 2006. – Vol. 38. – P. 169-175.
349. Rao, C.N.R. Thermal effects in magnesium and calcium oxides /C.N.R. Rao, K.S. Pitzer //J. Phys. Chem. – 1960. – Vol. 64. – No. 2. – P. 282-283.
350. Косенко, Н.Ф. Выделение и очистка метилтимолового синего и полуметилтимолового синего методом гель-фильтрации /Н.Ф. Косенко, Т.В. Малькова К.Б. Яцимирский //Журн. аналит. химии. – 1975. – Т. 30. – № 11. – С. 2245-2250.
351. Косенко, Н.Ф. Исследование реакции комплексообразования железа (III) с полуметилтимоловым синим /Н.Ф. Косенко, Т.В. Малькова, К.Б. Яцимирский //Журн. неорганич. хим. – 1976. – Т. 21. – № 11. – С. 2999-3002.
352. Косенко, Н.Ф. Спектрофотометрический анализ некоторых окрашенных комплексов сульфогталеинового ряда /Н.Ф. Косенко, Т.В. Малькова //Изв. вузов. Химия и хим. технол. – 1981. – Т. 24. – № 1. – С. 54-57.
353. Косенко, Н.Ф. Выделение и очистка ксиленолового оранжевого и полуксиленолового оранжевого методом гель-фильтрации /Н.Ф. Косенко //Журн. аналит. хим. – 1982. – Т. 37. – № 7. – С. 1297-1301.

354. Косенко, Н.Ф. Комплексные соединения алюминия (III), железа (III) и хрома (III) с некоторыми сульфоталеиновыми комплексонами /Н.Ф. Косенко //Журн. неорган. хим. – 1983. – Т. 28. – № 1. – С. 129-134.
355. Dissolution and hydration kinetics of MgO /J. Fruhwirth, G.W. Herzog, I. Hollerer [et al.] //Surf. Technol. – 1985. – Vol. 24. – P. 301-317.
356. Layden, G.L. Kinetics of vapour-phase hydration of magnesium oxide /G.L. Layden, G.W. Brindley //J. Amer. Ceram. Soc. – 1963. – Vol. 46. – No. 11. – P. 518-522.
357. Bratton, R.J. Kinetics of vapour phase hydration of magnesium oxide /R.J. Bratton, G.W. Brindley //Trans. Faraday Soc. – 1965. – Vol. 61. – P. 1017-1025.
358. Feitknecht, W. Der Mechanismus der Hydratation von Magnesiumoxid mit Wasserdampf /W. Feitknecht, H. Braun //Helv. Chim. Acta. – 1967. – Vol. 50. – No. 4. – P. 2040-2053.
359. Vermileya, D.A. The dissolution of MgO and Mg(OH)₂ in aqueous solutions /D.A. Vermileya //J. Electrochem. Soc. Electrochemical Science. – 1969. – P. 1179-1183.
360. Некрасов, Б.В. Основы общей химии: В 3 т. Т. 2 /Б.В. Некрасов. – М.: Химия, 1973. – 688 с.
361. Реми, Г. Курс неорганической химии: В 2 кн. Кн. 1 /Г. Реми. – М.: Мир, 1974. – 751с.
362. Rocha, S.D. Kinetics and mechanistic analysis of caustic magnesia hydration //S.D. Rocha, M.B. Mansur, V.S.T. Ciminelli //J. Chem. Technol. and Biotechnol. – 2004. – Vol. 79. – No. 8. – P. 816-821.
363. Kitamura, A. Hydration characteristics of magnesia /A. Kitamura, K. Onizuka, K. Tanaka //Taikabutsu Overseas, J. Technical Assoc. Refract., Japan. – 1996. – Vol. 16. – No. 3. – P. 3-11.; Kitamura, A. Hydration of magnesia /A. Kitamura, K. Onizuka, K. Tanaka //Taikabutsu, Refractories (Japan). – 1996. – Vol. 48. – No. 3. – P. 112-122.
364. Смирнов, Н.Н. Фазовые превращения оксида магния в процессе обработки в водных средах /Н.Н. Смирнов, Ю.Г. Широков, А.П. Ильин //В сб.: Вопросы кинетики и катализа. – Иваново, 1986. – С. 108-110.
365. Смирнов, Н.Н. Кинетика гидратации оксида магния в воде и аммиачно-карбонатных растворах /Н.Н. Смирнов, Ю.Г. Широков, А.П. Ильин //Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 1992. - Т.35. – Вып.4. - С.59-63.
366. Raschman, P. Leaching of calcined magnesite using ammonium chloride at constant pH /P. Raschman //Hydrometallurgy. – 2000. – Vol. 56. – P. 109-123.
367. Birchal, V.S. A simplified mechanistic analysis of the hydration of magnesia /V.S. Birchal, S.D.F. Rocha, M.B. Mansur [et al.] //Can. J. Chem. Eng. – 2001. – Vol. 79. – No. 4. – P. 507-511.
368. Atashi, H. Leaching kinetics of calcined magnesite in ammonium chloride solutions /H. Atashi, F. Fazlollahi //Austr. J. Basic and Appl. Sci. – 2010. – Vol. 4. – No. 12. – P. 5956-5962.
369. Demir, F. Leaching kinetics of calcined magnesite in citric acid solutions /F. Demir, O. Laçin, B. Dönmez //Ind. and Eng. Chem. Res. – 2006. – Vol. 45. – No. 4. – P. 1307-1311.
370. Raschman, P. Study of inhibiting effect of acid concentration on the dissolution rate of magnesium oxide during the leaching of dead-burned magnesite /P. Raschman, A. Fedoročkova //Hydrometallurgy. – 2004. – Vol. 71. – No. 3-4. – P. 403-412.
371. Pacchioni, G. Surface reactivity of MgO oxygen vacancies /G. Pacchioni, A.M. Ferrari //Catalysis today. – 1999. – Vol. 50. – No. 3-4. – P. 533-540.

372. Investigating the role of cationic vacancy on the MgO (001) defect surface: Embedded cluster models study /Y.-J. Xu, Y.-F. Zhang, J.-Q. Li //Chem. Physics. – 2005. – Vol. 315. – No. 3. – P. 267-276.
373. Khairallah, F. Synthesis, characterization and reactivity study of nanoscale magnesium oxide /F. Khairallah, A. Glisenti //J. Molec. Catal. A: Chem. – 2007. – Vol. 274. – No. 1-2. – P. 137-147.
374. Jost, H. Zum Einfluß mechanischer Aktivierung und thermischer Behandlung auf die Auflösung des Magnesiumoxids in Säuren /H. Jost, R. Kästner //Z. phys. Chem. – 1990. – Bd 271. – N. 2. – S. 259-265.
375. Косенко, Н.Ф. Влияние механической обработки оксида магния на скорость его растворения /Н.Ф. Косенко, М.А. Смирнова, Л.А. Виноградова //Неорганич. матер. – 2008. – Т. 44. – № 8. – С. 954-957.
376. Влияние механической обработки оксида магния на скорость его растворения /Н.Ф. Косенко, М.А. Смирнова, О.А. Бурзов [и др.] //Ползуновский альманах. – 2007. – № 1-2. – С. 94-96.
377. Косенко, Н.Ф. Влияние механохимической обработки оксидов *магния* и кальция на скорость их растворения и гидратации /Н.Ф. Косенко, Л.А. Виноградова //Тез. докл. V Межд. науч. конф. "Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация для нанотехнологий, техники и медицины", Иваново, 2008. – С. 58.
378. Lamathe, J. Dosages complexométriques du calcium et du magnésium dans les ciments /J. Lamathe //Bull. Iais. Lab. ponts et chaussées. – 1984. – No. 130. – P. 97.
379. Логвиненко, А.Т. Активность тонкоизмельченного периклаза /А.Т. Логвиненко, М.А. Савинкина, В.А. Логвиненко //Изв. СО АН СССР. – Сер. хим. н. – 1972. – Вып. 3. – С. 140-146.
380. Лурье, Ю.Ю. Справочник по аналитической химии /Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия, 1989. – 448 с.
381. Kohlschutter, V. Behavior of calcium oxide in the presence of water /V. Kohlschutter, W. Feitknecht //Helv. Chim. Acta. – 1923. – Vol. 6. – P. 337-369.
382. Whitman, W.G. The hydration of lime /W.G. Whitman, G.H.B. Davis //J. Ind. Eng. Chem. – 1926. – Vol. 18. – P. 118-120.
383. Radczewski, O. E. Supermicroscopic examination of the hydration of lime /O.E. Radczewski, H.O. Muller, W. Eitel //Zement. – 1939. – Vol. 28. – P. 693-697.
384. Glasson, D.R. Reactivity of lime and related oxides II. Sorption of water vapor on lime /D.R.Glasson //J. Appl. Chem. – 1958. – Vol. 8. – P. 798-803.
385. Kulisek, K. Problematika vápen v technologii výroby pórobetonu. III. Studium velikosti částic vápenneho hydrátu a potlačení vlivu síranových iontů /K. Kulisek, J. Bureš //Stavivo. – 1985. – T. 63. – N. 12. – S. 503-506.
386. Шпынова Л.Г., Мельник С.К., Якименко Я.Б. Исследование свойств извести //Строит. матер. – 1985. – № 6. – С. 26-27.
387. Якименко Я.Б. Влияние химических добавок и температуры на твердение негашеной извести //Вестн. Львов. политехнич. ин-та. – 1986. – № 181. – С. 103-105.
388. Parodi, E. Hydration of calcium oxide: Reaction heat and physical properties /E. Parodi, P. Cardillo //Riv. Combust. – 1999. – Vol. 47. – No. 4. – P. 177-184.
389. Study of the hydration of CaO powder by gas – solid reaction /E. Serris, L. Favergeon, M. Pijolat [et al.] //Cem. and Concr. Res. – 2011. – Vol. 41. – No. 10. – P. 1078-1084.

390. Ramachandran V.S. Mechanism of hydration of calcium oxide /V.S. Ramachandran, P.J. Sereda, R.F. Feldman //Nature. – 1964. – Vol. 201. – P. 288-289.
391. Improving transesterification activity of CaO with hydration technique /B. Yoosuk, P. Udomsap, B. Puttasawat [et al.] //Bioresour. Technol. – 2010. – Vol. 101. – No. 10. – P. 3784-3786.
392. An EPR study of the surface reactivity of CaO and a comparison with that of MgO /M.C. Paganini [et al.] //Studies in Surface Sci. and Catal. – 2005. – Vol. 155. – P. 441-449.
393. Косенко, Н.Ф. Об аномальном эффекте механохимической обработки оксида кальция /Н.Ф. Косенко, Н.В. Филатова, Л.А. Виноградова //Тр. X Межд. симп. "Порядок, беспорядок и свойства оксидов" (ODPO-10). Ростов-на-Дону - Лоо, 2007, ч. III, Ростов н/Д: ИПО ПИ ЮФУ, 2007. – С. 163-165.
394. Косенко, Н.Ф. Влияние истирающей обработки оксида кальция на скорость его гидратации /Н.Ф. Косенко, Л.А. Виноградова //Изв. вузов. Химия и хим. технол. – 2009. – Т. 52. – № 9. – С. 80-84.
395. Волженский, А.В. Минеральные вяжущие вещества (технология и свойства) /А.В. Волженский, Ю.С. Буров, В.С. Колокольников. – М.: Стройиздат, 1979. – С. 101.
396. Косенко, Н.Ф. Исследование процесса замедления гидратации извести /Н.Ф. Косенко, В.В. Макаров //Изв. вузов. Химия и хим. технол. – 2007. – Т. 50. – № 9. – С.101-103.
397. Potgieter, J.H. An empirical study of factors influencing lime slaking. P. II. Lime constituents and water composition /J.H. Potgieter, S.S. Potgieter, D. de Waal //Water SA. – 2003. – Vol. 29. – No. 2. – P. 157-160.
398. Косенко, Н.Ф. Механохимическое регулирование гидратационной активности оксида кальция в растворах солей /Н.Ф. Косенко, Л.А. Виноградова //Изв. вузов. Химия и хим. технол. – 2009. – Т. 52. – № 9. – С. 113-115.
399. Бутягин, П.Ю. Химическая физика твердого тела /П.Ю. Бутягин. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 2006. – 272 с.
400. Янг, Д. Кинетика разложения твердых веществ /Д. Янг /Пер. с англ. под ред. Б.В. Ерофеева. – М.: Мир, 1969. – 263 с.
401. Barker, R. The reversibility of the reaction $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ /R. Baker //J. Appl. Chem. and Biotechnol. – 1973. – Vol. 23. – P. 733-742.
402. Рашкович, Л.Н. Карбонизация индивидуальных гидросиликатов кальция /Л.Н. Рашкович //Строит. материалы. – 1962. – № 6. – С. 31-33.
403. Бутт, Ю.М. Твердение вяжущих при повышенных температурах /Ю.М. Бутт, Л.Н. Рашкович. – М.: Стройиздат, 1965. – 223 с.
404. Florez, E. Chemical reactivity of oxygen vacancies on the MgO surface: Reactions with CO_2 , NO_2 and metals /E. Florez, P. Fuentealba, F. Mondragón //Catalysis today. – 2008. – Vol. 133-135. – P. 216-222.
405. Wu, Y. Investigation of carboxylation process of highly dispersed particles of magnesium and calcium oxides /Y. Wu, Y. Liang, D. Yi //Naihuo Cailiao, Refractories (China). – 2005. – Vol. 39. – No. 5. – P. 371-375.
406. Reactivity of highly cycled particles of CaO in a carbonation/calcination loop /G.S. Grasa, J.C. Abanades, M. Alonso [et al.] //Chem. Eng. J. – 2008. – Vol. 137. – No. 3. – P. 561-567.
407. Barker, R. The reactivity of calcium oxide towards carbon dioxide and its use for energy storage /R. Barker //J. Appl. Chem. and Biotechnol. – 1974. – Vol. 24. – No. 4-5. – P. 221-227.

408. Florin, N.H. Reactivity of CaO derived from nano-sized CaCO₃ particles through multiple CO₂ capture-and-release cycles /N.H. Florin, A.T. Harris //Chem. Eng. Sci. – 2009. – Vol. 64. – No. 2. – P. 187-191.
409. CO₂ capture of limestone modified by hydration–dehydration technology for carbonation/calcination looping /K. Wang, X. Guo, P. Zhao [et al.] //Chem. Eng. J. – 2011. – Vol. 173. – No. 1. – P. 158-163.
410. Effect of porosity on carbonation and hydration resistance of CaO materials /M.Chen, N. Wang, J. Yu [et al.] //J. Eur. Cer. Soc. – 2007. – Vol. 27. – P. 1953-1959.
411. Vandeperre, L.J. Accelerated carbonation of reactive MgO cements /L.J. Vandeperre, A. Al-Tabbaa //Adv. Cem. Res. – 2007. – Vol. 19. – No 2. – P. 67-79.
412. Reaction between CO₂ and CaO under dry grinding /N.H.B.M. Nor, S. Yokoyama, M. Kawakami [et al.] //Powder Technol. – 2009. – Vol. 196. – No. 2. – P. 156-162.
413. Взаимодействие оксида и гидроксида кальция с CO₂ при механической активации /А.М. Калинин, Е.В. Калинкина, О.А. Залкинд [и др.] //Неорганич. матер. – 2005. – Т. 41. – № 10. – С. 1218-1224; Калинин, А.М. Механохимическое взаимодействие карбоната кальция с диоксидом и аморфным кремнеземом /А.М. Калинин, А.А. Политов, Е.В. Калинкина, О.А. Залкинд, В.В. Болдырев //Химия в интересах устойчив. развития. – 2006. – Т. 14. – С. 357-367.
414. Косова, Н.В. Механохимический синтез силикатов кальция на основе гидратированных форм оксидов /Н.В. Косова, Е.Т. Девяткина, Е.Г. Аввакумов //Сиб. хим. журн. – 1992. – № 2. – С. 135-143.
415. Оголь, В.Г. Применение механохимической активации компонентов вяжущих, используемых в энергетическом строительстве, как эффективный вариант целенаправленного изменения их физико-химических и технологических свойств /В.Г. Оголь, В.Г. Кулебакин //Соврем. наукоемкие технол. – 2005. – № 8. – С.42-45.
416. Давыдов, А.А. ИК-спектроскопические методы изучения основных центров поверхности оксидов. Анализ ИК-спектров адсорбированной молекулы-зонда CO₂ как метод изучения основных центров поверхности оксидов /А.А. Давыдов, М.Л. Шепотько, А.А. Буднева //Кинетика и катализ. – 1994. – Т. 35. – № 2. – С. 299-306.
417. Zecchina, Z. Infrared spectra of molecules adsorbed on oxide surfaces /Z. Zecchina, S. Coluccia, C. Morterra //Appl. Spect. Rev. – 1985. – Vol. 21. – P. 259-310.
418. Определение диоксида углерода в тонкоизмельченном диоксиде методом ИК спектроскопии /О.А. Залкинд, А.М. Калинин, Е.В. Калинкина [и др.] //Журн. аналит. хим. – 2004. – Т. 59. – № 7. – С. 720-722.
419. Structural changes in olivine (Mg,Fe)₂SiO₄ mechanically activated in high-energy mills /P. Baláž, E. Turianicová, M. Fabián [et al.] //Intern. J. Miner. Proc. – 2008. – Vol. 88. – No. 1-2. – P. 1-6.
420. Косова, Н.В. Поверхностные основные и кислотные центры и механохимические реакции в смесях гидратированных оксидов /Н.В. Косова, Е.Т. Девяткина, Е.Г. Аввакумов //Докл. АН. – 1996. – Т. 347. – № 4. – С. 489-492.
421. Кинетика карбонизации оксида кальция /Н.Ф. Косенко, Е.В. Маликова, Л.А. Виноградова [и др.] //Изв. РАН. Сер. физич. – 2009. – Т.73. – № 7. – С. 955-957.
422. Косенко, Н.Ф. Поверхностная карбонизация механически обработанных оксидов металлов (II) /Н.Ф. Косенко //Тез. докл. IV Всеросс. (с межд. уч.) "Химия пов-ти и нанотехнологии", СПб: СПбГТИ (ТУ), 2009. – С. 126.
423. Mechanically driver syntheses of carbides and silicides /G. Le Caer, E. Bauer-Grosse, A. Pianelli [et al.] //J. Mater. Sci. – 1990. – Vol. 25. – P. 4726-4731.

424. Уракаев, Ф.Х. Механохимический синтез в системе В /С - Mg /Al /Ca /Ф.Х. Уракаев, В.С. Шевченко //Докл. АН. – 2003. – Т. 389. – № 4. – С. 486-489.
425. Механохимическая активация алюминия. Образование карбида алюминия при прогреве активированных смесей /А.Н. Стрелецкий, С.Н. Мудрецова, И.В. Повстугар [и др.] //Коллоид. журн. – 2006. – Т. 68. – № 5. – С. 681-690.
426. Cui, X. Novel process for synthesizing nano-ceramics powder: mechanical & thermal activation processing /X. Cui, L. Cui. //Key Eng. Mater. – 2007. – Vol. 280-283. High Perform. Ceram. III. – Ed. W. Pan [et al.] – P. 581-586.
427. Chaira, D. Synthesis and characterization of silicon carbide by reaction milling in a dual-drive planetary mill /D. Chaira, B.K. Mishra, S. Sangal //Mater. Sci. Eng. A. – 2007. – Vol. 460-461. – P. 111-120.
428. Influence of mechanical activation on combustion synthesis of fine silicon carbide (SiC) powder /H.-B. Jin, J.-T. Li, M.-Sh. Cao [et al.] //Powder Technol. – 2009. – Vol. 196. – No. 2. – P. 229-232.
429. Matteazzi, P. Reduction of haematite with carbon by room temperature ball milling /P. Matteazzi, G. Le Caer //Mater. Sci. Eng. – 1991. – Vol. A149. – P. 135-142.
430. Роль механической обработки системы $\text{SiO}_2 - \text{C}$ в активации процесса карбидообразования /М.В. Власова, Л.Т. Домасевич, Н.Г. Казакей [и др.] //Порошк. металлургия. – 1994. – № 11-12. – С. 43-50.
431. Effects of mechanical activation during the synthesis of tungsten carbide powders by carbothermic reduction of tungsten oxide /J. Ma, Sh.G. Zhu, H. Ding [et al.] //Defect & Diffusion Forum. – 2011. – Vol.312-315. Diffusion in solids and liquids. VI. Ed. A. Öchsner [et al.] – P.248-252.
432. Hassin, M.S. Formation of TiC-reinforced iron based composite through carbothermal reduction of hematite and anatase /M.S. Hassin, H. Zuhailawati, P. Samayamutthirian //Adv. Mater. Res. – 2010. – Vol. 173 – P. 116-121.
433. Grinding characteristics of crystalline graphite in a low-pressure attrition system /B.G. Kim, S.K. Choi, H.S. Chung [et al.] //Powder Technol. – 2002. – Vol. 126. – No. 1. – P. 22-27.
434. Светкина, Е.Ю. Особенности измельчения карбидов кремния и титана в вертикальной вибрационной мельнице /Е.Ю. Светкина, В.П. Франчук //Порошк. металл. – 1993. – № 2. – С. 5-7.
435. Суворов, С.А. Структура и свойства циркониевых материалов, полученных саморазогревом в электромагнитном поле СВЧ /С.А. Суворов, И.А. Туркин, М.А. Дедовец //Огнеупоры и технич. керамика. – 2004. – № 8. – С. 5-7.
436. Пушкарев, О.И. Микроволновая обработка порошков тугоплавких соединений электромагнитным полем СВЧ /О.И. Пушкарев, В.М. Шумячер, Г.М. Мальгинова //Огнеупоры и технич. керамика. – 2005. – № 1. – С. 7-9.
437. Косенко, Н.Ф. Влияние истирающей и ударной обработки СаО на синтез карбида кальция /Н.Ф. Косенко, Е.В. Маликова, Л.А. Виноградова //Изв. вузов. Химия и хим. технол. – 2009. – Т. 52. – № 8. – С. 77-79.
438. Косенко, Н.Ф. Влияние степени упорядочения структуры СаО на синтез карбида кальция /Н.Ф. Косенко, Е.В. Маликова, Л.А. Виноградова //Тр. XI Межд. симп. "Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах" (ОМА-11). Ростов-на-Дону-Лео, 2008, ч. III, Ростов н/Д: ИПО ПИ ЮФУ, 2008. – С. 274-276.
439. Косенко, Н.Ф. Влияние микроволновой и механохимической обработки на процесс СВЧ-синтеза карбида кальция /Н.Ф. Косенко, Е.В. Маликова, Н.В. Филатова //Сб. тр.

- VI Межд. науч. конф. "Радиационно-термич. эффекты и процессы в неорган. мат-лах", Томск, 2008. – С.71-74.
440. Косенко, Н.Ф. Реакции с участием карбонатов в микроволновом поле /Н.Ф. Косенко, Н.В. Филатова //Изв. вузов. – Физика. – 2011. – Т.54. – № 1/2. – С. 367-369.
441. Косенко, Н.Ф. Физико-химические основы регулирования реакционной способности оксидов /Н.Ф. Косенко //В сб.: Наука и технологии. Т.1. Труды Росс. школы.- М.: РАН, 2008. – С. 97-107.
442. Kosenko, N.F. Regulating binding materials' activity by mechanic-chemical methods /N.F. Kosenko //ALITInform. Cement. Concrete. Dry Building Mixtures. Intern. Analyt. Review. – 2009. – No. 4-5 (11). – P. 20-25.
443. Косенко, Н.Ф. Влияние механопассивирующей подготовки оксидов металлов (II) на скорость реакций с их участием /Н.Ф. Косенко, М.А. Смирнова, Н.В. Филатова //Збірник наук. праць ВАТ УкрНДІВогнетривів. – 2010. – № 110. – С.17-22.
444. Косенко, Н.Ф. Механохимическое регулирование реакционной способности вяжущих веществ /Н.Ф. Косенко, Л.А. Виноградова //Тр. Межд. науч.-практ. конф. "Высокотемпературные материалы и технологии в XXI веке" [Электронный ресурс], М.: РХТУ, 2008.
445. Косенко, Н.Ф. Влияние кристаллохимической структуры оксидов кадмия и цинка на результативность механической обработки (на примере оксисульфатных композиций) /Н.Ф. Косенко, Л.А. Виноградова //Сб.тр. Межд. науч.-практ. конф. "Современные направления теоретических и прикладных исследований – 2008". – Т. 21. Химия. – Одесса, 2008. – С. 16-18.
446. Косенко, Н.Ф. Регулирование активности вяжущих веществ механохимическими методами /Н.Ф. Косенко //Сб. докл. III (XI) Межд. совещ. по химии и технологии цемента [Электр. ресурс]. – М., 2009. – С. 117-121.
447. Физико-химические основы строительного материаловедения /Под общ. ред. Г.Г. Волокитина и Э.В. Козлова. – М.: Изд-во АСВ, 2004. – 192 с.
448. Каказей, Н.Г. О дефектной структуре мелкодисперсных частиц периклаза /Н.Г. Каказей //Порошковая металлургия. – 1974. – Т. 136. - № 4. – С. 84-88.; Каказей, Н.Г. Изучение структуры механически активированных порошков периклаза методом электронного парамагнитного резонанса /Н.Г. Каказей, Л.А. Сорин //Изв. вузов. Физика. – 1969. – № 3. – С. 48-52.
449. Продан, Е.А. Топохимия кристаллов /Е.А. Продан. – Мн.: Навука і тэхніка, 1990. – 245 с.
450. Панин, В.Е. Эффект поверхностного слоя в деформируемом твердом теле /В.Е. Панин, А.В. Панин. //Физич. мезомеханика. – 2005. – Т.8. – № 5. – С. 7-15; Панин, В.Е. Физическая мезомеханика поверхностных слоев твердых тел /В.Е. Панин //Там же. – 1999. – Т.2. – № 6. – С. 5-23.; Panin, V.E. Synergetic principles of physical mesomechanics /V.E. Panin //Theor. Appl. Fracture Mech. – 2001. – V. 37. – No. 1-3. – P. 261-298.; Панин, В.Е. Поверхностные слои твердых тел как синергетический активатор пластического течения нагруженного твердого тела /В.Е. Панин //Металловед. и термич. обраб. металлов. – 2005. – № 7. – С. 62-68.
451. Власова, М.В. Изучение процесса механического активирования твердых тел методом ЭПР /М.В. Власова, Н.Г. Каказей //Изв. СО АН СССР. – Сер. хим. н. – 1983. – Вып. 12. – С. 40-45.

452. Dislocations in minerals /D.J. Barber, H.-R. Wenk, G. Hirth [et al.] //In: Dislocations in Solids. V. 16 /Ed. J.P. Hirth, L. Kubin. –Amsterdam –... Tokyo: Elsevier. – 2010. – P.171-232.
453. Habits of grains in dense polycrystalline solids /D.M. Saylor, B.E. Dasher, Y. Pang [et al.] //J. Amer. Ceram. Soc. – 2004. – Vol. 87. – No. 4. – P. 724-726; Saylor, D.M. Measuring the influence of grain-boundary misorientation on thermal groove geometry in ceramic polycrystals /D.M. Saylor, G.S. Rohrer //J. Amer. Ceram. Soc. – 1999. – Vol. 82. – No. 6. – P. 1529-1536.
454. Ормонт, Б.Ф. Кристалл и его константы /Б.Ф. Ормонт //Успехи физич. наук. – 1936. – Т. 16. – Вып. 8. – С. 1002-1043.
455. Langel, W. Hydrolysis at stepped MgO surfaces //W. Langel, M. Parrinello //Phys. Rev. Lett. – 1994. – Vol. 73. – No. 3. – P. 504-507.
456. Sutsu, M. Influence of crystallographic orientation on hydration of MgO single crystals /M. Sutsu, S. Akkurt, S. Okur //Ceram. Intern. – 2009. – Vol. 35. – No. 7. – P. 2571-2576.
457. Sutsu, M. A microstructural study of surface hydration on a magnesia refractory /M. Sutsu, S. Akkurt, S. Okur //Ibid. – 2010. – Vol. 36. – No. 5. – P. 1731-1735.
458. Гилман, Дж. Возникновение дислокаций в кристаллах LiF при низких напряжениях /Дж. Гилман, В. Джонстон //В кн.: Дислокации и механические свойства кристаллов. – М.: Издательство, 1960. – С. 393-394.
459. Особенности пластической деформации кремния, связанные с зарождением дислокаций на поверхности и эволюцией их ансамбля в объеме /С.Ф. Антипов, И.Л. Батаронов, А.И. Дрожжин [и др.] //Изв. вузов. Физика. – 1993. – Т. 36. – С. 60-68.
460. Алехин, В.П. Физика прочности и пластичности поверхностных слоев материала /В.П. Алехин. – М.: Наука, 1983. – 280 с.
461. Armstrong, R.W. Dislocation mechanics aspects of energetic material composites /R.W. Armstrong //Rev. Adv. Mater. Sci. – 2009. – Vol. 19. – P. 13-40.
462. Структурные уровни деформации твердых тел /В.Е. Панин, Ю.В. Гриняев, Т.Ф. Елсукова [и др.] //Изв. вузов. Физика. – 1982. – № 6. – С. 5-24.
463. Лычагин, Д.В. Классификация и масштабная иерархия структурных элементов деформации ГЦК-монокристаллов /Д.В. Лычагин, В.А. Старенченко, Ю.В. Соловьева //Физич. мезомеханика. – 2005. – Т.8. – № 6. – С. 67-77.
464. Колупаева, С.Н. Математическое моделирование процессов пластической деформации скольжения и эволюции дефектной среды в ГЦК материалах /С.Н. Колупаева. – Дисс. ... д.ф.-м.н. Томск, 2004. – 522 с.
465. Дислокационная динамика кристаллографического скольжения /Л.Е. Попов, С.Н. Колупаева, Н.А. Вихорь [и др.] //Изв. вузов. Физика. – 2000. – № 1. – С. 71–76.
466. Малыгин, Г.А. Дислокации как линейные топологические дефекты /Г.А. Малыгин //Физика тв. тела. – 2001. – Т. 43. – Вып. 5. – С. 822-826.
467. Кормилицын, О.П. Механика материалов и структур нано- и микротехники /О.П. Кормилицын, Ю.А. Шукейло. – М.: ИЦ "Академия". 2008. – 224 с.
468. Конева, Н.А. Классификация, эволюция и самоорганизация дислокационных структур в металлах и сплавах /Н.А. Конева //Сорос. образоват. журн. – 1996. – № 6. – С. 99-107.
469. Малыгин, Г.А. Самоорганизация дислокации и локализация скольжения в пластически деформируемых кристаллах (обзор) /Г.А. Малыгин //Физика тв. тела. - 1995. – Т.37. – № 1. – С. 3-42.; Малыгин, Г.А. Процессы самоорганизации дислокаций и пла-

- стичность кристаллов /Г.А. Малыгин //Успехи физич. наук. – 1999. – Т. 169. – № 9. – С. 979-1010.
470. Кульман-Вильсдорф, Д. Дислокации /В кн.: Физическое металловедение. Вып. 3. – М.: Мир, 1968. – С. 9-86.; Kuhlmann-Wilsdorf, D. Theory of dislocation cell sizes in deformed metals /D. Kuhlmann-Wilsdorf //Mater. Sci. Eng. – 1982. – Vol.55. – No.1.–P.79-83.
471. Segal, V. Severe plastic deformation: simple shear versus pure shear /V. Segal //Mater. Sci. Eng. – 2002. – Vol. A338. – P. 331-344.
472. Физика кристаллов с дефектами /А.А. Предводителев, Н.А. Тяпунина, Г.М. Зиненкова [и др.]. – М.: Изд-во МГУ, 1986. – 240 с.
473. Sprackling, M.T. The plastic deformation of simple ionic crystals /M.T. Sprackling. – Academic, London, 1976. – P. 158, 196.
474. Конева, Н.А. Эволюция дислокационной структуры, стадийность деформации и формирование напряжения течения моно- и поликристаллов ГЦК однофазных сплавов: Автореф. дисс. ... д.ф.-м.н. Томск, 1988. – 39 с.; Конева, Н.А. Эволюция дислокационной структуры, стадийность деформации и формирование напряжения течения моно- и поликристаллов ГЦК однофазных сплавов: Дисс. ... д.ф.-м.н. – Томск, 1988. – 620 с.
475. Конева, Н.А. Природа субструктурного упрочнения /Н.А. Конева, Э.В. Козлов //Изв. вузов. Физика. – 1982. – № 8. – С.3-14.; Конева, Н.А. Закономерности субструктурного упрочнения /Н.А. Конева, Э.В. Козлов //Там же. – 1991. – № 3. – С. 56-70.; Конева, Н.А. Физическая природа стадийности пластической деформации /Н.А. Конева, Э.В. Козлов //Там же. – 1990. – № 2. – С. 89-106.
476. Конева, Н.А. Упорядочение в дислокационной структуре. Фазовые переходы /Н.А. Конева, Э.В. Козлов //Изв. АН. Сер. физич. – 2002. – Т. 66. – № 6. – С. 824-829.
477. Конева, Н.А. Природа стадий пластической деформации /Н.А. Конева //Сорос. образоват. журн. – 1998. – № 10. – С.99-105.; Дислокационные субструктуры и их трансформация при усталостном нагружении (обзор) /Н.А. Конева, Л.А. Теплякова, О.В. Соснин [и др.] //Изв. вузов. Физика. – 2002. – № 3. – С. 87-99.; Конева, Н.А. Мезоструктура, внутренние напряжения и стадии пластической деформации /Н.А. Конева //Вопросы материаловедения. – 2003. – Т. 33. – № 1. – С. 132–141.
478. Козлов, Э.Д. Зеренная структура, геометрии необходимые дислокации и частицы вторых фаз в поликристаллах микро- и мезоуровня /Э.Д. Козлов, Н.А. Конева, Н.А. Попова //Физич. мезомеханика. – 2009. – Т. 12. – № 4. – С. 93-106.
479. Малыгин, Г.А. Дислокационный механизм динамической полигонизации кристаллов при изгибе /Г.А. Малыгин //Физика тв. тела. – 2002. – Т.44. – Вып. 7. – С. 1249-1253.
480. Русин, Н.М. Моделирование полей напряжений плоских дислокационных ансамблей /Н.М. Русин, С.Д. Борисова //Физич. мезомеханика. – 2009. – Т. 12. – № 2. – С. 51-58.
481. Гегузин, Я.Е. Поверхностная энергия и процессы на поверхности твердых тел /Я.Е. Гегузин, Н. Н. Овчаренко //Успехи физич. наук. – 1962. – Т. 76. – Вып. 2. – С. 283-328.
482. Малыгин, Г.А. Пластичность и прочность микро- и нанокристаллических материалов (Обзор) /Г.А. Малыгин //Физика тв. тела. – 2007. – Т. 49. – Вып. 6. – С. 961-982.
483. Rawers, J. Influence of attrition milling on nano-grain boundaries /J. Rawers, D. Cook //Nanostructur. Mater. – 1999. – Vol.11. – No.3. – P. 331-342.

484. Колесникова, А.Л. Периодическая эволюция ансамбля дефектов в кристаллах при сухом трении /А.Л. Колесникова, И.А. Овидько, А.Е. Романов //Физика тв. тела. – 1997. –Т. 39. – № 3. – С. 497-498.; Periodic variations of defect structures in deformed crystals /В.К. Barakhtin, S.A. Ivanov, I.A. Ovid'ko [et al.] //J. Phys. – 1989. – Vol. D 22. – No.4. – P. 519-526.; Периодичность структурных изменений при ротационной пластической деформации /Б.К. Барахтин, В.И. Владимиров, С.А. Иванов [и др.] //Физика металлов и металловед. – 1987. – Т. 63. – Вып. 6. – С. 1185-1191.
485. Тялин, Ю.И. Микромеханизмы разрушения и залечивания трещин в материалах с различной кристаллической структурой: Дисс. ... д.ф.-м.н. – Тамбов: Тамбовский гос. ун-т им. Г.Р. Державина, 2004. – 432 с.
486. Манухина, Д.В. Дислокационные процессы при остановке и залечивании трещин в кристаллах: Дисс. ... к.ф.-м.н. – Тамбов: Тамбовский гос. ун-т им. Г.Р. Державина, 2010. – 152 с.
487. Чиванов, А.В. Залечивание трещин в ЩГК воздействием малых доз ионизирующего излучения: Дисс. ... к.ф.-м.н. – Тамбов: Тамбовский гос. ун-т им. Г.Р. Державина, 2004. – 159 с.
488. Гегузин, Я.Е. Залечивание изолированной поры в монокристалле под давлением в условиях механического диспергирования матрицы вблизи поры /Я.Е. Гегузин, В.Г. Кононенко, В. Хайхлер //Физ. и хим. обраб. матер. – 1980. – № 3. - С. 96-100.
489. Грдина, Ю.В. Залечивание трещины в кристаллах каменной соли /Ю.В. Грдина, В.В. Неверов //Кристаллография. – 1967. – Т. 12. – Вып. 3. – С. 493-498.
490. Третьяков, Ю.Д. Процессы самоорганизации в химии материалов Ю.Д. Третьяков /Успехи химии. – 2003. – Т. 72. – № 8. – С. 731-763.
491. Влияние предварительной термообработки на кинетику и рекристаллизацию оксида магния /С.В. Синельников, В.М. Гропянов, Р.М. Везикова [и др.] //Журн. прикл. хим. – 1986. – Т. 55. – № 2. – С. 307-311.
492. Синельников, С.В. Кинетика неизотермического спекания оксида магния /С.В. Синельников, В.М. Гропянов, В.Г. Аббакумов //Журн. прикл. хим. – 1982. – Т. 55. – № 4. – С. 765-769.
493. Гропянов, А.В. Закономерности кинетики спекания MgO на примере Читинского магнезита /А.В. Гропянов, В.М. Гропянов //Огнеупоры и технич. керамика. – 2001.– № 4. – С. 31-35.
494. Ehre, D. Densification of nanocrystalline MgO ceramics by hot-pressing /D. Ehre, E.Y. Gutmanas, R. Chaim //J. Eur. Ceram. Soc. – 2005. – Vol. 25. – No. 16. – P. 3579-3585.
495. Park, S.-Y. Effect of grain growth behavior of oxide ceramics during liquid phase sintering /S.-Y. Park, D.-H. Cho //J. Mater. Sci. Lett. – 2002. – Vol. 21. – No. 19. – P. 1533-1535.
496. Kim, J.J. Effect of liquid volume fraction on grain growth of magnesium oxide grains in molten calcium magnesium silicate matrix /J.J. Kim, M.P. Harmer //J. Amer. Ceram. Soc. – 2001. – Vol. 84. – No. 12. – P. 3027.
497. Зернов, В.Н. Математическое моделирование процесса спекания материалов высшей огнеупорности /В.Н. Зернов, В.М. Гропянов, В.Г. Аббакумов //Теорет. основы хим. технологии. – 1986. – № 4. – С. 554-558.
498. Брон, В.А. О кинетике изотермического спекания низкоожженной окиси магния, полученной из кристаллического карбоната магния /В.А. Брон, М.И. Диесперова //Изв. АН. Неорган. матер. – 1966. – Т.2. – № 9. – С. 1586-1591.
499. Мамыкин, П.С. Спекание окиси магния с борсодержащими добавками /П.С. Мамыкин, Т.А. Дроздова //Огнеупоры. – 1969. – № 12. – С. 41-46.

500. Gordon, C.B. /C.B. Gordon, P.J. Duwer //J. Metals. – 1949. – Vol. 1. – No. 2. – P. 96.
501. Sintering of magnesium oxide powder prepared by vapour-phase oxidation process - Relationship between particle size and mechanical properties of consolidated specimens /A. Itoh, K. Itatani, F.S. Howell [et al.] //J. Mater. Sci. – 1996. – Vol. 31. – No. 10. – P. 2757-2765.
502. Activated sintering of magnesium oxide obtained from seawater /V. Martinac, M. Labor, M. Mirošević-Anzulović [et al.] //Mater. in Technol. – 2007. – Vol. 47. – No. 2. – P. 95-98.
503. Itatani, K. Effect of bimodal particle size distribution on the sintering of magnesium oxide powder /K. Itatani, M. Shiobara, F.S. Howell //Sekko, sekkai, semento, chikyu kankyo no kagaku, J. Soc. Inorg. Mater. Japan. – 2002. – Vol. 9. – No. 301. – P. 498-504.
504. Itatani, K. Effect of particle-size distribution on the sintering of magnesium-oxide powder /K. Itatani, Y. Ikeda //Sekko, sekkai, semento, chikyu kankyo no kagaku, J. Soc. Inorg. Mater. Japan. – 2001. – Vol. 8. – No. 294. – P. 344-353.
505. Кащеев, И.Д. Спекание магнезитов Бидерингольского месторождения Монгольской народной республики /И.Д. Кащеев, Х. Шатарбал //Новые огнеупоры. – 2006. – № 4. – С. 12.
506. Кащеев, И.Д. Влияние способа измельчения плавящихся порошков шпинели и периклаза на их свойства /И.Д. Кащеев, К.Г. Земляной //Новые огнеупоры. – 2004. – № 4. – С. 34.
507. Изучение прессуемости оксидов алюминия и магния /О.Б. Попова, И.Х. Аминов, А.А. Музафарова [и др.] //Современные проблемы технической химии: матер. докл. Всеросс. науч.-технич. конф. - Казань: КГТУ, 2002. – С.108-110.
508. Косенко, Н.Ф. Механоактивирующая подготовка и спекание периклаза /Н.Ф. Косенко, Н.В. Филатова //Изв. РАН. Сер. физич. – 2010. – Т. 74. – № 8. – С. 1160-1162.
509. Косенко, Н.Ф. Об аномальном эффекте механохимической обработки оксида кальция /Н.Ф. Косенко, Н.В. Филатова, Л.А. Виноградова //Труды X Межд. симп. "Порядок, беспорядок и свойства оксидов" (ОДРО-10). Ч. III. – Ростов-на Дону: ИПО ПИ ЮФУ, 2007. – С. 163-165.
510. Косенко, Н.Ф. Моделирование процесса изотермического спекания корундовых материалов на химической связке /Н.Ф. Косенко, Н.В. Филатова, О.П. Денисова //Изв. вузов. Химия и хим. технол. – 2004. – Т. 47. – № 7. – С. 113-116.
511. Гропянов, В.М. Методика исследования высокотемпературной кинетики спекания /В.М. Гропянов, В.Г. Аббакумов //Порошковая металлургия. – 1968. – № 8. – С. 66-71.
512. Безлепкин, В.А. Кинетика спекания корунда на связке из оксихлорида алюминия /В.А. Безлепкин, Р.Я. Попильский, С.Я. Гордеев //Вопросы кинетики и катализа: Межвуз. сб. науч. тр. – Иваново, 1982. – С. 70-73.
513. Косенко, Н.Ф. Кинетика спекания оксида магния на магнийфосфатной связке /Н.Ф. Косенко, Н.В. Филатова, О.М. Дубова //Сб. науч. тр. "Успехи в химии и хим. технол". – 2007. – Т. 21. – Вып. 9(77). – С. 26-28.
514. Косенко, Н.Ф. Регулирование спекаемости оксида магния механохимическим поверхностным модифицированием поликристаллитов /Н.Ф. Косенко, Н.В. Филатова //Перспект. матер. – 2008. – № 6/2. – С. 70-73.
515. Косенко, Н.Ф. Регулирование спекаемости оксида магния с помощью механохимической обработки различного типа /Н.Ф. Косенко, Н.В. Филатова //Изв. вузов. Химия и хим. технол. – 2009. – Т. 52. – № 9. – С. 80-84.
516. Кнотько, А.В. Химия твердого тела /А.В. Кнотько, Н.А. Пресняков, Ю.Д. Третьяков. – М.: Изд. центр. "Академия", 2006. – 220 с.

517. Физико-химические свойства окислов: Справочник /Г.В. Самсонов, А.Л. Борисова, Т.Г. Жидкова [и др.] . – М.: Металлургия. – 1978 . – 472 с.
518. Филатова, Н.В. О влиянии истирающей обработки на спекание оксида кадмия /Н.В. Филатова, Н.Ф. Косенко, А.С. Катулин //Тр. Всеросс. науч. молодежной школы-конф. "Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии". – Омск, 2010. – С. 378-379.
519. Косенко, Н.Ф. Влияние истирающей обработки оксида цинка на кинетику его спекания /Н.Ф. Косенко, Н.В. Филатова, А.С. Катулин //Тр. I Межд. симп. "Термодинамика неупорядоченных фаз и пьезоактивных материалов". Ростов н/Д: Изд-во СКНЦ ВШ ЮФУ АПСМ, 2009. – С. 125-127.
520. Специальные цементы /Т.В. Кузнецова, М.М. Сычев, А.П. Осокин [и др.]. – СПб: Стройиздат, 1997. – 314 с.
521. Исанбекова, А.Т. Формовочные смеси для точного литья в металлургии /А.Т.Исанбекова, С.Х. Акназаров, А.С. Мукасьян //Горение и плазмохимия. – 2009. – Т. 7. – № 1. – С. 65-71.
522. Кондиционирование негерметичного отработавшего ядерного топлива с помощью магнийфосфатного компаунда /В.Я. Сухоносов, А.Н. Николаев, С.А. Николаев [и др.] //Изв. вузов. Ядерная энергетика. – 2010. - № 3. – С.
523. Отчет о деятельности Российской Академии наук в 2003 году. Основные результаты в области естественных, технических, гуманитарных и общественных наук. – М., 2004. – С. 62.
524. Popovics S. Rapid hardening cements for repair of concrete /S. Popovics, N. Rajendran, M. Penko //ACI Mater. J. [J. Amer. Concr. Inst.]. – 1987. – Vol. 84. – No. 1. – P. 64-73.
525. Property assessment of magnesium phosphate cement /F. Qiao , W. Lin, C.K. Chau [et al.] //Key Eng. Mater. – 2008. – Vol. 400-402. Vol. Adv. Concr. Struct. /Ed. J. Huo [et al.]. – P.115-120.
526. Bartha, P. Untersuchungen zur Bindung keramischer Werkstoffe mit H_3PO_4 /P. Bartha, H. Lehmann, M. Koltermann //Ber. Dtsch. Keram. Ges. – 1971. – Bd 48. – N 3. – S. 111-115.
527. О взаимодействии окиси магния с ортофосфорной кислотой /Ю.А. Пирогов, Б.Г. Алапин, В.Ю. Прокудин [и др.] //Изв. АН СССР. Неорган. матер. – 1972. – Т. 8. – № 7. – С. 1275-1279.
528. Характеристика фосфатов магния, образующихся при твердении магнийфосфатных цементов /О.С. Крылов, И.Н. Медведева, Г.Н. Касьянова [и др.] //Изв. АН СССР. Неорган. матер. – 1976. – Т. 12. – № 3. – С. 566-568.
529. Finch, T. Chemical reactions between magnesia and aluminium orthophosphate to form magnesia-phosphate cements /T. Finch, J.H. Sharp //J. Mater. Sci. – 1989. – Vol. 24. – No. 12. – P. 4379-4386.
530. Взаимодействие фосфатных связей с окислом магния /В.М. Устьянцев, И.Л. Щетникова, Л.Б. Хорошавин [и др.] //Огнеупоры. – 1972. – № 6. – С. 53-59.
531. Высокоогнеупорные безобжиговые изделия на связке из фосфата магния /Н.Д. Назаренко, Н.И. Власко, В.Л. Тикуш [и др.] //Огнеупоры. – 1966. – № 3. – С. 59-65.
532. Изучение процессов в магнийфосфатных цементах при термообработке /А.Т. Исанбекова, Е.Е. Дильмухамбетов, И.М. Вонгай [и др.] //Вестник КазНУ. Серия хим. - 2007. – Т. 45. – №1. – С. 301-305.
533. Голыинко-Вольфсон, С.Л. Технологические особенности получения и применения магнийфосфатного цемента /С.Л. Голыинко-Вольфсон, Л.Г. Судакас //Тр. Гос. Всес. проектн. и н.-и. ин-та цементн. пром-сти. – 1969. – Вып. 34. – С. 106-115.

534. Soudeé E. Influence of magnesia surface on the setting time of magnesia-phosphate cement /E. Soudeé, J. Péra //Cem. And Concr. Res. – 2002. – Vol. 32. – No. 1. – P. 153-157.
535. Исанбекова А.Т. Синтез и свойства магнией-аммоний фосфатных цементов в композиционных формовочных материалах: Автореф. дисс. ... доктор философии. – РК, Алматы: Казахский национальный ун-т им. Аль-Фараби, 2009. – 23 с.
536. Chemical reactions in magnesia-phosphate cement /B.E.I. Abdelrazig, J.H. Sharp, P.A. Siddy [et al.] //Proc. Brit. Ceram. Soc. – 1984. – No. 35. – P. 141-154.
537. Wirtchi, A.A. Calcium phosphate cements: study of the β -tricalcium phosphate – dicalcium phosphate – calcite cements /A.A. Wirtchi, J. Lemaître, E. Munting //Biomaterials. – 1990. – Vol. 11. – No. 2. – P. 83-88.
538. Effect of temperature and immersion on the setting of some calcium phosphate cements /F.C.M. Driessens, M.G. Boltong, E.A.P. De Maeyer [et al.] //J. Mater. Sci.: Mater. Med. – 2000. – Vol. 11. – P. 453-457.
539. Effects of the granularity of raw materials on the hydration and hardening process of calcium phosphate cement /C. Liu, H. Shao, F. Chen [et al.] //Biomaterials. – 2003. – Vol. 24. – No. 23. – P. 4103-4113.
540. Effect of heat treatment on compressive strength and setting behavior of TTCP/DCPA-derived calcium phosphate cement /W.Ch. Chen, Ch.P. Ju, Ch. Liu [et al.] //J. Mater. Sci. Lett. – 2002. – Vol. 21. – No. 20. – P. 1583-1585.
541. The exothermal behavior in the hydration process of calcium phosphate cement /Ch. Liu, W. Gai, S. Pan [et al.] //Biomaterials. – 2003. – Vol. 24. – P. 2995-3003.
542. Копейкин, В.А. Материалы на основе металлофосфатов /В.А. Копейкин, А.П. Петрова, И.Л. Рашкован. – М.: Химия, 1976. – 200 с.
543. Патент 4436555 США. Magnesium phosphate cements with ceramic-type properties /T. Sugama, L.E. Kukacka; Заявл. 23.09.1982, опубл. 13.04.1984.
544. Патент № 2344101 РФ. Магнийфосфатный цемент /Н.Ф. Косенко, Л.А. Виноградова; Заявл. 19.04.2007, опубл. в БИ № 2 от 20.01.2009.
545. González, G. Mechanochemical transformation of mixtures of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ or P_2O_5 /G. González, A. Sagarzazu, R. Villalba //Mater. Res. Bull. – 2006. – Vol. 41. – No. 10. – P. 1902-1916.
546. Hsu, H.-Ch. In-situ observation on the transformation of calcium phosphate cement into hydroxyapatite /H.-Ch. Hsu, W.-H. Tuan, H.-Y. Lee //Mater. Sci. Eng. C. – 2009. – Vol. 29. – No. 3. – P. 950-954.
547. Wet or dry mechanochemical synthesis of calcium phosphates? Influence of the water content on DCPD – CaO reaction kinetics /H. El Briak-BenAbdelsalam, M.P. Ginebra, M. Vert [et al.] //Acta Biomater. – 2008. – Vol. 4. – No. 2. – P. 378-386.
548. Атлас инфракрасных спектров фосфатов. Ортофосфаты /В.В. Печковский [и др.] – М.: Наука, 1981. – 248 с.
549. Бутт, Ю.М. Практикум по химической технологии вяжущих материалов /Ю.М. Бутт, В.В. Тимашев. – М.: Высшая школа, 1973. – С. 260.

ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ	3
ВВЕДЕНИЕ	4
Глава 1. РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ТВЕРДЫХ ФАЗ И ЕЕ РЕГУЛИРОВАНИЕ	6
1.1. Общие представления о реакционной способности твердых фаз	6
1.2. Формирование реакционной способности твердой фазы	8
1.2.1. Роль кристаллографического фактора	11
1.2.2. Роль химического фактора	13
1.2.3. Значение реальной структуры. Дефектность структуры	16
1.2.4. Термическая предыстория	17
1.2.5. Роль механической предыстории. Дисперсность твердой фазы	20
1.3. Направленное регулирование реакционной способности твердой фазы	22
1.3.1. Использование кристаллографического фактора	23
1.3.2. Химические и физико-химические методы повышения РС	23
1.3.3. Влияние различных видов физической обработки	24
1.3.4. Регулирование РС термической обработкой	25
1.3.5. Значение механической обработки	28
1.4. Механическая обработка как эффективный метод регулирования РС неорганических веществ	29
1.4.1. Общие сведения	29
1.4.2. Изменение энергетического состояния и структуры вещества под действием МО	32
1.4.3. Влияние способа приложения механической нагрузки	35
1.4.4. Влияние среды	69
1.4.5. Релаксационные процессы. Снижение активности	70
1.5. Влияние кристаллохимической структуры вещества на результативность механической обработки	74
1.6. Роль реакционной способности в твердофазных процессах	81
1.6.1. Растворение кристаллических веществ	81
1.6.2. Спекание	84
1.6.3. Схватывание вяжущих композиций	86
1.7. Заключение к главе 1	89
Глава 2. ВЛИЯНИЕ СПОСОБОВ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ (II)	91
2.1. Проблемы, связанные с реакционной способностью оксидов металлов (II), и постановка задачи	91
2.2. Влияние МО на гранулометрию и химический состав оксидов	96
2.3. Растворение оксида магния в воде	101
2.4. Гидратация оксида кальция	110
2.4.1. Гидратация оксида кальция в воде	112
2.4.2. Гидратация в растворах ортофосфорной кислоты	114
2.4.3. Гидратация в растворах солей	117
2.5. Карбонизация оксидов магния, кальция и цинка	119
2.6. Синтез карбида кальция	129
2.6.1. Синтез карбида кальция из CaO и углерода	130
2.6.2. Синтез карбида кальция из кальцита и углерода	133
2.7. Схватывание фосфатных и водно-солевых вяжущих композиций	135
2.8. Заключение к главе 2	139
Глава 3. ЭФФЕКТ МИКРОСТРУКТУРНОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ ПРИ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ (II)	141
3.1. Топография кристаллитов	141

3.2. Механизм микроструктурного упорядочения.....	155
3.3. Доказательства микроструктурного упорядочения.....	165
3.4. Заключение к главе 3	169
Глава 4. СПЕКАНИЕ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ (II)	170
4.1. Спекание оксида магния.....	170
4.2. Обоснование выбора спекающих добавок	173
4.3. Кинетика спекания MgO	174
4.4. Кинетика спекания CdO и ZnO.....	181
4.5. Заключение к главе 4	184
Глава 5. ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИЛОЖЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО РЕГУЛИРОВАНИЯ АКТИВНОСТИ	185
ОКСИДА МАГНИЯ (Синтез магнийфосфатного цемента)	185
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	189
СПИСОК ЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	190

Научное издание

Косенко Надежда Федоровна

**РЕГУЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ
ТВЕРДЫХ ФАЗ**

Редактор О.А. Соловьева

Подписано в печать 12.11.2013. Формат 60x84 1/16. Бумага писчая.

Усл. печ. л. 13,02. Уч.-изд. л. 14,45. Тираж 75 экз. Заказ

ФГБОУ ВПО "Ивановский государственный химико-технологический
университет"

Отпечатано на полиграфическом оборудовании кафедры экономики и финансов
ФГБОУ ВПО "ИГХТУ"

153000, г. Иваново, Шереметевский пр., 7